

108. Siegfried Hünig, Jasper Utermann¹⁾ und Gustav Erlemann²⁾: Farbreaktionen auf ungesättigte Carbonylverbindungen, II. Mitteil.³⁾: *p*-Amino-dimethylanilin als Farbreagens

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg]

(Eingegangen am 25. Februar 1955)

Salzsaures *p*-Amino-dimethylanilin (ADA) gibt mit ungesättigten Carbonylverbindungen eine empfindliche Farbreaktion, wobei die auftretenden Farben von der Zahl zur Carbonylgruppe konjugierter Doppelbindungen abhängen.

In der vorangegangenen Mitteilung³⁾ wurde Azobenzol-hydrazinsulfonsäure-(4) (AHS) als ein Farbreagens empfohlen, welches in ungesättigten Carbonylverbindungen die Zahl der konjugierten Doppelbindungen erkennen läßt. Für den gleichen Zweck benutzen wir schon seit langem⁴⁾ Salze des *p*-Amino-dimethylanilins (ADA), die sich vor allem bei höheren Polyenalen ausgezeichnet bewährt haben und die Farbreaktion mit AHS vorteilhaft ergänzen. Ausgangspunkt waren die Untersuchungen von J. Moore und D. Gale⁵⁾. Nach ihnen bilden die praktisch farblosen Schiffischen Basen aus Benz- bzw. Zimtaldehyd und *p*-Amino-dimethylanilin intensiv farbige „rote“ Salze mit 1 Mol. Chlorwasserstoff. Die größere Farbtintensität und der bläustichigere Farbton des Zimtaldehyd-Derivates ist ihnen offenbar entgangen. Beide Erscheinungen drücken jedoch die Teilnahme der konjugierten Doppelbindungen am Gesamt-Absorptionssystem aus, ein Befund, der sich in allen von uns untersuchten Beispielen ausnahmslos bestätigt hat.

Auch Derivate des *m*-Phenylendiamins geben Schiffische Basen, deren Farbe mit steigender Zahl von Doppelbindungen der Carbonylkomponente nach längeren Wellen rückt. Dies gilt sowohl für das *N,N*-Dibenzyl-*m*-phenylendiamin⁶⁾ als auch für *m*-Phenylendiamin selbst, welches R. B. Wearn⁷⁾ zur Bestimmung von Crotonaldehyd, Zimtaldehyd und Furfurol neben Acet- und Benzaldehyd empfiehlt. Aber die Empfindlichkeit dieser Farbreaktion ist viel geringer als mit ADA (beim Zimtaldehyd um etwa eine Zehnerpotenz). Darüber hinaus liegen die Absorptionsmaxima der Farbsalze viel kurzwelliger (Zimtaldehyd-*m*-Phenylendiamin: 360 m μ ⁷⁾, Zimtaldehyd-*p*-Phenylendiamin 470 m μ ⁸⁾). Außerdem tritt mit *m*-Phenylendiamin leicht Ringschluß zu fluoreszierenden Acridinderivaten ein⁶⁾.

Benzidin⁹⁾ oder *o*-Dianisidin¹⁰⁾ haben ebenfalls keine Vorteile vor *p*-Amino-dimethylanilin²⁾. An dessen Stelle kann man jedoch mit gleichem Erfolg andere *p-N,N*-Dialkylamino-aniline verwenden, z. B. auch *N,N*-Dibenzyl-*p*-phenylendiamin.

¹⁾ Dissertat. Marburg, 1954. ²⁾ Diplomarb. Marburg, 1950.

³⁾ I. Mitteil.: S. Hünig u. J. Utermann, Chem. Ber. 88, 423 [1955].

⁴⁾ S. Hünig, Dissertat. Dresden, 1943.

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 80, 394 [1903].

⁶⁾ F. G. Singelton u. C. B. Pollard, J. Amer. chem. Soc. 68, 240 [1940].

⁷⁾ Analytic. Chem. 20, 922 [1948].

⁸⁾ Eigene Messung.

⁹⁾ P. N. van Eck, Pharmac. Weekbl. 60, 1204 [1923].

¹⁰⁾ F. Feigl, Spot Tests Vol. II, Elsevier Publ. Comp. London, New York, 1954.

Die Reaktion ist sehr einfach durchzuführen: Man versetzt die methanolische Lösung von salzsaurem ADA mit unterschüssigem Aldehyd. Sehr beständige Reagenslösungen des oxydationsempfindlichen ADA erhält man durch Einsatz des Zinn(II)-chlorid-Doppelsalzes.

Mit vinylogenen Polyenalen, Phenylpolyenalen, Furyl-polyenaldehyden und ketonen entstehen die in Tafel 1 verzeichneten Färbungen.

Tafel 1. Farbreaktionen mit salzsaurem *p*-Amino-dimethylanilin

n	Polyenale			Polyenone
	$\text{CH}_2 \cdot [\text{CH}:\text{CH}]_n \cdot \text{CHO}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}:\text{CH}]_n \cdot \text{CHO}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot [\text{CH}:\text{CH}]_n \cdot \text{CHO}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot [\text{CH}:\text{CH}]_n \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
0	farblos	rosa	rosa	orange
1	gelb	rot	rot	orange
2	himbeerrot	blutrot	violett-rot	orange-rot
3	blaurot	blaurot	rot-violett	
4	violett	violett	violett	
5	warmblau	blauviolett	warmblau	
6	kaltblau	blau	kaltblau	

In den meisten Fällen lassen sich die homologen Glieder auch ohne Vergleichslösung unterscheiden, lediglich Furylmethylketon und Furfuryliden-aceton geben visuell gleiche Farbreaktionen. Die Absorptionsgebiete liegen durchweg kurzwelliger, als sie die Farbreaktion mit Azobenzol-hydrazinsulfonsäure - (4) (AHS) liefert³⁾; dafür hat man hier den Vorteil des farblosen Reagens und des fast neutralen Reaktionsmediums, in dem sich auch die höheren Polyenale nicht zersetzen.

Farbreaktion mit Furyl-polyenaldehyden und -ketonen

Zur quantitativen Untersuchung der Farbreaktion haben wir wie bei der Farbreaktion mit AHS³⁾ die vinylogenen Carbonylverbindungen der Furylreihe herangezogen.

Auch hier steigt die Bildungsgeschwindigkeit der Farbstoffe wiederum mit wachsender Doppelbindungszahl an (Abbildung. 1.)

Nur Furfurol macht eine merkwürdige Ausnahme: Bereits nach 4 Min. ist die maximale Farbtintensität erreicht, während AHS 10 Stdn. braucht³⁾.

Aus Abbild. 1 ersieht man zugleich, wie die Empfindlichkeit der Farbreaktion in der vinylogenen Reihe wächst, wobei der Sprung vom Furfurol zum Furfuracrolein um über eine Zehnerpotenz besonders auffällt.

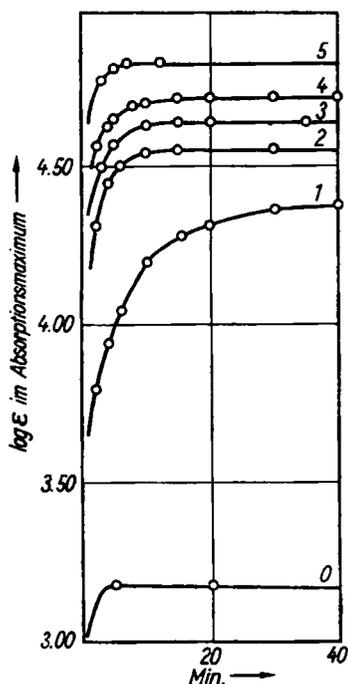


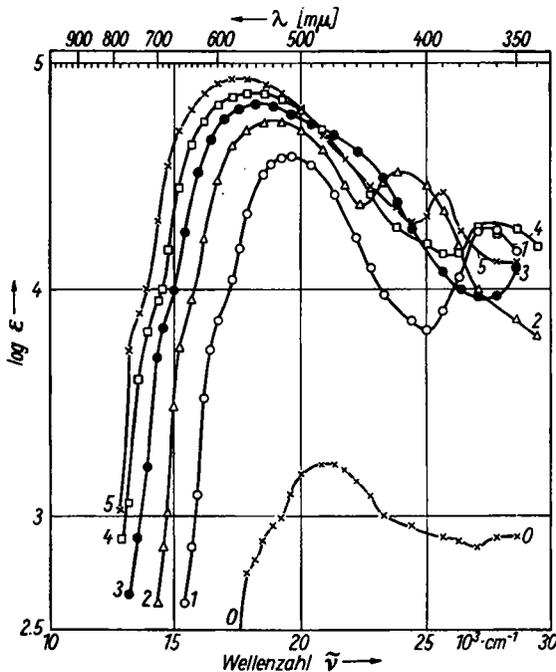
Abbildung. 1. Bildungsgeschwindigkeit der Farbstoffe aus Furyl-polyenaldehyden ($n = 0$ bis 5) und ADA in Methanol

Die Beständigkeit der Farbstofflösungen zeigt den umgekehrten Gang: Mit wachsender Kettenlänge nimmt sie ab, wobei jedoch Furfurol als Ausnahme die unbeständigste Farbreaktion gibt (Tafel 2).

Tafel 2. Beständigkeit der Farbstofflösungen ($t \sim 20^\circ$)

Zahl der Vinylengruppen im Furyl-polyenaldehyd	Zeitraum konstanter Extinktion
0	15 Min.
1	9 Stdn.
2	7 Stdn.
3	30 Min.
4	30 Min.
5	20 Min.
<hr/>	
im Furyl-polyenketon	
0	3 Stdn.
1	3 Stdn.
2	30 Min.

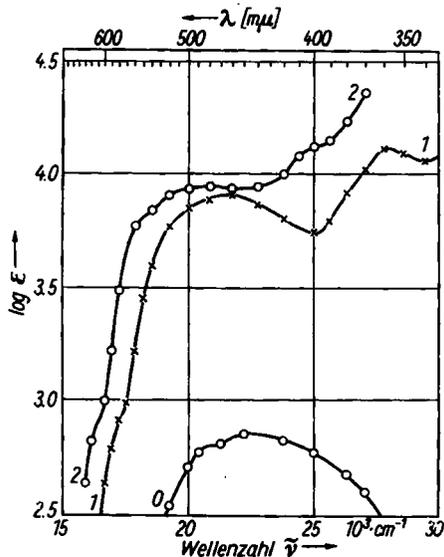
Die Absorptionsspektren der Farbstofflösungen unterscheiden sich, wie aus Abbild. 2 hervorgeht, im wesentlichen nur durch die Lage und Höhe der Hauptbande.



Abbild. 2. Absorptionsspektren der Farbstofflösungen aus Furyl-polyenaldehyden ($n = 0$ bis 5) und ADA in Methanol

Die Nebenmaxima verändern sich bei den einzelnen Gliedern nur wenig, im Gegensatz zur Farbreaktion mit AHS³⁾. Besonders auffällig ist die geringe Extinktion, die mit Furfurol erhalten wird.

Die Spektren der mit den Furyl-polyenketonen erhaltenen Farbstoffe zeigen ein ähnliches Bild (Abbild. 3).



Abbild. 3. Absorptionsspektren der Farbstofflösungen aus Furyl-polyenketonen ($n = 0$ bis 2) und ADA in Methanol

Wie Tafel 3 erkennen läßt, wird durch die Farbreaktion mit ADA das Absorptionsmaximum der Furylpolyenale bzw. -polyenone um 150–200 $m\mu$ bathochrom verschoben, während die molare Extinktion etwa gleichbleibt.

Tafel 3. Absorptionsmaxima

Furyl-polyenale	Absorptionsmaxima ($m\mu$) der			
	freien Carbonylverb. ¹¹⁾		Farbstoffe mit ADA	
	λ_{\max}	$\Delta\lambda_{\max}$	λ_{\max}	$\Delta\lambda_{\max}$
n = 0	270		480	
1	312	42	510	30
2	346	34	530	20
3	366	20	542	12
4	389	23	553	11
5	412	23	570	17
Furyl-polyenone				
0	269		435	
1	315	46	465	30
2	347	32	475	10

¹¹⁾ E. Blout u. M. Fields, J. Amer. chem. Soc. 70, 191 [1948].

Gegenüber den freien Carbonylverbindungen ist der polyenartige Charakter der Farbstoffe nur wenig verstärkt, wie der Vergleich der Differenzen zwischen den Absorptionsmaxima vinyloger Glieder lehrt. Dieser Befund erteilt der Farbreaktion mit ADA sowohl zur qualitativen Prüfung als auch zur spektralen Charakterisierung und Bestimmung von Carbonylverbindungen mit konjugierten Doppelbindungen einen besonderen Wert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung eines Spektrophotometers. Ferner danken wir den Farbenfabriken Bayer für die Überlassung spezieller Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der Furyl-polyaldehyde und -ketone wurde bereits beschrieben³⁾.

Reagens: Man gießt heiße Alkohol-Lösungen von 1 Mol. salzsaurem *p*-Amino-dimethylanilin und 1 Mol. Zinn(II)-chlorid zusammen. Beim Erkalten kristallisiert das schwerlösliche Salz $C_8H_{12}N_2 \cdot H_2SnCl_4$ ¹²⁾ in reiner Form aus.

Beispiel einer Messung

Lösung A: 10.01 mg ($5.0 \cdot 10^{-5}$ Mol) 9-Furyl-nonatetraenal werden in 2 ccm Dimethylformamid gelöst und unter Zusatz von 200 mg Dibenzylsulfid mit absol. Methanol auf 50 ccm aufgefüllt.

Lösung B: 39.87 mg Zinn(II)-chlorid-Doppelsalz des salzsauren *p*-Amino-dimethylanilins werden mit Methanol zu 100 ccm gelöst.

Gleiche Volumina Lösung A und B werden vereinigt und beim Absorptionsmaximum die Zunahme der Extinktion zeitlich verfolgt. Im Zeitraum konstanter Extinktion wird das Spektrum zwischen 350 und 800 m μ gemessen (Zeiss Opton Spektrophotometer). Man mißt gegen eine Vergleichslösung von 5 ccm Lösung B und 5 ccm Lösung C.

Lösung C: 0.2 ccm Dimethylformamid, 20 mg Dibenzylsulfid, mit Methanol auf 50 ccm aufgefüllt.

Endkonzentrationen: Carbonylverbindung $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, Reagens $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

109. Rudolf Criegee und Gerhard Paulig: Zwei einfache cyclische Peroxyde

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe]

(Eingegangen am 26. Februar 1955)

Die Darstellung von Tetramethyl-dioxa-cyclopentan (III) und Tetramethyl-dioxa-cyclohexan (VI) wird beschrieben.

An Peroxyden, bei denen die —O—O—Gruppe Bestandteil eines Ringes ist, kennt man die große Klasse der Endo-peroxyde, die meist in photosensibilisierter Reaktion durch Autoxydation von 1,3-Dienen oder Acenen (z. B. Rubren) gewonnen werden¹⁾. Es handelt sich dabei ausschließlich um Verbindungen polycyclischer Natur, in denen die Peroxydgruppe fast immer eine Brücke in einem Sechsring, gelegentlich auch in einem Fünfring²⁾, bildet. Ein cyclisches Peroxyd ohne Brückenstruktur wurde kürzlich von H. Hock und M. Siebert beschrieben³⁾.

¹²⁾ V. Merz u. W. Weith, Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 762 [1877].

¹⁾ Zusammenfassung z. B.: R. Criegee, Fortschr. chem. Forsch. 1, 508 [1950].

²⁾ G. O. Schenck, W. Müller u. H. Pfennig, Naturwissenschaften 41, 374 [1954].

³⁾ Chem. Ber. 87, 554 [1954].