

Zur Reduction wurden 5 g β -Ketohexamethylencarbonsäureesters mit 50 ccm Wasser und etwas Alkohol übergossen und unter Umschütteln und Kühlung mit Wasser allmählich mit 3proc. Natriumamalgam versetzt, wobei die Lösung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure stets schwach sauer gehalten wurde, was durch Gelbfärbung bei eintretender Alkalität leicht zu controliren ist. Die Reduction verläuft sehr langsam unter Verbrauch eines grossen Ueberschusses an Amalgam (ca. 200 g) und ist beendet, wenn der Aetherauszug einer Probe der Flüssigkeit bei Zusatz von Eisenchlorid zu einer alkoholischen Lösung nicht mehr blau gefärbt wird¹⁾.

Die nach Beendigung der Reduction durch Sodazusatz schwach alkalisch gemachte Flüssigkeit gab an Aether ein farbloses Oel ab, das gegen Permanganat beständig war, sich jedoch beim Destilliren unter Bildung ungesättigter Verbindungen zum Theil zersetzte.

Dass in diesem der Aether der Hexahydrosalicylsäure vorlag, liess sich durch Behandlung mit Beckmann'scher Lösung beweisen, wodurch dasselbe unter den gewöhnlichen Erscheinungen zu dem durch seinen charakteristischen Geruch und seine Blaufärbung mit Eisenchlorid leicht erkennbaren β -Ketohexamethylencarbonsäureester zurückoxydirt wurde.

Die von Hexahydrosalicylsäureäther befreite Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern wiederholt mit Aether extrahirt.

Beim Abdunsten hinterblieb ein Oel, das bald zu einer Krystallmasse erstarrte. Die daraus durch Umkrystallisiren aus Essigäther in kleinen Krystallen erhaltene Säure schmolz constant bei 111° , zeigte jedoch bei der Elementaranalyse einen gegen den für Hexahydrosalicylsäure berechneten etwas zu niedrigen Kohlenstoffgehalt, was jedenfalls auf Beimengung geringer Mengen von Pimelinsäure — herrührend entweder von einem geringen Gehalt des als Ausgangsmaterial benutzten β -Ketohexamethylencarbonsäureesters an Pimelinsäureester oder von einer theilweisen Spaltung desselben unter Einfluss des Natriumamalgams — zurückzuführen war.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser, in dem die Hexahydrosalicylsäure etwas schwerer löslich ist als die Pimelinsäure, gelang es leicht, sie völlig rein zu erhalten.

Die Hexahydrosalicylsäure schmilzt bei 111° ; sie ist in Wasser, Alkohol, Aether, Essigäther und Benzol ziemlich löslich und scheidet sich aus diesen Lösungen in kleinen, farblosen Krystallen aus, die gegen Permanganat beständig sind.

¹⁾ Etwas schneller verläuft die Reduction, wenn der β -Ketohexamethylencarbonsäureester vorher durch verdünnte Natronlauge in der Kälte verseift wird, wodurch die Bildung des Hexahydrosalicylsäureäthers ganz vermieden wird.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_3$.

Procente: C 58.33, H 8.33.

Gef. » » 58.32, » 8.58.

Zur Neutralisation von 0.1082 g Säure wurden verbraucht 7.6 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge (ber. 7.5 ccm).

Das Natriumsalz der Hexahydrosalicylsäure wurde direct durch Eindampfen der Reductionsflüssigkeit zur Trockne, Extrahiren des Rückstandes mit absolutem Alkohol, nochmaliges Aufnehmen in absolutem Alkohol und Verdunsten der Lösung als in Wasser leicht lösliches, krystallinisches Pulver erhalten.

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}O_3Na$.

Procente: Na 13.85.

Gef. » » 13.89.

Das Baryumsalz wurde durch Versetzen der ziemlich concentrirten Lösung des Ammonsalzes (erhalten durch Eindampfen einer Lösung der Hexahydrosalicylsäure in überschüssigem wässrigem Ammoniak) mit etwas mehr als der berechneten Menge Chlorbaryumlösung und dem etwa gleichen Volum Alkohol in feinen, fülzartig verwobenen Nadeln erhalten und durch Lösen in Wasser und Fällen mit dem gleichen Volum Alkohol gereinigt.

Das lufttrockne Salz zeigte bei 110^0 keinen Gewichtsverlust, bei höherer Temperatur verlor es 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$.

Procente: H_2O 4.08, Ba 31.07.

Gef. » » 4.10, » 31.09.

Als Darstellungsmethode der Hexahydrosalicylsäure wird die Bildung aus Hexahydroanthranilsäure wohl der hier beschriebenen vorzuziehen sein; es wurde daher auf das weitere Studium der Hexahydrosalicylsäure verzichtet, nachdem die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Säuren durch den Schmelzpunkt, die Zusammensetzung der Säure und ihrer Salze erwiesen war.

Weiteres über den β -Ketoexamethylencarbonsäureester und seine Derivate werde ich demnächst in Gemeinschaft mit Hrn. Koblitz mittheilen.