

Vereinigen mit der concentrirten schwefelsauren Lösung der Benzoesäure kein Erwärmen mehr stattfindet. Es krystallisirt dann manchmal beim Stehen die neue Dicarbonsäure aus der concentrirten schwefelsauren Lösung (7 Theile reine Schwefelsäure) im Zustande grosser Reinheit aus. Aber auch eine sehr stark verunreinigte Säure kann man, einfacher als dies Schöpff angiebt, rein erhalten, indem man sie mit angeschlammter Kreide digerirt, wobei man eine wasserhelle Lösung des Calciumsalzes erhält, während die Verunreinigungen im Niederschlag bleiben.

606. Hugo Weil: Ueber das Tetramethyldiamidobenzhydrol.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Erwärmt man eine Lösung des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit verdünnten Mineralsäuren mehrere Tage auf dem Wasserbade, oder kocht man dieselbe ebenso lange am Rückflusskühler, so bemerkt man, dass die für dieses Hydrol charakteristische Blaufärbung seiner heissen essigsäuren Lösung bei verschiedenen Proben schwächer und schwächer wird und zuletzt nahezu verschwindet.

Fällt man dann die saure Lösung mit Alkali, so erhält man einen zunächst schmierigen, später fest werdenden Niederschlag, und es tritt der Geruch nach methylirten Anilinen auf; bei Anwendung grösserer Mengen des Hydrols kann man einipe Tropfen der letzteren durch Wasserdampf übertreiben.

Aus dem Niederschlag konnte ich bis jetzt durch Umkrystallisiren aus Alkohol nur Leukoviolet isoliren, welches an seinem Schmelzpunkt und seiner Ueberführbarkeit in Methylviolet durch alkoholische Chloranillösung erkannt wurde.

Die Ursache der Entstehung dieser Leukobase wird sogleich ersichtlich werden. Kocht man nämlich den ursprünglichen durch Alkali erzeugten Niederschlag mehrmals mit Wasser aus, so lässt sich aus den Filtraten durch Aether ein Körper isoliren, der sich nach Zusammensetzung und Schmelzpunkt (gef. 74°) als *p*-Dimethylamidobenzaldehyd¹⁾ erweist.

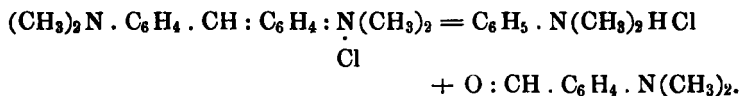
Analyse: Ber. für $C_9H_{11}ON$.

Procente: C 72.5, H 7.3.

Gef. » » 72.3, » 7.2.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1520; 19, 365.

Das Hydrol erleidet demnach beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren eine Spaltung im Sinne folgender Gleichung:



Da nun sowohl der Dimethylamidobenzaldehyd als auch das noch unzersetzte Hydrol sich in saurer Lösung mit dem entstandenen Dimethylanilin zu Leukoviolett condensiren, so ist ersichtlich, dass höchstens die Hälfte der aus obiger Formel sich ergebenden Menge des Aldehyds erhalten werden könnte. Thatsächlich ist die Ausbeute aber noch weitaus geringer, weil wahrscheinlich der Aldehyd durch das andauernde Kochen mit Säure noch weitere Veränderungen erleidet.

Viel günstigere Resultate werden erhalten, wenn man das Hydrol durch Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Blaufärbung zersetzt, ein Process, der in wenigen Stunden beendet ist.

Ich habe auf diese Weise im Durchschnitt aus 5 g Hydrol 0.9 g des Aldehyds erhalten. Bei Anwendung grösserer Mengen verschlechtert sich indessen die Ausbeute beträchtlich.

Charakteristisch für den Dimethylamidobenzaldehyd ist seine Fähigkeit mit primären aromatischen Aminen nicht nur in neutraler, sondern auch in mineralsaurer Lösung Benzylidenverbindungen zu bilden, die im letzteren Falle als intensive Färbungen bezw. Niederschläge auftreten. Besonders die Benzidinverbindung ist geeignet, noch äusserst geringe Mengen des Aldehyds nachzuweisen, indem sich beim Vermischen selbst sehr verdünnter, nicht zu viel freie Salzsäure enthaltender Lösungen des Aldehyds und des Benzidinsalzes nach einigem Stehen ein ziegelrother Niederschlag ausscheidet. Bei Anwendung concentrirter Lösungen erhält man sofort eine voluminöse rothe Fällung, die im trocknen Zustande grünen Metallglanz zeigt. Sogar beim Vermischen von suspendirtem Benzidinsulfat mit der salzsaurer Aldehydlösung entsteht eine intensive Rothfärbung.

Einige andere Amine geben folgende Reactionen:

Salzsaures Anilin intensiv grünelbe Färbung.

› *p*-Toluidin intensiv grünelbe Färbung.

› α -Naphtylamin schwach gelbliche Färbung.

› β - › orangefarbener Niederschlag.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld sage ich für die freundliche Ueberlassung von Material meinen besten Dank.