

0.1766 g Sbst.: 0.5334 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O.

[C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>]<sub>x</sub>. Ber. C 82.29, H 4.84.

Gef. » 82.37, » 4.61.

Der tietschmelzende Körper gibt ein Dioxim — aus wäßrigem Alkohol fast farblose Krystalle, Schmp. 215° — und in Essigester + essigsauerm Phenylhydrazin neben einander ein gelbes Monohydrazon, Schmp. 177°, und ein braunes Dihydrazon, Schmp. 225°.

Dioxim: 0.0932 g Sbst.: 8.0 ccm (15°, 760 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 10.07. Gef. N 10.07.

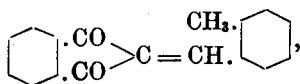
Monohydrazon: 0.1425 g Sbst.: 10.2 ccm N (15°, 760 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 8.28. Gef. N 8.38.

Dihydrazon: 0.2112 g Sbst.: 23.5 ccm N (15°, 760 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 13.08. Gef. N 12.97.

Das *o*-Methylbenzal-diketohydrinden,



entsteht völlig analog wie das Benzaldiketohydrinden. Schwach gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 156°. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb, und zeigt keine Neigung zur Polymerisation wie das Xylyldiketohydrinden.

0.1404 g Sbst.: 0.4240 g CO<sub>2</sub>, 0.0632 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.29, H 4.84.

Gef. » 82.37, » 5.00.

Straßburg i/E., Chemisches Institut der Universität.

### 558. H. Fecht: Über die *p*-Amidocinnamyliden-essigsäure.

(Eingegangen am 31. Juli 1907.)

Die *o*-Amidocinnamyliden-essigsäure wurde vor längerer Zeit<sup>1)</sup> in der Hoffnung dargestellt, durch Wasserabspaltung ein inneres Anhydrid zu gewinnen. Es wurde indessen mit Essigsäureanhydrid nur ein Acetylderivat erhalten. Die von mir analog bereitete *para*-Säure verhält sich ähnlich. Sie gibt wie die *ortho*-Säure nur ein fast farbloses Acetylprodukt, und eine intramolekulare Wasserabspaltung konnte unter keinen Bedingungen beobachtet werden. Dagegen besitzt die *para*-Säure eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von

<sup>1)</sup> Diehl, Einhorn, diese Berichte 18, 2322 [1885].

Farbsalzen, eine Neigung, die in der *ortho*-Reihe — wenn überhaupt — nur schwach vorhanden ist.

Die *para*-Säure wurde analog wie die *ortho*-Säure durch Reduktion der Nitrosäure in ammoniakalischer Lösung mit Eisenoxydsalz bereitet. Beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung bildet sich neben der normalen freien Säure leicht ein ähnliches, amorphes, wasserunlösliches, dunkelrotes Produkt, wie es bei der *ortho*-Säure beobachtet worden ist<sup>1)</sup>. Dort wurde es als Ammoniumsalz angesprochen. Daß es sich nicht um normale Ammoniumsalze handelt, zeigt die intensive Farbe — die normalen Salze sind schwach gefärbt — und die Unlöslichkeit in Wasser im Gegensatz zu den gewöhnlichen Salzen mit Alkalien. Bei der *o*-Cinnamylidenmalonsäure konnte ich ein solches Produkt isolieren. Die rotgelben, in Wasser sehr leicht löslichen Krystalle stellen hier ein saures Ammoniumsalz dar, das zwei Moleküle Krystallwasser enthält, die ihm aber ohne Zersetzung nicht entzogen werden konnten. Die verdünnte wäßrige Lösung des Körpers wird durch einen Tropfen-Essigsäure vollständig, durch einen Tropfen Ammoniak fast vollständig entfärbt. Die Wasserlöslichkeit verdankt der Körper offenbar der Salzbildung mit der zweiten Carboxylgruppe. In saurer Lösung besteht also in der *ortho*-Reihe keine Neigung zur Bildung von Farbsalzen.

Dagegen löst sich die *p*-Amidocinnamyliden-essigsäure — ebenso wie der hieraus dargestellte *p*-Dimethylamidocinnamyliden-essigsäuremethylester — in Essigsäure oder alkoholischer Salzsäure tiefrot, in mineralsaurer, wäßriger Lösung hellgelb. Aus der gelben, salzsauren Lösung krystallisieren weinrote — beim Methylester und der Dicarbonsäure bläulichrote — salzsaure Salze aus. Die tiefrote, wäßrige Lösung der salzsauren Salze wird auf Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat in der Kälte fast momentan entfärbt. Es krystallisiert ein zwei Mol. Krystallwasser enthaltendes, farbloses, salzsaures Salz einer isomeren Säure aus. Kocht man deren Lösung, so fällt, falls keine überschüssige Salzsäure zugegen ist, die intensiv gelbe, isomere, freie Amidosäure aus. Sie sei  $\beta$ -Säure im Gegensatz zur ursprünglichen  $\alpha$ -Säure genannt. Die  $\beta$ -Säure löst sich in Alkalien hellgelb, in Mineralsäuren farblos, in Essigsäure gelb. Aus der salzsauren Lösung fällt in der Kälte, wenn kein Hydroxylamin zugegen ist, ein in Nadeln krystallisierendes, farbloses, salzsaures Salz ohne Krystallwassergehalt aus. Ist Hydroxylamin zugegen, so kommen auch nach längerem Kochen immer wieder die zwei Mol. Wasser enthaltenden, stark lichtbrechenden Blättchen, die ihr Krystallwasser bei 80° im Vakuum leicht abgeben. Kocht man die  $\beta$ -Säure bei Gegenwart von Hydroxyl-

<sup>1)</sup> loc. cit.

amin in verdünnt-essigsaurer Lösung, so spaltet sie Kohlensäure ab, kocht man sie dagegen in salzsaurer Lösung ohne Hydroxylaminzusatz, so färbt sich die Lösung rasch gelb, und es krystallisieren wieder die weinroten Salze der  $\alpha$ -Säure aus. Beim Ester ist das Kochen nicht erforderlich. Es genügt ein längeres Stehen in der Kälte. Mit Essigsäureanhydrid geben  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure das gleiche, fast farblose Acetylderivat. Die Umlagerung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Säure gelingt mit verschiedenen Ketonreagenzien.

Brom im Sonnenlicht ist wirkungslos, ebenso Ammoniak oder andere primäre oder tertiäre Basen. Dagegen entfärben Phenylhydrazin, Amidoguanidin, Semicarbazid und Hydroxylamin fast momentan die tiefrote Lösung der salzsauren Salze.

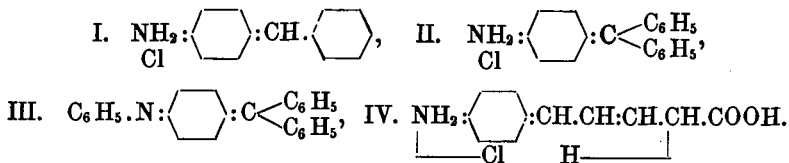
Die *para*- oder *ortho*-Amidozimtsäure zeigt keine derartigen Reaktionen.

Zur Deutung der genannten Erscheinungen vergleiche die nächste Abhandlung.

### 559. H. Fecht: Über Chinonbildung. Ein Beitrag zur Konstitutionsfrage der Triphenylmethanfarbstoffe.

(Eingegangen am 31. Juli 1907.)

Der Benzolring neigt zu einer *p*- (in geringerem Maß auch *o*-) chinoiden Atombindung, wenn in *p*- (bzw. *o*-) Stellung zwei zur Doppelbindung mit Kohlenstoff befähigte Elemente stehen. Die Neigung nimmt in dem Maße zu, in welchem die beiden Elemente mit Äthylenbindungen belastet sind<sup>1)</sup>. Von den drei untenstehenden Verbindungen



konnten bei I<sup>2)</sup> die Farbsalze nur in Lösung, bei II<sup>3)</sup> in fester Form, bei III<sup>4)</sup> dagegen leicht die freie Anhydrobase selbst dargestellt werden. Eine aliphatische Doppelbindung wirkt wesentlich stärker, wie ein

<sup>1)</sup> Von der ähnlichen Wirkung der Halogene sehe ich hier ab.

<sup>2)</sup> Kippenberg, diese Berichte **30**, 1136 [1897].

<sup>3)</sup> v. Baeyer, diese Berichte **37**, 597 [1904].

<sup>4)</sup> v. Bandrowsky, Monatsh. f. Chem. **9**, 133.