

4. Zwischen dem Alter der Kulturen, der Atmung der Bakterien und der Peptidase-Aktivität besteht eine enge Abhängigkeit. Der Peptid-Abbau steigt mit zunehmender Intensität der Bakterien-Atmung.

5. In der Kulturflüssigkeit von Smegmabazillen lässt sich eine geringe Aktivität gegenüber Glycyl-L-leucin nachweisen.

Die Durchführung der Arbeit wurde durch die Unterstützung der *J. R. Geigy AG.*, Basel, ermöglicht. Wir sind der Firma zu grossem Dank verpflichtet. Wir danken Fr. *H. Wydler* und Fr. *I. Muhr* für die wertvolle Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

Pathologisch-anatomische Anstalt der Universität, Basel.

254. Etudes sur les matières végétales volatiles, LXXI¹⁾.

Absorption spectrale des dinitro-2,4-phénylhydrazones des citrals et des ionones

par Yves-René Naves et Pierre Ardizio.

(28 IX 48)

*Allen*²⁾ a décrit deux dinitro-2,4-phénylhydrazones de citral (I), F. 108—110° et (II), F. 96°, qu'on a rapportées respectivement aux citrals stéréoisomères a et b. *M. et G. Igolen*³⁾ ont décrit à leur tour deux produits, F. 107—108° et F. 95—96°, tandis que *Strain*⁴⁾ rapporte 115° et 99° et *Shriner et Fuson*⁵⁾ 116°.

Nous avons constaté que le dérivé attribué au citral a ne se liquéfie qu'incomplètement entre 107° et 110°; il se solidifie ensuite très rapidement, la température étant élevée progressivement, et ne fond intégralement qu'entre 125° et 125,5°. La polymorphie de dinitro-2,4-phénylhydrazones a été plusieurs fois mentionnée⁶⁾.

La dinitro-2,4-phénylhydrazone d' α -ionone F. 151—151,5° et celle de β -ionone à 129—129,5°⁷⁾.

Des spectres de dinitro-2,4-phénylhydrazones ont été étudiés par *Marvel et Inskeep*⁸⁾ et par *Roberts et Green*⁹⁾. Les dérivés d'aldéhydes

¹⁾ LXXème communication: *Helv.* **31**, 248 (1948).

²⁾ Am. Soc. **52**, 2958 (1930).

³⁾ Parfums de France, **1938**, 115.

⁴⁾ Am. Soc. **57**, 760 (1935).

⁵⁾ The systematic identification of organic compounds, 3ème éd., 229, New-York, 1948.

⁶⁾ Voyez *Helv.* **31**, 1873, note 1 (1948).

⁷⁾ α -Ionone: *Naves et Perrottet*, *Helv.* **24**, 19 (1941); β -ionone: *Strain*, Am. Soc. **57**, 760 (1935).

⁸⁾ Am. Soc. **65**, 1710 (1943).

⁹⁾ Am. Soc. **68**, 214 (1946).

et de cétones α -éthéniques sont caractérisés par un maximum situé entre 377 et 379 m μ ($\epsilon = 26\,600$ à 29200) tandis que la dinitro-2,4-phénylhydrazine développe un maximum à 352 m μ ($\epsilon = 14\,460$), en solution alcoolique¹⁾.

Quoique l'on ait constaté des différences nettes dans les absorptions de couples de stéréoisomères éthéniques, sans que l'on puisse d'ailleurs valablement lier les déplacements d'absorption à la modification de la structure²⁾, les solutions alcooliques des semicarbazones des citrals font exception³⁾ et l'on pouvait prévoir que les absorptions des dinitro-2,4-phénylhydrazones correspondantes seraient très proches l'une de l'autre. C'est ce que nous avons effectivement constaté:

	semicarbazones ³⁾	dinitro-2,4-phénylhydrazones
citrал a . . .	272 m μ ($\epsilon = 31\,350$)	382,5 m μ ($\epsilon = 30\,350$)
citrал b . . .	272 m μ ($\epsilon = 31\,300$)	383 m μ ($\epsilon = 30\,200$)

La comparaison des absorptions des semicarbazones de l' α -ionone et de la β -ionone montre un déplacement de la bande K de 20 m μ vers le visible, le maximum étant abaissé de 30200 à 21700;

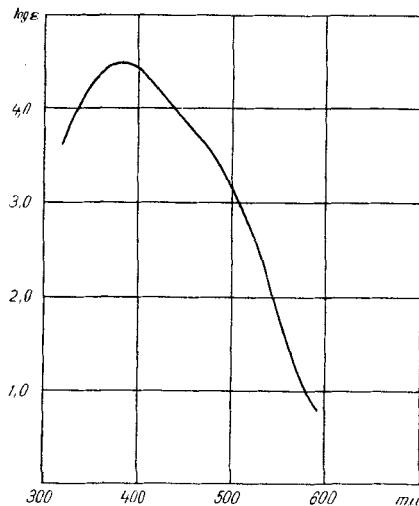


Fig. 1.

Dinitro-2,4-phénylhydrazones
des citrals.

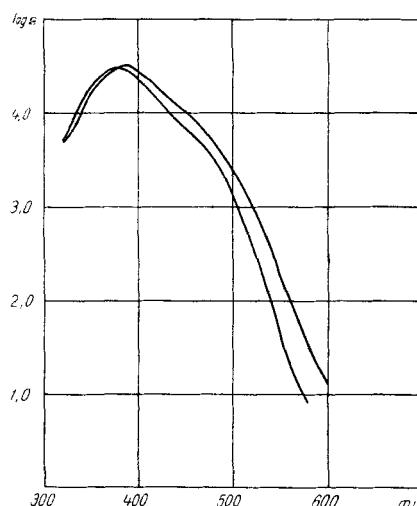


Fig. 2.

Dinitro-2,4-phénylhydrazones
des ionones α et β .

¹⁾ McBeth et Price, Soc. 1935, 1565.

²⁾ Errera et V. Henri, C. r. 180, 2049 (1925); 181, 548 (1925); cf. Lé pingle, Bl. [4] 39, 762 (1926); Bruylants et Castille, Bl. Acad. Roy. Belg., Sc. 13, 767 (1929); Castille, ibid. 16, 811 (1930); Ramart-Lucas et Hoch, Ann. chim. [9] 13, 385 (1930); Ramart-Lucas, Traité de chimie organique par Grignard, 2, 82, Paris (1936); Bl. [5] 9, 863 (1942).

³⁾ Burawoy, Soc. 1941, 20.

celle des absorptions des phényl-4-semicarbazones correspondantes montre un déplacement de $13,5 \text{ m}\mu$ et un abaissement de ϵ de 8500¹⁾.

Les dinitro-2,4-phénylhydrazones sont moins différencierées :

α -ionone max. $376 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 29\,300$)

β -ionone max. $385 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 29\,800$)

L'allure générale des courbes montre qu'il s'agit d'un léger glissement de bande. L'adjonction du groupement dinitro-phényl-hydrazino atténue donc l'effet chromophorique du reste de la molécule, fait déjà mis en évidence par *Roberts et Green*²⁾ par la comparaison des spectres des dinitro-2,4-phénylhydrazones d'autres cétones α -éthéniques.

Partie expérimentale.

La micro-analyse a été effectuée par Mlle *D. Hohl*.

Dinitro-2,4-phénylhydrazones des citrals. 3 gr. de dinitro-2,4-phényl-hydrazine; 2 gr. de citrals et 100 cm^3 d'alcool ont été chauffés au reflux durant 30 minutes. Après refroidissement, 3 cm^3 d'acide acétique ont été ajoutés et le mélange a été porté à l'ébullition jusqu'à dissolution du dépôt solide. Le mélange des dinitro-2,4-phénylhydrazones a été cristallisé dans l'alcool; le dérivé à haut point de fusion a été recristallisé dans l'éther de pétrole E. $60-80^\circ$; il a été analysé :

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$ (332,352) Calculé C 57,82 H 6,07 N 16,86%
Trouvé „, 57,92 „, 6,21 „, 16,87%

Dinitro-2,4-phénylhydrazones des ionones. 1 gr. de semicarbazone de l'ionone; 0,8 gr. de dinitro-2,4-phénylhydrazine; 15 cm^3 d'alcool et 0,20 gr. CIH en solution aqueuse concentrée ont été portés jusqu'à 35° et malaxés durant le refroidissement. La dinitro-2,4-phénylhydrazone essorée a été lavée à l'eau et recristallisée dans l'alcool.

Absorption spectrale. Elle a été mesurée sur des solutions dans l'alcool à 95° , à l'aide d'un spectrophotomètre de *Beckman*, modèle DU, d'une lampe à filament de tungstène et, entre 320 et $400 \text{ m}\mu$, d'un filtre Corex rouge violet, référence A n° 9863 de la Maison *Corning*.

RÉSUMÉ.

Les spectres d'absorption de solutions alcooliques des dinitro-2,4-phénylhydrazones des citrals a et b ne montrent pas de différence sensible entre 320 et $600 \text{ m}\mu$. Les différences entre les spectres d'absorption des dinitro-2,4-phénylhydrazones des ionones α et β dans la même région sont beaucoup moins marquées que celles entre les spectres des semicarbazones ou des phényl-4-semicarbazones correspondantes.

Laboratoires de Recherches de *L. Givaudan & Cie, S.A.*,
Vernier-Genève.

¹⁾ *Evans et Gillam*, Soc. **1945**, 435; *Naves et Ardizio*, Helv. **31**, 1427 (1948).

²⁾ Am. Soc. **68**, 214 (1946).