

giebt bei der Destillation Stilben, jedoch verläuft die Spaltung nicht so glatt, wie bei dem entsprechenden Salzsäureadditionsproducte. Beim Behandeln mit concentrirter Kalilauge spaltet es mit besonderer Leichtigkeit Jodwasserstoff ab und giebt Benzylidendesoxybenzoïn.

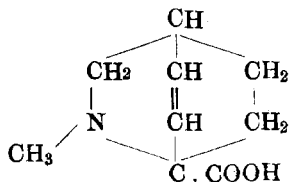
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 93. Alfred Einhorn: Ueber die Dihydrobenzaldehyd-Reaction.

Mittheilung aus dem Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Als ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit A. Eichengrün<sup>1)</sup> zeigte, dass sich bei der Einwirkung von Soda auf das Dibromid des Anhydroecgonins in reichlicher Menge Dihydrobenzaldehyd bildet, wurde, allerdings unter Vorbehalt, schon versucht, den Mechanismus dieser merkwürdigen Reaction zu erklären. Damals fassten wir das Anhydroecgonin auf als Methyltetrahydropyridylacrylsäure, während nach den Resultaten einer im letzten Heft dieser Berichte von Y. Tahara und mir<sup>2)</sup> veröffentlichten Arbeit, dem Anhydroecgonin die folgende Constitutionsformel zukommt:



Gemäss dieser Erkenntniss muss die früher gegebene Erklärung der Dihydrobenzaldehydreaction durch eine andere ersetzt werden, insbesondere kommen auch den bei der Reaction auftretenden und isolirten Zwischenproducten, nämlich dem nach der empirischen Formel  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}\text{O}_2\text{Br}$  zusammengesetzten  $\beta$ -Lacton, dem daraus durch Abspaltung von Kohlensäure entstehenden Körper  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NBr}$  und endlich der noch um die Elemente der Bromwasserstoffsäure ärmeren Substanz  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ , andere Formeln zu.

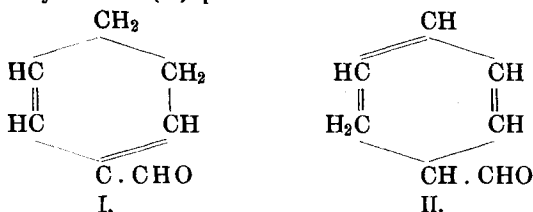
In Zusammenhang mit diesen Fragen habe ich auch diejenige nach der Constitution des Dihydrobenzaldehyds einer experimentellen Prüfung zu unterziehen versucht. Wenn dieselbe auch noch nicht abgeschlossen ist, so hat sie doch schon zu einigen bemerkenswerthen Resultaten geführt, dass nämlich die dem Aldehyd zugehörige Dihydro-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2870.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 324.

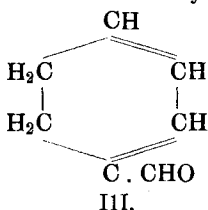
benzoësäure bei energischer Reduction mit Natriumamalgam in die unlängst von O. Aschan entdeckte  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoësäure übergeht und dass sich bei der Einwirkung von Brom auf die Dihydrobenzoësäure bei gewöhnlicher Temperatur ein Dibromid, jedoch bei längerem Erwärmen in Eisessig bei  $100^\circ$  ein Tetrabromid bildet.

Den Dihydrobenzaldehyd hatten Eichengrün<sup>1)</sup> und ich früher als  $\Delta^{2,6}$ -Dihydrobenzaldehyd (I) aufgefasst, während Merling<sup>2)</sup> für die  $\Delta^{3,5}$ -Aldehydformel (II) plaidirt hat.



Merling fasst die Dihydrobenzaldehydreaction als reinen Oxydationsprozess auf, bei welchem durch die Einwirkung von Soda auf das Dibromid des Anhydroecgonins zunächst unterbromigsaures Natron entstehen soll, welches die Oxydation des regenerirten Anhydroecgonins zum Dihydrobenzaldehyd unter Abspaltung von Methylamin und Wasser bewirke. Hiergegen spricht jedoch die Thatsache, dass es durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron auf Anhydroecgonin, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, nicht gelingt, auch nur eine Spur des Aldehyds darzustellen. Auch die Merling'sche Formel für den Dihydrobenzaldehyd kann unmöglich richtig sein, da sich die Bildung von  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoësäure aus der Dihydrobenzoësäure mit Merling's Formulirung nicht in Einklang bringen lässt.

Einen experimentellen Beweis, welcher direct gegen die früher von Eichengrün und mir aufgestellte Dihydrobenzaldehydformel I sprechen würde, habe ich inzwischen nicht auffinden können; wenn ich trotzdem jetzt einer anderen  $\Delta^{4,6}$ -Dihydrobenzaldehydformel (III), den Vorzug geben



möchte, so geschieht es auf Grund der neu gewonnenen Anschauungen über die Constitution des Anhydroecgonins.

Die Annahme, dass der Dihydrobenzaldehyd dem im Anhydroecgonin praeformirten hydrirten aromatischen Kern seine Entstehung

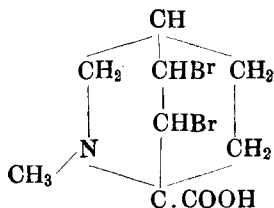
<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2880.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3117.

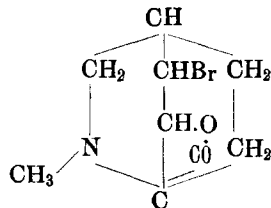
verdankt, liegt sehr nahe, und es erscheint wenig wahrscheinlich, dass bei der Dihydrobenzaldehydreaction, die im Wesentlichen ein Oxydationsprocess ist, Kohlenstoffatome, die nicht schon von vornherein im Anhydroecgonin hydrirt sind, dieses erst nachträglich im Verlauf der Reaction werden. Wenn man die geäusserten Ansichten gelten lassen will, ist jede andere als die  $\Delta^4$ -Formel (III) für den Dihydrobenzaldehyd ausgeschlossen, da die beiden anderen, in diesem Fall noch in Betracht kommenden Formeln, nicht in Einklang zu bringen wären mit der Thatsache, dass sich die zugehörige Dihydrobenzoëssäure in die  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoëssäure überführen lässt.

Im Lichte dieser Anschauungen kann man die Dihydrobenzaldehydreaction nun folgendermaassen erklären, die früher als  $\beta$ -Lacton des  $\alpha$ -Bromecgonins,  $\omega$ -Bromtetrahydropyridyläthylen und Methyltetrahydropyridylacetylen beschriebenen Zwischenglieder der Reaction sind nichts Anderes als das  $\beta$ -Lacton der B-3-Brom-2-Oxy-Tropidincarbon-säure, das B- $\Delta^1$ -3-Brom-Tropidin und das B- $\Delta^1$ -3-Tropidin<sup>1)</sup>.

Letztere Verbindung spaltet leicht unter den obwaltenden Reactionsbedingungen, indem sich der zweifach hydrirte Methylpyridinring öffnet, Methylamin ab und geht in den Dihydrobenzaldehyd über. Folgende Formeln versinnbildlichen diese Vorgänge.

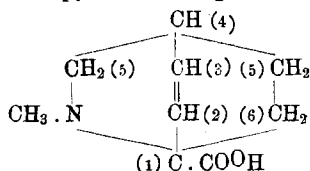


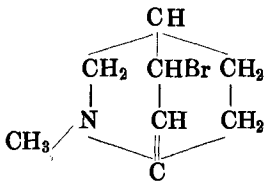
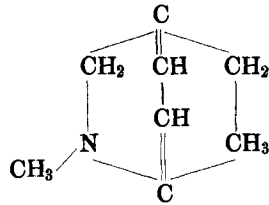
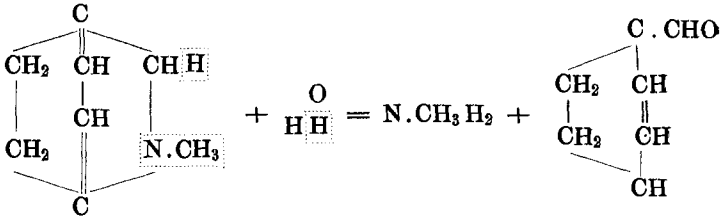
B-2, 3-Dibromtropidin-1-carbonsäure  
(Anhydroecgonindibromid).



B-3-Brom-2-oxy-Tropidin-1-carbon-säurelacton.

<sup>1)</sup> Um die Abkömmlinge des Anhydroecgonins, der Tropidincarbon-säure unmissverständlich bezeichnen zu können, erlaube ich mir ein ähnliches Nomenclaturprincip in Anwendung zu bringen, wie von Baeyer (diese Berichte 17, 961) es in der Chinolinreihe eingeführt hat. Die Kohlenstoffatome, welche dem Benzolkern angehören, werden durch den Buchstaben B und durch fortlaufende Ziffern gekennzeichnet, welche mit jenem Kohlenstoffatom beginnen, welches dem Stickstoff benachbart und dem hydroaromatischen und Methylpiperidinring zugleich angehört, und der Träger der Carboxylgruppe ist. Das einzige, ausserhalb des Benzolringes stehende Kohlenstoffatom des Piperidinringes wird durch das Symbol Pip-5 und der Stickstoff mit n kenntlich gemacht. Die Stellen der doppelten Bindungen werden mit  $\Delta$  bezeichnet.



B- $\Delta^{1,3}$ -Brom-Tropidin.B- $\Delta^{1,3}$ -Tropidin. $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzaldehyd.

## Dihydrobenzaldehyd.

Den früheren Mittheilungen möchte ich noch hinzufügen, dass alle Versuche, welche angestellt wurden, um sowohl in wässriger als in Eisessiglösung Halogenwasserstoffsäuren an den Aldehyd abzulagern, insofern erfolglos geblieben sind, als nur pulverige, nicht krystallisationsfähige Einwirkungsproducte erhalten wurden, welche offenbar keine einfachen Additionsproducte sind.

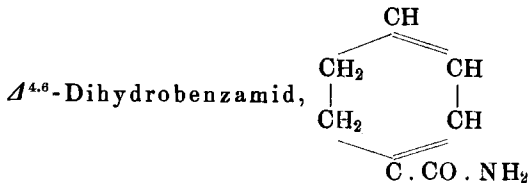
## Dihydrobenzoësäure.

Der Ausarbeitung einer einigermaassen rationellen Methode zur Ueberführung des Dihydrobenzaldehyds in die zugehörige Säure haben sich mancherlei Schwierigkeiten in den Weg gestellt, was nicht zu verwundern ist, galt es doch eine Oxydationsmethode aufzufinden, bei welcher die beiden an den Dihydrobenzaldehyd angelagerten Wasserstoffatome intact bleiben und nur die Aldehyd- in die Carboxylgruppe übergeführt werden sollte. Das Verfahren, bei dem ich schliesslich stehen geblieben bin, und das mindestens 30 pCt. Ausbeute an Dihydrobenzoësäure liefert, ist das folgende: 12 g Silbernitrat werden in einem Liter kalten Wassers gelöst und 20 g 25procentige Natronlauge hinzugegeben. Durch Zusatz von ca. 52 ccm Ammoniak löst man das ausgefällte Silberoxyd bis auf einen ganz minimalen Rest auf und giebt jetzt zu dem Oxydationsgemisch 2 g Dihydrobenzaldehyd. Man lässt die Flüssigkeit nun 18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, nach welcher Zeit sich ein prächtiger Silberspiegel gebildet hat, säuert alsdann mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure an, erwärmt, lässt wieder erkalten und extrahirt jetzt drei Mal mit Aether. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt die mit Aetherdämpfen etwas flüchtige Dihydrobenzoësäure als gelbes

Oel, welches bald zu einer prächtigen krystallinischen Masse erstarrt, der gelegentlich noch Spuren Dihydrobenzaldehyd anhaften, zu deren Entfernung man die Säure in Soda auflöst und die alkalische Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Säuert man hierauf an, so fällt die Dihydrobenzoësäure zum Theil in Krystallen aus, die letzten Antheile werden durch Extraction mit Aether isolirt.

Besonders sei noch hervorgehoben, dass die Ausbeuten an Dihydrosäure sich sehr verschlechtern, wenn man mehr als wie 2 g Aldehyd in einer Operation zu oxydiren versucht, durch diesen Umstand ist die Beschaffung grösserer Mengen dieser Säure, welche ich schon früher in Gemeinschaft mit A. Eichengrün<sup>1)</sup> beschrieben habe, eine recht mühevollen Arbeit. Unter Zugrundelegung der für den Dihydrobenzaldehyd wahrscheinlich gemachten neuen Formel ist die Säure nicht mehr als  $\Delta^{2,6}$ - sondern als  $\Delta^{4,6}$ -Dihydrobenzoësäure anzusprechen, wobei allerdings vorausgesetzt ist, dass bei der Oxydation eine Wanderung der Wasserstoffatome nicht stattgefunden hat.

Meine Bemühungen, unter den Oxydationsproducten der Dihydrobenzoësäure und des Dihydrobenzaldehyds Bernsteinsäure aufzufinden, waren erfolglos, es konnte bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf die Säure, und von Salpetersäure auf den Aldehyd statt dessen nur Oxalsäure nachgewiesen werden.



Mischt man Dihydrobenzoësäure allmählich, unter Kühlung, mit der molecularen Menge Phosphorpentachlorid, so findet eine heftige Einwirkung statt, die man durch gelindes Erwärmen, wobei das Phosphorpentachlorid vollständig in Lösung geht, beendet. Die Reactionsmasse wird nun in concentrirtes wässriges Ammoniak eingetragen, geringe Verunreinigungen abfiltrirt und eingedunstet, es scheidet sich das Dihydrobenzamid alsdann in Krystallen ab. Man löst dasselbe in sehr viel Aether auf und destillirt das Lösungsmittel ab, wobei das Amid in Nadeln zurückbleibt, die aus Wasser, worin sie leicht löslich sind oder besser aus Aether, der sie schwer auflöst, umkrystallisirt werden, man erhält dann feine, weisse Nadeln, die bei 105° schmelzen, während der Schmelzpunkt des von Hutchinson<sup>2)</sup> durch directe Hydrirung des Benzamids dargestellten Dihydrobenzamids bei 153° liegt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$  Proc.: N 11.38; gef. Proc.: N 11.52.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2886.

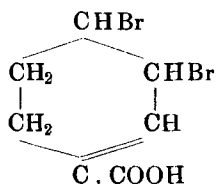
<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 177.

**Dihydrobenzoësäuredibromid,  $C_7H_8Br_2O_2$ .**

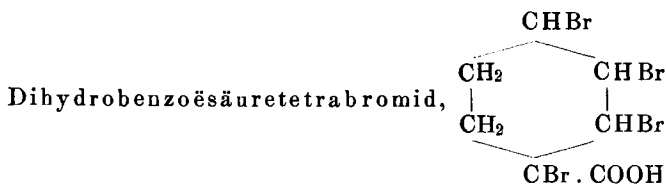
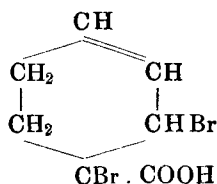
Giebt man zu einer Lösung der Dihydrobenzoësäure in Chloroform so viel einer ca. 12 procentigen Auflösung von Brom in demselben Lösungsmittel, bis die rothe Farbe auch nach längerer Zeit noch bestehen bleibt, und entfernt das überschüssige Brom alsdann durch Schütteln mit schwefliger Säure, so hinterbleibt beim Eindunsten der Chloroformlösung, die nunmehr einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch angenommen hat, das Dihydrobenzoësäuredibromid als harte Krystallmasse, die sich aus absolutem Alkohol in prächtigen, compacten, prismatischen Tafeln abscheidet, die bei  $166^\circ$  schmelzen. Auch wenn man die Dihydrobenzoësäure mehrere Tage in einer Bromatmosphäre verweilen lässt, bildet sich nur das Dibromid. Dasselbe löst sich in Soda leicht auf und die Lösung entfärbt dann, wie es zu erwarten war, einen Tropfen übermangansaures Kali momentan.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8Br_2O_2$  Proc.: Br 56.33; gef. Proc.: Br 55.88, 56.12.

Für das Dihydrobenzoëdibromid hat man die Wahl zwischen den folgenden beiden Formeln:



oder



Erwärmt man im Druckrohr 1 Theil Dihydrobenzoësäure mit 2.6 Theilen Brom in Eisessig 10 Stunden auf  $100^\circ$  und trägt die Reactionsmasse in eine Lösung von wässriger schwefliger Säure ein, so scheidet sich ein Oel ab, welches durch Extraction mit Chloroform isolirt wurde. Auf Zusatz von Benzol erstarrt die ölige Masse, welche aus dem Tetrabromid besteht, krystallinisch. Dasselbe wurde aus heissem Benzol umkrystallisirt und daraus in zu Warzen vereinigten Kryställchen erhalten, die bei  $183^\circ$  schmelzen.

In verdünnter Sodalösung löst sich das Dihydrobenzoësäuretetrabromid in der Kälte auf, stellt man unter Erwärmen eine solche concentrirte Lösung her, so erstarrt die ganze Masse beim Erkalten krystallinisch, die ausgeschiedenen Krystalle sind jedoch in Wasser leicht löslich. Die Lösung der Säure in Soda entfärbt, wie es vorauszusehen war, übermangansaures Kali erst nach längerer Zeit.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8Br_4O_2$  Proc.: I. r 72.07; gef. Proc.: 72.02.

*A*<sup>1</sup>-Tetrahydrobenzoësäure.

Die Dihydrobenzoësäure lässt sich nur sehr schwer durch Erwärmen mit Natriumamalgam in wässriger Lösung reduciren. Wenn man 1 g Säure mit 50 g Natriumamalgam allmählich, innerhalb 8 bis 10 Stunden, in wässriger Lösung bei Wasserbadtemperatur reducirt, hernach ansäuert und mit Aether extrahirt, so erhält man eine ölige Masse, die aus einem Gemenge unveränderter Dihydrobenzoësäure, die alsbald auskrystallisirt und einer ölig bleibenden weiter hydrirten Benzoësäure besteht, die sich durch den Geruch nach höheren Fettsäuren kenntlich macht. Wiederholt man die Reduction 4—5 Mal, so scheidet sich aus dem isolirten Oel schliesslich nichts Festes mehr ab. Auf die Reinigung der öligen Säure wurde verzichtet und dieselbe nach den Angaben Ossian Aschan's<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Eintragen in Ammoniak direct in das Amid übergeführt, welches beim Einengen der Lösung auskrystallisirt und in langen dünnen Krystallen erhalten wurde, die sich aus Einzelindividuen zusammensetzen und häufig fächerartig um ein gemeinsames Centrum gruppiert sind und mit Salmiakkrystallisationen Aehnlichkeit haben. Aus Aether, worin das Amid schwer löslich ist, scheidet es sich in glasglänzenden, durchsichtigen Octaëdern ab, die bei 127° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{11}NO$  Proc.: N 11.20; gef. Proc.: N 11.47.

Demnach zeigt das vorliegende Amid genau dieselben Eigenschaften wie sie Ossian Aschan in seinen schönen Untersuchungen über die Hydrobenzoësäure vom *A*<sup>1</sup>-Tetrahydrobenzamid angiebt.

In dankenswerther Weise war Hr. Dr. Aschan so freundlich, mir eine Probe seines *A*<sup>1</sup>-Tetrahydrobenzamids zur Verfügung zu stellen, und Hr. Prof. O. Lehmann in Karlsruhe hatte die Güte, das Aschan'sche Präparat mit dem von mir aus dem Reductionsproducte der Dihydrobenzoësäure dargestellten Amid krystallanalytisch zu vergleichen, wobei die Identität beider Verbindungen in sehr willkommener Weise bestätigt wurde, wie aus den folgenden Mittheilungen des Hrn. Prof. Lehmann hervorgeht.

»Die beiden Präparate habe ich geprüft und vollkommen identisch befunden. Bei Erstarrung der in Berührung befindlichen Schmelzen wachsen die Krystalle unverändert aus dem Bereich der einen Substanz in den der anderen hinüber, und zwar sowohl die Krystalle der gewöhnlichen stabilen Modification, wie auch die der niedriger schmelzenden labilen, welche sich bei rascher Abkühlung (Unterkühlung) des Schmelzflusses ausscheidet. Ist das Ganze labil erstarrt und leitet man an einer Stelle durch Erwärmen die Umwandlung ein, so schreitet sie ohne Störung durch die Grenze der beiden Stoffe auch in das andere Gebiet fort.«

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 271, 273.

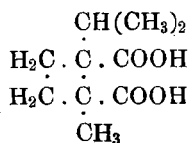
Durch die Ueberführung der aus dem Anhydroecgonin gewonnenen Dihydrobenzoëssäure in das Amid der aus Benzoëssäure dargestellten  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoëssäure sind die auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Hydrobenzolcarbonsäuren nun in genetische Beziehung zu einander gebracht worden.

Bei diesen Untersuchungen wurde ich von Hrn. Dr. Fritz Konek de Norwall auf das Eifrigste unterstützt, wofür ich demselben meinen besten Dank ausspreche.

#### 94. James Walker: Zur Constitution der Camphersäure.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von den verschiedenen für die Camphersäure aufgestellten Formeln tritt die von Victor Meyer und von Ballo vorgeschlagene immer mehr und mehr in den Vordergrund. Die in jüngster Zeit von Friedel<sup>1)</sup> geäußerte Ansicht, die Camphersäure sei keine echte zweibasische Säure, sondern eine hydroxylierte Ketosäure, ist durch die Versuche von Brühl und Braunschweig<sup>2)</sup>, Haller<sup>3)</sup> u. A. als widerlegt zu betrachten. Auch führt ein Studium der Affinitätsgrößen der sauren Ester, wie sie aus der elektrischen Leitfähigkeit abzuleiten sind, zu dem nämlichen Resultat<sup>4)</sup>: die Camphersäure verhält sich durchgehends wie eine echte Dicarbonsäure. Dass sie aber eine  $\alpha\beta$ -Dicarbonsäure ist, wie die Ballo'sche Formel



verlangt, ist nichts weniger als bewiesen. Die hauptsächlichste Stütze dieser Anschauung findet man in ihrem grossen Anhydrirungsbestreben, nach welchem sie als ein Bernsteinsäurederivat anzusehen sei. Jetzt sind aber viele Beispiele von alkylirten Glutarsäuren bekannt, welche einen fast ebenso leichten Uebergang in die Anhydridform aufweisen, als die meisten Bernsteinsäuren. Gegen diese Anschauung spricht auch die Unfähigkeit des Camphersäureanhydrides, mit dem Resorcin ein Fluoresceïn zu bilden.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 113, 825.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1796.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 114, 1516.

<sup>4)</sup> Walker, Journ. Chem. Soc. 61, 1095.