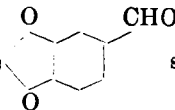
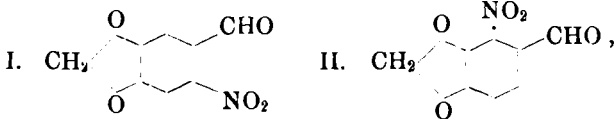
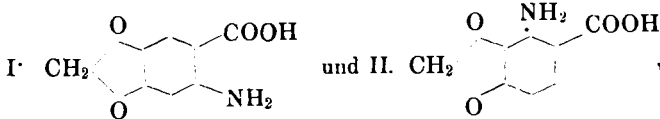


Vom Piperonal  sind zwei Formeln (I. u. II.)

für das *o*-Nitropiperonal und demgemäss zwei Formeln für den



Piperonalindigo und seine Abkömmlinge möglich. Die bei freier Oxydation entstehende, für sich nicht dargestellte Methylendioxy-anthranilsäure könnte also die beiden Formeln:



besitzen. Da aber in der oben beschriebenen Methylendioxy-nitro-anthranilsäure die Nitrogruppe als benachbart zur Aminogruppe nachgewiesen ist, ist die Formel II ausgeschlossen und nur noch I möglich, da nur sie die beiden Stickstoff-Gruppen in Orthostellung zulässt. Für das Nitropiperonal und alle seine Derivate ergibt sich daher die Configuration I als die richtige.

Organ. Labor. der Techn Hochschule zu Berlin.

### 508. Paul Claussner: Ueber Thiele's Xylol-Oxydation und über Terephtalaldehydgrün.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

In der Absicht, das Bittermandelölgrün des Terephtalaldehyds zu gewinnen, benutzte ich die schöne Methode von Thiele<sup>1)</sup> zur Darstellung des Terephtalaldehydtetraacetats aus *p*-Xylol. Dabei erhielt ich, neben Thiele's, in Alkohol auch in der Siedehitze sehr schwer löslicher Verbindung, in der alkoholischen Mutterlauge beträchtliche Mengen eines von Thiele nicht beobachteten, schon in kaltem Alkohol leicht löslichen, gut krystallisirten Nebenproducts. Aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisirt, bildete es farblose, glänzende Blättchen, die bei 69° schmolzen und in Alkalien unlöslich waren.

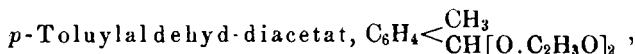
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 311, 358.

0.2058 g Sbst.: 0.4910 g CO<sub>2</sub>, 0.1280 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.85, H 6.40.

Gef. » 65.07, » 6.97.

Es liegt daher hier das



vor, das als Zwischenproduct aus dem *p*-Xylol entstehen kann, indem nur eine der beiden Methylgruppen des Xylols in der von Thiele entdeckten Weise verändert wird.

Dass die Verbindung der bezeichnete acetylrte Aldehyd ist, lässt sich sowohl aus der Bildung eines Leukomalachitgrüns beim Verschmelzen mit Dimethylanilin und Chlorzink, als auch durch den directen Aufbau des Diacetats aus *p*-Toluylaldehyd zeigen. In der That erhält man dieselbe Verbindung, wenn man *p*-Toluylaldehyd (3 Th.) mit Essigsäureanhydrid (1 Th.) 3—4 Stunden am Rückflusskühler auf 150—180° erhitzt und das Reactionsproduct im Vacuum (20 mm) fractionirt destillirt<sup>1)</sup>.

Hierbei geht bei ca. 150° ein farbloses Oel über, das in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Nach dem Absaugen auf Thon und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser bildet es farblose, bei 69° schmelzende Blättchen, die auch sonst mit dem erst beschriebenen Diacetat vollständig identisch sind.

0.3694 g Sbst.: 0.8756 g CO<sub>2</sub>, 0.2134 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.85, H 6.40.

Gef. » 64.61, » 6.47.

Durch Abänderung der Reactionstemperatur in Thiele's Verfahren gelingt es leicht, Thiele's Tetraacetat und das *p*-Toluylaldehyddiacetat willkürlich darzustellen.

Thiele's Verbindung bildet sich so gut wie ausschliesslich, wenn man die Temperatur während der Reaction bei 10—18° hält (Thiele giebt 5—10° an), das Toluylaldehyddiacetat dagegen, wenn diese Temperatur auf —2 bis —10° erniedrigt wird. Die Dauer der Reaction ist in beiden Fällen 4—5 Stunden, wie es Thiele bei seinem Tetraacetat angab. Die Trennung der bei Zwischentemperaturen entstehenden Gemenge geschieht leicht und vollständig durch Alkohol.

Die Beobachtung, dass die Thiele'sche Reaction sich sehr wohl eignet, in den Homologen des Benzols mit mehreren Methylgruppen eine nach der anderen zu oxydiren, dürfte für die Gewinnung von Aldehyden von Wichtigkeit sein und soll demnächst weiter verfolgt werden.

<sup>1)</sup> Nef, Ann. d. Chem. 298, 276.

Das Octomethyl-tetraamido-tetraphenyl-*p*-xylol, die Leukobase des Terephtalaldehydgrüns,  $C_6H_4$   $\left\langle \begin{array}{l} CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 \\ CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 \end{array} \right\rangle$ , entsteht leicht durch Condensation des Terephtalaldehydtetraacetats mit Dimethylanilin und Chlorzink.

Eine vorhergehende Verseifung des Tetraacetats zwecks Gewinnung des Aldehyds ist dazu nicht erforderlich. Die Leukobase lässt sich aus Benzol durch Zusatz von Alkohol leicht krystallisirt erhalten als farbloses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, in verdünnter Essigsäure und Benzol leicht lösliches Krystallpulver, das unter Zersetzung zwischen 243° und 248° schmilzt.

Im Gegensatz zur Leukobase des Bittermandelölgrüns ist dasselbe in Alkohol fast unlöslich.

0.1672 g Sbst.: 0.5062 g CO<sub>2</sub>, 0.1296 g H<sub>2</sub>O. — 0.2310 g Sbst.: 20 ccm N (27°, 765 mm).

C<sub>40</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 82.10, H 8.29, N 9.61.

Gef. » 82.56, » 8.69, » 9.63.

Die übliche Oxydation mit Bleisuperoxyd in Essigsäure liefert einen dem Bittermandelölgrün sehr ähnlichen Farbstoff, welcher anscheinend nur tiefer grün gefärbt ist und, soweit vorläufig festgestellt werden konnte, principielle Unterschiede vom Malachitgrün in den Färbbeeigenschaften nicht zeigt.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

### 509. Hans Dienel: Ueber $\alpha$ -Anthramin und $\alpha$ -Anthrol.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Durch die von Iljinski<sup>1)</sup> und Robert E. Schmidt<sup>2)</sup> gleichzeitig gemachte Entdeckung der Anthrachinon- $\alpha$ -monosulfosäure sind auch die  $\alpha$ -substituirten Anthracene jetzt leichter als bisher zugänglich geworden. Hr. Geheimrath C. Liebermann veranlasste mich daher zur Darstellung und näheren Erforschung des  $\alpha$ -Anthramins und  $\alpha$ -Anthrols<sup>3)</sup>, um sie mit den bereits vor vielen Jahren von ihm dargestellten gleichnamigen  $\beta$ -Verbindungen, das Anthrol namentlich auch bezüglich seiner Aetherbildung<sup>4)</sup>, zu vergleichen. Da  $\alpha$ - und  $\beta$ -

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 4194 [1903].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 66 [1904].

<sup>3)</sup> Das  $\alpha$ -Anthrol ist bereits ganz kurz von Robert E. Schmidt (l. c.) beschrieben worden.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 212, 49, 56 [1881]; diese Berichte 15, 1427 [1882].