

0.0899 g Sbst.: 0.2090 g CO₂, 0.0436 g H₂O. — 0.0902 g Sbst.: 0.0704 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₄S. Ber. C 63.2, H 5.3, S 10.5.
Gef. » 63.4, » 5.4, » 10.7.

β-Phenylsulfon-*p*-methylhydrozimsäure wird analog dargestellt. Kristalle von ähnlicher Löslichkeit aus verdünntem Alkohol. Schmp. 210° nach vorhergehender Sinterung.

0.1116 g Sbst.: 0.2587 g CO₂, 0.0519 g H₂O. — 0.1156 g Sbst.: 0.0906 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₄S. Ber. C 63.2, H 5.3, S 10.5.
Gef. » 63.2, » 5.2, » 10.8.

Greifswald, November 1907.

691. Herman Decker und Otto Koch:

Notiz zur Methylierung des Vanillins mittels Methylsulfat.

(Eingegangen am 21. November 1907.)

Perkin und Robinson¹⁾ machten neulich, gelegentlich der Darstellung von Veratrylaldehyd aus Vanillin, die Bemerkung, daß sie mit Schwierigkeiten verbunden ist, und geben eine Vorschrift, bei der man nur mit einem großen Überschuß von Methylsulfat und unter Zusatz von Methylalkohol zum Ziele gelangt.

Dies veranlaßt uns, eine einfache Methode (oder vielmehr Anordnung) zu beschreiben, die wir vor drei Jahren gelegentlich der Darstellung des Veratrylaldehyds ausgearbeitet haben, und welche allgemein Anwendung bei der Methylierung von Phenolen finden kann.

Ein Hindernis mechanischer Natur bei der Methylierung des Vanillins ist die Schwerlöslichkeit seines Natriumsalzes, ein anderes der Umstand, daß bereits gebildeter Veratrylaldehyd durch Alkali weiter verändert und verunreinigt wird.

Beides läßt sich umgehen, indem man Kalilauge statt Natronlauge nimmt und dieselbe allmählich in ein Gemisch von Methylsulfat und Vanillin bringt, so daß niemals Alkali oder Alkalisalz in nennenswerter Menge in der Reaktionsmasse sich befinden kann.

Man löst Vanillin (1 Mol.) in 10% weniger als der theoretischen Menge Methylsulfat (1 Mol.) auf dem Wasserbade auf und bringt nun tropfenweise in die heiße Flüssigkeit eine Lösung der dem Methylsulfat entsprechenden Menge (1 Mol.) Kaliumhydroxyd in dem doppelten Gewicht Wasser, unter gutem Umschütteln, hinein. Die Reaktion setzt energisch ein,

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1907, 1079.

und es muß eventuell der Rückflußkühler benutzt werden. Nachdem alles eingetragen ist, setzt man noch etwas Alkali bis zur bleibenden Reaktion zu und läßt abkühlen. Es haben sich zwei Schichten gebildet; die obere ist reiner Veratrylaldehyd. Man setzt nun Äther zu und schüttelt zwei- bis dreimal aus (dabei scheidet sich gewöhnlich festes Vanillinalkali aus). Die ätherischen Auszüge hinterlassen reinen, farblosen Aldehyd, der nach Einimpfen kristallisiert. Die Ausbeute ist 97 % der Theorie auf Methylsulfat (1 Mol.) berechnet. Die 5–10 % unausgenutztes Vanillin können aus der alkalischen Flüssigkeit wiedergewonnen werden. Nimmt man mehr Methylsulfat und Alkali, so könnte man leicht diesen Rest von Vanillin umsetzen, dann ist aber eine Verunreinigung des empfindlichen Veratral mit Methylsulfat oder Veratrylalkohol nicht zu vermeiden.

Die geschilderte Anordnung hat gegenüber den verschiedenen Vorschriften für die Methylierung der Phenole mittels Methylsulfat überhaupt den Vorteil, daß man den Gang der Reaktion durch die Regulierung der Hinzugabe des Alkalis vollkommen in der Hand hat. Die Beobachtung der Geschwindigkeit, mit der die alkalische Reaktion, nach Zugabe eines Tropfens Kalilauge, verschwindet, dient als Kontrolle über den Verlauf der Reaktion. In den Fällen wie der vorliegende, wo man mit schwer löslichen Salzen oder empfindlichen Aldehyden zu tun hat, ist hier das logische und einfachste Mittel, die Schwierigkeiten zu umgehen, gegeben.

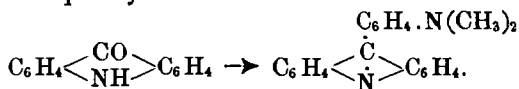
Grunewald.

692. Fritz Ullmann, Walter Bader und Hans Labhardt: Über die Umwandlung von Acridon in Phenylacridinderivate.

[Aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 21. November 1907.)

Wir haben die Beobachtung gemacht, daß Acridon sich leicht mit Dimethylanilin unter Mitwirkung von Phosphoroxychlorid zu Dimethylamino-phenyl-acridin kondensieren läßt:



Aus den Farbenreaktionen und aus ähnlichen Kondensationen geht hervor, daß in der neuen Verbindung sich die Dimethylamino-gruppe in *p*-Stellung zum Acridinkohlenstoffatom befindet. Die Reaktion ist allgemeiner Anwendung fähig: an Stelle von Dimethylanilin kann das entsprechende Diäthylderivat verwendet werden, und auch