

stallisirt dasselbe in seideglänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 145°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{22}N_2O_2$.

Procente: C 73.55, H 7.09.

Gef. » » 73.0, » 7.22.

458. Alfred Einhorn und Alexander Meyenberg: Ueber die Hexahydroanthranilsäure und Hexahydrosalicylsäure.

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

(Eingegangen am 14. August.)

Schon vor etwa 32 Jahren ist es Herrmann¹⁾ gelungen, die Benzoësäure in saurer Lösung zur Benzoleinsäure zu reduciren. Das Studium dieser interessanten Substanz hat unlängst O. Aschan²⁾ wieder aufgenommen und nicht nur gezeigt, dass sie sich auch in alkalischer Lösung bildet und die Δ^2 -Tetrahydrobenzoësäure darstellt sondern auch, dass sie durch Anlagerung von Bromwasserstoff und darauf folgende Reduction des Hydrobromids mit Natriumamalgalam in die Hexahydrobenzoësäure übergeht. Diese Substanz ist schon vorher von Markownikoff³⁾ interessanter Weise durch directe Hydrirung der Benzoësäure mit Natrium in siedender amylo- und octylalkoholischer Lösung erhalten worden.

Auf synthetischem Wege gelangten Haworth und Perkin jun.⁴⁾ zur Hexahydrobenzoësäure. Bei der Einwirkung von Pentamethylen-dibromid auf Natriummalonsäureester erhielten sie ein Reactionsproduct, welches sich verseifen und dann unter Abspaltung von Kohlensäure in Hexahydrobenzoësäure überführen lässt. Eine andere Synthese der Säure hat kürzlich Bucherer⁵⁾ ausgeführt. Derselbe erhielt aus dem Einwirkungsproduct von Blausäure auf das Ketohexamethylen durch Verseifen mit Salzsäure die α -Oxyhexamethylen-carbonsäure, welche v. Baeyer⁶⁾ schon unter den Händen gehabt hat und zeigte, dass diese Oxysäure bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Hexahydrobenzoësäure liefert.

Markownikoff⁷⁾ und seine Schüler haben die Homologen der Benzoësäure ebenfalls in amyloalkoholischer Lösung mit Natrium re-

¹⁾ Ann. d. Chem. 132, 75.

²⁾ Diese Berichte 24, 1865, 2617. Ann.d. Chem. 271, 231.

³⁾ Diese Berichte 25, 370, 3355. ⁴⁾ Diese Berichte 26, 2248.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 1230. ⁶⁾ Ann. d. Chem. 278, 102.

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. 49, 64. vergl. auch Einhorn u. Willstätter, Ann. d. Chem. 280, 159.

ducirt und die hexahydrirten *o*-, *m*- und *p*-Toluylsäuren kürzlich ausführlich beschrieben.

Die flüssige Hexahydro-*p*-toluylsäure haben Einhorn und Willstätter ¹⁾ unlängst auf einem eigenthümlichen Weg dargestellt. Bei der Reduction des Dihydrobromids der *p*-Methylendihydrobenzoessäure (aus Anhydroecgoninesterjodmethylat und Natronlauge dargestellt) mit Zinkstaub und Eisessig erhielten sie nämlich eine Tetrahydro-*p*-toluylsäure, die bei energischer Reduction mit Natrium in amyalkoholischer Lösung in die flüssige Hexahydro-*p*-toluylsäure übergeht.

Schon im Jahre 1888 endlich haben Freer und Perkin jun. ²⁾ bei der Einwirkung von Methylpentamethylendibromid auf Natriummalonsäureäther den Methylhexamethylendicarbonsäureäther erhalten, dessen freie Säure beim Erhitzen auf 200° glatt in Kohlensäure und die flüssige Hexahydro-*o*-toluylsäure zerfällt.

Da ausser den Homologen der Hexahydrobenzoessäure auch ganz besonders ihre Substitutionsproducte mancherlei Interesse bieten mussten, so haben Willstätter ³⁾ und der Eine von uns eine ganze Reihe von substituirten Benzoessäuren auf die Fähigkeit, Reductionsproducte zu bilden, geprüft. Diese Versuche sind insofern als sie sich auf die Monoamidobenzoessäuren erstrecken jetzt zu einem gewissen Abschluss gelangt und soll im Folgenden zunächst über die Reduction der Anthranilsäure mit Natrium in amyalkoholischer Lösung berichtet werden und sei gleich bemerkt, dass es uns gelungen ist, ausser dem Hauptproduct, der Hexahydroanthranilsäure, aus der Reductionsmasse auch Pimelinsäure und Hexahydrobenzoessäure zu isoliren.

Reduction der Anthranilsäure.

10 g Anthranilsäure werden in 400 ccm Amyalkohol gelöst und in die siedende Flüssigkeit allmählich, innerhalb 2—3 Stunden 32 g Natrium eingetragen. Dabei trübt sich die Flüssigkeit anfangs und es entweicht Ammoniak, schliesslich erhält man jedoch eine klare Lösung, die man mit Wasser ausschüttelt. Man hebt nun den Amyalkohol ab und dunstet die wässrige Flüssigkeit zur vollständigen Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade ein und säuert hernach mit Salzsäure an, wobei sich ein unangenehm nach Fettsäuren riechendes Oel abscheidet, dessen Menge etwa 2 g beträgt.

Dasselbe wird durch Extraction mit Aether isolirt und erstarrt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zum grössten Theil. Das Oel, von dem die krystallinische Ausscheidung durchtränkt ist, saugt

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 156.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1888, 209. Diese Berichte 26, 2246.

³⁾ Diese Berichte 26, 2914.

oder presst man ab und krystallisirt die feste Säure, welche als Pimelinsäure erkannt wurde, aus Wasser um. Wir haben ihr charakteristisches Calciumsalz, welches in kaltem Wasser leichter als in heissem löslich ist, dargestellt.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_4Ca$ + Ag.

Procente: Ag 8.83.

Gef. » » 8.11.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_4Ca$.

Procente: Ca 20.2.

Gef. » » 20.7.

Die Entstehung der Pimelinsäure vermögen wir nur unter der Annahme zu erklären, dass die Anthranilsäure bei den obwaltenden Reactionsbedingungen theilweise in Salicylsäure übergeht, von welcher schon früher¹⁾ nachgewiesen wurde, dass sie sich in Pimelinsäure überführen lässt.

Die von der Pimelinsäure getrennte flüssige Säure, deren Menge nur circa 0.5 g beträgt, ist Hexahydrobenzoësäure. Dieselbe wurde zunächst durch ihr ebenfalls charakteristisches Calciumsalz gereinigt und daraus wieder abgeschieden, sie konnte jedoch auch nach der Reinigung, vielleicht in Folge anhaftender geringer Spuren Feuchtigkeit nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_2$.

Procente: C 65.63, H 9.38.

Gef. » » 66.23, » 9.23.

Die von der Pimelinsäure und Hexahydrobenzoësäure befreite salzsaure Flüssigkeit dampft man zur Gewinnung der Hexahydroanthranilsäure zunächst zur Trockne ein und extrahirt den Rückstand mit absolutem Alkohol. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine syrupöse Masse, welche zum grössten Theil krystallinisch erstarrt, jedoch keine einheitliche Verbindung ist, sondern ein Gemenge von salzsaurer Hexahydroanthranilsäure und dem Chlorhydrat ihres Esters darstellt. Letzteres verdankt seine Entstehung der geringen Menge Salzsäure, welche der eingedunsteten Salzmasse hartnäckig anhaftet und die bei der Behandlung mit absolutem Alkohol esterificirend wirkt.

Da die Isolirung reiner Substanzen aus diesem Gemenge mit grossen Verlusten verbunden ist, haben wir in der Folge das Extractionsproduct zunächst esterificirt und die Hexahydroanthranilsäure in Form ihres Aethers abgeschieden. Zu dem Zweck leitet man in die alkoholische Extractlösung so lange Salzsäuregas ein bis sich die Flüssigkeit, welche anfangs sehr warm wird, wieder abgekühlt hat und destillirt nun den Alkohol vollständig ab. Es hinterbleibt alsdann das Salz des Hexahydroanthranilsäureäthers als brauner Syrup, der,

¹⁾ Diese Berichte 27, 331.

was sich schon durch den Geruch bemerkbar macht, durch stickstofffreie Ester verunreinigt ist.

Der Syrup wird in Wasser gelöst und die braune Flüssigkeit zunächst von wenig Harz abfiltrirt, dann entfernt man die neutralen Ester durch Extraction mit Aether. Dieselben verdanken ihre Entstehung zum Theil wohl der Valeriansäure, die sich bei dem Process durch Oxydation des Natriumamylates stets bildet, theilweise dürfte ihr Auftreten aber auch wohl auf eine Zersetzung des Hexahydroanthranilsäureesters zurückzuführen sein. (Tetrahydrobenzoëssäureester).

Die von den neutralen Estern befreite wässrige Flüssigkeit, welche nunmehr eine viel hellere Farbe angenommen hat, wird unter starker Eiskühlung alkalisch gemacht und mit kohlensaurem Kali gesättigt, dabei scheidet sich der rohe

Hexahydroanthranilsäureäthylester

als Oel ab. Derselbe wird mit Aether ausgeschüttelt und hinterbleibt nach dessen Verdunsten als gelbbraune, leicht bewegliche, basisch riechende Flüssigkeit in einer Menge von 5 g. Säuert man die alkalischen Rückstände aufs Neue an, dunstet ein und wiederholt den Esterificirungsprocess etc., so erhält man leicht noch ein weiteres Gramm des Esters. Die Ausbeuten betragen also 60 pCt. des Gewichts der angewandten Anthranilsäure.

Zur Reindarstellung ist es aus Gründen, auf die wir noch zu sprechen kommen werden, unerlässlich, den rohen Hexahydroanthranilsäureester im Vacuum zu destilliren, fast das gesammte Rohproduct geht dann bei einem Druck von 30 mm unzersetzt bei 148—151° über. Der reine Hexahydroanthranilsäureäther ist eine wasserhelle Flüssigkeit, riecht stark basisch und bildet mit Mineralsäuren Nebel. In Wasser, Alkohol und Aether ist derselbe leicht löslich. Durch wässrige Mineralsäuren sowie beim Kochen mit Wasser wird er verseift. Sich selbst überlassen zersetzt er sich nach einiger Zeit und scheidet Krystalle, welche wir noch nicht näher untersucht haben, aus, kurz auf ihn passt Wort für Wort die Beschreibung, welche Curtius¹⁾ und Goebel vom Glycinäther geben.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_2N$.

Procente: C 63.16, H 9.94.

Gef. » » 63.76, » 9.96.

Das salzsaure Salz des Hexahydroanthranilsäureäthylesters wird als farblose, radial faserig angeordnete Krystallmasse erhalten, wenn man die alkoholische Lösung des Esters mit alkoholischer Salzsäure neutralisirt und sie dann über Schwefelsäure im Exsiccator eindunstet. Aus einer Mischung von Aceton und ganz wenig Alkohol krystallisirt das Salz in warzenförmig gruppierten Nadelchen, die bei

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 37, 266.

156° schmelzen. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, hingegen schwer in Aceton und Aether löslich.

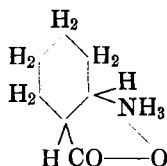
Analyse: Ber. für $C_9H_{18}O_2NCl$.

Procente: Cl 17.11.

Gef. » » 17.05.

Hexahydroanthranilsäure.

Erwärmt man den Hexahydroanthranilsäureäther ca. 12 Stunden mit etwa der 10fachen Menge Wasser unter Rückfluss auf dem Wasserbade so ist es vollständig verseift. Beim Eindunsten der wässrigen Lösung hinterbleibt nun die Hexahydroanthranilsäure als weisse krystallinische Masse, die aus verdünntem Alkohol in centimeterlangen glänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 274° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist in absolutem Alkohol und Aether so gut wie unlöslich, schmeckt etwas bitter und ihre wässrige Lösung reagirt gegen Lakmus neutral, weshalb der Verbindung wohl eine Betain-artige Structur zugeschrieben werden darf.



Analyse: Ber. für $C_7H_{13}NO_2$.

Procente: C 58.74, H 9.09, N 9.8.

Gef. » » 59.08, » 9.4, » 10.17.

Es gelingt nicht, ein Baryumsalz der Säure darzustellen. Beim Einleiten von Kohlensäure in eine Auflösung der Säure in Barytwasser wird nämlich, genau so wie bei der Amidoessigsäure, alles Baryum vollständig wieder ausgefällt.

Hingegen haben wir das für die Betaïne charakteristische Kupfersalz darstellen können. Dasselbe fällt auf Zusatz von Kupfersulfat zu einer concentrirten ammoniakalischen Lösung der Hexahydroanthranilsäure als dichter blauer Niederschlag aus. In Ammoniak löst sich das Salz schon in der Kälte und krystallisirt dann beim Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure in durchsichtigen tiefblauen krystallinischen Krusten aus.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{12}O_2N)_2Cu + 2aq$.

Procente: aq 9.29.

Gef. » » 9.03.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{12}ON)_2Cu$.

Procente: Cl 18.12.

Gef. » » 18.23.

Die Hexahydroanthranilsäure stellt das erste Glied einer neuen Klasse alicyclischer Verbindungen dar, deren Studium nach mannig-

fachen Richtungen Interesse bietet. Am nächsten im System dürften unserer Säure die unlängst von Bamberger und Williamson¹⁾ beschriebenen Derivate der Hexahydro-*o*-amidophenyllessigsäure und der Hexahydro-*o*-amidohydrozimmtsäure stehen nämlich die carbomethoxylierte Hexahydro-*o*-amidophenyllessigsäure und die *cis*- und *trans*-Benzylhexahydro-*o*-amidohydrozimmtsäuren, aus welchen sich nach den bisherigen Versuchen die zugehörigen Säuren jedoch nicht gewinnen lassen.

Zerfall des Hexahydroanthranilsäureäthylesters in Ammoniak und Tetrahydrobenzoësäureäthylester.

Während der rohe Hexahydroanthranilsäureäther im Vacuum unzersetzt destillirt, erleidet derselbe eine recht beträchtliche Zersetzung, wenn man ihn bei normalem Druck der Destillation unterwirft. Je nach der Dauer des Destillirens haben wir 20 und selbst 40 pCt. des Esters dieser Zersetzung, deren Producte Ammoniak und Tetrahydrobenzoësäureäther sind, anheim fallen sehen. Es scheint uns sehr wahrscheinlich, dass die erwähnte Spaltung auch abhängig ist von geringen Feuchtigkeitsmengen, die dem rohen Hexahydroanthranilsäureester stets anhaften werden, denn der ein Mal im Vacuum rectificirte reine Ester wird bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck nur noch in ganz minimaler Weise zersetzt und siedet zwischen 228 bis 230°.

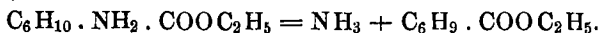
Zur Isolirung des Tetrahydrobenzoësäureäthylesters wurde das stark ammoniakalisch riechende Destillat des bei gewöhnlichem Druck destillirten rohen Hexahydroanthranilsäureesters mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der neutrale Ester mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels haben wir die geringe Menge Ester, die uns zur Verfügung stand, im Kohlensäurestrom rectificirt, er sott bei ca. 190°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_2$.

Procente: C 70.12, H 9.09.

Gef. » » 69.52, » 9.0.

Der Ester, welcher frisch destillirt eine wasserhelle Flüssigkeit darstellt, ist gegen den Sauerstoff der Luft empfindlich, eine Eigenschaft welche uns vermuthen lässt, dass ihm die Δ^2 -Tetrahydrobenzoësäure zu Grunde liegt, von welcher Aschan²⁾ angiebt, dass sie ein Gegensatz zur Δ^1 -Säure an der Luft schon theilweise zu Benzoësäure oxydirt wird.



Es sei daran erinnert, dass Bamberger und Müller³⁾ gezeigt haben, dass das ac. Tetrahydro- β -Naphthylamin unter Umständen

1) Diese Berichte 27, 1458.

2) Ann. d. Chem. 271, 231.

3) Diese Berichte 21, 859.

theilweise in Ammoniak und Dihydronaphtalin gespalten wird und dass das Hydrocarvylamin nach Wallach's¹⁾ Untersuchungen bei der Destillation des salzsauren Salzes und sogar schon beim Kochen der schwefelsauren Lösung in Ammoniak und Terpinen zerfällt.

Hexahydrosalicylsäure.

Behandelt man die Hexahydroanthranilsäure in schwefelsaurer Lösung mit salpétrigsaurem Natron, so scheidet sich schon in der Kälte ein nach Fettsäuren riechendes Oel ab. Man führt die Reaction unter Erwärmen zu Ende und extrahirt mit Aether, nachdem man die Flüssigkeit zuvor mit schwefelsaurem Natron oder Kochsalz gesättigt hat.

Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelber, unangenehm nach Fettsäuren riechender Syrup, der nach einiger Zeit zum grössten Theil krystallinisch erstarrt. Zweckmässig nimmt man denselben in Benzol auf. Es krystallisirt dann die feste Hexahydrosalicylsäure aus, während ein halbfestes Oel, welches wir bisher noch nicht eingehend genug studirt haben, zurückbleibt. Vielleicht ist in demselben die stereoisomere Säure enthalten.

Die Hexahydrosalicylsäure lässt sich am besten aus Essigäther umkrystallisiren, sie bildet viereckige durchsichtige Täfelchen oder prismatische Nadeln, welche an der Luft leicht trübe werden und bei 111⁰ schmelzen. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie schon in der Kälte leicht, in Essigäther und Benzol etwas schwerer, jedoch in der Wärme vollständig löslich. Gegen Permanganat ist sie beständig.

Hr. Dieckmann hat die Hexahydrosalicylsäure im hiesigen Laboratorium aus dem von ihm entdeckten β -Ketoexamethylen-carbonsäureäther²⁾ mit uns gleichzeitig dargestellt und wird über seine Versuche ebenfalls in diesem Heft berichten. Ein Vergleich der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Säuren ergab ihre vollständige Identität³⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 125, vergl. auch Wallach, Ann. d. Chem. 268, 207, Ueber Pnylamin.

²⁾ Diese Berichte 27, 103.

³⁾ Willstätter und ich haben unlängst (diese Berichte 26, 2913) bei der Einwirkung von Natrium auf die siedende amylnalkoholische Lösung der Salicylsäure ein Reactionsproduct erhalten, welches für Hexahydrosalicylsäure stimmende Werthe bei der Analyse geliefert hat und deshalb von uns als Hexahydrosalicylsäure angesprochen wurde. Bei der Wiederholung des Versuchs bekamen wir jedoch stets Pimelinsäure, weshalb wir uns veranlasst gesehen haben unsere ersten Angaben als irrthümliche zurück zu nehmen (Diese Berichte, 27, 331). Nachdem wir jetzt Gelegenheit gehabt haben, die aus Hexahydroanthranilsäure dargestellte Hexahydrosalicylsäure genau zu studiren, wobei uns die theilweise sehr weit gehende Uebereinstimmung ihrer

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_3$.

Procente: C 58.33, H 8.33.

Gef. » » 58.58, » 8.16.

Calciumsalz.

Kocht man eine wässrige Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk, so scheidet sich beim Verdunsten des Filtrats im Exsiccator das Calciumsalz in Form krystallinischer Krusten ab. Aus wässriger Lösung lässt es sich auf Zusatz von Alkohol in weissen Flocken ausfällen.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}O_3)_2Ca + aq$.

Procente: aq 5.23.

Gef. » » 5.21.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}O_3)_2Ca$.

Procente: Cl 12.27.

Gef. » » 12.38.

Bariumsalz.

Bei Zusatz von Chlorbaryum zu einer mässig concentrirten ammoniakalischen Lösung der Hexahydrosalicylsäure fällt kein Niederschlag aus, derselbe erscheint erst auf Zusatz von Alkohol. Er wird in der Weise umkrystallisirt, dass man zur wässrigen Lösung in der Wärme Alkohol hinzufügt. Beim Erkalten setzt sich das Salz dann in warzenförmig gruppirten Nadeln ab, es enthält 10 Moleküle Krystallwasser, von welchen 9 beim Verweilen an der Luft schon innerhalb 12 Stunden entweichen, während das letzte erst beim Erhitzen auf 130—150° entfernt werden kann.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}O_3)_2Ba + 10aq$.

Procente: aq 29.5.

Gef. » » 29.51.

Eigenschaften mit denen der Pimelinsäure auffallen musste — die Hexahydrosalicylsäure schmilzt z. B. bei 111°, die Pimelinsäure bei 105°, ferner sind die Löslichkeitsverhältnisse beider Säuren sehr ähnliche — so sind wir doch wieder zweifelhaft geworden, ob uns der Zufall bei unserem ersten Reductionsversuch nicht wirklich die Hexahydrosalicylsäure in die Hände gespielt hat? Freilich sind alle unsere Bemühungen, durch directe Reduction der Salicylsäure die Hexahydrosäure nochmals zu erhalten, resultatlos verlaufen. Wahrscheinlich ist die Möglichkeit, dass sie sich auf diesem Wege bildet, an ganz bestimmte, eng begrenzte Bedingungen bezüglich der Temperatur und Concentration der Reactionsflüssigkeit gebunden, die wir nicht wieder haben herstellen können.

In ganz ähnlicher Weise haben Willstätter und ich die nur ein einziges Mal durch Reduction der Methylendihydrobenzoëssäure erhaltene und in den Ann. d. Chem. 280, 134 beschriebene $\Gamma\beta\Delta_2$ -1.4-Aethylcyclopentencarbon-säure nicht zum zweiten Mal zu erhalten vermocht, trotzdem wir nicht weniger als 22 diesbezügliche Versuche angestellt haben.

Einhorn.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}O_2)_2Ba + aq.$
 Procente: aq 4.08.
 Gef. » » 4.0.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}O_2)_2Ba.$
 Procente: Ba 32.39.
 Gef. » » 32.81.

Kupfersalz.

Giebt man in der Wärme zur neutralen Lösung des Ammoniaksalzes der Säure eine zur vollständigen Ausfällung unzureichende Menge Kupfersulfat, so fällt das Kupfersalz als flockiger dunkelgrüner Niederschlag aus. Derselbe wurde mit Wasser ausgewaschen und direct analysirt.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}O_2)_2Cu.$
 Procente: Cu 18.05.
 Gef. » » 17.9.

Silbersalz.

Silbernitrat erzeugt in der ammoniakalischen Lösung der Hexahydrosalicylsäure einen weissen, körnig-krystallinischen Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist und sich am Licht und beim Erwärmen schwärzt.

Hexahydrosalicylsäureäthylester.

Lässt man Hexahydrosalicylsäure mit 3 Gewichtstheilen absoluten Alkohols und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure 1—2 Tage stehen, giesst dann auf Eis und äthert, nachdem man die Flüssigkeit zuvor mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht hat aus, so nimmt dieser den Hexahydrosalicylsäureester auf. Derselbe ist flüssig und hat einen angenehmen fruchtartigen Geruch. Bei 30 mm Druck siedet er bei 120—121°, jedoch wie aus der Analyse hervorgeht nicht ohne dabei eine ganz geringe Zersetzung zu erleiden.

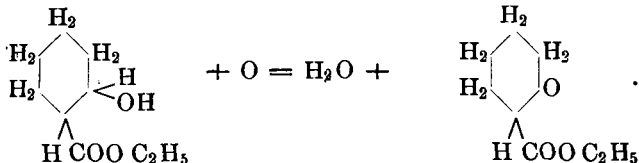
Analyse: Ber. für $C_9H_{16}O_3.$
 Procente: C 62.77, H 9.3.
 Gef. » » 62.15, » 8.9.

Behandelt man den Ester mit Beckmann's¹⁾ Reagens, so bildet sich zunächst eine schwarze Chromverbindung. Bald aber wird das Oel wieder hell und ist nun vollständig in den von Dieckmann²⁾ aus dem Pimelinsäureester zuerst dargestellten β -Keto-hexamethylen-carbonsäureester übergegangen. Der Ketoester wird der Reactionsmasse mit Aether entzogen und die Lösung mit Soda gewaschen und eingedunstet, wobei der β -Keto-hexamethylen-carbonsäureester als Oel zurückbleibt, welches alle von Dieckmann schon festgestellten Eigenschaften besitzt, insbesondere in alkoholischer Lösung

¹⁾ Ann. d. Chem. 250, 325.

²⁾ Diese Berichte 27, 103.

mit Eisenchlorid eine blaviolette Färbung giebt und mit Hydrazinhydrat, unter Bildung eines Pyrazolons erstarrt.



Diese Arbeit wird fortgesetzt.

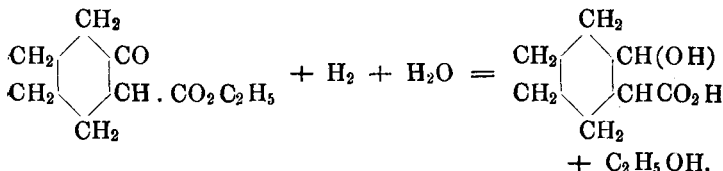
459. W. Dieckmann: Reduction des β -Ketoexamethylen-carbonsäureesters zur Hexahydro-salicylsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Wie vor Kurzem in diesen Berichten mitgetheilt, lässt sich der Pimelinsäureäther unter Einwirkung von Natrium zum β -Ketoexamethylen-carbonsäureester condensiren. Nachdem der Pimelinsäureäther durch das von Einhorn und Willstätter aufgefundenene Reducionsverfahren der Salicylsäure leichter zugänglich geworden war, habe ich den β -Ketoexamethylen-carbonsäureester eingehender studirt und will an dieser Stelle zunächst über seine Reduction zur Hexahydro-salicylsäure berichten.

Wie Acetessigeste und seine Homologen nimmt der β -Ketoexamethylen-carbonsäureester bei Behandlung mit Natriumamalgame Wasserstoff unter gleichzeitiger Verseifung auf:



Die so entstehende β -Oxyexamethylen-carbonsäure oder β -Oxyhexahydrobenzoësäure kann auch als Hexahydro-salicylsäure betrachtet werden, so dass die Ueberführung der Salicylsäure in ihr Hexahydroderivat auf dem Umwege über die Pimelinsäure durch obige Reaction verwirklicht ist.

Die Hexahydro-salicylsäure wurde gleichzeitig von Einhorn und Meyenberg aus der Hexahydroanthranilsäure erhalten (vergl. die vorhergeh. Mittheilung); die auf verschiedenem Wege dargestellten Säuren erwiesen sich als vollständig identisch.