

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg.

XXXII. Ueber die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Benzoëssäure*);

von Dr. *Max Hermann.*

Versetzt man einen Ueberschuss von Benzoëssäure in Wasser mit Natriumamalgam und erhitzt zum mäfsigen Kochen, so wird der nascirende Wasserstoff vollständig consumirt, und verhindert man die Neutralisation und Auflösung der Säure, indem durch Zusatz von Salzsäure die Reaction schwach sauer gehalten wird, so treten allmählig folgende Veränderungen ein: Die Flüssigkeit riecht zuerst stark nach Bittermandelöl, sodann scheidet die Salzsäure neben unveränderter Benzoëssäure einen öartigen Körper ab, bis schliesslich jene vollkommen verschwindet und dieser allein in der sauren Flüssigkeit wahrgenommen wird.

Da die Einwirkung des Wasserstoffs in salzsaurer und concentrirter Lösung viel energischer ist, als in alkalischer und verdünnter, da somit bei der ziemlich bedeutenden Quantität von Benzoëssäure, welche dem Versuche zur Gewinnung eines genügenden Untersuchungsmaterials unterworfen werden muss, die Befreiung der Masse von dem sich bildenden Kochsalze von Zeit zu Zeit nothwendig wird, so wurde in folgender Weise verfahren:

*) Herr Prof. Kolbe, der die Resultate eines vorläufigen Versuches über die Veränderung der Benzoëssäure durch Wasserstoff im Entwicklungszustande in diesen Annalen CXVIII, 122 beschrieb, hatte die Güte, mir diesen Gegenstand zur Bearbeitung zu überlassen.

Die Benzoëssäure wurde mit einer auch in Hitze zu ihrer Lösung ungenügenden Menge Wasser in eine tubulirte Retorte gebracht, die mit einem Kühlapparat verbunden war. In den Tubulus wurde allmählig Natriumamalgam eingetragen, während die beim Kochen sich entwickelnden Dämpfe in die Vorlage überdestillirten. Ferner konnte durch den Tubulus in die Flüssigkeit zu jeder Zeit, wenn die saure Reaction in eine alkalische übergehen wollte, Salzsäuregas eingeleitet werden. Hatte sich eine der Flüssigkeit entsprechende Menge Chlornatrium gebildet, so wurde, nachdem die Reaction alkalisch geworden, abdestillirt, bis der Geruch nach Bittermandelöl in der Retorte nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Der Rückstand wurde mit Aether geschüttelt und nach Abheben des Aethers die an das Natron gebundene Säure durch Salzsäure abgeschieden. Hierauf wurde die Säure wiederum in die Retorte gebracht und die Operation so lange wiederholt, bis sich durch Salzsäure ein Oel abscheiden liefs, welches in der Kälte nicht mehr erstarrte.

Auf diese Weise waren folgende Producte gewonnen :

I. Ein nach Bittermandelöl riechendes Destillat, in welchem ein Oel theils am Boden sich abgeschieden hatte, theils in kleinen Tröpfchen suspendirt war.

II. Durch Ausziehen des alkalischen Rückstandes mit Aether ein etwas schwerflüssiges, aromatisches Oel, welches nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Brei erstarrte.

III. Durch Zusatz von Salzsäure zu der an Aether nichts mehr abgebenden Lösung eine gelbliche, widerlich riechende ölige Säure, welche ebenfalls durch Schütteln mit Aether isolirt werden konnte.

I. — Der Geruch des im Destillate befindlichen Oeles mufste zu der Vermuthung führen, dafs dasselbe Bittermandelöl sei. Die Reaction mit saurem schwefligsaurem Natron ergab indess

ein negatives Resultat. Da nun das Oel *) mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigte, so wurde es durch Schütteln mit Aether von dem Wasser getrennt. Das durch Destillation gereinigte Product erwies sich als der von Cannizzaro entdeckte Alkohol der Benzoësäure. Es ist ein helles, stark lichtbrechendes Liquidum, welches bei 200° C. **) siedet und dem Bittermandelöl ähnlich riecht. Mit kaltem Wasser mischt sich der Alkohol nicht, in kochendem dagegen löst er sich, ohne beim Erkalten wieder auszuscheiden. In Alkohol und Aether ist er sehr leicht löslich. Er brennt mit stark leuchtender, rufsender Flamme.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

- I. 0,2195 Grm. des Alkohols lieferten 0,626 Grm. Kohlensäure und 0,147 Grm. Wasser.
- II. 0,2605 Grm. lieferten 0,745 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung entspricht hiermit der Formel des Tolyloxyhydrats $C_{14}H_8O_2 = HO \cdot (C_2)^{C_{12}H_5}_{H_2}O :$

berechnet			gefunden	
			I.	II.
C ₁₄	84	77,8	77,8	77,7
H ₈	8	7,4	7,4	7,4
O ₂	16	14,8	—	—
	108	100,0.		

Da der Alkohol hinsichtlich der Menge das Hauptproduct der Zersetzung bildet, so kann zur Darstellung desselben dieses Verfahren als das verhältnißmäßig leichteste und ergiebigste angesehen werden. Neben ihm entsteht noch eine dem Bittermandelöl ähnlich aber schärfer riechende Flüssig-

*) Ein Theil dieses Oeles bleibt in der Retorte zurück, weil es sich in Alkalien schwieriger löst, als in Wasser.

**) Cannizzaro giebt 204° C. an.

keit, welche sich jedoch wegen der geringen Menge der Untersuchung entzieht.

II. — Kocht man die krystallinische Masse mit Wasser aus, so schmilzt sie theils zu Oeltropfen, theils löst sie sich auf. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Körper in weißen krystallinischen Schüppchen ab, während die Oeltropfen auf dem Filter zu einer harzartigen Masse erstarren. Das Harz löst sich in Alkohol und Aether und scheint durch Oxydation mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure dem Geruche nach in Bittermandelöl verwandelt zu werden. Der krystallinische Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und ziemlich löslich in kochendem Wasser, aus welchem er nach dem Erkalten in den feinen Schüppchen größtentheils wieder herausfällt. Man muß ihn einigemal umkrystallisiren, um ihn in ganz reinem Zustande zu erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 116° C.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate :

I. 0,241 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,694 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.

II. 0,239 Grm. der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz gaben 0,687 Grm. Kohlensäure und 0,143 Grm. Wasser.

Die Formel dieses Körpers ist hiernach : $C_{14}H_7O_2$ oder verdoppelt $C_{28}H_{14}O_4$:

berechnet			gefunden	
			I.	II.
C_{14}	84	78,5	78,5	78,4
H_7	7	6,5	6,4	6,6
O_2	16	15,0	—	—
	107	100,0.		

Durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure verwandelt er sich in eine krystallinische Masse, welche, leichter als Wasser, beim Kochen desselben zu einem darauf schwim-

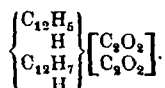
menden Oele schmilzt und beim Erkalten zu nadelförmigen Krystallen erstarrt.

Anhaltendes Kochen mit Kalilauge verändert den Körper nicht; durch trockene Destillation verwandelt er sich vollständig in Bittermandelöl.

Destillirt man dagegen im Kohlensäurestrom, so erhält man ein Sublimat von schönen, zarten Nadeln, während in der Retorte ein harzartiger, eigenthümlich aromatisch riechender Körper zurückbleibt.

Das Sublimat, welches stark sauer reagirt, löst sich leicht in warmem Wasser und krystallisirt nach dem Erkalten in schönen Nadeln wieder heraus. Mit Silberoxyd erhält man eine in Blättchen krystallisirende Verbindung, welche ebenfalls in warmem Wasser leicht löslich ist. Die Frage, ob dieses Sublimat Benzoësäure ist, muß vorläufig offen bleiben, da das Material zur Untersuchung nicht hinreicht. Der Körper ist isomer mit dem Hydrobenzoïn, welches von Zinin durch Einwirkung des aus Zink und Schwefelsäure entstehenden Wasserstoffs auf Benzoëaldehyd dargestellt worden ist. Ueber seine chemische Constitution läßt sich bei der dürftigen Kenntniß der Zersetzungsproducte eine klare Vorstellung noch nicht gewinnen. Auf Grund der Beobachtung, daß der Körper durch trockene Destillation in Bittermandelöl sich umwandle, könnte man die Annahme machen, daß er eine Verbindung sei von Benzoëaldehyd und einem an 2 Atomen Wasserstoff reicheren Aldehyd, indem diese beiden Atome Wasserstoff beim Erhitzen durch den Sauerstoff der Luft leicht angegriffen würden.

Die Formel wäre also :



III. — Der dritte Körper, welchen man durch Zersetzung der alkalischen Lösung mit Salzsäure erhält, ist eine flüchtige Säure von der Beschaffenheit eines leichtflüssigen Oeles und von äußerst widerlichem, an Baldriansäure deutlich erinnerndem Geruch. In Wasser sinkt sie unter, löst sich jedoch ein wenig darin auf; in Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Ihre Fähigkeit, Salze zu bilden, ist sehr gering; doch treibt sie aus den kohlensauren Alkalien beim Erhitzen die Kohlensäure aus. Das Natron- und Kalksalz lösen sich schwierig in heissem Alkohol, scheiden sich jedoch beim Erkalten nicht aus. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade oder unter der Luftpumpe bleibt eine ziemlich weisse und pulverisirbare Masse zurück. Beide Salze ziehen das Wasser begierig an. Es scheint übrigens unmöglich, sie in vollkommen reinem Zustande darzustellen, denn es gelang mir nicht, übereinstimmende Resultate bei den zahlreichen Analysen derselben zu erzielen. An der Luft zersetzen sich die Salze, wahrscheinlich durch Oxydation der Säure, sehr schnell.

Da es bei der anscheinend leichten Zersetzbarkeit nicht rathsam war, die Säure zu destilliren und im freien Zustande zu untersuchen, so wurde der Versuch gemacht, sie zu ätherificiren. Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung wurde der Aether erhalten, welcher, durch wiederholtes Waschen mit Wasser, durch Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren gereinigt, als eine helle, durchsichtige und leichtbewegliche Flüssigkeit sich darstellte. Der Geruch ist dem des Baldrianäthers ähnlich, nur noch schärfer; er wird jedoch durch Zersetzung des Körpers an der Luft höchst unangenehm und erschwert durch das lange Haften an den Kleidern, ebenso wie die freie Säure, die Untersuchung.

Die geringe Menge des gereinigten Aethers, welche nach den fruchtlosen Versuchen der Reindarstellung der Salze und der Analysen noch gewonnen werden konnte, war zu einer genauen Siedepunktsbestimmung leider nicht hinreichend.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen :

- I. 0,257 Grm. Aether gaben 0,658 Grm. Kohlensäure und 0,206 Grm. Wasser.
 II. 0,286 Grm. Aether gaben 0,733 Grm. Kohlensäure und 0,233 Grm. Wasser.

Diese Zahlen passen zu der Formel $C_{18}H_{14}O_4$, wie folgende Zusammenstellung nachweist :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{18}	108	70,1	69,8	69,9
H_{14}	14	9,1	9,0	9,1
O_4	32	20,8	—	—
	154	100,0.		

Die Formel der Säure ist somit $C_{14}H_9O_3 \cdot HO$, oder mit Zugrundelegung des Radicals $(C_{12}H_9) = HO \cdot (C_{12}H_9)[C_2O_2]$, O, d. h. das Radical dieser Säure enthält 4 Atome Wasserstoff mehr, als das der Benzoësäure. Sie bildet also in dem Verhältniss des gleichen Kohlenstoffs zum Wasserstoff ein intermediäres Glied zwischen den Säuren, welche in den beiden Reihen der aromatischen und fetten Säuren correspondiren, nämlich der Benzoësäure (ihrer Muttersubstanz) und der Oenanthylsäure :

Benzoësäure	$HO \cdot (C_{12}H_9)[C_2O_2]$, O
Intermediäre Säure	$HIO \cdot (C_{12}H_9)[C_2O_2]$, O
Oenanthylsäure	$HO \cdot (C_{12}H_{13})[C_2O_2]$, O.

In ihren physikalischen Eigenschaften unterscheidet sich diese Säure, welche ich Benzoleinsäure nenne, von den fetten Säuren nur durch das gröfsere specifische Gewicht. Einer weiteren Aufnahme von Wasserstoff scheint sie nicht fähig

zu sein; doch behalte ich mir ein bestimmteres Urtheil hierüber, wie einige andere ergänzende Angaben für eine spätere Zeit vor.

Fragen wir nun nach der Entstehung der beiden Hauptproducte bei dieser Einwirkung des Wasserstoffs auf Benzoësäure, so müssen wir annehmen, dafs der grösste Theil derselben durch Verlust von 2 Atomen Sauerstoff zuerst in Aldehyd und darauf sofort durch weitere Aufnahme von 2 At. Wasserstoff in den Alkohol sich umwandelt, während der kleinere Theil der Säure direct, ohne Alteration des Sauerstoffs, 4 Atome Wasserstoff aufnimmt.

XXXIII. Ueber eine neue Klasse organischer Schwefelverbindungen;

von *Adolf von Oefele* aus München.

Einfach-Schwefeläthyl und Jodäthyl wirken bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam auf einander. Erhitzt man aber ein Gemenge äquivalenter Mengen derselben mit etwas Wasser in einer Retorte mit aufwärtsgekehrtem Hals, welcher mit dem unteren Ende eines Kühlrohrs verbunden ist, und erhält das Gemisch mehrere Stunden lang im Sieden, so nimmt dasselbe nach und nach eine immer dunklere Farbe an und die erkaltete Masse setzt nach längerem Stehen eine krystallinische Verbindung ab. Man bringt dieselbe auf ein Filter, preßt die vom flüssig gebliebenen möglichst getrennte Substanz wiederholt zwischen Fließpapier ab, und krystallisiert aus möglichst wenig warmem Wasser um. Die anfangs gelblich gefärbte Verbindung wird dadurch ziemlich farblos erhalten.