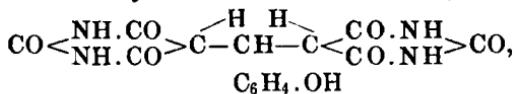


Der Reactionsverlauf ist aber in diesem Falle insofern ein anderer, als sich hierbei nicht Salicylidensbarbitursäure sondern

Salicylidensbarbitursäure,



bildete.

0.1415 g Sbst.: 0.2578 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.1083 g Sbst.: 0.1967 g CO₂, 0.0352 g H₂O. — 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 Paradiketohexamethylens.

(Eingegangen am 30. April 1901.)

Acetale der Ketone und Ketonsäureester sind von Claisen¹⁾ durch Einwirkung von Orthoameisensäureester (bezw. salzaurem Formimidooäther) auf Ketone und Ketonsäureester erhalten worden.

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

Je 3 g Succinylbernsteinsäureester wurden mit je 50 g absolutem Aethylalkohol eingeschmolzen und 10—20 Stunden auf etwa 200° erhitzt. Die von unverändertem Succinylbernsteinsäureester abfiltrirte Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet, wobei sich farblose tafelförmige Krystalle neben gelbgrün gefärbten Krystallnadelchen²⁾ vom Schmp. 132—133° abschieden. Die Ersteren zeigten, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmp. 89°; beim Erhitzen des Acetals trat Alkoholabspaltung ein.

0.2948 g Sbst.: 0.6988 g CO₂, 0.2862 g H₂O. — 0.2676 g Sbst.: 0.6317 g CO₂, 0.2530 g H₂O.
 $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_4$. Ber. C 64.61, H 10.76.
 Gef. » 64.64, 64.38, » 10.78, 10.50.

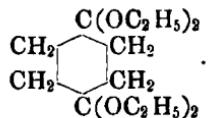
Beim Erhitzen mit Methylalkohol wurde das entsprechende Methylacetal vom Schmp. 80—81° erhalten.

0.1965 g Sbst.: 0.4234 g CO₂, 0.1696 g H₂O. — 0.2039 g Sbst.: 0.4384 g CO₂, 0.1778 g H₂O.
 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 58.82, H 9.80.
 Gef. » 58.63, 58.76, » 9.68, 9.58.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1010 [1898].

²⁾ Vielleicht durch Oxydation aus Succinylbernsteinsäureester entstandener *p*-Dioxyterephthsäurediäthylester vom Schmp. 133—133.5°.

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



Diese Darstellungsweise, die der von Geuther¹⁾ 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. J. hanessian für das Aethylacetal festgestellt hat, derselbe Körper in fast quantitativer Ausbeute. Wir sagen Hrn. Geheimrath Claisen für freundlichst ertheilten 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 Einwirkungsproducten von Bromcyan sowohl auf Monomethyl- als auch auf Dimethyl-Anilin das Methylcyananilid (Methylphenylcyanamid), $C_6H_5.N(CH_3)_2.CN$, als neue Substanz beschrieben. Wir hatten dabei übersehen, dass diese Verbindung schon vor uns von Wallach²⁾ aus Methylanilin und Bromcyan und von Stieglitz und Mac Kee³⁾ aus dem entsprechenden Thioharnstoff mit alkalischer Bleilösung gewonnen war.

¹⁾ Ann. d. Chem. 126, 62 [1863].

²⁾ Diese Berichte 32, 1872 [1899].

³⁾ Diese Berichte 33, 807 [1900].