

völlig abdestilliert. Der sirupöse rötliche Rückstand war nicht zur Kristallisation zu bringen, er wurde nochmals mit Wasser aufgenommen, in dem er sich erst nach Zugabe einer Ätherschicht, die eine Verunreinigung aufnahm, völlig löste. Die rötliche, klare, wäßrige Lösung wurde durch Ausschütteln mit weiterem Äther fast völlig entfärbt, durch Kohle filtriert und i. Vak. eingedampft. Es hinterblieb ein hellgelber oder rötlicher, leicht wasserlöslicher Sirup, der nur schwierig zur Kristallisation zu bringen war, aber auch in nichtkristalliner Form zur Herstellung von Derivaten und zur Weiterverarbeitung, z. B. zu einer aminierenden Hydrierung, zu verwenden war. Zur Gewinnung von Impfkristallen wurde ein Teil des Sirups mit wenig Äther extrahiert und der Äther abgedampft. Es hinterblieb ein fast farbloser Sirup, der aus siedendem Benzin in schönen Nadeln kristallisierte. Mit diesen Nadeln angeimpft, erstarrte die gesamte übrige Masse kristallin. Der gleiche Effekt wurde mit dem bei den Hydraminspaltungen erhaltenen Neutralkörper erzielt. Ausb. 70% d. Th.; Schmp. 87°. Die Verbindung war leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Sie wurde als Oxim analysiert.

Oxim des 4-Acetonyl-antipyrins: Eine möglichst konzentrierte wäßr. Lösung des Acetonylantipyrins wurde mit einer konz. Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid versetzt und dazu die äquiv. Menge 30-proz. Natronlauge langsam unter Köhlen und Rühren zugegeben. Unter Wärmeentwicklung fiel ein helles Öl aus, das beim Reiben kristallin erstarrte. Ausb. quantitativ. Das Rohprodukt kristallisierte aus Benzol in breiten farblosen Nadeln, die 1 Mol. Kristallwasser enthielten.

$C_{14}H_{17}O_2N_3 \cdot 1 H_2O$  (277.3) Ber. C 60.62 H 6.87 N 15.15 Gef. C 61.16 H 7.01 N 14.95

Semicarbazon des 4-Acetonyl-antipyrins: Wie bei der Oximdarstellung wurde eine möglichst konzentrierte wäßr. Lösung des Acetonylantipyrins oder des sirupösen Produkts hergestellt. Dazu wurde eine konz. Lösung von Semicarbazid-hydrochlorid und ein Überschuß an Kaliumacetat gegeben. Die Kristallisation setzte sofort ein. Schmp. 205–207° (Zers.).

## 167. Siegfried Hünig und Jasper Utermann<sup>1)</sup>: Farbreaktionen auf ungesättigte Carbonylverbindungen III<sup>2)</sup>

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg]

(Eingegangen am 6. April 1955)

Azobenzol-hydrazinsulfonsäure-(4) und *p*-Amino-dimethylanilin werden mit einigen Terpenoidaldehyden und -ketonen umgesetzt und die Spektren der entstehenden Farbstofflösungen diskutiert. Die beiden Reagenzien eignen sich sowohl zur Identifizierung als auch zur photometrischen Bestimmung von ungesättigten Carbonylverbindungen.

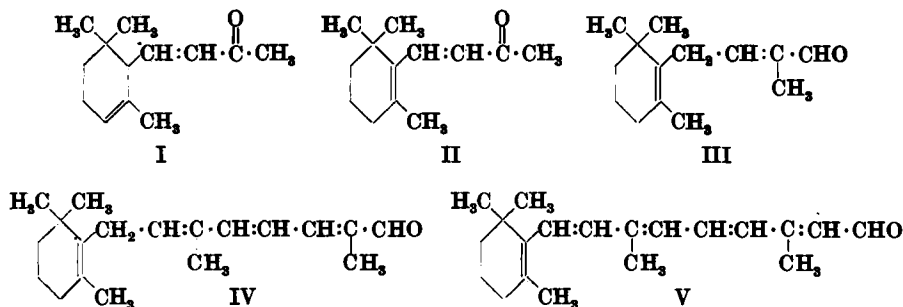
In den bisherigen Mitteilungen haben wir die Farbreaktionen der Azobenzol-hydrazinsulfonsäure-(4)<sup>3)</sup> (AHS) sowie des *p*-Amino-dimethylanilin-hydrochlorids<sup>2)</sup> (ADA) mit ungesättigten Carbonylverbindungen beschrieben. Ein Vorteil dieser Reaktionen besteht darin, daß sich die Zahl der zur Carbonylgruppe konjugierten Doppelbindungen an der auftretenden Farbe zu erkennen gibt, so daß sich vinyloge Glieder teils visuell, teils durch ihre Spektren unterscheiden lassen. Dieses Verhalten, welches bisher nur an Furylpolyenen und

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. Marburg 1954.

<sup>2)</sup> II. Mitt.: S. Hünig, J. Utermann u. G. Erlemann, Chem. Ber. 88, 708 1955]. <sup>3)</sup> Chem. Ber. 88, 423 [1955].

-polyenonen quantitativ untersucht wurde<sup>2,3</sup>), haben wir nun auch an Terpenoidverbindungen, die bei Carotinoidsynthesen eine Rolle spielen, bestätigt gefunden.

Im einzelnen beziehen sich die Messungen auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ionon (I und II), den sogenannten  $\beta$ -C<sub>14</sub>- und  $\beta$ -C<sub>19</sub>-Aldehyd (III und IV)<sup>4,5</sup> sowie den Vitamin-A-aldehyd<sup>6</sup>) (V).



Die isomeren Ketone I und II unterscheiden sich nur um eine konjugierte Doppelbindung, während bei den Aldehyden III bis V jeweils zwei konjugierte Doppelbindungen neu hinzukommen. Infolgedessen lassen sich die letzteren Gruppen, wie Tafel 1 zeigt, ganz bequem durch ihre Farbreaktionen unterscheiden. Aber auch die isomeren Ionone geben sowohl mit AHS wie mit ADA

Tafel 1. Qualitative Farbreaktionen der Verbindungen I bis V

Ver- bindung	Doppel- bindungen	Farbreaktionen mit	
		AHS	ADA
I	1 konj. 1 isol.	permanganatfarbig	gelb
II	2 konj.	violett-blau	orange
III	1 konj. 1 isol.	permanganatfarbig	orange
IV	3 konj. 1 isol.	blau	rot
V	5 konj.	schmutziggrün	violett

Lösungen von deutlich unterschiedlicher Farbe. Da sich violette bis grüne Farbtöne am besten unterscheiden lassen, ist AHS für Carbonylverbindungen mit 0 bis 3 konjugierten, ADA für solche mit 3 bis 6 konjugierten Doppelbindungen vorzuziehen. Die Farbreaktion von AHS mit VitaminA-aldehyd ist außerdem nicht quantitativ auszuwerten, da sich in dem stark sauren Reaktionsmilieu das Absorptionsspektrum des Farbstoffes rasch verändert.

<sup>4</sup>) I. M. Heilbron, A. W. Johnson, E. R. H. Jones u. A. Spinks, J. chem. Soc. [London] 1942, 730; J. Cymerman, I. Heilbron, E. R. H. Jones u. R. N. Lacey, J. chem. Soc. [London] 1946, 502.

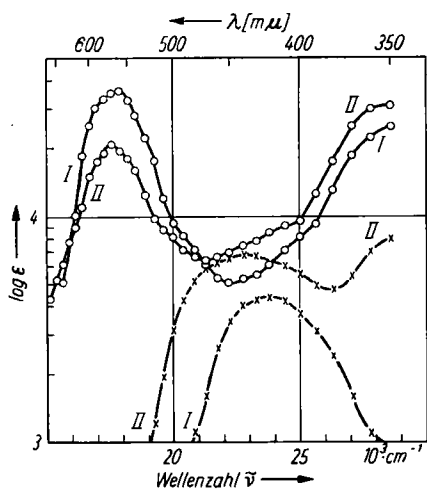
<sup>5</sup>) H. H. Inhoffen u. F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. 580, 6 [1953]; 575, 106 [1952]. <sup>6</sup>) A. van Dorp u. F. Arens, Nature [London] 160, 189 [1947].

Die quantitative Auswertung der Farbreaktion geschah unter den früher schon beschriebenen Bedingungen<sup>2,3</sup>). Die Farbstoffe erreichen längstens nach 60 Min. ihre maximale Extinktion, die sich während 1 bis 3 Stdn. nicht mehr ändert. Eine Ausnahme bildet lediglich  $\alpha$ -Ionon, welches mit AHS erst nach  $3\frac{1}{2}$  Stdn. völlig reagiert hat. Das gleiche Verhalten wurde bereits beim Furyl-methyl-keton beobachtet<sup>3</sup>).

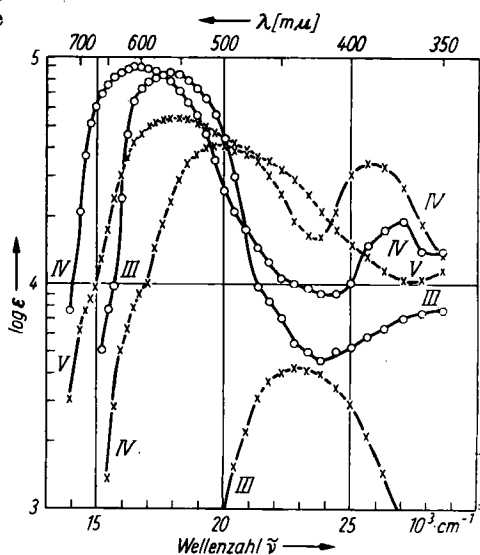
Auf Grund unserer früheren Messungen<sup>2,3</sup>) ist zu erwarten, daß die Farbstoffe des  $\beta$ -Ionons (2 konj. Doppelbind.) sowohl langwelliger absorbieren als auch eine höhere Extinktion zeigen. Für die Absorptionsmaxima werden diese Erwartungen, wie aus Abbild. 1 zu ersehen ist, erfüllt, dagegen liegt die Extinktion des  $\beta$ -Ionon-AHS-Farbstoffes ( $\log \epsilon = 4.22$ ) etwas niedriger als die des  $\alpha$ -Ionon-AHS-Farbstoffes ( $\log \epsilon = 4.36$ ). Ein anomales Verhalten von  $\beta$ -Ionon-Derivaten ist mehrfach beobachtet worden. So absorbiert z.B. das Semicarbazon regelwidrig kurzwelliger (282 m $\mu$ ) als das freie Keton (296 m $\mu$ )<sup>7</sup>).

Die Spektren der Aldehyde III bis V zeigen, wie Abbild. 2 erkennen läßt, die zu erwartende Lage. Genau wie bei den Furyl-polyenal<sup>2,3</sup>) erzeugt der Übergang von einer zu drei Doppelbindungen (III  $\rightarrow$  IV) nur bei den ADA-Farbstoffen eine Extinktionszunahme von einer Zehnerpotenz.

Abbild. 2. Absorptionsspektren der Farbstoffe aus  $\beta$ -C<sub>14</sub>-Aldehyd (III),  $\beta$ -C<sub>19</sub>-Aldehyd (IV) und Vitamin A-aldehyd (V) mit AHS o-o-o bzw. ADA x-x-x



Abbild. 1. Absorptionsspektren der Farbstoffe aus  $\alpha$ -(I) und  $\beta$ -Ionon(II) mit AHS o-o-o bzw. ADA x-x-x



<sup>7</sup>) E. Braude, E. Jones, H. Koch, R. Richardson, F. Sondheimer u. J. Toogood, J. chem. Soc. [London] 1949, 1890.

In Tafel 2 sind die Absorptionsmaxima der Verbindungen I bis V und verschiedener Derivate zusammengestellt.

Tafel 2. Absorptionsmaxima ( $m\mu$ ) der Verbindungen I bis V und ihrer Derivate

Formel	Freie*) Verbindung	$\Delta$	Semi-**) carbazone	$\Delta$	Dinitro-**) phenyl- hydrazone	$\Delta$	Farbreaktion mit			
							ADA	$\Delta$	AHS	$\Delta$
I	228 <sup>11)</sup>	68	263 <sup>11)</sup>	19	377 <sup>10)</sup>	10	420	20	560	10
II	296 <sup>7)</sup>		282 <sup>7)</sup>		387 <sup>9)</sup>		440		570	
III	232 <sup>4)</sup>	96	265 <sup>8)</sup>	120	385 <sup>8)</sup>		440	62	560	47
IV	328 <sup>12)</sup>						502		607	
V	376 <sup>13)</sup>	48	385 <sup>13)</sup> ***)				557	55		

\*) I bis IV in Alkohol, V in Cyclohexan. \*\*) in Methanol. \*\*\*) in Chloroform.

Die bathochrome Verschiebung vinylenhomologer Carbonylverbindungen verkleinert sich bei ihren Derivaten erheblich. Dieser Effekt hängt stark von der Natur des Reagens ab. Er ist jedoch unabhängig davon, ob das Carbonylderivat als Ganzes viel langwelliger absorbiert als die freie Verbindung.

So findet sich die noch relativ große vinyloge Differenz der Semicarbazone bei der Farbreaktion mit ADA wieder, obwohl deren Absorptionsgebiet gegenüber den Semicarbazonen um ca. 170  $m\mu$  langwelliger liegt. Andererseits erscheint die kleine vinyloge Differenz der Dinitrophenylhydrazone auch bei den AHS-Farbstoffen; ihr Absorptionsgebiet liegt jedoch um ca. 180  $m\mu$  langwelliger.

Die vorliegenden Beispiele der Terpenoidaldehyde und -ketone zeigen also, daß sich die starke bathochrome Wirkung der Farbreaagenzien AHS und ADA ausnutzen läßt, ohne dafür kleinere vinyloge Differenzen als bei anderen Carbonylderivaten eintauschen zu müssen.

Hrn. Doz. Dr. F. Bohlmann danken wir herzlich für die Überlassung der wertvollen Carbonylverbindungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft verdanken wir die Bereitstellung eines Spektrophotometers.

### Beschreibung der Versuche

Reagenzien und Meßmethode waren die gleichen wie in der I. und II. Mitteil. beschrieben<sup>2,3)</sup>.

Genau  $5 \cdot 10^{-5}$  Mol der Verbindungen I bis V (bis auf V schmelzpunktsrein) wurden mit 200 mg Dibenzylsulfid mit reinem Methanol zu 50 ccm gelöst. 5 ccm dieser Stammlösung wurden mit Methanol auf 50 ccm aufgefüllt, diese Lösungen mit den Reagenslösungen 1:1 gemischt und bei Raumtemp. im Absorptionsmaximum (Zeiß-Opton-UV-Spektrophotometer) die Bildungsgeschwindigkeit verfolgt. Im Zeitraum konstanter Extinktion wurde das Absorptionsspektrum von 350 bis 800  $m\mu$  durchgemessen.

<sup>8)</sup> H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. **561**, 26 [1948]. <sup>9)</sup> F. Bohlmann, Chem. Ber. **84**, 490 [1951].

<sup>10)</sup> E. A. Braude u. E. R. H. Jones, J. chem. Soc. [London] **1945**, 498.

<sup>11)</sup> A. Burawoy, J. chem. Soc. [London] **1941**, 20.

<sup>12)</sup> H. H. Inhoffen u. G. Leibner, Liebigs Ann. Chem. **575**, 105 [1952].

<sup>13)</sup> N. L. Wendler, C. Rosenblum u. M. Tishler, J. Amer. chem. Soc. **72**, 234 [1950].