

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 α -Säure aus. Beim Ester ist das Kochen nicht erforderlich. Es genügt ein längeres Stehen in der Kälte. Mit Essigsäureanhydrid geben α - und β -Säure das gleiche, fast farblose Acetylderivat. Die Umlagerung der α - in die β -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.

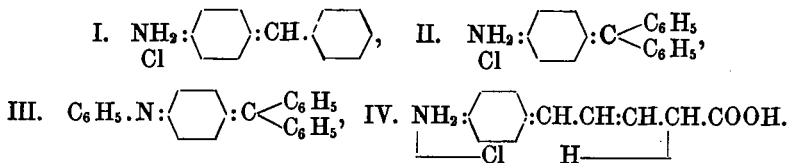
Die *para*- oder *ortho*-Amidozimtsäure zeigt keine derartigen Reaktionen.

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 sind¹⁾. Von den drei untenstehenden Verbindungen



konnten bei I²⁾ die Farbsalze nur in Lösung, bei II³⁾ in fester Form, bei III⁴⁾ dagegen leicht die freie Anhydrobase selbst dargestellt werden. Eine aliphatische Doppelbindung wirkt wesentlich stärker, wie ein

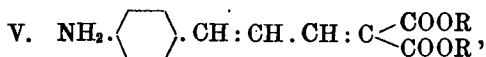
¹⁾ Von der ähnlichen Wirkung der Halogene sehe ich hier ab.

²⁾ Kippenberg, diese Berichte **30**, 1136 [1897].

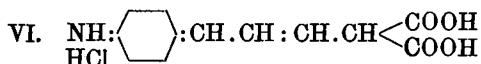
³⁾ v. Baeyer, diese Berichte **37**, 597 [1904].

⁴⁾ v. Bandrowsky, Monatsh. f. Chem. **9**, 133.

Phenylrest¹⁾. Die *p*-Amidocinnamyliden-essigsäure²⁾ (IV.) erscheint daher als Analogon zu II, wobei die Salzbildung als Addition, wie in IV angedeutet aufzufassen ist³⁾. In beiden Fällen haben wir die wenig beständigen, aber isolierbaren roten Salze. Die Carboxylgruppe in IV wirkt dabei kaum merkbar auxochrom⁴⁾. Der in alkalischer Lösung vorhandene starke Unterschied⁵⁾ zwischen der Farbe der Mono- und der der Dicarbonsäure V verschwindet in den Farbsalzen vollständig,



da die in alkalischer Lösung die tiefe Farbe der Dicarbonsäure bestimmende Atomgruppierung $\text{C} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix}$ in der chinoiden Form VI:



nicht mehr vorhanden ist.

Um für das Gesagte weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden die in der Tabelle auf S. 3895 angeführten Substanzen 1—5 ebenfalls auf ihre Neigung zur Chinonbildung geprüft. Nr. 1 ist das bekannte Dimethylaminobenzophenon, 2 die hieraus mit $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ von mir zum Vergleich dargestellte Methylenanhydrobase, 3 der in voranstehender Abhandlung beschriebene Dimethylamidocinnamyliden-essigsäuremethylester, 4 das Benzal-*p*-dimethylamidoacetophenon (vergl. das Experimentelle), 5 das Michlersche Keton und 6 das hieraus analog wie 2 gewonnene Methylenderivat, das in seiner Oxydationsstufe dem Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol entspricht und in seinen Reaktionen diesem auch zum Verwechseln gleicht. Die Lösung der Substanzen in Essigsäureanhydrid + Spur Schwefelsäure wurde als günstigste Bedingung für die Bildung der Farbsalze gefunden⁶⁾. Die Farbe verschwindet, wenn etwas zu viel Schwefelsäure zugegeben wird, kann dann aber durch Zusatz von Natriumacetat wieder hervorgerufen werden. Es muß da-

¹⁾ Am stärksten wohl der Methylenchinonrest wie im Stilbenchinon $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$. Zincke, Ann. d. Chem **325**, 11; **335**, 157.

²⁾ Vergl. voranstehende Abhandlung.

³⁾ Die α - und β -Form werden wohl am besten als Stereoisomere gedacht.

⁴⁾ Das durch Kohlensäure-Abspaltung aus der Säure gewonnene Amin konnte noch nicht krystallisiert erhalten werden; es zeigt aber dieselbe Farb-reaktion wie die Säure.

⁵⁾ Vergleiche voranstehende Abhandlung.

⁶⁾ Unvollständiger finden die Umlagerungen teilweise auch schon in alkoholischer Salzsäure und noch unvollständiger in Essigsäure statt.

bei natürlich der Stickstoff zweifach methyliert sein, da sonst Acetyl-derivate entstehen, die keine Farbreaktion mehr geben.

Tabelle.

	Substanz	Farbe in Essigsäureanhydrid + Spur H_2SO_4 ¹⁾	Farbe in verdünnter Salzsäure
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \searrow \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \text{CH}_3 \nearrow \\ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \searrow \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \text{CH}_3 \nearrow \quad \text{HSO}_4 \quad \text{OH} \end{array} \right] \end{array}$	schwach gelb	farblos
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \searrow \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \text{CH}_3 \nearrow \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$	orange	schwach gelb
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \searrow \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \nearrow \quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH} \cdot \text{CH} \end{array}$	rot	gelb
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \searrow \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \text{CH}_3 \nearrow \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	rot	gelb
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \searrow \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{N} \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \text{CH}_3 \nearrow \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	tiefblaurot	gelb
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \searrow \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{N} \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \text{CH}_3 \nearrow \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$	blaugrün	gelb

Die Farbsalze von 2, 4, 5 und 6 konnte ich nur in Lösung, die von 3 dagegen in fester Form erhalten, da die aliphatische Äthylenbindung eben stärker chinonbildend, wenn auch schwächer färbend wirkt, wie der Dimethylanilinrest, und die Salze der Oxydationsstufe von 1, 4 und 5 eine geringere Beständigkeit haben, wie die der Oxydationsstufe 2, 3 und 6; immerhin löst sich 4 auch schon in alkoholischer Salzsäure mit roter Farbe.

Die zunächst auffallende Erscheinung, daß 2 und 6 tiefere Färbungen geben, wie 1 und 5, kann vielleicht so erklärt werden, daß die Umlagerungen bei 2 und 6 quantitativ, bei 1 und 5 nur unvollständig stattfinden, wie sich z. B. 3 in Eisessig gelbrot (Gemeenge von chinoider und nicht chinoider Form), in alkoholischer Salzsäure und vor allem in Essigsäureanhydrid + Schwefelsäure blautichig rot löst.

¹⁾ Acetylchlorid an Stelle von Schwefelsäure gibt mit Ausnahme von 2, das kaum gefärbt wird, dieselben Erscheinungen.

Die Gegenwart auxochromer Amidogruppen scheint ohne wesentlichen Einfluß auf die Neigung zur Chinonbildung zu sein. In überschüssiger Mineralsäure ist 5 und 6 ebensowenig chinoid wie 1 und 2, während Aminotriphenylcarbinol unter diesen Bedingungen ebenso zur Chinonform neigt wie Malachitgrün oder Krystallviolett. Die hellgelbe Farbe der Salze von 5 und 6 ist wohl der durch die Auxochrome gesteigerten Wirkung der gekreuzten Doppelbindungen der nicht chinoiden Formen zuzuschreiben. Daß die Amidogruppen, wenigstens unter Umständen, auch in Salzform, sogar verstärkt auxochrom wirken können, zeigen z. B. die amidierten Phenazine und die Safranine, wo die Farbe mit zunehmender Absättigung der Amidogruppen mit Säureresten von gelb oder rotviolett durch blau zum grün geht. Beim Krystallviolett ist die Erscheinung nicht so durchsichtig (und läßt bekanntlich auch eine andere Deutung zu), da grün (zweisäuriges Salz) am Ende der Farbskala steht, und der Umschlag in gelb (dreisäuriges Salz) nichts beweist.

Da sich *o*-Chinone schwerer bilden wie *p*-Chinone, so ist es verständlich, daß schon Essigsäure die Rückverwandlung¹⁾ der roten Form der *o*-Cinnamylidenmalonsäure in die Benzolform bewirkt, ähnlich wie bei den Farbsalzen des *o*-Amidotriphenylcarbinols²⁾, die sich auch schon in schwach essigsaurer Lösung in das Carbinol zurückverwandeln, und die im Gegensatz zu den entsprechenden *p*-Derivaten nicht isoliert werden konnten.

Bei der *o*- oder *p*-Amidozimtsäure¹⁾ endlich treten keinerlei derartige Erscheinungen auf, da hier in der chinoiden Form die erwähnten notwendigen Äthylengruppen ganz fehlen.

Ich habe hier durchweg die Farbsalz- und die Chinonbildung als notwendig zusammengehörig betrachtet.

Eine Diskussion der Carboniumformeln scheint nämlich hier nicht mehr nötig, da Baeyer selbst vor kurzem auf die Aufstellung solcher Formeln für derartige Körper verzichtet hat³⁾.

Die Fähigkeit der Farbsalzbildung verschwindet, sobald die Stickstoffatome nicht mehr zwei Valenzen zur Chinonbildung abgeben können.

Acetyl-*p*-cinnamylidenessigsäure, sowie die aus dem Michlerschen Keton dargestellte diquartäre Ammoniumbase in Form ihres Acetats (das Jodid verwischt in Folge der durch Jod veranlaßten Färbung⁴⁾)

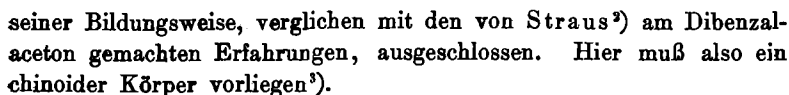
¹⁾ Siehe voranstehende Abhandlung.

²⁾ v. Baeyer, diese Berichte **37**, 3197 [1904].

³⁾ Adolf v. Baeyer, diese Berichte **40**, 3087 [1907].

⁴⁾ Vergl. Decker, diese Berichte **37**, 2938 [1904].

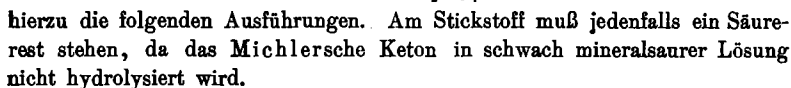
Eine Formel VII aber für das Farbsalz 4 der Tabelle¹⁾ ist nach



Die labilen Säureadditionsprodukte des Dibenzalacetons und Triphenylmethans — mindestens ebenso aber auch viele unerklärbaren Farbumschläge in der Reihe der eigentlichen Triphenylmethanfarbstoffe — zwingen uns allerdings, neue Valenzbegriffe zu suchen. Die Carboniumvalenz, die hier noch Anwendung findet, scheint mir aber dabei noch kein Fortschritt gegenüber unseren bisherigen Formeln zu bedeuten. Bei den labilen Produkten des Triphenylcarbinols rückt offenbar die Farbe einfach durch die auxochrome Wirkung des Schwefelsäurerestes allmählich in das sichtbare Spektrum. Die Annahme einer chinoiden Umlagerung ist hier unnötig⁴⁾. Bei den eigentlichen Farbstoffen erscheint aber auch eine Art Potenzgesetz⁵⁾ als notwendige Folge der Chinonbildung, da dadurch die Substituenten in ein System konjugierter Doppelbindungen zu stehen kommen und sich verstärken können⁶⁾, während beim gewöhnlichen Triphenylmethan das System durch den zentralen Methanrest unter-

²⁾ F. Straus und F. Caspari, diese Berichte 40, 2694 [1907].

³⁾ Es wäre nur eventuell noch die Formel VIIa zu berücksichtigen; vgl.

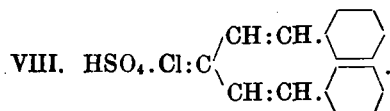


4) Ebenso entstehen aus dem farblosen Benzol der schwach gelbe Zimtaldehyd und die leuchtend gelbe Cinnamyliden-essigsäure.

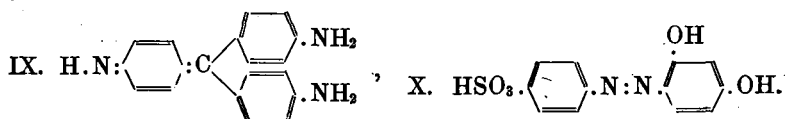
⁵⁾ Baeyer und Villiger, diese Berichte **35**, 3021 [1902].

⁶⁾ Allgemein (im einfachsten Fall) reagiert eine Verbindung $R_1.R_2.R_3.R_4$ ähnlich wie $R_1.R_4$ (Thiele, Ann. d. Chem. **306**, 87), IX ist eine Base fast so stark wie NH_3 , X eine Säure fast so stark wie H_2SO_4 .

brochen ist¹⁾. Formuliert man die stark gefärbten Produkte des Dibenzalacetonechlorids wie VIII, so wäre das Radikal $\cdot\text{C}:\text{Cl}$ ein etwa



ebenso starkes Chromophor wie $\cdot\text{C}:\text{S}$, was nichts Befremdendes hätte. Verbindungen aber wie die Doppelsalze des *p*-Trichlortriphenylcarbinolchlorids mit Eisenchlorid oder das *mono*- oder *bis*-Hydrochlorid des Dibenzalacetons valenzchemisch zu formulieren, ist mit der Carboniumvalenz genau so unmöglich wie mit unseren bisherigen Formeln²⁾. Es hat daher auch kaum viel Zweck, für ähnliche Verbindungen, z. B. durch Annahme vierwertigen Sauerstoffs, Formeln zu konstruieren.



Experimentelles.

p-Amidocinnamyliden-essigsäure.

Zur Darstellung des *p*-Nitrozimtaldehyds kann man entweder Zimtaldehyd nitrieren oder (wesentlich besser) *p*-Nitrobenzaldehyd mit Acetaldehyd kondensieren.

Zur Emulsion von 50 g *p*-Nitrobenzaldehyd in ca. 100 g Acetaldehyd wurde unter guter Eiskühlung und kräftigem Schütteln tropfenweise 25-proz. methylalkoholische Kalilauge zugegeben, bis alles in Lösung gegangen war. In die noch hellbraune Lösung wurde Essigsäureanhydrid gegossen, der Acetaldehyd weggekocht, das Ganze in Wasser gegossen und unter Zusatz von Salzsäure eine halbe Stunde im Sieden erhalten. Der Krystallbrei, aus Alkohol umkrystallisiert, liefert ca. 40–45 g reinen *p*-Nitrozimtaldehyd.

Bei der Darstellung der Nitrocinnamyliden-essigsäure liefert die Perkinsche Reaktion Ausbeuten bis 60%, wenn man den Aldehyd (30 g) in kleinen Portionen in das siedende, mit ca. 30 g frisch geschmolzenem, gepulvertem Natriumacetat versetzte Acetanhydrid (200 g) einträgt³⁾ und das Reaktionsprodukt gut mit Sodalösung aus-

¹⁾ Vergl. hierzu auch Willstätter, diese Berichte 39, 3483 [1906].

²⁾ F. Straus und F. Caspari, diese Berichte 40, 2697 [1907].

³⁾ Nach einer Privatmitteilung von Prof. Thiele werden die Ausbeuten bei der Perkinschen Reaktion in vielen Fällen, z. B. bei Cinnamylacrylsäure, sehr verbessert, wenn man den Aldehyd allmählich zutropfen läßt. Vergl. auch Ann. d. Chem. 306, 199.

kocht. Die Amidosäure wurde aus der Nitrosäure — zur Reinigung der Nitrosäure genügt es, wenn man sie mit Alkohol, in dem sie auch in der Hitze fast unlöslich ist, auskocht — durch Reduktion mit der berechneten Menge Ferrosulfat in überschüssigem Ammoniak erhalten. Die freie Säure fällt aus der filtrierten gelben Lösung beim schwachen Ansäuern mit Essigsäure krystallisiert aus. Bräunlichgelbe Nadeln aus Wasser oder Alkohol, Schmelzpunkt gegen 200° unter Zersetzung (α -Säure). Kocht man die Säure in wäßriger Emulsion mit Hydroxylaminchlorhydrat, so färbt sie sich leuchtend gelb (β -Säure). Aus Wasser umkrystallisiert, Schmelzpunkt gegen 200° , unter Zersetzung wie die α -Säure. In Essigsäure oder alkoholischer Salzsäure löst sich die α -Säure blutrot, die β -Säure gelb. Die roten Salze der α -Säure fallen beim Verdünnen der essigsauren Lösung mit Salzsäure aus. Schmelzpunkt gegen 260° unter Zersetzung. Das farblose, salzsaure Salz der β -Säure wird am besten durch Übersättigen der ammoniakalischen Lösung der β -Säure mit Salzsäure und Kühlen der Lösung erhalten. Erwärmt sich die Lösung zu sehr, so sind immer schon Spuren der rötlichen Salze beigemischt. Das völlig farblose Salz zerfällt sich ebenso wie das rote sehr unscharf zwischen 250° und 260° .

Versetzt man die mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung des roten Salzes mit Hydroxylamin- oder Semicarbazidchlorhydrat, so entfärbt sich die Lösung momentan, und es fällt in stark lichtbrechenden, schimmernden Blättchen ein zwei Moleküle Krystallwasser enthaltendes, farbloses Salz aus, das sich in Gegenwart von Hydroxylamin oder Semicarbazid aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren läßt und im Vakuum bei 80° in einer Stunde das Wasser vollständig abgibt, ohne sich zu zersetzen. Phenylhydrazin entfärbt die rote Lösung der α -Säure in Essigsäure auch; es fällt aber nichts aus, da das Acetat der β -Säure leicht löslich ist. Bei Verwendung von Amidoguanidinnitrat wurde nur das normale, wasserfreie, farblose Nitrat der β -Säure erhalten. Die Ketonreagenzien müssen immer im Überschuß vorhanden sein, da sonst nicht völlige Entfärbung eintritt. Bisulfit ist wirkungslos, dagegen entfärbt auch schweflige Säure.

α -Säure.

0.1665 g Sbst.: 0.4215 g CO_2 , 0.0845 g H_2O . — 0.2407 g Sbst.: 15.5 ccm N (15° , 756 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 69.84, H 5.82, N 7.41.

Gef. » 69.46, » 5.70, » 7.50.

Rotes salzsaures Salz.

0.1630 g Sbst.: 0.3492 g CO_2 , 0.0785 g H_2O . — 0.1055 g Sbst.: 5.8 ccm N (15° , 756 mm). — 0.111 g Sbst.: 0.069 g AgCl .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. C 58.66, H 5.33, N 6.22, Cl 15.56.

Gef. » 54.43, » 5.35, » 6.40, » 15.20.

β -Säure.

0.1407 g Sbst.: 0.3608 g CO₂, 0.071 g H₂O.

C₁₁H₁₁O₂N. Ber. C 69.84, H 5.82.

Gef. » 69.93, » 5.69.

Farbloses Nitrat.

0.1903 g Sbst.: 0.3650 g CO₂, 0.0845 g H₂O. — 0.2258 g Sbst.: 22.5 ccm N (18°, 748 mm).

C₁₁H₁₂O₂N₂. Ber. C 52.4, H 4.80, N 11.13.

Gef. » 52.4, » 4.90, » 11.32.

Farbloses salzsaures Salz.

0.1407 g Sbst.: 0.302 g CO₂, 0.0672 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂NCl. Ber. C 58.66, H 5.33.

Gef. » 58.63, » 5.36.

Farbloses Salzsäuresalz mit 2 H₂O (aus Hydroxylaminchlorhydratlösung).

0.1225 g Sbst.: 0.2280 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1115 g Sbst.: 0.061 g AgCl. — 0.1780 g Sbst.: 8.4 ccm N (15°, 756 mm).

C₁₁H₁₂O₂NCl.2H₂O. Ber. C 50.62, H 6.18, N 5.36, Cl 13.41.

Gef. » 50.77, » 6.35, » 5.54, » 13.39.

0.2145 g Sbst. verloren 0.290 g (Wasser).

Ber. H₂O 13.41. Gef. H₂O 13.52.

0.1200 g getrocknete Sbst.: 0.2587 g CO₂, 0.0055 g H₂O.

Gef. C 58.79, H 5.05.

α - und β -Säure geben dasselbe fast farblose Acetylderivat, Schmelzpunkt gegen 265° unter Zersetzung.

0.1383 g Sbst.: 0.3415 g CO₂, 0.0745 g H₂O.

C₁₃H₁₃O₂N. Ber. C 67.53, H 5.63.

Gef. » 67.34, » 5.98.

Die Methylester der α - und β -Säure entstehen beim Übergießen der freien Säure mit ätherischer Diazomethanlösung. Sie haben, aus Benzol umkrystallisiert, dieselben Farben wie die Säuren und schmelzen beide bei 145—146°. Versetzt man die benzolische Lösung des α -Esters mit alkoholischer Salzsäure, so fällt das Salz in blauen Nadeln aus. Das salzsaure Salz des β -Esters ist nur in Gegenwart von etwas Hydroxylamin ganz farblos zu erhalten. Läßt man es in der Kälte mit Salzsäure emulgiert stehen, so färbt es sich bald rot.

 α -Ester.

0.1370 g Sbst.: 0.3555 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

C₁₂H₁₃O₂N. Ber. C 70.93, H 6.40.

Gef. » 70.80, » 6.68.

 β -Ester.

0.1560 g Sbst.: 0.4065 g CO₂, 0.0954 g H₂O.

Gef. C 71.03, H 6.79.

Der α -Ester wurde in ätherischer Lösung mit Jodmethyl geschüttelt, aus dem roten, jodwasserstoffsäuren Salz die Base mit Soda frei gemacht, abermals mit Jodmethyl behandelt und die tertiäre Base aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 142° . Die Farben der freien Base, sowie die ihrer Farbsalze sind genau dieselben wie die der nicht methylierten Amidosäure.

0.1504 g Sbst.: 0.4026 g CO_2 , 0.1015 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 72.73, H 7.32.

Gef. C 73.01, H 7.49.

o- und *p*-Amidocinnamyliden-malonsäure.

Die Darstellung aus den Nitrosäuren ist ganz analog der Gewinnung der *p*-Amidocinnamyliden-essigsäure.

o-Amidosäure, orangegelbe Nadeln. Schmp. 175° . *p*-Amidosäure, braune Nadeln. Schmp. 190° . Die *o*-Säure gibt keine sauren Farbsalzlösungen. Die *p*-Säure verhält sich genau wie entsprechende Essigsäure, nur ist ihre essigsaure Lösung schwächer gefärbt. Beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung fällt zunächst ein sehr schwer lösliches (braun)rotes Ammoniumsalz, vermischt mit wenig freier Säure, aus, das sich am besten durch Kochen mit wenig Eisessig in die ebenfalls sehr schwer lösliche reine Säure umwandeln läßt.

p-Säure.

0.1830 g Sbst.: 0.4105 g CO_2 , 0.0780 H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 61.28, H 4.68.

Gef. C 61.18, H 4.62.

o-Säure.

0.2004 g Sbst.: 0.4482 g CO_2 , 0.0812 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 61.28, H 4.68.

Gef. C 60.99, H 4.50.

Das saure Ammoniumsalz der *o*-Amidocinnamyliden-malonsäure wurde erhalten durch Eindampfen einer ca. 20 g der Amidosäure enthaltenden Lösung mit Ammoniak im Vakuum und Aufnehmen des öligen Rückstandes mit ca. 20–30 g Wasser unter Zusatz von 1–2 Tropfen Essigsäure. Orangegelbe Nadeln, die beim Trocknen orangerot werden und sich im Vakuum bei 90° unter Aufkochen zersetzen.

0.1575 g Sbst.: 0.2920 g CO_2 , 0.0890 g H_2O . — 0.1245 g Sbst.: 10.8 ccm N (15° , 744 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 50.35, H 6.29, N 9.80.

Gef. C 50.56, H 6.24, N 10.12.

Das *asymm. p*-Dimethylamido- (und *p*-Tetramethyldiamido-) diphenyläthylen

erhält man fast quantitativ, wenn man *p*-Dimethylamidobenzophenon (bezw. das Michlersche Keton) in benzolischer Lösung in die ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid in molekularen Mengen einträgt. Das beim Ansäuern zunächst erhaltene Carbinol ist ein Öl, das gegen 130° Wasser verliert und unter 14 mm Druck bei 202° unzersetzt siedet. Die farblose Anhydrobase schmilzt bei 56°. Das aus dem Michler-Keton entsprechend gewonnene Carbinol krystallisiert aus Alkohol oder Benzol und Petroläther in farblosen Nadeln. Schmp. 152°. Beim Erhitzen verliert es Wasser. Der Anhydrokörper siedet unzersetzt bei 250° (12 mm) und krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln. Schmp. 124°. Er löst sich ebenso wie sein Carbinol in Essigsäure blau, in Mineralsäuren gelblich, genau wie das dem Michler-Keton entsprechende Carbinol. Es wird ebenso wie das Michler-Keton und das *p*-Dimethylamido-diphenyläthylen aus der gefärbten Essigsäureanhydrid- + Schwefelsäurelösung unverändert wieder gewonnen, wenn man das Anhydrid mit Wasser zersetzt.

p-Dimethylamido-diphenyläthylen.

0.2728 g Sbst.: 0.8597 g CO₂, 0.1850 g H₂O.

C₁₆H₁₇N. Ber. C 86.09, H 7.62.

Gef. » 85.82, » 7.59.

Tetramethyldiamido-diphenyläthylencarbinol.

0.2772 g Sbst.: 0.775 g CO₂, 0.2120 g H₂O.

C₁₈H₂₄N₂O. Ber. C 76.05, H 8.45.

Gef. » 76.25, » 8.59.

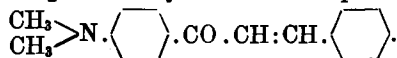
Anhydrobase.

0.3002 g Sbst.: 0.8916 CO₂, 0.2756 g H₂O.

C₁₈H₂₂N₂. Ber. C 81.20, H 10.52.

Gef. » 81.00, » 10.19.

Benzal-*p*-dimethylamidoacetophenon,



Analog der Darstellung von Dimethylamidobenzophenon¹⁾ wurden 20 g Zimtsäureanilid + 40 g Dimethylanilin mit 20 g Phosphoroxychlorid versetzt, durch gelindes Erwärmen die Reaktion eingeleitet, die Masse 20 Minuten auf 80—100° gehalten, dann überschüssige Natronlauge zugesetzt und das Dimethylanilin mit Wasserdampf ab-

¹⁾ Friedländer, I, 45.

geblasen. Das dunkle Öl wurde von der Mutterlauge getrennt, mit verdünnter Salzsäure gelinde erwärmt und nach Übersättigen mit Natronlauge das ausgefallene Öl aus Alkohol umkrystallisiert. Intensiv gelbe Nadeln. Schmp. 165°.

0.1462 g Sbst.: 0.4360 g CO₂, 0.0865 g H₂O.

C₁₇H₁₇NO. Ber. C 81.27, H 6.77.

Gef. » 81.33, » 6.57.

Es löst sich in Essigsäure und Mineralsäuren gelb, in alkoholischer Salzsäure rot.

Straßburg i. E. Chemisches Institut der Universität.

560. L. Olaisen: Zur Acetalisierung der Aldehyde und Ketone.

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Zu der nachstehenden Mitteilung veranlassen mich einige Angaben, welche neuerdings von mehreren Forschern bezüglich meines Verfahrens zur Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen mittels Orthoameisensäureester gemacht worden sind.

Nach früherem¹⁾ kann die Acetalisierung der Aldehyde und Ketone auf zweierlei Weise vorgenommen werden, durch Behandlung derselben 1. mit freiem und 2. mit nascierendem Orthoameisensäureester. Unter nascierendem Orthoester ist hier eine Mischung von Alkohol und salzsaurem Formimidoester verstanden, welche nach Pinner's bekannter Beobachtung schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Orthoameisensäureester und Salmiak zerfällt.

Das zweite Verfahren, von der fast kostenlosen Blausäure ausgehend, ist natürlich das weitaus billigere, aber andererseits auch das viel weniger bequeme. Denn für die Bereitung der wasserfreien Blausäure und deren Umwandlung in den salzsauren Formimidoester ist ein ziemlich komplizierter Apparat erforderlich, dessen Aufbau sich nur lohnt, wenn große Mengen eines Aldehyds oder Ketons in das zugehörige Acetal zu verwandeln sind. Dazu kommt, daß der salzsaure Formimidoester sich nicht lange hält, so daß er für zeitlich auseinanderliegende Operationen jedesmal frisch dargestellt werden muß. Schon aus dem letzteren Grunde wird man bei der gelegent-

¹⁾ Diese Berichte **26**, 2731 [1893]; **29**, 1005, 2931 [1896]; **31**, 1010, 1019, 1022 [1898]; **33**, 3778 [1900]; **36**, 3664, 3670. Ann. d. Chem. **281**, 312; **291**, 43; **297**, 3, 28.