

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.

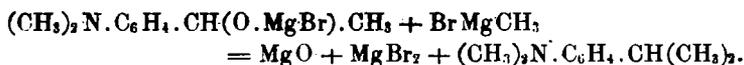
1. Die Carbinole bilden sich in normaler Weise aus je einem Mol. Aldehyd und magnesiumorganischer Verbindung. Bei ihrer Isolierung hat man Temperaturerhöhungen möglichst zu vermeiden.

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)

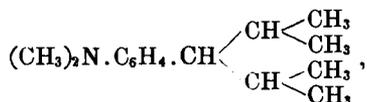


Die im Überschuß vorhandene magnesiumorganische Verbindung wirkt dann weiter ein:



Zur Ausführung verfährt man folgendermaßen: 4 Mol. Magnesium werden mit 4 Mol.-Gew. des betreffenden Alkylbromids und absolutem Äther zur Reaktion gebracht. Darauf läßt man 1 Mol.-Gew. Aldehyd langsam hinzutropfen. Nachdem man einige Zeit hat stehen lassen, dampft man den Äther auf dem Wasserbade möglichst gut ab und saugt die letzten Reste Äther, die schwer zu entfernen sind, am besten im Vakuum ab. Es hinterbleibt dann eine zähe graue Masse. Diese wird im Ölbad ca. 8 Stunden bis auf 110° erhitzt, wobei in der ersten Zeit eine ziemlich lebhaftere Reaktion einsetzt. Ist diese vorüber, so schützt man das Kölbchen durch ein aufgesetztes Chlorcalciumrohr gegen Feuchtigkeit. Nach 8 Stunden befindet sich in dem Kolben eine aufgequollene feste Masse, die meistens braunrot aussieht. Sie wird mit dem Spatel zerkleinert, mit Eis zersetzt und dann wieder Schwefelsäure bis zur klaren Lösung hinzugefügt. Macht man nachher ammoniakalisch und äthert aus, so läßt sich der gewünschte Körper im Vakuum gut destillieren.

Nach diesen drei Verfahren waren in den früheren Mitteilungen bereits eine Reihe von Derivaten beschrieben worden. Die folgende Untersuchung bildet eine Ergänzung der früheren Arbeiten. Die Reaktionen spielten sich stets ebenso glatt ab, wie es früher angegeben war; nur in einem Falle ließ die Ausbeute an dem Substitutionsprodukt von CHO durch CHR<sub>2</sub> zu wünschen übrig. Bei dem Versuch zur Darstellung des Diisopropyl-dimethylaminophenyl-methans,



betrug die Ausbeute nur 35 %, während sie sonst meist 80 % überstieg. Wahrscheinlich sind hierfür sterische Hinderungen der Grund gewesen.

a) *n*-Propyl-*p*-dimethylaminophenyl-carbinol.

[1-*p*-Dimethylaminophenyl-butanol-(1)],



19.68 g *n*-Propylbromid (2 Mol.-Gew.) ließ man mit 3.84 g Magnesiumspänen (2 Mol.-Gew.) und 50 ccm absolutem Äther einwirken. Sodann ließ man 11.9 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (1 Mol.-Gew.) zutropfen. Nach dem Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure und dem Ammoniakalischmachen schied sich ein weißliches Öl ab, daß in der Kältemischung erstarrte und dann den Schmp. 35° zeigte. Da es sich in allen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht löste und bereits beim Kochen mit Wasser ebenso

wie bei der Vakuumdestillation in die zugehörige Styrolverbindung überging, konnte es nicht analysenrein erhalten werden. Das salzsaure Salz, das Pikrat und Platinat fielen ölig aus und konnten ebenfalls nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Dagegen gelang es, das Jodmethylat darzustellen.

**Jodmethylat.** Ließ man die ätherische Lösung des Carbinols 2 Tage mit überschüssigem Methyljodid, gleichfalls in absolutem Äther gelöst, im Eisschrank stehen, so bildete sich ein Niederschlag; Nach dem Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther zeigten sich schöne, glänzende, fast weiße Blättchen vom Schmp.  $161^{\circ}$ .

0.2036 g Sbst.: 0.1419 g AgJ.

$C_{13}H_{22}NOJ$ . Ber. J 37.91. Gef. J 37.85.

b) 1-*p*-Dimethylamidophenyl-buten (1),  
 $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Destilliert man das vorangehende Carbinol unter vermindertem Druck, so ist eine deutliche Wasserabspaltung bemerkbar. Bei 10 mm Druck und  $149-150^{\circ}$  ging in sehr guter Ausbeute ein helles Öl über, das nach eintägigem Stehen im Vakuumexsiccator zu einer weißen Masse vom Schmp.  $25^{\circ}$  erstarrte. In organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich, in Wasser unlöslich. Löste man die Base in Eisessig und fügte Brom, gleichfalls in Eisessig gelöst, hinzu, so trat sofortige Entfärbung ein. Die Base hat einen unangenehmen, knoblauchähnlichen Geruch; bei längerem Stehen verschmiert sie. Destillierte man sie bei gewöhnlichem Drucke, so ging sie konstant bei  $275^{\circ}$  über.

0.1641 g Sbst.: 0.4939 g  $CO_2$ , 0.1444 g  $H_2O$ . — 0.1494 g Sbst.: 10.4 ccm N ( $17.5^{\circ}$ , 749 mm).

$C_{12}H_{17}N$ . Ber. C 82.28, H 9.70, N 8.00.

Gef. > 82.09, > 9.77, > 7.90.

1. Platinsalz,  $[N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3]_2 H_2 Pt Cl_6$ .

Die salzsaure Lösung der Base gab mit 10-prozentiger Platinchloridlösung einen pfirsichgelben Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter vorherigem Erweichen den Schmp.  $140^{\circ}$  zeigte. Die Analyse ergab stimmende Werte für das Platindoppelsalz + 1 Mol. Krystallalkohol. Das Salz wurde daher nochmals aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisiert und darauf im Trockenschrank 1 Stunde bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Dann ergaben sich die richtigen Werte für das Platinsalz ohne Krystallalkohol.

0.1458 g Sbst.: 0.0351 g Pt.

$C_{24}H_{36}N_2 Pt Cl_6 + C_2H_5 \cdot OH$ . Ber. Pt 24.19. Gef. Pt 24.07.

0.1287 g Sbst.: 0.0332 g Pt.

$C_{24}H_{36}N_2 Pt Cl_6$ . Ber. Pt 25.73. Gef. Pt 25.79.

2. Das Pikrat fiel aus der ätherischen Lösung in gelben Stäbchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 114.5° hatten. 0.1526 g Sbst.: 18.4 ccm N (17.5°, 750 mm).

$C_{18}H_{20}N_4O_7$ . Ber. N 13.86. Gef. N 13.70.

3. Das Jodmethylat erhält man, wenn man die ätherische Lösung der beiden Komponenten über Nacht stehen läßt, als einen weißlichen Brei. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser sind es schneeweiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 212°.

0.1247 g Sbst.: 0.0919 g AgJ.

$C_{13}H_{20}NJ$ . Ber. J 40.06. Gef. J 39.83.

c) 1-*p*-Dimethylaminophenyl-3-methylbutan-ol-(1),  
 $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

Zu einer Lösung von 10.96 g Isobutylbromid und 1.92 g Magnesium (je 2 Mol.-Gew.) läßt man langsam 5.82 g Aminoaldehyd (1 Mol.-Gew.) zutropfen. Nach dem Zersetzen mit Eis und Schwefelsäure fällt mit Ammoniak ein weißer, körniger Niederschlag vom Schmp. 73° aus. Ausbeute 90 % der Theorie. Zur Reinigung wird der Körper aus heißem Ligroin umkrystallisiert und schießt beim Erkalten in strahlenförmig geordneten Nadeln vom Schmp. 77° an. Er ist in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther leicht löslich. Platinat, Pikrat, Chlorhydrat waren ölig. Dagegen bildete der Körper ein schönes, weißes Jodmethylat vom Schmp. 150°.

0.1577 g Sbst.: 0.4351 g CO<sub>2</sub>, 0.1450 g H<sub>2</sub>O. — 0.1344 g Sbst.: 8.2 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{13}H_{21}NO$ . Ber. C 75.36, H 10.14, N 6.76.

Gef. » 75.24, » 10.21, » 6.90.

d) 1-*p*-Dimethylaminophenyl-3-methylbuten-(1),  
 $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_3)_2$ .

5 g des Carbinols wurden der Vakuumdestillation unterworfen, wobei wiederum eine deutliche Wasserabspaltung zu bemerken war.

Bei 15 mm und 148—149° ging ein wasserhelles Öl über. Ausbeute 4.5 g (quantitativ). Das Öl erstarrte in der Kältemischung, war aber bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

0.1754 g Sbst.: 0.5304 g CO<sub>2</sub>, 0.1595 g H<sub>2</sub>O. — 0.1340 g Sbst.: 8.8 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{13}H_{19}N$ . Ber. C 82.53, H 10.05, N 7.40.

Gef. » 82.47, » 10.10, » 7.50.

Der Körper gibt ein Pikrat vom Schmp. 137°.

Aus der salzsauren Lösung der Base fällt mit 10-prozentigem Platinchlorid ein schöner, pfirsichgelber Niederschlag, der, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, spießförmige Krystalle vom Schmp. 154° bildet.

0.1087 g Sbst.: 0,0256 g Pt.

$C_{26}H_{40}N_2PtCl_6$ . Ber. Pt 24.81. Gef. Pt 24.68.

e) 1-*p*-Dimethylaminophenyl-4-methylpentan-ol-(1),  
 $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

Zu einer Lösung von 12.08 g Isoamylbromid und 1.92 g Magnesium (je 2 Mol.-Gew.) in 50 ccm absolutem Äther läßt man 5.82 g Aminoaldehyd, gleichfalls in absolutem Äther gelöst, hinzutropfen. Nachdem man mit Säure zersetzt hat, fällt man mit Ammoniak einen weißen Niederschlag vom Schmp. 45°. Ausbeute 7.5 g = 86 % der Theorie. Da der Körper in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist, wird er in Alkohol gelöst, auf -20° abgekühlt, worauf man mit Eiswasser einen weißen Niederschlag fällt, der sofort abfiltriert wird und den Schmp. 48° zeigt.

0.1395 g Sbst.: 0.3864 g CO<sub>2</sub>, 0.1294 g H<sub>2</sub>O. — 0.2977 g Sbst.: 16.4 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{14}H_{22}NO$ . Ber. C 76.01, H 10.40, N 6.33.

Gef. » 75.97, » 10.30, » 6.19.

Das Jodmethylat bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther gelblich-weiße Krystalle vom Schmp. 141°.

0.1299 g Sbst.: 0.0841 g AgJ.

$C_{13}H_{20}NOJ$ . Ber. J 34.98. Gef. J 35.00.

f) 1-*p*-Dimethylaminophenyl-4-methylpenten-(1),  
 $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

4 g des Carbinols wurden im Vakuum destilliert, bei 120° trat Wasserabspaltung ein. Bei einem Druck von 9 mm und 164—166° geht ein gelbes Öl über, das in der Kältemischung erstarrt, aber bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Bei längerem Stehen färbt es sich rot. Ausbeute 3.2 g = 87 % der Theorie.

0.1637 g Sbst.: 0.4955 g CO<sub>2</sub>, 0.1535 g H<sub>2</sub>O. — 0.1321 g Sbst.: 7.9 ccm N (17.5°, 761 mm).

$C_{14}H_{21}N$ . Ber. C 82.75, H 10.34, N 6.89.

Gef. » 82.55, » 10.41, » 6.94.

Der Körper gibt ein Pikrat vom Schmp. 111°, ein Platinat vom Schmp. 167°. Das Jodmethylat, aus Alkohol und Äther umkrystallisiert, hatte den Schmp. 180°.

0.1098 g Sbst.: 0.0743 g AgJ.

$C_{15}H_{24}NJ$ . Ber. J 36.81. Gef. J 36.60.

g) 1-*p*-Dimethylaminophenyl-2-methylpropanol-(1).  
 $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ .

9.84 g Isopropylbromid wurden mit 1.92 g Magnesium (je 2 Mol.) und 50 ccm Äther zur Reaktion gebracht, dann 5.82 g Aminoalde-

hyd in absolutem Äther (1 Mol.) zugetropft. Nach dem Zersetzen fiel mit Ammoniak ein weißes Öl aus, das durch Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab zum Erstarren gebracht wurde. Ausbeute 90 % der Theorie. Schmp. 35°. Das Carbinol konnte aus wenig Ligroin umkrystallisiert werden und zeigte dann den Schmp. 39°. Mit Jodmethyl gab es ein Additionsprodukt vom Schmp. 118° (während das Jodmethylat der entsprechenden *n*-Propylverbindung den Schmp. 162° hatte).

0.1774 g Subst.: 0.4839 g CO<sub>2</sub>, 0.1571 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NO. Ber. C 74.61, H 9.84.

Gef. » 74.43, » 9.85.

h) 1-*p*-Dimethylaminophenyl-2-methyl-propen-(1),  
N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

4 g des Carbinols wurden im Vakuum destilliert. Bei 11 mm und 134—135° ging ein farbloses Öl über, das zu einer weißen Masse vom Schmp. 37° erstarrte. Beim Umkrystallisieren aus Ligroin änderte es den Schmelzpunkt nicht mehr.

0.1726 g Subst.: 0.5201 g CO<sub>2</sub>, 0.1519 g H<sub>2</sub>O. — 0.1832 g Subst.: 13.00 ccm N (19°, 757 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 82.28, H 9.70, N 8.00.

Gef. » 82.18, » 9.77, » 8.14.

Das pikrinsaure Salz bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 135°, nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol gelbe Stäbchen vom Schmp. 140° (das Pikrat der normalen Propylverbindung hatte den Schmp. 114.5°).

0.1393 g Subst.: 17.3 ccm N (19°, 760 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 13.86. Gef. N 14.20.

Das Jodmethylat hat den Schmp. 170°.

i) 1-*p*-Dimethylaminophenyl-diisopropyl-methan,  
[1-*p*-Dimethylaminophenyl-1<sup>1</sup>-methoäthyl-2-methylpropan],  
N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH <  $\begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ .

Zu einer Lösung von 19.68 g Isopropylbromid und 3.84 g Magnesium in 50 ccm absolutem Äther (je 4 Mol.) läßt man 5.82 g Aminoaldehyd (1 Mol.) zutropfen, dampft den Äther ab und erhitzt 8 Stunden auf 110°. Danach bildet das Reaktionsprodukt eine harte, grünliche Masse. Nach dem Zersetzen wurde mit Ammoniak ein braunes Öl gefällt und ausgeäthert. Bei der Destillation unter vermindertem Druck gingen zwei scharf getrennte Fraktionen über, die eine bei

12 mm Druck von 138—140°, die andere bei 150°. Beide Fraktionen wurden dann nochmals bei gewöhnlichem Drucke im Metallbade destilliert. Dabei ging die eine Fraktion bei 253°, die zweite bei 268° über. Die Analyse ergab, daß der höher siedende Körper der gesuchte sei.

0.1353 g Sbst.: 0.4063 g CO<sub>2</sub>, 0.1354 g H<sub>2</sub>O. — 0.1970 g Sbst.: 11.5 ccm N (21°, 761 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>N. Ber. C 82.19, H 11.41, N 6.40.

Gef. » 81.89, » 11.19, » 6.58.

Das Öl roch angenehm aromatisch. Das Pikrat hatte den Schmp. 150°, das Jodmethylat nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 171°.

k) 1-*p*-Dimethylaminophenyl-diisoamyl-methan,  
[1-*p*-Dimethylaminophenyl-1<sup>a</sup>-methobutyl-4-methyl-

pentan], N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH  $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right.$

24.16 g Isoamylbromid und 3.84 g Magnesium (4 Mol.-Gew.) wurden mit 5.82 g Aminoaldehyd (1 Mol.) in der bekannten Weise zur Reaktion gebracht, der Äther im Vakuum verdampft und die Reaktionsmasse 8 Stunden auf 120° erhitzt. Die braune Masse wurde zer setzt, mit Ammoniak ein braunes Öl gefällt, ausgeäthert und fraktioniert. Bei einem Druck von 11 mm ging zuerst eine kleine Menge Amylalkohol über, dann zwischen 175° und 183° ein gelbes Öl. Die Ausbeute betrug 85 %. Um die noch anhaftenden Spuren von Amylalkohol zu entfernen, destillierten wir das Öl bei gewöhnlichem Druck über Natrium im Metallbade. Bei 309—310° unter gewöhnlichem Druck und bei nochmaliger Destillation unter vermindertem Druck ging das Öl jetzt farblos bei 184—185° (13 mm) über.

0.1235 g Sbst.: 0.3742 g CO<sub>2</sub>, 0.1335 g H<sub>2</sub>O. — 0.1323 g Sbst.: 6.00 ccm N (21°, 755 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>N. Ber. C 82.90, H 12.00, N 5.09.

Gef. » 82.70, » 12.02, » 5.13.

Das Jodmethylat hatte den Schmp. 175°.