

Reduktion von aromatischen Carbonsäuredimethylamiden zu Dimethylaminomethylarylen

Von

Hellmuth Schindlbauer

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe
der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

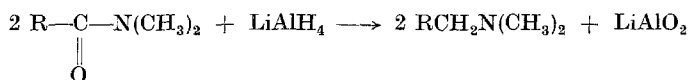
(Eingegangen am 29. April 1969)

Durch selektive Reduktion von aromatischen Carbonsäure-N,N-dimethylamiden mit AlH_3 und LiAlH_4 im Molverhältnis 2:1 sind ausschließlich die Amine (in guten Ausbeuten) entstanden. Sterische Hinderungen wurden nicht festgestellt, da auch aus Pyromellitsäureoctamethyltetramid 98% 1,2,4,5-Tetra(dimethylaminomethyl)benzol erhalten werden konnte. Überraschend ist, daß AlH_3 das 4-Nitrobenzoesäuredimethylamid in fast quantitativer Ausbeute zu Dimethyl(4-aminobenzyl)amin reduziert. Die Reduktion aromatischer Hydroxycarbonsäuredimethylamide führt zu Dimethylaminomethylphenolen bzw. -naphtholen.

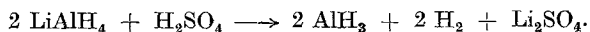
Reduction of Aromatic Carboxylic Acid Dimethylamides to Dimethylaminomethyl Aryls

Selective reduction of aromatic carboxylic acid N,N-dimethylamides with AlH_3 or LiAlH_4 in the molar ratio 2:1 gave only the amines (in good yields). No steric hindrance was found, even pyromellitic acid octamethyltetramide gave 98% 1,2,4,5-tetra(dimethylaminomethyl)benzene. Surprisingly, AlH_3 reduces 4-nitrobenzoic acid dimethylamide in nearly quantitative yield to dimethyl(4-aminobenzyl)amine. The reduction of aromatic hydroxycarboxylic acid dimethylamides gives dimethylaminomethyl phenols or naphthols.

Die selektive Reduktion von Carbonsäuredimethylamiden mit einfachen oder komplexen Metallhydriden gibt vielfach das Amin mit der gleichen Kohlenstoffanzahl:



So entsteht aus dem *N,N*-Diäthylbenzamid in 90% Ausbeute das *N,N*-Diäthylbenzylamin¹. In gewissen Fällen jedoch erhält die Lösung der Kohlenstoff—Sauerstoff-Bindung, die zum Amin führt, eine Konkurrenz durch die Lösung der Kohlenstoff—Stickstoff-Bindung, die dann einen Alkohol ergibt. In welchem Ausmaß die Kohlenstoff—Stickstoff-Bindung gelöst wird, scheint abhängig von der Art des Hydrids, seiner Menge, der Reaktionstemperatur, der Art der Zugabe und der Reaktionszeit; ferner aber auch von den strukturellen Bedingungen des Amids. So wurde bei der Reduktion von *N,N*-Dimethylbenzamid mit der theoretischen Menge Hydrid 15% Benzylalkohol erhalten². Ist infolge der Anwesenheit großer oder verzweigter Gruppen eine sterische Hinderung am Stickstoffatom gegeben, die die Ausbildung einer intermediären Al—N-Bindung verhindert, dann werden bevorzugt die entsprechenden Aldehyde gebildet. So konnte aus dem *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*o*-phthalamid in 70% Ausbeute der *o*-Phthalaldehyd erhalten werden³. Die Reduktion von Salicylsäuremethylanilid mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran (*THF*) hatte zum Salicylaldehyd geführt⁴. Kürzlich war auch eine Synthese aromatischer Aldehyde aus den Säuredimethylamiden durch Reduktion mit Lithiumdi- oder -triäthoxyaluminiumhydrid beschrieben worden⁵. Durch Reduktion mit Aluminiumhydrid wiederum war aus dem *N,N*-Dimethylbenzamid in fast quantitativer Ausbeute das *N,N*-Dimethylbenzylamin entstanden⁶. Das Aluminiumhydrid wird im Reaktionsgefäß selbst auf einfache Weise erhalten:



Durch die kürzlich aufgefundene einfache Darstellungsmethode für Carbonsäuredimethylamide⁷ war es möglich, die Reduktion dieser Amide eingehender zu studieren und besonders die Frage zu klären, welche Produkte entstehen, wenn sich zwei Dimethylamidogruppen in ortho-Stellung zueinander am aromatischen Kern befinden, bzw. wenn dieser ebenfalls in *o*-Stellung zur Dimethylamidgruppe eine Hydroxyl- oder auch eine Methylgruppe enthält. Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten

¹ *M. Mousseron, R. Jacquier, M. Mousseron-Canet und R. Zagdoun, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **235**, 1190 (1953).

² *V. M. Micović und M. L. Mihailović, J. Org. Chem.* **18**, 1190 (1953).

³ *F. Weygand und D. Tietjen, Chem. Ber.* **84**, 625 (1951).

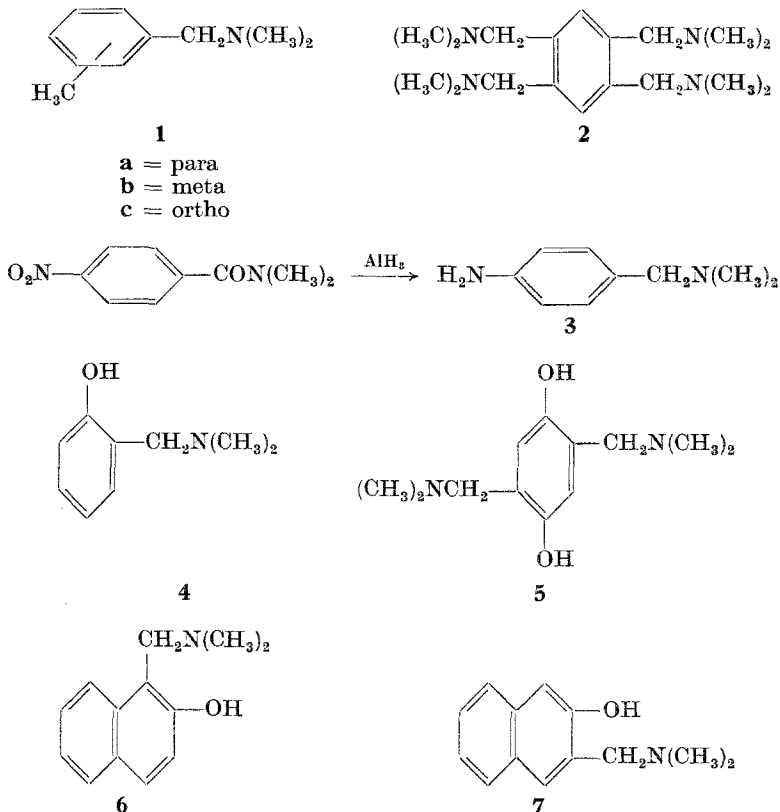
⁴ *F. Weygand und G. Eberhardt, Angew. Chem.* **64**, 458 (1952).

⁵ *H. C. Brown und A. Tsukamoto, J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 1089 (1964).

⁶ *Nung Min Yoon und H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 2927 (1968).

⁷ *H. Schindlbauer, Mh. Chem.* **99**, 1799 (1968), und 2. Mitt., Mh. Chem. im Druck.

Reduktionen wurden die molaren Verhältnisse nach der ersten Gleichung bei einem geringen Überschuß an Reduktionsmittel gewählt. Es wurden dabei ausschließlich die Amine erhalten. Am Beispiel der Reduktion des Pyromellitsäureoctamethyltetramids zum 1,2,4,5-Tetra(dimethylaminomethyl)benzol (2), des Salicylsäuredimethylamids zum 2-(Dimethylaminomethyl)phenol (4) und des 2,5-Dihydroxyterephthalsäuretetramethyldiamids zum 2,4-Bis(dimethylaminomethyl)hydrochinon (5) wurde der Unterschied zwischen Lithiumaluminiumhydrid und Aluminiumhydrid untersucht. In allen Fällen waren die Ausbeuten beim AlH_3 beträchtlich höher, wie Tab. 1 zeigt.



Von den drei isomeren Dimethyl(methylbenzyl)aminen ist bisher nur das para-Produkt bekannt, das aus ω -Chlor-p-xyloil und Dimethylamin dargestellt wurde¹⁰. Auf Grund der einfachen Darstellung der Säuredimethylamide sind nunmehr alle drei Isomeren über die Reduktion mit AlH_3 in fast quantitativer Ausbeute zugänglich. Interessant ist auch die glatte Reduktion des Pyromellitsäureoctamethyltetramids mit AlH_3 .

Es wurde dabei kein Aldehyd gefunden, obwohl — wie schon einleitend angedeutet — aus dem N,N,N',N'-Tetramethyl-o-phthalamid bei Anwendung eines Unterschusses an LiAlH₄ 70% o-Phthalaldehyd erhalten worden waren³. Von besonderem Interesse war auch die Reduktion des 4-Nitrobenzoesäuredimethylamids, da bekannt ist, daß Lithiumaluminiumhydrid aromatische Nitroverbindungen zu Azoderivaten reduziert⁸. Über die Reduktion mit Aluminiumhydrid gibt es nur wenige Angaben. Während die Umsetzung von 4-Nitrotoluol mit AlH₃ · AlCl₃ in 72% Ausbeute zu 4-Toluidin beschrieben ist¹⁰, teilen *Nung Min Yoon* und *H. C. Brown*⁶ mit, daß eine Reduktion der Nitrogruppe mit AlH₃ allein sehr langsam vor sich geht, so daß es ihnen z. B. möglich war, 4-Nitrobenzoylchlorid in 92% Ausbeute zu 4-Nitrobenzylalkohol umzusetzen. Die Nitrogruppe blieb also bei dieser Reduktion intakt. In der vorliegenden Arbeit ist es jedoch gelungen, mit dem aus LiAlH₄ und konz. H₂SO₄ dargestellten AlH₃ allein das 4-Nitrobenzoesäuredimethylamid in fast quantitativer Ausbeute in *einer* Stufe zum Dimethyl(4-aminobenzyl)amin zu reduzieren.

Tabelle 1. Durch Reduktion aus den Carbonsäuredimethylamiden erhaltene Amine

Amin	Reduktionsmittel	Ausb., % d. Th.	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	Pikrat, Schmp.
1 a	AlH ₃	92	73—74/10 (Lit. 197—198 ⁹)	1,5019	142,5°
1 b	AlH ₃	84	70—72/15	1,5022	151—152
1 c	AlH ₃	98	73/10	1,5057	114—115
2	LiAlH ₄	46	Schmp. 59—62	—	251 (Zers.)
	AlH ₃	89			
3	AlH ₃	98	136—137/10 (Lit. 133/16 ¹¹)	1,5438	133—135
4	LiAlH ₄	26	96—98/12	1,5209	157—158
	AlH ₃	56	(Lit. 99—100/12 ¹¹)		
5	LiAlH ₄	52	Schmp. 198—200	—	152—153
	AlH ₃	93			
6	AlH ₃	64	Schmp. 76 (Lit. 76 ¹²)	—	—
7	AlH ₃	91,5	Schmp. 89—90	—	—

Da auch aromatische Hydroxycarbonsäuredimethylamide nach dem neuen Verfahren leicht zugänglich sind, war es auch interessant, die

⁸ *M. Tijffeneau* und *K. Fuhrer*, Bl. Soc. Chim. **15**, 169 (1914).

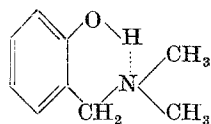
⁹ *N. G. Gaylord*, Reduction with Complex Metal Hydrides, New York 1956.

¹⁰ *E. Wiberg* und *A. Jahn*, Z. Naturforsch. **7b**, 580 (1952).

¹¹ *E. Stedeman*, J. Chem. Soc. **1927**, 1905.

¹² *K. Auwers* und *A. Dombrowsky*, Ann. Chem. **344**, 290 (1906).

Reduktion dieser Verbindungen zu untersuchen. An Reduktionen von Hydroxycarbonsäureamiden mit Metallhydriden war nur die schon eingangs erwähnte Überführung des Salicylsäuremethylanilids in den Salicylaldehyd bekannt. Nun zeigte sich, daß auch die Reduktion des Salicylsäuredimethylamids zum 2-(Dimethylaminomethyl)phenol (**4**) gelingt; die besseren Ausbeuten werden dabei wieder mit AlH_3 erhalten. Dieses Aminophenol war früher schon aus Phenol, Dimethylamin und Formaldehyd hergestellt worden. Verbindungen wie das 2,4-Bis(dimethylaminomethyl)hydrochinon (**5**) sind bisher noch nicht beschrieben. Die Reduktion gestattet hier eine sehr einfache Darstellung. Ähnliche Verhältnisse gibt es bei den Naphtholderivaten. Während das 2-(Dimethylaminomethyl)naphthol (**6**) auch aus β -Naphthol, Formaldehyd und Dimethylamin zugänglich ist, bildet die Reduktion des entsprechenden Säuredimethylamids die bisher einzige Darstellungsmöglichkeit für das 3-(Dimethylaminomethyl)-2-naphthol (**7**).



Die Infrarotspektren der dargestellten Amine zeigen alle im Bereich von $2700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ eine sehr charakteristische Bandengruppe der C—H-Valenzschwingungen, wie sie auch das Spektrum von **2** in Abb. 1 zeigt. Die Stellung der Methylgruppe am aromatischen Kern von **1** läßt sich gut aus den IR-Spektren ablesen, während alle drei Substanzen im NMR-Spektrum kaum Unterschiede aufweisen. Die im Dimethylbenzylamin zwischen 1500 und 800 cm^{-1} neben anderen bei 1456 , 1365 , 1256 , 1027 und 852 cm^{-1} auftretenden ziemlich intensiven Banden sind für die Gruppierung $\text{Aryl-CH}_2\text{N(CH}_3)_2$ charakteristisch, da sie mit geringen Lageschwankungen in allen diesen Aminen, auch den Aminophenolen zu finden sind. Wie Abb. 2 (IR-Spektrum von **4**) zeigt, tritt in den Spektren der phenolischen Verbindungen keine OH-Bande auf, lediglich die schon besprochene Bandengruppe im Bereich der C—H-Valenzschwingungen ist verbreitert; hier liegt also verdeckt die Absorption dieser assoziierten OH-Schwingung. In den NMR-Spektren dieser Substanzen ist jedoch das Proton der OH-Gruppe eindeutig festzustellen. Wie eine eingehendere infrarotspektroskopische Untersuchung zeigt, muß es sich dabei um intramolekulare H-Brücken der aufgezeichneten Art handeln, da bei Aufnahmen mit zunehmender Verdünnung mit CCl_4 keine zusätzliche Absorption der freien OH-Gruppe sichtbar wird. Das IR-Spektrum von **5** zeichnet sich durch eine große Anzahl sehr scharfer Banden im Bereich von 750 bis 1550 cm^{-1} aus. Die NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen bestätigen den Molekülaufbau von **1**—**7**. Diese Spektren

sind sehr einfach gebaut, da außer bei den Protonen des aromatischen Kernes keine Multipletts auftreten. Das Spektrum von **1a** z. B. weist vier Singulets im Intensitätsverhältnis 6 : 2 : 4 : 3 auf: die $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe bei $\delta = 2,15$, für $-\text{CH}_2-\text{N}$ bei $\delta = 3,32$, für die vier Protonen

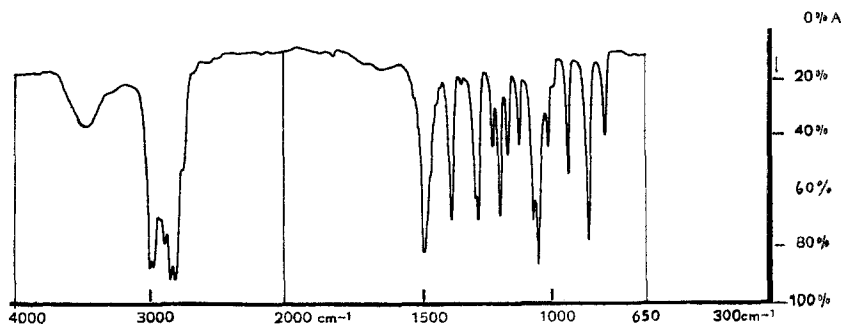


Abb. 1. IR-Spektrum von 1,2,4,5-Tetra(dimethylaminomethyl)benzol (**2**). KBr-Preßling

des aromatischen Ringes bei $\delta = 7,13$ und für die Methylgruppe am Aromaten bei $\delta = 2,30$. Sehr interessant ist das Spektrum der Verbindung **2**. Mit ihren 56 Atomen ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_4$) zeigt ihr NMR-Spektrum nur

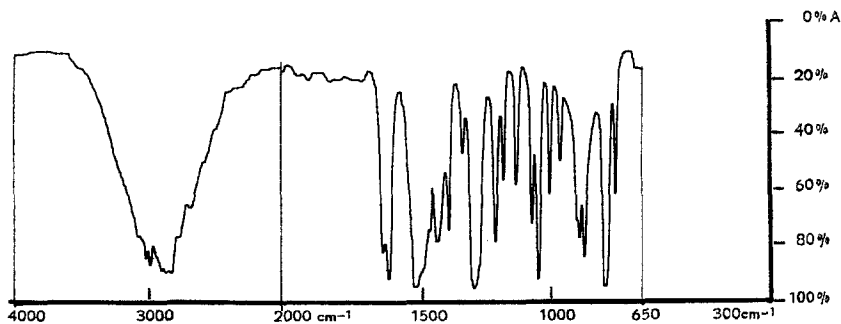


Abb. 2. IR-Spektrum von 2-(Dimethylaminomethyl)phenol (**4**). Flüssig

3 Singulets mit dem Intensitätsverhältnis 24 : 8 : 2: bei $\delta = 2,20$ für die vier $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -, bei $\delta = 3,51$ für die vier $-\text{N}-\text{CH}_2$ -Gruppen und bei $\delta = 7,24$ für die beiden Protonen in p-Stellung am aromatischen Kern.

Herrn Dr. *W. Silhan* am organisch-chemischen Institut der Universität Wien sei für die Aufnahme der Kernresonanzspektren freundlichst gedankt.

Experimenteller Teil

Dimethyl(4-methylbenzyl)amin (1a)

In einem trockenen Kolben wurden 5 g LiAlH_4 (0,13 Mol) in 200 ml absol. Tetrahydrofuran (*THF*) vorgelegt, mit Eis auf $+5^\circ$ gekühlt, unter Rühren langsam 6,5 g H_2SO_4 (100proz.) zugetropft und nach 1 Stde. eine Lösung von 16,3 g (0,1 Mol) 4-Tolylsäuredimethylamid in 100 ml absol. *THF* in dem Maße zugetropft, daß $+20^\circ$ nicht überschritten wurden. Nach 30 Min. wurde das Reaktionsgemisch mit 50 ml *THF*— H_2O (1 : 1) hydrolysiert und eine Lösung von 10 g NaOH in 200 ml H_2O zugetropft. Am nächsten Tag wurden die beiden Phasen getrennt, jeweils zweimal mit Äther extrahiert, die Auszüge mit Na_2SO_4 getrocknet, über eine Kolonne eingedampft und im Vak. fraktioniert; 13,74 g = 92,3% d. Th. **1a**, Sdp.₁₅ $73-74^\circ$. Die farblose Flüssigkeit ist in Alkohol, CCl_4 und CHCl_3 leicht löslich.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 80,6, H 10,07, N 9,40.

Gef. C 81,0, H 10,12, N 9,36.

$^1\text{H-NMR}$: 4 Singulets bei $\delta = 2,15, 2,30, 3,32$ und $7,13$ im Intensitätsverhältnis 6 : 3 : 2 : 4 (CCl_4 , *TMS*).

IR: Flüssig. 3040 Sch., 3015 Sch., 2975 sst, 2944 sst, 2860 st, 2815 sst, 2780 sst, 1900 s, 1800 ss, 1617 ss, 1515 m, 1465 Sch., 1457 st, 1364 st, 1314 s, 1290 Sch., 1262 m, 1178 m, 1146 m, 1104 m, 1040 Sch., 1032 st, 973 s, 439 s, 854 st, 799 sst und 757 s.

Pikrat: Durch Zugabe zu einer alkohol. Pikrinsäurelösung in der Kälte; Schmp. $142,5^\circ$.

Dimethyl(3-methylbenzyl)amin (1b)

Reaktionsdurchführung wie bei **1a**, Ausb. 12,54 g = 84,2% d. Th. **1b**, Sdp.₁₅ $70-72^\circ$. Farblose Flüssigkeit, in Alkohol, CCl_4 und CHCl_3 leicht löslich.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 80,6, H 10,07, N 9,40.

Gef. C 79,9, H 9,94, N 9,42.

$^1\text{H-NMR}$: 4 Singulets bei $\delta = 2,15, 2,33, 3,33$ und $7,08$ im Intensitätsverhältnis 6 : 3 : 2 : 4 (CCl_4 , *TMS*).

IR: Flüssig. 3050 Sch., 3025 Sch., 2975 sst, 2945 sst, 2860 st, 2815 sst, 2780 sst, 2730 Sch., 1940 ss, 1873 ss, 1790 ss, 1686 ss, 1612 m, 1590 s, 1485 Sch., 1460 sst, 1363 st, 1303 s, 1264 st, 1176 m, 1157 m, 1095 m, 1042 st, 1035 Sch., 1003 s, 977 s, 900 m, 886 Sch., 846 st, 780 sst, 747 m, 696 m.

Pikrat: Schmp. $151-152^\circ$.

Dimethyl(2-methylbenzyl)amin (1c)

Darstellung analog **1a**, Ausb. 14,6 g = 98% d. Th., Sdp.₁₀ 73° . Farblose Flüssigkeit, in Alkohol, CCl_4 und CHCl_3 leicht löslich.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 80,6, H 10,07, N 9,40.

Gef. C 80,2, H 10,14, N 9,40.

$^1\text{H-NMR}$: 4 Singulets bei $\delta = 2,15, 2,34, 3,33$ und $7,11$ im Intensitätsverhältnis 6 : 3 : 2 : 4 (CCl_4 , *TMS*).

IR: Flüssig. 3060 m, 3020 m, 2975 sst, 2940 sst, 2855 st, 2810 sst, 2775 sst, 2720 Sch., 1910 ss, 1810 ss, 1605 s, 1493 Sch., 1464 sst, 1362 st, 1312 s, 1250 st, 1228 s, 1173 m, 1148 m, 1112 s, 1096 s, 1040 st, 1022 st, 968 s, 938 s, 867 Sch., 853 m, 842 m, 760 st, 744 sst.

Pikrat: Schmp. 114—115°.

1,2,4,5-Tetra(dimethylaminomethyl)benzol (2)

a) In eine auf 0° gekühlte Suspension von 15,2 g (0,4 Mol) LiAlH₄ in 300 ml absol. THF wurden 36,2 g (0,1 Mol) Pyromellitsäureoctamethyltetramid in mehreren Portionen eingetragen. Erst nach Wegnahme der Kühlung trat eine leicht exotherme Reaktion ein. Nach 10stdg. Rückflußkochen wurde mit 10 g NaOH in 200 ml H₂O zersetzt, die THF-Phase getrocknet und destilliert. Der zurückbleibende Feststoff wurde aus sehr wenig DMF umkristallisiert und ergab 14,1 g = 46% **2**, Schmp. 59—62°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und CHCl₃.

b) Die Darstellung analog **1 a** ergab 27,2 g = 89% d. Th.

C₁₈H₃₄N₄. Ber. C 70,6, H 11,1, N 18,3.
Gef. C 70,3, H 11,1, N 17,8.

¹H-NMR: 3 Singulets bei δ = 2,20, 3,51 und 7,24 im Intensitätsverhältnis 24 : 8 : 2 (CDCl₃, TMS).

IR: KBr-Preßling. 3000 Sch., 2970 sst, 2945 sst, 2855 st, 2815 sst, 2770sst, 2715 m, 1416 sst, 1363 st, 1320 s, 1270 st, 1260 st, 1201 m, 1174 st, 1142 m, 1097 m, 1042 st, 1024 sst, 984 m, 962 s, 911 m, 834 sst, 770 m.

Pikrat aus alkohol. Pikrinsäurelösung: Schmp. 251° (Zers.), Blättchen aus wenig DMF und viel Alkohol.

Dimethyl(4-aminobenzyl)amin (3)

Zu der wie in **1 a** bereiteten Lösung von AlH₃ in absol. THF wurden 9,7 g (0,05 Mol) 4-Nitrobenzoesäuredimethylamid, gelöst in 100 ml THF, zugetropft und wie üblich mit THF—H₂O und wäbr. NaOH aufgearbeitet. Während des Zutropfens der Amidlösung war der Kolbeninhalt gelb geworden, nach Zugabe von THF—H₂O trat eine Farbvertiefung nach Orange ein und nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine rötlichgelbe Flüssigkeit, deren Vakuumdestillation 7,25 g = 98% d. Th. **3** ergab. Sdp.₁₀ 136—137°. Löslich in Alkohol und CHCl₃. Reagiert mit CS₂ bei Raumtemp.

C₉H₁₄N₂. Ber. C 72,0, H 9,34, N 18,7.
Gef. C 71,8, H 9,22, N 19,0.

¹H-NMR: 3 Singulets bei δ = 2,14, 2,22, 3,50 und ein Quartett bei δ = 7,85 (*J*_{HH} = 9 Hz) im Intensitätsverhältnis 2 : 6 : 2 : 4 (CCl₄, TMS).

IR: Flüssig. Banden der NH₂-Gruppe: 3470, 3390, 3215; 1610; 1354 (C—N); 865.

Pikrat: Durch Zugabe zu einer alkohol. Pikrinsäurelösung haben sich nach 2 Tagen orangefelbe Blättchen gebildet. Schmp. 133—135°.

2-(Dimethylaminomethyl)phenol (4)

Während mit LiAlH₄ analog der Versuchsdurchführung a) von **2** 26% **4** erhalten wurden, konnten mit AlH₃ (wie bei **1 a**) 56% **4** erhalten werden.

Sdp.₁₂ 96—98°. Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol) ber. 151, gef. 149, 150.

$C_9H_{13}NO$. Ber. C 71,6, H 8,61, N 9,27.
Gef. C 71,6, H 8,56, N 9,19.

¹H-NMR: 3 Singulettts bei $\delta = 2,3, 3,65$ und 10,0 und ein Multiplett bei 6,9 im Intensitätsverhältnis 6 : 2 : 1 : 4 (CDCl₃, TMS).

IR: Flüssig. 3040 m, 2980 st, 2950 st, 2860 st, 2830 st, 2780 st, 2720 m, 2635 m, 1614 st, 1588 sst, 1488 Sch., 1478 sst, 1460 Sch., 1430 m, 1400 m, 1360 m, 1306 s, 1270 Sch., 1258 sst, 1232 Sch., 1180 m, 1150 m, 1100 m, 1040 m, 1015 sst, 970 m, 928 s, 865 Sch., 854 m, 835 st, 751 sst, 715 m, 621 s und 555 s.

Pikrat: Durch Zugabe zu einer alkohol. Pikrinsäurelösung in der Kälte nach einigem Reiben gelbe Kristalle, Schmp. 157—158°.

2,4-Bis(dimethylaminomethyl)hydrochinon (5)

Versuchsdurchführung wie bei **2** bzw. **1 a**. Schmp. 198—200°, bei 165° beginnt das Produkt zu sublimieren. *MG* (kryoskopisch in Benzol) ber. 236, gef. 234.

$C_{13}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 66,2, H 8,48, N 11,9.
Gef. C 66,6, H 8,41, N 12,1.

¹H-NMR: 4 Singulettts bei $\delta = 2,32, 3,57, 6,48$ und 8,80 im Intensitätsverhältnis 12 : 4 : 2 : 2 (CDCl₃, TMS).

IR: KBr-Preßling. 3015 st, 2980 sst, 2950 sst, 2845 sst, 2785 sst, 2710 sst, 2650 breit, 1525 sst, 1480 sst, 1453 Sch., 1420 sst, 1394 sst, 1340 sst, 1284 sst, 1254 st, 1204 sst, 1194 sst, 1179 sst, 1148 st, 1099 m, 1038 st, 1014 sst, 975 sst, 892 st, 870 sst, 853 sst, 800 sst, 759 sst.

Pikrat: Schmp. 152—153°.

2-(Dimethylaminomethyl)naphthol (6)

Versuchsdurchführung mit 0,1 Mol 2-Hydroxynaphthalin-1-carbonsäuredimethylamid wie bei **1 a**. Beim Aufarbeiten treten sehr leicht stabile Emulsionen auf. Das gebildete **6** läßt sich sehr schwierig isolieren und umkristallisieren. Eine Sublimation bei sehr niedrigem Druck ist aber möglich. **6** bildet weiße Spieße, deren Schmp. mit der Literatur übereinstimmt.

IR: KBr-Preßling. 3070 s, 3050 s, 2980 m, 2950 st, 2925 st, 2900 st, 2860 st, 2785 m, 1624 sst, 1600 st, 1584 m, 1523 m, 1474 sst, 1428 st, 1414 m, 1370 m, 1364 s, 1330 m, 1290 m, 1270 sst, 1253 m, 1237 sst, 1180 m, 1163 m, 1141 s, 1103 s, 1063 s, 1038 m, 1017 s, 988 st, 946 s, 931 s, 919 s, 860 m, 829 st, 811 sst, 770 m, 741 sst, 710 m.

3-(Dimethylaminomethyl)-2-naphthol (7)

Versuchsdurchführung mit 0,1 Mol 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäuredimethylamid mit AlH₃ wie bei **1 a**. Nach Abdestillieren des Äthers wurden 18,4 g (= 91,5% d. Th.) leicht gelbbraunes **7** erhalten. Läßt sich gut aus DMF/H₂O umkrist.; auch aus wenig Alkohol. Schmp. 89—90°. Löslich in Alkohol, DMF, CCl₄ und CHCl₃. Unlöslich in Petroläther, Benzol und Aceton.

Es konnte kein Pikrat isoliert werden.

$C_{13}H_{15}NO$. Ber. C 77,6, H 7,66, N 6,96.
Gef. C 76,9, H 7,71, N 6,84.

1H -NMR: 3 Singulets bei $\delta = 2,28, 3,66$ und $8,63$ und ein Multiplett bei $\delta = 7,24$ im Intensitätsverhältnis 6 : 2 : 1 : 6 (CCl_4 , *TMS*).

IR: KBr-Preßling. 3050 st, 2980 sst, 2955 sst, 2850 sst, 2795 sst, 2720 breit, 1640 sst, 1608 m, 1580 m, 1525 sst, 1474 sst, 1427 m, 1380 s, 1351 st, 1320 sst, 1276 st, 1252 sst, 1180 st, 1160 st, 1105 m, 1041 m, 1018 st, 981 st, 950 m, 912 st, 899 st, 876 st, 855 st, 812 st, 747 sst, 728 s, 680 s und 620 s.