

salzes durch Äthanol aus und verdampfte das Filtrat im Vakuum. Beim Aufbewahren im Vak.-Exsiccator wurde der Rückstand braunschwarz. Der farblose Niederschlag der angesäuerten Hydrolyseflüssigkeit wurde aus Benzol umkristallisiert (395 mg) und anschließend im Hochvak. bei 120–126° sublimiert. Ausb. 312 mg Kristallsublimat vom Schmp. 124° (Berl-Block, korr.). Im Gemisch mit Tetradecan-dicarbonsäure-(1.14) (Thapsiasäure), Schmp. 124°, trat keine Schmp.-Erniedrigung ein.

$C_{16}H_{30}O_4$ (286.4) Ber. C 67.10 H 10.57 Gef. C 67.12 H 10.57

Äquivalentgew.-Bestimmung durch potentiometrische Titration: Die Säure wurde wie Perhydro-limocrocin in Dimethylformamid-Wasser (3:2) mit 0.1*n* NaOH titriert.

$C_{16}H_{30}O_4$ Äquival.-Gew. Ber. 144.2 Gef. 145.4

Veresterung: Die Abbausäure wurde in Äther mit Diazomethan methyliert. Das Reaktionsprodukt vom Schmp. 53–54° (Berl-Block, korr.) gab mit dem in gleicher Weise hergestellten Dimethylester der Thapsiasäure keine Schmp.-Erniedrigung.

65. Siegfried Hünig und Jasper Utermann¹⁾: Farbreaktionen auf ungesättigte Carbonylverbindungen, I. Mitteil.: Azobenzol-hydrazinsulfonsäure-(4) als Farbreagens

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg]

(Eingegangen am 17. Dezember 1954)

An Hand von qualitativen Reaktionen und Spektralkurven wird gezeigt, daß die Farbreaktion der Azobenzol-hydrazinsulfonsäure-(4) (AHS) mit ungesättigten Carbonylverbindungen von der Zahl der zur Carbonylgruppe konjugierten Doppelbindungen abhängt.

Zum Nachweis und zur Bestimmung der Carbonylgruppe sind zahlreiche Farbreaktionen bekannt, jedoch mangelt es an einer bequemen Reaktion, mit der sich durch die auftretende Farbe die Zahl der zur Carbonylgruppe konjugierten Doppelbindungen zu erkennen gibt.

Zwar rückt bei vinylenhomologen Carbonylverbindungen das Hauptmaximum gesetzmäßig²⁾ nach längeren Wellen, erreicht aber selbst mit 6 konjugierten Doppelbindungen eben erst den sichtbaren Bereich³⁾. Die gebräuchlichen Derivate dieser Carbonylverbindungen verhalten sich ähnlich mit Ausnahme der *p*-Nitro- und Dinitro-phenylhydrazone, die in stark alkalischer Lösung doppelbindungsabhängige Farbe zeigen⁴⁾.

J. Tröger hat nun mit Azobenzol-hydrazinsulfonsäure-(4) (I) (= AHS) zahlreiche Carbonylverbindungen zu tieffarbigen Salzen umgesetzt⁵⁾, indem er die Spaltung von I zu dem nicht beständigen 4-Hydrazino-azobenzol in Gegenwart der Carbonylkomponente durchführte.

¹⁾ Dissertat. Marburg 1954.

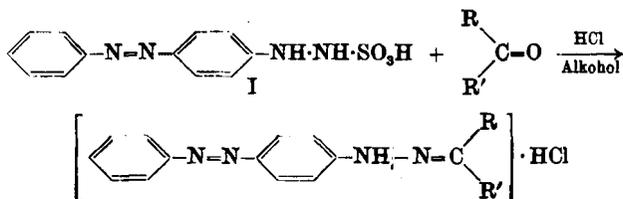
²⁾ K. W. Hausser u. R. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. B **29**, 378 [1934].

³⁾ Vergl. l. c.²⁾; E. Blout u. M. Fields, J. Amer. chem. Soc. **70**, 191 [1948].

⁴⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. **84**, 490 [1951]; J. D. Roberts u. Ch. Green, J. Amer. chem. Soc. **68**, 214 [1946]; vergl. jedoch G. Lappin u. L. Clark, Analytic. Chem. **23**, 541 [1951].

⁵⁾ J. Tröger u. A. Westerkamp, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **247**, 682 [1909].

F. Feigl⁶⁾ hat diese Reaktion zu einem empfindlichen Mikronachweis umgestaltet und gibt an, daß mit aliphatischen Carbonylverbindungen rote bis violette, mit aromatischen violette bis blaue Farbtöne entstehen.



Es war zu vermuten, daß die blauen Farbtöne durch das aromatisch-konjugierte System verursacht werden, so daß sie prinzipiell auch mit konjugiert ungesättigten Carbonylverbindungen auftreten müßten. Dies ist in der Tat der Fall. Man erhält violette bis grüne Farbtöne, die gesetzmäßig mit der Zahl der zur Carbonylgruppe konjugierten Doppelbindungen zusammenhängen.

Da die entstehenden Farbstofflösungen zudem recht stabil sind, eignet sich diese Farbreaktion auch zur quantitativen Bestimmung.

Farbreaktion mit Furyl-polyenaldehyden und -ketonen

Die gut zugänglichen und relativ stabilen vinylenhomologen Aldehyde und Ketone der Furanreihe^{3,7,8)} eignen sich besonders für das Studium dieser Reaktion.

Tafel 1 gibt die erzielten Farbreaktionen wieder. Da das Reagens selbst eine rote, jedoch relativ schwache Eigenfarbe hat, erhält man mit überschüssigem Reagens Mischfarben; jedoch stellen die mit unterschüssigem Reagens erhaltenen Färbungen bei den höheren Furylpolyenaldehyden – wegen deren Eigenfarbe – ebenfalls Mischfarben dar. Wie man sieht, lassen sich fast alle Vinylogen unterscheiden, z.Tl. bereits ohne Vergleichslösungen.

Tafel 1. Qualitative Unterscheidung von Furyl-polyenaldehyden und -ketonen an Hand der Farbreaktionen mit AHS

Furylpolyenale	n*) = 0	1	2	3	4	5
Farbreagens im Überschuß	blau- violett	blau	bläulich- grün	dunkel- grün	olivgrün	grünlich- braun
im Unterschuß	violett	blau- violett	blau	kaltblau	smaragd- grün	oliv- grün
Furylpolyenone	n = 0	1	2			
Farbreagens im Überschuß		violett	warmblau	schmutzig-grün		
im Unterschuß		bläulich-rot	violett	violett		

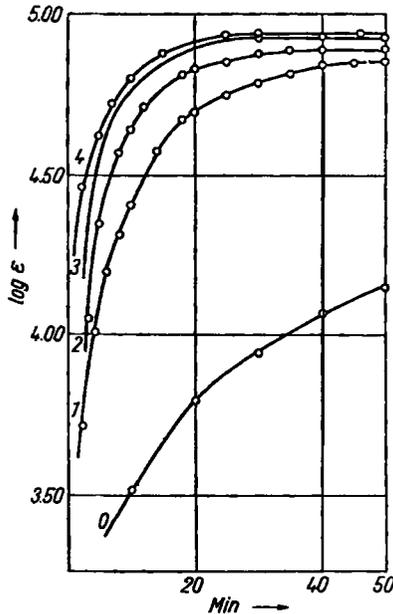
*) n = Zahl der Vinylengruppen in der Seitenkette.

⁶⁾ F. Feigl, Spot-Tests Vol. II, Elsevier Publ. Comp. London, New York, 1954, S. 152.

⁷⁾ J. Schmitt, Liebigs Ann. Chem. 547, 270 [1941].

⁸⁾ A. Hinz, G. Meyer u. G. Schücking, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 681 [1943].

Die Bildungsgeschwindigkeit der Farbstoffe steigt naturgemäß mit wachsender Säurekonzentration, da zunächst die Hydrazinosulfonsäure hydrolysiert werden muß. Aber auch bei konstanten Bedingungen erreichen die einzelnen Carbonylverbindungen die maximale Farbtiefe nach unterschiedlichen Zeiten, wie Abbild. 1 zeigt, wobei vor allem die besonders langsame Reaktion mit Furfurol auffällt.



Abbild. 1. Bildungsgeschwindigkeit der Farbstoffe aus Furyl-polyaldehyden ($n = 0$ bis 4) und Azobenzol-hydrazinosulfonsäure-(4)

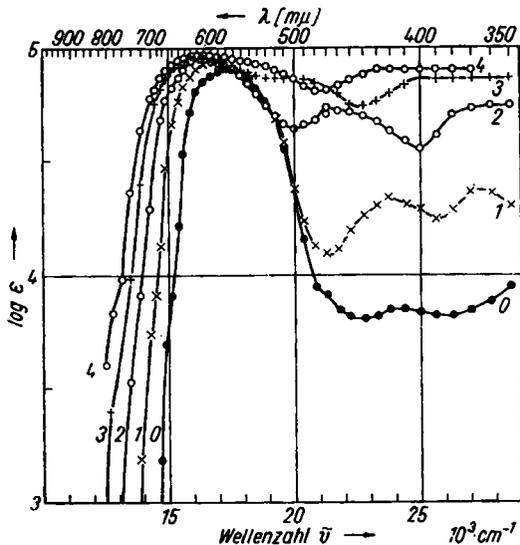
Die sich am langsamsten bildenden Farbstoffe sind zugleich die beständigsten (Tafel 2). Die geringe Beständigkeit der Farbstoffe aus den hoch ungesättigten Aldehyden liegt bereits in der Veränderlichkeit der freien Aldehyde in dem stark sauren Reaktionsmedium begründet.

Tafel 2*). Beständigkeit der Farbstofflösungen

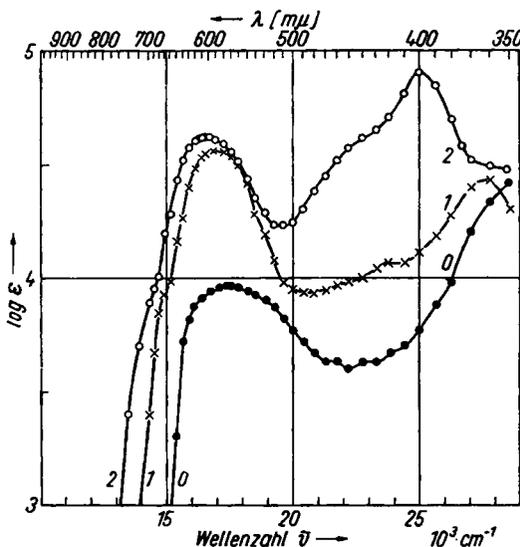
Furylpolyenale	n =	0	1	2	3	4	5
konstante Extinktion d. Lösg. über		10 Stdn.	3 Stdn.	2 Stdn.	1 Stde.	20 Min.	wenige Min.
Furylpolyenone	n =	0	1	2			
konstante Extinktion d. Lösg. über		90 Min.	4 Stdn.	4 Stdn.			

*) Reaktionsbedingungen siehe Versuchsteil.

Dieses qualitative Verhalten spiegelt sich in den Absorptionsspektren der vinylogen Glieder wider (Abbild. 2 und Abbild. 3, s. S. 426).



Abbild. 2. Absorptionsspektren der Farbstoffe aus Furyl-polyenaldehyden ($n = 0$ bis 4) und AHS



Abbild. 3. Absorptionsspektren der Farbstoffe aus Furyl-polyenketonen ($n = 0$ bis 2) und AHS

Die Absorptionsbanden verbreitern sich mit der Zahl konjugierter Doppelbindungen. Die Unterschiede zwischen homologen Gliedern treten im ersten Nebenmaximum wesentlich stärker in Erscheinung als im langwelligsten. Das gleiche Verhalten beobachtete F. Bohlmann⁹⁾ bei α -*N*-Methyl-dinitrophenyl-

⁹⁾ Chem. Ber. 84, 490 [1951].

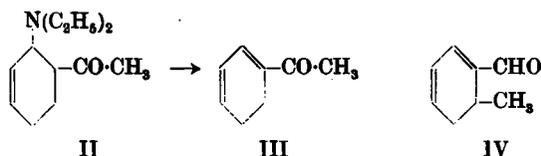
hydrazonen. Auch hier sind die Nebenmaxima, vor allem wegen ihrer stark steigenden Extinktion, für den Nachweis konjugierter Doppelbindungen der Carbonylkomponente charakteristischer als die Hauptmaxima.

Vergleicht man die Differenzen der Absorptionsmaxima der freien Furyl-polyenaldehyde³⁾ und -ketone³⁾ mit denen ihrer AHS-Farbstoffe (Tafel 3), so ergibt sich, daß die Differenzen zwischen zwei Absorptionsmaxima von Glied zu Glied bei den Farbstoffen nicht nur viel kleiner sind als bei den freien Carbonylverbindungen, sondern auch viel rascher gegen Null konvergieren. Die bathochrome Verschiebung von 300–200 μ , welche die Hydrazonbildung bewirkt, wird also durch eine Verstärkung des polyenartigen Charakters²⁾ erkaufte. Die Extinktion der Farbstofflösungen liegt dagegen durchweg über der der freien Aldehyde.

Tafel 3. Absorptionsmaxima (μ)

Furyl-polyenale	der freien Carbonylverbb. ³⁾		der Farbstoffe mit AHS	
	λ	$\Delta\lambda$	λ	$\Delta\lambda$
n = 0	270		575	
1	312	42	595	20
2	346	34	610	15
3	366	20	617	7
4	389	23	612	-5
5	412	23	615	3
Furyl-polyenone				
n = 0	269		515	
1	315	46	592	17
2	347	32	605	13

Die Farbreaktion läßt sich auch für Konstitutionsermittlungen heranziehen: Durch Abspaltung von Diäthylamin aus 2-Diäthylamino- Δ^3 -tetrahydro-acetophenon (II) entsteht ein Dihydroacetophenon mit der wahrscheinlichen Doppelbindungsverteilung III¹⁰⁾. Mit AHS gibt III eine blaue Lösung mit λ_{\max} 585 μ .

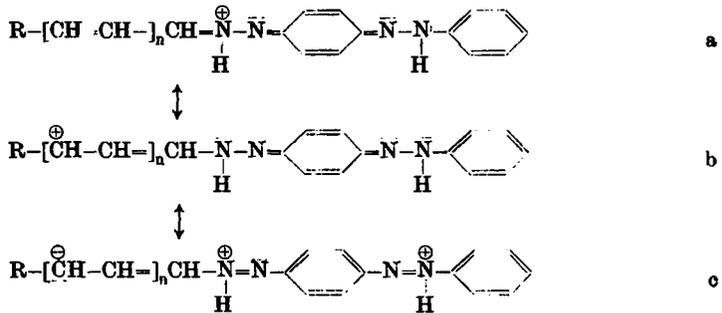


Das gleiche Absorptionsmaximum findet man mit dem bekannten $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-*o*-toluylaldehyd¹¹⁾ (IV). Da nach unseren Messungen Aldehyde und Ketone Farbstoffe mit praktisch gleichem Absorptionsmaximum liefern (Tafel 3), liegt ein $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-acetophenon der Formel III vor.

¹⁰⁾ H. Kahanek, Dissertat. Marburg, 1953.

¹¹⁾ K. Bernhauer u. K. Irrgang, Liebigs Ann. Chem. 525, 43 [1936].

Da bereits J. Tröger zahlreiche Farbsalze analysiert hat⁶⁾, haben wir auf die Isolierung der Farbstoffe verzichtet, für deren Ionen die folgenden mesomeren Grenzstrukturen zutreffen dürften:



Diese Formeln berücksichtigen sowohl den durch Protonaddition bewirkten Farbumschlag bei Derivaten des *p*-Amino-azobenzols als auch den Einfluß der konjugierten Doppelbindungen auf die Farbe. Da Carbenium- bzw. Carbeniat-grenzformen b bzw. c weniger Gewicht haben als Ammoniumstrukturen wie a, ist zugleich das polyenartige Verhalten dieser Hydrazone verständlich.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung eines Spektrophotometers sowie den Farbenfabriken Bayer für die Überlassung von Zimt-aldehyd.

Beschreibung der Versuche

Die erforderlichen Furyl-polyenaldehyde und -ketone wurden sämtlich nach der Literatur^{3,7,8)} hergestellt und baldmöglichst in die Farbreaktion eingesetzt. In Anwendung der Methode von J. Schmitt⁷⁾ ließen sich außerdem bequem darstellen

5-Furyl-pentadienal und 9-Furyl-nonatetraenal: 100 g Furfurol, 78 g Crotonaldehyd, frisch dest., und 24 g Piperidinacetat werden nacheinander in 300 ccm 70-proz. Äthanol gelöst. Nach 7 Tagen saugt man den roten Niederschlag ab, wäscht mehrmals gut mit 70-proz. Äthanol nach und destilliert das Filtrat nach Vertreiben des Alkohols zweimal i. Vakuum. Aus der Fraktion 110–130°/2 Torr scheiden sich im Kühlschrank lange, zitronenfarbene Kristalle von 5-Furyl-pentadienal ab. Aus Cyclohexan Schmp. 64–65° (Lit.⁸⁾ 66–67°); Ausb. 2 g.

Der rote, getrocknete Niederschlag (18 g), welcher größtenteils aus 9-Furyl-nonatetraenal besteht, wird aus Alkohol umkristallisiert und anschließend mehrere Male bei 10–4 Torr und etwa 140° Badtemperatur sublimiert; Schmp. 152° unter Sublimation. Lit.-Schmp. 155°⁷⁾ und 151–152°⁸⁾).

Farbreagens

AHS wird nach Literatur⁶⁾ dargestellt und in das beständige und definierte *p*-Toluidinsalz¹²⁾ übergeführt; Schmp. 172° (Lit.¹²⁾ 172°).

Beispiel einer Messung: Die Reaktionslösung ist 1·10⁻³ mol. an Aldehyd und 1·10⁻⁵ mol. an Reagens, um die Eigenfarbe des Reagens auszuschalten.

a) Reagenslösung: 8.79 mg Toluidinsalz der AHS (Mol.-Gew. 399.5) werden in 1 ccm Dimethylformamid gelöst und mit Methanol auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser

¹²⁾ J. Tröger u. M. Franke, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 244, 309 [1906].

Stammlösung werden wiederum auf 100 ccm aufgefüllt und für die Messungen verwendet (= $2.2 \cdot 10^{-6}$ mol. Lösung).

b) Aldehydlösung: 16.29 mg 5-Furyl-pentadienal (Mol.-Gew. 148.1) werden in 1 ccm Dimethylformamid gelöst und unter Zusatz von 200 mg Dibenzylsulfid mit Methanol auf 50 ccm aufgefüllt (= $2.2 \cdot 10^{-8}$ mol. Lösung).

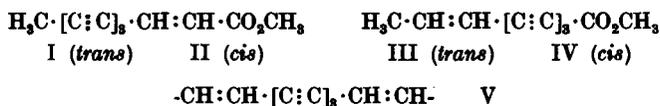
5 ccm Reagenslösung a) und 5 ccm Aldehydlösung b) werden mit 1 ccm methanol. Salzsäure (1 Vol.-Tl. konz. Salzsäure + 1 Vol.-Tl. Methanol) versetzt und gegen eine gleichartige Lösung, jedoch ohne AHS, gemessen. Man ermittelt zunächst beim Absorptionsmaximum die Bildungsgeschwindigkeit und mißt im Zeitraum konstanter Extinktion das Spektrum aus.

66. Ferdinand Bohlmann und Heinz-Jürgen Mannhardt: Polyacetylenverbindungen, VIII. Mitteil.¹⁾: Zur Konstitution des Dehydro-matricariaesters aus *Artemisia vulgaris*

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 10. Januar 1955)

Auf Grund der UV-Spektren synthetisch dargestellter Polyester wird für den von K. Stavholt und N. A. Sörensen²⁾ aus *Artemisia vulgaris* isolierten Ester die Konstitution eines *cis*-Decatriin-(4.6.8)-en-(2)-säure-methylesters (II) wahrscheinlich gemacht.

Aus den Wurzeln von *Artemisia vulgaris*, dem gewöhnlichen Beifuß, haben K. Stavholt und N. A. Sörensen²⁾ neben anderen Polyacetylenverbindungen einen Dehydro-matricariaester vom Schmp. 113° isoliert. Aus den Wurzeln von *Matricaria inodora*³⁾ wurde dagegen ein offensichtlich isomerer Ester vom Schmp. 105° gewonnen, der mit dem synthetisch erhaltenen *trans*-Decatriin-(4.6.8)-en-(2)-säure-methylester^{3,4)} (I) identisch war.



Für die Konstitution des Esters vom Schmp. 113° kamen demnach die Strukturen II, III und IV in Betracht. Ester vom Typ III waren bisher noch nicht bekannt, so daß man über die UV-Spektren nur Vermutungen aussprechen konnte. Auf Grund eines Vergleichs der Spektren von I mit einem Kohlenwasserstoff vom Typ V kamen N. A. Sörensen und Mitarbb.³⁾ zu dem Schluß, daß derartige Ester vom Typ III im kurzwelligen Teil des UV eine langwelligere Hauptabsorption besitzen sollten als die Ester vom Typ I. Da dies beim Ester vom Schmp. 113° nicht zutrifft, kam demnach vor allem die Konstitution II in Betracht.

Es schien wünschenswert, diese Frage durch Synthese entsprechender Ester weiter zu klären. Zunächst wurde der Ester III dargestellt. Als Methode

¹⁾ VII. Mitteil.: F. Bohlmann, H.-J. Mannhardt u. H.-G. Viehe, Chem. Ber. 88, 361 [1955]. ²⁾ Acta chem. scand. 4, 1567 [1950].

³⁾ N. A. Sörensen u. Mitarbb., Acta chem. scand. 8, 26 [1954].

⁴⁾ N. A. Sörensen u. Mitarbb., Acta chem. scand. 6, 602 [1952].