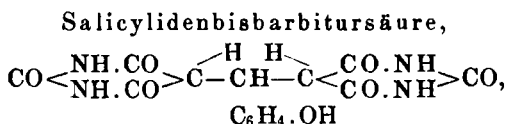


Der Reactionsverlauf ist aber in diesem Falle insofern ein anderer, als sich hierbei nicht Salicylidenbarbitursäure sondern



bildete.

0.1415 g Sbst.: 0.2578 g  $\text{CO}_2$ , 0.0446 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1083 g Sbst.: 0.1967 g  $\text{CO}_2$ , 0.0352 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1941 g Sbst.: 26.2 ccm N (15°, 747 mm.)

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_7$ . Ber. C 49.96, H 3.36, N 15.59.

Gef. » 49.69, 49.54, » 3.53, 3.64, » 15.73.

## 202. R. Stollé: Ueber Acetale des Paradiketoexamethylens.

(Eingegangen am 30. April 1901.)

Acetale der Ketone und Ketonsäureester sind von Claisen<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Orthoameisensäureester (bezw. salzsaurem Formimidoäther) auf Ketone und Ketonsäureester erhalten worden.

Bei Versuchen, Succinylobernsteinsäureester in ein Dilacton überzuführen, habe ich schon vor längerer Zeit durch Erhitzen des Succinylobernsteinsäureesters mit Aethyl- und Methyl-Alkohol die entsprechenden Acetale des Paradiketoexamethylens erhalten.

Je 3 g Succinylobernsteinsäureester wurden mit je 50 g absolutem Aethylalkohol eingeschmolzen und 10–20 Stunden auf etwa 200° erhitzt. Die von unverändertem Succinylobernsteinsäureester abfiltrirte Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet, wobei sich farblose tafelförmige Krystalle neben gelbgrün gefärbten Krystallnadelchen<sup>2)</sup> vom Schmp. 132–133° abschieden. Die Ersteren zeigten, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 89°; beim Erhitzen des Acetals trat Alkoholabspaltung ein.

0.2948 g Sbst.: 0.6988 g  $\text{CO}_2$ , 0.2862 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2676 g Sbst.: 0.6317 g  $\text{CO}_2$ , 0.2530 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_4$ . Ber. C 64.61, H 10.76.

Gef. » 64.64, 64.38, » 10.78, 10.50.

Beim Erhitzen mit Methylalkohol wurde das entsprechende Methylacetal vom Schmp. 80–81° erhalten.

0.1965 g Sbst.: 0.4234 g  $\text{CO}_2$ , 0.1696 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2039 g Sbst.: 0.4384 g  $\text{CO}_2$ , 0.1778 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

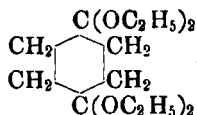
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$ . Ber. C 58.82, H 9.80.

Gef. » 58.63, 58.76, » 9.68, 9.58.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1010 [1898].

<sup>2)</sup> Vielleicht durch Oxydation aus Succinylobernsteinsäureester entstandener p-Dioxyterephthalsäurediäthylester vom Schmp. 133–133.5°.

In beiden Fällen scheint durch vorhandenes bzw. durch Acetalbildung entstandenes Wasser unter Verseifung und Kohlensäureabspaltung Succinylobernsteinsäureester in Paradiketohexamethylen übergeführt zu werden. Ob Acetalbildung schon beim Succinylobernsteinsäureester, dann erst Verseifung und Kohlensäureabspaltung oder bei zunächst gebildetem Paradiketohexamethylen stattfindet, bleibt dahingestellt. Jedenfalls giebt auch Paradiketohexamethylen bei längerem Erhitzen mit Aethylalkohol im geschlossenen Rohr auf etwa 200° dasselbe Acetal vom Schmp. 89°:



Diese Darstellungsweise, die der von Geuther<sup>1)</sup> zuerst beobachteten Bildung der Acetale aus Aldehyden entspricht, ist ziemlich umständlich und liefert keine besonderen Ausbeuten.

Nach der Claisen'schen Methode entsteht nun, wie Hr. Johanissian für das Aethylacetal festgestellt hat, derselbe Körper in fast quantitativer Ausbeute. Wir sagen Hrn. Geheimrath Claisen für freundlichst erteilten Rathschlag auch an dieser Stelle besten Dank. Es soll versucht werden, durch Alkoholabspaltung und Umlagerung die Acetale in die entsprechenden Homologen des Paradiketohexamethylens überzuführen.

Heidelberg, 28. April 1901. Chemisches Laboratorium der Universität.

### 203. R. Scholl und W. Nörr: Berichtigung.

(Eingegangen am 22. März 1901.)

In diesen Berichten 33, 1552 [1900] haben wir unter den Einwirkungsprodukten von Bromcyan sowohl auf Monomethyl- als auch auf Dimethylanilin das Methylcyananilid (Methylphenylcyanamid),  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}(\text{CH}_3).\text{CN}$ , als neue Substanz beschrieben. Wir hatten dabei übersehen, dass diese Verbindung schon vor uns von Wallach<sup>2)</sup> aus Methylanilin und Bromcyan und von Stieglitz und Mac Kee<sup>3)</sup> aus dem entsprechenden Thioharnstoff mit alkalischer Bleilösung gewonnen war.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 126, 62 [1863].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1872 [1899].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 807 [1900].