

ester verwandelt. Erhalten wurden aus Aethylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 141° , also unzweifelhaft der erwartete Terephthal säuremethylester.

Trihydrobromid der Isophenylelessigsäure (Tribrom-cycloheptanmethylessigsäure).

Die beim Concentriren der Mutterlauge vom *p*-Toluylessigäuredihydrobromid sich ausscheidenden Krystallkrusten wurden ein paar Mal aus Aether umkrystallisirt. Man erhält farblose Rhomben, welche bei 199° unter geringer Zersetzung schmelzen. Dem Bromgehalt nach ist der Körper durch Addition von 3 Molekülen Bromwasserstoff an das Ausgangsproduct, also unter Sättigung sämtlicher Doppelbindungen der Isophenylelessigsäure, entstanden, womit seine Beständigkeit gegen Permanganat in alkalischer Lösung übereinstimmt.

$C_8H_{11}O_2Br_3$. Ber. Br 63.33. Gef. Br 63.39.

Mein Privatassistent, Hr. Dr. Wilh. Braren, hat sich durch geschickte und sachkundige Beihülfe um diese Untersuchungen sehr verdient gemacht.

**385. Eduard Buchner und Ferdinand Lingg:
Ueber β - Isophenylelessigsäure (β - Cycloheptatrienmethylessigsäure).**

[Zweite Mittheilung. Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Beim Ueberhitzen von Pseudophenylelessigester im luftleeren Einschmelzrohr tritt eine Umlagerung ein, welche zu einem isomeren Ester führt¹⁾. Die durch Verseifen des letzteren erhaltene, sogenannte β -Isophenylelessigsäure ist ausserordentlich verschieden von der Pseudophenylelessigsäure und unterscheidet sich auch von der ihr nächststehenden, isomeren α -Isophenylelessigsäure, welche beim Kochen von Pseudophenylacetamid mit wässrigem Alkali gebildet wird. Wie in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilt, ist das Verhältniss zwischen α - und β -Isophenylelessigsäure nunmehr aufgeklärt; sie sind beide Cycloheptatriencarbonsäuren. Bevor über die Stellung der drei Doppelbindungen in diesen Körpern Sicheres bekannt ist, sollen sie als α - und β -Cycloheptatriencarbonsäuren bezeichnet werden.

Die Auffindung der β -Isophenylelessigsäure bleibt für die weiteren Untersuchungen von grossem Werth, da nunmehr die sehr zeitrau-

¹⁾ Diese Berichte 31, 402.

bende und schlechte Ausbeuten liefernde Darstellung des Pseudophenylacetamids umgangen werden kann; aus 100 g Diazoessigester sind etwa 40 g Pseudophenylessigester und daraus 18 g krystallisierte β -Isophenylessigsäure zu erhalten.

Im Folgenden werden das Dihydrobromid der β -Säure, die Bromadditionsproducte der β - und der α -Säure und schliesslich die Ueberführung der β -Säure in ein neues Isomeres, die γ -Cycloheptatriëncarbonsäure, beschrieben.

Dihydrobromid aus β -Isophenylessigsäure
(Dibromcycloheptencarbonsäure), $C_7H_9Br_2 \cdot CO_2H$.

β -Säure wird in dem achtfachen Gewicht gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig aufgelöst. Bei gewöhnlicher Temperatur scheiden sich nach einigen Tagen krystallinische Krusten aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 164^0 unter geringer Zersetzung schmelzen. Der Körper ist identisch mit dem früher beschriebenen α -Isophenylessigsäuredihydrobromid¹⁾. Die Stellung der Bromatome bleibt noch zu ermitteln. Durch Kochen mit Natronlauge war kein krystallinisches Product zu erhalten.

$C_8H_{10}Br_2O_2$. Ber. C 32.22, H 3.36, Br 53.69.
Gef. » 32.84, 32.83, » 3.56, 3.46, » 53.95, 53.92.

Tetrabromid der Isophenylessigsäure
(Tetrabromcycloheptencarbonsäure), $C_7H_7Br_4 \cdot CO_2H$.

Je 1 g β -Säure wird in 1 g Eisessig gelöst und die berechnete Menge Brom (2.6 g) tropfenweise ohne Kühlung eingetragen. Die Masse erwärmt sich sehr stark und geräth in's Sieden; gleichzeitig ist etwas Bromwasserstoffentwicklung zu bemerken. Nach mehreren Tagen haben sich neben einem Oel Krystalle abgeschieden, die mit einem Gemenge von Eisessig und einem halben Volum Ameisensäure gewaschen werden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig erhält man Prismen, die bei 190^0 gelblich werden und bei 194^0 unter völliger Zersetzung schmelzen. Die Lösung dieser Substanz in überschüssiger Soda entfärbt Permanganat momentan.

Dasselbe Product, aber etwas weniger rein, bildet sich bei gleicher Behandlung der α -Isophenylessigsäure; erst nach dreimaligem Umkrystallisiren war der Zersetzungspunkt auf 192^0 gestiegen. Die letzteren zwei Brombestimmungen sind mit so gewonnenem Material von Hrn. Dr. Braren freundlichst ausgeführt.

$C_8H_8O_2Br_4$. Ber. Br 70.17.
Gef. » 69.72, 70.11, 69.90, 70.41, 70.01.

¹⁾ Diese Berichte 30, 636.

In den Mutterlaugen der Darstellung aus α -Säure fand sich noch ein

Zweites Tetrabromid der α -Isophenylelessigsäure, wogegen ein solches bei Anwendung von β -Säure nicht nachgewiesen werden konnte. Der neue Körper schmilzt nach viermaligem Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig, in welchem er viel löslicher ist als das Isomere, bei $176-178^{\circ}$ unter völliger Zersetzung und dürfte sehr wahrscheinlich identisch sein mit dem von Einhorn und Willstätter¹⁾ beschriebenen Tetrabromid der sogenannten *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure vom Zersetzungspunkt $174-175^{\circ}$.

$C_8H_8O_2Br_4$. Ber. Br 70.17.

Gef. » 69.39, 69.69.

γ -Isophenylelessigsäure (γ -Cycloheptatriëncarbonsäure).

Während die β -Isophenylelessigsäure durch kürzeres Kochen mit wässrigem Alkali nur wenig verändert wird, gelingt die Ueberführung in ein flüssiges Isomeres, die γ -Säure, durch 48 Stunden dauerndes Sieden mit alkoholischem Kali, also genau auf demselben Wege, den Einhorn und Willstätter²⁾ zur Umlagerung von zwei *p*-Methylen-dihydrobenzoesäuren in ein drittes flüssiges Isomeres angewandt haben. Die γ -Cycloheptatriëncarbonsäure bleibt ölig auch auf Aussaat von etwas β -Säure hin und liefert mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak ein Amid, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser und hernach noch einmal aus Aether bei $90-91^{\circ}$ schmolz; dieser Schmelzpunkt stieg bei weiterem zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether auf $94-97^{\circ}$. Das Amid der β -Isophenylelessigsäure schmilzt bei 98° . Es war daher noch ein besonderer Versuch nöthig, um zu beweisen, dass die beiden Körper nicht identisch sind. In der That lag der Schmelzpunkt eines Gemenges aus gleichen Theilen der beiden Substanzen bei $84-88^{\circ}$, also 10° unter dem Schmelzpunkt der Componenten; von einer Identität kann daher keine Rede sein.

Dagegen ist die γ -Isophenylelessigsäure (γ -Cycloheptatriëncarbonsäure) sicher identisch mit der flüssigen *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure von Einhorn und Willstätter³⁾, für deren Amid der wohl etwas zu niedere Schmp. 90° angegeben wird.

Die Darstellung der γ -Säure ist genau die von diesen Autoren empfohlene; die Säure bildet, im Vacuum destillirt, ein hellgelbes Oel. Zur Charakterisirung wurde sie in das Amid übergeführt, welches in Aether sehr viel leichter löslich ist, als das β -Säureamid und daraus in

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 125.

²⁾ Diese Berichte 27, 2827.

³⁾ Diese Berichte 27, 2827.

schimmernden Blättchen erhalten wird, während jenes Nadeln bildet. Aus heissem Wasser scheidet sich das γ -Amid erst ölförmig aus; an der Luft färbt es sich nach einiger Zeit gelb; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit hellgelber Farbe.

$C_7H_7.CO.NH_2$. Ber. C 71.12, H 6.67, N 10.37.
Gef. » 71.08, 71.08, » 6.78, 6.89, » 10.64.

386. Richard Möhlau: Ueber aromatische Azomethinverbindungen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 15. August.)

Unter den Schiff'schen Basen nehmen die monomolekularen, gut krystallisirenden Producte der Einwirkung aromatischer Aldehyde auf primäre aromatische Amine insofern eine Sonderstellung ein, als sie in ausgeprägtem Maasse farbigen bezw. Farbstoff-Charakter zeigen.

Diese Eigenschaft verdanken sie der chromophoren Azomethin-Gruppe, $.N:CH.$, deren beide freie Valenzen mit aromatischen Kernen verbunden sind.

Von den Azokörpern lassen sie sich theoretisch durch Ersatz eines Stickstoffatoms der Azogruppe durch das gleichwerthige Methin $.CH:$ ableiten.

$C_6H_5 . N : N . C_6H_5$
Azobenzol
(orange gelb).

$C_6H_5 . CH : N . C_6H_5$
Benzylidenanilin
(hellgelb).

Aber während die Azokörper schon in ihren einfachsten Gliedern eine kräftige Eigenfarbe besitzen und in deren Abkömmlingen ausgezeichnete Farbstoffe sind, erscheinen die entsprechenden Azomethinverbindungen vom Typus des Benzylidenanilins bei weitem farbschwächer und sind deren zur Salzbildung befähigte Derivate, obgleich ausgesprochene Farbstoffe, zu praktischer Verwendung in diesem Sinne nicht geeignet. Einen wesentlichen Hinderungsgrund bildet die leichte Spaltbarkeit in ihre Generatoren, Aldehyd und Amidbase, welche sie unter dem Einfluss von Mineralsäuren, zum Theil schon von Wasser, erfahren.

Auf den Farbstoffcharakter dieser rein aromatischen Azomethinverbindungen hat 1894 zuerst H. Weil¹⁾ aufmerksam gemacht, welcher fand, dass der Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd mit primären aromatischen

¹⁾ Diese Berichte 27, 3317.