

und auch nach mehreren Tagen keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Der nach E. Fischer dargestellte freie Äthylester siedete konstant bei 128° (18 mm), resp. 126° (16 mm).

0.1536 g Sbst.: 0.3198 g CO₂, 0.1256 g H₂O.

C₁₁H₂₁NO₄. Ber. C 57.09, H 9.17.

Gef. » 56.80, » 9.15.

Dieser Ester stellt eine zähe, farblose Flüssigkeit von schwach basischem Geruch dar. Das spez. Gewicht beträgt: $d_4^{21} = 1.0063$.

Diese sowohl als die vorhergehende Untersuchung wurde im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. N. Zelinsky ausgeführt, der mir das nötige Untersuchungsmaterial zur Verfügung stellte und mir gern mit seinem nützlichen Rat zu Hilfe kam. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Hrn. Dr. Zelinsky auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

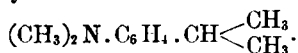
Moskau, Oktober 1907.

625. Franz Sachs und Walter Weigert: Zur Kenntnis des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds. VI¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1907.)

Aus dem *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und Methylmagnesiumhalogenid entsteht unter den gewöhnlichen Bedingungen das Methyl-dimethylaminophenyl-carbinol. Bei einem Versuch, aus diesem Alkohol ein Molekül Wasser abzuspalten, wandten F. und L. Sachs²⁾ auch das von Klages³⁾ empfohlene Verfahren, Erhitzen mit überschüssigem Grignardschen Reagens auf 100°, nach dem Verdampfen des Äthers, an. Sie erhielten hierbei aber nicht einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, das erwartete Dimethylaminostyrol, (CH₃)₂N.C₆H₄.CH:CH₂, sondern eine Verbindung, die um CH₄ reicher war. Es lag die Vermutung nahe, daß in diesem Fall der Aldehydsauerstoff durch zwei Methylgruppen ersetzt sei, und daß demnach die erhaltene Substanz ein Isopropyl-*p*-dimethylamino-benzol sei:

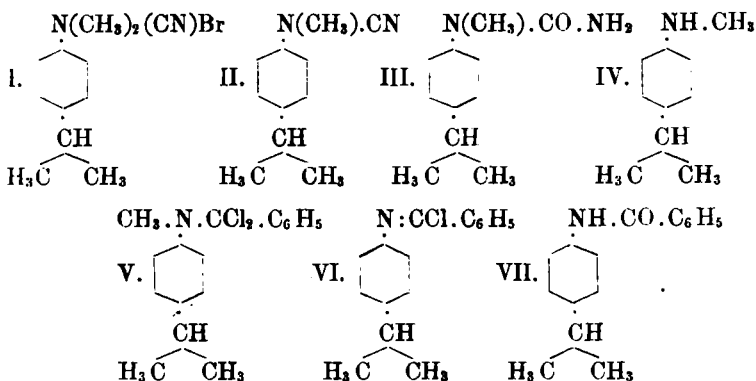


¹⁾ Frühere Mitteilungen diese Berichte **35**, 3569 [1902]; **37**, 1733 [1904]; **38**, 511, 517 [1905]; **39**, 2163 [1906].

²⁾ Diese Berichte **38**, 517 [1905]. ³⁾ Diese Berichte **35**, 2630 [1902].

Die Richtigkeit dieser Anschauung konnte bereits dadurch bewiesen werden, daß bei Anwendung von Phenylmagnesiumbromid das schon auf anderem Wege gewonnene Dimethylaminotriphenyl-methan entstand. Da aber bei der Grignardschen Reaktion zuweilen anomale Substitutionen (z. B. Eintritt in den Benzolkern) beobachtet sind, schien es uns noch nötig, die obige Formel zu beweisen und aus dem bis dahin noch unbekanntem Dimethylaminoderivat durch Entmethylierung zu der Grundsubstanz, dem Cumidin, zu gelangen.

Einen gut gangbaren Weg zur Entalkylierung tertiärer Amine bietet das schöne Verfahren von J. von Braun¹⁾. Wir behandelten also unser Produkt mit Bromcyan und erhielten dabei das Anlagerungsprodukt (I), das sich durch Abspaltung von Methylbromid in ein Cyanamid (II) verwandeln ließ. Kocht man diese Verbindung kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so geht sie in ein Carbonsäureamid (III) über, das bei fortgesetzter Einwirkung der Säure zum Monomethylcumidin (IV) verseift wird. Aus dessen *N*-Benzoylderivat entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid intermediär die Verbindung V, die Methylchlorid verliert und in das Imidchlorid (VI) übergeht, aus dem leicht *N*-Benzoylcumidin (VII) erhalten werden konnte, das endlich bei der Verseifung ein Produkt lieferte, das in allen Eigenschaften mit dem *p*-Cumidin sich als identisch erwies.



Experimentelles.

Das *N*-Dimethylcumidin wurde nach den Angaben von F. und L. Sachs²⁾ in größeren Mengen gewonnen. Zu seiner Charakterisierung stellten wir noch das Pikrat und Brommethylat dar.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 1438 [1900] und **37**, 2678 [1904].

²⁾ l. c.

Ersteres fällt aus ätherischer Lösung in glänzenden, gelben Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol bei 112° schmelzen.

0.1705 g Sbst.: 21.4 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{17}H_{20}O_7N_4$. Ber. N 14.28. Gef. N 14.12.

Das Brommethylat erhielten wir stets bei der Einwirkung von Bromcyan auf das Dimethylcumidin als Nebenprodukt. Hierbei bildet sich ja Methylbromid, das auf noch unangegriffenes, tertiäres Amin unter Bildung der quartären Verbindung reagiert. Diese stellt einen weißen, flockigen Niederschlag dar, der zur Reinigung aus der alkoholischen Lösung durch Äther gefällt wurde. Schmp. 165°.

0.2080 g Sbst.: 0.1501 g AgBr.

$(CH_3)_3CH.C_6H_4.N(CH_3)_3Br$. Ber. Br 31.00. Gef. Br 30.70.

Abbau.

a) *p*-Isopropylphenyl-methyl-cyanamid (Formel II).

Auf 11.5 g Dimethyl-cumidin (1 Mol.) ließ man zunächst bei gewöhnlicher Temperatur 7.5 g Bromcyan (1 Mol.), das nach der Methode von Scholl¹⁾ dargestellt war, einwirken. Die Masse verflüssigt sich und färbt sich feurig gelb, später bei gelindem Anwärmen grün. Nachdem man unter öfterem Umrühren das Reaktionsprodukt längere Zeit hat stehen lassen, erhitzt man auf dem Wasserbad, um überschüssiges Bromcyan und etwa noch vorhandenes Methylbromid zu verjagen. Dann wird mit Äther versetzt und das Brommethylat, welches sich, wie oben erwähnt, sekundär gebildet hat, abfiltriert. Aus dem in Äther löslichen Teil wird der Äther verdampft, es hinterbleibt ein braunes Öl, das im Vakuum destilliert wird. Bei 10 mm Druck ging konstant bei 165° ein schwach gelb gefärbtes Öl über; die Reinausbeute betrug 36.7%.

0.2656 g Sbst.: 38.2 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{11}H_{14}N_2$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.20.

b) *N*-Methyl-*p*-isopropylanilin-*N*-carbonsäureamid (Formel III).

4.2 g des Cyanamids wurden mit 30-prozentiger Schwefelsäure gekocht. Nach 10 Minuten trat unter heftigem Schäumen plötzliche Lösung ein, nun wurde abgekühlt und ammoniakalisch gemacht. Es fiel ein weißer Körper vom Schmp. 105° aus. Rohausbeute 4.6 g (quantitativ). Zur Reinigung wurde mit Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt; es schieden sich schöne, stäbchenförmige Krystalle vom Schmp.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1822 [1895].

118° ab. Die Analyse ergab, daß hier noch nicht das erwartete Monomethyl-*p*-cumidin vorliegt, sondern daß zunächst das Cyanamid durch Aufnahme von Wasser in das *N*-Carbonsäureamid übergegangen war.

0.1583 g Sbst.: 0.3977 g CO₂, 0.1174 g H₂O. — 0.1679 g Sbst.: 21.4 ccm N (24°, 766 mm).

C₁₁H₁₆N₂O. Ber. C 68.75, H 8.33, N 14.55.

Gef. » 68.52, » 8.22, » 14.41.

c) Verseifung des Säureamids zu *N*-Methyl-cumidin
(Formel IV).

Kocht man das Säureamid längere Zeit (2—3 Stunden) mit 30-prozentiger Schwefelsäure, so wird die Lösung dunkelbraun. Es entsteht unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Ammoniak das Monomethyl-*p*-cumidin; kühlt man dann stark ab und macht ammoniakalisch, so fällt ein dunkles Öl aus, welches im Vakuum destilliert wird. Bei 11 mm Druck und 111—112° geht ein wasserhelles, angenehm aromatisch riechendes Öl über, das auch in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war. Ausbeute 78%.

0.1393 g Sbst.: 0.4109 g CO₂, 0.1280 g H₂O. — 0.1682 g Sbst.: 14.30 ccm N (25°, 762 mm).

C₁₀H₁₅N. Ber. C 80.53, H 10.06, N 9.41.

Gef. » 80.44, » 10.21, » 9.46.

Salze des Monomethyl-*p*-cumidins.

1. Salzsäures Salz. Beim Eindampfen der Base mit konzentrierter Salzsäure scheiden sich weiße, glänzende Krystalle ab, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Schmp. 128°. Zur Chlorbestimmung wurde das Salz in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt.

0.1600 g Sbst.: 0.1240 g AgCl.

C₁₀H₁₅NCl. Ber. Cl 19.13. Gef. Cl 19.16.

2. Platindoppelsalz. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit 10-prozentiger Platinchloridlösung, so fällt sofort ein gelber Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus Wasser, dem ein paar Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, erhielt man schöne Krystalle vom Schmp. 192°.

0.1319 g Sbst.: 0.0361 g Pt.

C₂₀H₃₂N₂PtCl₆. Ber. Pt 27.54. Gef. Pt 27.34.

3. Das Pikrat fiel beim Vermischen der ätherischen Lösung der beiden Komponenten in gelben Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 147° zeigten.

0.1664 g Sbst.: 21.9 ccm N (20°, 758 mm).

C₁₆H₂₀N₄O₇. Ber. N 14.46. Gef. N 14.49.

d) Benzoylierung des Monomethyl-*p*-cumidins.

Die Benzoylierung geschah nach der Schotten-Baumannschen Methode. Angewandt wurden 5.3 g Methylcumidin (1 Teil) und dazu nach und nach unter Abkühlen und Schütteln 26.5 g Benzoylchlorid (5 Teile) und 37.1 g Natriumhydroxyd (7 Teile), in 185 g Wasser zu 20-prozentiger Lauge gelöst, hinzugefügt. Dann wurde so lange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war.

Die anfangs ölige Reaktionsmasse erstarrte beim Abkühlen zu einem festen Körper vom Schmp. 56°. Die Ausbeute war quantitativ. Aus Petroläther umkrystallisiert, bildete er Prismen vom Schmp. 58°. In den anderen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich, in Wasser unlöslich.

0.1629 g Sbst.: 0.4820 g CO₂, 0.1088 g H₂O. — 0.1660 g Sbst.: 7.8 ccm N (16.5°, 750 mm).

N(CH₃)(CO.C₆H₅).C₆H₄.CH(CH₃)₂. Ber. C 80.63, H 7.46, N 5.53.
Gef. » 80.69, » 7.42, » 5.36.

e) Entmethylierung.

4.5 g C₆H₅.CO.N(CH₃).C₆H₄.CH(CH₃)₂ (1 Mol.) wurden mit 3.5 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) am Rückflußkühler unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit eine Stunde im Oelbade erhitzt. Bei 123° begann eine lebhafte Reaktion, die Masse schäumte auf, und es entwich stürmisch Methylchlorid; das Kölbchen wurde dann noch kurze Zeit bis auf 140° erhitzt und der Inhalt nach dem Abkühlen mit Eiswasser zersetzt. Das Wasser wurde mehrmals abgegossen und erneuert, es hinterblieb ein braunes Öl, das in heißem Alkohol aufgenommen wurde. Beim Erkalten schieden sich fast weiße Krystalle vom Schmp. 160° ab. Aus Eisessig, dann nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten die glashellen, spießförmigen Krystalle den Schmp. 162°. Louis¹⁾ gibt zwar in seiner Arbeit über das Cumidin an, daß er ein Benzoyl-cumidin vom Schmp. 114° gefunden hat, da aber durch spätere Arbeiten von Goldschmidt²⁾ der Nachweis geführt ist, daß auch verschiedene andere Derivate und Salze von Louis nicht exakt beschrieben waren, so ist wohl auf seine Angabe nicht zu viel Wert zu legen.

0.1424 g Sbst.: 0.4183 g CO₂, 0.0899 g H₂O. — 0.1503 g Sbst.: 7.6 ccm N (17°, 760 mm).

C₆H₅.CO.NH.C₆H₄.CH(CH₃)₂. Ber. C 80.33, H 7.11, N 5.85.
Gef. » 80.11, » 7.01, » 5.72.

¹⁾ Diese Berichte **16**, 111 [1883]. ²⁾ Diese Berichte **21**, 1158 [1888].

f) Spaltung in *p*-Cumidin und Benzoesäure.

2.6 g Benzoylcumidin wurden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure 12 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach dieser Zeit war das ganze Rohr mit glänzenden Krystallen erfüllt. Diese wurden abfiltriert, aus heißem Wasser umkrystallisiert und durch den Schmp. 121.5° als Benzoesäure identifiziert. Das Filtrat wurde ammoniakalisch gemacht, wobei sich ein braunes Öl ausschied, das sich schon durch seinen eigentümlichen Geruch als Cumidin zu erkennen gab. Zur weiteren Kontrolle wurde das schwefelsaure Salz vom Schmp. 205°, das oxalsaure Salz vom Schmp. 159°, sowie das Acetyl-derivat vom Schmp. 102.5° dargestellt. Alle drei erwiesen sich durch Mischproben identisch mit den nach Goldschmidt aus dem *p*-Cumidin dargestellten Körpern.

626. Franz Sachs und Walter Weigert: Zur Kenntnis des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds. VII.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1907.)

Läßt man magnesiumorganische Verbindungen auf den *p*-Dimethylaminobenzaldehyd einwirken, so gelangt man, je nach den Methoden, die man anwendet, zu verschiedenen Resultaten; es entstehen entweder Carbinole oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, oder endlich, es wird der Aldehydsauerstoff durch zwei Alkylreste ersetzt.

1. Die Carbinole bilden sich in normaler Weise aus je einem Mol. Aldehyd und magnesiumorganischer Verbindung. Bei ihrer Isolierung hat man Temperaturerhöhungen möglichst zu vermeiden.

2. Will man zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen gelangen, so destilliert man das Carbinol direkt im Vakuum; unter Wasserabspaltung entsteht dann das betreffende Styrol- bzw. Stilbenderivat.

3. Die Substitution von Aldehydsauerstoff durch zwei Alkylreste vollzieht sich folgendermaßen: Zunächst bildet sich das gewöhnliche Reaktionsprodukt (z. B. mit Methyljodid)



Die im Überschuß vorhandene magnesiumorganische Verbindung wirkt dann weiter ein:

