

Über *p*-Dimethylaminozimtsäure

von

Lotte Weil.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Vor einigen Jahren hat R. Hertzka¹ im hiesigen Laboratorium die bemerkenswerte Tatsache entdeckt, daß unter dem Einfluß einer paraständigen Oxymethyl- oder parametaständigen Dioxymethylengruppe, in der Seitenkette befindliche α -ständige Halogene so beweglich werden, daß diese beim Kochen mit Alkohol in der kürzesten Zeit durch Oxyalkyl unter Bildung ätherartiger Verbindungen ersetzt werden.

Bald darauf sind ähnliche Beobachtungen von Werner² bekannt gemacht worden, welcher fand, daß diese Beeinflussung auch bei orthoständigem Oxyalkyl statthat.

Die bekannten, übrigens nicht sehr zahlreichen Fälle von Verdrängung des Halogens, schon beim Kochen mit Alkohol, sind von Hertzka und Goldschmiedt³ zusammengestellt worden. Sie verdanken die große Reaktionsfähigkeit des Halogens anderen Strukturbedingungen.

L. Schimetschek³ hat dann im Prager Laboratorium eine Reihe von Verbindungen dargestellt, welche die analoge Struktur besaßen, wie die von Hertzka studierten Substanzen,

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

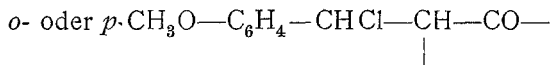
² Berl. Ber. 39, 27 (1906).

³ Monatshefte für Chemie, 27, 1 (1906).

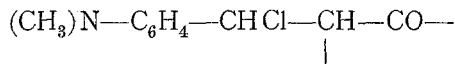
in welchen aber in der kritischen Parastellung anstatt des Oxyalkyls sich NO_2 , OH , Cl und in der Orthostellung NO_2 befand.

In keinem der untersuchten Fälle konnte ein Verhalten des Halogens gegen Alkohol konstatiert werden, wie es Hertzka beobachtet hatte.

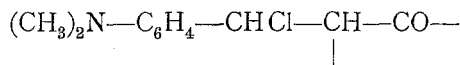
Es war von Interesse, festzustellen, ob eine oder zwei an Stickstoff gebundene Alkylgruppen bei übrigens gleichen Strukturverhältnissen denselben auflockernden Einfluß auf in der Seitenkette α -ständiges Halogen auszuüben vermögen wie Alkoxy. Wenn daher die von Hertzka und Werner studierten Verbindungen sich dem allgemeinen Schema



unterordneten, waren nun Substanzen zu untersuchen, welche nachstehende Atomgruppierung besitzen:



oder



Ich habe deshalb, von Prof. Goldschmiedt dazu aufgefordert, die noch nicht bekannte *p*-Dimethylaminozimtsäure, deren Dibromid der geforderten Bedingung entspricht, dargestellt. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Stickstoffmethylgruppe auf das Halogen keine auflockernde Wirkung ausübt.

Zunächst versuchte ich die *p*-Dimethylaminozimtsäure nach dem Perkin'schen¹ Verfahren aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd Essigsäureanhydrid und Natriumacetat darzustellen. Auf diesem Wege erhielt ich jedoch kein in Lauge lösliches Endprodukt und wiederholte daraufhin den Versuch unter Anwendung von Kaliumacetat. Dieses zeigt bekanntlich manchmal eine größere Reaktionsfähigkeit als Natriumacetat, wie Gabriel und Neumann² bei der Darstellung von Phtalylessigsäure

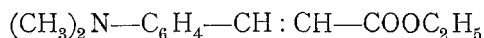
¹ J. 1877, 789, und Berl. Ber., 10, 299 (1877).

² Berl. Ber., 26, 952 (1893).

zeigten. Auch ich erzielte diesmal einen besseren Erfolg, insofern als eine, wenn auch nur sehr kleine Menge einer gelben krystallisierten Säure entstanden war.

Versuche, die Ausbeute durch Variierung der Reaktionsdauer zu verbessern, mißlingen, die Hauptmenge des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds konnte jedoch stets zurückgewonnen werden. Erst durch Verseifung des *p*-Dimethylaminozimtsäureesters konnte ich größere Mengen der Säure darstellen und sie identifizieren.

Die Darstellung des *p*-Dimethylaminozimtsäureäthylesters gelingt glatt nach L. Claisen¹ durch Kondensation von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und Essigsäureäthylester durch metallisches Natrium. Der Ester



krystallisiert in schönen gelben Blättchen und schmilzt bei 74°. Die Bromierung gelingt, selbst bei Eiskühlung und im Dunkeln, weder in Eisessig, Chloroform, Äther noch in Schwefelkohlenstoff. Man erhält stets nur bromhaltige Schmierer oder sehr unreine, krystallisierte Körper, die ich durch Analysen nicht identifizieren konnte. Behandelt man diese bromhaltigen Körper mit Natriumamalgam, so erhält man, ebenso wie bei der Reduktion des *p*-Dimethylaminozimtsäureesters, die *p*-Dimethylaminohydrozimtsäure $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Die Verseifung des Esters gelang weder mit Schwefelsäure noch mit wässriger Kalilauge; nur beim Kochen mit alkoholischer Lauge erhält man *p*-Dimethylaminozimtsäure. Da bekanntlich Methylester einen höheren Schmelzpunkt und eine größere Krystallisationsfähigkeit zeigen als Äthylester, stellte ich, wieder analog der Claisen'schen Vorschrift, den *p*-Dimethylaminozimtsäuremethylester dar, eine gelbe, in Blättchen krystallisierende Substanz, die bei 134° schmilzt.

Ein Versuch, das Amid dieses Körpers darzustellen, indem man ihn mit Ammoniak auf 100° erhitzte, oder mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak monatelang stehen ließ, mißlang, während Parallelversuche mit Zimtsäureäthylester glatt zu dem Amid führten. Es scheint hieraus hervorzugehen, daß die

¹ Berl. Ber., 23, 976 (1890).

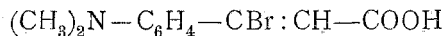
Dimethylaminogruppe in Parastellung die Reaktionsfähigkeit des Carboxyalkyls sehr stark beeinflusst. Der Methylester läßt sich in Chloroformlösung unter Eiskühlung bromieren und gibt einen farblosen Körper, dessen Analyse zu der Formel eines Dibromadditionsproduktes führt:



Da der Körper sich jedoch schon bei längerem Stehen an der Luft, oder bei Erwärmen verändert, was an seiner Gelbfärbung kenntlich ist, so könnte man auch annehmen, daß es sich um ein bromwasserstoffsäures Salz des *p*-Dimethylamino- α -Bromzimtsäuremethylesters

$\text{HBr}(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CBr}:\text{CH}-\text{COOCH}_3$
handelt.

Kocht man diese Substanz mit Wasser, Kalilauge oder Alkohol, so geht sie quantitativ in den gelbgefärbten, bei 96° schmelzenden *p*-Dimethylamino- α -Bromzimtsäureester über. Dieser Körper ist sehr stabil und wird erst von alkoholischer Lauge nach längerem Kochen verseift. Die Ausbeute an *p*-Dimethylamino- α -Bromzimtsäure



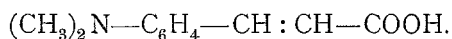
ist aber recht unbefriedigend.¹

Als Nebenprodukt der Verseifung erhält man einen fast farblosen, bromfreien, neutralen, in Lauge unlöslichen Körper, der in heißem Wasser löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Dieser Körper konnte für *p*-Dimethylaminoacetophenon gehalten werden, dessen Entstehung durch Verdrängung des Bromatoms durch Hydroxyl- und Kohlensäureabspaltung leicht verständlich ist. Das zum Vergleich synthetisch bereitete *p*-Dimethylaminoacetophenon ließ sich durch Bestimmung des Schmelzpunktes und Mischungsschmelzpunktes mit meinem bromfreien Körper identifizieren. Es ist bemerkenswert, daß mir nirgends Andeutungen für das Vorhandensein isomerer Bromprodukte begegneten.

¹ Ich bemerke, daß ich mich nicht damit beschäftigt habe, zu ermitteln, ob durch Änderung der Versuchsdauer die Ausbeute verbessert werden kann.

Alle von mir dargestellten ungesättigten Verbindungen sind gelb, eine Tatsache, welche mit den Beobachtungen von Sachs und Levin¹ sowie von Mayerhofer² übereinstimmt. Die Derivate der Dimethylaminozimtsäure erscheinen beim Krystallisieren aus Ligroin viel heller gefärbt als aus Alkohol; auch darin gleichen sie den von den oben zitierten Autoren dargestellten Substanzen. Alle diese Verbindungen lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf, während sie sich in verdünnten Mineralsäuren farblos lösen. Als Erklärung dieser Erscheinung geben Kauffmann und Beißwenger³ an, daß durch Salzbildung im Auxochrom solcher basischer Körper eine Aufhellung der Farbe bedingt wird, während Salzbildung im Chromophor die Farbe vertieft.

p-Dimethylaminozimtsäure



Diese Substanz wurde in minimaler Ausbeute nach Perkin aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat (statt Natriumacetat) gewonnen. In guter Ausbeute erhält man sie durch Verseifung des *p*-Dimethylaminozimtsäuremethyl- oder -äthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge. Nachdem man den Ester 2 bis 3 Stunden mit alkoholischer Lauge am Rückflußkühler gekocht hat, filtriert man von suspendierten Verunreinigungen ab und fällt die Säure durch vorsichtiges Ansäuern aus, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um, woraus sich glänzende gelbe Blättchen ausscheiden. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 216°. In heißem Wasser ist er sehr schwer löslich, ebenso in Benzol; in Eisessig, Chloroform und Äther ist er unlöslich. Das Kalisalz zeigt Bronzefarbe und ist aus Alkohol in schön krystallisierten Blättchen erhältlich. Versetzt man die wässrige Lösung des Kalisalzes mit Silbernitrat, so scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag des Silbersalzes ab, das sich

¹ Berl. Ber., 35, 3569 (1902).

² Monatshefte für Chemie, 28, 589 (1907).

³ Berl. Ber., 36, 561 (1903).

schon bei gelindem Erwärmen infolge Silberausscheidung grau färbt.

0·1402 g gaben 0·3570 g CO₂ und 0·0890 g H₂O.

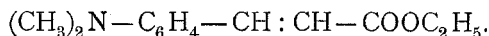
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ NO ₂
C	68·9	69·1
H	6·5	6·8

0·1020 g brauchten bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ norm. KOH 5·4 cm³ $\frac{1}{10}$ norm. KOH.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ NO ₂
Mol. G.....	189	191

p-Dimethylaminozimtsäureäthylester



Man erhält diesen Ester nach L. Claisen durch zwei- bis dreistündiges Kochen von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, Natrium und Essigsäureäthylester (im Verhältnis von 30 g zu 4·8 g zu 120 g). Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten mit der dem angewandten Natrium entsprechenden Menge Essigsäure versetzt, der überschüssige Essigester durch Kochen mit Wasser vertrieben und die nach dem Erkalten erstarrte Krystallmasse abfiltriert; diese wird in heißem Alkohol gelöst und die noch heiße Lösung mit siedendem Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt. Beim Erkalten scheidet sich der Ester in schönen, goldgelben Blättern ab. Der reine Körper zeigt den Schmelzpunkt 74 bis 75°. Einer Vakuumdestillation unterworfen, geht die Substanz bei 19 mm Druck zwischen 205 und 208° über und erstarrt im Kühlrohr sofort zu einer hellgelben, strahligen Krystallmasse. In kaltem Wasser ist der Körper unlöslich, leicht in heißem Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, Benzol, Essigester, Eisessig, Chloroform, Äther und heißem Ligroin.

- I. 0·1970 *g* gaben 0·1910 *g* AgJ.
 II. 0·2816 *g* gaben 0·5020 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für (CH ₃) ₂ NC ₉ H ₆ O(OC ₂ H ₅)
	I.	II.	
OC ₂ H ₅	18·63	—	20·5
CH ₃	—	11·3	13·8

Mischt man äquivalente Mengen Ester und Pikrinsäure in konzentrierten Essigesterlösungen, so scheidet sich bereits in der Kälte das Pikrat des *p*-Dimethylaminozimtsäureäthylesters in rötlichen Krystallen aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 130 bis 132°, bei höheren Temperaturen verpufft es. Eine Titration der Nitrogruppen¹ nach Knecht und Hübbert² ergab, daß ein Molekül des Esters sich mit einem Molekül Pikrinsäure verbindet.

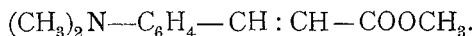
0·02 *g* entsprachen 17·3 *cm*³ Eisenalaunlösung vom Titer 0·0025.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N·C ₆ H ₃ O(NO ₂)

¹ In ein Kölbchen werden 25 *cm*³ Titanlösung und 50 *cm*³ konzentrierte Salzsäure gegeben und in die kochende Flüssigkeit wird unter Einleiten von Kohlendioxyd aus einer Burette die in 50 *cm*³ Alkohol gelöste Substanz innerhalb 5 Minuten zufließen gelassen; dann wird 5 bis 10 Minuten weiter gekocht, mit kaltem Wasser rasch gekühlt, Rhodankaliumlösung als Indikator hinzugefügt und mit Eisenalaunlösung bis zur Gelbfärbung titriert. Es wird die Alkoholkorrektur gemacht, die für 50 *cm*³ Alkohol durchschnittlich 3 *cm*³ Eisenlösung ausmacht, wenn in 20 *cm*³ Eisenalaunlösung 0·05 *g* Eisen enthalten sind. Der Titer der Eisenalaunlösung wird gegen Titantrichloridlösung und diese gegen Mohr'sches Salz gestellt. Es werden 14 *g* Mohr'sches Salz in etwas Schwefelsäure gelöst, auf 1 *l* mit Wasser aufgefüllt, so daß 0·1 *g* Eisen in 50 *cm*³ enthalten sind.

² Berl. Ber. 36, 1549 (1903), und 40, 3824 (1907).

***p*-Dimethylaminozimtsäuremethylester**

Dieser Ester wurde gleichfalls nach L. Claisen dargestellt. 30 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, 4·8 g metallisches Natrium, in möglichst dünnen Drähten, und 200 g Essigsäuremethylester wurden in einem Rundkolben mit Rückflußkühler 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde die dem Natrium entsprechende Menge Eisessig zugegeben, mit Wasser stark verdünnt und so lange gekocht, bis in der wässrigen Lösung braune Krystallmassen sich abschieden. Die Lösung wird heiß filtriert¹ und der feuchte Niederschlag zur Entfernung des Aldehyds mit Bisulfit behandelt. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert, erhält man die Substanz in schön lichtgelben Krystallen, die bei 134 bis 136° schmelzen.

0·2063 g gaben 0·2083 g AgJ.

In 100 Teilen:

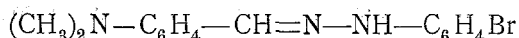
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}(\text{OCH}_3)$
OCH_3	13·32	14·6

Der Körper ist leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Aceton, Eisessig, weniger leicht in Äthylalkohol, heißem Ligroin und sehr schwer in heißem Wasser; er ist nur sehr langsam mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Stehen an der Luft und Trocknen bei 100° wird der Körper dunkler. In der Hitze zeigt er einen der Zimtsäure ähnlichen Geruch.

In den alkoholischen Laugen dieses Körpers finden sich bei etwa 64° schmelzende Krystalle, die ich als ein Gemisch von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (zu 80%) und *p*-Dimethylaminozimtsäuremethylester identifizieren konnte. Daraus kann man schließen, daß der Aldehyd nicht quantitativ vom Bisulfit aufgenommen worden war. Zur Identifizierung des Aldehyds

¹ Im Filtrat scheidet sich beim Erkalten ein Teil des unverbrauchten *p*-Dimethylaminobenzaldehyds aus.

stellte ich aus dem bei 64° schmelzenden Körper das Bromphenylhydrazon dar, welches mit dem aus reinem *p*-Dimethylaminobenzaldehyd zum Vergleich dargestellten Bromphenylhydrazon durch Beobachtung des Mischungsschmelzpunktes identifiziert wurde. Der Schmelzpunkt des in graubraunen und filzigen Nadeln krystallisierenden Hydrazons



liegt bei 181°.

I. 0·2001 *g* gaben 0·1122 *g* AgBr.

II. 0·1590 *g* gaben 18·4 *cm*³ N bei 747 *mm* Barometerstand und 18° C.

In 100 Teilen:

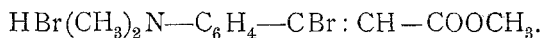
	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Br}$
	I.	II.	
Br.....	23·8	—	25·3
N.....	—	13·0	13·2

Der *p*-Dimethylaminozimtsäuremethylester ließ sich in dem bei 64° schmelzenden Gemisch bei der Wasserdampfdestillation leicht nachweisen, da er sich, wegen seiner geringeren Löslichkeit in heißem Wasser, im Destillat früher als der Aldehyd ausscheidet.

Einwirkung von Brom auf den *p*-Dimethylaminozimtsäuremethylester



oder



Dieser Körper wird aus dem *p*-Dimethylaminozimtsäuremethylester erhalten, indem man diesen in Chloroform löst und die Lösung unter Eiskühlung langsam mit der berechneten Menge Brom unter stetem Schütteln versetzt. Die dunkelbraunrot gefärbte Lösung bleibt trotz des Bromzusatzes klar. Läßt man die Flüssigkeit in einem Vakuumexsiccator über Paraffin oder Kautschukabfällen im Dunkeln stehen, so krystallisiert bei genügender Konzentration ein farbloser Körper aus, der, auf Ton abgepreßt, bei 164 bis 168° unter Zersetzung schmilzt.

0·1750 g gaben 0·1800 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_2Br_2$
Br.....	43·7	43·8

Dieser Körper ist farblos, verändert sich jedoch schon bei längerem Stehen an der Luft, schneller bei Erwärmen, was an der auftretenden Gelbfärbung kenntlich ist. Man könnte daher annehmen, daß es sich nicht um den primär jedesfalls entstehenden gesättigten Dibromester sondern um ein isomeres Umwandlungsprodukt, das bromwasserstoffsäure Salz des *p*-Dimethylamino- α -Bromzimtsäuremethylesters handelt.

p-Dimethylamino- α -Bromzimtsäuremethylester



Wenn man die vorstehend beschriebene Substanz mit Wasser, Kalilauge oder Alkohol kocht, so tritt bereits nach ganz kurzer Zeit unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure eine quantitative Umwandlung in den *p*-Dimethylamino- α -Bromzimtsäuremethylester ein. In der erkalteten Lösung des mit Kalilauge gekochten Dibromadditionsproduktes scheidet sich ein braunes Öl aus, das bei längerem Stehen krystallisiert. Man filtriert ab, krystallisiert den Körper aus Alkohol um und erhält so gelbe, glänzende Blättchen, die bei 96° schmelzen.

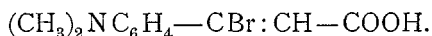
I. 0·1925 g Substanz gaben 0·1165 g AgBr.

II. 0·1999 g Substanz gaben 0·1648 g (O) AgJ und 0·3098 g (N) AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $(CH_3)_2N C_8H_5 Br O (OCH_3)$
	I.	II.	
Br.....	25·7	—	28·2
OCH ₃	—	10·9	10·9
NCH ₃	—	9·9	10·6

Diese Substanz ist außerordentlich stabil und wird selbst bei zwölfstündigem Kochen mit Kalilauge oder Alkohol nicht angegriffen. Sie ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in Methyl- und Äthylalkohol, leicht in Äther.

***p*-Dimethylamino- α -Bromzimtsäure**

Während der *p*-Dimethylamino- α -Bromzimtsäuremethyl-ester durch wässrige Kalilauge nicht angegriffen wird, kann man ihn durch Kochen mit überschüssiger konzentrierter alkoholischer Kalilauge verseifen.

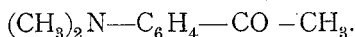
10 g des Esters werden mit 40 g 50prozentiger Kalilauge und zirka 300 cm^3 Alkohol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, nach Verjagung des Alkohols fällt dann beim Ansäuern der filtrierten Flüssigkeit ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Eisessig umkrystallisiert, gelbe, bei 165° schmelzende Krystalle gibt.

- I. 0·1065 g Substanz gaben 0·0690 g AgBr.
 II. 0·1030 g verbrauchten 3·8 cm^3 $\frac{1}{10}$ norm. KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NBr}$
	I.	II.	
Br.....	27·6	—	29·6
Mol. G.....	—	197	193

Diese Säure ist in Wasser nur spurenweise löslich, dagegen leicht in Methyl- und Äthylalkohol, heißem Benzol, Aceton, schwer in heißem Ligroin und Äther. Die Ausbeute an dieser Säure ist außerordentlich schlecht, was zum Teile wohl in der Entstehung von *p*-Dimethylaminoacetophenon, das als Nebenprodukt nachgewiesen werden konnte, begründet ist.

***p*-Dimethylaminoacetophenon**

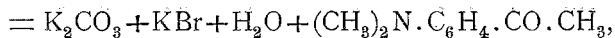
Dieser Körper entsteht bei längerem Kochen mit alkoholischer Lauge aus *p*-Dimethylamino- α -Bromzimtsäure. Es ist ein farbloser, in Kalilauge unlöslicher Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser und Ligroin, woraus er in langen Nadeln anschießt, bei 103° schmilzt. Mit Wasserdämpfen ist die Substanz flüchtig, in Alkohol und Äther zerfließlich.

- I. 0·1690 g Substanz gaben 0·4485 g AgBr.
 II. 0·1390 g Substanz gaben 11 cm³ N bei 745 mm Barometerstand und 23° C.

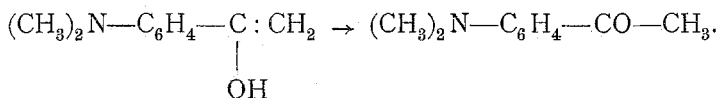
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	(CH ₃) ₂ C ₈ H ₇ ON
CH ₃	17·0	—	18·6
N	—	8·77	8·6

Die Bildung dieser Substanz¹ erfolgt nach der Gleichung
 (CH₃)₂N·C₆H₄CBr : CH·COOH + 3KOH =



die in folgender Weise interpretiert werden muß: Unter der Einwirkung der alkoholischen Kalilauge verliert die Säure Kohlendioxyd; das auf diese Weise entstehende *p*-Dimethylamino- α -Bromstyrol tauscht gleichzeitig Brom gegen Hydroxyl aus und der so gebildete *p*-Dimethylaminophenyl- α -Vinylalkohol erfährt die selbstverständliche Umlagerung in das entsprechende Acetophenon



Um den untersuchten Körper nicht nur durch Analyse sondern auch durch Vergleich als *p*-Dimethylamino-Acetophenon sicherstellen zu können, mußte ich dieses synthetisch²

¹ Nach Friedel und Balsohn, Bul. soc. chim. 32, 614 [1879], liefert α -Bromstyrol beim Erhitzen mit Wasser auf 180° Acetophenon. Ferner hat Nef, Ann. 308, 271 [1899], gezeigt, daß bei Anlagerung von Bromwasserstoff an Phenylacetylen nur α -Bromstyrol entsteht und daß man ein Gemisch von 2 Teilen Bromstyrol und 1 Teil Acetophenon erhält, wenn man Phenylacetylen mit Bromwasserstoff (spez. Gew. 1·44) 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt.

² Klingel, Berl. Ber., 18, 2694 (1885), gewinnt durch Methylierung von *p*-Amidoacetophenon mit Jodmethyl einen bei 59° schmelzenden Körper, den er als *p*-Dimethylaminoacetophenon bezeichnet. Bei analogem Verfahren erhielt ich aber nur sehr wenig bei 59° schmelzender Substanz, während die Haupt-

bereiten. Zu diesem Zwecke wurde *p*-Aminoacetophenon mit Dimethylsulfat behandelt. Das gewonnene Produkt hatte, aus Ligroin umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 103° und ist, da es mit dem aus *p*-Dimethylamino- α -Bromzimtsäure gemischt, keine Depression des Schmelzpunktes zeigt, mit diesem identisch.

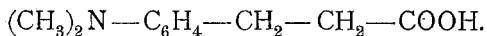
Die Bildung des Acetophenonderivates aus *p*-Dimethylaminobromzimtsäure ist ein strikter Beweis dafür, daß das Brom in diesem die α -Stellung einnimmt; die isomere β -Säure müßte bei analoger Zersetzung *p*-Dimethylaminophenylacetaldehyd liefern.

Das Phenylhydrazon¹ dieses Körpers wurde dargestellt, indem man ihn in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin eine halbe Stunde lang kochte und dann durch Behandlung mit Methylalkohol und Wasser zum Krystallisieren brachte. Die Krystalle sind lichtgelb und schmelzen bei ungefähr 150° .

Ein Parallelversuch mit dem synthetisch dargestellten *p*-Dimethylaminoacetophenon führte zu dem gleichen Hydrazon (Mischungsschmelzpunkt). Mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Salpetersäure oder Chromsäure gibt es eine rasch verblassende, fuchsinrote Färbung, wogegen mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung eintritt.

mengen zwischen 60 und 80° schmolzen und bei fraktionierter Krystallisation aus Ligroin auch bei 100° schmelzende Krystalle gaben. Die hochschmelzenden Teile sind in Ligroin am leichtesten löslich und wurden von mir als *p*-Dimethylaminoacetophenon identifiziert, während ich annehme, daß die in Ligroin fast unlöslichen Teile *p*-Monomethylaminoacetophenon darstellen. Zur Darstellung des *p*-Monomethylaminoacetophenons wurde eine Methylierung des *p*-Aminoacetophenons in Äther mit berechneten Mengen Jodmethyl vorgenommen (nach Ullmann, Ann. 328, 104 [1903]). Diese führte zu einem in Ligroin fast unlöslichen, bei etwa 90° schmelzenden, lichtgelb gefärbten Körper.

¹ Auf gleiche Weise wurde das Phenylhydrazon des *p*-Aminoacetophenons dargestellt, das einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 112° schmilzt. Bei öfterem Umkrystallisieren färbt es sich dunkel und wird schmierig. Versetzt man das Hydrazon mit rauchender Schwefelsäure und fügt einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sich die Lösung intensiv rot und wird bei vorsichtigem Verdünnen blarot, blau, blaugrün, grün und gelb. Bei gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure tritt sofort Blaufärbung ein. Ähnlich wie mit Eisenchlorid verläuft die Reaktion bei Anwendung von Kaliumbichromat.

p-Dimethylaminohydrozimtsäure

Diese Säure entsteht aus dem *p*-Dimethylaminozimtsäure-äthylester, indem man 10 g Ester mit 300 cm³ etwa 70prozentigem Alkohol und 100 g zirka dreiprozentigem Natriumamalgam schüttelt, bis eine sichtbare Wasserstoffentwicklung eintritt. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, bis die anfangs dunkle Flüssigkeit ziemlich entfärbt ist, dann mit Salzsäure schwach übersättigt und etwas Natriumacetat hinzugefügt. Die trübe, grünliche Flüssigkeit wird mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgetrennt und verdampft. Wenn man den Rückstand aus heißem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert, erhält man schöne, farblose, bei 104° schmelzende Blättchen.

- I. 0·1865 g Substanz gaben 0·4450 g AgJ.
 II. 0·1735 g Substanz verbrauchten 8·8 cm³ $\frac{1}{10}$ norm. KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für (CH ₃) ₂ NC ₉ H ₉ O ₂
	I.	II.	
CH ₃	15·2	—	15·54
Mol. G.	—	197	193

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt, für die Anregung zu dieser Untersuchung, sowie Herrn Prof. Dr. H. Meyer für seine stete Unterstützung während der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.