

### 413. K. H. Bauer und Marie Seyfarth:

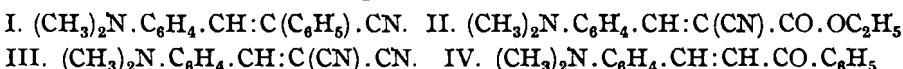
#### Über das Verhalten einiger Kondensationsprodukte des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds gegen Brom und salpetrige Säure.

[Aus d. Laborat. für Angew. Chem. u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 29. September 1930.)

Es ist von dem einen von uns in früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> schon darauf hingewiesen worden, daß Kondensationsprodukte des Benzaldehyds mit Benzylcyanid, Cyan-essigester und anderen Verbindungen nicht in normaler Weise Brom addieren, sondern sich indifferent gegen Brom verhalten. Es wurde nun untersucht, ob dieses Verhalten beeinflußt wird, wenn man in den Phenylrest eine  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe einführt. Wir haben zu diesem Zwecke den *p*-Dimethylamino-benzaldehyd mit Benzylcyanid, Cyan-essigester, Malonitril, Acetophenon und Aceton kondensiert und auf die so erhaltenen Kondensationsprodukte Brom und  $\text{N}_2\text{O}_3$  einwirken lassen.

Es hat sich nun gezeigt, daß das  $\alpha$ -Phenyl-*p*-dimethylamino-zimtsäure-nitril (I), der  $\alpha$ -Cyan-*p*-dimethylamino-zimtsäure-äthylester (II), das  $\alpha$ -Cyan-*p*-dimethylamino-zimtsäure-nitril (III) das [*p*-Dimethylamino-benzal]-acetophenon (IV) in der Hauptreaktion kein Brom und kein  $\text{N}_2\text{O}_3$  an die Doppelbindung addieren, sondern daß hierbei der *p*-Dimethylamino-phenyl-Rest substituiert wird.



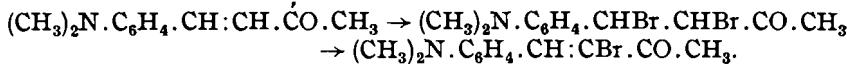
Bei der Einwirkung von Brom entstehen die entsprechenden *m*-Brom-Substitutionsprodukte, das Brom tritt also in *ortho*-Stellung zu der  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe. Der Beweis für diese Art des Reaktionsverlaufes wurde durch die Synthese erbracht, indem wir den *m*-Brom-*p*-dimethylamino-benzaldehyd mit Benzylcyanid, Cyan-essigester, Malonitril und Acetophenon kondensierten und hierbei genau dieselben Verbindungen erhielten, die sich auch bei der Einwirkung von Brom auf die oben genannten Kondensationsprodukte des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds bilden.

Läßt man auf die genannten Produkte  $\text{N}_2\text{O}_3$  einwirken, so erhält man Nitroverbindungen, bei denen die  $\text{NO}_2$ -Gruppe ebenfalls, wie zu erwarten, in *o*-Stellung zu den  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe getreten ist. Auch dies ließ sich durch die Synthese beweisen; da wir dieselben Nitroverbindungen erhielten, als wir den *m*-Nitro-*p*-dimethylamino-benzaldehyd mit den genannten Verbindungen kondensierten.

Die Beeinflussung der Additionsfähigkeit der Doppelbindung durch die Anhäufung negativierend wirkender Radikale wird also in den genannten Fällen nicht aufgehoben durch die Einführung einer basischen Gruppe in einen Phenylrest, dagegen wird durch diese Gruppe die Substituierbarkeit des Phenylrestes erleichtert, so daß man nur das Substitutionsprodukt als das Hauptreaktionsprodukt erhält. Die Ausbeute an diesem ist in allen untersuchten Fällen zwischen 60 und 75% der Theorie. Diese Verhältnisse ändern sich aber, wenn man in dem [*p*-Dimethylamino-benzal]-acetophenon die  $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe durch eine  $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppe ersetzt, wenn man also

<sup>1)</sup> H. Bauer, B. 37, 3317 [1904]; Bauer u. Moser, B. 40, 918 [1907].

den *p*-Dimethylamino-benzaldehyd mit Aceton kondensiert. Läßt man auf das so erhaltene [*p*-Dimethylamino-benzal]-aceton Brom einwirken, so erhält man wohl ebenfalls ein Monobromid, aber dieses ist dadurch entstanden, daß die Doppelbindung primär Brom addiert und dann HBr abspaltet:



Der Beweis für diese Ansicht wurde, nachdem Oxydationsversuche nicht zum Ziele geführt hatten, in der Weise geführt, daß das Phenyl-hydrazon des [*p*-Dimethylamino-benzal]-brom-acetons mit Eisessig zu einem Pyrazolin umgelagert wurde. Allerdings konnte dieses gebromte Pyrazolin nicht gefaßt werden, wir erhielten vielmehr eine brom-freie Verbindung, die als das *N*-Phenyl-3-methyl-5-[*p*-dimethylamino-phenyl]-pyrazol anzusehen und aus dem gebromten Pyrazolin durch HBr-Abspaltung entstanden ist. Wird das erhaltene Produkt mit Natrium-amalgam reduziert, dann zeigt es auch die Knorrsche Pyrazolin-Reaktion. Die Bildung dieses Pyrazols ist aber nur dann verständlich, wenn das Brom an die Äthylen-Gruppe gebunden war; denn wenn dasselbe substituierend gewirkt hätte, wäre die Bildung eines brom-freien Pyrazols nicht gut denkbar. Daraus geht aber auch hervor, daß die CO.CH<sub>3</sub>-Gruppe die Additionsfähigkeit der Doppelbindung nicht in dem Maße beeinflußt, wie die CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe.

### Beschreibung der Versuche.

*α*-Phenyl-*p*-dimethylamino-*m*-brom-zimtsäure-nitril,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_3\text{Br.CH:C(C}_6\text{H}_5\text{).CN.}$

1. 5 g *p*-Dimethylamino-*m*-brom-benzaldehyd und 2.5 g Benzyl-cyanid wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Kalilauge (1 + 1) versetzt; nach einiger Zeit schieden sich grüngelbe Krystalle ab, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 102° schmolzen; löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

4.68 mg Sbst.: 10.62 mg CO<sub>2</sub>, 2.055 mg H<sub>2</sub>O. — 4.67 mg Sbst.: 0.352 ccm N (17°, 745 mm). — 0.0714 g Sbst.: 0.0415 g AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. C 62.37, H 4.62, N 8.57, Br 24.44.  
 Gef., „, 61.91, „, 4.91, „, 8.70, „, 24.75.

2. 5 g *α*-Phenyl-*p*-dimethylamino-zimtsäure-nitril, in Chloroform gelöst, wurden mit einer ebensolchen Lösung von 3.5 g Brom tropfenweise unter Umrühren versetzt. Allmählich schied sich ein feines, krystallines Pulver aus, das nach dem Absaugen in Äther suspendiert und im Scheide-trichter mit Soda-Lösung geschüttelt wurde. Das Bromid ging dann in Lösung und wurde nach dem Entfernen des Äthers aus Alkohol umkristallisiert. Grünelige Nadeln. Schmp. 102°.

0.0562 g Sbst.: 0.0325 g AgBr. — C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. Br 24.44. Gef. Br 24.61.

*α*-Phenyl-*p*-dimethylamino-*m*-nitro-zimtsäure-nitril,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2).\text{CH:C(C}_6\text{H}_5\text{).CN.}$

1. 5 g *p*-Dimethylamino-*m*-nitro-benzaldehyd und 3.0 g Benzyl-cyanid, in 30 ccm Alkohol gelöst, wurden mit Hilfe von einigen Tropfen Natronlauge (1 + 1) kondensiert unter Erwärmung auf dem Wasserbade.

Tiefrot gefärbte Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 128°. Löslich in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, leicht in Benzol, kaum in Wasser.

0.0341 g Sbst.: 0.0872 g CO<sub>2</sub>, 0.0159 g H<sub>2</sub>O. — 2.955 mg Sbst.: 0.371 ccm N (20.5°, 755 mm).



2. 5 g  $\alpha$ -Phenyl-*p*-dimethylamino-zimtsäure-nitril wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und tropfenweise mit NaNO<sub>2</sub>-Lösung versetzt; der tiefrot gefärbte Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Tiefrote Nadeln. Schmp. 128°.

2.62 mg Sbst.: 0.324 ccm N (18.5°, 752 mm). — C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 14.34. Gef. N 14.33.

$\alpha$ -Cyan-*p*-dimethylamino-*m*-brom-zimtsäure-äthylester,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br.CH:C(CN).CO.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

I. 5 g *p*-Dimethylamino-*m*-brom-benzaldehyd und 2.5 g Cyan-essigsäure-äthylester, in 30 ccm Alkohol gelöst, wurden mit einigen Tropfen Piperidin kondensiert. Das in Form von hellgelben, filzigen Nadeln abgeschiedene Kondensationsprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert; Schmp. 107°, löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Alkohol.

4.575 mg Sbst.: 8.744 mg CO<sub>2</sub>, 1.994 mg H<sub>2</sub>O. — 4.435 mg Sbst.: 0.331 ccm N (16°, 755 mm). — 0.1338 g Sbst.: 0.0780 g AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. C 52, H 4.68, N 8.67, Br 24.74. Gef. C 52.15, H 4.88, N 8.76, Br 24.80.

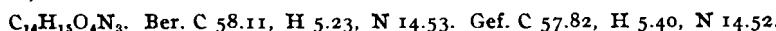
2. 5 g  $\alpha$ -Cyan-*p*-dimethylamino-zimtsäure-äthylester, in 30 ccm Chloroform gelöst, wurden mit 3.3 g Brom, in 10 ccm Chloroform gelöst, tropfenweise unter Umrühren versetzt. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbliebenen Nadeln wurden in Äther suspendiert und mit Soda-Lösung geschüttelt, wobei eine klare Lösung entstand. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 107°.

0.1030 g Sbst.: 0.0599 g AgBr. — C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. Br 24.74. Gef. Br 24.75.

$\alpha$ -Cyan-*p*-dimethylamino-*m*-nitro-zimtsäure-äthylester,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>).CH:C(CN).CO.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

I. 5 g *p*-Dimethylamino-*m*-nitro-benzaldehyd und 3.0 g Cyan-essigester, in 25 ccm Alkohol gelöst, wurden mit einigen Tropfen Piperidin kondensiert. Krystallbrei, der, aus Alkohol umkristallisiert, feine filzige Nadeln lieferte, Schmp. 172—173°. In Wasser, Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther löslich.

2.055 mg Sbst.: 4.355 mg CO<sub>2</sub>, 0.995 mg H<sub>2</sub>O. — 5.580 mg Sbst.: 0.696 ccm N (16°, 749 mm).



2. 5 g  $\alpha$ -Cyan-*p*-dimethylamino-zimtsäure-äthylester wurden in 30 ccm konz. Salzsäure gelöst und tropfenweise mit ca. 10-proz. KNO<sub>2</sub>-Lösung versetzt. Unter Entwicklung brauner Dämpfe entstand ein gelber Niederschlag, der nach dem Waschen mit Soda-Lösung und Trocknen aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert wurde. Nadeln, Schmp. 172—173°.

3.80 mg Sbst.: 0.475 ccm N (18°, 755 mm). — C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 14.53. Gef. N 14.57.

[*p*-Dimethylamino-*m*-brom-benzal]-malonitril,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_3\text{Br.CH:C}(\text{CN})_2$ .

1. 5 g *p*-Dimethylamino-*m*-brom-benzaldehyd und 1.5 g Malonitril wurden, in 30 ccm Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen Piperidin kondensiert. Krystallbrei, aus Alkohol umkristallisiert: goldgelbe, zentimeterlange Nadeln. Schmp. 123—124°, löslich in organischen Lösungsmitteln.

3.215 mg Sbst.: 6.130 mg  $\text{CO}_2$ , 1.160 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 2.915 mg Sbst.: 0.332 ccm N (17°, 747 mm). — 0.092 g Sbst.: 0.0628 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ . Ber. C 52.17, H 3.05, N 15.23, Br 28.95. Gef. C 52.02, H 4.04, N 15.17, Br 29.05.

2. 5 g [*p*-Dimethylamino-benzal]-malonitril wurden, in 30 ccm Chloroform gelöst, tropfenweise unter Röhren und Kühlen mit 5 g Brom, in 10 ccm Chloroform gelöst, versetzt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein öliger Rückstand, der auf Zusatz von Soda-Lösung pulverig erstarrte. Aus Alkohol goldgelbe Nadeln, Schmp. 123—124°.

0.0907 g Sbst.: 0.0625 g AgBr. —  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ . Ber. Br 28.95. Gef. Br 29.32.

[*p*-Dimethylamino-*m*-nitro-benzal]-malonitril,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2).\text{CH:C}(\text{CN})_2$ .

1. 5 g *p*-Dimethylamino-*m*-nitro-benzaldehyd und 1.7 g Malonitril, in 30 ccm Alkohol gelöst, wurden mit einigen Tropfen Piperidin kondensiert. Orangegegelbe Nadelchen, Schmp. 147—148°. Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Äther.

5.085 mg Sbst.: 11.030 mg  $\text{CO}_2$ , 1.955 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 5.520 mg Sbst.: 1.122 ccm N (15.5°, 741 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ . Ber. C 59.48, H 4.16, N 23.14. Gef. C 59.17, H 4.30, N 23.24.

2. [*p*-Dimethylamino-benzal]-malonitril wurden in 30 ccm konz. Salzsäure gelöst und tropfenweise unter Kühlung mit einer ca. 10-proz.  $\text{KNO}_2$ -Lösung versetzt; der hierbei entstandene gelbe Niederschlag wurde mit Soda-Lösung geschüttelt und dann aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 147—148°.

4.205 mg Sbst.: 0.851 ccm N (19.0°, 753 mm). —  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ . Ber. N 23.14. Gef. N 23.44.

[*p*-Dimethylamino-*m*-brom-benzal]-acetophenon,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_3\text{Br.CH:CH.CO.C}_6\text{H}_5$ .

1. 5 g *p*-Dimethylamino-*m*-brom-benzaldehyd und 2.6 g Acetophenon, in 30 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 2 ccm 50-proz. Natronlauge kondensiert und dann in einer Kältemischung abgekühlt. Blaß grüngelbe Krystalle aus Alkohol. Schmp. 82°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff.

2.220 mg Sbst.: 5.006 mg  $\text{CO}_2$ , 1.045 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 6.800 mg Sbst.: 0.260 ccm N (19°, 756.5 mm). — 0.0890 g Sbst.: 0.0510 g AgBr.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ONBr}$ . Ber. C 61.81, H 4.89, N 4.24, Br 24.29. Gef. C 61.50, H 5.26, N 4.45, Br 24.39.

2. 5 g [*p*-Dimethylamino-benzal]-acetophenon, in 20 ccm Chloroform gelöst, wurden mit 3.5 g Brom, in 10 ccm Chloroform gelöst, unter Eiskühlung versetzt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein Öl, das zuerst mit Soda-Lösung digeriert und dann in Äther gelöst wurde. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb wiederum ein Öl zurück. Es wurde zur völligen Reinigung in Äther gelöst und durch Einleiten von HCl das salzaure Salz ausgefällt (weiße Krystalle aus Alkohol, Schmp. 145—146°)

Beim Digerieren des letzteren mit Soda-Lösung wurden dann aus Alkohol dieselben Krystalle erhalten, wie bei I. Schmp. 82°.

0.0608 g Sbst.: 0.0349 g AgBr. — C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ONBr. Ber. Br 24.29. Gef. Br 24.43.

$\alpha$ -[*p*-Dimethylamino-phenyl]- $\beta$ -brom- $\beta$ -acetyl-äthylen,  
( $\alpha$ -[*p*-Dimethylamino-benzal]- $\alpha$ -brom-aceton),  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CB<sub>r</sub>.CO.CH<sub>3</sub>.

5 g [*p*-Dimethylamino-benzal]-aceton, in 30 ccm Chloroform gelöst, wurden unter Kühlung mit Eiswasser mit 4.2 g Brom, in 10 ccm Chloroform gelöst, tropfenweise versetzt. Nach einiger Zeit schied sich ein weißer Niederschlag ab, der mit Soda-Lösung und Äther geschüttelt wurde. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein dicker Krystallbrei, aus dem durch Umkrystallisieren aus Ligroin hellgelbe Blättchen erhalten wurden, Schmp. 92°, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

0.0675 g Sbst.: 0.0471 g AgBr. — C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ONBr. Ber. Br 29.81. Gef. Br 29.70.

Phenyl-hydrazon des  $\alpha$ -[*p*-Dimethylamino-phenyl]- $\beta$ -brom- $\beta$ -acetyl-äthylens.

2 g des bromierten Produktes wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit etwas mehr als dem Doppelten der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt. Nach Zusatz einiger Tropfen Eisessig schieden sich bei längerem Stehen Krystalle ab, die abgesaugt und mit Soda-Lösung und lauwarmem Wasser gewaschen wurden. Durch Umkrystallisieren aus Pyridin wurden zartgrüne Nadelchen, Schmp. 127°, erhalten. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Petroläther und Ligroin.

3.140 mg Sbst.: 6.930 mg CO<sub>2</sub>, 1.625 mg H<sub>2</sub>O. — 2.920 mg Sbst.: 0.299 ccm N (21.5°, 764 mm). — 0.0250 g Sbst.: 0.0132 g AgBr.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>Br. Ber. C 60.32, H 5.6, N 11.74, Br 22.32. Gef. C 60.21, H 5.79, N 11.97, Br 22.47.

I-Phenyl-3-methyl-5-[*p*-dimethylamino-phenyl]-pyrazol,  
C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>.

2 g des vorstehend beschriebenen Hydrazons wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdampfen des Eisessigs hinterblieb ein Öl, das mit Soda-Lösung geschüttelt und dann in Äther aufgenommen wurde. Die nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende zähe Masse wurde mit Alkohol verrieben und das dabei entstehende Pulver aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Weiße Krystalle, Schmp. 148—150°. Dieselben gaben nach der Reduktion mit Natrium in alkohol. Lösung die Knorr'sche Pyrazolin-Reaktion.

3.250 mg Sbst.: 9.250 mg CO<sub>2</sub>, 2.2110 mg H<sub>2</sub>O. — 3.385 mg Sbst.: 0.439 ccm N (18°, 751.8 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 77.93, H 6.91, N 15.16. Gef. C 77.65, H 7.27, N 15.03.