

Reduction der *p*-Methylendihydrobenzoësäure von  
Einhorn und Friedländer.

Zur Perhydrirung der bei 55—56° schmelzenden Säure verfahren wir ebenso wie bei der vor Kurzem beschriebenen<sup>1)</sup> Darstellung der (1,4)-Aethylcyklopentancarbonsäure aus der Anhydroecgoninspaltungsäure; das, wie l. c. angegeben, isolirte, mit Kaliumpermanganat gereinigte Reductionsproduct stimmte in sämmtlichen Eigenschaften (z. B. Sdp. 245—248°) mit der Aethylcyklopentancarbonsäure überein; zur Sicherheit wurde 1 g der perhydrirten Säure in das charakteristische, sehr schwer lösliche, nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Spirit bei 195° schmelzende Amid<sup>2)</sup> übergeführt<sup>3)</sup>.

522. Alfred Einhorn und Alexander Meyenberg: Ueber  
die Reduction der *p*-Dimethylamidbenzoësäure und der  
*p*-Amidbenzoësäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 18. October.)

Während die Anthranilsäure bei der Reduction mit Natrium in amyalkoholischer Lösung nach Versuchen, welche wir im letzten Heft dieser Berichte<sup>4)</sup> beschrieben haben, hauptsächlich Hexahydroanthranilsäure und daneben in untergeordneter Menge Pimelinsäure und Hexahydrobenzoësäure liefert, gelang es uns bei der Reduction der *p*-Dimethylamidbenzoësäure bisher nur verhältnissmässig geringe Mengen eines basischen Reductionsproductes, nämlich Hexahydrodimethyl-*p*-amidbenzoësäure zu gewinnen, während wir als Hauptproduct Hexahydrobenzoësäure erhielten.

25 g *p*-Dimethylamidbenzoësäure werden in 1500—1700 ccm Amylalkohol gelöst und bei Siedetemperatur mit 140—150 g Natrium reducirt. Dabei entweicht in Strömen Dimethylamin, und es bildet sich eine gallertartige Ausscheidung eines Natronsalzes, welches vollständig wieder in Lösung geht, wenn etwa die Hälfte des Natriums verbraucht ist.

Nach beendeter Reaction schüttelt man die amyalkoholische Lösung wiederholt mit Wasser aus, dunstet den wässrigen Auszug

<sup>1)</sup> Einhorn und Willstätter, Ann. d. Chem. 280, 140.

<sup>2)</sup> Dieselben, Ann. d. Chem. 280, 146.

<sup>3)</sup> Die Aethylcyklopentancarbonsäure lässt sich auch aus dem Anhydroecgoninesterjodmethylat direct durch Behandeln mit Natrium in amyalkoholischer Lösung darstellen.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 2376.

so lange auf dem Wasserbade ein, bis sich der gelöste Amylalkohol verflüchtigt hat, und säuert hierauf mit Salzsäure an. Es lassen sich nun mit Aether oder Ligroin reichliche Mengen öligler stickstofffreier Säuren extrahiren. Man trocknet die Extracte mit calcinirtem Glaubersalz und erhält dann nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in einer Menge von über 50 pCt. des Ausgangsmaterials ein braunes Oel, welches zum grössten Theil aus Hexahydrobenzoëssäure besteht jedoch auch noch eine ungesättigte Säure und wenig Valeriansäure enthält.

Der Nachweis, dass in dem Oel Hexahydrobenzoëssäure enthalten ist, wurde zunächst dadurch erbracht, dass wir aus der ammoniakalischen Lösung desselben mit Chlorcalcium das Kalksalz der Hexahydrobenzoëssäure ausfällten. Es krystallisirt aus etwa 80 procentigem Spirit in langen, seideglänzenden Nadeln und ist sowohl in Wasser als in absolutem Alkohol schwer löslich. Nachdem dasselbe 2 Tage an der Luft gelegen hatte, wurde es analysirt.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 4\frac{1}{2}aq.$   
 Procente: aq 21.6.  
 Gef. » » 20.98.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_{11}O_2)_2Ca.$   
 Procente: Ca 13.6.  
 Gef. » » 13.76.

Beim Zersetzen des Kalksalzes mit verdünnter Salzsäure scheidet sich die Hexahydrobenzoëssäure als farbloses Oel ab, welches in Aether aufgenommen wurde und nach dem Verdunsten des letzteren zu grossen tafelförmigen Krystallen erstarrte, die bei  $28^{\circ}$  schmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{12}O_2.$   
 Procente: C 65.63, H 9.38.  
 Gef. » » 65.35, » 9.03.

Um die Hexahydrobenzoëssäure aus dem direct erhaltenen rohen Säuregemisch vollständig zu isoliren, löst man die öligen Säuren in verdünnter Soda und oxydirt in der Kälte mit übermangansaurem Kali bis dessen rothe Farbe bestehen bleibt. Dabei wird die ungesättigte Säure zerstört. Säuert man jetzt wieder an, extrahirt die unangegriffenen Säuren mit Aether oder Ligroin und unterwirft sie nach dem Verdunsten des Lösungsmittels der fractionirten Destillation, so lässt sich die geringe Menge Valeriansäure, welche um  $175^{\circ}$  herum siedet, von der Hexahydrobenzoëssäure trennen, welche letztere erst bei etwa  $225^{\circ}$  zu destilliren beginnt. Schon die erste zwischen  $225$ — $238^{\circ}$  übergelende grösste Fraction, welche Hexahydrobenzoëssäure enthält, erstarrt beim Abkühlen theilweise und erwies sich bei der Analyse als ziemlich reine Hexahydrobenzoëssäure

Analyse: Ber. für  $C_7H_{12}O_2.$   
 Procente: C 65.63, H 9.38.  
 Gef. » » 65.9, » 9.1.

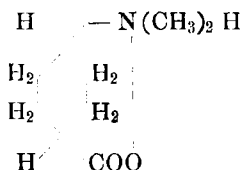
Die zweite kleinere, aber nicht unbeträchtliche Fraction satt, zwischen 238—245°, während von 245—260° nur sehr geringe Mengen seines letzten Destillats übergangen. Dasselbe enthält ausser Hexahydrobenzoësäure noch ein neutrales, stechend riechendes Oel, welches in Alkalien unlöslich ist und von Aether leicht aufgenommen wird. Wir haben diese Substanz, welche offenbar ein Zersetzungsproduct der Hexahydrobenzoësäure ist, noch nicht näher untersucht, wohl aber constatirt, dass auch reine Hexahydrobenzoësäure z. B. bei mehrstündigem Kochen unter Rückfluss ebenfalls theilweise in ein stechend riechendes neutrales Oel übergeht.

Der Mechanismus, welcher von der Dimethyl-*p*-amidobenzoësäure zur Hexahydrobenzoësäure führt, ist complicirt und liesse sich am plausibelsten folgendermaassen erklären.

In der ersten Phase der Reaction entsteht wahrscheinlich Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoësäure. Nach den Erfahrungen, welche wir bei der Hexahydroanthranilsäure gemacht haben, die leicht in Ammoniak und Tetrahydrobenzoësäure zerfällt, darf man annehmen dass auch die hydrirte *p*-Dimethylamidobenzoësäure Neigung zeigen wird in einer zweiten Reactionsphase in Dimethylamin und eine Tetrahydrobenzoësäure (vermuthlich die noch unbekannte *A*<sub>3</sub>-Säure) zu zerfallen. Wir haben diese ungesättigte Säure zwar noch nicht in reinem Zustand isolirt, sie bildet aber aller Wahrscheinlichkeit nach einen Bestandtheil unseres Rohsäuregemisches. Dass dieselbe unter den obwaltenden Versuchsbedingungen leicht in Hexahydrobenzoësäure übergehen würde, wäre einleuchtend.

In Anbetracht des billigen Preises der *p*-Dimethylamidobenzoësäure dürfte die beschriebene Reaction auch als Methode zur Darstellung der Hexahydrobenzoësäure Beachtung verdienen, wobei jedoch nicht unerwähnt bleiben soll, dass die rohen öligen Säuren einen äusserst widerlichen, lang anhaftenden Geruch besitzen, der das Arbeiten mit denselben zu einer lästigen Aufgabe macht.

Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoësäure



Dampft man die salzsauren Laugen, aus welchen man die stickstofffreien öligen Säuren entfernt hat, zur Trockne ein und zieht den Salzurückstand hernach mit Alkohol aus, so hinterlässt dieser beim Verdunsten einen braunen Syrup. Derselbe enthält ein Gemenge von Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoësäure und dem zugehörigen Aethyl-

ester, sowie stickstofffreie Zersetzungsproducte, welche sich bei den beschriebenen Operationen gebildet haben. Es ist uns bisher noch nicht gelungen aus diesem Syrup direct krystallisirende Substanzen abzuschneiden. Wir gingen daher zu Versuchen über, welche die Isolirung der Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoësäure durch ihren Ester anstreben, wobei genau so wie bei der Darstellung des Hexahydro-anthranilsäureesters verfahren worden ist.

Das syrupöse Gemenge wurde in alkoholischer Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas vollständig esterificirt und die nach dem Abdestilliren des Aethylalkohols hinterbleibende, immer noch syrupöse Masse in Wasser eingetragen. Der Flüssigkeit entzog man nun mit Aether beträchtliche Mengen stickstofffreier Zersetzungsproducte und konnte hernach durch Zusatz von Alkali zur sauren Lösung den Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoësäureester in Form eines stark basisch riechenden Oels zur Abscheidung bringen, seine Menge betrug höchstens 10 pCt. des Ausgangsmaterials. Wir haben diesen Ester noch nicht näher studirt, sondern ihn direct durch ca. 12stündiges Erhitzen mit etwa der 10fachen Menge Wasser auf dem Wasserbad verseift. Dunstet man nach vorausgehender Behandlung mit Thierkohle die wässrige Lösung zur Trockne ein, so hinterbleibt die Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoësäure als spröde, schwach gelb gefärbte Masse. Die Säure ist in Wasser, in Methyl- und Aethylalkohol leicht löslich, hingegen in Aceton, Chloroform, Ligoïn und Essigäther so gut wie unlöslich. Auf Zusatz von Chloroform zur heissen alkoholischen Lösung derselben erhält man dicke tafelförmige Krystalle. Giesst man die alkoholische Lösung jedoch unter Umrühren in Chloroform, so scheidet sich die Substanz in weissen Blättchen aus, die Seidenglanz zeigen.

Die Säure schmilzt bei 99—100°, bei weiterem Erhitzen erstarrt sie jedoch bei 130° und schmilzt dann erst wieder bei 218—220°, sie enthält anscheinend 2½ Moleküle Krystallwasser, welche sich jedoch beim Verweilen an der Luft schon theilweise zu verflüchtigen scheinen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}NO_2 + 2\frac{1}{2}aq.$

Procente: aq 20.9.

Gef. » » 19.5.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}NO_2.$

Procente: C 63.16, H 9.94, N 8.18.

Gef. » » 63.07, » 10.12, » 8.26.

Die Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoësäure reagirt vollständig neutral, weshalb sie wohl in die Klasse der Betaïne gehört, sie bildet ein hellblaues krystallinisches Kupfersalz, das in Wasser ziemlich leicht, schwerer in Alkohol löslich ist.

Fügt man zu ihrer salzsauren Lösung Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz der Hexahydro-*p*-dimethylamidbenzoësäure als in Wasser schwer lösliches Salz von der Farbe des Kaliumbichromats aus. Es krystallisirt aus Wasser in dicken rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 232°.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{36}N_2O_4 \cdot PtCl_6$ .

Procente: C 28.72, H 4.79, Pt 25.84.

Gef. » » 28.62, » 4.68, » 25.70.

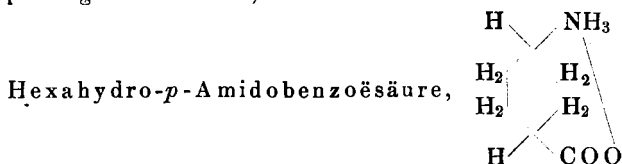
#### Reduction der *p*-Amidobenzoësäure.

Die *p*-Amidobenzoësäure lässt sich genau so wie ihre Dimethylverbindung reduciren und zwar erhielten wir dabei als Hauptproduct der Reaction ebenfalls Hexahydrobenzoësäure, während Hexahydro-*p*-Amidobenzoësäure nur als Nebenproduct in recht geringer Menge bisher gewonnen werden konnte.

Wir haben 25 g *p*-Amidobenzoësäure in einer siedenden Lösung von 1250 ccm Amylalkohol mit 58 g Natrium reducirt, wobei Ammoniak entweicht und die Flüssigkeit sich in Folge einer Ausscheidung anfangs trübt, jedoch bald wieder klar wird. Das Reactionsproduct wurde genau so wie in den vorhergehenden Abhandlungen angegeben, verarbeitet.

Die Menge der dabei gewonnenen stickstofffreien Säuren betrug bis zu 75 pCt. des Ausgangsmaterials. Sie bestehen aus etwas Valeriansäure, einer ungesättigten Säure (denn die alkoholische Lösung des Rohproducts entfärbt Kaliumpermanganat momentan) und im Wesentlichen, wie schon erwähnt, aus Hexahydrobenzoësäure. Letztere wurde in Form ihres Kalksalzes isolirt und daraus die freie Säure dargestellt, welche krystallisirt und bei 29° schmilzt.

Die Hexahydro-*p*-amidobenzoësäure haben wir als Aethylester in Form eines basisch riechenden Oels isolirt. Die Untersuchung des letzteren steht noch aus, bisher wurde nur constatirt, dass der rohe Ester bei ca. 12stündigem Erhitzen mit der 10fachen Menge Wasser auf dem Wasserbad verseift wird. Kühlt man dann ab und filtrirt von einer geringen Verunreinigung ab, so hinterbleibt nach vorhergehender Behandlung mit Thierkohle beim Eindunsten der Flüssigkeit eine spröde gelbliche Masse, die



Zur Reinigung trägt man die concentrirte wässrige Lösung der Säure in absoluten Alkohol ein, wobei sie sich in kleinen weissen

Blättchen abscheidet. Nach Wiederholung dieser Operation schmilzt sie bei 303—304°.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{13}O_2N$ .

Procente: C 58.74, H 9.09, N 9.86.

Gef. » » 58.40, » 9.15, » 9.50.

Die Hexahydro-*p*-amidobenzoësäure reagirt wie die übrigen bisher dargestellten Amidohexamethylencarbonsäuren neutral und ist daher ebenfalls eine betaïnartige Verbindung.

In Alkohol, Aether, Essigäther und Ligroïn ist sie kaum löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure fällt mit Silbernitrat das Silbersalz als körniger Niederschlag aus, mit Kupfersulfat entsteht ein blaugrünes Kupfersalz.

Diese Arbeit wird fortgesetzt.

### 523. A. Töhl und K. Schultz:

#### Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromthiophene.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock].

(Eingegangen am 6. October.)

Vor Kurzem ist von dem Einen von uns gezeigt worden<sup>1)</sup>, dass die Art der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Thiophen besonders von der Concentration derselben abhängig ist. Während die gewöhnliche Schwefelsäure das Thiophen in eine unlösliche amorphe Masse verwandelt, giebt ganz schwach rauchende Säure neben Dithienyl glatt die Sulfosäure. Auch bei den Bromthiophenen giebt sich ein grosser Unterschied zu erkennen, je nachdem concentrirte oder rauchende Schwefelsäure angewandt wird.

Wir haben neben der directen Sulfonirung der angewandten Bromthiophene und neben der Bildung bromirter Dithienyle, wie solche ja nach den von Töhl und Eberhardt<sup>2)</sup> beim Chlorthiophen gemachten Beobachtungen zu erwarten war, noch eine Uebertragung von Brom, also die Bildung von höher und niedriger bromirten Thiophenen beobachtet. Die Bromthiophene zeigen also neben der eigenthümlichen Dithienyl-Bildung auch die vielen aromatischen Verbindungen eigenthümliche Uebertragung des Halogens. Dass beim Chlorthiophen letztere Reaction nicht beobachtet wurde, steht in Einklang mit den bez. Beobachtungen in der aromatischen Reihe, z. B. wird beim Bromdurol das Brom durch die Schwefelsäure übertragen, während die analoge Chlorverbindung diese Reaction nicht zeigt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 665.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2947.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 2837 und 25, 1527.