

57. Über Farbreaktionen von α -Ionon und 5-Oxo- α -ionon mit Alkali

von P. Karrer und U. Blass.

(26. I. 53.)

In der Literatur findet sich die Angabe, dass sowohl α -Ionon wie β -Ionon in alkoholischer Lösung bei Zusatz von Natriumäthylat braunrote Färbungen geben¹). Bei der Ausführung dieser Reaktion haben wir beobachtet, dass wohl eine alkoholische Lösung von α -Ionon bei Zusatz einiger Tropfen Natronlauge (z. B. 20-proz.) eine gelbrote Färbung annimmt, reines β -Ionon dagegen nicht.

Diese Gelbrote-Färbung ist unbeständig und verblasst allmählich. Fig. 1 zeigt die zeitliche Änderung der Extinktion bei 510 $m\mu$ nach Zugabe von zwei Tropfen 20-proz. Natronlauge.

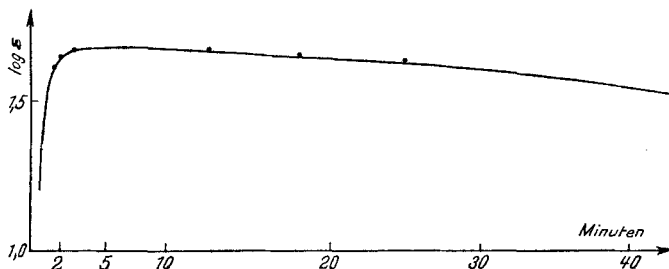


Fig. 1.

α -Ionon, 3 cm^3 C_2H_5OH , 2 Tropfen 20-proz. NaOH. $c = 2,8 \cdot 10^{-3}$

Die Absorptionskurve der aus α -Ionon entstehenden roten Verbindung findet sich in Fig. 3 dargestellt; sie zeigt bei 510 $m\mu$ ein charakteristisches Maximum.

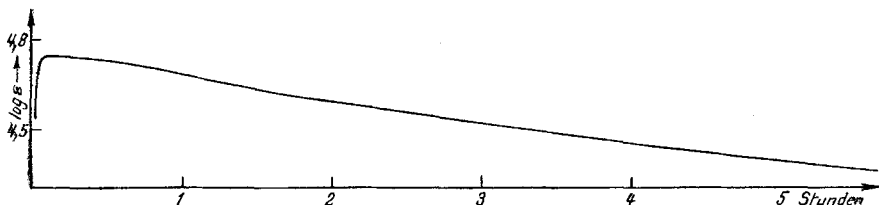


Fig. 2.

5-Oxo- α -ionon, 3 cm^3 Äthanol, 2 Tropfen 20-proz. NaOH. $c = 5,8 \cdot 10^{-6}$

Eine ganz analoge, aber viel intensivere rote Farbreaktion erzeugt Natronlauge in einer alkoholischen Lösung von 5-Oxo- α -ionon²). Auch diese blässt allmählich aus; die zeitliche Änderung der Extinktion bei 510 $m\mu$ bringt Fig. 2 zum Ausdruck, das Absorp-

¹) Y. R. Naves & P. Bachmann, Helv. **26**, 2151 (1943); Müller, Deutsche Parf. Z. **27**, 140 (1941), zitiert nach Helv. **26**, 2151 (1943).

²) V. Prelog & M. Osgan, Helv. **35**, 986 (1952).

tionsspektrum der roten Substanz, das ebenfalls durch ein Absorptionsmaximum bei $510\text{ m}\mu$ charakterisiert wird, ist aus Fig. 3 ersichtlich. Die aus 5-Oxo- α -ionon entstandene rote Verbindung zeigt bei $510\text{ m}\mu$ eine viel stärkere Extinktion als der aus α -Ionon hervorgegangene farbige Stoff.

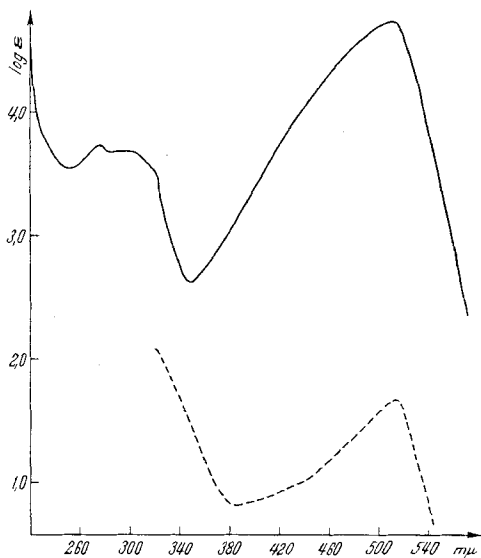
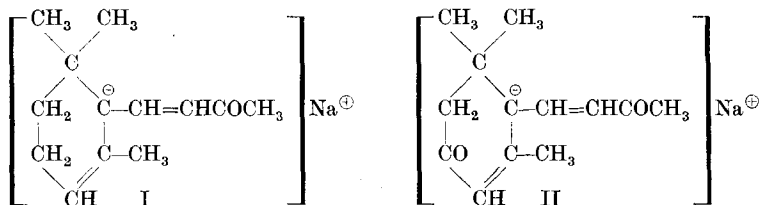


Fig. 3.

- 5-Oxo- α -ionon in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mit 2 Tropfen 20-proz. Natronlauge.
 $\lambda_{\text{max}} = 510\text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,74$; $c = 5,8 \cdot 10^{-6}$.
- α -Ionon in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mit 2 Tropfen 20-proz. Natronlauge.
 $\lambda_{\text{max}} = 510\text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 1,67$; $c = 2,8 \cdot 10^{-3}$.

Die beiden roten α -Ionon- bzw. 5-Oxo- α -ionon-Derivate sind wahrscheinlich Natriumsalze der beiden Verbindungen, deren Konstitution durch die Formeln I bzw. II (oder evtl. mesomere Strukturen) ausgedrückt werden können; da β -Ionon die Farbreaktion



nicht zeigt, ist es unwahrscheinlich, dass H-Atome, welche an den der CO-Gruppe benachbarten Kohlenstoffatomen liegen, durch Natrium substituiert werden, oder, anders ausgedrückt, Natriumsalze von Enolen entstehen. Es ist vielmehr die im α -Ionon und 5-Oxo- α -ionon zwischen zwei Äthylenbindungen stehende CH-Gruppe, die das Proton

abgibt, (wie im Cyclo-pentadien). Die Beweglichkeit dieses Protons wird durch die in 5-Stellung befindliche Carbonylgruppe des 5-Oxo- α -ionons noch gesteigert¹⁾.

Um die genannte Farbreaktion auf ihre Brauchbarkeit zur Bestimmung kleiner Mengen α -Ionon in Ionongemischen zu prüfen, wurde eine Reihe von Absorptionswerten verschiedener Mischungen von (käufllichem) α - und β -Ionon gemessen.

Diese Werte sind in Fig. 4 zusammengestellt. Sie zeigen den linearen Anstieg der Extinktion bei 510 $m\mu$ mit wachsenden Mengen von α -Ionon; bei α -Ionon-haltigem β -Ionon streuen die Messpunkte etwas um die Gerade, die einem linearen Anstieg mit wachsender Menge entspricht. Da reines β -Ionon mit Alkali keine Absorption bei 510 $m\mu$ aufweist, geben die gemessenen Absorptionswerte des käufllichen β -Ionons dessen Gehalt an α -Ionon an. Sie entsprechen in dem untersuchten Präparat unter Berücksichtigung der Streuung einem Gehalt von 1,8 ($\pm 0,4$)% α -Ionon.

Zu verschiedenen Einwaagen von α -Ionon-haltigem β -Ionon in 3 cm^3 Äthanol wurden je 1,15 mg α -Ionon zugesetzt. Mit Hilfe der beiden Eichkurven für α -Ionon und α -Ionon-haltiges β -Ionon lässt sich für die Absorptionswerte dieser Mischungen die Genauigkeit der Methode zur Bestimmung kleiner Mengen α -Ionon in Ionongemischen abschätzen. Dabei ergibt sich für einen Gehalt von 1–2% α -Ionon eine relative Genauigkeit von $\pm 12\%$. Bei Serienuntersuchungen lässt sich die Genauigkeit zweifellos noch steigern.

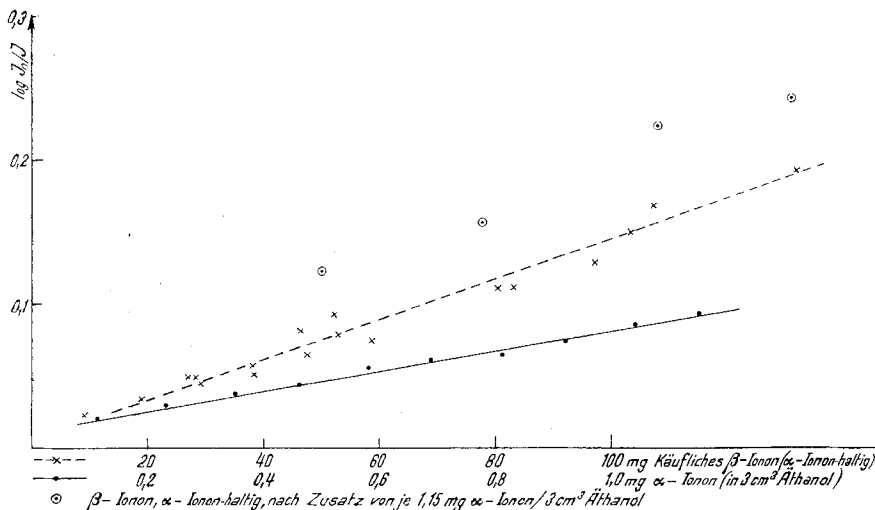


Fig. 4.

Alle Absorptionsmessungen haben wir im Beckman-Spektrographen in alkoholischer Lösung durchgeführt. Die Einwaage an α -Ionon bzw. 5-Oxo- α -ionon wurde jeweils in der Cuvette des Spektrographen mit 3 cm^3 Äthanol und zwei Tropfen 20-proz. Natronlauge versetzt. Nach kurzem Umrühren wurden alle 10 Sek. die Extinktionen, und zwar für

¹⁾ Zur Stütze der Annahme, dass die rote Farbreaktion des α -Ionons auf einer Enolisierung beruht, ist auch der positive Ausfall der Reaktion von E. V. Zappi (Bl. [4] 51, 54 (1932)) mit Ionon angeführt worden (Reduktion von Mercuronitratlösung). Diese Reaktion ist aber für Enole nicht spezifisch, sondern fällt auch mit Allylverbindungen und vielen anderen ungesättigten Stoffen positiv aus.

jede gemessene Wellenlänge in einem besonderen Versuch, gemessen. Die gefundenen Extinktionsmaxima wurden in den Diagrammen als Messpunkte eingesetzt¹⁾.

Erhitzt man die mit Natriummethylat versetzte, alkoholische, gelbrote Lösung von α -Ionon mit Jodmethyl, so verschwindet die Farbe allmählich, ein Zeichen, dass alles α -Ionon umgesetzt wurde. Das Reaktionsprodukt ist ein Gemisch, das unter anderem β -Ionon enthält (isoliert als Semicarbazon vom Smp. 147°), ferner Methylierungsprodukte des α -Ionons, die noch weiter bearbeitet werden.

Zusammenfassung.

α -Ionon und 5-Oxo- α -ionon geben bei Zusatz von Alkalilauge zur alkoholischen Lösung rote, nicht sehr beständige Farbreaktionen, die auf der Bildung von Alkalisalzen dieser beiden Verbindungen beruhen. Die Absorptionsspektren der beiden roten Salze zeigen ein Absorptionsmaximum bei 510 m μ . Da β -Ionon keine ähnliche Farbreaktion aufweist, kann diese zur annähernden Bestimmung kleiner Mengen α -Ionon in β -Ionon dienen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

58. La phosphorylation du glucose par l'acide métaphosphorique

par M. Viscontini et C. Olivier.

(26 I 53)

Au cours de précédentes synthèses d'esters phosphoriques, l'acide métaphosphorique s'est montré un excellent agent phosphorylant des alcools primaires à l'exclusion des alcools secondaires, des phénols et des amines²⁾. On pouvait donc penser que l'acide métaphosphorique réagirait avec la fonction alcoolique primaire du glucose pour former comme à l'ordinaire un ester triphosphorique et, après hydrolyse partielle, du glucose-6-phosphate (ester de *Robison*) dont de nombreuses autres synthèses ont déjà été décrites³⁾. L'expérience réalisée n'a pas entièrement répondu à notre attente en ce sens que le glucose-

¹⁾ Herr Dr. Y. R. Naves (Genève), dem wir von den vorstehenden Beobachtungen Mitteilung machten, hat daraufhin einige weitere Ionon-ähnliche Substanzen auf ihr Verhalten gegenüber NaOH in Äthanol geprüft und folgende Feststellung gemacht: Keine Farbreaktion tritt ein mit β -Ionon, n-Methyl- β -ionon (2⁴-Methyl- β -ionon), Iso-methyl- β -ionon (2²-Methyl- β -ionon), β -Iron und Iso-methyl- α -ionon. — Gelbrot-Färbungen von verschiedener Intensität und Beständigkeit werden erhalten mit α -Ionon, n-Methyl- α -ionon, α -Iron, Iso- α -iron, Neo- α -iron, Neo- γ -iron.

²⁾ P. Karrer & M. Viscontini, Helv. **29**, 711 (1946); M. Viscontini, G. Bonetti & P. Karrer, Helv. **32**, 1478 (1949); M. Viscontini, C. Ebnöther & P. Karrer, Helv. **34**, 1834 (1951); **34**, 2199 (1951); **35**, 457 (1952).

³⁾ P. A. Levene & A. L. Raymond, J. Biol. Chem. **89**, 479 (1930); H. A. Lardy & H. O. L. Fischer, J. Biol. Chem. **164**, 513 (1946); F. R. Atherton, G. A. Howard & A. R. Todd, Soc. **1948**, 1106.