

**81. Franz Sachs und Ludwig Sachs: Zur Kenntniss des
p-Dimethylamino-benzaldehydes.**

III¹). Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Januar 1905.)

Bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf den *p*-Dimethylamino-benzaldehyd sind wir bei Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen zu einer neuen Anwendung der Grignard'schen Reaction gelangt, die in der folgenden Arbeit (cf. S. 517) besprochen wird. In der vorliegenden Mittheilung wollen wir kurz die experimentellen Ergebnisse schildern, welche wir bei der Reaction der Componenten unter gewöhnlichen Bedingungen erhielten.

Der Dimethylamino-benzaldehyd bildet, wie alle Aldehyde, mit metallorganischen Verbindungen Additionsproducte, die nach der Zersetzung secundäre Alkohole liefern, so erhielten wir z. B. aus dem Aldehyd und Aethylmagnesiumbromid das Aethyl-*p*-dimethylaminophenyl-carbinol. $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Alkohole dieser Art spalten mit grösserer oder geringerer Leichtigkeit ein Molekül Wasser ab und gehen in Styrol- resp. Stilben-Derivate über, wie dies ebenfalls bereits in anderen Fällen beobachtet wurde: aus obiger Verbindung z. B. erhält man den Kohlenwasserstoff $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}_2\text{H}_4$. Diese Neigung zur Wasserabspaltung ist bei den Derivaten des Dimethylamino-benzaldehydes so gross, dass es nicht gelingt, das Hydroxyl nach den gebräuchlichen Reactionen nachzuweisen; bei Versuchen zu acetyliren oder benzoyliren, sowie bei der Einwirkung von Phenylisocyanat trat vielmehr stets Wasserabspaltung ein, welche übrigens auch bei der Destillation, selbst im Vacuum, oder in einem Fall (Benzylderivat), sogar beim Kochen der alkoholischen Lösung beobachtet werden konnte. Nur bei der Methylverbindung ist es uns bisher nicht gelungen, die zugehörige ungesättigte Verbindung, das *p*-Dimethylamino-styrol, zu isoliren. Bei unseren Versuchen, sie darzustellen, erhielten wir nur Polymerisationsproducte, welche sich nicht charakterisiren liessen.

Allgemeines Verfahren.

Folgende Arbeitsweise hat sich am besten bewährt: Es wurde stets frisch destillirter Aldehyd angewandt, der, wie bekannt, unter einem Druck von 17 mm bei 176—177° übergeht.

¹ Vergl. diese Berichte 35, 3569 [1902]; 37, 1733 [1904].

Zur

Darstellung der secundären Alkohole

verfährt man folgendermassen: 1 Mol.-Gew. Aldehyd wird auf 2 Mol.-Gew. der magnesiumorganischen Verbindung einwirken gelassen. Nach einigen Stunden zersetzt man das Reactionsproduct mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, wobei eine klare Lösung entsteht.

Bei den magnesiumorganischen Verbindungen der aliphatischen Reihe hebt man nun die Aetherschicht ab; hat man jedoch mit den bezüglichen Verbindungen des Brombenzols, Benzylchlorids oder α -Bromnaphtalins gearbeitet, so empfiehlt es sich, ausserdem nochmals auszuäthern, damit auch die letzten Spuren des entstandenen Diphenyls, Dibenzyls resp. Naphtalins und Diinaphtyls beseitigt werden.

Man kühlt nun stark und macht die schwefelsaure Lösung ammoniakalisch; das Carbinol fällt alsdann fest aus, es wird abfiltrirt und umkrystallisirt.

Will man dagegen direct die Styrol- resp. Stilben-Derivate gewinnen, so äthert man die ammoniakalische Flüssigkeit wiederum aus, trocknet, verdunstet den ätherischen Auszug und destillirt den Rückstand im Vacuum.

Methyl-4-dimethylaminophenyl-carbinol,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$.

Zu einer Lösung von 3 g Magnesium und 18 g Jodmethyl in 75 cem absolutem Aether wurden 9 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, in absolutem Aether gelöst, tropfenweise unter Kühlung zugegeben. Jeder Tropfen bringt einen gelben, flockigen Niederschlag hervor, der sich beim Umschütteln löst. Nach Beendigung der Reaction scheiden sich bei längerem Stehenlassen wasserhelle, prismatische Krystalle ab, die jedoch nicht luftbeständig sind. Rohausbeute $7\frac{1}{2}$ g = 75 pCt. der Theorie.

Das entstandene Carbinol bildet eine grünliche Krystallmasse, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Petroläther rein citronengelb wird. Die unter dem Mikroskop prismatisch zugespitzt erscheinenden Blättchen schmelzen scharf bei $60\frac{1}{4}^{\circ}$.

Der Körper ist in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure ist er mit gelber Farbe löslich, die auf Wasserzusatz nicht verschwindet. In kaltem Eisessig löst er sich mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in grün umschlägt. Stechender Geschmack. Aminartiger Geruch. Wird bei längerem Aufbewahren klebrig und verfärbt sich.

0.1898 g Sbst.: 14.1 cem N (20°, 760 mm). — 0.1669 g Sbst.: 0.4414 g CO_2 , 0.1352 g H_2O . — 0.1544 g Sbst.: 0.4104 g CO_2 , 0.1244 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$. Ber. C 72.73, H 9.09, N 8.49.
 Gef. » 72.52, 72.50, » 9.13, 9.03, » 8.50.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolut-ätherische Lösung des Carbinols fällt das Hydrochlorid in weissen Flocken aus. Es ist sehr hygroskopisch und konnte daher nicht isolirt werden.

Das Platindoppelsalz fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes als braungelbe, flockige Masse aus, die nur schwer krystallinisch wird.

Der Versuch, mit Phenyl-*i*-cyanat das bezügliche Phenylurethan darzustellen, lieferte, wie schon erwähnt, lediglich Diphenylharnstoff.

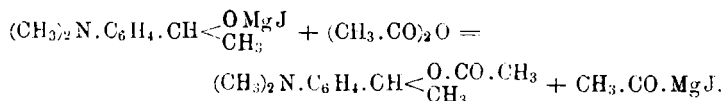
Versuche zur Darstellung des 1-Vinyl-4-dimethylaminobenzols, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$.

1. *Durch Destillation.* — Bei den Gliedern der homologen Reihe genügte die Destillation im Vacuum, um die Wasserabspaltung durchzuführen und so zu Styrol- bzw. zu Stilben-Derivaten zu gelangen. Im vorliegenden Falle ging bei der Destillation des Carbinols unter einem Drucke von 14 mm ein kleiner Theil zwischen 145–146° über, erwies sich jedoch durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als unverändertes 1-Methyl-4-dimethylaminophenyl-carbinol. Dann stieg die Temperatur rapid bis gegen 300° und der grösste Theil — offenbar Zersetzungs- und Polymerisations-Producte — blieb als Rückstand im Destillationskolben. Auch der Versuch, die Destillation theilweise oder gänzlich bei gewöhnlichem Drucke durchzuführen, lieferte kein positives Resultat.

2. *Mittels der Pyridin-Chloridmethode.* — Wir versuchten, das Carbinol durch Phosphorpentachlorid in das Chlorid zu verwandeln, um nach dem Verfahren, welches Klages¹⁾ oft angewandt hatte, die Chlorverbindung durch Erhitzen mit Pyridin in den ungesättigten Kohlenwasserstoff zu verwandeln. Wir erhielten jedoch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein Gemisch des Chlorides und des salzsauren Salzes, welches sich zu einer weiteren Verarbeitung nicht eignete.

3. *Durch überschüssiges Magnesiumjodmethylat.* — Durch dieses Verfahren hatte seiner Zeit Klages²⁾ aus dem Dimethylphenylcarbinol Metho-vinylbenzol dargestellt. Wir erhielten auf diesem Wege thatsächlich einen neuen Körper, doch war die Reaction in einer völlig anderen Richtung verlaufen, wie die zweite Abhandlung ausführlich zeigen wird.

4. *Mittels Essigsäureanhydrid.* — Wir wandten folgendes Verfahren an³⁾: 1 Mol.-Gewicht Aldehyd wird mit $1\frac{1}{3}$ Mol.-Gewicht Magnesiumjodmethylat, wie gewöhnlich, zur Reaction gebracht. Nun lässt man zu dem noch unzersetzten Reactions-producte Essigsäureanhydrid in der auf die angewandte magnesiumorganische Verbindung berechneten Menge zutropfen. Die Reaction verläuft dabei folgendermassen:



1) Diese Berichte 35, 2245 [1902]. 2) Diese Berichte 35, 2640 [1902].

3) Laut Privatmittheilung des Hrn. Dr. J. Houben. Er wird in einer demnächst erscheinenden Abhandlung zeigen, dass dieses Verfahren in vielen Fällen zum Ziele führt, vergl. D. R.-P. Anm. H. 31903.

Zersetzt man nun, wie üblich, und destillirt das entstandene Acetat, so spaltet dieses leicht Essigsäure ab, und man sollte auf diese Weise zu dem ungesättigten Kohlenwasserstoff gelangen. In unserem Falle ging jedoch bei der Destillation unter einem Drucke von 10 mm nur ein ganz kleiner Theil zwischen 150–160° über, der in der Vorlage erstarrte und durch seinen Schmp. (73°), sowie durch die Anilireaction¹⁾ als unveränderter Aldehyd identificirt wurde. Der weitaus grösste Theil ging ohne constanten Siedepunkt bedeutend höher (bis ca. 300°) über und bestand sichtlich wieder aus Polymerisations- und Zersetzungs-Producten.

Aethyl-4-Dimethylamino-phenyl-Carbinol,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

9 g Aldehyd wurden zu einer Lösung von 3 g Magnesium und 15 g Bromäthyl in 75 ccm Aether unter Kühlung zutropfen gelassen. Nach längerem Stehenlassen scheiden sich wieder zahlreiche, glitzernde, durchsichtige Kryställchen ab. Die nach dem Zersetzen und Abfiltriren hinterbleibende, weisse Krystallmasse lässt sich aus Petroläther umkrystallisiren. Schmp. 46°. Schwer löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen, organischen Solventien. Spitze Nadelchen von fadem Geschmack und aminartigem Geruch. Wird bei längerem Aufbewahren klebrig und rostbraun. Ausbeute 8 g = 74 pCt. der Theorie.

0.1678 g Sbst.: 0.4536 g CO_2 , 0.1452 g H_2O . — 0.1512 g Sbst.: 10.2 ccm N (21°, 760 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}$. Ber. C 73.74, H 9.50, N 7.82.

Gef. » 73.72, » 9.70, » 7.70.

Das Platindoppelsalz fiel als gelbes Oel aus, welches sich nicht zum Erstarren bringen liess. Beim Versuche, die alkoholische Hydroxylgruppe durch Phenylisocyanat zu charakterisiren, erhielten wir wiederum nur Diphenylharzstoff.

1-Propen-(1')-yl-4-Dimethylamino-benzol,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$.

Bei der Destillation des Carbinols unter einem Drucke von 10 mm geht der ungesättigte Kohlenwasserstoff unter deutlicher Wasserabspaltung bei 152–154° als farbloses Oel über, welches in der Vorlage alsbald erstarrt. Eine geringe, höher siedende Fraction blieb ölig und wurde nicht weiter verarbeitet. Die erstarrte Krystallmasse liess sich aus 80-procentigem Alkohol umkrystallisiren und bildete darnach mikroskopische, weisse Nadelchen vom Schmp. 48°. In Wasser fast unlöslich, löslich dagegen in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln.

¹⁾ Die in der Parastellung eine Dialkylaminogruppe enthaltenden Benzaldehyde bilden ein Anil von intensiv gelber, an den Gefässwänden haftender Färbung, die in Wasser noch bei grosser Verdünnung sichtbar bleibt.

In concentrirter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe löslich, die auf Wasserzusatz in rosa übergeht; in heissem Eisessig mit blaugrüner Farbe löslich. Entfärbt prompt Brom. Kein charakteristischer Geschmack; angenehm aromatischer Geruch, der jedoch bei längerem Aufbewahren des Präparates stark aminartig wird, wobei Bräunung und theilweise Verflüssigung eintreten.

0.1640 g Sbst.: 0.4912 g CO₂, 0.1358 g H₂O. — 0.1764 g Sbst.: 13.3 ccm N (19°, 760 mm).

C₁₁H₁₅N. Ber. C 81.98, H 9.32, N 8.50.
Gef. » 81.69, » 9.28, » 8.67.

Das Platindoppelsalz erhält man als dickflüssige, gelbe Schmiere, wenn man eine Lösung des Kohlenwasserstoffes in wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure tropfenweise mit einer 10-procentigen Lösung von Platinchlorid versetzt. Beim Verreiben der zähen Masse mit absolutem Alkohol erhält man hellgelbe, breite Nadeln, die sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren lassen und bei 132° unter vorherigem Erweichen schmelzen.

Benzyl-4-Dimethylaminophenyl-Carbinol,
(CH₃)₂N.C₆H₄.CH(OH).CH₂.C₆H₅.

Zu einer nach der Vorschrift von Klages und Heilmann¹⁾ aus 7.6 g Magnesium, 40 g Benzylchlorid und 75 ccm absolutem Aether hergestellten Lösung lässt man 18 g destillirten Aldehyd, in absolutem Aether gelöst, zufließen. Das Reactionsproduct scheidet sich als weisse, flockige, voluminöse Masse ab.

Als Endproduct erhält man weisse, radial zu Büscheln angeordnete Nadeln, die aus Ligroin umkrystallisirt werden. Schmp. 59–60°. Unlöslich in Wasser, leichter in Alkohol und Petroläther, sehr leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Geruchlos; Geschmack schwach bitter. Ausbeute 25 g = 86 pCt. der Theorie. Geht schon beim längeren Kochen mit Alkohol in den zugehörigen, ungesättigten Körper über.

0.1704 g Sbst.: 0.4957 g CO₂, 0.1204 g H₂O. — 0.1804 g Sbst.: 9.1 ccm N (23°, 760 mm).

C₁₆H₁₉NO. Ber. C 79.67, H 7.90, N 5.81.
Gef. » 79.34, » 7.92, » 5.69.

Das Platindoppelsalz ist ein Oel. Mit Phenylisocyanat erhielten wir auch diesmal nur Diphenylharnstoff.

4-Dimethylamino-stilben, (CH₃)₂N.C₆H₄.CH:CH.C₆H₅.

Wird Benzyl-4-Dimethylamino-phenyl-Carbinol im Vacuum unter einem Drucke von 10 mm destillirt, so geht der ungesättigte Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte 37, 1440 [1904].

wasserstoff unter deutlicher Wasserabspaltung bei 251—252° (corr.) über und erstarrt sogleich in der Vorlage. Der weisse Krystallbrei lässt sich durch anhaltendes Kochen aus viel absolutem Alkohol umkrystallisiren und bildet dann glänzende, breite Blättchen vom Schmp. 147—148°. Diese sind in Wasser, Alkohol und Petroläther sehr schwer löslich, leichter in heissem Alkohol, sehr leicht in den übrigen, gebräuchlichen, organischen Solventien. Bromlösung wird augenblicklich entfärbt.

0.1715 g Sbst.: 0.5402 g CO₂, 0.1235 g H₂O. — 0.2060 g Sbst.: 11.3 ccm N (20°, 760 mm).

C₁₆H₁₇N. Ber. C 86.10, H 7.62, N 6.28.

Gef. • 85.91, » 8.07, » 6.28.

Das salzsaure Salz erhält man beim Eindampfen des ungesättigten Kohlenwasserstoffes mit concentrirter Salzsäure. Es bildet kleine, weisse Blättchen, die sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren lassen und bei 174—175° unter Gasentwicklung schmelzen.

Aus der Lösung des Hydrochlorids fällt das Platindoppelsalz beim Versetzen mit einer 10-procentigen Lösung von Platinchlorid in braunen Flocken aus. Beim Umkrystallisiren aus starker Salzsäure erhält man erst kleine, farblose Nadelchen, die jedoch rasch rostbraun werden. Schmp. 168° unter Zersetzung.

Das Golddoppelsalz fällt als Magma aus und liess sich nicht zur Krystallisation bringen.

Das pikrinsaure Salz erhält man bei langsamem Verdunstenlassen einer Benzollösung der Componenten. Es bildet gelbbraune, mikroskopische Nadeln vom Schmp. 158°.

Das Jodmethyl-Additionsproduct erhält man, wenn man die Componenten, in absolutem Aether gelöst, 24 Stunden sich selbst überlässt. Dabei erstarrt die Lösung vollständig zu einem Krystallbrei von gelben Blättchen, die in Wasser schwer löslich sind. Zur Reinigung wurden sie in absolutem Alkohol gelöst und mit absolutem Aether gefällt. Schmp. 204° (corr.).

0.1724 g Sbst.: 0.1104 g AgJ.

J(CH₃)₃N.C₆H₄.CH:CH.C₆H₅. Ber. J 34.75. Gef. J 34.60.

4-Dimethylamino-phenyl- α -Naphthyl-Carbinol, (CH₃)₂N.C₆H₄.CH(OH).C₁₀H₇.

Zuerst wandte Acree¹⁾ α -Bromnaphthalin zur Darstellung einer entsprechenden Halogenmagnesiumverbindung an. Während er die Reaction durch anhaltendes Kochen einleitete, fanden wir, dass auch hier, wie schon in vielen ähnlichen Fällen, der Zusatz weniger Tropfen Jodmethyl genügt, um die Reaction augenblicklich hervorzurufen und

¹⁾ Diese Berichte 37, 625 [1904].

vollständig in der Hand zu behalten. — Zu einer Lösung von 3 g Magnesium und 25 g α -Bromnaphthalin in 50 ccm absolutem Aether werden 9 g Aldehyd, in absolutem Aether gelöst, tropfenweise unter Kühlung zufließen gelassen. Das Reactionsproduct schied sich als weiss-graue, pulvrige Masse ab. Das Endproduct war eine graue, harte Krystallmasse, die zur Reinigung mehrmals in Benzol gelöst und durch Petroläther gefällt wurde. Die rein-weissen Krystalle bilden deutliche Prismen vom Schmp. 97—98°. Der Körper löst sich in Wasser und Petroläther sehr schwer, leichter in Alkohol und Aether, sehr leicht in den übrigen, gebräuchlichen Lösungsmitteln und zeigt, wie viele Naphtylderivate, starke Halochromie:

Der Körper löst sich in:

kaltem Eisessig farblos, heissem Eisessig tief orangeroth, concentrirter Schwefelsäure dunkelviolet, auf Wasserzusatz rosa, in verdünnter Salzsäure intensiv roth, in Salpetersäure bordeauröth.

Die Rohausbeute betrug 15 g = 90 pCt. der Theorie.

0.1469 g Sbst.: 0.4422 g CO₂, 0.0922 g H₂O.

C₁₉H₁₉NO. Ber. C 82.31, H 6.86.

Gef. » 82.10, » 7.04.

Das Platindoppelsalz lässt sich aus starker Salzsäure umkrystallisiren. Hexagonale, aber meist unregelmässige Blättchen, die im Schmelzpunktsröhrchen über 230° noch unverändert sind.

Versuch zur Darstellung eines Phenylurethans.

1.4 g Carbinol und 0.6 g Phenyl-*i*-cyanat werden, jedes in wenig trockenem Benzol gelöst, im Kölbchen auf vorgewärmtem Sandbade rasch zum Sieden erhitzt und mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr sich selbst überlassen. Nach 8 Tagen war bis auf geringe Spuren von Diphenylharnstoff, die sich gebildet hatten, eine Reaction noch nicht eingetreten.

82. Franz Sachs und Ludwig Sachs: Ersatz des Aldehydsauerstoffs durch zwei einwerthige Kohlenwasserstoffreste mittels der Grignard'schen Reaction.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin; vorgetragen in der Sitzung am 9. Januar 1905 von Hrn. F. Sachs.]

(Eingegangen am 19. Januar 1905.)

Wie in der voranstehenden Mittheilung gezeigt wurde, liefert der *p*-Dimethylamino-benzaldehyd bei der Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen die normalen Reactionsproducte, secundäre Alkohole, welche ihrerseits leicht Wasser abspalten und in ungesättigte Verbindungen übergehen.