

aus dem bereits nahezu völlig reinen Jodmethylat des 9-*p*-Bromphenyl-acridins bestanden.

Die Substanz ist ziemlich löslich in den gebräuchlichen Solventien und schmilzt unter starker Gasentwicklung unscharf bei ungefähr 240°. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

0.0903 g Sbst.: 0.0807 g AgBr + AgJ. Ber. für $C_{20}H_{15}NBrJ$ 0.0803 g.

Als versucht wurde, die Methylierung durch 15 Min. langes Erhitzen mit Dimethylsulfat auf den Siedepunkt des Letzteren zu erreichen, ergab sich ein negatives Resultat: Beim Abkühlen der wässrigen Lösung des vermuthlichen Methylosulfates schieden sich Krystalle von der gleichen Farbe wie das Ausgangsmaterial ab, die bei 236° (uncorr.) schmolzen. Ueberdies gab eine Halogenbestimmung nach Carius das folgende Resultat:

0.0910 g Sbst.: 0.0523 g AgBr.

$C_{19}H_{12}NBr$. Ber. Br 23.9. Gef. Br 23.8.

Beim Lösen des 9-*p*-Bromphenyl-acridins in Dimethylsulfat wurde das Auftreten einer äusserst lebhaften Fluorescenz beobachtet.

East Ham Technical College, London E.

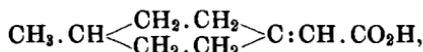
378. W. Marckwald und R. Meth:

Ueber die 1-Methyl-cyclohexyliden-4-essigsäure.

[Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität zu Berlin.]

(Eingegangen am 2. Juli 1906.)

Unsere früheren Mittheilungen¹⁾ über die 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure,



haben wir noch eine Beobachtung hinzuzufügen, welche jeden etwa noch bestehenden Zweifel an der Richtigkeit der von uns angenommenen Constitution beseitigt.

Bekanntlich spalten die Bromadditionsproducte α , β -ungesättigter Säuren beim Kochen mit Sodalösung Kohlensäure und Bromwasserstoff unter Bildung bromirter Kohlenwasserstoffe im Sinne des folgenden Schemas ab:



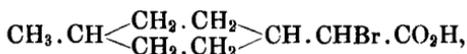
Zimmtsäure liefert, wie wir fanden, wenn man ihre Auflösung in überschüssiger Sodalösung mit Bromwasser versetzt, schon in der

¹⁾ Diese Berichte 39, 1171 und 2035 [1906].

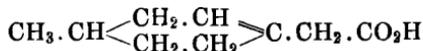
Kälte reichlich ω -Bromstyrol. Ganz analog geht nun die 1-Methylcyclohexylden-4-essigsäure, wenn man sie mit der Säure in der äquimolekularen Menge Natriumcarbonat in Wasser löst und die berechnete Menge Bromwasser hinzufügt, in der Kälte in den gebromten Kohlenwasserstoff $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{C} : \text{CHBr}$ über.

Diese Verbindung ist schon vor uns auf ähnlichem Wege von Hrn. O. Wallach¹⁾ dargestellt worden, dessen Publication sich im Druck befindet. Wir verzichten deshalb auf ihre Beschreibung. Ihre Constitution haben wir dadurch bewiesen, dass wir sie durch 3-stündiges Erhitzen mit Wasser auf 140—150° in den von Wallach²⁾ beschriebenen Hexahydro-*p*-tolylaldehyd umwandelten, welchen wir durch das charakteristische Semicarbazon identificirten.

Die vorstehend geschilderten Reactionen sind mit der von Perkin und Pope³⁾ für unsere Säure angenommenen Constitution, welche die Doppelbindung in den Hexamethylenring verlegt, gänzlich unvereinbar. Dagegen halten wir es für überaus wahrscheinlich, dass die von diesen Autoren aus ihrer α -Brom-1-methylcyclohexan-4-essigsäure,



durch Erhitzen mit Diäthylanilin erhaltene Säure vom Schmp. 88° die durch die Formel



gekennzeichnete Constitution besitzt. Rupe, Ronus und Lotz⁴⁾ haben nämlich gezeigt, dass bei der Einwirkung von tertiären Basen auf α -Bromfettsäuren ein Gemisch der α , β - und β , γ -ungesättigten Säuren entsteht. Da nun unsere Säure in allen organischen Lösungsmitteln äusserst löslich ist, so ist sie Perkin und Pope vermuthlich entgangen, und sie haben nur die höher schmelzende, isomere Säure in ihrem Reactionsproduct aufgefunden. Diese Frage durch eine experimentelle Untersuchung aufzuklären, liegt für uns kein Anlass mehr vor.

¹⁾ Privatmittheilung.

²⁾ Nachrichten der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathem.-physikal. Klasse 1906, Heft 1, 1.

³⁾ Proceed. Chem. Soc. 22, 107 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte 35, 4265 [1902]. Hr. H. Rupe hatte die Liebenswürdigkeit, uns auf diese von uns früher übersehene Untersuchung aufmerksam zu machen.