

aus. Wird aus kochendem Wasser in schwach gelblichen Nadeln erhalten. Zersetzt sich stürmisch bei 259°.

0.1945 g Sbst.: 0.3857 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — 0.1983 g Sbst.: 9.1 ccm N (19°, 761 mm).

C₁₂H₁₁O₆N. Ber. C 54.32, H 4.18, N 5.29.

Gef. » 54.08, » 4.09, » 5.28.

Trimethylen-*trans*-1.2.3-tricarbonsäure.

Die Oxydation der Aminosäure mit Kaliumpermanganat wurde in sodaalkalischer Lösung begonnen, dann in schwach schwefelsaurer Lösung fortgesetzt, bis schliesslich auch auf dem Wasserbade kein Farbumschlag mehr eintrat. Die mit Bisulfit entfärbte, vom Mangansuperoxyd abfiltrirte und stark eingeeengte Lösung wurde hierauf angesäuert und vielfach ausgeäthert. Beim Abdampfen des Aethers hinterblieben drusige Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 218—219° schmolzen, ein Schmelzpunkt, der sich auf Zumischen reiner Trimethylentricarbonsäure (Schmp. 220°)¹⁾ nicht änderte. Die Identität ist dadurch erwiesen.

0.1196 g Sbst.: 0.1801 g CO₂, 0.0382 g H₂O.

C₆H₆O₆. Ber. C 41.38, H 3.45.

Gef. » 41.07, » 3.58.

586. Eduard Buchner und Leon Feldmann: Diazoessigester und Toluol²⁾.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 12. October 1903; vorgetragen in der Sitzung vom
9. Februar von Hrn. E. Buchner.)

Durch Kochen von Diazoessigester und Toluol haben Th. Curtius und E. Buchner³⁾ einen stickstofffreien, öligen Ester erhalten, der als isomer mit Tolylessigester erkannt, aber seiner ungünstigen Eigenschaften halber nicht näher untersucht wurde. Später konnten dann Buchner und W. Kurtz⁴⁾ aus dem Einwirkungsproduct, dem sogenannten Pseudotolylessigester, zwar ein krystallinisches Natriumsalz und ein festes Tribromproduct darstellen, die sich aber beide weder umkrystallisiren, noch in krystallisirte Derivate überführen liessen — ein

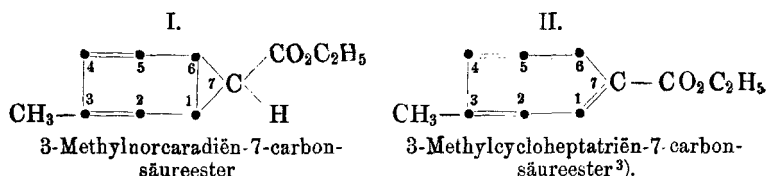
¹⁾ Buchner u. Witter, Ann. d. Chem. 284, 220 [1895].

²⁾ Vergl. die Inaugural-Dissertation von L. Feldmann, Berlin 1903.

³⁾ Diese Berichte 18, 2378 [1885].

⁴⁾ Diese Berichte 29, 106 [1896]; vergl. ferner F. Lingg, Inaugural-Dissertation, Tübingen 1898, 14.

Beweis, dass keine einheitlichen Körper vorlagen. Nunmehr ist es auf folgendem Wege gelungen, zwei krystallisierte, isomere Amide mit ziemlich guter Ausbeute zu isolieren. Verläuft die Reaction analog, wie beim Benzol, so war zunächst die Bildung eines Körpers zu erwarten, der sich von einem bicyclischen System ableitet, bestehend aus einem Sechs- und einem Drei-Ring, denen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam sind, also eines Methyl-norcaradiëncarbonsäureesters¹⁾ (siehe Formel I). Das bicyclische System des Reactionsproductes aus Diazoverbindung und Benzol lagert sich schon bei 150° vollständig unter Sprengung der Brückenbindung in ein Siebenringderivat um. Da das Product aus Toluol durch 8-stündiges Erhitzen mit Diazoessigester auf 118° dargestellt wird, war theilweise Ueberführung des bicyclischen Systems in einen Methyl-cycloheptatriëncarbonester²⁾ (siehe Formel II) zu vermuthen:



Beim Vergleich dieser beiden Formeln ergibt sich, dass das Kohlenstoffatom 7, welches die Carboxäthylgruppe trägt, innerhalb der Ringsysteme in einem Fall (I) secundär, im anderen tertiär gebunden ist. Solche Ester mussten sich beim Schütteln mit wässrigem Ammoniak verschieden verhalten, indem nach den Beobachtungen von Emil Fischer und A. Dilthey⁴⁾ bei der Amidbildung der Wasserstoff an dem der Carboxäthylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom eine Rolle spielt und Ester, deren Carboxäthylgruppe an einem tertiären Kohlenstoffatom befestigt ist, nur schwierig angegriffen werden. Z. B. geht Benzoësäureester schwer, Phenylessigester leicht in Amid über. Von dieser Erfahrung ausgehend, haben wir das ölige Einwirkungsproduct zwei Tage lang mit wässrigem Ammoniak geschüttelt. Die ammoniakalische Lösung, von dem unangegriffenen Oel abge-

¹⁾ Bezüglich der Nomenclatur vergl. diese Berichte 33, 3454 [1900].

²⁾ Für die Stellung der Methylgruppe wird unten der Beweis geführt.

³⁾ Die Numerirung entspricht dem Vorschlage Baeyer's, diese Berichte 33, 3774 [1900]. Die Kohlenstoffatome des ursprünglichen Benzolringes sind durch dicke Punkte angedeutet. Von den Doppelbindungen befindet sich eine sicher in der Lage Δ^7 oder Δ^6 , denn das Kohlenstoffatom 7 ist im Ringe tertiär gebunden; die Stellung der beiden anderen Doppelbindungen ist nicht bestimmt.

⁴⁾ Diese Berichte 35, 844, 856 [1902].

gossen, lässt beim Verjagen der Base durch Evacuiren an der Saugpumpe ein farbloses, blättrig-krystallisirtes Amid fallen (etwa 18 pCt. des ursprünglichen Esters), welches nach Zusammensetzung und Eigenschaften unzweifelhaft das Methylnorcaradiëncarbonsäureamid vorstellt. Der Körper (Schmp. 131°) giebt mit concentrirter Schwefelsäure starke Rothfärbung, ähnlich dem Norcaradiëncarbonsäureamid¹⁾, und ist durch seine Unbeständigkeit ausgezeichnet; schon an der Luft färbt er sich allmählich gelb; beim Verseifen durch Erhitzen mit Schwefelsäure gelingt es nur bei äusserster Vorsicht, zu der zugehörigen öligen Säure zu gelangen, sonst werden neben einem amorphen, kaum einheitlichen Product unter Aufspaltung des Dreiringes directe Benzolabkömmlinge erhalten (siehe unten). Der von Ammoniak nicht angegriffene ölige Ester giebt mit concentrirter Schwefelsäure nur Gelbfärbung, verändert sich nicht an der Luft und liefert beim Verseifen ein öliges Säuregemenge, aus welchem durch partielles Ansäuern der Lösung in Soda 20 – 30 pCt. einer gut krystallisirenden Säure vom Schmp. 107° von der erwarteten Zusammensetzung $C_9H_{10}O_2$ erhalten wurden; die Verbindung giebt ein eigenes Amid (Schmp. 99°), löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit an Pikrinsäure erinnernder, hellgelber Färbung und wird von Permanganat in Sodalösung augenblicklich oxydirt. Es dürfte demnach eine Methylcycloheptatriëncarbonsäure, entstanden aus dem ursprünglich bicyclischen Einwirkungsproduct durch Aufspaltung des Sechsringes, vorliegen.

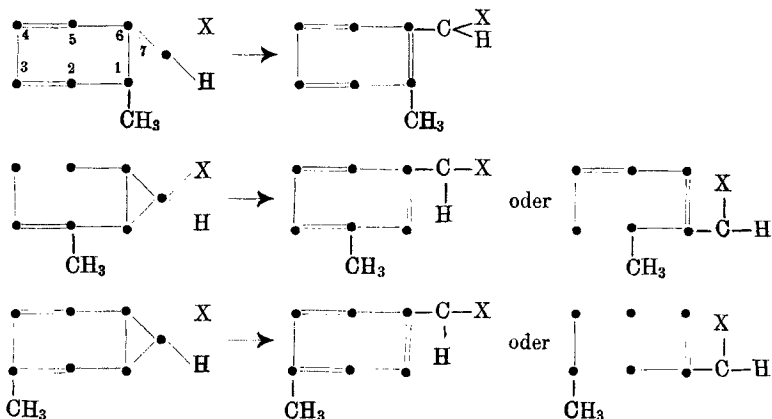
Ueber die Stellung der Methylgruppe des Toluols gegenüber der Carboxylgruppe giebt der Uebergang des Reactionsproductes in bekannte Benzolderivate Aufschluss. Analog wie Norcaradiëncarbonsäure schon beim Eintragen ihres Amids in concentrirte Schwefelsäure theilweise in Phenylessigsäure übergeht²⁾, liefert Methylnorcaradiëncarbonsäureamid, mit 30-procentiger Schwefelsäure gekocht, die isomere, Permanganat-beständige *p*-Tolylessigsäure, die durch den Schmelzpunkt und den Schmelzpunkt ihres Amids, sowie die Oxydation zu Terephthalsäure (Schmp. des zugehörigen Esters) identificirt werden konnte. Ausserdem liessen sich aus dem Einwirkungsproduct durch Kochen mit Schwefelsäure noch geringe Mengen einer zweiten isomeren, gesättigten Säure (Schmp. 57 – 58°, Schmp. des Amids 144°) isoliren, die wir für durch etwas *p*-Tolylessigsäure verunreinigte *m*-Tolylessigsäure (Schmp. 61°, Schmp. des Amids 141°) halten.

Es seien nun die Formeln der drei stellungsisomeren Methylnorcaradiëncarbonsäuren, wie sie durch Einwirkung von Diazoessigester

¹⁾ Diese Berichte 30, 634 [1897]; 34, 991 [1901].

²⁾ Diese Berichte 34, 985 [1901].

auf Toluol theoretisch entstehen können, und daneben die beim Uebergang in Benzolderivate durch Aufspaltung des Dreiringes entstehenden Verbindungen schematisch zusammengestellt¹⁾:



Aus 1-Methylnorcaradiäncarbonsäure kann nach diesen Formelbildern, falls bei einer Umlagerung der Dreiring unter Bildung eines Permanganat-beständigen Benzolderivates aufgespalten wird, nur die Bindung 1.7 gesprengt werden, was zu *o*-Tolylessigsäure führt. Eine Sprengung der Bindung 6.7 könnte niemals einen Benzolring entstehen lassen, da das Kohlenstoffatom zwei Substituenten tragen würde. Aus 2-Methylnorcaradiäncarbonsäure sind bei der entsprechenden Umlagerung unter Zerstörung des Dreiringes zwei Benzolabkömmlinge zu erwarten, nämlich *m*- oder *o*-Tolylessigsäure, je nachdem die Bindung 1.7 oder 6.7 aufgespalten wird. Aus 3-Methylnorcaradiäncarbonsäure können ganz analog ebenfalls zwei Benzolderivate hervorgehen und zwar *p*- und *m*-Tolylessigsäure.

Vergleichen wir mit diesen theoretischen Betrachtungen das Resultat der Untersuchung, so ergibt sich, dass nur 3-Methylnorcaradiäncarbonsäure vorliegen kann. Ein Anhaltspunkt, dass ausser diesem Körper bei der Einwirkung von Diazoessigestern noch ein Stellungsisomeres gebildet wird, liegt nicht vor, obwohl neben *p*-Tolylessigsäure auch die Gegenwart der *m*-Säure wahrscheinlich gemacht werden konnte; denn *m*-Tolylessigsäure kann, wie oben gezeigt, neben *p*-Tolylessigsäure aus 3-Methylnorcaradiäncarbonsäure entstehen. Die Methylgruppe des Toluols dirigiert demnach, ähnlich wie bei der Entstehung von Substitutionsproducten, den eintretenden Rest der Diazo-Verbindung auch hier, wo es sich um eine Addition handelt, so, dass das Kohlenstoffatom in *p*-Stellung in die Reaction hineingezogen wird.

¹⁾ Die Carboxylgruppe sei durch X bezeichnet.

Diese Wahrnehmung lässt es möglich erscheinen, dass die Substitutionsreactionen der Benzolderivate im ersten Augenblick auf Additionen unter Bildung von Dihydrobenzolabkömmlingen hinauslaufen, denen dann in einer zweiten Phase Wiederabspaltung zweier Atome oder Atomgruppen, z. B. von Halogenwasserstoff, von Wasser u. s. w., folgt, unter Regenerierung der Doppelbindung resp. des Benzolringes¹⁾.

Beim Durchleiten des Einwirkungsproductes von Diazoessigester auf Toluol durch ein glühendes Rohr haben Buchner und W. Kurtz²⁾ mit 10 pCt. Ausbeute *p*-Xylol erhalten. Diese Reaction ist nun leicht verständlich; es wird in der 3-Methylnorcaradiëncarbonsäure einfach Kohlendioxyd abgespalten, und die Bindung 1.7 gesprengt. Einen sicheren Schluss auf die Constitution des Einwirkungsproductes konnte man aber aus diesem Verhalten nicht ziehen; bei den hohen Reactionstemperaturen hätte nach Abspaltung der Carboxylgruppe und nach intermediärer Bildung eines Siebenringes sich unter Aufrichtung eines beliebigen Kohlenstoffatoms immer *p*-Dimethylbenzol als das symmetrischeste bilden können.

Darstellung des rohen 3-Methyl-norcaradiën-carbonsäure-äthylesters.

400 g über Natrium destillirtes Toluol werden mit 50 g Diazoessigsäureäthylester am Rückflusskühler gekocht, wobei das Ende des Kühlers mittels eines luftdicht eingesetzten, doppelt gebogenen Glasrohres 12 cm tief in Quecksilber eintaucht; der Siedepunkt des Gemenges wird dadurch auf 118° erhöht; der Stickstoff entweicht ziemlich langsam, man kann aber wenigstens, im Gegensatz zur Einwirkung der Diazoverbindung auf Benzol, die lästigen Einschmelzröhren entbehren. Nach 8-stündigem Kochen wird das überschüssige Toluol im Vacuum abdestillirt; es ist von noch nicht zersetzter Diazoverbindung gelb gefärbt und kann von neuem für die Reaction verwendet werden. Aus dem Rückstand scheiden sich nach einigen Tagen farblose Krystalle vom Schmp. 99° aus (etwa 1 g), die durch die Analyse und Mischprobe als

Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureäthylester

identificirt werden konnten, eine Substanz, die nach Buchner und C. von der Heide³⁾ bei der Zersetzung von Diazoessigester unter Umständen entsteht.

¹⁾ Eine ähnliche Annahme hat kürzlich H. Wieland (Ann. d. Chem. 328, 219 [1903]) bezüglich der Nitrirung von solchen Benzolderivaten ausgesprochen, die sich aus der aromatischen in die chinoid Form umlagern können.

²⁾ Diese Berichte 29, 107 [1896].

³⁾ Diese Berichte 34, 345 [1901].

0.2330 g Sbst.: 0.4286 g CO₂, 0.1375 g H₂O. — 0.1943 g Sbst.: 17.1 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₂H₁₈O₆N₂. Ber. C 50.30, H 6.35, N 9.81.

Gef. » 50.16, » 6.56, » 10.09.

Nachdem von den Krystallen abgesaugt ist, wird mit Wasserdampf übergetrieben, wobei die letzten Reste von Pyrazolintricarbonsäureester und von symmetrischem Azinbernsteinsäureester¹⁾ zurückbleiben. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung getrocknet, das Lösungsmittel verjagt. Beim Fractioniren des Rückstandes ging die Hauptmenge (durchschnittlich 25 g) bei 122—126° (15 mm Quecksilberdruck) als kaum gelblich gefärbtes Oel von starkem, nicht unangenehmem Geruch und der erwarteten Zusammensetzung über.

0.2489 g Sbst.: 0.6772 g CO₂, 0.1752 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.09, H 7.93.

Gef. » 74.20, » 7.89.

Der Ester giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv hellrothe Färbung, die nach etwa 20 Minuten schmutzig grau wird. Das vorliegende Product ist ein Gemenge von Isomeren, wie sich aus dem Verhalten gegenüber Ammoniak ergibt.

3-Methyl-norcaradien-carbonsäureamid, CH₃.C₇H₆.CO.NH₂.

Lässt man den fractionirten Ester, auch wenn er bei einem Druck von nur 2—4 mm destillirt worden war, wobei der Siedepunkt schon bei 77—84° liegt, mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak mehrere Wochen stehen, so gelingt es, im Gegensatz zum Product aus Diazoverbindung und Benzol, kaum zu einem krystallisirten Amid zu gelangen. Schüttelt man dagegen den Ester mit der 12-fachen Menge bei 0° gesättigtem Ammoniakwasser nur zwei Tage lang in der Maschine, so bleibt ein unangegriffenes Oel zurück, während die abge-gossene, wässrige Lösung beim Verdunsten des Ammoniaks an der Saugpumpe mit einer Ausbeute von 18 pCt. des ursprünglichen Esters farblose Blättchen des 3-Methylnorcaradiencarbonsäureamides ausfallen lässt. Wird aus Aether, in welchem es sehr löslich ist, und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Schmp. 131°. Färbt sich an der Luft allmählich gelb. Reducirt in Sodalösung Permanganat augenblicklich. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure starke Rothfärbung.

0.1654 g Sbst.: 0.4395 g CO₂, 0.1112 g H₂O. — 0.2519 g Sbst.: 21.4 ccm N (24°, 759 mm).

C₉H₁₁ON. Ber. C 72.41, H 7.44, N 9.39.

Gef. » 72.43, » 7.53, » 9.50.

¹⁾ Curtius und Jay, Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 55 [1889]

Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel: Phenol.

$C_9H_{11}ON$. Ber. Mol.-Gew. 149.

0.3911 g Sbst.: 9.99 g Phenol; 1.94° Erniedrigung, gef. Mol.-Gew. 149.

0.4012 » » 11.46 » » ; 1.80° » » » 144.

Wird das reine Amid durch Kochen mit 20-procentiger Schwefelsäure verseift und zugleich unter vermindertem Luftdruck Wasserdampf eingeleitet, sodass die entstandene Säure dem condensirenden Einfluss des Verseifungsmittels augenblicklich entzogen und bei niedriger Temperatur übergetrieben wird, so entzieht Aether dem Destillat ein farbloses Oel, welches offenbar die 3-Methylnorcaradiëncarbonsäure repräsentirt. Entfärbt in Soda gelöst grosse Mengen von Permanganat augenblicklich; giebt mit concentrirter Schwefelsäure starke, gelbrothe Färbung, die bald in braun und schmutziggrün übergeht.

Kocht man dagegen 3-Methylnorcaradiëncarbonsäureamid bei gewöhnlichem Druck mit 30-procentiger Schwefelsäure und leitet Wasserdampf ein, so scheidet sich bald eine amorphe, sodalösliche, nicht flüchtige Substanz aus, während eine kleine Menge einer krystallisirenden Säure mit den Wasserdämpfen übergeht. Die Untersuchung des amorphen Körpers hat trotz mannigfacher Versuche¹⁾ bis jetzt zu keinem Resultat geführt; es scheint ein Gemenge vorzuliegen. Die Säure im Destillat ist aber erkannt worden als

p-Tolylessigsäure.

Verändert in Sodalösung auch die erste Spur Permanganat nicht. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure nur mit spurenhafte gelblicher Färbung. Schmp. 91°, während in der Literatur als Schmelzpunkt der Tolylessigsäure 91°²⁾ und 94°³⁾ angegeben ist.

0.1442 g Sbst.: 0.3797 g CO₂, 0.0882 g H₂O.

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 72.00, H 6.72.

Gef. » 71.80, » 6.85.

Titration. 0.1426 g Sbst.: ber. 9.5, gef. 9.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Zur weiteren Identificirung wurde mittels Phosphorpentachlorid und Ammoniak das Amid dargestellt, welches, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 184°, dem für *p*-Tolylessigsäureamid angegebenen Schmelzpunkt⁴⁾, schmolz.

¹⁾ s. die citirte Dissertation.

²⁾ Radziszewski und Wispek, diese Berichte 18, 1281 [1888].

³⁾ H. Strassmann, diese Berichte 22, 1230, [1889].

⁴⁾ Radziszewski u. Wispek, a. a. O.

0.1240 g Stbst.: 10.5 ccm N (22°, 758 mm).

$C_9H_{11}ON$. Ber. N 9.39. Gef. 9.64.

Die vorliegende Säure wurde ferner der Oxydation mittels Permanganat unterworfen, welche zu Terephthalsäure führte, was durch Darstellung des Methylesters vom Schmp. 140° bewiesen werden konnte.

3-Methyl-cycloheptatriën-carbonsäure, $CH_3 \cdot C_7H_6 \cdot CO_2H$. Wird das bei der Darstellung des Methylnorcaradiëncarbonsäureamids (s. o.) durch zweitägiges Schütteln des rohen Einwirkungsproductes mit Ammoniakwasser unangegriffen zurückbleibende Oel durch Kochen mit 30-procentiger Schwefelsäure verseift, so erhält man ein öliges Säuregemenge, aus welchem sich auch nach langem Stehen nur geringe Mengen fester Substanz ausscheiden. Löst man das Gemenge aber in Soda und fällt successive unter jedesmaliger Abkühlung auf 0° je $\frac{1}{10}$ der Gesamtsäure durch Schwefelsäure aus, so erstarren die ersten zwei bis drei Fällungen vollständig. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus kochendem in flachen Nadeln. Schmp. 107—108°. Wird in Sodalösung von Permanganat augenblicklich oxydirt; löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe. Versuche, Brom und Bromwasserstoff anzulagern, haben bisher zu keinem krystallisirten Derivat geführt. Eine der 3 Doppelbindungen befindet sich sicher in der Lage Δ^7 oder Δ^6 , da auf der tertiären Natur des Kohlenstoffatoms 7 die Trennung von Methylnorcaradiëncarbonsäure beruht.

0.1561 g Stbst.: 0.4113 g CO_2 , 0.0947 g H_2O . — 0.1432 g Stbst.: 0.3775 g CO_2 , 0.0878 g H_2O .

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 71.95, H 6.72.
Gef. » 71.85, 71.89, » 6.80, 6.87.

Titration. 0.1358 g Stbst. Ber. 9.04. Gef. 9.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.
0.1547 » • » 10.3. » 10.3 • »

Silbersalz. Farblos. Schwer löslich. Giebt beim Erhitzen wieder etwas von der ursprünglichen Säure, Schmp. 107°, zurück.

0.1089 g Stbst.: 0.0458 g Ag. — 0.1523 g Stbst.: 0.0641 g Ag.

$C_9H_9O_2Ag$. Ber. Ag 41.99. Gef. Ag 42.05, 42.08.

3-Methyl-cycloheptatriëncarbonsäure-amid. Aus der Säure durch Phosphorpentachlorid und Ammoniak erhalten. Scheidet sich aus heissem Wasser zunächst in Oeltröpfchen aus, die sich hernach in lange, farblose Nadeln verwandeln. Schmp. 99°. Reducirt in sodaalkalischer Lösung augenblicklich viel Permanganat. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

0.1510 g Sbst.: 0.4006 g CO₂, 0.1022 g H₂O. — 0.1449 g Sbst.: 12 ccm N (20°, 765 mm).

C₉H₁₁ON. Ber. C 72.41, H 7.44, N 9.39.
Gef. » 72.35, » 7.58, » 9.60.

Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel: 8.983 g Phenol.

0.4236 g Sbst.: Erniedrigung 2.45°. Ber. 149. Gef. 142.

0.7521 » » » 4.24°. » 149. » 146.

Methylcycloheptatriëncarbonsäure scheidet sich in geringer Menge auch aus der öligen Säure aus, welche durch directes Verseifen des nur fractionirten rohen Einwirkungsproductes der Diazoverbindung auf Toluol mittels 30-procentiger Schwefelsäure erhalten werden kann. Weitaus die Hauptmenge bleibt aber ölig; wir konnten daraus mit einer Ausbeute von 25 pCt. ein weiteres Amid von der Zusammensetzung C₉H₁₁ON darstellen, das gegen Permanganat beständig war, unscharf bei 154—162° schmolz und bei der abermaligen Verseifung eine feste, gesättigte Säure von der Zusammensetzung C₉H₁₀O₂ und dem Schmp. 57—58° lieferte¹⁾. Amid wie Säure sind nicht einheitlicher Natur; es liess sich mit ziemlicher Sicherheit nachweisen, dass Gemenge von *m*- und *p*-Tolylessigsäure bzw. ihren Amiden vorlagen. Einerseits wurde das fragliche Amid aus der Lösung in verdünntem Alkohol in fünf Fractionen abgeschieden; die Erste schmolz bei 162—168°, die Letzte bei 143—144° (Schmelzpunkt des *p*-Tolylessigsäureamids 184°, der *m*-Verbindung 141)°. Andererseits wurde die Säure, vom Schmp. 57—58° wieder in das Amid zurückverwandelt und dieses aus verdünntem Alkohol in 6 Fractionen krystallisirt. Die Erste schmolz unscharf von 175—179°, die Sechste von 144—145°. Aus dieser letzten Fraction wurde abermals die Säure in Freiheit gesetzt, welche nunmehr den Schmp. 54—55° zeigte, während reine *m*-Tolylessigsäure bei 61° schmilzt.

¹⁾ Nähere Angaben s. in der citirten Dissertation.