

Über die Kondensation von Paradimethylaminobenzaldehyd mit Dibenzylketon und Phenylacetone

von

Dr. un. med. Ernst Mayerhofer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Bei der Kondensation von Diphenylacetone mit Anisaldehyd sowie mit Piperonal unter der Einwirkung von Salzsäuregas erhielt im hiesigen Laboratorium R. Hertzka¹ gesättigte chlorhaltige Ketone, welche ein bis nun nicht häufig beobachtetes Verhalten gegen siedenden Alkohol zeigen: ihr Chloratom wird nämlich durch dieses Reagens gegen den Methoxyl-, beziehungsweise den Äthoxylrest ausgetauscht.

Auf Prof. Goldschmiedt's Veranlassung suchte später L. Schimetschek² Analogien; er konnte aber bei den von ihm dargestellten Kondensationsprodukten ein gleiches Verhalten nicht konstatieren.

Herr Prof. Goldschmiedt stellte mir nun die Aufgabe, zu untersuchen, ob etwa Alkyl-, beziehungsweise Di-alkylaminogruppen einen ähnlichen Einfluß auf die Labilität des Chloratoms zeigen werden wie die Methoxyl-, beziehungsweise die Dioxymethylengruppe.

Ich habe zunächst den *p*-Dimethylaminobenzaldehyd untersucht, doch konnte dadurch zur Lösung dieser Frage gar

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 227 (1905).

² Monatshefte für Chemie, 27, 1 (1906).

nichts beigetragen werden, da ich aus diesem Körper niemals gesättigte chlorhaltige, sondern nur ungesättigte chlorfreie Ketone erhalten konnte.

Die Kondensation von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd mit Dibenzylketon sowie mit Phenylaceton unter dem Einflusse gasförmiger Salzsäure lieferte je ein Paar von Körpern: zwei niedriger schmelzende unsymmetrische und zwei höher schmelzende symmetrische.

Alle vier Kondensationsprodukte sind ungesättigte Ketone, die als chlorwasserstoffsäure Salze zur Abscheidung kommen. Eine aldolartige Verbindung des Aldehyds mit den zwei genannten Ketonen konnte nicht bewerkstelligt werden, obwohl zu diesem Zwecke auch Kondensationsversuche mit verdünntem Alkali angestellt wurden. Ebenso wenig konnte die Bildung von Tetrahydropyrronderivaten beobachtet werden.

Nach mannigfach modifizierten Versuchen wurde nach der im folgenden beschriebenen und als am besten befundenen Methode vorgegangen.

Molekulare Mengen des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds und je eines der genannten Ketone wurden in der doppelten Gewichtsmenge Benzols gelöst. Die anfänglich braun gefärbte Flüssigkeit wurde nach einige Minuten langem Durchleiten eines langsamen Stromes von getrocknetem Salzsäuregas grün; nach kurzer Zeit färbt sich die Benzollösung gelb, wobei sich an den Wänden des Gefäßes ein fast weißer Körper ausgeschieden hatte.

Diese Kristalle erwiesen sich als das Chlorhydrid des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds. Ihre Menge nahm immer mehr zu, bis sich kleine Öltröpfchen wahrnehmen ließen. Diese nahmen bei weiterem Einleiten der Salzsäure zusehends an Masse auf Kosten des ausgeschiedenen Salzes zu, bis nach beiläufig einer Stunde die letzte Salzflocke verschwunden war. Die ganze Reaktionsmasse hatte sich nun in zwei Schichten getrennt: in eine obere Benzolphase, welche in beiden Fällen nur mehr wenig gelöst enthielt und bei der Kondensation mit

Phenylaceton fast farblos war, und in eine untere, braun gefärbte, dickölige Phase, welche eine konzentrierte Lösung der salzsauren Kondensationsprodukte in dem bei der Reaktion entstandenen Wasser darstellte.

Da während der Reaktion die Benzollösung sich merklich erwärmte, so wurde von Anfang an mit Wasser gekühlt.

Zur Vermeidung der Bildung komplizierter Diketone wird das Einleiten der Salzsäure unterbrochen, sobald eben die zwei Phasen erkennbar geworden sind. Ein einmaliges Mißlingen der sonst stets glatt verlaufenen Reaktion mußte wenigstens durch die Annahme der Bildung weiterer komplizierter zusammengesetzter Körper infolge allzu langer Salzsäureeinwirkung erklärt werden; bei diesem Versuche wurden nur unkristallisierbare Substanzen erhalten.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die erhaltene Masse nunmehr tagelang in einem mit Ätzkalk und Paraffin beschickten, evakuierten Exsikkator zur Entfernung des Benzols und der Salzsäure stehen gelassen. Die dickflüssige, fadenziehende, braune Masse verwandelte sich hierbei in eine nahezu weiße, pulverisierbare, aber nicht deutlich kristallinische Substanz, ein Gemisch der Chlorhydrate des *p*-Dimethylaminobenzaldibenzylketons und des Di-*p*-dimethylaminobenzaldibenzylketons, beziehungsweise der Chlorhydrate der entsprechenden Kondensationsprodukte des Phenylacetons.

In diesem Stadium der Operationen war kein Geruch nach Salzsäure mehr wahrzunehmen. Ein Pröbchen dieses weißen Produktes konnte durch Wasserzusatz in eine stark gelb gefärbte, krümelige Masse verwandelt werden, wobei in dem Maße, als das zugesetzte Wasser verdunstete, das anfängliche weiße Produkt wieder gewonnen werden konnte. Bei noch weißer Farbe der Substanz wurden unter dem Mikroskope deutlich ausgebildete Kristalle gesehen. Dieselben Beobachtungen wurden auch bei Anwendung von 95prozentigem Alkohol an Stelle des Wassers gemacht; mit ungetrocknetem Äther verrieben, blieb dagegen das weiße Produkt unverändert, und nur der Äther färbte sich gelb, über Chlorcalcium entwässerter Äther dagegen blieb ungefärbt.

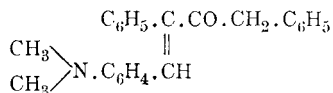
Durch Zusatz größerer Mengen Wassers werden die Chlorhydrate hydrolysiert und die freien basischen Ketone in Form einer intensiv gelben, krümeligen Masse gefällt. Vollständiger ist natürlich die Abscheidung bei Anwendung wässriger Ammoniaks.

Auf diese Weise wurde aus 10 g Aldehyd und 14 g Dibenzylketon 24 g Rohprodukt erhalten. Dasselbe ließ sich durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von gleichen Volumteilen Alkohol und Äther in einen niedriger schmelzenden, leichter löslichen Anteil (*A*) — 11·3 g — und in einen schwerer löslichen, höher schmelzenden (*B*) — 1·8 g — zerlegen.

Die Ausbeute bei der Kondensation mit Phenylacetone betrug aus 15 g Aldehyd und 13·5 g Phenylacetone 11·7 g an reinem, niedrig schmelzenden Produkt (*C*), während das hoch schmelzende (*D*) oft gar nicht, einmal aber bei anscheinend gleichen Reaktionsbedingungen in guter Ausbeute, einmal wieder nur in geringer Menge beobachtet wurde.

A. *p*-Dimethylaminobenzaldibenzylketon.

(1, 3-Diphenyl-4-*p*-dimethylaminophenylbutenon-2.)



Diese Substanz wurde aus Amylalkohol, Äthylalkohol und schließlich aus Äther umkristallisiert, in welchen Lösungsmitteln sie leicht löslich ist.

Sie kristallisiert in kanariengelben, glänzenden, prismatischen Nadelchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 118 bis 119°. Das Chlorhydrat ist farblos.

Der Körper ist chlorfrei, die Annahme einer Doppelbindung erscheint durch die gelbe Farbe und durch die Additionsfähigkeit des Körpers für Brom gerechtfertigt. Es gelang übrigens nicht, das Bromderivat in kristallisierte Form zu bringen. Die Substanz ist nicht lichtempfindlich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit hellgelber Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelkirschrot übergeht. Wenig verdünnte Salzsäure löst die

Substanz mit gelber Farbe, welche bei Zusatz von mehr Säure verschwindet. Die tiefgelbe Lösung in wenig Eisessig wird durch einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure grünlich; weiterer Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure macht die grünliche Lösung wasserhell.

Bei der Ausführung der Elementaranalyse dieses Produktes wurde die zuerst von Goldschmiedt und Knöpfer¹ gemachte Beobachtung, daß manche Substanzen dieser Körperklasse bei der üblichen Ausführung der Verbrennung ungenügende Kohlenstoffzahlen liefern, bestätigt gefunden. Vier unter Benützung von Bleichromat ausgeführte Analysen ergaben für C ein Defizit von $2\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{2}\%$.

Ich habe daher in der Folge auf die Ausführung von Verbrennungen in diesem Falle verzichtet und vorerst Methylimidbestimmung sowie Stickstoffbestimmung nach Dumas als analytische Belege verwendet.

Nachträglich wurde diese Substanz an Herrn Prof. Dennstedt eingesandt, welcher die Liebenswürdigkeit hatte, sie durch Herrn Dr. Th. Klünder nach seinem Verfahren verbrennen zu lassen. Beiden Herren sei hiefür aufs beste gedankt.

Im folgenden sind die nach Dennstedt erhaltenen Zahlen und die von mir für *n*-Methyl und Stickstoff erhaltenen Zahlenwerte mitgeteilt.

- I. 0·1883 *g* gaben 0·5870 *g* Kohlensäure und 0·1202 *g* Wasser.
 II. 0·1778 *g* gaben 0·5541 *g* Kohlensäure und 0·1134 *g* Wasser.
 III. 0·1880 *g* lieferten 7·2 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° und *B* = 739·3 *mm*.
 IV. 0·2890 *g* gaben 0·4059 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{24}H_{23}NO$
	I.	II.	III.	IV.	
C	84·96	84·99	—	—	84·5
H	7·09	7·08	—	—	6·7
N	—	—	4·28	—	4·1
CH ₃	—	—	—	8·96	8·8

Oxim. Das Keton wurde in Äthylalkohol gelöst und etwas mehr als das Doppelte der theoretischen Menge an Hydroxyl-

¹ Monatshefte für Chemie, 20, 748 (1899).

aminchlorhydrid, das in möglichst wenig Wasser aufgenommen war, zugefügt. Es wurde 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, wobei die anfänglich hellgelbe Flüssigkeit sich dunkel färbte.

Der Alkohol wurde nunmehr abgedunstet und vorsichtig Wasser zugesetzt. Dabei fiel ein anfangs gelber Körper aus, der durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Äthyl- und Methylalkohol unter Anwendung von Tierkohle in fast rein weißen, verfilzten Nadeln gewonnen wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 184 bis 185°, wobei die Substanz schon etwas früher sich bräunt und sintert. Der Körper ist in Äther nur schwer und in Natriumcarbonat auch in der Wärme fast gar nicht löslich. Ein analoger Versuch, das Oxim in methylalkoholischer Lösung darzustellen, versagte, indem die Ausbeute, vielleicht wegen des niedrigen Siedepunktes, sehr gering war.

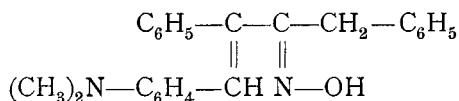
0.1628 g lieferten bei 19° und $B = 749 \text{ mm}$ 11.3 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{24}H_{26}O_2N_2$	$C_{24}H_{24}ON_2$
N	7.9	7.5	7.9

Der gefundene Wert entspricht somit der für das Oxim berechneten Zahl. Mit Fehling'scher Lösung reagierte die Substanz weder in der Kälte noch beim Anwärmen. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Oxim gespalten und das ursprüngliche Keton als gelbe Masse regeneriert. Damit ist auch die noch mögliche Formel eines Isoxazolins ausgeschlossen, denn ein solcher Ringkörper müßte bei dieser Operation unangegriffen bleiben.

Die Substanz ist danach als *p*-Dimethylaminobenzaldehylketoxim



zu bezeichnen. Wie vorauszusehen, reagiert das Oxim bei weiterer Behandlung mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin nicht mehr.

p-Dimethylaminohydroxylaminobenzyl-dibenzylketon. Auch die Darstellung dieses Derivates ließ sich ohne Schwierigkeiten nach folgender Vorschrift bewirken.

Man setzt der, wie oben angegeben, bereiteten Lösung des Ketons eine der Menge des angewendeten Hydroxylaminchlorhydrids äquivalente Menge Natriumacetat hinzu und erwärmt 5 Stunden lang am Rückflußkühler. Nunmehr wird vorsichtig Wasser zugesetzt bis zur beginnenden Ausscheidung von Kristallen.

Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildete die Substanz fast weiße Nadeln, die zumeist büschelförmig gruppiert auftraten. Schmelzpunkt bei 156° unter plötzlicher Gasentwicklung.

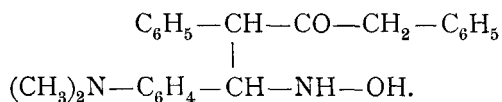
0·1034 *g* lieferten 0·0612 *g* Wasser und 0·2913 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{24}H_{26}O_2N_2$	$C_{24}H_{24}ON_2$
C	77·0	77·0	80·9
H	6·6	6·9	6·7

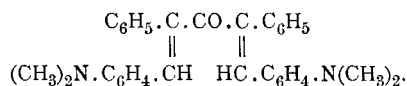
Die Analyse dieses Körpers zeigt, daß er sich in seiner Zusammensetzung um die Elemente eines Moleküls Wasser von dem beschriebenen Oxim unterscheidet.

Die Substanz reduziert Fehling'sche Lösung schon bei gelindem Erwärmen, wie es nach Harries¹ Hydroxylaminoketone allgemein tun. Die Strukturformel ist demnach



B. Di-*p*-dimethylaminobenzaldibenzylketon.

(1, 5-Di-*p*-dimethylaminophenyl-2, 4-diphenylpentanon-3.)



Dieses symmetrische Keton wurde als Nebenprodukt in geringer Ausbeute erhalten.

¹ Ann., 330, 201 (1903).

Ein Versuch, es in größerer Menge durch Anwendung der Verhältnisse: 1 Molekül Keton zu 2 Molekülen Aldehyd zu gewinnen, hatte nicht den gewünschten Erfolg, indem allerdings fast kein unsymmetrisches Keton erhalten wurde, aber die Ausbeute an symmetrischem Körper durch Bildung von unkristallisierbaren Schmierem auch derart geschmälert wurde, daß im wesentlichen nicht mehr des gesuchten Produktes isoliert werden konnte, als bei Anwendung molekularer Verhältnisse.

Der Körper ist weit schwerer in Alkohol und Äther löslich als der bei 119° schmelzende. Am besten konnte er aus Amylalkohol umkristallisiert werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 211° . Die Farbe, weniger intensiv gelb als beim unsymmetrischen Kondensationsprodukte, hat einen Stich ins Grünliche. Er ist chlorfrei und addiert Brom, ohne daß jedoch ein bromhaltiger Körper kristallisiert gewonnen werden konnte.

In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich in der Kälte mit gelber, in der Wärme mit rotbrauner Farbe. Wenig Salzsäure löst mit gelber Farbe, ein Überschuß an Säure bringt diese Färbung wieder zum Verschwinden. Die tiefgelbe Lösung in wenig Eisessig wird durch vorsichtigen Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erst grünlich; weiterer Säurezusatz entfärbt allmählich.

Das Chlorhydrid dieses Körpers ist farblos.

Unter dem Mikroskope zeigten sich vierseitig umgrenzte Formen mit Abstumpfungen an den Ecken, so daß neben vielen Übergängen scheinbar hexagonale Formen erschienen.

Überhaupt ist dieser Körper ein Beispiel dafür, wie die Lösungsgenossen Einfluß auf die Art der Kristallausbildung haben. Aus alkoholischer Lösung z. B., welche von einem Versuche der Oximdarstellung noch salzsaures Hydroxylamin enthielt, kristallisierte das Keton durchwegs scheinbar hexagonal. Lösungen, die neben salzsaurem Hydroxylamin die äquivalente Menge von Natriumacetat enthielten, ließen Durchwaxungskristalle ausfallen, welche aus sechsseitigen Formen und länglichen Prismen zusammengesetzt erschienen.

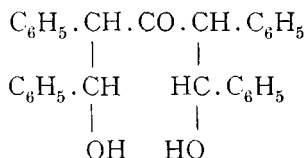
- I. 0·2035 g lieferten bei 19° und $B = 729 \text{ mm } 10\cdot9 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.
 II. 0·1009 g gaben 0·1709 g Jodsilber.
 III. 0·2303 g gaben 0·3637 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

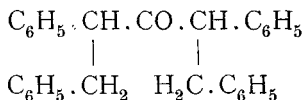
	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{ON}_2$
	I.	II.	III.	
N	5·90	—	—	5·95
CH ₃	—	10·81	10·08	12·71

Mannigfach variierte Versuche zur Darstellung des Oxims verliefen negativ, indem nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen wurde; offenbar ist die Oximbildung durch die große Raumerfüllung der beiderseitigen Substituenten sterisch behindert.

Ähnliche Beobachtungen haben Goldschmiedt und Knöpfer¹ an dem Keton:



Rattner² an:



gemacht.

Ebenso berichten Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig,³ daß Hydropyrone mit Substituenten zu beiden Seiten des Carbonyls keine Oxime geben.

C. *p*-Dimethylaminobenzalphenylaceton.

(I. 3-Phenyl-*p*-dimethylaminophenylbutenon-2 oder

II. 1-Phenyl-4-*p*-dimethylaminophenylbutenon-2.)

Dieses Keton ist das Hauptreaktionsprodukt bei der Kondensation der reagierenden Stoffe. Es wurde mit seinem

¹ Monatshefte für Chemie, 20, 751 (1899).

² Berl. Ber., 21, 1317 (1888).

³ Berl. Ber., 32, 1748 (1899).

Begleiter aus der wässrigen Chlorhydridlösung durch fraktionierte Fällung mit Ammoniak abgeschieden. Der Niederschlag wurde mit Äther, worin das andere Keton (*D*) nicht leicht löslich ist, aufgenommen. Die Ätherlösung dieses Ketons erstarrte nach starker Einengung kristallinisch in einer Kältemischung. Wiederholt aus absolutem Methyl- und Äthylalkohol umkristallisiert, schmolz die Substanz bei 70 bis 71°.

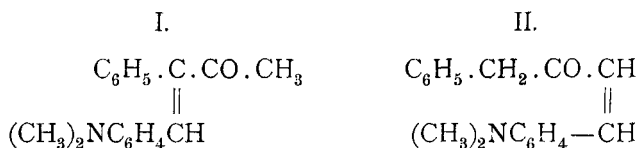
Die Analyse, wobei mit Rücksicht auf frühere Erfahrungen von der Ausführung einer Verbrennung Abstand genommen wurde, ergab nachstehende Werte.

I. 0·2152 *g* gaben bei 21° und $B = 752 \text{ mm } 10\cdot2 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.
 II. 0·3129 *g* gaben 0·4837 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON}$
N	5·34	5·28
CH_3	9·86	11·32

Die Konstitution dieses Körpers konnte direkt nicht bewiesen werden. Nach Analogie müßte geschlossen werden, daß bei Kondensation durch Chlorwasserstoff der Körper I



entstünde, indem Alkali nach den Erfahrungen von Goldschmiedt und Krczmar¹ die Kondensation am Methyl, Salzsäure dagegen am Methylen des Phenylacetons bewirkt.

Es könnten gegen Formel I geltend gemacht werden, daß das Keton beim Kochen mit Natriumhypochloritlösung nicht unter Abspaltung der Methylgruppe in Form von Chloroform in die entsprechende substituierte Zimtsäure übergeht,

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 659 (1901).

wie dies nach den Versuchen von Diehl und Einhorn¹ Störmer² u. a. zu erwarten wäre.³

Die Oxydation geschah mit einer mit überschüssiger Soda versetzten Chlorkalklösung, die bei stundenlangem Kochen auf freier Flamme nach und nach im Überschusse zugesetzt wurde.

Es wurde, wemngleich auch das ganze Keton schon verschwunden war, niemals der Geruch des Chloroforms wahrgenommen, noch konnte dasselbe durch Reaktionen nachgewiesen werden. Als Endprodukt der Reaktion wurde Benzoësäure erhalten.

Übermäßige Beweiskraft darf übrigens diesem negativ verlaufenen Versuche nicht beigemessen werden, da ja bekanntlich auch Harries in einem Falle einen derartigen Oxydationsverlauf nicht konstatieren konnte.⁴

Meine Bemühungen, durch Kondensation in alkalischer Lösung ein isomeres Produkt herzustellen, blieben erfolglos.

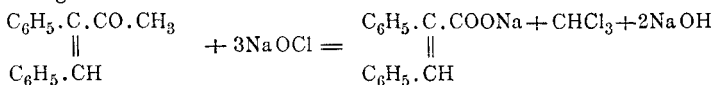
Das Kondensationsprodukt gibt mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte eine gelbe, in der Wärme eine kaffeebraune Lösung. In wenig verdünnter Salzsäure löst es sich mit gelber Farbe. Überschuß der Säure entfärbt die Lösung. Die tieforange-gelbe Eisessiglösung wird durch konzentrierte Schwefelsäure vorübergehend grünlich gefärbt; Überschuß wirkt auch hier entfärbend. Der Körper ist nicht lichtempfindlich.

Die Versuche, bei der Einwirkung von Brom auf die von mir studierten vier ungesättigten Ketone kristallisierte Additionsprodukte zu erlangen, mißglückten fast durchwegs; nur bei dem in Rede stehenden Körper gelang es, aber auch hier

¹ Berl. Ber., 18, 2323, 2331 (1885); — Einhorn und Grabfield, Annal., 243, 363 (1888).

² Berl. Ber., 35, 3551 (1902); — D. R. P. 21162.

³ Es sei hier anschließend erwähnt, daß ich auch aus dem analog Formel I gebauten, von Goldschmiedt und Knöpfer dargestellten Stilblylmethylketon (Monatshefte für Chemie, 18, 439 [1897]) die α -Phenylzimtsäure unter Abspaltung von Chloroform in guter Ausbeute erhalten konnte, gemäß folgender Gleichung:



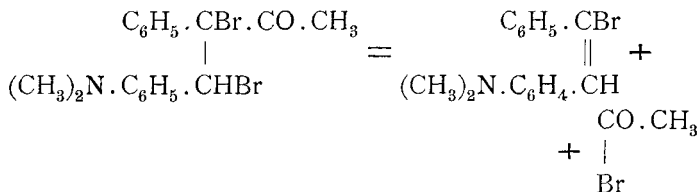
⁴ Berl. Ber., 29, 386 (1896).

nur bei einem einzigen der zahlreichen ausgeführten Versuche, ein kristallisiertes Bromprodukt von konstantem Schmelzpunkt und einheitlichem Aussehen zu erhalten, das aber, wie aus Nachstehendem hervorgeht, ein Zersetzungsprodukt des primär entstehenden Dibromids sein dürfte.

Die Bromierung wurde in Chloroformlösung und unter Eiskühlung ausgeführt. Die Farbe des Broms verschwindet zunächst sehr rasch, doch tritt vollständige Entfärbung der gelben Ketonlösung nach Zusatz der theoretisch erforderlichen Brommenge erst nach etwa einer halben Stunde ein. Bromwasserstoffentwicklung konnte nicht konstatiert werden.

Das Chloroform wurde nun zum größten Teile abdestilliert, der Rest im Vakuumexsikkator entfernt; es resultierte ein sehr schwach gelblich gefärbtes Öl, das, vielleicht infolge der Abspaltung von Acetylbromid, stechenden Geruch zeigte. Erhitzt man diesen öligen Rückstand in einer kleinen Retorte im Wasserstoffstrom auf 81°, den Siedepunkt des Acetylbromids, so erstarrt der Retorteninhalte nach einiger Zeit plötzlich. Die bei der Destillation übergelenden, stechend riechenden Dämpfe wurden unter Wasser aufgefangen. In diesem Wasser konnte Bromion deutlich, Essigsäure dagegen, wohl wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge, nicht nachgewiesen werden.

Der Reaktionsverlauf ist vermutlich folgender:



d. h. es würde hienach *p*-Dimethylaminobromstilben gebildet. Dieser Vorgang entbehrt wenigstens nicht einzelner Analogiefälle.¹

Die Substanz wird aus Äthylalkohol umkristallisiert, in hellgelben, oktaedrischen Kristallen vom Schmelzpunkte 98 bis 99° C. erhalten. Der Körper enthält Brom und ist licht-

¹ Klages und Knoevenagel, Berl. Ber., 26, 449 (1893); — Goldschmiedt und Knöpfer, Monatshefte für Chemie, 19, 408 (1898); — Klages und Tetzner, Berl. Ber., 35, 3970 (1902).

empfindlich. Wegen der geringen Menge konnte leider keine Analyse desselben ausgeführt werden.

Oxim. Die Darstellung des Oxims gelingt in guter Ausbeute, wenn man die absolut äthylalkoholische Lösung des Ketons mit einem Überschusse von salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge von Natriumacetat etwa 2 Stunden kocht.

Nach dieser Zeit scheidet sich das Oxim in weißen, langen Nadeln schon während des Kochens aus. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und der abgeschiedene Niederschlag aus verdünntem Äthylalkohol, worin das Oxim nicht leicht löslich ist, umkristallisiert. Es wird so in blendend weißen, lichtempfindlichen Nadeln, die bei 181 bis 182° schmelzen, erhalten.

0·2178 g gaben 0·6162 g Kohlensäure und 0·1394 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{20}ON_2$
C	77·2	77·1
H	7·1	7·1

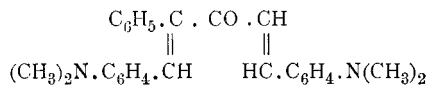
Dieser Körper wird weder von Sodalösung noch von Ätzkalilösung aufgenommen.

Dies legt den Gedanken an die Bildung eines Isoxazolins nahe, doch konnte beim Erhitzen keine Gasentwicklung beobachtet werden, wie sie Roland Scholl¹ für diese Verbindungen als charakteristisch angibt.

Das Verhalten der Substanz gegen kochende verdünnte Salzsäure ist nicht dasjenige, welches von einem Isoxazolin zu erwarten wäre, sondern entspricht jenem eines Oxims. Fehling'sche Lösung reduziert der Körper auch nicht.

D. Di-*p*-Dimethylaminobenzalphenylaceton.

(1. 5-Di-*p*-dimethylaminophenyl-4-phenylpentenon-3.)



Bei den zahlreichen Kondensationen von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd mit Phenylaceton, welche ausgeführt worden

¹ Berl. Ber., 30, 1287 (1897).

sind, wurde, wie bereits oben erwähnt, bei der Ausätherung der mit wässrigem Ammoniak, unter Vermeidung großen Überschusses, versetzten Chlorhydridlösung nur zweimal ein ätherunlöslicher Körper von höherem Schmelzpunkte erhalten. Aus Amylalkohol und wiederholt aus Eisessig umkristallisiert, zeigte der Körper den nicht mehr sich ändernden Schmelzpunkt von $225\frac{1}{2}^{\circ}$ bei schon früher beginnender Bräunung und Sinterung. In Alkohol ist er schwer, in Wasser unlöslich. Seine Kristalle zeigen, aus Amylalkohol erhalten, wetzsteinartige Formen, aus Eisessig Doppelpyramiden mit stark abgestumpften Spitzen, so daß scheinbar hexagonale Formen sich darbieten. Er ist gelb; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich in der Kälte hellgelb, in der Wärme braun. In wenig verdünnter Salzsäure gelb gelöst, wird er durch einen Überschuß der letzteren entfärbt. Die orangegelbe Eisessiglösung wird durch einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure nach vorübergehender Grünfärbung aufgehellt.

Der Körper addiert Brom; sein Chlorhydrid ist farblos.

Die Analysen rechtfertigen die oben aufgestellte Formel.

I. 0·2029 *g* lieferten 0·6072 *g* Kohlensäure und 0·1288 *g* Wasser.

II. 0·2159 *g* gaben bei 17° und $B = 721 \text{ mm } 14\cdot2 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

III. 0·1728 *g* gaben bei 18° und $B = 723 \text{ mm } 11\cdot4 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{ON}_2$
C	81·62	—	—	81·8
H	7·05	—	—	7·1
N	—	7·23	7·25	7·08

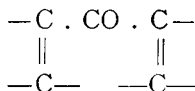
Ein Oxim konnte nicht dargestellt werden.

Gemeinsam ist den vier neu dargestellten Verbindungen die gelbe Farbe.¹

¹ Fr. Sachs und Lewin haben ähnliche Derivate des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds dargestellt. Ihr Dimethylaminobenzalacetone ist orangegelb, *p*-Dimethylamidobenzalacetophenon bildet prachtvolle gelbe Kristalle. (Berl. Ber., 35, 3575 [1902]). — Siehe auch die nächste Seite.

Bei den zwei einseitig substituierten Ketonen kann als beiden gemeinsame chromophore Hauptgruppe die Kohlenstoffanordnung $—C:C.CO—$ herausgehoben werden, die durch die auxochrome Dimethylaminogruppe verstärkt wird.

Den zwei beiderseits substituierten Ketonen liegt der gemeinsame chromophore Kern



zu Grunde.

Hiezu treten noch je zwei $(CH_3)_2N$ -Gruppen. Zu bemerken ist, daß trotz dieser Häufung an chromophoren und auxochromen Gruppen die gelbe Farbe gegenüber den einfacheren Kondensationsprodukten keinesfalls vertieft erscheint, daß vielmehr, wenigstens bei dem Derivate des Dibenzylketons, die gelbe Färbung weniger satt erscheint, was durch die kleinere Korngröße der Kristalle nicht ausreichend erklärt werden kann.

Alle vier Ketone färben aus zirka 40prozentiger Eisessigflotte ungebeizte Wolle und mit Tonerde gebeizte Baumwolle ziemlich gleichartig (die unsymmetrischen Körper anscheinend etwas stärker) kanariengelb an; starke Mineralsäuren entfärben diese Stoffe fast augenblicklich.

Dieses Verhalten entspricht demjenigen der von Rupe und Siebel¹ beschriebenen Methinammoniumfarbstoffe, die sich vom nicht substituierten *p*-Aminobenzaldehyd ableiten, sowie nach diesen beiden Autoren auch demjenigen der Körper von Sachs und Lewin, für welche letztere übrigens Rupe und Siebel die Möglichkeit eines höheren Molekulargewichtes ins Auge fassen.

Der Stickstoff in der $N(CH_3)_2$ -Gruppe befähigt alle vier Ketone, Salzsäureadditionsprodukte zu bilden, welche in diesen Fällen aus trockener Benzollösung in weißen Kristallen ausfallen.

Diese Beobachtung reiht sich an viele Beobachtungen ähnlicher Art, woraus Kauffmann und Beisswenger² die

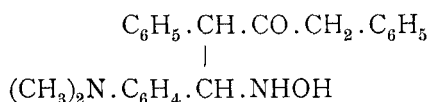
¹ Zeitschr. f. Farb. Ind., 5, 301 (1906).

² Berl. Ber., 36, 561 (1903).

Regel ableiteten, daß die Salzbildung im Auxochrom derartiger basischer Körper eine Farbaufhellung bedinge, bei Salzbildung im Chromophor hingegen die Farbe vertieft werde.

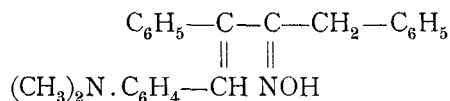
Bei den mittels Hydroxylamin erhaltenen Verbindungen wurde stets bloß schwach gelblichweiße Färbung beobachtet.

Das Hydroxylaminketon:



hat das Chromophor $-\text{C}:\text{C}-\text{CO}-$ durch Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung verloren, weshalb auch die auxochrome Dimethylaminogruppe nicht mehr zur Wirkung gelangen kann.

Das echte Oxim:



besitzt wohl noch eine doppelte Kohlenstoffbindung, hat aber in der chromophoren Hauptgruppe $-\text{C}:\text{C}-\text{CO}-$ durch die Oximbildung eine derartige Umwandlung erfahren, daß es nicht mehr als chromogen betrachtet werden kann. Das gleiche gilt von dem zweiten beschriebenen echten Oxim.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, welcher mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat und mich bei Ausführung derselben stets durch seine Hilfe und sein freundliches Interesse unterstützt hat, erlaube ich mir hiefür auf das allerherzlichste zu danken.
