

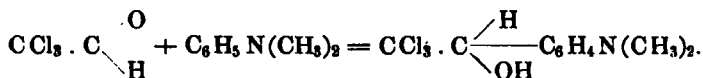
651. O. Knöfler und P. Boessneck: Ueber die Condensation von Chloralhydrat mit tertiären aromatischen Aminen.

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 23. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Als Nachtrag zu früher veröffentlichten Arbeiten¹⁾ über die Condensation von Chloralhydrat mit tertiären aromatischen Aminen mögen hier noch einige Beobachtungen beschrieben werden, die im Laufe der Zeit gemacht wurden. Die erwähnte Condensation führte zu einer Synthese der dialkylirten para-Amidobenzaldehyde und es hat sich ergeben, dass diese Körper wohl am einfachsten und schnellsten nach den zu beschreibenden Methoden dargestellt werden können.

Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von Chloralhydrat in Dimethylanilin tritt die »Aldol Reaction« mit grösster Leichtigkeit ein:



Da das entstehende Condensationsproduct durch sein schwerlösliches salzsaures Salz charakterisirt ist, so braucht man nur ein Gemisch molecularer Mengen der beiden Körper einige Stunden auf dem schwach erwärmten Wasserbade, bei etwa 50–60° zu digeriren, um alsbald beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure eine reichliche Krystallisation von salzsaurem Dimethylamidophenyl oxytrichloräthan zu erhalten. Auf diese Weise wurden aus 40 g Chloralhydrat bei nur 2stündiger Einwirkung 17 g des getrockneten Chlorhydrates erhalten, bei 4stündiger Einwirkung schon 24 g des Salzes.

Bei Zusatz von Condensationsmitteln, etwa Zinkchlorid, zum Gemisch der Ingredienzien muss man sich vor zu hoher Temperatur hüten, da sonst die Reaction leicht zu der von E. und O. Fischer beschriebenen Base $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}[\text{CH}_3]_2)_3 \equiv \text{C} - \text{CH} = (\text{C}_6\text{H}_4\text{N}[\text{CH}_3]_2)_2$ führt. Bei gewöhnlicher Temperatur jedoch tritt dieser Körper nicht auf und wenn man der durch Zinkchlorid eingeleiteten Reaction die nöthige Zeit lässt, so können ausgezeichnete Ausbeuten an Condensationsproduct erhalten werden. 200 g Chloralhydrat wurden in 300 g Dimethylanilin unter Erwärmen gelöst und in das erhaltene Gemisch im Verlaufe einiger Stunden 100 g gepulvertes Chlorzink eingetragen. Diese Mischung wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln einige Wochen sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war die dunkelgrüne, sehr dickflüssige Masse vollständig mit kleinen Krystallen durchsetzt. Durch concentrirte Salzsäure wurde das Chlorhydrat der neuen Base abgeschieden, dieses wog nach dem Absaugen,

¹⁾ P. Boessneck. Diese Berichte XVIII 1516, XIX 365.

Waschen mit starker Salzsäure und Trocknen 305 g, d. i., da sich für 200 g Chloralhydrat 369 g der Verbindung berechnen, $82\frac{1}{2}$ pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Das schwefelsaure Salz der Base, welches früher nicht dargestellt wurde, krystallisirt in würfelförmigen Krystallen und ist bedeutend leichter löslich als das Chlorhydrat, so dass dieses durch Zusatz von Salzsäure aus ersterer Lösung gefällt wird.

Die Condensation von Diäthylanilin mit Chlorhydrat ist früher beschrieben worden.

Dimethyl-Orthotoluidin geht eine Condensation mit Chloralhydrat nicht ein; nach mehrtägigem Digeriren bei Wasserbadtemperatur, selbst bei Gegenwart von Chlorzink, lässt es sich unverändert aus dem Gemisch wieder abscheiden. Es erinnert diese Beobachtung sehr an das Verhalten derselben Base gegenüber Benzaldehyd.

Die Umsetzung des Condensationsproductes von Chloralhydrat mit Dimethylanilin unter Chloroformabspaltung beim Erwärmen mit der theoretischen Menge Kalihydrates in alkoholischer Lösung ist früher schon als glatt verlaufend angegeben worden. Die Spaltung verläuft auch ganz quantitativ bei Anwendung starken wässrigen Alkalie.

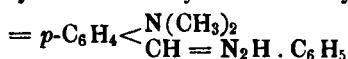
5 g des reinen Chlorhydrates wurden mit 5 g Kalihydrat in etwa 12 ccm Wasser gelöst, bis zum Beginn der Chloroformabspaltung erwärmt, dann die Reaction durch Abkühlen gemässigt. Nachdem alles Chloroform entwichen, erstarrt der gebildete Dimethylamidobenzaldehyd beim Erkalten krystallinisch und wog nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator 2.4 g, d. i. das berechnete Gewicht.

Die Eigenschaften des *p*-Dimethylamidobenzaldehydes (Schmp. 73°) sind früher (loc. cit.) beschrieben worden.

Nach dem Schmelzen des Aldehydes mit Natronlauge oder nach der Oxydation desselben in saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd konnten geringe Mengen der *p*-Dimethylamidobenzoëssäure isolirt werden.

Behandelt man den *p*-Dimethylamidobenzaldehyd in alkoholischer Lösung mit Salpetersäure oder säuert man die durch Spaltung des salzsauren Dimethylamidophenylxytrichloräthans mit alkoholischem Kali erhaltene Lösung des Aldehydes mit starker Salpetersäure an, so tritt eine lebhafte Reaction ein. Unter lebhafter Gasentwicklung und ohne Auftreten nitroser Dämpfe scheidet sich ein Nitroproduct als bald erstarrendes Oel aus. Dieser Körper lässt sich aus Alkohol, Eisessig oder heissem Wasser, in welchem letzterem Lösungsmittel er schwierig löslich ist, umkrystallisiren, immer erhält man ihn in feinen, gelben Nadeln, die nicht ganz scharf bei 168 — 169° schmelzen. Dieses Nitroproduct soll noch näher untersucht werden.

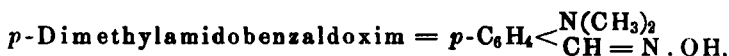
Von Derivaten des *p*-Dimethylamidobenzaldehydes wurde die Phenylhydrazinverbindung und das Aldoxim dargestellt.

p-Dimethylamidobenzyliden-Phenylhydrazin

scheidet sich nach einigen Minuten aus, wenn man den in Alkohol gelösten Aldehyd mit Phenylhydrazin versetzt. Die aus starkem Alkohol erhaltenen Nadeln schmelzen bei 148°.

Analyse:

Berechnet		Gefunden	
für $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{<} \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH} = \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$			
N	17.57	18.25	18.0 pCt.



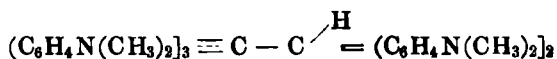
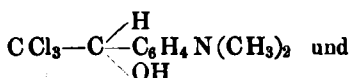
p-Dimethylamidobenzaldehyd wurde mit salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge kohlensauren Natrons in weingeistiger Lösung zusammengebracht; nach etwa 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde nach dem Versetzen mit Wasser das Aldoxim der Lösung mit Aether entzogen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen gelbbraunen Blättchen verflüssigen sich bei 144° und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH} = \text{N} \cdot \text{OH} \end{matrix}$		
C	65.86	66.00 pCt.
H	7.32	7.36 „
N	17.07	17.30 „

Versuche, vom *p*-Dimethylamidobenzaldehyd ausgehend, zur *p*-Dimethylamidozimmtsäure und zur *p*-Dimethylamidomandelsäure zu gelangen, ergaben bisher kein positives Resultat.

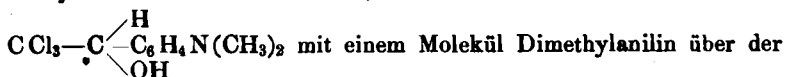
Es erübrigt noch ein Nebenproduct zu besprechen, welches neben den erwähnten und genau charakterisirten Producten bei der Condensation von Dimethylanilin und Chloralhydrat auftritt. Bei gewöhnlicher Temperatur condensirt sich 1 Molekül Dimethylanilin mit 1 Molekül Chloralhydrat; bei höherer Temperatur und noch leichter bei Unterstützung mit Zinkchlorid treten 5 Moleküle Dimethylanilin mit 1 Molekül Chloralhydrat in Reaction. In beiden Fällen jedoch tritt als Nebenproduct ein Körper auf, der sich von dem auf erste Weise entstandenen Condensationsproduct dadurch unterscheidet, dass er kein krystallisirendes Chlorhydrat liefert, von dem Pentaphenyläthanderivat andererseits durch die leichte Löslichkeit in Alkohol und

Aether. Dieser Körper nun, den man nach den erwähnten Merkmalen leicht von den ihn begleitenden Basen trennen kann, ist noch nicht im Zustande chemischer Reinheit erhalten worden; löst man ihn im Zustande, wie er durch Alkalien aus den Mutterlaugen des salzsauren Dimethylamidophenylchloräthans gefällt wird, in Eisessig und verdünnt mit Wasser, so fällt ein grosser Theil der Basen wieder harzartig aus, während ein geringerer Antheil aus der verdünnten essigsauen Lösung durch Ammoniak in hellen Flocken, die zusammenballen, gefällt werden kann. Diese Methode der Abscheidung aus den rohen Basen muss man öfters wiederholen, man erhält auf diese Weise einen fast farblosen Körper, der in siedendem Wasser schmilzt, in der Kälte jedoch zu einer spröden Masse erstarrt. Als Leukobase eines blaugrünen Farbstoffs, färbt er sich an der Luft bald grünlich, löst sich blaugrün in Essigsäure und giebt diese Färbung ausserordentlich intensiv nach Zusatz von etwas Mangan- oder Bleisuperoxyd. Offenbar steht dieser Körper zwischen den beiden krystallisirt erhaltenen Basen:



die als Anfangs- resp. Endproduct bei der Condensation von Chloralhydrat mit Dimethylanilin resultiren.

Sicher ist das Aldehydsauerstoffatom des Chlorals gegen 2 Moleküle Dimethylanilin vertauscht, auch ein Theil des Chlors wird durch Dimethylanilin ersetzt worden sein, erwärmt man nämlich die freie Base



Flamme, so tritt eine Blaufärbung ein, steigert man die Temperatur, so bewirkt dieses eine ausserordentlich heftige Reaction, das Product derselben löst sich zum grossen Theil in Wasser: das Chlor der CCl_3 -Gruppe ist als Salzsäure ausgetreten.

Erlangen und Leipzig-Lindenau, im November 1887.