

## Mittheilungen.

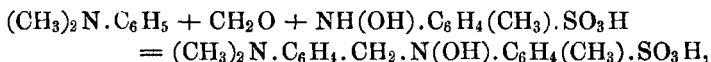
### 590. Franz Sachs und Willy Lewin: Zur Kenntniss des *p*-Dimethylamidobenzaldehydes.

[Mittheilung aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. October 1902.)

Der *p*-Dimethylamidobenzaldehyd ist zwar bereits seit längerer Zeit bekannt und besonders in technischer Beziehung öfter untersucht worden, auch sind seine Darstellung und Verwendung Gegenstand einer Anzahl von Patenten, doch ist der Aldehyd selbst in wissenschaftlicher Richtung bisher noch nicht häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen. Eine solche ist jetzt um so einfacher, als der Aldehyd in ausgezeichneter Qualität zu mässigem Preise von Rud. Geigy & Co. in Basel zu beziehen ist.

Zum ersten Mal erwähnt wird der Aldehyd im Jahre 1885 von Bössneck<sup>1)</sup>, der ihn durch Condensation von Chloral mit Dimethylanilin erhielt (unter Abspaltung von Chloroform, Weil<sup>2)</sup> stellte ihn durch Erhitzen von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Säuren dar. Später wurde R. Geigy<sup>3)</sup> ein Patent auf die Darstellung des Aldehydes ertheilt, das ihn zu einem leicht zugänglichen Körper machte. Das Verfahren ist folgendes: Man lässt Formaldehyd auf ein Gemenge von Dimethylanilin und einem aromatischen Hydroxylamin einwirken:

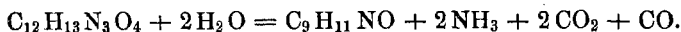


diese Benzylverbindung verliert Wasser und geht in das Anhydroderivat



über, welches dann bei der Spaltung mit Säuren den Dimethylamidobenzaldehyd ergibt.

Endlich ist noch ein Verfahren von Böhringer & Söhne<sup>4)</sup> zu erwähnen, nach welchem der Aldehyd aus Dimethylanilinalloxan (aus Dimethylanilin und Alloxan) erhalten wird.



Von Derivaten des Aldehydes seien genannt die zugehörige Säure (Schmp. 235°), der entsprechende Alkohol (Schmp. 62°) und dessen Acetat (Schmp. 102°), das Phenylhydrazon (Schmp. 148°), Oxim (Schmp. 144°),

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1520 [1882].

<sup>2)</sup> *ibid.* 27, 3317 [1900].

<sup>3)</sup> D. R.-P. No. 103578.

<sup>4)</sup> D. R.-P. No. 108026.

ferner einige Nitro- und Chlor-Substitutionsproducte, sowie eine Sulfosäure. Auch hat Weil auf einige Farbreactionen aufmerksam gemacht, die der Aldehyd mit aromatischen Aminen giebt. Endlich kommt der Aldehyd als Componente in einer Reihe von complicirteren Verbindungen, z. B. Farbstoffen, vor.

P. Ehrlich hat den Aldehyd als Reagens auf einen der Constitution nach noch unbekanntem Körper von der Zusammensetzung  $C_7H_{15}O_6N$  benutzt, mit welchem er eine kirschrothe, mit Chloroform ausschüttelbare Färbung giebt<sup>1)</sup>.

Um den Einfluss kennen zu lernen, den die Substitution durch eine Dimethylamidogruppe im Aldehydkern auf die Färbung von Azomethinen ausübt, haben wir zunächst das Cyanhydrin des Dimethylamidobenzaldehydes dargestellt, dieses mit einer Reihe von Aminen zur Reaction gebracht und alsdann durch Oxydation die entsprechenden  $\mu$ -Cyanazomethine erhalten. Es zeigte sich dabei, dass die Dimethylamidogruppe bei dieser Stellung auf die Farbtiefe einen geringeren Einfluss ausübt, als wenn sie sich im Anilinkern befindet. Während die aus Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid erhaltene Verbindung  $C_6H_5.C(CN):N.C_6H_4.N(CH_3)_2$  orangeroth ist, ist die entsprechende Verbindung unserer Reihe  $(CH_3)_2N.C_6H_4.C(CN):N.C_6H_5$  etwas heller (orange-gelb) gefärbt. Die nicht substituirte Verbindung  $C_6H_5.C(CN):N.C_6H_5$  ist noch viel schwächer (hellcitronengelb) gefärbt.

Zum Vergleich wurden ferner die entsprechenden Benzylidenverbindungen aus Aldehyd und Amin dargestellt, um auch hier den Einfluss der  $\mu$ -ständigen Cyangruppe kennen zu lernen. Es zeigte sich, dass diese Cyangruppe gleichfalls auxochrom wirkt, indem die obigem Beispiel entsprechende Verbindung  $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$  nur hellgelb gefärbt ist.

In Bezug auf die Oxydirbarkeit der  $\alpha$ -Cyanobenzyl-Aniline bestätigte sich die in der Arbeit von F. Sachs und M. Goldmann<sup>2)</sup> aufgestellte Regel, dass basische Substituenten im Benzylkern, saure im Anilinkern die Oxydirbarkeit vermindern. Deshalb musste zur Oxydation der Derivate aus Dimethylamidobenzaldehydcyanhydrin meist ein Ueberschuss von acetonischem Permanganat verwendet werden.

Im zweiten Theile dieser Arbeit werden eine Reihe von Condensationen des Dimethylamidobenzaldehydes mit einer Zahl von reaktionsfähigen Methyl- und Methylen-Verbindungen beschrieben, nämlich die durch Wasseraustritt aus dem Aldehyd und Aceton, Acetophenon, Nitrobenzylcyanid, Barbitursäure und Malonitril entstehenden Körper. Diese

<sup>1)</sup> Vgl. P. Ehrlich: Ueber die Dimethylamidobenzaldehydreaction, Medicinische Woche vom 15. IV. 1901.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 3323 [1902].

sind meist sehr schöne substantive Farbstoffe, die Wolle und Seide sehr schön und rein citronengelb, orange oder lachsfarben anfärben, jedoch für eine technische Verwerthung zu schwer löslich sind. Condensationsproducte, die ebenfalls in diese Gruppe gehören, nämlich aus dem Aldehyd und Diketohydrinden, Methylphenylpyrazolon und Chinaldin hat H. Blum im Noelting'schen Laboratorium dargestellt<sup>1)</sup>.

Die mit Aceton erhaltenen Monobenzal- und Dibenzal-Verbindungen boten im Hinblick auf die Untersuchungen von v. Baeyer und Villiger über die Färbung von Oxybenzalacetonen mit concentrirter Schwefelsäure besonderes Interesse. Die von uns dargestellten Derivate, Dimethylamidobenzalacetone und Tetramethyldiamidodibenzalacetone, stellen orangefarbene Krystalle dar, die sich in Eisessig mit orange, resp. tief orangerother Farbe lösen, ihre Lösungen in verdünnter Mineralsäure sind dagegen farblos. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Monobenzal-Verbindung mit grünlichgelber, die Dibenzal-Verbindung mit braungelber Farbe auf, die beide aber nicht besonders intensiv sind. Diese Verbindungen verhalten sich demnach gerade umgekehrt wie die entsprechenden Oxyderivate, welche in concentrirter Säure mit tiefer, in Eisessig mit schwacher Farbe löslich sind. Dementsprechend tritt auch bei dem im vorletzten Heft (S. 3020) beschriebenen Verfahren durch Versetzen der Eisessig-Lösung des Farbstoffes mit Eisessig-Schwefelsäure eine Aufhellung ein. In Gegenwart der stark basischen Dimethylamidogruppe dürfte demnach keine Bildung eines Oxoniumsalzes stattfinden.

*p*-Dimethylamidobenzaldehyd-cyanhydrin,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CN}$ .

Die Darstellung dieses Cyanhydrins bot einige Schwierigkeiten. Das Verfahren, das Cyanhydrin aus der alkoholischen Lösung des Aldehyds und Cyankaliums durch Zutropfen von Salzsäure darzustellen, liess sich nicht anwenden, da hierbei sogleich das salzsaure Salz des Aldehydes ausfiel, das alsdann nicht weiter reagirte. Wir mussten daher mit Blausäure direct arbeiten. Es gelang indessen auch nicht, das Additionsproduct aus dem Aldehyd und wässriger Blausäure zu erhalten. Erfolg hatten wir erst, als wir wasserfreie Blausäure einwirken liessen. Aber auch hier war bei gewöhnlicher Temperatur eine Vereinigung der Componenten nicht zu erreichen; dagegen trat sie ein, als 5 g des Aldehydes mit 5 ccm wasserfreier Blausäure auf 35–40° erhitzt wurden. Lässt man die Temperatur höher steigen, so finden wieder andere Reactionen statt, die sich schon äusserlich durch Braunfärbung der Flüssigkeit bemerkbar machen. Die heste

<sup>1)</sup> Beitrag zur Kenntniss der Farbstofftheorie. Inaug.-Diss. Heinrich Blum, Basel 1900.

Ausbeute erzielt man, wenn die Dauer der Erhitzung 2—3 Stunden beträgt. Man lässt alsdann in einer offenen Schale die überschüssige Blausäure verdampfen. Es hinterbleibt eine krystallinische Masse, die bei 100—102° schmilzt. Sie ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, ausser in Ligroïn; durch Lösen in Chloroform und Fällen durch Ligroïn erhält man das Cyanhydrin rein, in weissen Flocken, die bei 113—114° schmelzen. In diesem Zustande ist es haltbar; unrein färbt es sich bald grünlich unter Auftreten eines isonitrilähnlichen Geruches.

0.1380 g Sbst.: 0.3433 g CO<sub>2</sub>, 0.0864 g H<sub>2</sub>O. — 0.0721 g Sbst.: 10.0 ccm N (18°, 762 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 68.18, H 6.81, N 15.90.  
Gef. » 67.85, » 7.03, » 16.06.

*p*-Dimethylamido-mandelsäureamid,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(OH).CO.NH<sub>2</sub>.

Erhalten durch Eintragen des Cyanhydrins in concentrirte Schwefelsäure in der Kälte, Eingiessen in Wasser und Fällen mit Ammoniak. In Alkohol fast unlöslich, aus heissem Wasser kleine Krystalle, die sich beim Trocknen gelblich färben. Schmp. 195°.

0.1024 g Sbst.: 13.0 ccm N (26°, 765 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 14.43. Gef. N 14.20.

*p*-Dimethylamidomandelsaures Baryum, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(OH).COO]<sub>2</sub>Ba, wurde durch mehrstündiges Kochen des Säureamids mit überschüssiger Baryt-Lösung erhalten, dann wurde mit Kohlensäure der Baryt gefällt und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieben weisse Nadelchen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

0.4310 g Sbst.: 0.1896 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Ba. Ber. Ba 26.3. Gef. Ba 25.9.

$\alpha$ -Cyano-*p*-dimethylamidobenzyl-Anilin,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(CN).NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Durch zweistündiges Erhitzen auf 60° der berechneten Mengen Dimethylamidobenzaldehydcyanhydrin und Anilin, unter Zusatz von etwas Alkohol erhalten. Weisse, rhomboëdrische Krystalle, die sich in Säuren mit gelber Farbe lösen. Schmp. 114°.

0.0955 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 769 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 16.73. Gef. N 16.66.

Phenyl- $\mu$ -cyan-azomethin-4'-dimethylamidophenyl<sup>1)</sup>,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C(CN):N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Die Oxydation wurde hier wie in allen folgenden Fällen mit acetonischer Permanganatlösung<sup>2)</sup> bewerkstelligt. Es empfiehlt sich,

<sup>1)</sup> Nomenclatur, vergl. diese Berichte 32, 2344 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 501 [1901].

bei den folgenden Verbindungen einen Ueberschuss des Oxydationsmittels anzuwenden und nach dem Zusatz noch eine halbe Stunde zu kochen. Die Ausbeute betrug gewöhnlich 60—80 pCt. der berechneten.

Das Oxydationsproduct wurde aus dem acetoneschen Filtrat durch Verdampfen gewonnen. Im vorliegenden Falle erhielt man nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin schöne, orangegelbe Prismen vom Schmp. 121°, die in den meisten Solventien sehr leicht löslich sind. Die gelbe, essigsaurer Lösung färbt Wolle grünlichgelb.

0.1191 g Sbst.: 0.3356 g CO<sub>2</sub>, 0.0656 g H<sub>2</sub>O. — 0.0901 g Sbst.: 12.8 ccm N (18°, 769 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 77.01, H 6.02, N 16.87.

Gef. » 76.85, » 6.12, » 16.62.

Das *p*-Dimethylamidobenzyliden-anilin, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, durch Erhitzen der Componenten auf dem Wasserbade erhalten, bildet grünlichgelbe Krystalle vom Schmp. 100°, die in concentrirter Schwefelsäure mit röthlicher Farbe löslich sind; die essigsaurer Lösung färbt Wolle schwach grünlichgelb.

0.1756 g Sbst.: 0.5166 g CO<sub>2</sub>, 0.1153 g H<sub>2</sub>O. — 0.1080 g Sbst.: 11.3 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.35, H 7.14, N 12.50.

Gef. » 80.23, » 7.20, » 12.00.

Die drei entsprechenden Verbindungen des *p*-Toluidins haben folgende Eigenschaften:

*α*-Cyano-*p*-dimethylamidobenzyl-*p*-Toluidin,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(CN).NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>.

Weisse Krystalle vom Schmp. 127—128°, durch Auskochen mit Ligroin von überschüssigem Toluidin gereinigt.

0.1021 g Sbst.: 13.8 ccm N (19°, 766 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 15.84. Gef. N 15.66.

4-Tolyl-*μ*-cyan-azomethin-4'-dimethylamidophenyl,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C(CN):N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>.

Gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 154—155°.

0.0783 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 762 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 15.96. Gef. N 15.90.

*p*-Dimethylamidobenzyliden-*p*-Toluidin,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>.

Feine, hellgelbe Nadeln aus Alkohol, die bei 120—121° schmelzen.

0.0989 g Sbst.: 10.2 ccm N (21°, 757 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 11.76. Gef. N 11.69.

Auch vom *o*- und *p*-Anisidin, sowie *p*-Phenetidin, wurden die entsprechenden Derivate dargestellt:

$\alpha$ -Cyano-*p*-dimethylamidobenzyl-Anisidin,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ .

*o*-Anisidinderivat. Weisse Blättchen aus Alkohol. Schmp. 133°.

*p*-Anisidinderivat. Lange weisse Nadeln aus Ligroïn. Schmp. 109—110°. Spaltet leicht Blausäure ab.

0.1164 g Sbst.: 0.3090 g CO<sub>2</sub>, 0.0720 g H<sub>2</sub>O. — 0.0950 g Sbst.: 12.2 ccm N (17°, 762 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 72.59, H 6.76, N 14.94.

Gef. » 72.39, » 6.86 (*o*-Deriv.), » 14.97 (*p*-Deriv.).

Methoxyphenyl- $\mu$ -cyanazomethin-4'-dimethylamidophenyl,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ .

2-Methoxyderivat. Gelbe Blättchen, aus Aceton, vom Schmp. 148—149°. Die essigsäure Lösung färbt Wolle schön gelb.

4-Methoxyderivat. Orangegelbe Nadeln, aus Aceton. Schmp. 133—134°. Die Salze sind stärker gefärbt als die der *o*-Verbindung; die Färbung auf Wolle ist tief gelb.

0.0936 g Sbst.: 12.2 ccm N (21°, 768 mm) (*o*-Derivat). — 0.1368 g Sbst. 0.3653 g CO<sub>2</sub>, 0.0796 g H<sub>2</sub>O (*p*-Derivat).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 73.11, H 6.09, N 15.05.

Gef. » 72.79 (*p*-Deriv.), » 6.46 (*p*-Deriv.), » 15.00 (*o*-Deriv.).

*p*-Dimethylamidobenzyliden-Anisidin,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ .

*o*-Anisidinderivat. Hellgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmp. 113—114°. Die essigsäure Lösung färbt Wolle nicht.

0.1046 g Sbst.: 10.2 ccm N (20°, 768 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 11.02. Gef. N 11.27.

*p*-Anisidinderivat. Citronengelbe Tafeln aus Alkohol. Schmp. 138—140°.

0.0932 g Sbst.: 9 ccm N (18°, 763 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 11.02. Gef. N 11.19.

$\alpha$ -Cyano-*p*-dimethylamidobenzyl-*p*-Phenetidin,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ .

Hellgelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmp. 100°. Spaltet leicht Blausäure ab.

0.1053 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 765 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 14.23. Gef. N 14.33.

4-Aethoxyphenyl- $\mu$ -cyanazomethin-4'-dimethylamidophenyl,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ .

Orangegelbe Säulen aus Aceton. Schmp. 133—134°. Färbt Wolle gelb.

0.1212 g Sbst.: 0.3274 g CO<sub>2</sub>, 0.0734 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 73.73, H 6.4.

Gef. » 73.67, » 6.72.

*p*-Dimethylamidobenzyliden-*p*-Phenetidin,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ .

Gelbe Blättchen, aus Alkohol, vom Schmp. 145—146°.

0.0996 g Sbst.: 9.1 ccm N (17°, 763 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ON}_2$ . Ber. N 10.44. Gef. N 10.65.

Condensation des *p*-Dimethylamido-benzaldehydcyanhydrins mit Methylanilin:  $\alpha$ -Cyano-*p*-dimethylamidobenzyl-Methylanilin,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Die Condensation mit Methylanilin geht bedeutend schwerer vor sich als die mit nicht substituierem Anilin; selbst bei dreistündigem Erhitzen der Componenten und etwas Alkohol auf 120° war noch unverändertes Methylanilin nachzuweisen. Weisse Nadeln aus Ligroin, Schmp. 102—103°.

0.0946 g Sbst.: 12.2 ccm N (19°, 765 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3$ . Ber. N 15.84. Gef. N 14.90.

Die alkoholische Lösung des Nitrils giebt mit Chloranil eine intensiv smaragdgrüne, mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung. Durch Condensation mit Benzaldehyd und Chlorzink erhält man einen intensiv smaragdgrünen Triphenylmethanfarbstoff. Auch ein *p*-Nitrosoderivat bildet sich beim Nitrosiren, es ist jedoch sehr unbeständig. Durch Verseifung der Cyangruppe mit concentrirter Schwefelsäure erzielt man das entsprechende

Säureamid,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Zur Verseifung erwärmt man die schwefelsaure Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und reinigt das Amid durch wiederholtes Ausfällen aus concentrirter Schwefelsäure. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser und schmilzt bei 170°.

0.1071 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 765 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ . Ber. N 14.84. Gef. N 14.3.

*p*-Dimethylamidobenzal-aceton,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

5 g Dimethylamidobenzaldehyd werden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 1 Mol.-Gew. Aceton sowie einigen Tropfen Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei röthlich und erstarrt beim Reiben und Umschütteln nach einigen Minuten zu einem Krystallbrei. Aus Alkohol erhält man lange, orangegelbe Spiesse, die sich in der Wärme dunkler färben, bei 230° sintern und 234—235° schmelzen. Aus Ligroin krystallisiren hellgelbe Blättchen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grünlichgelb, in verdünnten Mineralsäuren farb-

los. Die essigsäure Lösung färbt Wolle citronengelb, eine 1-procentige Lösung giebt eine etwas dunklere Nuance.

0.1496 g Sbst.: 0.4185 g CO<sub>2</sub>, 0.1111 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 76.19, H 7.90.  
Gef. » 76.29, » 7.59.

Tetramethyl-*p*-diamidodibenzal-Aceton,  
(CH<sub>3</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(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Molekulare Mengen der letztbeschriebenen Substanz und Dimethylamidobenzaldehyd wurden mit etwas Alkohol und Alkali auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt. Die Lösung nimmt eine dunkelrothe Färbung an. Das neue Product scheidet sich schon in der Wärme krystallinisch aus. Aus Alkohol krystallisiren dunkelgelbe bis orangefarbene Blättchen, die bei 191° schmelzen. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Substanz mit braungelber Farbe, von verdünnten Mineralsäuren farblos gelöst. Die essigsäure Lösung färbt Wolle orangeroth. Mit alkoholischer Pikrinsäure erhält man ein Pikrat vom Schmp. 163—165°.

0.1007 g Sbst.: 7.8 ccm N (21°, 757 mm).  
C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 8.75. Gef. N 8.78.

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

1 Mol.-Gew. Dimethylamidobenzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Acetophenon wurden in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt. Die Lösung färbt sich beim Erwärmen dunkelroth; beim Abkühlen scheidet sich ein gelbes Oel ab, das beim Reiben krystallisirt.

Aus Alkohol erhält man prachtvolle, gelbe Krystalle, die bei 114° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe, in verdünnten Mineralsäuren farblos, mit schwach violettem Schimmer. Wolle und Seide werden in essigsaurer oder in mineralaurer Lösung sehr schön und intensiv orange gelb gefärbt.

0.1180 g Sbst.: 5.9 ccm N (26°, 765 mm).  
C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. N 5.57. Gef. N 5.59.

Das Pikrat schmilzt bei 150°.

*m*-Nitro-*p*-dimethylamido-benzaldehyd,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>4</sup>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sup>3</sup>.(CHO)<sup>1</sup>.

Diese Verbindung konnte nach dem von Knöfler und Nossek<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren (Behandeln des Aldehydes mit rauchender

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 3194 [1887].



Salpetersäure) nicht erhalten werden. Die Verfasser geben von ihrem Product keine Analyse an; nach unseren Versuchen zeigen die bei 168—169° schmelzenden Nadeln keine Aldehydreactionen.

Wir erhielten den Aldehyd durch Eintragen von 3 g Dimethylamidobenzaldehyd in 30 ccm rauchende Salpetersäure, die von nitrosen Dämpfen befreit war, unter Kühlung. Nach 10 Minuten wurde auf Eis gegossen. Es scheidet sich ein gelbes Product aus, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 103—105° schmilzt. Es ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht, in heissem Ligoïn mässig löslich und giebt ein rothes Phenylhydr.azon. Beim Versetzen mit Aceton und Alkali entsteht keine Spur Indigo, ein *o*-Nitroderivat ist also nicht gebildet worden.

0.0970 g Sbst.: 12.2 ccm N (21°, 759 mm).

$C_9H_{10}O_3N_2$ . Ber. N 14.44. Gef. N 14.30.

Der Aldehyd ist bereits Gegenstand eines Patentes der A.-G. für Anilinfabrication <sup>1)</sup>, die ihn durch Behandeln der Lösung des Dimethylamidobenzaldehyds in concentrirter Schwefelsäure mit einem Nitrigemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure erhielt.

Der Aldehyd färbt Wolle in salzsaurer Lösung dunkelgelb. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb.

*m*-Nitro-*p*-dimethylamidobenzal-Acetophenon,  
( $CH_3$ )<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>).CH:CH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Molekulare Mengen des eben beschriebenen Nitroaldehydes und Acetophenon werden in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Alkali eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt ein gelbbraunes Pulver aus, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 130—131° schmilzt. Die essigsaurer Lösung färbt Wolle etwas dunkler gelb als die nicht nitrirte Verbindung.

0.0941 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_2$ . Ber. N 9.45. Gef. N 9.38.

*p*-Dimethylamidobenzal-malonitril,  
( $CH_3$ )<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:C(CN)<sub>2</sub>.

Aus molekularen Mengen der Componenten in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Schwer löslich in absolutem Alkohol; krystallisirt daraus in langen, rothen Nadeln, die bei 179—180° schmelzen. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos, in verdünnter hellgelb. Die essigsaurer Lösung färbt Wolle intensiv gelb.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 92010 Frdl. IV, 141.

<sup>2)</sup> cf. W. Walter, diese Berichte 35, 1320 [1902].

0.1086 g Sbst.: 20.2 ccm N (23°, 759 mm).

$C_{12}H_{11}N_3$ . Ber. N 21.32. Gef. N 20.90.

*p*-Dimethylamidobenzal-*p*-nitrobenzylcyanid,  
 $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ .

Auf Zusatz von Alkali färbt sich die alkoholische Lösung der Componenten zuerst purpurroth, dann blauviolett. In der Kälte krystallisirt das Condensationsproduct in schönen, violetterothen Blättchen aus, nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man dunkelpurpurrothe Nadeln vom Schmp. 245°. Sie sind sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, leicht in Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol mit gelber bis rothgelber Farbe. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung mit gelber Farbe aufgenommen, beim Verdünnen wird die Lösung zunächst farblos, um dann das Product in rothen Flocken ausfallen zu lassen.

0.1035 g Sbst.: 13.0 ccm N (23°, 768 mm).

$C_{17}H_{15}O_2N_3$ . Ber. N 14.33. Gef. N 14.30.

*p*-Dimethylamidobenzal-barbitursäure,  
 $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C \begin{matrix} < CO \cdot NH \\ > CO \cdot NH \end{matrix} > CO$ .

Durch 45 Minuten langes Erhitzen der Componenten auf 145—150° wurde eine rothe Schmelze gewonnen. Daraus erhält man durch Umkrystallisiren aus Eisessig scharlachrothe Krystalle vom Schmp. 268°, unter Zersetzung. Lösung in concentrirter Schwefelsäure gelb, in verdünnter fast farblos. Die essigsäure Lösung färbt Wolle nicht.

0.1355 g Sbst.: 0.2789 g  $CO_2$ , 0.0653 g  $H_2O$ . — 0.1009 g Sbst.: 13.6 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N_3 + H_2O$ . Ber. C 56.31, H 5.42, N 15.16.

Gef. » 56.13, » 5.35, » 15.17.

Die Substanz enthält also 1 Mol. Wasser mehr als die übrigen Condensationsproducte, wie dies ja bei Verbindungen, welche an drei benachbarten Kohlenstoffatomen Doppelbindungen enthalten, oft beobachtet worden ist.