

# Über Ninhydrin und die Tautomerie des 1,2-Bis-hydroxy-indenon-(3) mit dem 2-Hydroxy-indandion-(1,3)<sup>1</sup>

Von

**R. Riemschneider**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem<sup>2</sup>

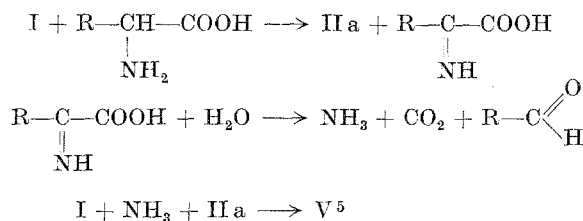
(Eingegangen am 17. April 1962)

Es wird über die Isolierung und Identifizierung des Verseifungsproduktes von 2-Acetoxy-indandion-(1,3) (III) berichtet. Das Verseifungsprodukt reagiert tautomer: IIa  $\rightleftharpoons$  IIb.

In unsere Untersuchungen über die Farbreaktion von cyclischen Di- und Tricarbonylverbindungen mit Aminosäuren und Aminen<sup>3</sup> haben wir seit langem auch das bekannteste Reagens dieser Reihe, das Ninhydrin (I), miteinbezogen; unter anderem war beabsichtigt, den Mechanismus der sog. Ninhydrin-Reaktion<sup>4</sup> (Tafel 1) erneut zu untersuchen. Es ist bekannt, daß die verschiedenen Aminosäuren unterschiedliche Färbungen eingehen.

Tafel 1

Formulierung der Ninhydrin-Reaktion nach Literatur<sup>4</sup>



Zunächst haben wir uns bemüht, das bei der Ninhydrin-Reaktion nach Tafel 1 aus I entstehende Reduktionsprodukt (in der Literatur als II a

<sup>1</sup> Aminosäuren, 8. Mitt. (Zur Kenntnis der Ninhydrin-Reaktion, I); 7. Mitt.: Mh. Chem. **92**, 1235 (1961).

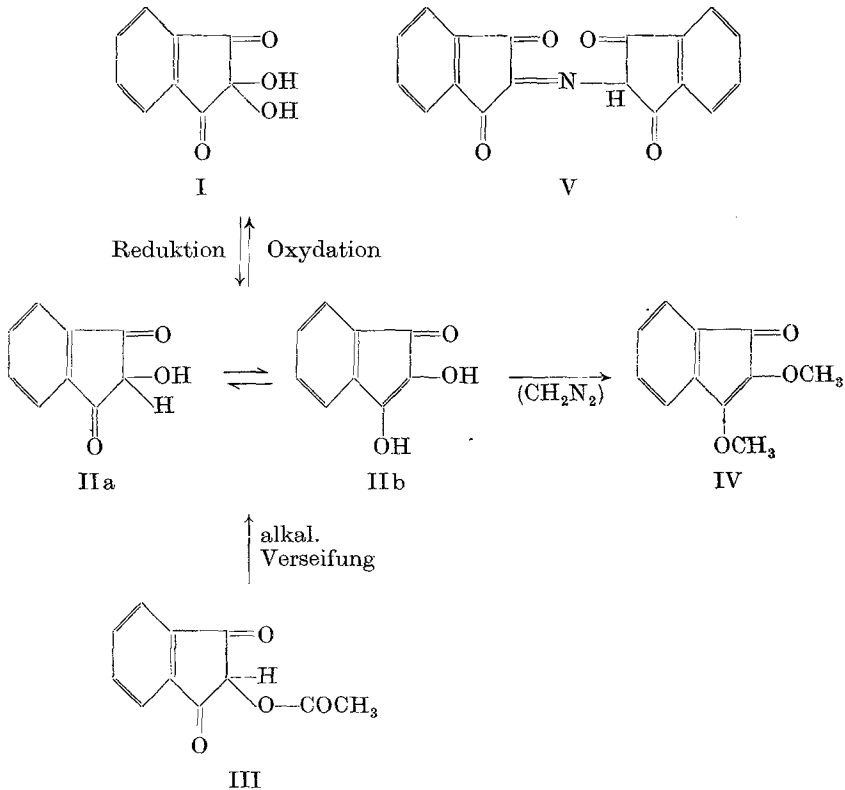
<sup>2</sup> Anschrift für den Schriftverkehr: Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

<sup>3</sup> Z. B. Mh. Chem. **91**, 1034 (1960); **93**, 844 (1962).

<sup>4</sup> Z. B. *Edlbacher-Leuthardt*, Lehrbuch d. physiologischen Chemie, Berl. 1959.

<sup>5</sup> Der Farbstoff wird meist als Ammoniumsalz von V formuliert.

formuliert) zu gewinnen. Dies gelang — in Anknüpfung an Arbeiten von *Hassall*<sup>6</sup> — verhältnismäßig einfach durch alkalische Verseifung von III unter Reinststickstoff: Die zwischen 120 und 130° liegenden Schmelzpunkte der unter verschiedenen Aufarbeitungsbedingungen isolierten, mehr oder weniger orange gefärbten II-Präparate sowie ihr Verhalten bei der Jodtitration (zuerst Sofort-Reaktion mit Jod, später langsamer Verbrauch



des Jods) weisen auf die hier formulierte Tautomerie hin: II a  $\rightleftharpoons$  II b. In zwei Fällen haben wir eine II b entsprechende farblose Fraktion aus II-Präparaten heraussublimieren können. Die reduzierenden Eigenschaften der II-Präparate sowie die glatte Überführbarkeit von II mit Diazomethan in den Dimethyläther IV zeigen, daß in Lösung die Form II b bevorzugt ist. Durch Luft werden die orangeroten Lösungen von II in 96proz. Äthylalkohol schnell entfärbt: Ninhydrinbildung<sup>7</sup>. Über das reaktive Verhalten von reinem II in Hinsicht auf die Ninhydrin-Reaktion werden wir in einer folgenden Mitteilung berichten.

<sup>6</sup> O. H. Hassall, J. Chem. Soc. [London] 1948, 52.

<sup>7</sup> S. Ruhemann, J. Chem. Soc. [London] 1911, 793, 1307.

### Experimenteller Teil

*II aus 2-Acetoxy-indandion-(1,3) (III):* Eine 20 Min. unter Reinstickstoff (99,99%) gerührte Lösung von 2,0 g III vom Schmp. 97° in 22,0 ml 1,75 n-NaOH<sup>8</sup> wird mit 0,5 n-HCl neutralisiert, wobei die Farbe von blau nach rot umschlägt, und dann längere Zeit mit Äthyläther<sup>8</sup> extrahiert. Der nach Abziehen des Äthers verbleibende rötlich gefärbte Rückstand wird durch mehrfaches Sublimieren im guten Vak. bei 105—120° gereinigt. Alle Operationen unter Reinstickstoff. Die so erhaltenen II-Präparate schmelzen zwischen 120 und 132°, sie erinnern hinsichtlich ihrer reduzierenden Eigenschaften an Ascorbinsäure; z. B. reduzieren sie glatt Dichlorphenolindophenol-Lösung.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (162,1). Ber. C 66,67, H 3,73. Gef. C 66,3, H 3,81.

*1,2-Dimethoxy-indenon-(3) (IV):* II liefert bei Behandlung mit Diazomethan in Äther<sup>8</sup> orangerot gefärbtes IV, das nach einigen Vakuumsublimationen bei 95° schmilzt.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (190,2). Ber. C 69,46, H 5,30. Gef. C 69,3, H 5,5.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung dieser Untersuchungen aus den Jahren 1957 und 1958 bestens gedankt.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind zusammen mit den Ergebnissen der 9. Mitt. dieser Reihe<sup>9</sup> am 14. Sept. 1960 vor der Japan. chem. Gesellschaft in Tokyo vorgetragen worden.

<sup>8</sup> Mit Reinstickstoff gesättigt.

<sup>9</sup> Mh. Chem. **93**, 844 (1962).