

Schmp. 182°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, kaum in Benzol und Ligroin.

0.1953 g Sbst.: 18 ccm N (18°, 778 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 11.03. Gef. N 10.91.

Diacetylverbindung des *p*-Oxybenzaldehydphenylhydrazons, aus Benzol mit Ligroin in linsenförmigen Aggregaten, die bei 148° schmelzen.

0.0890 g Sbst.: 7 ccm N (16°, 772 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 9.46. Gef. N 9.32.

Den Höchster Farbwerken bin ich für die gütige Ueberlassung des Aldehyds zu grossem Danke verpflichtet.

Greifswald, chemisches Institut.

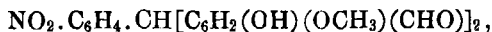
674. M. Rogow: Ueber Dialdehyde, welche durch Einwirkung von Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde entstehen.

[III. Mittheilung:

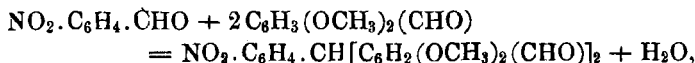
Ueber *p*- und *m*-Nitrobenzaldehyddimethyldivanillin.]¹⁾

(Eingegangen am 23. November 1903.)

In den von mir in der zweiten Mittheilung beschriebenen *p*- und *m*-Nitrobenzal-divanillinen,



lassen sich beide Hydroxylwasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzen. Die so entstehenden Körper sind als Condensationsproducte von 1 Molekül *p*- bzw. *m*-Nitrobenzaldehyd mit 2 Molekülen Protocatechualdehyddimethyläther aufzufassen:



und würden demgemäss als *p*- und *m*-Nitrobenzal-bisprotocatechualdehyddimethyläther zu bezeichnen sein; um aber weniger schleppende Namen zu gebrauchen, nenne ich sie *p*- und *m*-Nitrobenzal-dimethyldivanillin.

p-Nitrobenzal-dimethyldivanillin.

15 g *p*-Nitrobenzal-divanillin + 100 ccm einer Lösung von 30 g Aetzkali in 800 ccm Methylalkohol + 9 ccm Methyljodid wurden in einen Kolben eingebracht und 5 Stunden in einem heissen Wasser-

¹⁾ Die beiden ersten Mittheilungen: diese Berichte 34, 3881 [1901]; 35, 1961 [1902].

bade zum Sieden unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde der Rückflusskühler entfernt und Wasser hinzugesetzt, der Methylalkohol und das überschüssige Methyljodid möglichst weggedampft, der Kolben abgekühlt und der Inhalt abgesaugt. Der abgesaugte Niederschlag wurde in ziemlich viel heissem Eisessig aufgenommen, eventuell von etwas ungelöster Substanz abfiltrirt und die Lösung in viel Wasser unter Umrühren hineingegossen. Dabei fiel ein Niederschlag aus, der am nächsten Tage abgesaugt und eine halbe Stunde in kochendem Wasserbade mit 5-proc. Natronlauge erwärmt wurde. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, wieder in Eisessig gelöst, Thierkohle hinzugesetzt, eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, heiss filtrirt, das Filtrat in Wasser gegossen, der ausgefallene Niederschlag am nächsten Tage abgesaugt, mit verdünnter Natronlauge eine halbe Stunde erwärmt, abgekühlt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. In diesem Zustande ist der Körper nach dem Trocknen für weitere Verarbeitungen genügend rein. Um ihn analysenrein zu gewinnen, kochte man ihn mit nicht zuviel Methylalkohol aus, löste den ausgekochten Niederschlag in ziemlich viel heissem Alkohol und versetzte ihn mit ungefähr dem doppelten Volumen heissen Wassers. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, die dann auf dieselbe Weise noch ein Mal umkrystallisirt wurden. Für die Analyse wurde der Körper 2 Stunden im Toluolbade getrocknet.

0.2652 g Sbst.: 0.6259 g CO₂, 0.1131 g H₂O.

C₂₃H₂₃O₃N. Ber. C 64.49, H 4.98.

Gef. » 64.37, » 4.77.

Der farblose Körper schmilzt bei 186—188° (corr.) und verwandelt sich dabei in eine gelbliche Flüssigkeit; er bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, mikroskopische Prismen, die zuweilen an den Enden gezackt sind; er ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, schwerer in Benzol und heissem Alkohol, schwer löslich in heissem Aether und heissem Ligroin; eine Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure ist grünlich-gelb gefärbt; Fehling'sche Lösung, mit dem Körper 5 Minuten zum Kochen erhitzt, wird nicht reducirt; eine ammoniakalische Silberlösung, nach Tollens dargestellt, wird bei längerem Stehen mit dem Körper im Dunkeln nur sehr schwach reducirt.

p-Nitrobenzal-dimethyldivanillin-tetraacetat,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2] \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$.

3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure wurden in 3 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und diese Lösung zu einem Gemisch von 2.7 g *p*-Nitrobenzal-dimethyldivanillin mit 7 ccm Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Es findet starke Erwärmung statt. Die Masse wurde ge-

schüttelt, bis sie anfang, sich in einen festen Brei zu verwandeln, was nach ungefähr 2 Minuten der Fall war. Dann wurde mit viel Wasser versetzt, am nächsten Tage abgesaugt, mit 30 ccm Alkohol ausgekocht, der ausgekochte Niederschlag nach dem Absaugen in heissem Essigester gelöst, die Lösung auf $\frac{3}{4}$ ihres Volumens eingedampft, abgekühlt und mit Petroläther gefällt. Der ausgefallene Niederschlag wurde noch ein Mal in heissem Essigester gelöst und die Lösung nach einigem Eindampfen und Erkaltenlassen mit Petroläther gefällt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Petroläther wurde 1 $\frac{1}{2}$ Stunden im Toluolbade getrocknet und analysirt.

0.2063 g Sbst.: 0.4448 g CO₂, 0.1054 g H₂O.

C₃₃H₃₅O₁₄N. Ber. C 59.17, H 5.27.

Gef. » 58.80, » 5.71.

Der schneeweiße, voluminöse Körper bildet verfilzte Nadeln, ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Essigester, schwer löslich in heissem Benzol, heissem Alkohol und heissem Aether; er schmilzt bei 186—188° (corr.), also bei derselben Temperatur, bei der auch *p*-Nitrobenzal-dimethyldivanillin schmilzt; die beiden addirten Essigsäureanhydridmoleküle üben keinen merklichen Einfluss auf die Schmelztemperatur aus.

m-Nitrobenzal-dimethyldivanillin¹⁾.

In rohem Zustande wurde der Körper, wie oben beim *p*-Nitrobenzal-dimethyldivanillin beschrieben, dargestellt. Behufs Gewinnung analysenreiner Substanz wurde der Körper, nachdem er zum zweiten Male mit Natronlauge erwärmt war, aus heisser, 50-procentiger Essigsäure umkrystallisirt und dann in ziemlich viel heissem Alkohol gelöst und mit heissem Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt. Die

¹⁾ Anmerkung. Um *m*-Nitrobenzal-divanillin als Ausgangsmaterial mit besserer Ausbeute und bequemer gewinnen zu können, wurde die früher angegebene Darstellungsweise abgeändert: 80 g Vanillin + 40 g *m*-Nitrobenzaldehyd + 40 g frisch geschmolzenes Zinkchlorid wurden 33—48 Stunden auf 130—140° erhitzt, die fest gebackene Masse nach Zertrümmerung des Erhitzungsgefäßes, fein zerrieben, mit 100 ccm Alkohol ausgekocht, mit 100 ccm Eisessig in kochendem Wasserbade erwärmt, abgekühlt, abgesaugt, dann wieder mit 75 ccm Eisessig erwärmt, abgekühlt, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Ausbeute an *m*-Nitrobenzal-divanillin, das nur 2—2.5° niedriger als die analysenreine Substanz schmolz, schwankte bei 7 verschiedenen Darstellungen zwischen 70 und 87 g und war im Durchschnitt 77 $\frac{4}{7}$ g.

Auch beim *p*-Nitrobenzal-divanillin lässt sich die Ausbeute durch unwesentliche Abänderungen des früher mitgetheilten Verfahrens steigern.

beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden im Toluolbade 2 Stunden getrocknet und analysirt.

0.2451 g Sbst.: 0.5803 g CO₂, 0.1150 g H₂O.

C₂₅H₂₃O₈N. Ber. C 64.49, H 4.98.

Gef. » 64.57, » 5.25.

Der Körper schmilzt bei 181—183° (corr.), ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, schwer löslich in heissem Benzol, heissem Alkohol und heissem Aether; aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in sechsseitigen, mikroskopischen Prismen; in concentrirter Schwefelsäure ist er mit grünlich-gelber Farbe löslich; Tollens'sche Silberlösung reducirt der Körper bei längerem Stehen ganz unbedeutend; gegen Fehling'sche Lösung verhält er sich wie *p*-Nitrobenzal-dimethyldivanillin.

Bis-phenylhydrazon des *m*-Nitrobenzal-dimethyldivanillins, NO₂.C₆H₄.CH [C₆H₂(OCH₃)₂.(CH:N.NH.C₆H₅)₂].

2 g des *m*-Nitrobenzal-dimethyldivanillins wurden bei Siedehitze in 60 ccm Eisessig gelöst, die Lösung heiss filtrirt und mit 3 ccm Phenylhydrazin versetzt. Es wurde 2 Tage stehen gelassen, dann die ausgeschiedenen Krystalle noch ein Mal aus heissem Eisessig umkrystallisirt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, 2 Stunden im Toluolbade getrocknet und analysirt. Für die Stickstoffbestimmung wurde der Körper mit Aether gewaschen und eine Stunde im Toluolbade getrocknet.

0.2540 g Sbst.: 0.6358 g CO₂, 0.1293 g H₂O. — 0.1907 g Sbst.: 18.4 ccm N (14°, 724 mm).

C₃₇H₃₅O₈N₅. Ber. C 68.78, H 5.46, N 10.88.

Gef. » 68.27, » 5.69, » 10.78.

Der Körper ist gelb gefärbt, krystallisirt aus Eisessig in mikroskopischen Nadeln, schmilzt bei 203.5—204.5° (corr.), ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, schwer löslich in heissem Benzol, heissem Alkohol und heissem Aether.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

München, November 1903.