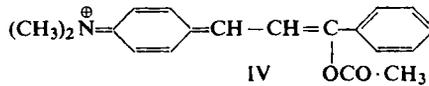




eingehend untersucht<sup>6)</sup>. Neuerdings haben nun G. BRANCH und J. F. THOMAS<sup>7)</sup> mit Schwefelsäure in Acetanhydrid beobachtete Färbungen einem Enolacetat IV zugeschrieben und somit einen Acetoxytrimethin-Farbstoff postuliert, wie wir ihn in der Pyrrolreihe tatsächlich isoliert haben<sup>1)</sup>. Das Chalkon I gab jedoch nicht das gesuchte Acetoxyderivat IV, aber aus dem Diketon II erhielten wir einen violetten Farbstoff, was Anlaß zu einer genaueren Untersuchung war.

Von I beschreibt P. PFEIFFER ein grünstichig gelbes Monoperchlorat, vom *m*-Amino-chalkon ein orangegelbes Diperchlorat.

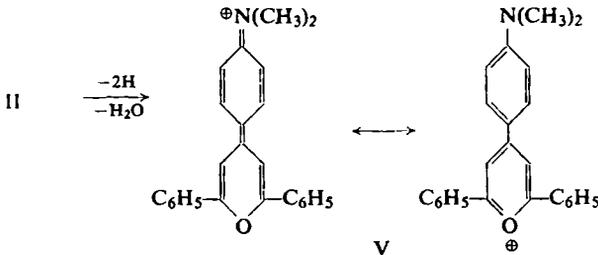


Mit Chlorwasserstoff und mit Acetylchlorid erhielten wir aus I ein farbloses Monohydrochlorid, das sich bereits mit Spuren Feuchtigkeit gelborange färbt und sich in Eisessig mit schwachem, beim Erwärmen tiefem Rot löst.

Besonders geeignet für die Überführung in einen Acetoxytrimethin-Farbstoff, entsprechend IV, sollte das bisher noch unbekannte Bis-*p*-dimethylaminochalkon sein. Es entsteht nicht nach der gewöhnlichen Arbeitsweise durch Kondensation des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds mit *p*-Dimethylamino-acetophenon<sup>8)</sup>, wurde jedoch von Herrn A. KUHN mit Alkoholat als Kondensationsmittel erhalten. Mit Acetylchlorid färbt es sich nur schwach grün, geht aber nicht in einen Farbstoff über.

Die Struktur der farbigen Salze ist noch ein offenes Problem; sie können nicht von einer Chinon-enol-Form abgeleitet werden, da mit Acetylchlorid IV entstehen müßte.

Das Diketon II gibt ein farbloses Monohydrochlorid, das sich auch mit Acetylchlorid in der Kälte bildet. Beim Kochen mit Acetylchlorid in Eisessig wird jedoch ein schön rotvioletter Farbstoff V erhalten. Dieser entsteht auch beim Schmelzen des Hydrochlorids und bereits beim Durchsaugen von Luft durch seine ätherische Suspension. Unter Stickstoff verlief die Farbstoffbildung in siedendem Eisessig Acetylchlorid dagegen viel langsamer.



Wir nehmen daher eine primäre Dehydrierung zum chinoiden System durch Autoxydation und dann Ringschluß an. V bildet ein interessantes Mesomerie-system

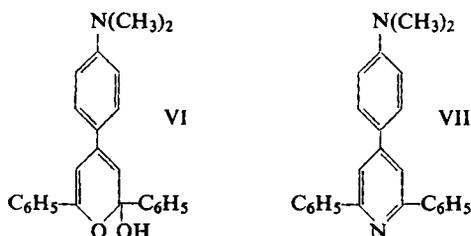
<sup>6)</sup> P. PFEIFFER, *Organische Molekülverbindungen*, 2. Aufl., F. Enke, Stuttgart 1927; P. PFEIFFER, O. ANGERN und P. BACKES, *Liebigs Ann. Chem.* **441**, 228 [1925].

<sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. **76**, 2176 [1954].

<sup>8)</sup> H. STAUDINGER und N. KON, *Liebigs Ann. Chem.* **384**, 124 [1911].

eines Pyrylium- mit einem Chinonimin-Salz, für das wir den Namen „Chinopyrylium“ vorschlagen. Aus den erwähnten, II entsprechenden Diketonen hatte DILTHEY mit Acetanhydrid und Eisenchlorid als Oxydationsmittel farbige Pyryliumsalze erhalten<sup>9)</sup>.

Der Farbstoff färbt Wolle schön rotviolett. Mit Lauge geht er in die hellbraune Base über, der Formel VI zukommen dürfte, da sie mit Säuren sofort wieder Farbstoff bildet. Mit konzentrierten Säuren werden die Lösungen blaßgelb und zeigen starke gelbgrüne Fluoreszenz; das Diperchlorat konnte isoliert werden. Besonders charakteristisch ist das wasserunlösliche Chromat, das beim Versetzen einer Eisessiglösung mit Dichromat in feinen braunen Nadelchen erscheint. Mit Ammoniak entsteht alsbald<sup>10)</sup> 2,6-Diphenyl-4-[*p*-dimethylamino-phenyl]-pyridin (VII).



Bei der Behandlung des Triketons III mit Eisessig-Acetylchlorid wurden das Hydrochlorid von II und der Chinopyrylium-Farbstoff V isoliert. Das Triketon zerfällt demnach wieder leicht in seine Komponenten.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*p*-Dimethylaminobenzal-acetophenon (I): 14.9 g (0.1 Mol) *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und 6 g (0.05 Mol) Acetophenon wurden in 15 ccm Alkohol mit 2 g (0.05 Mol) NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad gekocht. Aus der, auf das halbe Volumen eingeeengten roten Lösung fiel nach Zugabe von Wasser das Reaktionsprodukt aus. Durch Umkristallisation aus Alkohol wurde das Chalkon in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 114–115° erhalten. Ausb. 15 g (60% d. Th.).

Hydrochlorid: Aus äther. Lösung mit Chlorwasserstoff farblose Nadeln vom Schmp. 130°, die sich durch Spuren von Feuchtigkeit gelborange färbten.

Dasselbe Hydrochlorid ließ sich aus einer 2 Stdn. unter Rückfluß gekochten, roten Lösung von *p*-Dimethylaminobenzal-acetophenon in Eisessig und Acetylchlorid mit Äther fällen. Analyse erfolgte durch Titration.

$C_{17}H_{17}ON \cdot HCl$  (287.8) Ber. Cl 12.38 Gef. Cl 13.13, 12.88 Mol.-Gew. 270, 276

2-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-1,3-dibenzoyl-propan (II): 7.5 g (0.05 Mol) *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und 12 g (0.1 Mol) Acetophenon wurden in 150 ccm Alkohol mit 2 g (0.05 Mol) Natriumhydroxyd 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Zu der, auf das halbe Volumen eingeeengten, gelborangen, noch heißen Lösung wurde bis zur Trübung Wasser gegeben. Das auskristallisierte gelbe Rohprodukt ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter

<sup>9)</sup> Vgl. auch W. SCHNEIDER und F. SEEBACH, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2298 [1921]; T. L. DAVIS und C. B. ARMSTRONG, J. Amer. chem. Soc. 57, 1583 [1935]; W. C. DOVEY und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1935, 1389; R. C. ELDERFIELD und T. P. KING, J. Amer. chem. Soc. 76, 5437 [1954].

<sup>10)</sup> A. BAEYER und J. PICCARD, Liebigs Ann. Chem. 384, 211 [1911].

Zusatz von Aktivkohle farblose Nadeln vom Schmp. 118°. Ausb. 7.5 g (30% d. Th.). Als schwerer lösliches Nebenprodukt war Verbindung III entstanden.

*Aus dem Chalkon I:* 0.5 g I, gelöst in 20 ccm Alkohol, wurden mit 1 g *Acetophenon* und 0.2 g NaOH 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Farblose Nadeln, Schmp. und Misch-Schmp. 118–119°.

$C_{25}H_{25}O_2N$  (371.4) Ber. C 80.92 H 6.74 N 3.77 Gef. C 81.00 H 6.73 N 3.82

*Hydrochlorid:* Die Lösung von 2 g *Diketon II* in 10 ccm Eisessig wurde in der Kälte mit 10 ccm *Acetylchlorid* versetzt. Nach wenigen Sek. kristallisierte aus der klaren, bläulich verfärbten Lösung das Hydrochlorid annähernd quantitativ aus. Nach Waschen mit absol. Äther war es farblos; Schmp. 232°.

$C_{25}H_{25}O_2N \cdot HCl$  (407.9) Ber. C 73.61 H 6.42 Cl 8.69 Gef. C 72.84 H 6.45 Cl 8.37

Das Hydrochlorid fällt auch aus der Lösung in Chloroform mit Chlorwasserstoff aus.

*Chalkon I aus Diketon II:* Aus II und der doppelten Menge *p-Dimethylamino-benzaldehyd* konnten neben einem höher schmelzenden Kondensationsprodukt III orangefarbene Nadeln isoliert werden, die sich durch Schmp. und Misch-Schmp. von 114–115° mit *p-Dimethylaminobenzal-acetophenon* identisch erwiesen.

*1.3.5-Tribenzoyl-2.4-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-pentan (III):* Bei den Ansätzen mit überschüss. *Acetophenon* ergab sich bei der Umkristallisation der Rohprodukte eine in Alkohol fast unlösliche Verbindung. Mit Natriumäthylat als Kondensationsmittel fiel III in folgendem Ansatz als Hauptprodukt an: 24.8 g (0.2 Mol) *p-Dimethylamino-benzaldehyd* und 48 g (0.4 Mol) *Acetophenon* in 150 ccm Alkohol wurden mit 1 g Natrium in der Kälte versetzt und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wurden weitere 3 g Natrium (insges. 0.2 Mol) zugegeben und 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung zuerst rot, dann braun und schließlich gelb färbte. Zu Beginn des Kochens fiel ein rotes, später heller werdendes Produkt aus. Nach Stehenlassen im Eisschrank wurde eine ockergelbe Substanz abgesaugt. Ausb. 46 g (62% d. Th.). Umkristallisieren aus Pyridin oder Extrahieren mit Chloroform, Fällung mit Petroläther ergab farblose Kristalle vom Schmp. 272–273°.

$C_{42}H_{42}O_3N_2$  (622.5) Ber. C 81.02 H 6.75 N 4.52 Gef. C 81.01 H 6.83 N 4.39

*2.6-Diphenyl-4-[p-dimethylamino-phenyl]-pyryliumchlorid (entspr. V):* 1 g II wurde mit 10 ccm Eisessig und 10 ccm *Acetylchlorid* unter Rückfluß gekocht. Nach 1 Stde. wurden weitere 10 ccm *Acetylchlorid* zugegeben und noch 5 Stdn. erhitzt. Nach Abdestillieren i. Vak. wurde der Rückstand in Chloroform gelöst und zur warmen Lösung Äther bis zur beginnenden Kristallisation zugefügt. Aus Chloroform und Äther umkristallisiert, grün schillernde Kristalle vom Schmp. 324–326° (Zers.); Ausb. 0.46 g (35% d. Th.). Der Farbstoff ist nur in Äther und Petroläther schwerlöslich, in den meisten Lösungsmitteln und in Wasser löst er sich sehr leicht mit tiefvioletter Farbe. Die Titration bis zum Umschlag nach Braun gelingt einwandfrei.

$C_{25}H_{22}ONCl$  (387.9) Ber. C 77.41 H 5.72 N 3.61 Cl 9.14

Gef. C 76.06 H 5.87 N 3.87 Cl 9.93, 9.11

*Carbinolbase VI:* 0.5 g Farbsalz wurden mit verd. Natronlauge titriert. Nach 1 Stde. hatte sich die ausgeflockte, braune Base abgesetzt; aus Alkohol hellbraune Nadeln vom Schmp. 137°, Ausb. 0.46 g. Diese bildeten mit Salzsäure den rotvioletten Farbstoff zurück.

$C_{25}H_{23}O_2N$  (369.3) Ber. C 81.21 H 6.28 N 3.79 Gef. C 80.97 H 6.38 N 3.84

*Diperchlorat:* Zu einer konzentrierten Farbstofflösung in Eisessig wurde solange 60-proz. Perchlorsäure gegeben, bis die tiefviolette Lösung schwach weinrot wurde. Nach ½ Stde. wurden die gelben Kristalle abgesaugt und mit Äther gewaschen, Schmp. 285° (Zers.).

Es hydrolysiert bereits durch Spuren Wasser zum wasser-unlöslichen, schwarzgrün schillernden Farbstoff-perchlorat, das gegen verd. Lauge beständig ist. Die erste Stufe wurde in wäßr. Suspension mit 0.1 *n* NaOH gegen Phenolphthalein, die zweite in der Suspension in viel heißem Alkohol bis zur vollständigen Lösung und zum Umschlag nach dem Hellgelb der Base VI titriert.

$C_{25}H_{22}ON \cdot ClO_4 \cdot HClO_4$  (552.3) Ber.  $HClO_4$  18.2 Gef.  $HClO_4$  19.3

$C_{25}H_{22}ON \cdot ClO_4$  (451.8) Ber.  $ClO_4$  22.0 Gef.  $ClO_4$  23.4

Das Farbstoff-perchlorat löst sich in Pyridin mit gelber Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung reversibel intensiv rot.

*2.6-Diphenyl-4-[p-dimethylamino-phenyl]-pyridin (VII)*: Die alkoholische Lösung des Farbsalzes V wurde mit Ammoniak bis zur Entfärbung versetzt. Dabei flockte ein Produkt aus, das nach Umkristallisation aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 137° ergab. Mit der Carbinolbase vom gleichen Schmp. war die Depression 25°. Mit Salzsäure entstand kein Farbstoff.

$C_{25}H_{22}N_2$  (350.5) Ber. C 85.68 H 6.33 N 7.99 Gef. C 85.01 H 6.43 N 7.98

*Bis-p-dimethylamino-chalkon* (A. KUHN): 0.81 g *p*-Dimethylamino-acetophenon und 0.74 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd wurden in 15 ccm Äthanol mit 0.5 g Na-Alkoholat 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die nach 12 stdg. Aufbewahren erhaltenen orangegefärbten Kristalle ergaben nach Umkristallisieren aus Essigester feine gelbe Nadelchen vom Schmp. 152°, Ausb. 0.9 g (65% d. Th.).

$C_{19}H_{22}ON_2$  (294.4) Ber. C 77.53 H 7.52 Gef. C 77.80 H 7.53

RÜDIGER BERTHOLD

Über Crotylbromid, I

## DIE CROTYLIERUNG VON $\beta$ -KETOESTERN

Aus dem Institut für Organische und Organisch-Technische Chemie  
der Technischen Hochschule Dresden  
(Eingegangen am 9. November 1956)

Es wird eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe man die durch das bewegliche Brom des Crotylbromids bedingten geringen Ausbeuten bei Crotylierungen wesentlich verbessern kann. Dadurch wird die Darstellung vieler ungesättigter Verbindungen erleichtert.

Infolge der umständlichen und geringe Ausbeuten liefernden Darstellungsmethode des Crotylbromids<sup>1)</sup> wurden Crotylverbindungen bisher nur wenig beschrieben. Ziel vorliegender Arbeit war die Darstellung ungesättigter Säuren und Ketone aus Crotylbromid, das jetzt in beliebiger Menge aus Butadien und Bromwasserstoff hergestellt werden kann<sup>2)</sup>. Die unbefriedigenden Ausbeuten bei der Crotylierung von  $\beta$ -Ketosäurederivaten<sup>3)</sup> sind vornehmlich auf eine Nebenreaktion zwischen Crotylbromid

1) CHARON, Ann. Chim. Physique [7] 17, 233 [1899].

2) R. VOIGT, J. prakt. Chem. [2] 151, 307 [1938].

3) J. v. BRAUN und R. GOSSEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 377 [1924].