

627. Franz Sachs und Walter Weigert: Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf den *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1907.)

Im Anschluß an die in den beiden vorausgehenden Mitteilungen studierte Reaktion zwischen magnesiumorganischen Verbindungen und Dimethylaminobenzaldehyd haben wir auch das Verhalten des entsprechenden Zimtaldehyds untersucht.

Hier ließen sich am leichtesten die ungesättigten Verbindungen gewinnen. Nur wenn, wie bei Einführung des Phenylrestes, keine Gelegenheit zur Wasserabspaltung gegeben war, konnten die Carbinole isoliert werden. Eine Reaktion nach Schema 3 (vergl. S. 4361) haben wir hier nicht beobachten können.

Der *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CHO$, wurde nach der Vorschrift von Möhlau¹⁾ dargestellt.

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

10.9 g Äthylbromid und 2.4 g Magnesium (je 2 Mol-Gew.) wurden mit 25 ccm absolutem Äther zur Reaktion gebracht und dann 8.8 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd, in absolutem Benzol gelöst, zuge-
 tropft. Es gelang nicht, das Carbinol zu fassen, so daß durch Vakuum-
 destillation gleich der ungesättigte Kohlenwasserstoff erhalten wurde.
 Bei 10 mm Druck und 165—166° ging ein gelbes Öl über, das in der
 Vorlage erstarrte und den Schmp. 63° hatte. Zur Reinigung wurde
 es aus Alkohol umkrystallisiert und bildete dann eine gelbe, krystalli-
 nische Masse vom Schmp. 65°. Brom wird sofort entfärbt; mit Brom-
 wasserstoff auf 100° erhitzt, liefert die Substanz ein weißes Additions-
 produkt vom Schnp. 100°.

0.1538 g Sbst.: 0.4694 g CO₂, 0.1357 g H₂O. — 0.1954 g Sbst.: 13.2 ccm
 N (16°, 757 mm).

C₁₃H₁₇N. Ber. C 83.42, H 9.09, N 7.48.

Gef. » 83.24, » 9.95, » 7.75.

Die Base löst sich in Äther und Eisessig gelb, in konzentrierter
 Schwefelsäure braun, in verdünnter Schwefelsäure rot. Leitet man in
 die absolut-ätherische Lösung Salzsäure ein, so entsteht ein weißer
 Niederschlag, der aber an der Luft unbeständig ist. Das Pikrat, aus
 Methylalkohol umkrystallisiert, hat den Schmp. 145°.

¹⁾ Ztschr. für Farbenchem. 1906, 407.

0.1282 g Sbst.: 15 ccm N (17°, 765 mm).

$C_{19}H_{20}N_4O_7$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.59.

b) 1-*p*-Dimethylaminophenyl-3-phenyl-propen-(1)-ol-(3),
 $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$.

Läßt man 15.5 g Brombenzol und 2.4 g Magnesium (2 Mol.) mit 8.8 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd (1 Mol.) unter Zusatz von einem Körnchen Jod in bekannter Weise reagieren, so fällt nach dem Zersetzen durch Ammoniak ein brauner Niederschlag aus. Zur Reinigung wird er in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Er färbt sich bei 130° schwarz und schmilzt bei 160°. In Äther löst er sich gelb, in Eisessig rot, in Chloroform und Alkohol braun.

0.1617 g Sbst.: 0.4786 g CO₂, 0.1059 g H₂O. — 0.1369 g Sbst.: 6.8 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{17}H_{19}NO$. Ber. C 80.63, H 7.51, N 5.53.

Gef. » 80.72, » 7.28, » 5.76.

Mit Platinchlorid fällt ein rotvioletter Niederschlag aus, mit Methyljodid ein brauner.

c) 1-*p*-Dimethylaminophenyl-4-phenyl-butadien-(1,3),
 $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$.

7.6 g frisch destilliertes Benzylchlorid werden mit 1.44 g Magnesium (je 2 Mol.) und 25 ccm absolutem Äther nach der Vorschrift von Klages¹⁾ zur Lösung gebracht, dann 5.25 g *p*-Dimethylaminozimtaldehyd (1 Mol.), in Äther-Benzol gelöst, zugetropft. Nach dem Ammoniakalischmachen hinterbleibt eine halbsteife, gelbbraune Masse, die schon beim Auskochen mit Aceton Wasser abspaltet. Beim Erkalten der Acetonlösung fallen gelbe Krystalle vom Schmp. 155° aus. Die Substanz wird nochmals aus wenig Ligroin umkrystallisiert und bildet dann schöne, gelbe Krystalle vom Schmp. 171°.

0.1083 g Sbst.: 0.3439 g CO₂, 0.0755 g H₂O. — 0.1497 g Sbst.: 6.9 ccm N (17°, 764 mm).

$C_{18}H_{19}N$. Ber. C 86.74, H 7.63, N 5.62.

Gef. » 86.60, » 7.74, » 5.35.

¹⁾ Diese Berichte **37**, 1440 [1904].