

Über p-Dimethylamino-benzal-ketone I.

Zur Kenntnis der auxochromen Gruppen

von H. Rupe, August Collin und Louis Schmiderer.

(26. X. 31.)

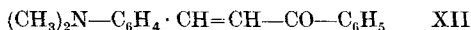
Anlass zu dieser Arbeit gab die Erscheinung, dass das stark gelb gefärbte p-Dimethylamino-benzalaceton I durch verdünnte Mineralsäuren entfärbt wird¹⁾.



Die freie Base ist als solche ein Farbstoff, der tannierte Baumwolle lebhaft gelb anfärbt. Die Salze dagegen sind farblos und haben keinen Farbstoffcharakter, auch gefärbte tannierte Baumwolle wird durch Säuren sofort farblos.

Das Chlorhydrat der Base in fester Form ist zweifellos weiss, ebenso das Perchlorat, nur war es schwer, diese Körper ganz farblos zu erhalten. Das Chlorhydrat wurde meistens rasch grün oder blau, ähnlich das Perchlorat. Es ist möglich, dass hier Oxydation vorliegt.

Das Jodmethylat ist rein weiss und dies alles beweist, dass der Übergang vom dreiwertigen zum fünfwertigen Stickstoff, also die Bildung einer Ammoniumverbindung den Farbcharakter aufhebt. Ganz ähnlich verhält sich das zuerst von *Sachs*²⁾ und *Lewin* und später von *Rupe* und *Porai-Koschitz*³⁾ dargestellte p-Dimethyl-amino-benzal-acetophenon,



ein prächtig orange gefärbter Körper, der als freie Base auf tannierte Baumwolle, ebenso auf Wolle und Seide lebhaft gelbe Färbungen erzeugt. Dafür gibt der Körper aber gewisse Salze, welche rein weiss sind, wie z. B. das Monochlorhydrat⁴⁾. In diesem Aminokörper bewirkt demnach die Überführung von drei- in fünfwertigen Stickstoff Farblosigkeit, ganz im Gegensatz zu den bekannten basischen Farbstoffen der Triphenylmethan-, Auramin-, Safranin-,

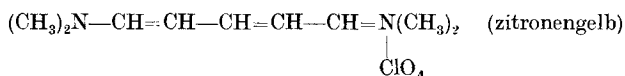
¹⁾ H. Rupe und Siebel, C. 1906, IV, 1324.

²⁾ Sachs und Lewin, B. 35, 3576 (1902).

³⁾ Rupe und Porai-Koschitz, C. 1906, II, 1762.

⁴⁾ Das tiefrote Kondensationsprodukt von p-Dimethylamino-benzaldehyd mit Hippursäure löst sich in Salzsäure von bestimmter Konzentration ganz farblos, ebenso gibt das intensiv rote und fluoreszierende Produkt der Kondensation von p-Dimethylamino-benzaldehyd mit Dehydracetsäure weisse Salze (noch unveröffentlichte Arbeiten (Collin, Pedrini). Das intensiv rote Produkt der Einwirkung von Dimethylamino-benzaldehyd mit Nitromethan gibt ein fast weisses (kaum rötliches) Perchlorat (Collin).

Oxazinreihe usw., welche alle als Salze Farbstoffe sind. Interessant ist auch die Gegenüberstellung dieser Aminoketonfarbstoffe mit den kürzlich von *König* und *Regner*¹⁾ aufgefundenen gefärbten Salzen rein aliphatischer Aminokörper, welche den Charakter richtiger Farbstoffe haben.



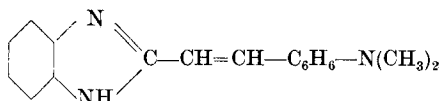
*P. Pfeiffer*²⁾, der bei Gelegenheit seiner schönen Arbeiten über die Halochromie der Aminoketone sich auch mit dem Dimethylamino-benzalaceton beschäftigte, stellte ein ganz gelbes Perchlorat davon dar und ein „fast farbloses“ Chlorhydrat. Es gelang uns, ein ganz farbloses Chlorhydrat davon zu erhalten. Von dem Dichlorhydrat des Tetramethyl-diamino-benzalacetons sagt *Pfeiffer*, dass es „fast farblos“ sei. Er bemerkt hierzu: „Die Anlagerung des HClO_4 an eine Aminogruppe kann keine Farbvertiefung bedingen, eher eine Farberhöhung. Die auxochrome Wirkung der Aminogruppe wird durch die Umwandlung in eine Ammoniumsalzgruppierung aufgehoben. „Allerdings gibt es auch Fälle, wo sie hypsochrom wirken kann.“ Uns scheint, dass die Sache nicht ganz so einfach liegt, dass man hier nicht verallgemeinern darf. Das zeigt schon die Gegenüberstellung unseres Aminoketons mit den Farbsalzen von *König* und *Regner*, ferner sei darauf hingewiesen, dass das Aminoketon



von *Fecht*³⁾ schön gelb gefärbt ist, es löst sich in Mineralsäuren gelb, in alkoholischer Salzsäure tief rot, andererseits ist eine Lösung des p-Dimethylamino-benzophenons in Salzsäure farblos:



Des weiteren ist p-Dimethylamino-benzal-methyl-benzimidazol in Form seiner Salze ein kräftiger Farbstoff⁴⁾, auch als Perchlorat:



Bekanntlich geben die Farbstoffe der Malachitgrün- und Fuchsinreihe mit mehr als einem Äquivalent Säure gelbe oder wenig gefärbte sehr unbeständige Salze, und auch dafür wird häufig zur Erklärung die Aufhebung der auxochromen Gruppe herangezogen.

¹⁾ *König* und *Regner*, B. **63**, 2823 (1930).

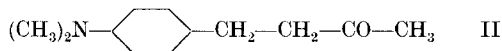
²⁾ *P. Pfeiffer*, A. **441**, 228 (1925).

³⁾ *Fecht*, B. **40**, 3893 (1907).

⁴⁾ Noch nicht veröffentlichte Arbeit des Herrn *Pedriani*.

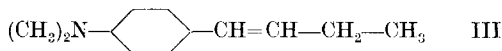
Aber damit steht in einem gewissen Widerspruch, dass p-Amino-triphenylcarbinol als Salz gefärbt und ein Farbstoff ist (nur das Dichlorhydrat ist farblos, salzsaures Carbinolchlorid¹⁾); ferner ist Tetramino-tetraphenylmethan²⁾ ein kräftiger Farbstoff in saurer Lösung. Im Sinne obiger Auffassung müsste er farblos sein. Man sieht also, dass eine ganz besondere Kombination einer auxochromen mit einer chromophoren Gruppe notwendig ist, damit bei der Salz-bildung Farblosigkeit eintritt.

Das Semicarbazon des p-Dimethylamin-benzalacetones ist hellgelb, es genügt also noch — in diesem Falle — die Kombination des dreiwertigen Stickstoffs mit der Doppelbindung, um die Farbe zu erhalten. Ist in unserem Falle der eine Faktor, der die Farblosigkeit bedingt, der Übergang vom dreiwertigen zum fünfwertigen Stickstoff, so bewirkt denselben Effekt die Aufhebung der Doppelbindung, denn p-Dimethylamino-benzylaceton:

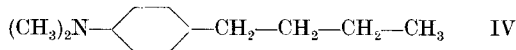


ist vollkommen farblos ebenso wie seine Salze.

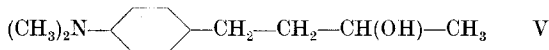
Der Styrolkörper, 1-p-Dimethylamino-phenyl-buten-1:



der schon von *Sachs*³⁾ dargestellt und von uns näher studiert wurde, erscheint farblos, ebenso wie sein Hydrierungsprodukt, das von uns dargestellte 1-p-Dimethylamino-phenyl-butan:



Das Hydrol, das Endprodukt der katalytischen Hydrierung von p-Dimethylamino-benzalaceton, p-Dimethylamino-isopropylal-kohol



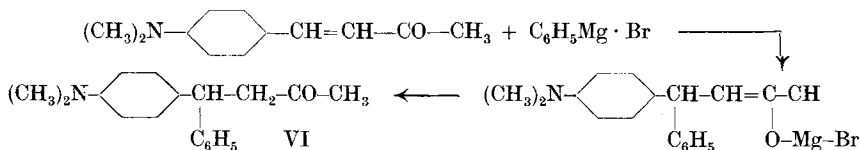
ist ein dickflüssiges farbloses Öl, das nach einiger Zeit eine gelbliche Farbe annimmt. Wie das Dimethyl-benzalacetonderivat lassen sich alle diese ungesättigten Ketone mit Nickel und Wasserstoff sehr leicht und rasch hydrieren.

Bemerkenswert ist auch die Einwirkung von Phenyl-magne-siumbromid auf Dimethylamino-benzalaceton, weil hier eine glatt verlaufende 1,4-Addition festzustellen ist, denn der neue Körper 1-p-Dimethyl-amino-phenyl-1-phenylbutanon-3 hat eine freie Ketogruppe, er liefert nämlich ein Semicarbazon:

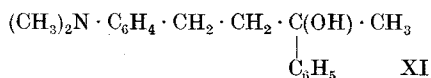
¹⁾ *Baeyer und Villiger*, B. **37**, 597, 2848 (1904).

²⁾ *J. Indian chem. Soc.* **8**, 77 (1931); C. **1931**, II, 558.

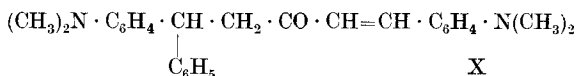
³⁾ *Sachs und Lewin*, B. **35**, 3576 (1902).



Dieses Phenylderivat ist ganz weiss, das war wegen des Verschwindens der chromophoren Gruppe zu erwarten; auch das Semi-carbazon ist rein weiss. Wird das oben erwähnte Dimethylaminobenzylaceton II der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid unterworfen, dann entsteht ein tertiärer Alkohol: 1-p-Dimethylamino-phenyl-3-phenylbutanol-3, ein farblos krystallisierender Körper.

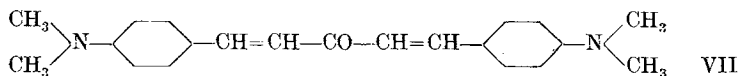


Verbindung VI liefert, mit Dimethylamino-benzaldehyd kondensiert, die Substanz:

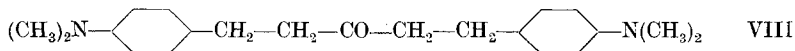


sie entsteht auch aus VII mit Phenyl-magnesiumbromid.

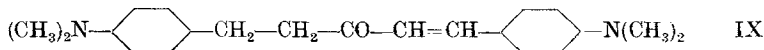
p,p'-Tetramethyldiamino-dibenzalacetone



ist ebenfalls ein intensiv gelb gefärbter Körper, der farblose Salze liefert. Werden hingegen seine beiden Doppelbindungen aufgehoben, so entsteht eine farblose Verbindung

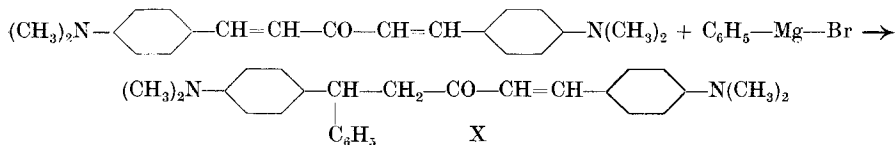


Wird das oben erwähnte p-Dimethylamino-benzylaceton mit p-Dimethylamino-benzaldehyd kondensiert, so erhält man einen rein gelben Körper:



der sich in verdünnter Salzsäure farblos auflöst.

Wird p,p'-Tetramethyldiamino-dibenzalacetone mit Phenylmagnesiumbromid behandelt, so erfolgt auch hier wieder eine 1,4-Addition, doch wird nur eine Hälfte der Moleküle angegriffen (siehe oben):



Auch dieser Körper ist selbstverständlich gelb gefärbt und löst sich in Säuren farblos auf.

Wir sehen also, dass diese stark gefärbten ungesättigten p-Dimethylamino-benzalacetone, die an und für sich Farbstoffe sind, durch folgende Einflüsse in farblose Körper verwandelt werden:

1. Salzbildung an der tertiären Aminogruppe, d. h. Übergang vom dreiwertigen zum fünfwertigen Stickstoff, also Aufhebung der auxochromen Gruppe;
2. Hydrierung der Doppelbindung, wobei die chromophore Gruppe aufgehoben wird. Die chromophore Gruppe besteht hier in der Konjugation —CO—CH=CH— , die CO-Gruppe aber muss in der 3-Stellung zu einem Phenylreste stehen;
3. Verschwinden der Ketogruppe bedingt ebenfalls Farblosigkeit, denn p-Dimethylamino-phenyl-buten-1 III ist farblos.

Oxime.

*Rupe und Siebel*¹⁾ hatten früher ein Oxim des p-Dimethylamino-benzalacetons dargestellt, gelbe Blättchen vom Smp. 168°. Bei der Wiederholung dieser Versuche erhielten wir in der Tat diesen Körper, nur zeigte er keinen deutlichen Schmelzpunkt, er begann bei 162° zu sintern und war bei 168° geschmolzen. Nach öfterem Umkrystallisieren stieg aber der Schmelzpunkt unter Verdunkelung der Farbe auf 185—186,5°. Später konnten wir das niedrig schmelzende Oxim nie mehr beobachten. Stets erhielten wir, einerlei, ob in Gegenwart von Alkali oder von Pyridin gearbeitet wurde, das höher schmelzende Präparat. Mit Ferrichlorid in alkalischer Lösung entsteht mit ihm eine kräftig rote Färbung, es lag also hier nach der Ansicht von *Th. Raikowa*²⁾ eine Umlagerung zu einem Pseudooxim vor. Man vergleiche aber hiezu die neueren Arbeiten von *Auwers* und *Wunderling*³⁾ und *M. Busch*⁴⁾. Versuche, dieses Oxim katalytisch zu hydrieren oder aber eine *Beckmann'sche* Umlagerung damit durchzuführen, verliefen ohne Resultat. Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure lässt es sich nicht hydrolytisch spalten. Nach der Methode von *Auwers* (Arbeiten in schwach saurer Lösung) entstand ein farbloses Oxim, Smp. 96—97°, welches mit Ferrichlorid keine Rotfärbung ergab. Es liess sich aber durch Kochen mit verdünnter Salzsäure hydrolytisch spalten. Nach *Auwers* und *Seyfried*⁵⁾ läge hier ein Antioxim vor, das erste, höher schmelzende Oxim hätte dann die Konstitution eines Isoxazolins. Ein wei-

¹⁾ l. c.

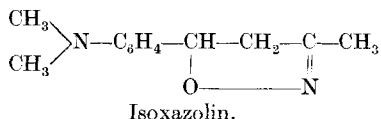
²⁾ *Th. Raikowa*, B. **62**, 1626, 2142 (1929).

³⁾ v. *Auwers* und *Wunderling*, B. **64**, 1806 (1931).

⁴⁾ *M. Busch*, B. **64**, 1816 (1931).

⁵⁾ v. *Auwers* und *Seyfried*, A. **484**, 178 (1930).

teres Eingehen auf die Konstitution dieser Oxime lag nicht in unserer Absicht.



Experimenteller Teil.

p-Dimethylamino-benzalacetone I.

Das Ausgangsmaterial, *p*-Dimethylamino-benzalacetone, wird durch Kondensation von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und Aceton mit Barytwasser dargestellt (100 g Aldehyd, 400 g Aceton, 300 cm³ Wasser und 40 cm³ kalt gesättigtes Barytwasser). Man lässt mehrere Tage unter häufigem Schütteln im Dunkeln stehen, oder besser: man lässt einige Zeit auf der Maschine schütteln, eine im Anfang auftretende leichte Trübung verschwindet auf Zusatz von 150 cm³ Aceton. Zur vollkommenen Reinigung genügt das Umkrystallisieren aus Alkohol nicht, sondern der Körper muss zuerst im Vakuum destilliert werden; Sdp. 195—200° unter 10 mm, dann wird aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Blassgelbe Blättchen vom Smp. 136—137°. Färbt tannierte Baumwolle im neutralen Bade lebhaft gelb an. Auf Zusatz von etwas Mineralsäuren zu einer wässrig-alkoholischen Lösung wird diese vollkommen farblos, fügt man dann Wasser dazu, so tritt die ursprüngliche gelbe Farbe durch Hydrolyse wieder auf.

Chlorhydrat: Die Versuche, das feste, farblose Chlorhydrat in reiner Form darzustellen, fielen ergebnislos aus, denn die Lösungen unterliegen zu leicht der Hydrolyse. Wir haben dann so gearbeitet, dass wir die in einem Glasrohr befindliche Base mit einem Strom von ganz trockenem Salzsäuregas behandelten, dabei schlug die Farbe zunächst in Orangerot, dann aber in Stahlblau um, unter Erwärmung verwandelt sich alles in eine zähe Masse. Bei einem andern Versuche wurde Benzol als Lösungsmittel angewendet. 15 g der Base brauchten zur Lösung 400 cm³ absol. Benzol (in Äther ist die Base zu schwer löslich). Diese Lösung wurde in einem mit Rührwerk versehenen Kolben unter Calciumchlorid-Verschluss mit trockenem Salzsäuregas behandelt, dabei schied sich ein bläulich-weißer Niederschlag aus. Er wurde rasch durch ein Glasfilter filtriert, mit absolutem Benzol gewaschen und in einen Exsikkator gebracht. Dabei gab aber das Salz beständig Salzsäure ab und die Farbe schlug nach grün um, bei längerem Evakuieren wird die Salzsäure vollkommen abgegeben und man erhält das Ausgangsmaterial zurück. Es ist wohl möglich, dass die bläuliche Farbe der Salze dadurch entstanden ist, dass sich im Sinne der Untersuchungen von *P. Pfeiffer*¹⁾ noch ein zweites Mol Salzsäure angelagert hat.

Perchlorat: Ganz reine Base wird in einer Reibschale mit wenig Wasser zu einem feinen Brei angeteigt, dann in einem Reagensglas mit soviel 30-proz. Überchlorsäure versetzt, bis fast alles gelöst ist. Nun wird schwach erwärmt. Beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstab scheiden sich rein weisse Krystalle des Perchlorates ab,

¹⁾ A. 441, 228 (1925).

man kann es aus Wasser, dem einige Tropfen Überchlorsäure zugesetzt wurden, umkry-
stallisieren. Der Zersetzungspunkt des ganz trockenen Präparates liegt bei 152,5—156°.

0,2237 g Subst. gaben 0,1163 g AgCl
 $C_{12}H_{16}O_5NCl$ Ber. Cl 12,25 Gef. Cl 12,86%.

Der etwas zu hohe Chlorgehalt rührt natürlich von etwas anhaftender Überchlor-
säure her.

Jodmethylat: 5 g Dimethylamino-benzalaceton, 20 cm³ Me-
thylalkohol und 5 g Methyljodid (berechnet 3,8 g) werden in einem
Einschmelzrohr während einer Stunde im kochenden Wasserbade
erhitzt. Aus der dunkel gefärbten Lösung wird der Methylalkohol
zum Teil abgedampft, der ausgefallene, schwach gelb gefärbte
Körper in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht
und zum Auskrystallisieren hingestellt. Nach mehrmaliger Wieder-
holung der Krystallisation, die mit ziemlich grossen Verlusten ver-
bunden ist, da der Körper in Wasser verhältnismässig leicht löslich
ist, erhält man rein weisse, schöne Blättchen, welche unter Zer-
setzung bei 177° schmelzen.

0,1536 g Subst. gaben 5,80 cm³ N₂ (16°, 742 mm)
 0,2113 g Subst. gaben 0,1498 g AgJ
 $C_{13}H_{18}ONJ$ Ber. N 4,23 J 38,34%
 Gef. „ 4,28 „ 38,34%

Semicarbazon: Das Semicarbazon bildet sich, in üblicher
Weise dargestellt, leicht und quantitativ. Aus Alkohol, in dem
es nicht leicht löslich ist, krystallisiert es in hellgelben Krystallen,
sehr feine, verzweigte Nadeln, vom Smp. 207—208°.

0,1482 g Subst. gaben 30,10 cm³ N₂ (15°, 723 mm)
 $C_{13}H_{18}ON_4$ Ber. N 22,81 Gef. N 22,81%

Einwirkung von Hydroxylamin.

1. 9,5 g Dimethylamino-benzalaceton wurden mit 4,4 g (1 ¼ Mol)
Hydroxylamin-chlorhydrat in 150 cm³ Alkohol gelöst, dann neutrali-
sierte man mit verdünnter Natronlauge und liess über Nacht stehen.
Es hatte sich dann ein fester Krystallbrei gebildet, trotzdem wurde
noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann goss man die
noch warme Lösung in Eiswasser und krystallisierte den ausge-
fallenen und abgesogenen Niederschlag aus Alkohol um. Sehr kleine,
strohgelbe Blättchen (unter dem Mikroskop) vom Smp. 185,5—186,5°.
Wie schon erwähnt, lieferte der Versuch, eine *Beckmann'sche* Um-
lagerung mit diesem Oxim durchzuführen, kein Resultat. Beim
Kochen mit verdünnter Salzsäure trat keine hydrolytische Spaltung
ein. Eine alkoholische Lösung des Oxims gibt mit Ferriehlorid eine
kräftige, rote Färbung.

0,1089 g Subst. gaben 12,90 cm³ N₂ (11°, 742 mm)
 $C_{12}H_{16}ON_2$ Ber. N 13,72 Gef. N 13,72%

2. Beim zweiten Versuche der Oximierung wurde genau nach der Vorschrift von *Auwers* gearbeitet¹⁾. 9,5 g Dimethylamino-benzalacetone und 6,9 g Hydroxylamin-chlorhydrat wurden unter Zusatz von einem Tropfen konz. Salzsäure während 14 Stunden am Rückflussskühler gekocht, dann wurde der Alkohol zum grössten Teil abgedampft, worauf sich gelbe Krystalle ausschieden, die sich beim Zusatz von Wasser lösten. Nun neutralisierte man vorsichtig mit verdünnter Natronlauge, ein graugelber Niederschlag schied sich aus, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden konnte. Glänzende, weisse, ziemlich grosse, anscheinend rautenförmige Blättchen vom Smp. 96—97°.

0,1692 g Subst. gaben 0,4384 g CO₂ und 0,1196 g H₂O

0,1671 g Subst. gaben 20,45 cm³ N₂ (13°, 730 mm)

C₁₂H₁₆ON₂ Ber. C 70,54 H 7,90 N 13,72%

Gef. „ 70,66 „ 7,90 „ 13,82%

Ferrichlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung keine Rotfärbung.

Spaltungsversuche der nach 1. und 2. erhaltenen Produkte.

Die Versuche wurden parallel durchgeführt, als Blindversuch wurde noch reines p-Dimethylamino-benzalacetone angeschlossen, um eine etwaige Veränderung desselben durch Kochen mit verdünnter Salzsäure feststellen zu können.

	Versuch I	Versuch II	Versuch III
je 1 g	Gelbes Oxim vom Smp. 185—186°	Farbloses Oxim Smp. 96—97°	p-Dimethylamino-benzalacetone, Smp. 136°
Mit 10 cm ³ 2-n. Salzsäure entsteht	sofort eine gelbe Lösung	eine farbl. Lsg., die bald eine gelbe Farbe annimmt, ähnlich der von I.	eine rosafarbene Lösung, die langsam dunkler wird.

Nach Zusatz von je 50 cm³ Wasser wurde 40 Minuten lang gekocht (unter Rückfluss), nach dem Erkalten mit verdünnter Sodalösung neutralisiert.

	Oxim 185—186°	Oxim 96—97°	Keton 136°
Es fällt aus	ein gelber Ndlg.	ein hellgelber Ndlg.	ein gelber Ndlg.
Smp. nach zweimaligem Umkryst.	186°	133—135°	136°
Resultat:	keine Hydrolyse	Spaltung	keine Veränderung

¹⁾ B. 62, 1320 (1929).

Versuche I und III geben die unveränderten Körper, wie durch Misch-Schmelzpunktsbestimmungen festgestellt wurde, während das Isoxazolin-Derivat sich rückverwandelt in p-Dimethylamino-benzal-aceton.

p-Dimethylamino-benzalaceton und Phenyl-magnesiumbromid.

1-p-Dimethylamino-phenyl-1-phenyl-butanon-3 VI.

Zu 7,2 g Magnesium, das mit Jod etwas aktiviert wurde, und 150 cm³ absolutem Äther liessen wir tropfenweise 47 g (1½ Mol) Brombenzol zufließen. Nach beendeter Reaktion wurden unter Kühlung mit Eiswasser 37,8 g des fein pulverisierten, scharf getrockneten p-Dimethylamino-benzalacetons in kleinen Portionen zugesetzt (rot-braune Lösung). Es war kaum eine sichtbare Reaktion festzustellen. Nun wurde noch eine halbe Stunde auf dem kochenden Wasserbad gehalten und am nächsten Tage mit Eis und Ammoniumchlorid zersetzt. Nach dem Ausziehen mit Äther und nach dem Verdampfen desselben blieb eine dickflüssige, zähe Masse zurück, die bald ganz erstarrte. Als Vorlauf bei der Destillation im Vakuum lieferte sie eine kleine Menge (ca. 0,5 g) eines farblosen Körpers, der bei 120° unter 11 mm Druck übergang. Der Schmelzpunkt lag bei 70°, es handelte sich um Diphenyl, das sich in Nebenreaktion gebildet hatte. Die Hauptmenge ging unter einem Druck von 11 mm zwischen 228—232° über. Ausbeute: 42 g, also etwa 80% vom theoretischen Werte an 1-p-Dimethylamino-phenyl-1-phenyl-butanon-3. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielten wir das Keton in weissen, grossen, salmiakartigen Krystallen vom Smp. 99—100°, aus Aceton in flächenreichen Krystallen.

3,905 mg Subst. gaben 11,580 mg CO₂ und 2,850 mg H₂O

0,3308 g Subst. gaben 15,65 cm³ N₂ (11°, 730 mm)

C₁₈H₂₁ON Ber. C 80,84 H 7,92 N 5,24%

Gef. „ 80,88 „ 8,16 „ 5,39%

Semicarbazon: Der Nachweis der Ketogruppe ist durch die Darstellung eines Semicarbazons erbracht worden. In gewohnter Weise erhält man dieses, das aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Die rein weissen Krystalle, feine Nadeln (unter dem Mikroskop an einem Ende zugespitzte, flächenreiche Prismen) schmelzen bei 180—180,5°.

0,1102 g Subst. gaben 16,55 cm³ N₂ (12°, 736 mm)

C₁₉H₂₄ON₄ Ber. N 17,28 Gef. N 17,18%

Katalytische Hydrierung zu p-Dimethylamino-benzylaceton II.

25 g p-Dimethylamino-benzalaceton wurden in 400 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser gelöst, mit 25 g Nickelkatalysator versetzt und unter Schütteln hydriert. Nach Aufnahme eines Molvolumens Wasserstoff, ca. 3 Liter (theor. 2,91 Liter) verlangsamte sich die Aufnahmegeschwindigkeit plötzlich, ohne aber still zu stehen, die Hydrierung wurde dann abgebrochen. Die farblos gewordene Lösung wurde durch Abnutschen vom Katalysator getrennt, letzterer gut

mit heissem Alkohol ausgewaschen, der Alkohol wurde abgedampft, das fest gewordene Hydrierungsprodukt ausgeäthert und nach dem Trocknen über geglühtem Magnesiumsulfat und Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt liegt zwischen 168—169° bei 11 mm Druck. Aus schwach verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhält man farblose Krystalle vom Smp. 50,5—51,5°, grosse, zusammengebackene Blättchen bildend, die wie ein anorganisches Salz aussehen.

0,1739 g Subst. gaben 11,24 cm³ N₂ (12°, 738 mm)

C₁₂H₁₇ON Ber. N 7,33 Gef. N 7,41%

Semicarbazon: Das Semicarbazon wurde in der üblichen Weise dargestellt. Es lässt sich aus Alkohol gut umkrystallisieren, bildet farblose Blättchen, welche ähnlich aussehen wie die Krystalle des Ketones selbst, aber nur kleiner sind. Smp. 190—191°.

0,2490 g Subst. gaben 50,00 cm³ N₂ (16°, 740 mm)

C₁₃H₂₀ON₄ Ber. N 22,58 Gef. N 22,67%

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Dimethylamino-benzyl-aceton: 1-p-Dimethylamino-phenyl-3-phenyl-butanol-3 XI.

Zu einer Lösung von Phenyl-magnesiumbromid, hergestellt aus 36,9 g Brombenzol und 5,7 g Magnesium in 200 cm³ Äther, fügte man in kleinen Portionen unter Umrühren 30 g Dimethylamino-benzylaceton. Da eine sichtbare Reaktion nicht eintrat, wurde zunächst eine halbe Stunde lang gekocht und dann über Nacht stehen gelassen. Nach der Zersetzung mit Eis und Ammoniumchlorid, dem Ausäthern und Trocknen ging bei der Destillation unter vermindertem Drucke von 11 mm zuerst etwas Diphenyl über, dann kam die Hauptfraktion zwischen 227—232°. Ausbeute: 34 g, also ca. 80% der Theorie. Dickflüssiges, gelbes Öl, welches nach eintägigem Stehen vollkommen erstarrt. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Petroläther, in Alkohol ist der Körper sehr leicht löslich. Sehr feine, weisse, asbestartige Nadeln vom Smp. 56—57°.

0,0220 g Subst. gaben 0,0668 g CO₂ und 0,0170 g H₂O

0,1548 g Subst. gaben 7,40 cm³ N₂ (13°, 724 mm)

C₁₈H₂₃ON Ber. C 80,24 H 8,61 N 5,20%

Gef. „ 80,26 „ 8,38 „ 5,35%

Beim mehrfachen Destillieren oder auch beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid scheint der Körper Wasser abzuspalten. Es geht eine gelbe, ölige Flüssigkeit über, welche nicht näher untersucht wurde. Die Anwesenheit eines alkoholischen Hydroxyles konnte nach der Methode von Zerewitinoff festgestellt werden.

0,2033 g des tertiären Alkohols lieferten dabei 18,80 cm³ Methan (25,5°, 736,5 mm).

C₁₈H₂₂N-OH Ber. OH 6,32 Gef. OH 6,22%

p-Dimethylamino-benzyl-isopropylalkohol V.

Wird bei der Hydrierung des p-Dimethylamino-benzalacetons nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff die Hydrierung nicht ab-

gebrochen, so kann noch ein zweites Mol Wasserstoff aufgenommen werden. Dazu waren bei Anwendung von 25 g des ungesättigten Ketones 3 bis 4 Stunden notwendig. Die Aufarbeitung geschah wie oben beschrieben, das Hauptprodukt der Reaktion war eine leicht bewegliche, gelbliche Flüssigkeit von schwach basischem Geruch. Sdp. 173—174° unter 12 mm Druck. Wir glauben, dass die gelbliche Farbe, die sich bei längerem Stehen noch vertieft, von der Anwesenheit einer kleinen Menge einer ungesättigten Verbindung herrührt, welche unter Wasserabspaltung entstanden sein dürfte.

0,2124 g Subst. gaben 13,45 cm³ N₂ (12°, 750 mm)

C₁₂H₁₉ON Ber. N 7,25 Gef. N 7,38%

Acetylesther: 13 g des sekundären Alkoholes kochte man während 2 Stunden unter Rückfluss mit 20 g Essigsäure-anhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetat. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse versetzte man mit Eiswasser, machte mit Soda schwach alkalisch und extrahierte mit Äther. Der Acetylesther ist ein farbloses Öl von schwach knoblauchartigem Geruch. Sdp. 176° unter 11 mm Druck. Auch dieser Ester dürfte durch eine kleine Menge eines ungesättigten Körpers verunreinigt sein, der durch Wasser-Abspaltung entstanden ist. Dies zeigen die Analysenzahlen, ausserdem färbt sich der Körper beim Stehen gelb.

4,0254 g Substanz wurden mit 33,00 cm³ alkoholischer Kalilauge versetzt (20,00 cm³ entsprechen 19,00 cm³ n. H₂SO₄) und unter Rückfluss 2 Stunden lang gekocht. Zum Zurücktitrieren — Indikator Phenolphthalein — wurden 14,4 cm³ n. H₂SO₄ verbraucht.

0,3735 g Subst. gaben 20,60 cm³ N₂ (12°, 740 mm)

0,0849 g Subst. gaben 4,75 cm³ N₂ (13°, 738 mm)

C₁₄H₂₁O₂N Ber. N 5,69 —COCH₃ 18,29%

Gef. „ 6,34; 6,39 „ 18,12%

*Reduktion von p-Dimethylamino-benzalaceton nach Clemmensen*¹⁾.

25 g des Aminoketones kochten wir in verdünnter Salzsäure mit 100 g amalgamiertem Zink während 40 Stunden unter Rückfluss. Liess die Wasserstoffentwicklung nach, so gaben wir etwas konz. Salzsäure dazu. Nach dem Alkalischemachen extrahierte man gründlich mit Äther und erhielt dann einen Körper, der unter einem Druck von 13 mm von 171—173° überdestillierte als eine farblose Flüssigkeit, welche rasch erstarrte. Im Destillierkolben blieb eine unbedeutende Menge eines rotbraunen Öles zurück. Das feste Destillat lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisieren farblose Blättchen vom Smp. 50,5—51,5°. Der Körper erwies sich als identisch mit p-Dimethylamino-benzylaceton, das wir, wie oben erwähnt, auch durch katalytische Reduktion erhalten hatten, dafür hatte hier keine Reduktion der Carbonylgruppe stattgefunden.

¹⁾ E. Clemmensen, B. 47, 51 (1914).

1-p-Dimethylamino-phenyl-butan IV.

Zur Gewinnung dieses Körpers gingen wir vom 1-p-Dimethylamino-phenyl-butan aus, welches früher schon von *Sachs* und *Weigert*¹⁾ dargestellt worden war. Das durch Einwirkung von n-Propyl-magnesiumbromid auf p-Dimethylamino-benzaldehyd erhaltene Rohprodukt (zum Teil noch Carbinol enthaltend) wurde mehrfach unter vermindertem Drucke destilliert und ging schliesslich unter 11 mm bei 144—145° über. Zum Umkrystallisieren des Butenderivates wurde seine alkoholische Lösung in eine Kältemischung gestellt. Nach dreimaligem Umkrystallisieren erhielten wir schöne weisse Krystalle vom Smp. 32,5° (*Sachs* und *Weigert* fanden 25°). Der ungesättigte Körper wurde nun der katalytischen Hydrierung unterworfen, so nämlich, dass 10 g davon in einer Mischung von 200 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser gelöst mit 10 g Nickelkatalysator und Wasserstoff geschüttelt wurden, in etwa 30 Minuten waren 1100 cm³ Wasserstoff absorbiert (theor. Wert 1280 cm³). Die weitere Aufarbeitung geschah wie schon früher angegeben. Das reine p-Dimethylamino-phenyl-butan ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, mit schwachem, etwas an Teerosen erinnerndem Geruch.

0,1512 g Subst. gaben 0,4506 g CO₂ und 0,1462 g H₂O

0,1967 g Subst. gaben 7,91 cm³ N₂ (12°, 737 mm)

C₁₂H₁₉N Ber. C 81,28 H 10,81 N 7,91%

Gef. „ 81,28 „ 10,88 „ 7,86%

Perchlorat: Beim Anrühren der tertiären Base mit 30-proz. Perchlorsäure schied sich bald ein krystallisierendes Salz ab. Ziemlich grosse, flächenreiche Krystalle, leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser. Smp. 37°. Bei starker Verdünnung tritt Hydrolyse ein.

0,1582 g Subst. gaben 0,0811 g AgCl

C₁₂H₂₀O₄NCl Ber. Cl 12,77 Gef. Cl 12,68%

p,p'-Tetramethyldiamino-dibenzalaceton VII²⁾

9,5 g p-Dimethylamino-benzalaceton (1 Mol) wurden in 80 cm³ Alkohol gelöst und mit der Lösung von 7,5 g (1 Mol) p-Dimethylamino-benzaldehyd in 20 cm³ Alkohol vereinigt. Als Kondensationsmittel wurden 10 cm³ konz. Natronlauge zugegeben und das ganze kräftig geschüttelt. Nach ca. 30 Minuten begann die Ausscheidung eines roten Krystallbreies. Nach 2 Tagen wurde abgenutscht, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Die orangeroten Krystalle färben sich bei längerem Stehen an der Luft rot. Smp. 191°.

Hydrierung zu p,p'-Tetramethyldiamino-dibenzylaceton VIII.

50 g p,p'-Tetramethyldiamino-dibenzalaceton wurden in einem Gemisch von je 500 cm³ Alkohol und 500 cm³ Essigsäure-äthylester

¹⁾ B. **40**, 4361 (1907).

²⁾ Zum ersten Male von *Fr. Sachs* und *Lewin* dargestellt; B. **35**, 3576 (1902).

aufgeschlemmt. Es war nicht nötig, noch mehr Lösungsmittel zu verwenden, da das sich bildende Reduktionsprodukt sich sehr leicht fortlaufend löst. Nach Zugabe von 80 g Nickelkatalysator ging die Aufnahme des Wasserstoffs in regelmässigem Tempo vor sich und stand still bei einem Verbrauch von 6,4 Liter. Es wurden nur 2 Molvolumina Wasserstoff aufgenommen (theor. 7,0 Liter), entsprechend einer 93-proz. Ausbeute. Die Farbe der Lösung wurde im Verlauf der Reaktion immer heller, ganz farblos erschien sie nie. Vom Nickelkatalysator wurde abgenutscht, dieser mit heissem Alkohol kräftig ausgewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Ein rot gefärbter Rückstand blieb im Kolben zurück. Er wurde mit Alkohol aufgenommen und mit Tierkohle gekocht, nach zweimaligem Umkrystallisieren war der Körper vollständig farblos. Er krystallisiert in Form grosser, weisser, spiegelnder Blättchen vom Smp. 86—87°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,1619 g Subst. gaben 12,35 cm³ N₂ (14°, 739 mm)

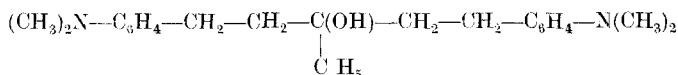
C₂₁H₂₈ON₂ Ber. N 8,64 Gef. N 8,68%

Semicarbazon: Das Semicarbazon konnte durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol in Form verfilzter, weisser Nadeln vom Smp. 151—152° gewonnen werden.

0,0897 g Subst. gaben 14,15 cm³ N₂ (13°, 732 mm)

C₂₂H₃₁ON₅ Ber. N 18,37 Gef. N 18,28%

1,5-*p*-Dimethylamino-phenyl-3-phenyl-pentanol-3.



16,2 g Tetramethyldiamino-dibenzylaceton fügte man in kleinen Portionen zu einer Phenyl-magnesiumbromidlösung, welche mit 11,8 g Brombenzol, 1,8 g Magnesium und 150 cm³ Äther dargestellt worden war, dabei war eine merkbare Reaktion nicht festzustellen. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit Eis und Ammoniumchloridlösung versetzt und mit Äther extrahiert, nach dem Verjagen des Äthers blieb ein braungelber Rückstand, der durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Rohausbeute: 15 g. Hübsche, feine, glänzende Prismen, fast weiss, von nur ganz schwach gelblichem oder bräunlichem Ton. Smp. 110—111°, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

0,1445 g Subst. gaben 0,4262 g CO₂ und 0,1100 g H₂O

0,2320 g Subst. gaben 14,70 cm³ N₂ (16°, 735 mm)

C₂₇H₃₄ON₂ Ber. C 80,54 H 8,52 N 6,96%

Gef. „ 80,44 „ 8,52 „ 7,10%

Die Anwesenheit einer alkoholischen Hydroxylgruppe wurde nach Zerewitinoff festgestellt:

0,3178 g Subst. gaben 20,60 cm³ Methan (24,5°, 736 mm)

C₂₇H₃₃N—OH Ber. OH 4,23 Gef. OH 4,37%

p,p'-Tetramethyldiamino-benzyl-benzalaceton IX.

19,1 g (1 Mol) p-Dimethylamino-benzylaceton wurden in 35 cm³ Alkohol gelöst und mit der Lösung von 14,9 g (1 Mol) p-Dimethylamino-benzaldehyd in 15 cm³ Alkohol vereinigt, unter Zusatz von 5 cm³ konz. Natronlauge. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung rot und nach zweitägigem Stehen war ein rotgelber Krystallbrei ausgefallen. Es wurde abgesaugt und auf Ton gestrichen, wobei sich die Farbe zusehends aufhellte. Aus Alkohol liess sich das Produkt sehr gut umkrystallisieren, die hell-orange gefärbten Prismen schmelzen bei 126—126,5°.

0,1467 g Subst. gaben 11,40 cm³ N₂ (15°, 736 mm)

C₂₁H₂₆ON₂ Ber. N 8,69 Gef. 8,76%

Die orangegelben Krystalle lösen sich in reiner, rauchender Salzsäure mit hell-zitronengelber Farbe, die heller ist wie die der Krystalle. Bei einer gewissen Verdünnung mit Wasser wird die Lösung vollkommen farblos, bei starker Verdünnung tritt dann Hydrolyse ein. In Eisessig löst sich die Substanz mit kräftig roter Farbe; auf Zusatz von Wasser schlägt diese nach Gelb um, dann tritt Hydrolyse ein. Mit einer solchen Lösung wurde tannierte Baumwolle hellrot angefärbt.

Das Semicarbazon bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, eigelbe, verfilzte Nadeln, welche bei 211—212° schmelzen.

0,1200 g Subst. gaben 19,60 cm³ N₂ (15°, 734 mm)

C₂₂H₂₉ON₃ Ber. N 18,46 Gef. N 18,38%

1,5-Di-(p-dimethylamino-phenyl)-1-phenyl-pentanon-3-en-4 X.

Diese Verbindung wurde dargestellt durch Kondensation des 1-p-Dimethylamino-phenyl-1-phenyl-butanon-3 VI mit p-Dimethylamino-benzaldehyd. 5,4 g des Ketones löste man in 70 cm³ Alkohol und gab dazu eine Lösung von 2,98 g Aldehyd in 25 cm³ Alkohol, dazu 1 cm³ konz. Natronlauge. Schon nach 15 Minuten begann die Ausscheidung eines gelben, krystallinen Niederschlages. Nach dem Stehen über Nacht wurde abgesogen, Ausbeute: nahezu quantitativ. Der Körper wurde aus kochendem Alkohol, in dem er recht schwer löslich ist, umkrystallisiert. Feine gelbe Nadeln vom Smp. 159—160° lösen sich in konz. Salzsäure mit schwach gelber Farbe, beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung ganz farblos.

0,1193 g Subst. gaben 0,3564 g CO₂ und 0,0799 g H₂O

0,1359 g Subst. gaben 8,45 cm³ N₂ (15°, 742 mm)

C₂₇H₃₀ON₂ Ber. C 81,35 H 7,59 N 7,04%

Gef. „ 81,48 „ 7,49 „ 7,07%

Semicarbazon: Das in Alkohol ebenfalls sehr schwer lösliche Semicarbazon bildet feine, gelbe, etwas grünstichige Nadelchen vom Smp. 211—212°.

0,0848 g Subst. gaben 11,55 cm³ N₂ (16°, 739 mm)

C₂₈H₃₃ON₃ Ber. N 15,38 Gef. N 15,27%

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf p,p'-Tetramethyldiamino-dibenzalacetone.

Zu einer Lösung von Phenyl-magnesiumbromid, hergestellt aus 1,8 g ($1\frac{1}{2}$ Mol) Magnesium und 11,8 g ($1\frac{1}{2}$ Mol) Brombenzol in ca. 150 cm³ absolutem Äther, wurden in kleinen Portionen 16,0 g (1 Mol) p,p'-Tetramethyldiamino-dibenzalacetone VII zugegeben. Es trat keine starke Erwärmung ein. Am nächsten Tage wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht, nach dem völligen Erkalten auf Eis musste mit viel Ammoniumchloridlösung versetzt werden. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, dunkel gefärbte Verunreinigungen gingen beim Waschen mit Äther heraus. Der Ätherauszug enthielt nur Harze. Die Rohausbeute ergab 15 g (theoret. 20 g) eines graugelben Körpers. Öfters aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt er bei 159—160°. Ein Misch-Schmelzpunkt mit dem durch Kondensation erhaltenen Tetramethyldiamino-1-phenylbenzyl-benzalacetone X (siehe oben) ergab keine Depression. Ein Semicarbazone aus dem Phenylderivat hergestellt, hatte genau die gleichen Eigenschaften wie das Semicarbazone jenes Ketones.

Liessen wir auf p,p'-Tetramethyldiamino-dibenzalacetone mehr als $1\frac{1}{2}$ Mol Grignard-Lösung einwirken, z. B. $3\frac{1}{2}$ Mole, so stellten wir zwar eine schlechtere Ausbeute fest, keineswegs aber ein höhermolekulares Reaktionsprodukt. Es kam stets zu einer einseitigen 1,4-Addition.

p-Dimethylamino-benzal-acetophenone XII.

Das Aminoketone, leuchtend orangerote Blättchen, besitzt nach Sachs und Lewin¹⁾ den Smp. 114°. Wir fanden ihn neuerdings, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 107,5°. Die Base löst sich in konz. Salzsäure mit schmutzig rötlicher oder Amethyst-Farbe, beim Verdünnen mit Wasser kann man eine fast farblose Lösung erhalten, welche erst auf Zusatz von viel Wasser gelb wird. Löst man 0,5 g der Base in 10 cm³ Salzsäure von 12% ohne zu erwärmen, so scheiden sich nach wenigen Minuten lange rein weisse Nadeln aus (0,5 g) die rasch abgesogen im (nicht evakuierten) Exsikkator ca. 12 Stunden weiss bleiben.

Wolle wird in einer mit viel Wasser versetzten alkoholischen Lösung rein eigelb gefärbt, diese Färbung wird durch Eisessig nicht verändert, durch verdünnte Salzsäure aber rasch entfärbt, bringt man dann den Strang sogleich in Leitungswasser, so wird die gelbe Farbe fast vollständig hergestellt. Tannierte Baumwolle wird hellorange gefärbt, beim Spülen mit Leitungswasser etwas nachdunkelnd, Mineralsäuren entfärben sofort.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ B. 35, 3576 (1902).