

Ungelöstes und säuert die Filtrate auf pH 3–4 an. So erhält man 4–5 g einer Fällung die 60–70% 9-Oxy-pteroyl-glutaminsäure enthält.

Der unlösliche Rückstand der Kalkwasserextraktion wird mit Salzsäure bei pH 3 in die freie Säure übergeführt, wobei man 7–9 g erhält, in denen noch 12–15% 9-Oxy-pteroyl-glutaminsäure enthalten sind.

Wenn man 7 g dieses 12–15% 9-Oxy-pteroyl-glutaminsäure enthaltenden Materials aufs neue mit je 2 l Kalkwasser je 30 Min. bei 60° rührt, so lassen sich aus dem Filtrat noch einmal 500–700 mg 60-proz. 9-Oxy-pteroyl-glutaminsäure isolieren.

Durch Wiederholung des angeführten Verfahrens lassen sich aus 6 g eines nunmehr 60–70-proz. Rohproduktes durch dreimaliges Behandeln mit je 2 l Kalkwasser 2,5 g eines in der Regel 90–100-proz. Materials isolieren. Aus dem Kalkrückstand gewinnt man noch 2,5 g 23-proz. 9-Oxy-pteroyl-glutaminsäure. Es werden so verhältnismäßig leicht mehr als 50% der im Rohpräparat enthaltenen 9-Oxy-pteroyl-glutaminsäure als Reinsubstanz gefaßt. Die Verbindung ist gelb, aus Wasser bei pH 4 umkristallisierbar. Sie zeigt keinen Schmelzpunkt. Zur Analyse wurde der Dimethylester der 9-Oxy-pteroyl-glutaminsäure entsprechend den Angaben bei der Bildung des Pteroyl-glutaminsäureesters³⁾ dargestellt.

$C_{21}H_{22}N_7O_7$ (497.5) Ber. C 53.11 H 4.64 N 19.71 Gef. C 52.62 H 5.12 N 19.93

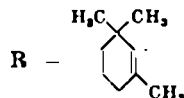
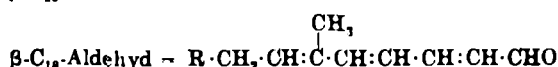
73. Ferdinand Bohlmann: Konstitution und Lichtabsorption, I. Mitteil.: Carbonyl-Derivate*)

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig] (Eingegangen am 29. Januar 1951)

Es wurden die Absorptionsspektren einer größeren Zahl von Carbonyl-Derivaten untersucht. Die allgemein beobachtete Verschiebung der Lichtabsorption ins Langwellige gegenüber der bei den Carbonyl-Ausgangsverbindungen wird dem freien Elektronenpaar der NH-Gruppe zugeschrieben.

Zur Charakterisierung von Carbonyl-Verbindungen sind eine Reihe von stickstoffhaltigen Substanzen im Gebrauch, die sich praktisch alle vom Hydrazin ableiten. Eine Ausnahme bilden nur die Oxime. Alle diese Verbindungen geben mit Carbonyl-Verbindungen Derivate, die sich durch charakteristische Spektren auszeichnen. In der Literatur sind bereits eine große Zahl derartiger Absorptionsspektren beschrieben¹⁻⁷⁾. Bei diesen Spektren ist

*) In dieser Arbeit werden die in der Carotinoid-Chemie üblichen Namen benutzt. Es bedeutet:



1) L. K. Evans u. A. E. Gillam, Journ. chem. Soc. London 1948, 565.

2) E. A. Braude u. E. R. H. Jones, Journ. chem. Soc. London 1945, 498.

3) J. D. Roberts u. Ch. Green, Journ. Amer. chem. Soc. 68, 214 [1946]

4) A. E. Gillam u. D. Moss, Journ. chem. Soc. London 1947, 1387.

5) A. Burawoy, Journ. chem. Soc. London 1941, 20.

6) E. A. Braude, E. Jones, H. Koch, R. Richardson, F. Sondheimer u. J. Toogood, Journ. chem. Soc. London 1949, 1890.

7) J. Meisenheimer, A. 502, 156 [1933].

vor allem bemerkenswert, daß fast alle Derivate Maxima zeigen, die im Vergleich zu denen der zugehörigen Carbonyl-Verbindungen ins Langwellige verschoben sind, obwohl die Konjugation nicht durch weitere Doppelbindungen verlängert wird. Durch vergleichende Untersuchung der Spektren der Hauptvertreter dieser Carbonyl-Derivate soll nun versucht werden, hier u. U. vorhandene Zusammenhänge zwischen Konstitution und Lichtabsorption aufzufinden.

Die spektralen Verhältnisse bei den Oximen wurden bereits von L. K. Evans und A. E. Gillam¹⁾ untersucht; die Absorptionsmaxima entsprechen denen der zugehörigen Carbonyl-Verbindungen weitgehend.

Bei den Hydrazonen bewirkt die an Stelle der OH-Gruppe der Oxime tretende NH₂-Gruppe eine Verschiebung um etwa 25 m μ ins Langwellige (Benzaldehyd-hydrazon: $\lambda_{\max} = 273$ m μ , Benzaldehyd: $\lambda_{\max} = 247$ m μ). Führt man nun noch eine Acetylgruppe ein, so wird die Absorption um weitere 10 m μ nach Rot verschoben (Benzaldehyd-acetylhydrazon: $\lambda_{\max} = 283$ m μ ; Benzaldehyd-benzoylhydrazon absorbiert noch etwas langwelliger: $\lambda_{\max} = 297$ m μ).

Auch *N*-Alkyl-Substituenten verschieben die Absorption nach Rot²⁾. Ein wesentlich stärkerer Effekt tritt jedoch beim Übergang zu Phenylhydrazonen auf (Benzaldehyd-phenylhydrazon: $\lambda_{\max} = 342$ m μ). Substitution durch Brom in *p*-Stellung ist nur von geringem Einfluß (Benzaldehyd-*p*-brom-phenylhydrazon: $\lambda_{\max} = 347$ m μ). Beim Benzaldehyd-phenylhydrazon entspricht die Lage des Hauptmaximums etwa der von Diphenylbutadien, in ihrem Einfluß auf die Lichtabsorption ist also die NH-Gruppe einer C=C-Doppelbindung gleichzusetzen.

Tafel 1, Lichtabsorption von Nitrophenylhydrazonen (NPH) und Dinitrophenylhydrazonen (DNPH)

	Zahl der konjugierten Bindungen	<i>p</i> -NPH λ_{\max} m μ	DNPH λ_{\max} m μ	<i>N</i> -Methyl-DNPH λ_{\max} m μ
Freie Base	—	386 (230)	352	370 (230)
Aceton-	—	390 (250)	362	375 (230)
Crotonaldehyd-	1	400 (285)	376	397 (260)
β -C ₁₄ -Aldehyd ^{*)} -	1	406 (283)	385	404 (267)
Benzaldehyd-	1 ^{*)}	403 (299)	378	401 (290)
β -Jonon-	2	409 (294)	387	392 (295)
Hexadienal-	2	414 (290)	—	410 (290)
Oktatrienal-	3	425 (311)	409	424 (316)

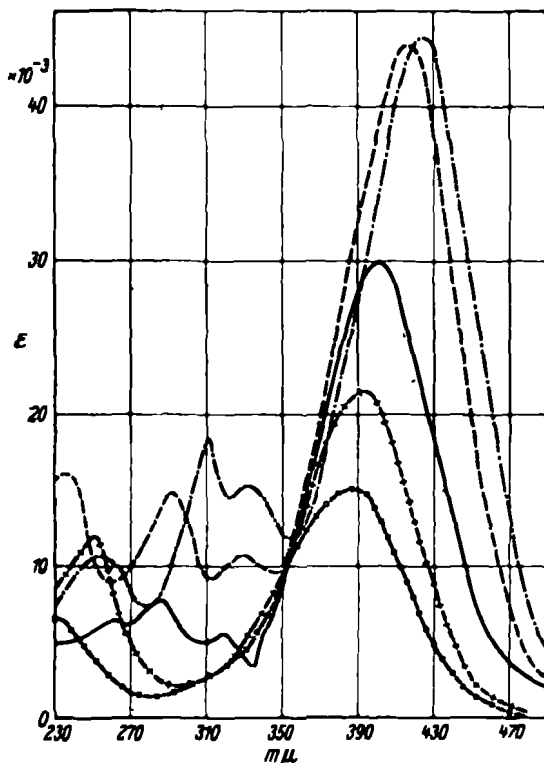
^{*)} Der Phenylring entspricht in dieser Reihe etwa 1 C=C-Bindung³⁾, nicht wie in der Polymerchemie 1 $\frac{1}{2}$ F.

Bei den Nitrophenylhydrazonen und Dinitrophenylhydrazonen⁴⁾ sind nun die Maxima noch weiter ins Langwellige gerückt. In der Tafel 1 sowie in den Abbild. 1 und 2 sind eine Reihe dieser Verbindungen mit ihren Maxima bzw. den Spektren zusammengestellt.

¹⁾ D. Todd, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 1353 [1949].

²⁾ Hierfür werden im folgenden als Abkürzungen NPH und DNPH benutzt; vergl. ³⁾.

Spektren von DNPH¹⁰⁾ sind schon von Braude und Jones²⁾ sowie von Roberts und Green³⁾ untersucht. Diese Autoren konnten bereits feststellen, daß die Lage der Hauptmaxima von der Zahl der konjugierten C=C-Bindungen abhängig ist. Interessant ist nun, daß die DNPH allgemein kurzwelliger absorbieren als die entsprechenden *p*-NPH. Die *o*-ständige Nitrogruppe der DNPH bewirkt also eine Verschiebung der Absorption ins Kurzwellige, während normalerweise der umgekehrte Effekt zu beobachten ist (z. B. bei den Azofarbstoffen¹⁰⁾).



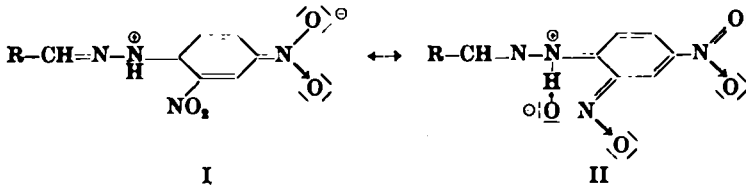
Abbild. 1. Lichtabsorption von *p*-Nitro-phenylhydrazin $\cdots\cdots\cdots$, Aceton-*p*-NPH $\dashdot\dashdot\dashdot$, Crotonaldehyd-*p*-NPH — , Hexadienal-*p*-NPH --- , Oktatrienal-*p*-NPH --- .)

Die Unterschiede verschwinden in stark alkalischer Lösung. So liegt in 10-proz. alkohol. Kalilauge sowohl beim Crotonaldehyd-*p*-NPH als auch beim Crotonaldehyd-DNPH das Hauptmaximum bei 523 μ .

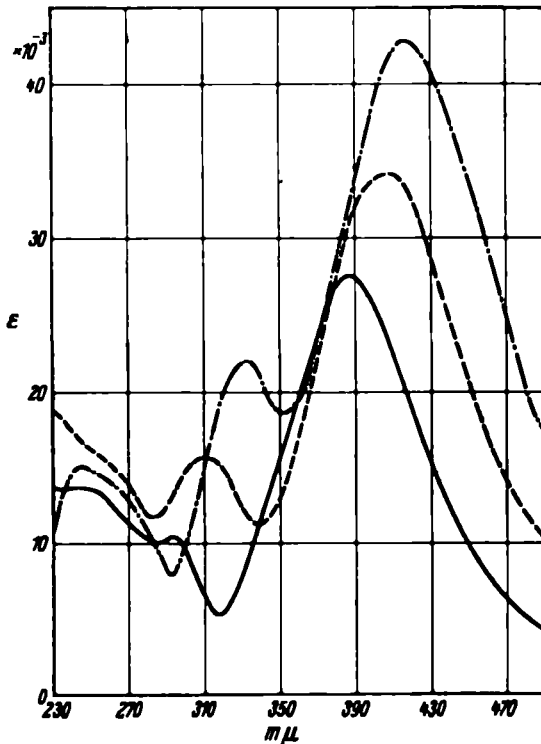
Bei den Dinitrophenylhydrazonen müssen wir mit mehreren Grenzformen rechnen, da die Nitrogruppen in verschiedener Weise mit dem einsamen Elektronenpaar der NH-Gruppe in Wechselwirkung treten können. In erster Linie müssen die Grenzformen I und II (S. 493) in Betracht gezogen werden.

¹⁰⁾ M. Bohlmann, Dissertat., Göttingen 1946.

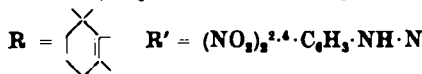
Die Formel I wurde von Roberts und Green vorgeschlagen⁹⁾, während II kürzlich bei bestimmten DNPH von H. Szmant und H. Planinsek¹¹⁾ vorgeschlagen wurde. Ebenso wie durch Alkali läßt sich nun der Einfluß der



o-ständigen Nitrogruppe durch Einführung einer Methylgruppe am α -N-Atom bei den DNPH (III) aufheben. Die Absorptionsmaxima rücken dadurch etwa



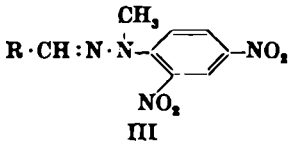
Abbild. 2. Lichtabsorption von
 $R \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):R'$ ———,
 $R \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):CH \cdot C(CH_3):R'$ - - - - -,
 $R \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):R'$ - · - · - · -



20 $m\mu$ ins Langwellige und entsprechen somit weitgehend denen der entsprechenden *p*-NPH (siehe Tafel I und Abbild. 3). Bei den *N*-Methyl-*p*-NPH ist dagegen praktisch keine Änderung gegenüber den *p*-NPH festzustellen. In

¹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 72, 4042 [1950].

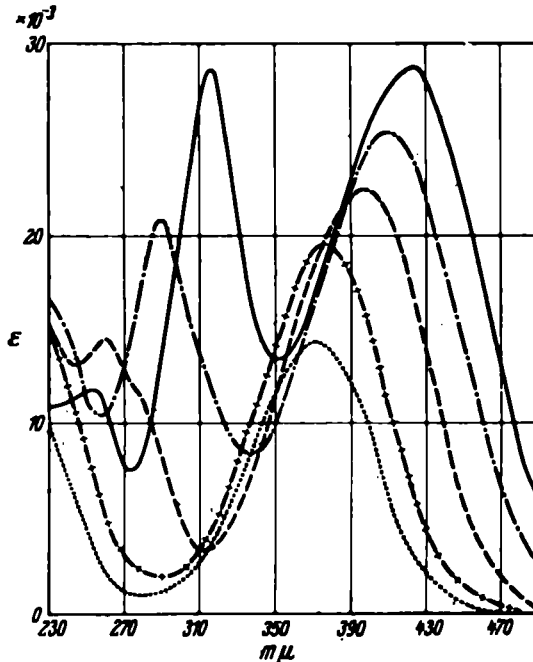
der Abbild. 4 sind zum Vergleich die Spektren von Benzaldehyd-*N*-methyl-*p*-NPH und dem *p*-NPH wiedergegeben. Beim C_{14} -Aldehyd sind die Maxima der beiden Derivate ebenfalls gleich. Während nun bei den *N*-Methyl-DNPH



die Formel II unmöglich ist, wird man bei den DNPH gerade der Grenzform II das Hauptgewicht beimessen müssen. Die Ausbildung derartiger H-Brücken ist strukturell stark begünstigt, wie die Betrachtung der Stuart-Modelle zeigt. Die sonst zu beobachtende Verschiebung

ins Langwellige beim Auftreten von H-Brücken wird hier umgekehrt, da das π -Elektronensystem entscheidend beeinflusst wird durch weitgehende Verschiebung des Mesomeriegleichgewichtes nach II.

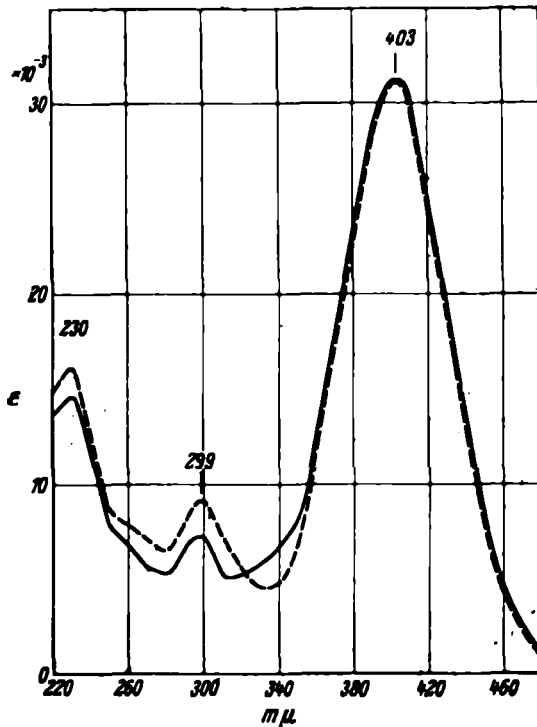
Bei den *N*-Methyl-DNPH macht sich nun zusätzlich noch eine gewisse sterische Hinderung durch die Methylgruppe bemerkbar, die dadurch zum Ausdruck kommt, daß eine verstärkte Aufspaltung des chromophoren Systems



Abbild. 3. Lichtabsorption von *N*-Methyl-2,4-dinitrophenylhydrazin , Aceton-*N*-methyl-DNPH - · - · - · , Crotonaldehyd-DNPH - - - - , Hexadienal-DNPH - - - - - , Oktatrienal (—))

zu beobachten ist. Das Absorptionsmaximum, das dem Teilchromophor $\text{R} \cdot [\text{CH} : \text{CH}]_n \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot$ zuzuordnen ist, tritt wesentlich verstärkt in Erscheinung (vergl. Abbild. 3). Gleichzeitig sind die Extinktionen geringer. Beide Effekte wurden in ähnlichen Fällen sterischer Hinderung schon des öfteren beobachtet⁶⁾. Besonders stark tritt dieser Effekt beim β -Jonon-*N*-methyl-

DNPH ($\lambda_{\max} = 392 \text{ m}\mu$) und beim Acetophenon-*N*-methyl-DNPH ($\lambda_{\max} = 389 \text{ m}\mu$) durch das Hinzukommen einer weiteren Methylgruppe auf; hier wird auch das Maximum ins Kurzwellige verschoben (vergl. z. B. Benzaldehyd-*N*-methyl-DNPH: $\lambda_{\max} = 401 \text{ m}\mu$).



Abbild. 4. Lichtabsorption von Benzaldehyd-*p*-NPH —, Benzaldehyd-*N*-methyl-*p*-NPH - - -)

Wie aus der Abbild. 3 zu ersehen ist, kann man bei den *N*-Methyl-DNPH an der Lage der Nebenmaxima sehr deutlich die Zahl der konjugierten C=C-Bindungen erkennen. Die Nebenmaxima sind charakteristischer als die Hauptmaxima; auch bei den DNPH werden bei mehreren konjugierten C=C-Bindungen die Unterschiede in der Lage der Hauptmaxima immer geringer (vergl. die Tafel 1 und die Abbild. 2). Die *N*-Methyl-DNPH geben mit Alkali keine intensive Färbung, wie sie bei den DNPH auftritt, hierfür ist also das H-Atom der NH-Gruppe erforderlich. Auch bei den *m*-NPH ist mit alkoholischem Alkali keine Färbung zu beobachten (in Gegenwart von Aceton tritt eine schwache Grünfärbung auf). Daher ist für die intensiv gefärbten Alkalisalze der DNPH und *p*-NPH eine chinoide Formulierung anzunehmen. Die *m*-NPH zeigen völlig andere Spektren. Hier sind chinoide Formen, wie sie bei den DNPH angenommen wurden, nicht möglich. Der Einfluß der *m*-Nitrogruppe ist daher sehr gering und die Spektren ähneln wieder denen der einfachen Phenylhydrazone. Nur ein schwach angedeutetes Nebenmaximum oberhalb

350 m μ weist auf einen gewissen Einfluß der Nitrogruppe hin. In der Abbild. 5 sind die Spektren einiger Vertreter dieser Substanzklasse wiedergegeben.

Die Verhältnisse bei den Semicarbazonen, Thiosemicarbazonen und Phenylsemicarbazonen sind bereits von verschiedenen Seiten^{1,5)} untersucht. Allgemein ist festzustellen, daß auch hier eine Verschiebung der Maxima ins Langwellige

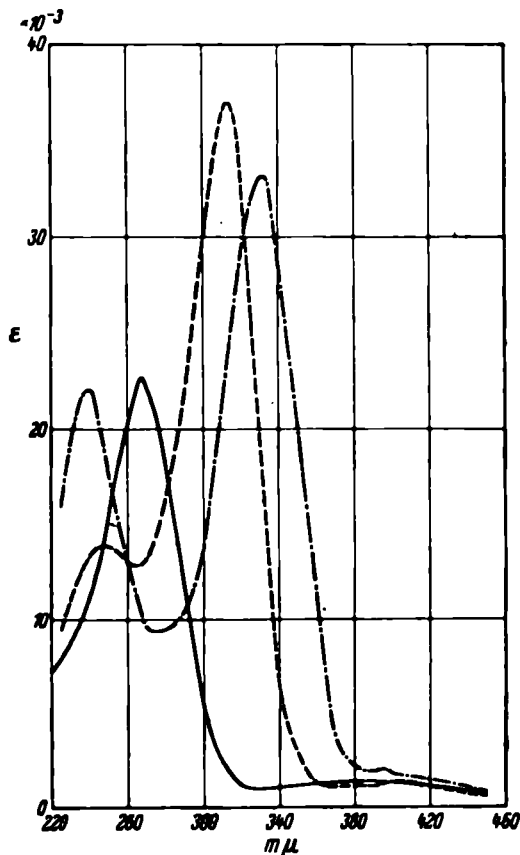


Abbildung 5. Lichtabsorption von Aceton-*m*-NPH ———, C₁₄-Aldehyd-*m*-NPH - - - - -, Benzaldehyd-*m*-NPH - - - - -⁹⁾)

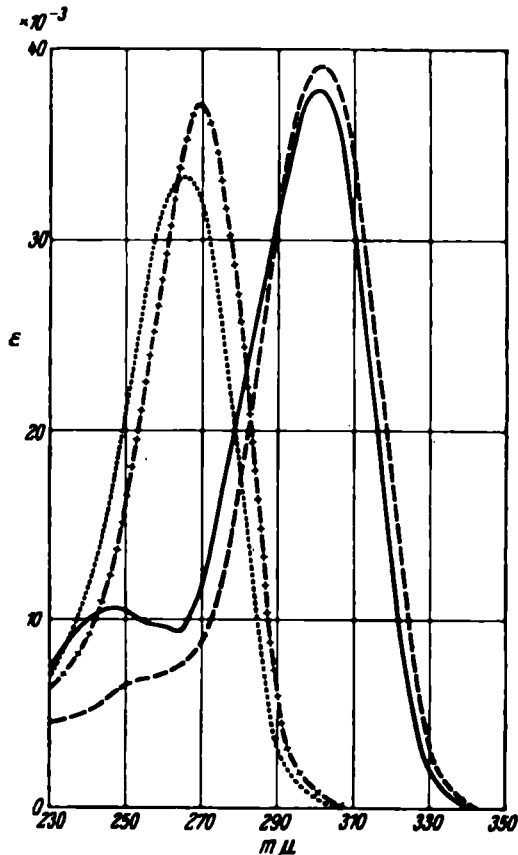
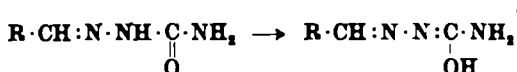


Abbildung 6. Lichtabsorption von C₁₄-Aldehyd-thiosemicarbazon ———, C₁₄-Aldehyd-*N*-methyl-thiosemicarbazon - - - - -, C₁₄-Aldehyd-semicarbazon - - - - -⁹⁾), C₁₄-Aldehyd-*N*-methyl-semicarbazon - - - - -

im Vergleich mit den zugehörigen Carbonyl-Verbindungen zu beobachten ist. Bei den Semicarbazonen liegt die Verschiebung in der Größenordnung, die etwa einer zusätzlichen C=C-Bindung entspricht. Man nahm daher an, daß mit einer Enolisierung des Harnstoffrestes zu rechnen sei¹²⁾:



¹²⁾ H. Dannenberg, UV-Spektren der Steroide, 1940.

Doch muß man diese Annahme fallen lassen, da auch die nicht mehr enolisierbaren *N*-Methyl-semicarbazone praktisch das gleiche Absorptionsverhalten zeigen. Evans und Gillam¹⁾ haben einige aromatische *N*-Methyl-semicarbazone untersucht. Ebenso wie diese absorbieren die aliphatischen *N*-Methyl-semicarbazone und auch die *N*-Methyl-thiosemicarbazone sogar noch etwas langwelliger als die unmethylierten Derivate. In der Abbild. 6 sind die entsprechenden Derivate des β -C₁₄-Aldehyds*) zusammengestellt.

Die Weitermethylierung von *N*-Methyl-thiosemicarbazid führt nach Greer¹²⁾ zu *S*-Methyl-Verbindungen. Beim Benzaldehyd-*N*-methyl-thiosemicarbazon wurde eine Verbindung erhalten, der demnach die Struktur IV zuzuordnen ist.

Das Maximum ist im Vergleich zum Methylthiosemicarbazon praktisch unverändert. Beiden Phenylsemicarbazonen ist gegenüber den Semicarbazonen eine Verschiebung um etwa 10 m μ ins Langwellige zu beobachten. In geringem



IV

Maße wird also der Einfluß des Phenylrestes über die CONH-Gruppierung weitergeleitet. Dieses kann man schon beim Vergleich von Phenylharnstoff mit Diphenylharnstoff beobachten ($\lambda_{\max} = 238$ bzw. 255 m μ).

Wenn der Phenylrest dagegen durch eine CH₃-Gruppe getrennt ist, wird der Einfluß geringer (Phenyl-acetonsemicarbazon: $\lambda_{\max} = 228$ m μ , Acetonsemicarbazon 224 m μ).

Bei den Dinitrophenyl-semicarbazonen⁴⁾ tritt eine Aufspaltung des chromophoren Systems auf. Die Spektren zeigen zwei Maxima, von denen eines dem Dinitrophenyl-semicarbazid zuzuordnen ist und eines der normalen Absorption von Semicarbazonen. Es ist also praktisch keinerlei Wechselwirkung zwischen den beiden durch die CONH-Gruppe getrennten Chromophoren zu beobachten. Am besten läßt sich dieses zeigen, wenn man eine Differenzkurve zwischen der Absorption des Derivates und der des Dinitrophenyl-semicarbazids bildet.

Tritt an Stelle des Dinitrophenylrestes ein Azobenzolrest, so ist in bezug auf die Aufteilung des Spektrums das gleiche festzustellen. Azobenzol-semicarbazid wurde durch Kondensation von 4-Ureido-azobenzol mit Hydrazin in alkoholischer Lösung erhalten:

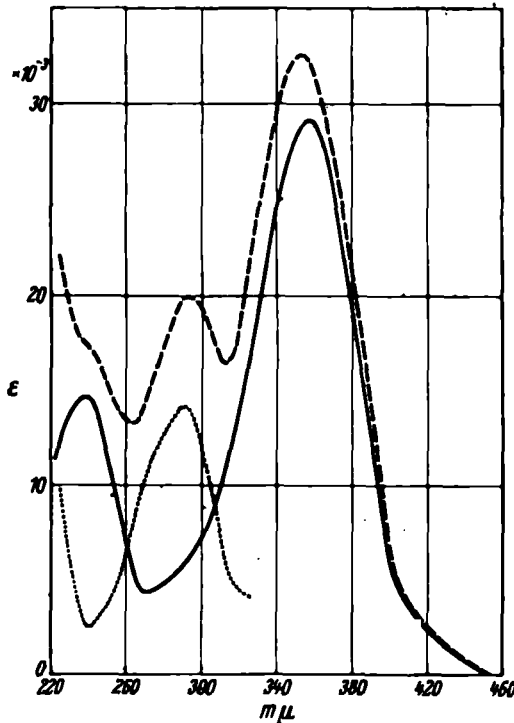


Die durch Umsetzung in Alkohol + Eisessig erhaltenen Carbazone sind sehr schwer löslich und schmelzen über 200°. In der Abbild. 7 ist das Spektrum von Azobenzol-semicarbazid und Benzaldehyd-azobenzol-semicarbazon sowie die daraus resultierende Differenzkurve dargestellt.

Die aus den Differenzkurven erhaltenen Maxima liegen also im Gegensatz zu den Dinitrophenyl-semicarbazonen langwelliger und entsprechen etwa den Phenylsemicarbazonen. Jedenfalls ist auch das Azobenzol-System nicht in der Lage, die Elektronenanordnung und damit die Spektren der Semicarbazone wesentlich zu beeinflussen. Bei den Dinitrophenyl-semicarbazonen tritt

¹²⁾ A. H. Greer u. G. B. L. Shmith, Journ. Amer. chem. Soc. 72, 875 [1950].

wahrscheinlich die *o*-Nitro-Gruppe wiederum in Wechselwirkung mit der NH-Gruppe, die damit für die Weiterleitung des Substituenteneinflusses ausfällt.



Abbild. 7. Lichtabsorption von Azobenzol-semicarbazid ———, Benzaldehyd-azobenzol-semicarbazon - - - -; Differenzkurve:

Tafel 2. Lichtabsorption weiterer Azobenzolsemicarbazone

	λ_{\max}	ϵ	Differenzkurve $\lambda_{\max} (\epsilon)$
Azobenzol-semicarbazid	238, 356	14800, 29000	—
Cyclohexanon-azobenzol-semicarbazon	242, 355	19300, 28900	248 (6000)
β -C ₁₄ -Aldehyd-azobenzol-semicarbazon	273, 354	30000, 25500	273 (25200)
Benzaldehyd-azobenzol-semicarbazon	292, 354	20000, 32600	290 (14000)
β -Jonon-azobenzol-semicarbazon	300, 355	17400, 32600	296 (10000)

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß bei den hier in die Betrachtung einbezogenen stickstoffhaltigen Derivaten das Zustandekommen der

langwelligeren Absorptionsmaxima im Vergleich zu den entsprechenden Carbonyl-Verbindungen auf die allen Derivaten gemeinsame NH-Gruppe zurückzuführen ist. Das einsame Elektronenpaar der NH-Gruppe kann in den hier untersuchten Beispielen in bezug auf das spektrale Verhalten das π -Elektronenpaar einer C-C-Bindung weitgehend ersetzen. Die Wirkung der NH₂-Gruppe als sog. auxochromer Gruppe ist in der aromatischen Chemie seit langem bekannt. Doch kann sie auch die Konjugation in einer Kette fortsetzen, wie bei den Phenylhydrazonen und ihren Substitutionsprodukten gezeigt wurde. Eine zweite NH-Gruppe ist allerdings nicht mehr in der Lage, die Konjugation fortzusetzen. So zeigt zwar Diphenylamin ein Maximum bei 285 m μ , aber Hydrazobenzol hat gegenüber Anilin ein kaum verschobenes Maximum ($\lambda_{\max} = 247$ m μ). Auch eine CO-Gruppe bleibt fast ohne Einfluß, Phenylharnstoff und Benzanilid absorbieren ähnlich wie Anilin (238 bzw. 234 m μ). Diese Tatsache ist von Bedeutung für die Spektren von Semicarbazonen. Auch hier ist wieder praktisch nur die NH-Gruppe mit ihrem einsamen Elektronenpaar wirksam. Wegen der anomal langwelligigen Absorption der Thiosemicarbazone ist hier u.U. folgende Grenzformel wesentlich an der Mesomerie beteiligt:



Dann hätte man ein an einer Doppelbindung stehendes S-Atom, das bekanntlich die Absorption wesentlich ins Langwellige verschiebt. Für diese Formulierung spricht auch die leichte Methylierung des S-Atoms mit Methyljodid.

Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß die Differenz zwischen dem Hauptmaximum der Semicarbazone und dem der zugehörigen CO-Verbindungen mit steigender Zahl konjugierter C-C-Bindungen geringer wird. Bei drei konjugierten C=C-Bindungen tritt dann eine Aufspaltung des Maximums auf. So haben das Oktatrienal- und das β -C₁₈-Aldehyd-semicarbazon*) drei Maxima. Bei den von Braude*) untersuchten Dienonen der Cyclohexenreihe werden derartige Effekte auf sterische Hinderung zurückgeführt. Anscheinend spielen hier aber noch andere Faktoren eine Rolle.

Hrn. Prof. Dr. H. H. Inhoffen danke ich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche¹⁴⁾

α -Methyl- α -[2,4-dinitro-phenyl]-hydrazin wurde analog der Darstellung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin¹⁵⁾ aus Methylhydrazin und 2,4-Dinitro-chlorbenzol erhalten; aus Alkohol Schmp. 137°; $\lambda_{\max} = 370$ m μ ($\epsilon = 14200$).

Zur Umsetzung mit Carbonylverbindungen wurden 300 mg der Hydrazinverbindung in 30 ccm Alkohol und 0,5 ccm Salzsäure mit der äquiv. Menge der entsprechenden Carbonylverbindung 2-3 Min. auf dem Wasserbad zum Sieden erwärmt.

Im folgenden sind die untersuchten Verbindungen und ihre Eigenschaften z.Tl. in Tafeln zusammengestellt, z.Tl. als Einzelpräparate beschrieben.

¹⁴⁾ Alle Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer Modell DU gemessen; wenn nicht anders angegeben, wurde Methanol als Lösungsmittel benutzt.

¹⁵⁾ Org. Synth. 18, 36 [1933].

Tafel 3. α -Methyl- α -[2,4-dinitro-phenyl]-hydrazone

Carbonylkomponente	Farbe der Kristalle	Schmp.	λ_{\max} in μ	$\epsilon \times 10^{-3}$	Bruttoformel	Analysen			
						ber. C	ber. H	gef. C	gef. H
Aceton	Gelb aus Methanol	138°	375	19.1		—	—	—	—
Crotonaldehyd	Gelb aus Alkohol	131°	260 397	14.3 22.3	$C_{11}H_{12}O_2N_4$ (264.2)	50.00	4.58	50.05	4.48
β -C ₄ -Aldehyd*)	Gelborange, Blättchen aus Alkohol	148°	267 404	17.8 24.6	$C_{21}H_{22}O_2N_4$ (400.4)	62.99	7.05	62.98	6.95
Benzaldehyd ¹⁶⁾	Bräunlichgelb, aus Alkohol/Essigester	206°	290 401	10.8 20.9	—	—	—	—	—
Acetophenon	Gelbe Nadeln aus Alkohol	157–158°	389	18.4	$C_{13}H_{14}O_2N_4$ (314.3)	57.32	4.43	57.48	4.51
β -Jonon	Gelbe Blättchen aus Alkohol*)	104–106°	298 390	9.5 22.0	$C_{23}H_{26}O_2N_4$ (386.4)	62.16	6.78	61.56	6.52
Hexadienal	Gelborange Blättchen aus Alkohol	122–123°	290 410	20.8 25.35	$C_{13}H_{14}O_2N_4$ (290.3)	53.79	4.86	54.11	5.08
Oktatrienal	Orange, aus Alkohol	150–152°	316 424	28.5 28.9	$C_{13}H_{16}O_2N_4$ (316.3)	56.95	5.10	56.97	5.14

*) nach chromatograph. Reinigung des öligen Rohprodukts.

¹⁶⁾ J. Blankensma u. M. Wackers, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 55, 655 [1936].

Tafel 4. 2,4-Dinitro-phenylhydrazone^{*)}

Carbonyl- komponente	Farbe der Kristalle	Schmp.	λ_{max} in $m\mu$	$\epsilon \times 10^{-3}$	Bruttoformel	Analysen			
						ber.	C	H	H
Crotonaldehyd ²⁾	Rot, aus Alkohol	190°	376	27.3	—	—	—	—	—
			282	9.0					
			244	15.8					
β -C ₁₄ -Aldehyd ¹⁷⁾	Rot	164°	385	31.5	—	—	—	—	—
			290	11.0					
			252	18.5					
β -Jonon ³⁾	Rot	126—127°	387	27.5	—	—	—	—	—
β -C ₁₆ -Keton ¹⁸⁾	Rot	157°	408	34.0	—	—	—	—	—
			310	15.7					
			230	19.0					
β -C ₁₈ -Keton ⁹⁾	Dunkelrot, aus Butanol	177°	416	43.0	C ₂₄ H ₃₀ O ₂ N ₄ (438.5)	65.73	6.90	65.51	6.78
β -C ₁₈ -Aldehyd ¹⁹⁾	Rot	233°	410 ^{**)}	46.5	—	—	—	—	—
			332 ^{**)}	22.8					
			265 ^{**)}	18.5					

^{*)} Dargestellt wie üblich in Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure aus den entsprechenden Carbonylverbindungen oder den Semicarbazonen. ^{**)} in 10-proz. alkohol. Kalilauge.

⁹⁾ Aus C₁₈-Keton-semicarbazon (H. H. Inhoffen, F. Bohlmann u. K. Bartram, A. 561, 13 [1948]) mit Dinitro-phenylhydrazin in Alkohol + Salzsäure. ^{**)} in Chloroform.

¹⁷⁾ H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Bohlmann, A. 561, 26 [1948].

¹⁸⁾ H. H. Inhoffen, F. Bohlmann u. G. Rummert, A. 569, 226 [1950]. ¹⁹⁾ E. Reinefeld, Dissertat., Braunschweig 1949.

Tafel 5. *p*- und *m*-Nitro-phenyl-hydrazone¹⁾

Carbonyl- komponente	Farbe der Kristalle	Schmp.	λ_{\max} in μ	$\epsilon \times 10^{-3}$	Bruttoformel	Analysen			Gef.
						C	H	H	
<i>p</i> -Nitro-phenyl-hydrazone									
Aceton ²⁰⁾	Gelb	148°	392 250	21.7 11.9	—	—	—	—	—
Benzaldehyd ²¹⁾	Orange	190°	403 299 230	31.2 7.2 14.6	—	—	—	—	—
β -C ₁₄ -Aldehyd ¹⁷⁾	Orange	168°	406 283	35.0 12.0	—	—	—	—	—
β -Jonon ¹⁸⁾	Orange	161–162°	408 294	39.0 15.6	—	—	—	—	—
Crotonaldehyd ²²⁾	Orange	184°	400 285 523 ²³⁾ 273 ²⁴⁾	30.0 7.7	—	—	—	—	—
Hexadienal	Rot aus Alkohol	170–171°	414 330 291 235	43.8 10.7 15.0 16.2	C ₁₁ H ₁₃ O ₂ N ₃ (231.3)	62.32	5.17	62.06	5.29
<i>m</i> -Nitro-phenyl-hydrazone									
Benzaldehyd ²⁵⁾	Orange	130°	238 334 (393)	22.1 33.1 (1.95)	—	—	—	—	—
Aceton ²³⁾	Rot	112–113°	266 (390)	22.8 (1.4)	—	—	—	—	—
β -C ₁₄ -Aldehyd	Rot	174–175°	248 (400)	13.8 (1.36)	C ₁₉ H ₂₇ O ₂ N ₃ (341.4)	70.35	7.97	70.36	7.87

¹⁾ Äquiv. Mengen von *p*- bzw. *m*-Nitro-phenyl-hydrazin und der Carbonylverbindung wurden in Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. ²⁰⁾ in 10-proz. alkohol. Kälte.

²¹⁾ E. Bamberger, B. 26, 1306 [1893].

²²⁾ R. Wegscheider u. E. Späth, Monatsh. Chem. 81, 1027 [1910].

²³⁾ E. Bamberger, B. 86, 357 [1903].

²⁴⁾ A. Bischler, B. 22, 2813 [1889].

Tafel 6. Derivate des Benzaldehyds

Derivat	Schmp.	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-3}$	Analyse	
				Ber.	Gef.
Phenylhydrazon ²⁴⁾	152°	342, 303, 235	20.2; 10.3; 12.8		
<i>p</i> -Bromphenylhydrazon ²⁴⁾	127°	347, 315, 235	27.4; 17.3; 12.4		
<i>N</i> -Methyl- <i>p</i> -nitrophenylhydrazon ²⁵⁾	137°	403, 299, 230	31.2; 9.2; 16.1		
Hydrazon ²⁶⁾	—	273	13.8		
Acetylhydrazon ²⁷⁾	134°	283	26.9		
Benzoylhydrazon ²⁷⁾	206°	297	24.8		
Semicarbazon ²⁸⁾	230°	282	21.0		
Thiosemicarbazon ²⁹⁾	160°	310	—		
<i>N</i> -Methyl-thiosemicarbazon ¹³⁾	170°	312	39.4		
<i>N</i> -Methyl- <i>S</i> -methylthiosemicarbazonhydrojodid	196°	300	27.6	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ JS (335.2)	J 37.87 J 38.05

β -C₁₄-Aldehyd-*N*-methyl-*p*-nitrophenylhydrazon*) wurde aus dem Kaliumsalz des C₁₄-Aldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons mit Methyljodid in Xylol dargestellt. Gelbe Kristalle vom Schmp. 158°; $\lambda_{\max} = 406, 284 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 31100, 13500$).

C₁₁H₁₈O₂N₂ (355.5) Gef. C 70.95 H 8.22 Gef. C 70.94 H 8.23

β -C₁₄-Aldehyd-*N*-methyl-semicarbazon: Äquimolare Mengen einer wäbr. Lösung von *N*-Methyl-semicarbazid und C₁₄-Aldehyd in Alkohol wurden 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt; beim Erkalten schieden sich Kristalle ab. Aus Alkohol glänzende Blättchen vom Schmp. 168°; $\lambda_{\max} = 268 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 37000$).

C₁₄H₁₇ON₂ (277.4) Ber. C 69.27 H 9.77 Gef. C 69.42 H 9.87

β -C₁₄-Aldehyd-*N*-methyl-thiosemicarbazon: 0.3 g *N*-Methyl-thiosemicarbazid in 2 ccm Wasser wurden mit einer Lösung von 0.5 g C₁₄-Aldehyd in 4 ccm Alkohol 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Die beim Erkalten anfallenden Kristalle wurden aus verd. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 183°; $\lambda_{\max} = 302 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 39300$).

C₁₆H₁₇N₂S (293.5) Ber. C 65.48 H 9.28 Gef. C 65.95 H 9.29

β -C₁₄-Aldehyd-semicarbazon¹⁷⁾: Schmp. 155°; $\lambda_{\max} = 265 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 33200$).

β -C₁₄-Aldehyd-thiosemicarbazon¹⁷⁾: Schmp. 200°; $\lambda_{\max} = 299 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 37800$).

Oktatrienzal-semicarbazon³⁰⁾: Schmp. etwa 250°; $\lambda_{\max} = 303, 319, 334 \text{ m}\mu$.

β -C₁₈-Aldehyd-semicarbazon¹⁸⁾: Schmp. 186°; $\lambda_{\max} = 312, 324, 338 \text{ m}\mu$.

²⁴⁾ A. 824, 314 [1902].

²⁵⁾ R. Ciusa, C. 1928 I, 1421.

²⁶⁾ B. 85, 3236 [1902].

²⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 50, 301 [1894].

²⁸⁾ A. 270, 34 [1892].

²⁹⁾ B. 35, 2603 [1902].

³⁰⁾ R. Kuhn, B. 68, 2172 [1930].

Azobenzol-semicarbazone: Azobenzol-semicarbazid wurde erhalten durch 40stg. Kochen einer Lösung von 5 g 4-Ureido-azobenzol in 250 ccm Alkohol mit 3 ccm Hydrazinhydrat. Beim Erkalten fielen braungelbe Kristalle aus; aus Alkohol Schmp. oberhalb 280° (Zers.). Mit ammoniakal. Silbernitratlösung entstand beim Erwärmen ein Silberspiegel; $\lambda_{\max} = 238, 356 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14800, 29000$).

Zur Umsetzung mit Carbonylverbindungen wurden 0.3 g des Azobenzol-semicarbazids in 15 ccm Alkohol und 0.1 ccm Eisessig mit der äquiv. Menge der Carbonylverbindung 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Z.Tl. schieden sich bereits in der Wärme Kristalle ab; umkristallisiert wurde aus Alkohol.

Benzaldehyd-azobenzol-semicarbazone: Gelbe Nadeln vom Schmp. 213°; $\lambda_{\max} = 292, 354 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 20000, 32000$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_5$ (343.4) Ber. C 69.95 H 4.99 Gef. C 69.26 H 4.90

β - C_{14} -Aldehyd-azobenzol-semicarbazone: Gelbe Nadeln vom Schmp. 235°; $\lambda_{\max} = 273, 354 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 20000, 25500$).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{ON}_5$ (443.6) Ber. C 73.14 H 7.52 Gef. C 73.05 H 7.50

Cyclohexanon-azobenzol-semicarbazone: Gelbe Kristalle vom Schmp. 223°; $\lambda_{\max} = 242, 355 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 19300, 28900$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ON}_5$ (335.4) Ber. C 68.04 H 6.31 Gef. C 67.72 H 6.27

β -Jonon-azobenzol-semicarbazone: Orangegelbe Blättchen vom Schmp. 224°; $\lambda_{\max} = 300, 355 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 17300, 32500$).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{ON}_5$ (428.5) Ber. C 72.87 H 7.06 Gef. C 72.54 H 7.20

74. Heinz Dannenberg und Heinrich Brachert*): *Synthese des 1-Methyl-pyrens und des 1.2-Dimethyl-pyrens*

[Aus dem Max Planck-Institut für Biochemie, Tübingen]

(Eingegangen am 28. Februar 1951)

Eine bessere Synthese des bereits bekannten 1-Methyl-pyrens und die erstmalige Darstellung des 1.2-Dimethyl-pyrens werden beschrieben. Als gemeinsames Ausgangsmaterial wurde 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren verwendet.

Sämtliche möglichen Mopomethylhomologen (1-Methyl-¹), 3-Methyl- und 4-Methyl-pyren^{2,3}) des Pyrens sind bisher bereits dargestellt worden, aber noch keine Dimethyl-Abkömmlinge gesicherter Konstitution. Zwar sollen Dimethylpyrene neben Methylpyrenen und anderen Verbindungen bei der destruktiven Hydrierung von Steinkohlenteer entstehen⁴), aber die Stellung der Methylgruppen im Pyren-Skelett ist bei diesen Dimethyl-Verbindungen noch unbestimmt.

*) H. Brachert, Dissertat., Tübingen 1951.

1) W. E. Bachmann u. R. O. Edgerton, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2971 [1940].

2) J. W. Cook u. C. L. Hewett, Journ. chem. Soc. London **1934**, 366.

3) H. Vollmann, H. Becker, M. Corell u. H. Streeck, A. **531**, 36 [1937].

4) I.G. Farbenindustrie, Franz. Pat. 816162 u. Zus.-Pat. 49332 (C. **1937** II, 3846 u. C. **1939** I, 3832).