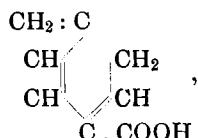


**387. Alfred Einhorn und Richard Willstätter: Ueber  
hydrirte *p*-Toluylsäuren.**

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

(Eingegangen am 5. August.)

Das Anhydroecgonin hat bereits zu wiederholten Malen als Ausgangsmaterial für Untersuchungen hydroaromatischer Verbindungen gedient. In Gemeinschaft mit A. Eichengrün<sup>1)</sup> hat der eine von uns vor mehreren Jahren durch Einwirkung von Alkalicarbonat auf das Dibromid des Anhydroecgonins einen Dihydrobenzaldehyd dargestellt, welcher in die zugehörige Dihydrobenzoësäure übergeführt werden konnte, die beim Bromiren ein Dibromid und ein Tetrabromid und bei der Reduction mit Natriumamalgam die  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoësäure lieferte<sup>2)</sup>. Weiterhin wurde in einer gemeinschaftlich mit Y. Tahara ausgeführten Untersuchung<sup>3)</sup> gezeigt, dass das Anhydroecgoninäthylätherjodmetbylat mit Natronlauge in *p*-Methylenmonohydrobenzoësäure übergeht,



die mit Brom ein Dibromid liefert. Diese *p*-Methylenmonohydrobenzoësäure, welche einen partiell hydrirten Kern und eine ungesättigte Seitenkette enthält, sollte — wie ein Blick auf die Constitutionsformel erkennen lässt — ein geeignetes Ausgangsmaterial abgeben, um die Reihe der hydrirten *p*-Toluylsäure darzustellen; in der That wurde bereits gelegentlich der Ueberführung der *p*-Methylenmonohydrobenzoësäure in *p*-Toluylsäuren durch Addition von 2 Mol. Bromwasserstoff ein Dibromsubstitutionsproduct einer Tetrahydro-*p*-toluylsäure erbalten.

Neuere Versuche haben uns nun gezeigt, dass man durch Reduction der Methylenmonohydrobenzoësäure partiell hydrirte *p*-Toluylsäuren wirklich darstellen kann.

Reducirt man die Methylenmonohydrobenzoësäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumamalgam, so geht sie durch Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff in eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure I. von der empirischen Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$  über.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2870.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 451.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 324.

Dass diese Säure nicht etwa die *p*-Methylenhexahydrobenzoësäure, sondern eine Tetrahydro-*p*-toluylsäure ist, wird nicht nur durch die Ueberführung der Methylenmonohydrobenzoësäure in das *p*-Toluylsäuredihydrobromid wahrscheinlich gemacht, sondern ganz besonders auch dadurch, dass die Tetrahydro-*p*-toluylsäure I. beim Kochen mit Natronlauge eine bei gewöhnlicher Temperatur feste isomere Säure II. liefert.

Die Tetrahydrotoluylsäure I. siedet unzersetzt zwischen 250 bis 253°, sie besitzt einen eigenhümlichen scharfen Geruch und erstarrt in einer Kältemischung vollständig zu farblosen feinen Nadeln, die sich, sobald die starke Abkühlung aufhört, sofort wieder verflüssigen. Die Säure entfärbt Permanganatlösung momentan. Ihr Calciumsalz krystallisiert aus heissem Wasser in weissen Nadeln und enthält 4 Mol. Krystallwasser; das tiefblaue Kupfersalz besteht aus einem Aggregat dünner Täfelchen und bindet 2 Mol. Krystallwasser.

Der Methylester stellt eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von intensivem, etwas an Benzoësäureäther erinnernden Geruch dar; er siedet zwischen 210—220°. Das Amid krystallisiert in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 157—158°, während das Amid der *p*-Methylenmonohydrobenzoësäure bei 125.5° schmilzt.

Die Tetrahydrotoluylsäure II. siedet bei gewöhnlichem Druck zwischen 254—260° und ist leicht zum Krystallisiren zu bringen. Aus Wasser unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert bildet sie farblose, geruchlose Blättchen vom Schmelzpunkt 45—47°. Ihr Calciumsalz enthält ebenfalls 4 Mol. Krystallwasser, zeigt jedoch etwas andere Löslichkeitsverhältnisse wie das der isomeren Säure. Der Methylester gleicht dem der Tetrahydrotoluylsäure I. Das Amid schmilzt bei 134—135°.

Von der Tetrahydro-*p*-toluylsäure aus hoffen wir auch zur Hexahydro-*p*-toluylsäure zu gelangen, welche nach einer Mittheilung Markownikoff's<sup>1)</sup> Hr. Serebojakoff bei der Reduction der *p*-Toluylsäure erhalten haben will.

### 388. G. de Laire und Ferd. Tiemann: Ueber Iridin, das Glucosid der Veilchenwurzel.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli von Hrn. Tiemann.)

In den trocknen Wurzelknollen von *Iris florentina* haben wir ein neues Glucosid von eigenartiger Zusammensetzung und bemerkenswerthen Eigenschaften aufgefunden. Die Darstellung desselben geschieht wie folgt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3355.