

Farbenreaktionen von Aldehyden

Autor(en): **Rosenthaler, L. / Vegezzi, G.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **45 (1954)**

Heft 3

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984020>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Farbenreaktionen von Aldehyden

Von *L. Rosenthaler* und *G. Uegezzi*

(Aus dem Laboratorium der Eidg. Alkoholverwaltung, Bern)

Infolge des Umstandes, dass Farbenreaktionen seit geraumer Zeit in zunehmendem Masse zu kolorimetrischen Bestimmungen herangezogen werden, haben sie jetzt gegenüber früher eine erhöhte Bedeutung gewonnen. Es schien deshalb erwünscht, die Farbenreaktionen der Aldehyde, obgleich darüber bereits viele Angaben vorliegen, erneut zu studieren, vor allem um sie auf solche Aldehyde auszudehnen, für die solche Angaben bisher nicht vorliegen. Damit konnte auch, besser als bisher, festgestellt werden, insoweit solche Reaktionen als allgemeine Aldehydreaktionen betrachtet werden können.

Die zu dieser Untersuchung herangezogenen Reagentien sind:

1. Fuchsinschweflige Säure
2. Diabenzolsulfosäure (ohne und mit Natriumamalgam)
3. Phenylhydrazin + Diabenzolsulfosäure (Formazanreaktion)
4. m-Phenylendiamin.

Die verwendeten Aldehyde sind die folgenden:

Formaldehyd, Acetaldehyd, Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl, n-Valeraldehyd, Capronaldehyd, Oenanthol, Caprylaldehyd, Pelargonaldehyd, Caprin-, Undecyl-, Laurin-, Tredecyl- und Myristinaldehyd, Methylnonylacetaldehyd, Acrolein, Citral, Citronellal

Benzaldehyd, o-Toluylaldehyd, Cuminaldehyd, Anisaldehyd, Phenylacetaldehyd (= α -Toluylaldehyd), α - und β -Phenylpropylaldehyd, Naphtylaldehyd, Zimtaldehyd

Furfurol, Pyridylaldehyd

Salizylaldehyd, Vanillin, Äthylvanillin, m- und p-Oxybenzaldehyd, 2,4-Dioxybenzaldehyd, Piperonal

Chloralhydrat, o-m- und p-Nitrobenzaldehyd, p-Dimethylamidobenzaldehyd
Glyoxal.

1. Reaktionen mit fuchsinschwefliger Säure

Das zur Anwendung gelangte Reagens war das des Schweiz. Lebensmittelbuches.

Es war schon bisher bekannt ¹⁾, dass einzelne Aldehyde mit fuchsinschwefliger Säure keine Farbenreaktion geben, so Phenolaldehyde; dies wird bestätigt für Salizylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Vanillin, Äthylvanillin und 2,4-Dioxybenzaldehyd, nicht dagegen für m-Oxybenzaldehyd, der mit dem Reagens rasch eine rotliche Färbung gibt. Von den nicht reagierenden Stoffen sei Chloralhydrat erwähnt, dagegen verhält sich Glyoxal — entgegen einer Literaturangabe — positiv.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die mit dem Reagens eintretenden Färbungen, entgegen dem, was man aus den Literaturangaben schliessen könnte, durchaus nicht für alle Aldehyde dieselben sind; sie schwanken vielmehr zwischen rotlila, blaulila und nahezu blau. Die Reaktion zeigt eine ausgesprochene blaue Tönung nicht nur mit Acrolein, für das dies bereits bekannt ist, sondern auch mit Methyl-nonylacetaldehyd, Citral, Citronellal und α -Phenylpropylaldehyd.

2. Reaktionen mit Diazobenzolsulfosäure

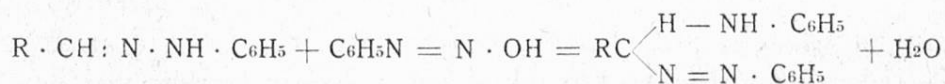
Die Diazoreaktion der Aldehyde ist bekanntlich von *Fischer* und *Penzoldt*²⁾ entdeckt worden. Ihre Angabe lautet dahin, dass mit alkalischer Diazobenzolsulfosäure (Lösung der Säure 1 : 60 oder Gemisch von Sulfanilsäure und Natriumnitrit) aliphatische Aldehyde unmittelbar oder bald rotviolette Färbungen geben, aromatische erst nach Zusatz einiger Körnchen Natriumamalgam, und dann meist erst nach 10—20 Minuten.

Dazu mag zunächst bemerkt werden, dass Formaldehyd, auch in diesem Fall, wie manchmal auch sonst z.B. in der Cannizzaroreaktion sich wie ein aromatischer Aldehyd verhält, also erst nach Zusatz von Natriumamalgam reagiert, und dass mit einigen höheren aliphatischen Aldehyden (n-Undecyl-, Laurin-Methylnonyl-acetaldehyd) keine Färbung beobachtet werden konnte, auch nicht nach Zusatz von Natriumamalgam. Dagegen reagiert Chloralhydrat — entgegen einer Literaturangabe — positiv. Die Reaktion ist besonders gut zu beobachten, wenn man die alkalische Lösung der Diazobenzolsulfosäure auf festes Chloralhydrat gibt; es entsteht dann über diesem ein roter Ring.

Zimtaldehyd, Phenylacetaldehyd, β -Phenylpropylaldehyd verhalten sich wie aliphatische Aldehyde, α -Phenylpropylaldehyd reagiert nicht, auch nicht nach Zusatz von Natriumamalgam. Ebenso verhielten sich m- und p-Oxybenzaldehyd, p-Dimethylamidobenzaldehyd und m- und p-Nitrobenzaldehyd, letztere im Gegensatz zu o-Nitrobenzaldehyd, der nach Zusatz von Natriumamalgam eine positive Reaktion gab.

3. Reaktionen der Phenylhydrazone mit Diazobenzolsulfosäure (Formazanreaktion)

Aldehydphenylhydrazone und Diazobenzol kondensieren sich nach folgender Gleichung:



Als Diazoreagens benützt man Diazobenzolsulfosäure (siehe 2), die Phenylhydrazone stellt man sich unmittelbar vor dem Zusatz der Diazolösung im Reagensglas aus dem Aldehyd und am besten einer äquivalenten Menge von Phenylhydrazinhydrochlorid her, oder man benützt ein schon vorher dargestelltes Phenylhydrazon. In vielen Fällen tritt schon nach dem Zusammenschütteln von Phenylhydrazon und Diazolösung — also bei saurer Reaktion — eine Färbung

ein, wenn manchmal auch erst nach einiger Zeit, fast immer aber, wenn man mit Lauge alkalisch macht. Die Formazane sind Farbstoffe, deren Grundfarbe ein Rot ist, das aber mancherlei verschiedene Nuancen (lilarot, braunrot) aufweisen kann. Bei einigen höheren aliphatischen Aldehyden konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob sie die Formazanreaktion geben, die sonst mit allen anderen Aldehyden eintritt.

Als Beispiel seien die Erscheinungen angegeben, die eintreten, wenn Phenylhydrazone, die einige Zeit vor Ausführung der Reaktion hergestellt waren, mit einer im Verhältnis 1 : 60 frisch hergestellten Lösung käuflicher Diazobenzolsulfosäure durchgeschüttelt wurden und das Gemisch danach alkalisch gemacht wurde.

Aldehyd	Farbe des Reaktionsprodukts aus Phenylhydrazon und Diazobenzolsulfosäure	
	bei saurer Reaktion	bei alkalischer Reaktion
Benzaldehyd	—	Rot
Anisaldehyd	Unlösliches allmählich schmutzig blau, Flüssig- keit braun	Rot
Furfurol	Unlösliches bald grün, Flüssigkeit braun	Lilabraunrot
Zimtaldehyd	Unlösliches grau	Schmutzig lilarot
Salizylaldehyd	—	Rot

4. Reaktionen mit m-Phenylendiamin

Die Farbenreaktion, die Acetaldehyd mit m-Phenylendiamin gibt, wurde zuerst von *Windisch*³⁾ zum Nachweis des Acetaldehyds angewendet und wird auch jetzt noch zur Bestimmung des Acetaldehyds im Äthylalkohol viel benützt.

*B. von Bittó*⁴⁾, der das Verhalten des m-Phenylendiamins gegenüber 25 Aldehyden untersucht hat, gibt an, dass die Reaktion mit einigen Aldehyden, darunter Chloral und Vanillin, nicht eintritt. Chloralhydrat verhält sich in der Tat negativ, dagegen trat mit Vanillin eine grüngelbe Farbe auf, und nach 24 Stunden zeigte das Gemisch, wie in den meisten Fällen, eine grüne Fluoreszenz.

Das von uns angewandte Reagens ist eine wässrige Lösung von 10 g m-Phenylendiaminhydrochlorid und 5 ml sirupförmiger Phosphorsäure zu 100 ml. Die Lösung wird mit Kohle durchgeschüttelt und unmittelbar vor der Ausführung der Reaktion filtriert.

Zu den Versuchen dienten zunächst Lösungen von 0,1 g des Aldehyds in 100 ml (aldehydfreiem) Weingeist; je 10 ml dieser Lösungen wurden mit 1 ml Reagens vermischt. Die Beobachtung erfolgte nach 10 Minuten. Man kann aber noch nach längerer Zeit beobachten, besonders wenn man die oft erst langsam eintretende Fluoreszenz beobachten will.

Aldehyd	Ungefähr gleiche Farbstärke ergebende Konzentration einer Acetaldehydlösung g/1000 ml	Aldehyd	Ungefähr gleiche Farbstärke ergebende Konzentration einer Acetaldehydlösung g/1000 ml
Formaldehyd	0,02 (Trübung)*		
m-Nitrobenzaldehyd	0,03 (praktisch 0)	Vanillin, Äthylvanillin, p-Oxybenzaldehyd 2,4-Dioxybenzaldehyd	0,3
Benzaldehyd, α -Phenylpropylaldehyd, Methylnonylacetaldehyd, Laurinaldehyd	0,04	Myristinaldehyd, Citronellal, Citral	0,6 0,8
Toluylaldehyd o-Nitrobenzaldehyd	0,05 0,06	Pelargon-, Undecyl-, Laurin-, Phenylacet- aldehyd, Phenylpropyl, p-Dimethylamidoben- zaldehyd	1
Naphtylaldehyd, m-Oxybenzaldehyd	0,08		
Piperonal	0,12		
Isobutyl-, Caprin-, Anisaldehyd, Salizylal- dehyd	0,2	Propionaldehyd n-Valer-, Oenanthol- Capron-, Caprylaldehyd n-Butylaldehyd	1,2 1,5 1,8

Die Farbstärke der Reaktion ist mit Glyoxal, Zimtaldehyd und Furfurol so gross, dass von diesen Aldehyden 0,01%ige Lösungen mit den Acetaldehydlösungen verglichen werden mussten. Die entsprechenden Zahlen sind für Glyoxal 0,15, für Zimtaldehyd 0,3, für Furfurol 0,4.

* Später bildet sich ein Niederschlag.

Die Färbungen sind, wie schon *von Bittó* festgestellt hat, nicht für alle Aldehyde identisch. Wir beobachteten z.B. mit den meisten aliphatischen Aldehyden vom Propylaldehyd aufwärts braune oder gelbbraune Färbungen; mit Laurinaldehyd und auch mit Furfurol trat rotbraune, mit Salizylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Vanillin, Äthylvanillin, Anis- und Zimtaldehyd gelbgrüne Färbung auf *).

Ausserdem zeigte sich, dass die Farbstärken grosse Verschiedenheiten aufwiesen. Zur Feststellung der Farbstärken wurden die Färbungen mit denjenigen

*) Die mit p-Dimethylamidobenzaldehyd eingetretene gelbbraune Färbung verwandelt sich im Laufe eines Tages in blutrot.

verglichen, welche Lösungen von Acetaldehyd bekannter Konzentration zeigten. Da aber die Färbungen in den meisten Fällen nicht mit derjenigen identisch sind, die mit Acetaldehyd eintritt, so können die angegebenen Werte in diesen Fällen nur als ungefähre betrachtet werden. Dessen ungeachtet lässt die vorstehende Tabelle über die grosse Verschiedenheit der Farbstärken keinen Zweifel.

Die in der Tabelle angegebenen Zahlen bedeuten die Konzentrationen des Acetaldehyds in 1000 ml Weingeist, welche mit der 0,1%igen weingeistigen Lösung der Aldehyde eine ungefähr gleichstarke Färbung geben, wenn die Reaktion wie oben angegeben ausgeführt und nach 10 Minuten beobachtet wird.

Zusammenfassung

Es wurden 43 Aldehyde auf ihr Verhalten gegenüber fuchsinschwefliger Säure, Diazobenzolsulfosäure, Phenylhydrazin + Diazobenzolsulfosäure (Formazanreaktion) und m-Phenylendiamin geprüft und die dabei beobachteten positiven und negativen Reaktionen festgestellt. Keine dieser Reaktionen war *in der beschriebenen Form der Ausführung* mit allen angewandten Aldehyden positiv. Die wenigsten Ausnahmen waren bei der Reaktion mit m-Phenylendiamin und der Formazanreaktion festzustellen.

Résumé

On a examiné 43 aldéhydes quant à leur comportement vis-à-vis de la fuchsine sulfitée, de l'acide diazobenzène-sulfonique, de la phénylhydrazine + acide diazobenzène-sulfonique (formazane-réaction) et de la phénylène-diamine, et constaté les réactions positives et négatives. *En appliquant les modes opératoires décrits*, aucune de ces réactions n'a été positive avec toutes les aldéhydes employées. Quelques rares exceptions furent constatées avec la réaction à la phénylène-diamine et avec celle formant des formazanes.

Riassunto

Si sono esaminate 43 aldeidi per precisare il loro comportamento in presenza della fucsina solfitata, dell'acido diazobenzolosolfonico, della fenilidrazina + acido diazobenzolosolfonico e della m-fenilendiammina e constatate le relative reazioni positive e negative. *Secondo i metodi descritti*, nessuna di queste reazioni è stata positiva con tutte le aldeidi considerate. Le rare eccezioni vennero constatate nella reazione con la m-fenilendiammina e nella reazione formante i formazani.

Literatur

- 1) B. von Bittó, Ztschr. anal. Chem. **36**, 369 (1897).
- 2) Ber. Deutsch. chem. Ges. **16**, 657 (1883).
- 3) Ztschr. anal. Chem. **27**, 514 (1888).
- 4) ebenda **36**, 369 (1897).