

eine Probe zeigte, Verunreinigungen aus der Benzoylverbindung herausgelöst hatte, wurde wiederholtlich durch neuen ersetzt, und das Durchkneten des Benzoylcytisins so lange fortgesetzt, bis der Äther beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterließ. Das auf diese Weise gereinigte Benzoylcytisin war bereits nach kaum 24-stündigem Stehen unter trockenem Äther vollständig erstarrt und konnte zu einem krystallinischen Pulver verrieben werden. Da sich aber an der Luft noch eine leichte Neigung zum Zerfließen bemerkbar machte, wurde es schnell auf Ton gestrichen und im Luftpumpen-Exsiccator getrocknet. So gelang es dann schließlich nach vielen Mühen, ein sehr reines und luftbeständiges Produkt zu erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 116°.

Bemerkenswert ist noch, daß sich das ölige Benzoylcytisin beim Stehen unter Äther nach längerer Zeit in kurze, derbe, anscheinend prismatische Krystalle verwandelt, die ein hohes Luftbrechungsvermögen besitzen.

Das Benzoylcytisin löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, ist dagegen unlöslich in Äther.

0.1325 g Sbst.: 11.5 ccm N (25°, 756 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.62.

Weitere Untersuchungen über das Cytisin, auch besonders darüber, ob sich die Benzoylverbindung mit Hilfe einer alkalischen Permanganatlösung zu einer Amidobenzoessäure oxydieren läßt, sind im Gange.

Der Firma E. Merck, die mir in liebenswürdigster Weise Material zur Verfügung stellte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Chemisches Institut der Kgl. Kriegsakademie.

276. H. Ley: Über auffällige Fluorescenz-Erscheinungen bei Pikrylverbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. April 1908.)

Die hier mitzuteilenden Fluorescenz-Erscheinungen stehen im Zusammenhang mit der schon vor mehreren Jahren¹⁾ gemachten Beobachtung, daß der Pikryläther des 1.2-Diphenyl 3-benzyl-oxyamidins:

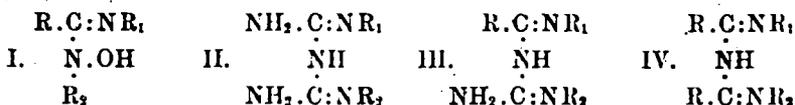


sowie analoge Verbindungen in Lösungen auffallend starke Fluorescenz besitzen. Diese Tatsache ist deshalb bemerkenswert, weil im allgemeinen Nitrogruppen der Fluorescenz hinderlich zu sein scheinen²⁾,

¹⁾ Diese Berichte 34, 2620 [1901].

²⁾ s. z. B. Kauffmann, Beziehungen zwischen Fluorescenz und chem. Konstitution, Ahrens Sammlung Bd. 11, 80.

in diesem Falle aber gerade umgekehrt die Einführung eines Pikrylrestes in eine für sich nicht fluoreszierende Verbindung, das 1.2-Diphenyl-3-benzyl-oxyamidin, äußerst starkes Fluoreszenzvermögen hervorruft. Dieser bisher ganz isoliert dastehende Fall gewinnt jetzt ein besonderes Interesse durch die Beobachtung, daß andere Imidbasen, die zu den Oxyamidinen (I.) in gewisser, gleich zu erörternder Beziehung stehen, ebenfalls lebhaft fluoreszierende Pikrylverbindungen

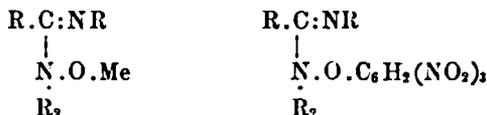


liefern; es sind dieses die Biguanidine (II.), sowie die Derivate des kürzlich beschriebenen Guanylformamidids (III.). Auch die Derivate des Biformamidids (IV.), z. B. 2.4.5-Triphenyl-biformamidid. geben Pikryläther, die unter Umständen prächtige Fluoreszenz aufweisen, die aber erst später genauer beschrieben werden sollen.

Wie kürzlich berichtet wurde¹⁾, ist für sämtliche genannten, ausgesprochen basischen Verbindungen charakteristisch, daß sie mit gewissen Schwermetallen sehr beständige, abnorm farbige Salze erzeugen, die als »innere Metallkomplexsalze« aufgefaßt wurden. Während also die Einführung eines Metalles mit farbigem Ion resp. Atom in die genannten Oximido- und Imidoverbindungen eine totale Veränderung der Lichtabsorption verursacht, ruft die Einführung des Pikrylrestes in jene Verbindungen Fluoreszenz hervor.

Es liegt somit nahe, beide Erscheinungen auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen, was unter der Annahme möglich ist, daß auch in den Pikrylverbindungen den »inneren Komplex-Salzen« in gewisser Weise vergleichbare Verbindungen vorliegen, in denen der Pikrylrest die Stelle des farbigen Metalles vertritt.

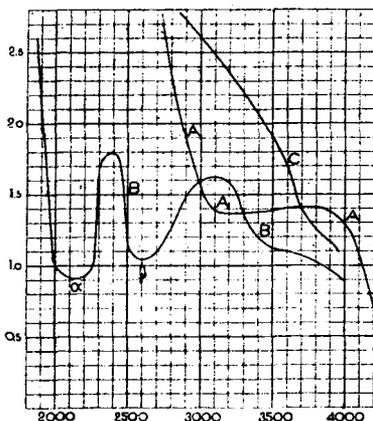
Es wurde bekanntlich die abnorme Lichtabsorption bei den Schwermetallsalzen zurückgeführt auf die Betätigung von Nebenvalenzen; somit liegt auch die Annahme nahe, daß analog dem Metall in den Salzen auch der die Nitrogruppen enthaltende Pikrylrest mit den basischen Gruppen, z. B. (:N.C₆H₅), in einem Affinitätsaustausch steht; was durch folgende Formulierung plausibel gemacht werden kann:



¹⁾ H. Ley und F. Müller, diese Berichte 40, 2950 [1907].

Fluoreszenz und Absorption.

Nach den Untersuchungen von Stark ¹⁾ besteht ein naher Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und selektiver Absorption, indem die Fluoreszenz bedingt wird durch Absorption in einem Bandenspektrum. Diese Beziehungen sind zuerst von Stark am Benzol nachgewiesen und später von Stark und R. Meyer ²⁾ an mehreren Derivaten des Benzols, sowie am Naphthalin und Anthracen aufgefunden worden, bei denen die Fluoreszenz teils in der ultravioletten, teils in der sichtbaren Region des Spektrums liegt.



Ich habe nun zur Charakteristik dieser auffälligen Fluoreszenz bei Nitrokörpern den Oxyamidinpicryläther genauer untersucht und das Absorptionsspektrum dieser Verbindung mit denen des freien Oxyamidins sowie des Pikrylchlorids verglichen. Zur Untersuchung der Absorption sowohl für das Sichtbare als für Ultraviolet kamen 0.0001-norm. chloroformische Lösungen in Anwendung; die Aufzeichnung geschah nach der Methode von Baly und Desch (s. nebenstehende Figur). Danach zeigt das freie Oxyamidin (A) nur eine leise Andeutung eines Bandes, während der Pikryläther (B) durch zwei Bänder ausgezeichnet ist, von denen das eine (α) im Grün-Violett, das andere (β) im Ultravioletten liegt. Pikrylchlorid (C) besitzt nur kontinuierliche Absorption ³⁾. Die spektrale Untersuchung der Fluoreszenz im wesentlichen nach Starks Methode ⁴⁾ ergab bei dem Pikryläther ein breites, hauptsächlich im Grün und Gelb liegendes Band (etwa von 0.52—0.61 μ). Im Ultraviolet konnte keine Strahlung aufgefunden werden. Das freie Oxyamidin, das im Sichtbaren nicht fluoresciert, besitzt auch im Ultraviolet keine nennenswerte Fluoreszenz, was entsprechend dem äußerst flachen Absorptionsband (s. Kurve) nach den

¹⁾ Physikal. Ztschr. 8, 81 [1907].

²⁾ Physikal. Ztschr. 8, 250 [1907].

³⁾ Ähnlich wie Nitrobenzol und andere einfache aromatische Nitroverbindungen.

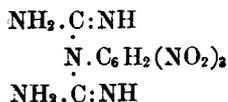
⁴⁾ Über Einzelheiten und Modifikationen dieser Methode soll später berichtet werden.

Starkschen Ansichten zu erwarten war. Auch bei Pikrylchlorid konnte keine Fluorescenz entdeckt werden.

Nach der heutigen Theorie ist die Fluorescenz höchst wahrscheinlich auf chemische Vorgänge innerhalb des Moleküls zurückzuführen. Welcher Art dieser chemische Vorgang in dem speziellen Falle der Pikryläther ist, darüber lassen sich nur Vermutungen äußern: ausgeschlossen ist eine Tautomerie, auf die Hewitt¹⁾ früher die Fluorescenzerscheinungen zurückzuführen versuchte, da in dem Pikryläther des Oxyamidins keine beweglichen Wasserstoffatome mehr vorhanden sind. Da nach Stark der Benzolkern Träger der Fluorescenz ist, so ist es vielmehr wahrscheinlich, daß durch die früher erwähnte Betätigung der Nebenvalenzen ein oszillatorischer Bindungswechsel im Benzolkern der Pikrylgruppe etwa im Sinne von Collie und Baly²⁾ ausgelöst wird, was gleichzeitig selektive Absorption und Fluorescenz im Gefolge hat.

Auch mit Hilfe von Starks³⁾ Ansicht über gelockerte Valenzelektronen lassen sich die Erscheinungen einigermaßen plausibel machen.

Daß die anderen im Molekül vorhandenen Benzolkerne nicht ausschlaggebend für die Fluorescenz sind, dürfte das Beispiel des Pikrylbiguanids:



darunter, in dem nur ein einziger Benzolkern vorhanden ist. Von ausschlaggebender Bedeutung für das Zustandekommen sichtbarer Fluorescenz sind hingegen die »auxofloren« Gruppen (NH₂)' resp. (NH)".

Wie in vielen anderen Fällen ist die Fluorescenz des Pikryloxyamidins vom Lösungsmittel abhängig; es scheint in diesem Falle nicht die Wellenlänge des Fluorescenzlichtes, wohl aber dessen Intensität wesentlich beeinflußt zu werden. Nach dem Augenschein bemessen, ergab sich folgende Reihe der Lösungsmittel von stärkster bis zu schwächster grüner Fluorescenz:

¹⁾ Ztschr. für physik. Chem. **34**, 1 [1900].

²⁾ Chem. Soc. Trans. **61**, 1013 [1897]. Astrophys. Journ. **35**, 147 [1906].
Pikrylchlorid selbst besitzt kein Band, da wahrscheinlich durch die Nitrogruppen infolge eines spezifischen Einflusses, der oszillatorische Bindungswechsel im Benzolkern gehemmt wird; erst durch den Einfluß der im Molekül der Oxyamide, Guanylamide usw. vorhandenen Aminogruppen werden diese Hemmungen beseitigt, so daß die Oszillationen wie in einem gewöhnlichen Benzolkern erfolgen können.

³⁾ Physikal. Ztschr. **9**, 85 [1908].

1. Essigester, 2. Chloroform, 3. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Schwefelkohlenstoff, 4. Amylalkohol, 5. Äthylalkohol, 6. Methylalkohol.

Bemerkenswert ist die Zunahme der Fluorescenzstärke mit zunehmendem Molekulargewicht in der Reihe der Alkohole, was auch in anderen Fällen beobachtet ist.

Von chemischem Interesse ist noch die Tatsache, daß der dunkel orangefarbige Pikryläther des Diphenylbenzyloxyamidins unter gewissen Umständen aus chloroformischer Lösung in Form leuchtend gelber Krystalle erhalten werden kann, die zuerst für isomer mit dem orangefarbigem Produkt angesehen wurden¹⁾. Eine genaue Untersuchung ergab aber, daß die gelben Krystalle stets einen geringen Gehalt an Chloroform aufweisen, der etwa der Formel: $R_{12} \cdot CHCl_3$ resp. $R_{14} \cdot CHCl_3$ ($R = C_{26}H_{19}O_7N_5$) entspricht. Ob hier eine chemische Verbindung oder etwa eine feste Lösung vorliegt, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Die Existenz dieser gelben Form ist aus dem Grunde von größerem Interesse, als dadurch bewiesen wird, daß unter Umständen geringe, häufig leicht zu übersehende Mengen eines zweiten Stoffes genügen, um eine auffällige Veränderung der Körperfarbe zu bewirken.

Experimentelles.

(Teilweise gemeinschaftlich mit Dr. F. Müller und Dr. P. Krafft.)

1) Pikryl-1.2-diphenyl-3-benzyl-oxyamidin

wurde nach der früher gegebenen Vorschrift²⁾ dargestellt. Wird die chloroformische, prächtig grün fluoreszierende Lösung mit Ligroin versetzt, so scheiden sich leuchtend gelbe, verfilzte Nadeln ab, die bei etwa 110° schmelzen; auch durch Verdunstenlassen der Chloroformlösung kann dieses Produkt erhalten werden.

0.4512 g Sbst.: 0.0272 g AgCl. — 0.4150 g Sbst.: 0.0281 g AgCl. — 0.4322 g Sbst.: 0.0239 g AgCl.

$(C_{26}H_{19}O_7N_5)_{13}CHCl_3$. Ber. Cl 1.60. Gef. Cl 1.49, 1.69, 1.37.

$(C_{26}H_{19}O_7N_5)_{14}CHCl_3$. » » 1.46.

Das Chloroform erweist sich als ziemlich fest gebunden und entweicht selbst bei mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure nicht völlig. Beim Kochen der gelben Substanz mit Alkohol wird der ursprüngliche orangefarbige Ester zurückgebildet.

¹⁾ Ob hier ein durch geringen Chloroformgehalt verunreinigtes Isomeres der gelbroten Verbindung vorliegt, bleibe dahingestellt. Es soll übrigens erwähnt werden, daß man, wie Versuche des Hrn. Pohl zeigten, vom braunroten Pikryl-succinimid eine gelbe Form erhalten kann. Vielleicht gehören letztere beiden Verbindungen in die Klasse der von Sudborough erhaltenen isomeren Polynitroaniline Journ. Chem. Soc. 89, 583.

²⁾ Diese Berichte 34, 2628 [1901].

Zum Vergleich der Fluoresceuz in den verschiedenen Lösungsmitteln diene der kürzlich beschriebene Apparat¹⁾, der sich bei diesen vergleichenden Versuchen gut bewährte. Zur Herstellung der Lösungen wurden jedesmal 0.5 ccm einer 0.1-prozentigen chloroformischen Lösung mit 100 ccm der vorher genannten, frisch destillierten Lösungsmittel versetzt.

Die Messungen der Absorptionsspektren im Ultraviolett geschahen nach Hartleys Methode in der von Baly und Desch²⁾ vorgeschlagenen Ausführung; als Spektralapparat diene ein großer Quarz-Spektrograph von Steinheil³⁾; als Lichtquelle verwendete ich anfänglich Eisenfunken, später den Eisenlichtbogen, der mit etwa 3 Amp. \times 40 Volt belastet wurde. Die photographischen Aufnahmen wurden auf Colorplatten (von Westendorp und Wehner) gemacht, die Belichtung betrug durchschnittlich 20 Sekunden. Sämtliche Verbindungen wurden in 0.001- und 0.0001-n. chloroformischer Lösung bei verschiedenen Schichtdicken untersucht (siehe die vorstehenden Kurven, bei denen die Ordinaten Logarithmen der Schichtdicken in mm, die Abszissen reziproke Wellenlängen bedeuten).

Die Absorption im sichtbaren Teil wurde in subjektiver Weise mit Hilfe eines Krüßschen Spektroskops ausgeführt.

In den folgenden Tabellen sind die den Schichtdicken d zugehörigen Schwingungszahlen angegeben, die sich entweder auf die Grenzen der totalen Absorption beziehen oder Absorptionsbänder einschließen.

a) Pikryl-1.2-diphenyl-3-benzyl-oxyamidin.

0.001-n. (sichtbares Spektrum).

d	50	40	20	15	10	5
$\frac{1}{\lambda}$	1865	1870	1890	1897	1904	1930

0.0001-n.

d					
60	—	2360	2420	—	—
50	1930	2360	2430	—	—
40	1935	2352	2471	3040	3125
35	—	2360	2471	2951	3163
30	1945	2282	2496	2951	3260
25	—	2282	2480	2910	3309
20	1961	2282	2480	2803	3326
17	—	2282	2496	2772	3366
15	—	2282	2496	2753	3404
12	—	—	2530	2666	3685
10	—	—	—	—	3846
8	—	—	—	—	3940
6	—	—	—	—	4157
5	—	—	—	—	4195

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4473 [1907]. Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, daß die Vorrichtung zur Beobachtung sehr schwacher violetter und blauer Fluoreszenzen weniger geeignet ist.

²⁾ Trans. Chem. Soc. London **85**, 1031 [1904].

³⁾ s. Lehmann, Ztschr. f. Instrumentenkunde **1904**, 230.

Das im sichtbaren Teil liegende Absorptionsband ist gegen das grüne Ende scharf begrenzt, während es gegen Violett allmählich abfällt, weshalb hier die Ablesung schwierig ist.

b) 1,2-Diphenyl-3-benzyl-oxyamidin.

0.001-n.				0.0001-n.			
d	$\frac{1}{\lambda}$	d	$\frac{1}{\lambda}$	d	$\frac{1}{\lambda}$	d	$\frac{1}{\lambda}$
35	2732	15	2836	50	2934	20	4010
30	2772	12	2845	40	2951	17	4029
25	2793	10	2864	35	2967	15	4047
20	2803	8	2907	30	3037	12	4067
17	2823	6	2934	25	3062	10	4100
					3648		
					3846		

c) Pikrylchlorid.

0.001-n.								
d	50	40	35	30	25	20	17	15
$\frac{1}{\lambda}$	5922	2934	3125	3142	3142	3200	3309	3341
	d	12	10	8	6	5		
	$\frac{1}{\lambda}$	3414	3453	3534	3550	3648		
0.0001-n.								
d	50	40	35	30	20	17	15	10
$\frac{1}{\lambda}$	3593	3607	3650	3667	3685	3846	3900	4029

2) Pikryl-phenyl-biguanid,



Molekulare Mengen von Phenylbiguanidchlorhydrat, das nach der Vorschrift von Smolka und Friedreich¹⁾ dargestellt war, Natriumäthylat und Pikrylchlorid wurden in alkoholischer Lösung zusammen erwärmt, wobei eine dunkelrote Lösung entstand.

Beim Erkalten schieden sich neben Kochsalz prächtig bronze-glänzende, braunrote Krystalle aus, die zwecks Trennung vom Chlor-natrium mit warmem Wasser ausgewaschen wurden. Die Substanz erwies sich frei von Chlor; es kann also kein Additionsprodukt von Pikrylchlorid und Amin vorliegen. Schmp. 205°.

0.0711 g Sbst.: 18.5 ccm N (23°, 750 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_8$. Ber. N 28.92. Gef. N 28.93.

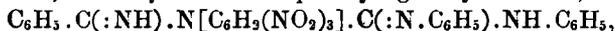
Die Substanz löst sich verhältnismäßig leicht in Aceton, weniger in Alkohol und Essigester; unlöslich ist sie in Chloroform.

¹⁾ Wiener Monatsh. 4, 230.

Die rotgelben Lösungen, besonders die in Aceton, zeigen schöne gelbgrüne Fluorescenz.

Auch β -Diphenylbiguanid¹⁾, sowie Biguanid selbst geben fluorescierende Pikrylverbindungen. Anhäufung von Phenylgruppen im Molekül dieser Verbindungen verschiebt die Farbe des Fluorescenzlichtes von rein grün (Pikrylbiguanid) bis gelb resp. grüngelb (Pikryldiphenylbiguanid)²⁾.

3) Pikryl-2.4.5-triphenyl-guanylamidid,



wurde in analoger Weise aus 2.4.5-Triphenylguanylamidid³⁾ und Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung erhalten. Schon in der Wärme schieden sich metallisch glänzende, rote Nadeln aus, die mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wurden. Schmp. 182°.

0.1329 g Stbst.: 21.4 ccm N (18°, 760 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_7$. Ber. N 18.67. Gef. N 18.60.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, schwieriger in Alkohol und Essigester. Die Lösungen besitzen sämtlich rote Farbe und intensive gelbe Fluorescenz, die auch bei schwach diffussem Licht sehr deutlich ist.

277. Hans v. Liebig: Darstellung von Benzilsäure.

[Mitteilung aus der Chemischen Arbeitsstätte der Universität Gießen.]

(Eingegangen am 21. April 1908.)

Bei Bedarf größerer Mengen ist die Darstellung der Benzilsäure nach E. Fischer (Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate, Viegew & Sohn) unbequem. In folgender Weise läßt sich benzoensäurefreie Benzilsäure leicht in großer Menge und guter Ausbeute anfertigen.

Zu 100 g Benzil werden in einem Rundkolben zunächst 100 g Kaliumhydroxyd (also der vierte Teil des bei der Fischerschen Darstellungsweise benötigten) und 200 g Wasser, nach der Auflösung des Kalis noch 200 g Alkohol gefügt. Der Kolben wird auf ein kochendes Wasserbad gesetzt und von Beginn des Siedens der Flüssigkeit an noch 10—12 Minuten (nicht länger!) auf dem Wasserbad gelassen,

¹⁾ F. Emich, Wien. Monatsh. 12, 20.

²⁾ Was die Stellung der Pikrylgruppe im Molekül dieser Verbindungen sowie der folgenden betrifft, so ist aus Analogiegründen angenommen, daß der Pikrylrest in die zentrale Imidgruppe eingetreten ist.

³⁾ Diese Berichte 40, 2954 [1907].