

bestand. Da früher bewiesen wurde<sup>1)</sup>, dass 1- und 3-Chlorpropen in etwa gleichen Verhältnissen bei der Wasserentziehung aus 1-Chlorpropanol-2 gebildet werden, so äussert sich der Einfluss einer in letztere Verbindung eingeführten 2-Methylgruppe dahin, dass die Wasserabspaltung dann bedeutend leichter unter Mitwirkung der  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe vor sich geht.

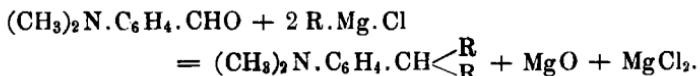
Tufts College, Mass. U. S. A.

340. Franz Sachs und Franz Michaelis: Zur Kenntniss der Dialkylamino-benzaldehyde. IV.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Juni 1906.)

Aus dem Dimethylaminobenzaldehyd hatten F. Sachs und Steinert<sup>2)</sup> durch Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen in normaler Weise secundäre Alkohole erhalten. Durch Anwendung anderer Versuchsbedingungen (Erhitzen auf über 100°) gelang es F. und L. Sachs<sup>3)</sup> später dagegen, aus denselben Componenten sauerstofffreie Körper darzustellen, die sich aus dem Aldehyd dadurch ableiten liessen, dass der Sauerstoff der Aldehydgruppe durch zwei einwertige Kohlenwasserstoffreste ersetzt war:



Wir haben diese Reaction in einigen neuen Fällen sowohl beim Dimethylamino- wie beim Diäthylamino Benzaldehyd durchgeführt und dabei mehrere noch nicht bekannte Homologe der Dialkylaniline erhalten, so z. B. aus Dimethylaminobenzaldehyd und Benzylmagnesiumchlorid das Dibenzyl-Dimethylaminophenyl-Methan.

Im Anschluss daran beschreiben wir eine Reihe leicht darstellbarer Derivate des *p*-Diäthylaminobenzaldehydes, der bisher nur wenig untersucht worden ist. Sie gleichen selbstverständlich den Derivaten des Dimethylaldehydes, sodass hier nicht näher auf sie eingegangen zu werden braucht.

I. Verhalten des *p*-Dimethylamino-benzaldehydes gegen magnesiumorganische Substanzen.

Die weiteren Versuche wurden mit dem *p*-Dimethylaminobenzaldehyd angestellt. Es wurde zunächst das schon von Franz Sachs

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. N. F. 60, 460.

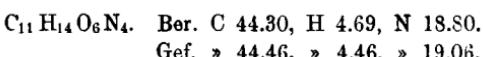
<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 1733 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 517 [1905].

und Ludwig Sachs beschriebene *p*-Isopropyl-dimethylanilin,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , durch Einwirken von 4 Mol.-Gew. Magnesiummethylbromid auf 1 Mol.-Gew. des Aldehydes dargestellt. Das Reactionsproduct wurde durch Bildung und Analyse des Platindoppel-salzes identifizirt.

Als weiteres Derivat wurde aus ihm Trinitro-*p*-Isopropyl-dimethylanilin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}(\text{NO}_2)_3$ , gewonnen. Die absolut-ätherische Lösung von 0.11 g des Oeles wurde in 5 ccm eisgekühlte, rauchende Salpetersäure langsam eingetragen. Nach kurzer Einwirkung wurde auf Eis gegossen, wobei sich eine Nitroverbindung krystallinisch abschied. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildete der Körper blauschimmernd-gelbe, schwererförmige Nadeln vom Schmp.  $112^\circ$ . Die Ausbeute war quantitativ.

0.2027 g Sbst.: 0.3304 g  $\text{CO}_2$ , 0.0806 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1127 g Sbst.: 18.7 ccm N ( $17^\circ$ , 752 mm).



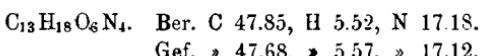
Das *p*-Isopentyl-dimethylanilin,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , ist gleichfalls bereits von Franz und Ludwig Sachs durch Einwirkung von Magnesiummethylbromid auf den *p*-Dimethylaminobenzaldehyd dargestellt worden.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure erhielten wir daraus Trinitro-*p*-Isopentyl-dimethylanilin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}(\text{NO}_2)_3$ .

Ausser der bei dem vorhergehenden Körper angegebenen Versuchsanordnung wurde noch folgende Nitrirungsmethode angewendet. Zu einer Lösung der berechneten Menge Salpeter in concentrirter Schwefelsäure wurden 0.5 g Substanz, gleichfalls in concentrirter Schwefelsäure gelöst, hinzugegeben. Nach längerer Einwirkung wurde über Eis gegossen und ammoniakalisch gemacht. Der Nitrokörper schied sich zunächst ölig ab; nach eintägigem Stehen war er aber erstarrt.

Die Ausbeute war quantitativ. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete der Körper hellgelbe, regelmässige Sechsecke vom Schmp.  $65^\circ$ .

0.1940 g Sbst.: 0.3392 g  $\text{CO}_2$ , 0.0. 64 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0787 g Sbst.: 11.8 ccm N ( $20^\circ$ , 758 mm).



1-Isoheptyl-4-dimethylamino-benzol (*p*-Isoheptyl-dimethylanilin),  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ .

7.5 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (1 Mol.-Gew.) wurden in der gewöhnlichen Weise mit 4 Mol.-Gew. Magnesiumpropylbromid (25 g Propylbromid, 4.8 g Magnesium, 50 ccm absoluter Aether) zur Reaction gebracht. Zwischen  $120^\circ$  und  $130^\circ$  trat nach Abdestilliren des Aethers

im Glycerinbade die Abspaltung ein. Der Aetherauszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels ein hellgelb gefärbtes Oel, das unter einem Druck von 24 mm bei 164° überdestillirte. Die Ausbeute betrug 65 pCt.

0.2013 g Sbst.: 0.6053 g CO<sub>2</sub>, 0.2040 g H<sub>2</sub>O. — 0.1456 g Sbst.: 8.4 ccm N (21°, 754 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>N. Ber. C 82.19, H 11.41, N 6.39.

Gef. » 82.01, » 11.36, » 6.51.

Der Versuch, ein Platinodoppelsalz herzustellen, misslang, da das Salz ölig ausfiel und nicht zum Erstarren zu bringen war.

Beim Versetzen des Oeles mit concentrirter Salzsäure und Eindampfen auf dem Wasserbade schied sich das weisse Hydrochlorid ab. Dieses erwies sich jedoch als so hygroskopisch, dass es beim Stehen an der Luft in einer Minute zerflossen war. Auch nach dem Sublimiren im Vacuum behielt das Salz diese Eigenschaft bei.

Mit concentrirter Schwefelsäure und einer wässrigen Lösung von Kaliumdichromat gab das Oel eine grüngelbe Farbenreaction.

*p*-Dimethylaminophenyl-diisobutyl-methan,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>.

5.5 g *p* Dimethylaminobenzaldehyd (1 Mol.-Gew.) wurden in der gewöhnlichen Weise mit 4 Mol.-Gew. Magnesiumbutyljodid (3.5 g Magnesium, 20 g Isobutylbromid, 50 ccm absoluter Aether) zur Reaction gebracht. Bei 125° trat die Abspaltung im Glycerinbade ein. Der Aetherauszug wurde getrocknet, das zurückbleibende Oel destillirte unter einem Druck von 13 mm bei 236° als hellgelb gefärbte Flüssigkeit über. Die Ausbeute betrug 61.5 pCt.

0.2036 g Sbst.: 0.6205 g CO<sub>2</sub>, 0.2172 g H<sub>2</sub>O. — 0.1662 g Sbst.: 8.5 ccm N (23°, 761 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N. Ber. C 83.26, H 11.83, N 5.62.

Gef. » 83.12, » 11.96, » 5.78.

Mit concentrirter Schwefelsäure und einer wässrigen Lösung von Kaliumdichromat gab das Oel eine röthlichbraune Farbenreaction.

*p*-Dimethylaminophenyl-dibenzyl-methan,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

7.5 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (1 Mol.-Gew.) wurden mit 4 Mol.-Gew. Magnesiumbenzylchlorid (25 g Benzylchlorid, 4.8 g Magnesium, 50 ccm absoluter Aether) zur Reaction gebracht. Die Abspaltung im Glycerinbade ging bei 140° vor sich. Nach dem Verdampfen des Aetherauszuges hinterblieb ein hellgelbes Oel, das unter einem Druck von 15 mm in mehreren Fractionen destillirt wurde. Die erste Fraction, die bis 200° überging, wurde vernachlässigt. Sie bildete eine gelbe Flüssigkeit und enthielt hauptsächlich das unveränderte Benzylchlorid und Nebenproducte, wie Dibenzyl. Die zweite Frac-

tion, die bis 250° überging, erstarre in der Vorlage, ebenso die dritte, die bis 260° aufgefangen wurde. Die zweite und dritte Fraction wurden in absolutem Aether gelöst, darauf gasförmige Salzsäure eingeleitet und das gebildete Chlorhydrat abfiltrirt. Dieses wurde wieder in Alkohol gelöst und mit Ammoniak versetzt.

Die freie Base wurde dann noch aus verdünntem Alkohol umkristallisiert; sie bildete schneeweisse, quadratische Prismen vom Schmp. 82°. Der Körper ist löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Aether, Essigester, Eisessig, 50-prozentiger Essigsäure und Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Die Ausbeute betrug 50.6 pCt.

0.2011 g Sbst.: 0.6455 g CO<sub>2</sub>, 0.1412 g H<sub>2</sub>O. — 0.1053 g Sbst.: 4.2 ccm N (24°, 752 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N. Ber. C 87.62, H 7.93, N 4.44.  
Gef. • 87.54, » 7.87, » 4.43.

Mit concentrirter Schwefelsäure und einer wässrigen Lösung von Kaliumdichromat gab der Körper eine intensiv dunkelrothe Farben-reaction.

*p*-Dimethylaminophenyl-dinaphyl-methan,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>.

3.6 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (1 Mol.-Gew.) wurden mit 4 Mol.-Gew. Magnesiumnaphthylbromid (2.3 g Magnesium, 20 g Bromnaphthalin, 50 g absoluter Aether) zur Reaction gebracht. Nach dem Einfliessen der Aldehydlösung war die Aetherlösung grüngelb gefärbt. Die Abspaltung im Glycerinbade trat bei 140° ein. Die feste, grüne Masse konnte nicht, wie in den anderen Fällen, durch Eis und verdünnte Schwefelsäure zersetzt werden, sondern musste mit strömendem Wasserdampf erhitzt werden, wobei sich der Kuchen löste und sich zunächst als Oel abschied. Nach längerem Durchleiten von Dampf, wodurch das nicht in Reaction getretene Bromnaphthalin abgeblasen wurde, erfüllte eine farblose, flockige Masse den Kolben; diese wurde abfiltrirt und aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert.

Der Körper bildete dann schneeweisse Nadeln vom Schmp. 223°; unlöslich in Aether, Alkohol, Benzol, Petroläther, Essigäure und Wasser, löslich in Aceton, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Ausbeute betrug 81.7 pCt.

0.1869 g Sbst.: 0.6153 g CO<sub>2</sub>, 0.1088 g H<sub>2</sub>O. — 0.1437 g Sbst.: 9 ccm N (23°, 761 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>N. Ber. C 89.92, H 6.46, N 3.62.  
Gef. • 89.79, » 6.53, » 3.76.

## II. Verhalten des *p*-Diäthylamino-benzaldehydes gegen magnesiumorganische Substanzen.

1-Isopropyl-4-diäthylamino-benzol (*p*-Isopropyl-diäthyl-anilin), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Zu einer Lösung von 2.88 g Magnesium (4 Mol. Gew.) und 17.16 g Jod-methyl (4 Mol.-Gew.) in absolutem Aether wurden 5.31 g *p*-Diäthylamino-

benzaldehyd (1 Mol.-Gew.), gleichfalls in absolutem Aether gelöst, tropfenweise unter guter Kühlung hinzugegeben. Jeder einfallende Tropfen brachte einen weissgelben Niederschlag hervor, der sich jedoch sofort wieder auflöste. Nach Beendigung der Reaction wurde noch längere Zeit stehen gelassen, dann der Aether möglichst vollständig verdampft. Es hinterblieb ein dunkelgraues, dickflüssiges Oel, das nach halbstündigem Erwärmen im Glycerinbade auf 120° eine feste, rothbraune Masse bildete. Nach dem Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure wurde ammoniakalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Der Aetherauszug wurde über Nacht mit calcinirtem Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb ein gelb gefärbtes Oel, das bei einem Vacuum von 43 mm bei 156° überdestillirte. Da es sich zeigte, dass durch Verwendung von Jodderivaten Verunreinigungen entstanden, die schwer oder überhaupt nicht zu beseitigen waren, so wurden später nur noch Bromderivate verwendet. Die Ausbeute betrug aus 5.31 g Aldehyd 4.8 g Reactionsproduct, gleich 84 pCt. der theoretischen Ausbeute.

0.1512 g Sbst.: 10 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{13}H_{21}N$ . Ber. N 7.33. Gef. N 7.62.

1-Isoheptyl-4-Diäthylaminobenzol (*p*-Isoheptyl-diäthylanilin),  $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_3H_7)_2$ .

Zu einer Lösung von 2.88 g Magnesium (4 Mol.-Gew.) und 14.76 g Propylbromid (4 Mol.-Gew.) in absolutem Aether wurden 5.31 g *p*-Diäthylaminobenzaldehyd (1 Mol.-Gew.), ebenfalls in absolutem Aether gelöst, tropfenweise hinzugegeben. Nach Beendigung der Reaction wurde noch einige Zeit stehen gelassen, dann der Aether möglichst vollständig verdampft, bis wieder ein graues, dickflüssiges Oel zurückblieb. Die Abspaltung im Glycerinbade trat bei 130° ein. Nach dem Erkalten wurde, wie im vorigen Falle, weiter behandelt.

Es hinterblieb ein hellgelbes Oel, das unter einem Druck von 22 mm bei 165° überdestillirte. Die Reinausbeute betrug 5.4 g gleich 73 pCt. der theoretischen Menge.

0.1838 g Sbst.: 0.5551 g  $CO_2$ , 0.1897 g  $H_2O$ . — 0.1654 g Sbst.: 8.3 ccm N (14°, 755 mm).

$C_{17}H_{29}N$ . Ber. C 82.59, H 11.74, N 5.66.

Gef. » 82.87, » 11.55, » 5.89.

### III. Einige neue Derivate des *p*-Diäthylamino-benzaldehydes.

*p*-Diäthylaminobenzal-thiosemicarbazid,  
 $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ .

Zu einer Lösung von 1.77 g *p*-Diäthylaminobenzaldehyd (1 Mol.-Gew.) in wenig Alkohol wurde eine concentrirte Lösung von 0.89 g (1 Mol.-Gew.) Thiosemicarbazid in Wasser hinzugefügt. Nach mehrstündigem Stehen füllt

sich die ganze Lösung mit gelben, vierseitigen, geraden Prismen an, die, aus Alkohol mehrmals umkristallisiert, bei 180° schmelzen. Ausbeute 60 pCt.

Der entstandene Körper ist unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Aceton, Benzol, Essigester, Eisessig und in siedendem Alkali.

0.1908 g Sbst.: 0.4022 g CO<sub>2</sub>, 0.1237 g H<sub>2</sub>O. — 0.1079 g Sbst.: 20.7 ccm N (17°, 770 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. C 57.60, H 7.20, N 22.40.  
Gef. » 57.49, » 7.27, » 22.57.

*p*-Diäthylaminobenzal-Benzyl-phenyl-hydrazin,  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:N.N<<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub><sup>CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sup>

Aus 1.77 g *p*-Diäthylaminobenzaldehyd und 1.98 g Benzylphenylhydrazin, in Eisessig gelöst, nach viertelstündigem Kochen. Beim Abkühlen und beim Versetzen mit Wasser und längeren Stehen erstarrt die Masse zu Krystallen. Rascher kann man das Condensationsproduct erhalten, wenn man die dickflüssige Lösung auf Thon füllen lässt und mit Aether übergießt. Nach dem Umkristallisiren aus Alkohol bildete der Körper weissgelbe, vierseitige Prismen vom Schmp. 123°.

0.2152 g Sbst.: 0.6377 g CO<sub>2</sub>, 0.1418 g H<sub>2</sub>O. — 0.1003 g Sbst.: 10.2 ccm N (18°, 774 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 80.89, H 7.30, N 11.70.  
Gef. » 80.82, » 7.39, » 11.92.

*p*-Diäthylaminobenzal-aceton, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.CO.CH<sub>3</sub>.

1.77 g (1 Mol.-Gew.) *p*-Diäthylaminobenzaldehyd wurden in ungefähr 5 ccm Alkohol gelöst und mit 0.58 g (1 Mol.-Gew.) Aceton und einigen Tropfen Alkali versetzt. Zunächst entfärbte sich die Lösung, nahm dann aber eine intensiv rothe Färbung an. Beim Umschütteln und Reiben oder nach längerem Stehen erstarrte die Lösung zu einem festen Krystallbrei. Das entstandene Keton bildete, aus Alkohol umkristallisiert, feine, röthlichgelbe Spiesse vom Schmp. 164°. Die Ausbeute war quantitativ.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leichter in Aceton, Chloroform, Benzol, Alkohol und Aether.

0.1718 g Sbst.: 0.4884 g CO<sub>2</sub>, 0.1332 g H<sub>2</sub>O. — 0.1315 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 769 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. C 77.42, H 8.75, N 6.45.  
Gef. » 77.53, » 8.69, » 6.62.

Ein Tetraäthyl-*p,p'*-Diaminodibenzal-Aceton, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.CO.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, herzustellen gelang nicht. Zu diesem Zweck wurden molekulare Mengen des Benzalacetons und des Diäthylaminobenzaldehydes mit

etwas Alkohol und Alkali auf dem Wasserbade erwärmt. Die Kuppelung kam jedoch nicht zu Stande.

*p*-Diäthylaminobenzal-malonitril,  $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN)_2$ .

Molekulare Mengen der beiden Componenten wurden in wenig Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Piperidin versetzt. Nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erstarrte die Lösung zu einem festen Krystallbrei.

Der entstandene Körper ist schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Aether, Eisessig, 50-prozentiger Essigsäure und in Alkohol.

Aus absolutem Alkohol krystallisierte der Körper in langen, gelbrothen, rhombischen Prismen, die bei  $130^\circ$  schmolzen.

0.1876 g Sbst.: 0.516 g  $CO_2$ , 0.1090 g  $H_2O$ . — 0.2126 g Sbst.: 34.4 ccm N ( $17^\circ$ , 755 mm).

$C_{14}H_{15}N_3$ . Ber. C 74.66, H 6.66, N 18.66.  
Gef. » 74.38, » 6.51, » 18.72.

*p*-Diäthylaminobenzal-benzylcyanid,  
 $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_5$ .

Molekulare Mengen der beiden Componenten wurden mit soviel Alkohol versetzt, dass die beiden Körper in der Wärme gerade gelöst blieben. Dann wurde mit einigen Tropfen Alkali condensirt und ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schied sich zunächst ein gelbes Oel ab, das jedoch unter Eiskühlung rasch fest wurde. Der entstandene Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Aus wenig Alkohol krystallisierte der Körper in langen, gelben, prismatischen Nadeln vom Schmp.  $97^\circ$ . Die Ausbeute war quantitativ.

0.1763 g Sbst.: 0.5534 g  $CO_2$ , 0.1135 g  $H_2O$ . — 0.1944 g Sbst.: 17 ccm N ( $17^\circ$ , 760 mm).

$C_{19}H_{20}N_2$ . Ber. C 82.61, H 7.25, N 10.14.  
Gef. » 82.59, » 7.23, » 10.18.

*p*-Diäthylaminobenzal-*p*-nitrobenzylcyanid,  
 $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ .

Aus molekularen Mengen Diäthylaminobenzaldehyd und *p*-Nitrobenzylcyanid, in wenig Alkohol gelöst. Auf Zusatz von wenigen Tropfen Alkali färbt sich die Lösung zunächst dunkelroth; nach einer

Viertelstunde, während der auf dem Wasserbade erhitzt wurde, war die Lösung blauschwarz geworden. Beim Erkalten erstarre die Masse zu einem dicken Krystallbrei. Ausbeute quantitativ. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet das Condensationsproduct schöne, dunkelrothe Nadeln vom Schmp. 206°.

Der Körper ist wenig löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, leicht löslich in Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol.

0.1209 g Sbst.: 13.8 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{19}H_{19}O_2N_3$ . Ber. N 13.08. Gef. N 12.85.

*p*-Diäthylaminobenzal-rhodaninsäure,  

$$(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH: C \begin{array}{l} CO \cdot CS \\ \swarrow \\ S - NH \end{array}$$

Molekulare Mengen Rhodaninsäure und Diäthylaminobenzaldehyd wurden in einem Kölbchen während 1 $\frac{3}{4}$  Stunden im Oelbade erhitzt. Die feste Schmelze wurde in Eisessig gelöst und der Körper mit Wasser und einigen Tropfen Ammoniak ausgefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildete der Körper dunkelrothe Nadeln vom Schmp. 182°. Die Ausbeute betrug aus 1.3 g Rhodaninsäure 2 g Condensationsproduct gleich 71.5 pCt.

0.1840 g Sbst.: 0.3862 g  $CO_2$ , 0.0854 g  $H_2O$ . — 0.1374 g Sbst.: 11.2 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{14}H_{16}ON_2S_2$ . Ber. C 57.54, H 5.48, N 9.59.  
 Gef. » 57.26, » 5.20, » 9.23.

*p*-Diäthylaminobenzal-barbitursäure,  

$$(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH: C \begin{array}{l} CO \cdot NH \\ \swarrow \quad \searrow \\ CO \cdot NH \end{array} > CO$$

Durch 45 Minuten langes Erhitzen eines Gemisches beider Componenten im Oelbade auf 150°, in derselben Weise wie bei der Rhodaninsäure, wurde eine feste Schmelze gewonnen.

Diese war in heissem Eisessig löslich und krystallisierte aus dieser Lösung in prächtigen, carmoisinrothen Nadeln vom Schmp. 129°. Der Körper ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Wasser, leichter in Benzol, Chloroform, Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und 50-prozentiger Essigsäure. Die Ausbeute betrug 70 pCt. der angewandten Menge.

0.1870 g Sbst.: 0.4270 g  $CO_2$ , 0.0990 g  $H_2O$ . — 0.1237 g Sbst.: 15.0 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{15}H_{17}O_3N_3$ . Ber. C 62.37, H 5.92, N 14.63.  
 Gef. » 62.28, » 5.94, » 14.72.

*p*-Diäthylaminobenzal-Cyan-acetamid,  
 $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.CH:C(CN).CO.NH_2$ .

Molekulare Mengen der beiden Componenten wurden mit einander bis zum Schmelzen erhitzt und mit einigen Tropfen Piperidin condensirt. Beim Abkühlen schied sich das Condensationsproduct als dickflüssiges Oel aus. Nach dem Zufügen einiger Tropfen Methylalkohol jedoch erstarrte die Masse krystallinisch. Die Substanz wurde zur Reinigung aus wenig Alkohol umkrystallisirt und bildete danach citronengelbe, rhombische Prismen. Die Ausbeute war quantitativ. Der Körper war unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester. Schmp.  $134\frac{1}{2}^{\circ}$ .

0.2103 g Sbst.: 0.5322 g  $CO_2$ , 0.1336 g  $H_2O$ . — 0.1572 g Sbst.: 27.2 ccm N ( $23^{\circ}$ , 762 mm).

$C_{14}H_{17}ON_3$ . Ber. C 69.14, H 6.99, N 17.28.  
 Gef. » 69.02, » 7.12, » 17.43.

Berichtigung.

Jahrg. 39, Heft 7, S. 1800, 106 mm v. o. lies: »in Anwesenheit« statt »in Abwesenheit«.