

135°, verseift wird, welche durch Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit viel Essigester und vorsichtiges Verdunsten des Lösungsmittels leicht isolirt werden kann.

Beim Kochen mit mässig concentrirten Mineralsäuren entsteht durch Ketonspaltung des Acetontricarbonsäureesters Aceton, welches ich ebenso isolirte, wie v. Pechmann¹⁾ es bei der Spaltung des Acetondicarbonsäureesters angibt. Zur Identificirung führte ich das Keton in Dibenzalaceton, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 112°, über.

Ueberführung in Phloroglucintricarbonsäureester.

Molekulare Mengen von Acetontricarbonsäureester und Malonester versetzte ich in absolut ätherischer Lösung mit alkoholfréiem Natriumäthylat (3 Mol.); nach kurzem Erwärmen im Wasserbad destillirte ich den Aether ab und liess dann die Temperatur bis 145° steigen. Die feste Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen und aus der filtrirten Lösung durch Einleiten von Kohlensäure der Phloroglucintricarbonsäureester ausgefällt in einer Ausbeute, welche die Hälfte der Theorie ein wenig überstieg und deren Betrag die Entstehung aus dem angewandten Malonsäureester allein völlig ausschloss. Nach dem Umkristallisiren aus Alkohol bildete das Phloroglucinderivat hellgelbe Prismen vom Schmp. 105—106° und zeigte die von A. v. Baeyer (l. c.) angegebenen Eigenschaften.

192. V. Hanzlik und Al. Bianchi: Ueber einige Derivate des *p*-Toluylaldehydes.

(Eingegangen am 28. April.)

Von den Derivaten des *p*-Toluylaldehydes sind im Vergleiche zu jenen des Benzaldehydes, bis heute noch wenige bekannt²⁾, obschon dieser bereits von Cannizzaro³⁾, Grimaux und Lauth⁴⁾ dargestellt worden ist, und heute so viele Methoden zu seiner Darstellung dienen, wie z. B. jene von Bornemann und die besonders einfache und sinnreiche von Gattermann. Im Besitze einer grösseren Menge dieses Aldehydes, haben wir uns vorgenommen, an ihm alle, bis jetzt bekannten, Aldehydcondensationen zu realisiren, beginnend mit den einfachsten.

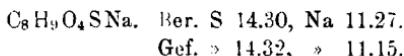
¹⁾ Ann. d. Chem. 261, 164.

²⁾ Stierlin, diese Berichte 22, 380; Kröber, diese Berichte 23, 1033; v. Miller und Rohde, diese Berichte 23, 1897; Wörner, diese Berichte 29, 152; Fiquet, Ann. chim. phys. [6] 29, 429; Rügheimer, Ann. d. Chem. 280, 36; Bouveault, Compt. rend. 122, 999.

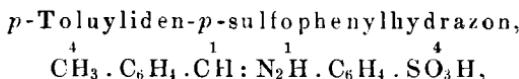
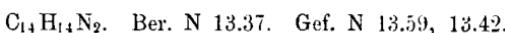
³⁾ Ann. d. Chem. 124, 254.

⁴⁾ Bl. 7, 233.

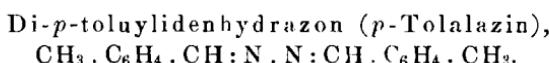
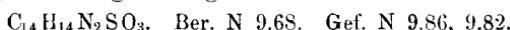
Zu den bereits bekannten Eigenschaften des *p*-Toluylaldehydes wollen wir noch das spec. Gewicht bei $12^{\circ} = 1.072$ und den Brechungscoefficienten für Natriumlicht bei $14^{\circ} = 1.5484$ hinzufügen. Die Natriumbisulfit-Lösung bildet weisse, glänzende Schuppen, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether.



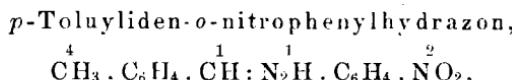
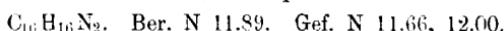
p-Toluylidenphenylhydrazone, $\overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{1}{\text{CH}} : \overset{1}{\text{N}_2\text{H}} \cdot \overset{1}{\text{C}_6\text{H}_5}$, erhalten durch Condensation äquimolekularer Mengen des Aldehydes und Phenylhydrazins in alkoholischer Lösung, bildet kleine, hellgelbe Krystallchen, löslich in den üblichen organischen Solventien; Schmelzpunkt 108° .



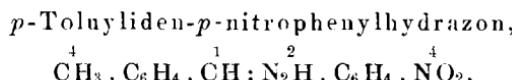
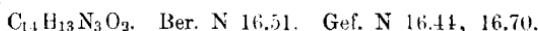
bildet kleine, schwach gelblich gefärbte Prismen vom Schmp. $270—271^{\circ}$.



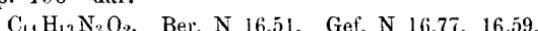
Dieser schon von Bouveault¹⁾ aus Di-*p*-tolylglyoxylsäurehydrazone erhaltene Körper fällt beim Condensiren des Aldehydes mit Hydrazin in wässriger Lösung als feines, weisses Pulver aus, welches beim Umkristallisiren aus Alkohol in citronengelben, rhombischen, fein gestreiften Pyramiden anschiesst; Schmp. $154—155^{\circ}$.



bildet aus verdünntem Alkohol kleine, wohl ausgebildete, rothe Nadeln, vom Schmp. 181° .



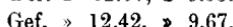
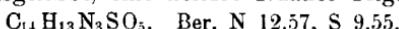
kristallisiert in kleinen, derben, dunkelrothen Nadeln, die eine grüne Fluorescenz zeigen; fein zerrieben, stellt es ein orangefarbenes Pulver, vom Schmp. 196° dar.



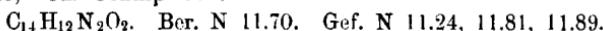
¹⁾ Compt. rend. 122.

p-Toluylidene-*o*-nitro-*p*-sulfophenylhydrazone,
 $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{CH}} : \overset{1}{\text{N}_2\text{H}} \cdot \overset{2}{\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)} \cdot \overset{4}{\text{SO}_3\text{H}}$,

erhalten durch Eindampfen einer verdünnten alkoholischen Lösung beider Componenten, ist im Gegensatz zu den obigen beiden Hydrazonen leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, Aether löslich und ein schöner orangefarbener Farbstoff, welcher Wolle in 3-prozentiger Lösung orange anfärbt, während er auf Seide schwächer zieht; sonderbar ist, dass dasselbe Hydrazon des Benzaldehydes, unter denselben Bedingungen ausgefärbt, eine hellere Nüance zeigt. Schmp. 195°.



p-Toluylidene-*m*-nitranilin, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{CH}} : \overset{1}{\text{N}} \cdot \overset{3}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{3}{\text{NO}_2}$, bildet nach dreifachem Umkristallisieren bräunlich gelbe Krystallconglomerate, vom Schmp. 79°.



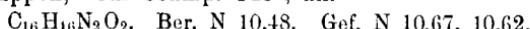
p-Toluylidene-*p*-nitranilin, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{CH}} : \overset{1}{\text{N}} \cdot \overset{4}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{4}{\text{NO}_2}$.

p-Nitranilin wird mit der doppelten der theoretischen Menge *p*-Toluylaldehyd auf 120° während einiger Zeit erhitzt, die erkaltete Masse mit Aether ausgezogen und das zurückbleibende Product aus Aceton umkristallisiert; lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 135°, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, Ligroin.



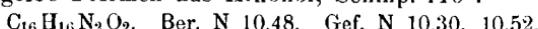
p-Toluylidene-*m*-nitro-*m*-xylidin,
 $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{CH}} : \overset{1}{\text{N}} \cdot \overset{3}{\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2}$,

bildet sich leicht durch Condensation beider Componenten in absolut-alkoholischer Lösung und schiesst in glänzenden, gelben, monoklinen Krystalschuppen, vom Schmp. 145°, an.



p-Toluylidene-*m*-nitro-*p*-xylidin,
 $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{CH}} : \overset{1}{\text{N}} \cdot \overset{2.5}{\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2}$,

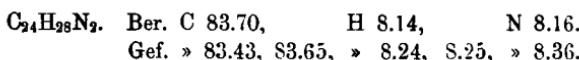
kleine, hellgelbe Prismen aus Alkohol, Schmp. 110°.



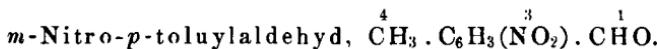
p-Methyl-malachitgrünleukobase,
 $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}[\text{CH}_3]_2)_2$.

Durch Condensation von *p*-Toluylaldehyd mit überschüssigem Dimethylanilin in Gegenwart von wasserfreiem ZnCl_2 bei Wasserbadtemperatur, Abblasen des überschüssigen Amins, Waschen der Rohbase mit Wasser und Umkristallisiren aus Alkohol erhält man diese Verbindung

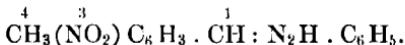
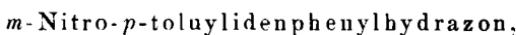
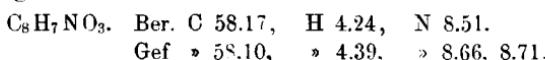
in winzigen Krystallnadeln vom Schmp. 93 — 94°; leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien.



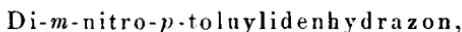
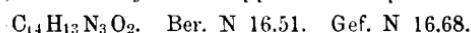
Die Oxydation der Leukobase zum Farbstoff gelingt leicht mit Chloranil in alkoholischer Lösung oder mit PbO_2 in schwach essigsaurer Lösung; nach dem Ausfällen des Bleies mit Glaubersalz scheidet man mit Ammoniakflüssigkeit die farblose Farbstoffbase ab und führt sie in's Oxalat über, welches in kleinen, kupferglänzenden Kryställchen anschiesst. Nüance und Farbkraft sind dieselben wie bei gewöhnlichem Malachitgrün.



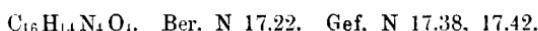
Man löst 11 g KNO_3 (oder 10 g gewöhnl. 63-proc. Salpetersäure) in 60 g concentrirter Schwefelsäure und lässt in dieses Nitrirungsgemisch bei 0° 12 g *p*-Toluylaldehyd einfließen, giesst auf Eis, wobei der nitrierte Aldehyd weiss und bereits analysenrein ausfällt; durch Umkristallisiren aus Aether schiesst er in centimeterlangen Nadeln vom Schmp. 43 — 44° an, welche in Aether, Alkohol, Benzol und dergl. sich reichlich lösen. Da einerseits die CHO-Gruppe nach *m*-, die CH_3 -Gruppe andererseits nach *o*- dirigiren, so war anzunehmen, dass eine Nitrirung nach *m*- stattfand, was sich auch als vollkommen richtig erwies: alle Krystallfractionen zeigten dasselbe Aussehen und denselben Schmelzpunkt; mit Aceton in sodaalkalischer Lösung nach v. Baeyer und Drewson condensirt, gaben sie mit Alkali keine Indigofärbung.



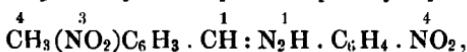
Orangefarbene, kleine Krystalschuppen. Schmp. 112°.



dargestellt durch Condensation seiner Componenten und nachheriges Waschen mit Alkohol und Aether, bildet ein lichtgelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 184—185°; schwer löslich in den meisten organischen Solventien.



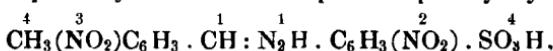
m-Nitro-p-tolyliden-p-nitrophenylhydrazon,



stellt ein braunrothes krystallinisches Pulver dar vom Schmp. 223—224°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. N 18.71. Gef. N 18.73, 18.86.

m-Nitro-p-tolyliden-o-nitro-p-sulfophenylhydrazon,



erhältlich in Form krystallinischer Schuppen vom Schmp. 200—202°, ist wasserlöslich und färbt Wolle in schwach saurem Bade orange an.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{SO}_7$. Ber. N 14.78, S 8.42.

Gef. » 14.97, 14.80, » 8.70.

m-Nitro-p-tolyliden-m-nitranilin,



lichtgelbe, krystallinische Nadeln aus Alkohol, Schmp. 156°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_4$. Ber. N 14.72. Gef. N 14.99, 14.80.

Da sich beim directen Nitiren des *p*-Tolylaldehydes nur die *m*-Nitroverbindung bildet, so haben wir uns bemüht, durch Nitration der *p*-Methylzimmtsäure zum *o*-Nitroderivate zu gelangen. Diese schon von Kröber beschriebene Säure erhält man in einer Ausbeute von 70—75 pCt. durch 24-stündiges Erhitzen von 2 Th. *p*-Tolylaldehyd mit 1 Th. wasserfreiem Natriumacetat und 3 Th. Essigsäureanhydrid auf 160—170°; das noch warme Reactionsgemisch wird in Wasser gegossen und der unveränderte Aldehyd mit Wasserdampf abgeblasen; dann wird alkalisch gemacht, mit etwas Thierkohle entfärbt, filtrirt und in der Kälte mit Schwefelsäure die nun analysenreine Säure ausgefällt; sie bildet grosse, farblose Krystalschuppen, Schmp. 198—199°, und zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften der gewöhnlichen Zimmtsäure.

Wir beabsichtigen, in Bälde über den weiteren Verlauf unserer Arbeit zu veröffentlichen.

Mülhausen i. E. Chemieschule.