

*p*-Azoxy-benzalacetophenon.

9 g gepulvertes *p*-Nitrobenzalacetophenon wurden 6—8 Stunden mit einer wässrigen Lösung von 5.5 g Arsenigsäureanhydrid und 6.5 g Natriumhydroxyd gekocht. Das Keton färbt sich dabei bräunlich. Das Azoxyketon wird nach dem Auswaschen mit Wasser aus Benzol umkrystallisirt; orange gelbe, zugespitzte, kleine Blättchen. Schwer löslich in Alkohol, in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe löslich. Schmp. 211° und 213° (uncorr.).

$C_{30}H_{22}N_2O_3$ . Ber. C 78.6, H 4.8, N 6.1.

Gef. » 79.0, » 5.2, » 6.0.

*p*-Acetyl- und Benzoyl-Oxybenzalazin

wurden durch Schütteln der alkalischen Lösung von *p*-Oxybenzalazin mit Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid dargestellt. Die Acetylverbindung gewinnt man auch aus Acetyl-*p*-oxybenzaldehyd und Hydrazin; sie krystallisirt aus Benzol in kleinen, gelblichen Tafeln. Die Benzoylverbindung krystallisirt aus Benzol oder einer Mischung von Benzol und Chloroform in Nadeln.

## 118. C. Paal und Erich Weidenkaff:

## Ueber die Anwendung der Grignard'schen Reaction auf Aminosäureester.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. Februar 1906.)

Vor einiger Zeit berichteten wir<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Glykocollester, welche zur Darstellung eines neuen Diphenyloxäthylamins,  $HO.C(C_6H_5)_2.CH_2.NH_2$ , führte. Wir haben inzwischen eine Anzahl von Amino-Mono- und -Di-carbonsäureestern auf ihr Verhalten gegen das Grignard'sche Reagens mit dem erwarteten Erfolg geprüft und beabsichtigen, die Versuche auch noch weiter auszudehnen.

Veranlassung zu dieser kurzen Mittheilung giebt uns eine im Heft No. 1 der »Berichte« dieses Jahres erschienene Mittheilung von E. Süsskind<sup>2)</sup> über »die Anwendung der Grignard'schen Reaction auf Chloressigsäureester«, in welcher die Darstellung des Diäthylaminomethyl-diäthyl-carbinols aus Diäthylamin und Chlor-methyl-diäthylcarbinol,  $ClCH_2.C(C_2H_5)_2.OH$ , beschrieben wird. Letzte-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1686 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 225 [1906].

res bildet sich, wie Süsskind fand, aus Chloressigester und Aethylmagnesiumbromid. Wir haben schon vor einiger Zeit das Diäthylaminomethyl-diäthyl-carbinol und das Diäthylaminomethyl-diphenyl-carbinol aus Diäthylaminoessigester erhalten und berichten nachstehend über Darstellung und Eigenschaften dieser Aminoalkohole.

### *I. Diäthylamino-essigester und Aethylmagnesiumbromid.*

Den für die Versuche nöthigen Diäthylaminoessigsäureäthylester erhielten wir in guter Ausbeute nach dem von R. Willstätter<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren, doch wandten wir an Stelle des Chloressigesters das Bromderivat an, das mit Diäthylamin in ätherischer Lösung glatt reagirt. Der so erhaltene Diäthylaminoessigester siedete bei 40 mm Druck zwischen 72° und 74°.

**Diäthyl-oxy-äthyl-diäthylamin**,  $\text{HO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$   
(2.2-Diäthyl-2-oxy-1-diäthylaminoäthan, 2-Diäthylamino-1.1-diäthyläthanol-1, Diäthylaminomethyl-diäthyl-carbinol).

Zur Darstellung der Oxybase wurden 3.2 g Magnesiumspähne und 20.6 g Jodäthyl, in 30 g Aether gelöst, in Aethylmagnesiumjodid übergeführt und dann unter Kühlung 10.4 g Diäthylaminoessigester, ebenfalls in Aether gelöst, zugegeben. Die Mischung erhitzte man einige Zeit rückfließend am Wasserbade. Beim Abkühlen erstarrte das ölige Reactionsproduct. Die Masse wurde durch Eis und verdünnte Salzsäure zersetzt und die saure, wässrige Lösung der Base von der ätherischen Schicht getrennt. Letztere lieferte nach dem Verdunsten des Aethers nur geringe Mengen eines braunen Harzes. Die salzsaure Lösung der Base extrahirte man nach Zusatz überschüssigen Ammoniaks mit Aether. Der getrocknete, ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels die Rohbase als gelbes Oel, das durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt wurde.

Die Oxybase ging bei 35 mm Druck zwischen 80—85° über und destillirte auch bei Atmosphärendruck unzersetzt um 190°. Sie bildete ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel, das auch in einer Kältemischung nicht krystallisirte. Bei längerem Aufbewahren färbte sich die Substanz gelblich. Sie ist in jedem Verhältniss mischbar mit Aether, Alkohol, Essigester und Benzol, schwer in kaltem, noch weniger in heissem Wasser löslich. Beim Erwärmen der kalten, wässrigen Lösung tritt daher Trübung ein.

Mit Mineralsäuren bildet die Oxybase beständige Salze, die aber nur sehr schwierig krystallisiren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 600 [1902].

Es gelang uns bis jetzt nur, das saure Sulfat,  $C_{10}H_{23}NO \cdot H_2SO_4$ , durch Lösen der Base in der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure und Eindunsten in eisblumenartigen Krystallen zu erhalten. Das in Alkohol gelöste und mit Aether überschichtete Salz krystallisirt in grossen, farblosen Nadeln ohne Krystallwasser und schmilzt unscharf bei  $74-76^{\circ}$ .

0.2036 g Sbat.: 0.1726 g  $BaSO_4$ .

$C_{10}H_{25}O_5NS$ . Ber.  $H_2SO_4$  35.61. Gef.  $H_2SO_4$  35.61.

Platinsalz,  $(C_{10}H_{23}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Die salzsaure Lösung der Base, mit etwas mehr als der berechneten Menge Platinchlorid in concentrirter, wässriger Lösung versetzt, scheidet nach dem Eindunsten das Platiusalz als rothbraunes Oel ab, das erst nach längerer Zeit in derbe, rothbraune, säulenförmig ausgebildete, grosse Krystalle übergeht. Sie wurden, da sie in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich sind, durch Aufstreichen auf porösen Thon von syrupöser Substanz befreit. Das Salz schmilzt bei  $130-132^{\circ}$  und enthält kein Krystallwasser.

0.1272 g Sbst.: 0.0332 g Pt.

$C_{20}H_{48}O_2N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 25.8. Gef. Pt 26.1.

Goldsalz. Vermischt man eine concentrirte Lösung der Base in Salzsäure mit Goldchloridlösung, so krystallisirt ein Goldsalz in leuchtend gelben Prismen aus, die zur Reinigung in Alkohol gelöst und mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt werden. Das Goldsalz schied sich so in feinen, gelben Nadeln vom Schmp.  $112-114^{\circ}$  aus, die sich leicht in warmem Wasser und Alkohol lösen und kein Krystallwasser enthalten.

0.2012 g Sbst.: 0.0796 g Au. — 0.1946 g Sbst.: 0.075 g Au. — 0.197 g Sbst.: 0.0776 g Au.

Gef. Au 39.56, 39.51, 39.4.

Für das normale Goldsalz berechnet sich ein Goldgehalt von 38.46 pCt. Trotz wiederholten Umkrystallisirens wurde stets ein um mehr als 1 pCt. höherer Goldgehalt gefunden. Es scheint, dass hier das Goldsalz einer aus der normalen Oxybase durch Wasserabspaltung entstandenen ungesättigten Base  $C_{10}H_{21}N$  vorliegt. Für ein derartiges Salz  $C_{10}H_{21}N \cdot HAuCl_4$  berechnen sich 39.85 pCt. Au, ein Werth, der den gefundenen ziemlich nahe liegt.

## II. Diäthylamino-essigester und Phenylmagnesiumbromid.

Diphenyloxäthyl-diäthylamin,  $HO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ ,  
(2.2-Diphenyl-2-oxy-1-diäthylamino-äthan, 2-Diäthylamino-1.1-diphenyl-äthanol-1, Diäthylaminomethyl-diphenyl-carbinol),

wurde durch Einwirkung von 12 g in Aether gelöstem Diäthylaminoessigester auf aus 25.7 g Brombenzol und 3.9 g Magnesium dargestelltes Phenylmagnesiumbromid erhalten. Die Isolirung der Oxybase geschah in der schon beschriebenen Art. Als Nebenproduct entstand etwas Diphenyl. Nach dem Abdestilliren des ätherischen Auszuges hinterblieb die neue Verbindung als

bräunliche Krystallmasse, die zur Reinigung nochmals in Aether gelöst und durch Ausschütteln mit wässriger Salzsäure dem Aether entzogen wurde.

Auf Zusatz von Natronlauge fiel der Aminoalkohol ölig aus. Nach abermaligem Extrahiren mit Aether resultirten nach dem Abdestilliren des Letzteren 10 g Rohproduct, das im luftverdünnten Raum (40 mm Druck) unzersetzt bei 197°, bei Atmosphärendruck zwischen 280—300° unter partieller Zersetzung siedete.

Die Oxybase bildet eine strahlig-krystallinische Masse, schwer in Wasser und Petroläther, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln und verdünnten Mineralsäuren löslich. Die Substanz schmilzt bei 47—49°.

0.1404 g Sbst.: 0.5282 g CO<sub>2</sub>, 0.1806 g H<sub>2</sub>O. — 0.191 g Sbst.: 9.5 ccm N (24°, 740 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>ON. Ber. C 80.2, H 8.4, N 5.2.

Gef. » 79.8, » 8.7, » 5.4.

Das Chlorhydrat, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>ON.HCl, scheidet sich aus der absolut-alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure und Ueberschichten mit Aether in weissen Blättchen vom Schmp. 166—167° aus; sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser.

0.1954 g Sbst.: 0.0969 g AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>ONCl. Ber. HCl 11.95. Gef. HCl 11.83.

Platinsalz, (C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>ON)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Setzt man zur concentrirten, wässrigen Lösung des Chlorhydrats eine eben solche von Platinchlorwasserstoffsäure, so fällt ein gelber, amorpher Niederschlag aus, der nach einigem Stehen in gelbrothe Tafeln vom Schmp. 185—186° übergeht, welche sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

0.198 g Sbst.: 0.0408 g Pt.

C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 20.57. Gef. Pt 20.6.

Das Goldsalz, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N.HAuCl<sub>4</sub>, fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats der Oxybase als halb feste, amorphe Masse aus, die nach einiger Zeit krystallinisch wird. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Wasser und wird durch siedendes Wasser zersetzt. Es schmilzt bei 125—126° und ist frei von Krystallwasser.

0.2 g Sbst.: 0.064 g Au.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>ONCl<sub>4</sub>Au. Ber. Au 32.15. Gef. Au 32.0.

Aus den beiden vorstehend beschriebenen, tertiären Aminoalkoholen Acylverbindungen darzustellen, gelang trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen bis jetzt nicht. Die schwierige Acylirbarkeit dürfte auf sterische Hinderung zurückzuführen sein. Die Untersuchung wird fortgesetzt.