

544. Alfred Einhorn und Richard Willstätter: Ueber die Hexahydrosalicylsäure.

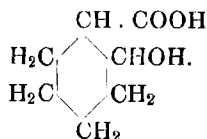
[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Königl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 30. November.)

Als vorzügliche Methode zur Reduction der verschiedenartigsten organischen Körper, besonders zur Darstellung perhydrirter Verbindungen, hat sich schon in sehr zahlreichen Fällen die Behandlung mit Natrium in alkoholischen Lösungen erwiesen. Dieses Verfahren wurde im Laufe der Zeit nach den Namen der Forscher, welche sich um seine Anwendung und Ausbildung besonders verdient gemacht haben, als Reductionsmethode von Wischnegradsky (1880)¹⁾, Ladenburg (1884)²⁾ und Bamberger (1887)³⁾ bezeichnet. Dabei hat man bisher übersehen, worauf auch Lassar-Cohn in der II. Auflage seiner »Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien« aufmerksam macht⁴⁾, dass der Entdecker dieser in ihren Anwendungen so fruchtbaren Methode Adolph von Baeyer ist, welcher schon im Jahre 1879 gezeigt hat⁵⁾, dass man durch Kochen von Chloroxindolchlorid in äthylalkoholischer und noch besser in amyalkoholischer Lösung mit Natrium Indol erhält.

Wir haben nun eine neue Anwendung dieser von Baeyer'schen Reductionsmethode aufgefunden, und zwar ist es uns gelungen, unter Benutzung von Amylalkohol als Lösungsmittel — in ähnlicher Weise, wie Markownikoff bei der Reduction der Benzoësäure verfuhr⁶⁾ — eine ganze Reihe von Phenolcarbonsäuren zu hydriren.

Aus der Salicylsäure erhielten wir auf diesem Wege ein Reactionsproduct, das neben unveränderter Säure ölige, stark nach Fettsäuren riechende Säuren, die wir noch nicht in reinem Zustande isolirt haben, und hauptsächlich eine prächtig krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 105° enthält, welche die Hexahydrosalicylsäure (Hexahydro-oxybenzoësäure) darstellt.



Analyse: Ber. für C₇H₁₂O₃.

Procente: C 58.32, H 8.35.

Gef. » » 58.01, » 8.23.

¹⁾ Diese Berichte 13, 2401.

²⁾ Diese Berichte 17, 156 und 388 u. a.

³⁾ Diese Berichte 20, 2916 u. a.

⁴⁾ pag. 428.

⁵⁾ Diese Berichte 12, 459.

⁶⁾ Diese Berichte 25, 3355.

Die Hexahydrosalicylsäure scheidet sich aus Wasser, in welchem sie viel leichter löslich ist als die Salicylsäure, in farblosen und geruchlosen, wohl ausgebildeten prismatischen Nadeln oder vierseitigen Blättchen ab. Sie ist bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar, ihre Dämpfe besitzen den charakteristischen, unangenehm stechenden Geruch der höheren Fettsäuren. In Soda gelöst, entfärbt die Hexahydrosalicylsäure Kaliumpermanganat erst nach längerem Stehen, während Salicylsäure momentane Entfärbung bewirkt. Im scharfen Gegensatz zur Salicylsäure giebt die neue Säure mit Eisenchlorid keine Farbenreaction.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die methylalkoholische Lösung der Säure entsteht der Hexahydrosalicylsäuremethylester, eine farblose, unzersetzt siedende Flüssigkeit von intensivem, angenehmen Fruchthäthergeruch, welche zum Unterschied vom Salicylsäuremethylester sich mit Eisenchlorid ebenfalls nicht violett färbt.

Auch durch Einwirkung von Natrium auf die amyalkoholische Lösung der Anthranilsäure haben wir die Hexahydrosalicylsäure erhalten. Mit der Reduction geht in diesem Falle eine Abspaltung von Ammoniak Hand in Hand.

Aus der *m*-Oxybenzoësäure stellten wir mit Hilfe der gleichen Hydrirungsmethode zwei neue krystallisirende Säuren dar, die bei ca. 112—114° und bei 130° schmelzen, aus der *p*-Amidobenzoësäure und der Dimethyl-*p*-amidobenzoësäure eine prächtig krystallisirende Säure, die schon bei Körpertemperatur schmilzt, aus der β -Naphtholcarbonsäure eine Säure vom Schmp. 141°. Auch die Reduction der Thymotinsäure ist uns gelungen.

Wir sind mit dem Studium der Reductionsproducte dieser und anderer Phenolcarbonsäuren, Amidobenzoësäuren und ähnlich constituirter Verbindungen beschäftigt und möchten uns durch die Mittheilung dieser vorläufigen Ergebnisse die Ausarbeitung des neuen Gebietes reserviren¹⁾.

¹⁾ Inzwischen haben wir auch durch Reduction mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung die vor Kurzem (diese Berichte 26, 2009) beschriebenen Tetrahydro-*p*-toluylsäuren in eine bei 245—248° siedende, flüssige Hexahydro-*p*-toluylsäure überzuführen vermocht, deren Amid bei 195° schmilzt und die beim Bromiren eine α -Monobromhexahydro-*p*-toluylsäure vom Schmp. 94° liefert, welche bei der Einwirkung von Chinolin in die Tetrahydro-*p*-toluylsäure vom Schmp. 47° übergeht.
