

Über die p-Dimethylaminobenzalverbindungen von 4,6-Dinitro-1,3-dimethyl-5-tertiär- 2-acetyl-benzol (Moschus-Keton) und 1,3-dimethyl-5-tertiär-2-acetyl-benzol

Von Arno Müller

(Eingegangen am 17. Mai 1941)

Im Rahmen einer Arbeit über die Licht- und Alkali-beständigkeit der Nitroverbindungen „Moschus-Keton, Moschus-Ambrette, Moschus-Xylol und Moskène“, wurden dieselben u. a. einer Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (im folgenden kurz „Dm“ genannt) unterworfen.

Während diese Nitrokörper in saurer Lösung mit dem sogenannten „EM-Reagens“¹⁾ keine Reaktion zeigen, wird in alkalischer Lösung vom Moschus-Keton ein intensiv rotgelbes Kondensationsprodukt erhalten. Da die Reaktion sehr empfindlich ist (vgl. Versuchsteil), so eignet sie sich nicht nur zum qualitativen Nachweis des Moschus-Ketons, sondern auch zur quantitativen Bestimmung desselben²⁾, sofern keine anderen mit „Dm“ reagierende Bestandteile zugegen sind.

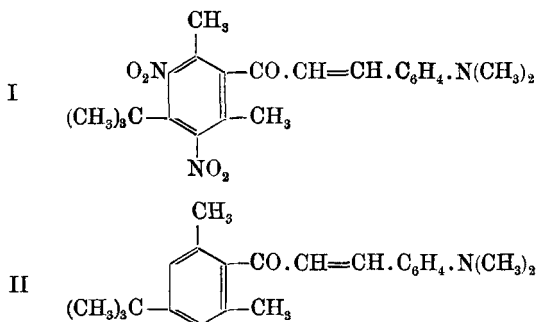
Dem aus Moschus-Keton und „Dm“ dargestellten Farbstoff kann die folgende Struktur I zuerteilt werden.

Das nicht nitrierte Ausgangsprodukt, das ebenfalls mit „Dm“ unter gleichen Bedingungen reagiert und dessen Kondensationsprodukt der Formel II entspricht, bildet sich merklich langsamer. Es besitzt eine mehr leuchtend grüngelbe Farbe

¹⁾ A. Müller, J. prakt. Chem. [2] 151, 233 (1938); 153, 77 (1939); 156, 179 (1940).

²⁾ Hierfür eignet sich entweder die colorimetrische Methode oder auch unter Berücksichtigung der Schwerlöslichkeit der Verbindung in Petroläther die gravimetrische Bestimmung.

und zeigt im Vergleich zur nitrierten Verbindung unter filtriertem Quarzlicht eine noch stärker leuchtend grüne Fluoreszenz.

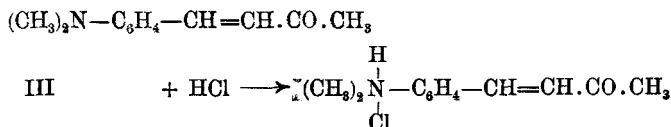


Es ist hierbei bemerkenswert, daß die fluoreszenzauslöschende Wirkung der NO_2 -Gruppe nicht überwiegt, was auf große Elektronenbeweglichkeit in den Molekülen schließen läßt.

Diese beiden Farbstoffe gehören in die Klasse der von Rupe¹⁾, Pfeiffer und deren Mitarbeiter²⁾ dargestellten und studierten interessanten Dimethylaminobenzalketone.

Als solche sind sie wie diese selbst, Farbstoffe, bilden aber mit Mineralsäuren farblose Salze, im Gegensatz zu den stark farbigen Salzen der basischen Farbstoffe der Triphenylmethan-, Auramin-, Safranin-, Oxazinreihe usw.

Die Umwandlung der farbigen freien Farbstoffbase in die farblosen Salze wurde seinerzeit durch Übergang des dreiwertigen Stickstoffs der auxochromen Dimethylaminogruppe in fünfwertigen Stickstoff erklärt, z. B.



Der von Rupe¹⁾ gegebene Hinweis, daß eine ganz besondere Kombination einer auxochromen und einer chromo-

¹⁾ H. Rupe u. Mitarb., *Helv. chim. Acta* **14**, 1340, 1355 (1931); **15**, 1321 (1932); **18**, 1395 (1935). Über das spektroskopische Verhalten dieser Verbindungen vgl. F. R. Stock, *Diss.*, Basel 1936.

²⁾ P. Pfeiffer u. Mitarb., *Liebigs Ann. Chem.* **441**, 228, 265 (1925); *J. prakt. Chem.* [2] **143**, 56 (1935).

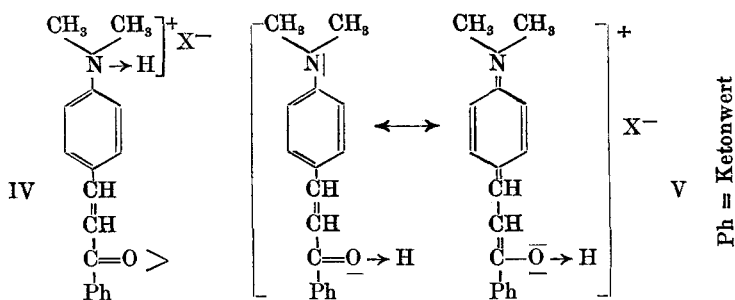
phoren Gruppe notwendig sei, um aus den farbigen Farbbasen farblose Salze zu liefern, findet durch die Rolle der elektromeren Einflüsse eine bessere Erklärung.

So übt die $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe einen großen E-Effekt¹⁾ auf das Molekül aus und da der N ein einsames Elektronenpaar besitzt, so schiebt er dieses in das mesomere System hinein (vgl. Formel IV und V).

Die Addition des Protons erfolgt also nicht, wie beispielsweise an dem von Pfeiffer und Kleu²⁾ dargestellten Dimethylaminobenzalacetophenon am Carbonyl-Sauerstoff, sondern am N der Dimethylaminogruppe.

Hieraus folgt, daß die Elektronenpaare im ersteren in den von mir untersuchten Verbindungen für die „halochrome“ Salzbildung nicht zur Verfügung stehen, sondern von dem stark als Elektronen-Akzeptor in Erscheinung tretenden nitrierten Benzolrest beeinflußt werden. — In der Tat werden ja auch vom Moschus-Keton mit starken Mineralsäuren keine farbigen Salze erhalten.

In der nicht nitrierten Verbindung ist die starke Akzeptorwirkung des Ketonrestes bedeutend abgeschwächt. — Werden beide Produkte in Eisessig gelöst und Mineralsäure hinzugegeben, so wird nicht wie bei dem nitrierten Körper die Lösung farblos, sondern deutlich hell rotorange. Aus der Intensität der Färbung ergibt sich allerdings, daß die Bildung der Salze (IV) von der Konstitution



¹⁾ Vgl. B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938.

²⁾ P. Pfeiffer u. H. Kleu, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1058, 1704 (1933).

weitaus überwiegt. Ob die Salze (V) im letzteren Falle „halochromer“ Natur sind, kann zur Zeit nur vermutet werden¹⁾.

Schließlich möge erwähnt werden, daß Michlers Keton und p-Nitrosodimethylanilin sich für die Kondensation mit Moschus-Keton nicht eignen.

Experimentelles

p-Dimethylaminobenzal-4,6-Dinitro-1,3-dimethyl-5-tertiär-acetophenon (p-Dimethylaminobenzal-Moschus-Keton)

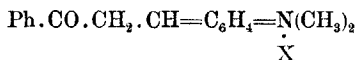
2 g Moschus-Keton und 1,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd wurden in 30 ccm Äthylalkohol warm gelöst und 10 ccm einer 4%igen alkoholischen C_2H_5ONa -Lösung zugegeben. Unter intensiver Gelbfärbung des Gemisches schied sich beim Erkalten der größte Teil des Reaktionsproduktes aus. Nach 24 Stunden wurde dasselbe abgesaugt, mit kaltem Äthylalkohol gewaschen und mit etwa 40 ccm Alkohol aufgeköcht. 12 Stunden später wurden die Krystalle vom Lösungsmittel getrennt, mit kaltem Alkohol abermals gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute etwa 2,5 g (Schmp. 203 bis 205°). Aus reichlichen Mengen Äthylalkohol noch zweimal umkrystallisiert, wurde die Verbindung in intensiv rötlich-gelben Blättchen vom Schmp. 204,5—205,5° (korr.) erhalten. Die Krystalle waren praktisch geruch- und geschmacklos.

Das Produkt löste sich merklich in kaltem Äthyläther, Methyl- und Äthylalkohol; leicht in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Pyridin. Dagegen nahm Petroläther nur wenig davon auf. In Wasser war der Körper unlöslich; auch auf Zusatz von Schwefelsäure wurde keine Auflösung erzielt. In letzterer wird das Produkt momentan entfärbt und das weiße Sulfat beginnt sich auszuscheiden. Die Mischung in Wasser gegossen, läßt den ursprünglich gelben Farbstoff wiederkehren. Beim Kochen mit konz. Salzsäure wird ein völlig weißes, unlösliches Chlorhydrat erhalten. Das Verhalten in Eisessig wurde bereits eingangs erwähnt.

0,2156 g Subst.: 0,5115 g CO_2 , 0,1224 g H_2O .

$C_{23}H_{27}N_3O_5$ (425,2)	Ber. C 64,91	H 6,40
	Gef. „ 64,71	„ 6,35

¹⁾ Wahrscheinlicher ist in diesem Fall die Bildung von



X

Empfindlichkeit der Reaktion. 0,001 g Moschus-Keton in 10 ccm Äthylalkohol gelöst, gaben mit 0,1 g „Dm“ und 1 ccm einer alkoholischen 4%^o-igen C_2H_5ONa -Lösung nach 1 Stunde noch eine deutlich wahrnehmbare gelbgrüne Färbung, die sich nach weiteren 24 Stunden beträchtlich vertieftete.

Verhalten unter der Quecksilber-Quarzlampe.
a) Ohne Filter. Das Produkt wurde etwa 4 Stunden dem vollen Quarzlicht ausgesetzt (Entfernung der Strahlungsquelle etwa 35 cm, Temperatur 45°). Während Moschus-Keton nach dieser Zeit bereits eine deutliche Bräunung aufwies, konnte am ersteren keine Veränderung wahrgenommen werden. Auch die alkoholische Lösung desselben wurde nicht verändert.
b) Mit Filter. Die Krystalle zeigten an der Oberfläche eine deutlich grüne Fluorescenz, die besonders in alkoholischer Lösung, noch kräftiger in Eisessig in Erscheinung trat. Auf Zusatz von HCl verschwand dieselbe vollkommen.

p-Dimethylaminobenzal-1,3-Dimethyl-5-tertiär-acetophenon

4 g 1,3-Dimethyl-5-tertiär-acetophenon wurden mit 3 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 60 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 20 ccm einer alkoholischen 4%^o-igen C_2H_5ONa -Lösung versetzt. Da die Gelbfärbung des Gemisches nur allmählich zunahm und die Reaktion offenbar langsamer verlief, wurde 2 Tage das Reaktionsgemisch sich selbst überlassen. Danach hatte sich ein mehr voluminöser krystallinischer Bodensatz gebildet. Das Ganze wurde auf dem Wasserbade bis auf 30 ccm eingengt. Nach 24 Stunden wurde alsdann die intensiv rötlichgelbe Masse mit 20 ccm Äthylalkohol verrieben und nach weiteren 12 Stunden abgetrennt, mit etwa 30 ccm kaltem Äthylalkohol gewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Ausbeute etwa 6,5 g. Zwecks Reinigung und Abtrennung von gebildetem Na_2CO_3 wurde noch mehrere Male aus Alkohol umgelöst.

Nach dem langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung wurde die leuchtend gelbgrüne Verbindung in schön ausgebildeten hexagonalen Krystallen erhalten, die weder einen Geruch noch Geschmack besaßen. Der Körper schmolz glatt bei 126,5° (korr.).

In Methyl- und Äthylalkohol war der Körper bedeutend leichter löslich als die nitrierte Verbindung. Sehr leicht war er löslich in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Pyridin und Nitrobenzol. Wurden die alkoholischen und Eisessiglösungen mit Mineralsäure versetzt, so schlug die gelbgrüne Farbe in Hell-rotorange um.

0,2345 g Subst.: 0,7061 g CO₂, 0,1820 g H₂O.

C ₂₃ H ₂₉ NO (335,2)	Ber. C 82,41	H 8,72
	Gef. „ 82,12	„ 8,68

Verhalten unter der Quarzlampe. a) Ohne Filter. Nach mehrstündiger Bestrahlung wurde keine Veränderung wahrgenommen. b) Mit Filter. Sowohl die Krystalle, wie auch die Lösung fluorescierten mit stark gelbgrüner Farbe. Auf Zusatz von Mineralsäure völlige Auslöschung derselben.

Anhang

Notiz über den Ersatz von p-Dimethylaminobenzaldehyd in der EM-Reaktion durch Michlers-Keton oder p-Nitrosodimethylanilin

Es war zu prüfen, ob Michlers-Keton bzw. p-Nitrosodimethylanilin vor dem p-Dimethylaminobenzaldehyd in der von mir aufgefundenen Reaktion¹⁾ zum Nachweis von Terpenchromogenen besondere Vorteile bieten.

Als Terpenchromogen wurde das auf das „EM-Reagens“ empfindlich ansprechende β -Jonon gewählt.

Versuche mit Michlers-Keton

Lösungen

- | | |
|---|--|
| 1. Michlers-Keton, 5% -ig in Eisessig | 4. 5 ccm Eisessig + 0,5 ccm (1) + 1 ccm (2) |
| 2. H ₃ PO ₄ (D 1,85), 10% -ig in Eisessig | 5. 0,3 g β -Jonon + 5 ccm Eisessig + 0,5 ccm (1) |
| 3. 0,3 g β -Jonon in 5 ccm Eisessig + 0,5 ccm (1) + 1 ccm (2) | 6. 5 ccm Eisessig + 0,5 ccm (1) |

Beobachtete Färbungen

- | | |
|------------------------------------|--|
| 1. War stark gelb, mit rötl. Stich | 5. Hellgelb, später vertieft gelb, mit schwach rötl. Stich |
| 2. Farblos | 6. Hellgelb, später ähnlich (5) |
| 3. Schwach rötlich | |
| 4. Wie (3) | |

Geraniumöl, unter gleichen Bedingungen wie bei der EM-Reaktion geprüft, ergab keine nennenswerte Farbreaktion.

¹⁾ Vgl. A. Müller, J. prakt. Chem. [2] 151, 233 (1938).

Versuche mit p-Nitrosodimethylanilin

Diese an sich schon stark farbige Substanz löst sich in Eisessig mit schmutzig gelbgrüner Farbe. Wird eine solche Lösung mit β -Jonon und H_3PO_4 versetzt, so verfärbt sich das Gemisch nur sehr langsam rötlich. Ohne β -Jonon wird eine mehr gelbe Färbung erhalten.

Zusammenfassung. Die Versuche ergaben, daß weder Michlers-Keton noch p-Nitrosodimethylanilin als Ersatz von p-Dimethylaminobenzaldehyd für den gedachten Zweck in Frage kommen.

Wissenschaftliches Laboratorium der Usines de l'Allondon, S. A., La Plaine-Genf (Schweiz).