

Schöne goldgelbe, glänzende Nadeln, die bei 176—177° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin.

0.1875 g Sbst.: 18.4 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{14}H_{12}O_3N_2$ . Ber. N 10.9. Gef. N 10.9.

*Diacetat des Anil-Hydrats*. Nach einstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid war das Anil noch nicht völlig acetyliert. Man fügte daher etwas Natriumacetat hinzu und kochte noch 2 Stunden. Das anfangs ölige Reaktionsprodukt erstarrte unter Wasser rasch zu einer festen, grauen Masse und wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Kleine, farblose, glänzende Schuppen vom Schmp. 153—154°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin.

0.1817 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 760 mm). — 0.1159 g Sbst.: 8.2 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{18}H_{18}O_6N_2$ . Ber. N 7.8. Gef. N 7.4, 7.9.

Marburg, Chemisches Institut.

## 207. Hugo Kauffmann: Über die Fluorescenz von Cyanverbindungen.

(Eingegangen am 4. Oktober 1917.)

1. Die prächtige Fluorescenz der komplexen Platincyanüre legt die Vermutung nahe, daß das Cyanradikal Fluorescenz-Erscheinungen begünstige, und bietet deshalb einen besonderen Anreiz zur Untersuchung auch von organischen Cyanverbindungen. Im Gebiete der aromatischen Reihe sind fluorescierende Cyanverbindungen durchaus keine Seltenheit, und schon die einfachste der in Betracht kommenden Substanzen, das Benzonnitril, ist als Beispiel zu nennen. Die starke, ultraviolette Fluorescenz dieser Substanz<sup>1)</sup> weist in der Tat dem Cyan vielen anderen Säureresten gegenüber eine bevorzugte Rolle zu.

Damit im Einklang steht die Tatsache, daß gleichfalls bei auxochromhaltigen Derivaten des Benzonnitrils intensive Fluorescenz-Erscheinungen angetroffen werden. Eines der wichtigsten Beispiele ist das 2.5-Dimethoxy-benzonnitril, das, weil es sich vom stark fluorescierenden Hydrochinon-dimethyläther ableitet, infolge der Gegenwart von Cyan erst recht fluorescieren sollte. Die Substanz wurde vor 12 Jahren

<sup>1)</sup> In alkoholischer Lösung. Ley und v. Engelhardt, Ph. Ch. 74, 39 [1910].

von Grombach † und mir<sup>1)</sup> beschrieben und damals ohne weitere optische Hilfsmittel mit bloßem Auge untersucht. Ihre Lösung in Alkoholen oder Eisessig fluorescierte schwach violett, die in Aceton, Chloroform und Äther sehr schwach und die in Benzol unmerklich. Diese Verschiebung der Intensität weist darauf hin, daß die Erscheinung hauptsächlich im Ultraviolett gelegen ist. Neuerdings wurde die Substanz auch von Grignard, Bellet und Courtot gewonnen, die die Fluoreszenz nun in Abrede stellen<sup>2)</sup>. Zur Klärung der Sachlage habe ich die dem ungeübten Auge leicht entgehende Fluoreszenz photographisch aufgenommen. Sie liegt, wie vorausgesehen, vorzugsweise im Ultraviolett und ist bei einer  $1/1000$ -norm. alkoholischen Lösung äußerst intensiv. Die Bande erstreckt sich bei Verwendung von Quecksilberlicht und bei einer Belichtungsdauer von 15 Minuten von etwa  $460-334 \mu\mu$ .

Angesichts der optischen Analogien zwischen den Derivaten des Hydrochinon-dimethyläthers und denen des Anilins ist nach diesem Befund auch für das *o*-Amino-benzonitril starke Fluoreszenz zu erwarten. Sie ist tatsächlich vorhanden, obwohl in der Literatur nichts darüber bemerkt ist. Die Substanz zeigt eine violette Fluoreszenz, die in Alkoholen sehr kräftig ist und sich in indifferenten Lösungsmitteln nur darum abschwächt, weil sich in diesen die Erscheinung mehr ins Ultraviolett zurückzieht.

An komplizierteren Verbindungen ist, da sie häufig farbig sind und dann ihr Fluoreszenzvermögen dem Auge unmittelbar verraten, der günstige vom Cyan ausgehende Einfluß leichter zu erkennen. In meinen letzten Veröffentlichungen sind mehrere solche zum Teil sehr intensiv fluorescierende Cyanverbindungen besprochen<sup>3)</sup>.

2. *Viele Cyanverbindungen zeigen die Eigentümlichkeit, daß sich das hohe Fluoreszenzvermögen nur an den festen Zustand heftet.* Das kürzlich von mir beschriebene<sup>4)</sup>, auch in dieser Hinsicht dem Bariumplatinocyanür ähnelnde *p*-Dimethylamino- $\alpha$ -phenyl-zimtsäurenitril ist eines der auffälligsten Beispiele; so leuchtend die Fluoreszenz seiner Krystalle ist, so schwach ist die seiner Lösungen. Um dieser merkwürdigen, mit dem Krystallzustand zusammenhängenden Erscheinung nachzuspüren, habe ich gemeinsam mit Fr. Lilly Lutz und Hr. Dr. Ad. Jeutter Untersuchungen ausgeführt, als deren Ergebnis man feststellen konnte, daß der Ort des Cyans das Verhalten der Sub-

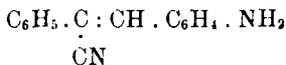
<sup>1)</sup> A. 344, 71 [1906].      <sup>2)</sup> C. 1916, I, 53.

<sup>3)</sup> B. 49, 1324 [1916]; 50, 515, 630 [1917].

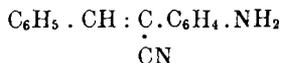
<sup>4)</sup> B. 50, 519 [1917].

stanz bestimmt. Schon ganz geringe Unterschiede sind ausschlaggebend.

Da die genannte Verbindung die  $N(CH_3)_2$ -Gruppe enthält, und da Methylierung der  $NH_2$ -Gruppe öfters fluoreszenzhemmend wirkt, so wurde die methylnfreie Substanz, das *p*-Amino- $\alpha$ -phenyl-zimtsäurenitril:

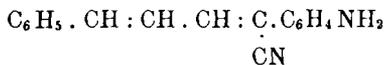


dargestellt. Der Erfolg war ein negativer; nicht allein, daß die Fluoreszenzfähigkeit der Lösungen ebenso unmerklich wie beim Dimethylderivat geblieben ist, sondern nun hat auch noch die der festen Substanz eine Einbuße erlitten. Die Krystalle der methylnfreien Verbindung fluorescieren gelb mit viel schwächerer Intensität. Hierauf verpflanzte man das Cyan an das andere Kohlenstoffatom der Äthylenbindung und bereitete das  $\alpha$ -*p*-Aminophenyl-zimtsäurenitril:



Damit trat eine völlige Umänderung der Verhältnisse ein, denn dieser Stoff zeigte nun *sowohl in festem als auch in gelöstem Zustande* eine starke Fluorescenz. Sie ist bei den Krystallen gelbgrün, bei den Lösungen in Alkoholen und Pyridin grün und verschiebt sich in indifferenten Lösungsmitteln je nach deren Natur bis blau und violett.

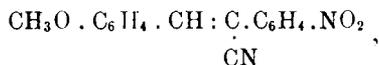
3. Damit ist ein neues, schönes Beispiel für die hohe konstitutive Empfindlichkeit der Fluorescenz aufgefunden. Ohne auf Erklärungen, welche einerseits für die Valenzlehre, andererseits für die Theorie der Krystallstruktur von Wichtigkeit sind, näher einzugehen, will ich hier nur noch beifügen, daß mit der letzten der genannten Substanzen eine neue Klasse von in Lösung stark fluorescierenden Cyanverbindungen angeschnitten ist. Wir haben nachgewiesen, daß noch viele andere ähnliche Verbindungen, d. h. Nitrile ungesättigter Säuren, welche in  $\alpha$ -Stellung den Rest des Anilins tragen, dieser Klasse angehören, so z. B. das  $\alpha$ -*p*-Aminophenyl-cinnamenyl-acrylsäurenitril:



Weitere Beispiele sind mancherlei Derivate des  $\alpha$ ,*p*-Aminophenyl-zimtsäurenitrils, namentlich solche, bei welchen auch im Zimtsäurerest, also am anderen Benzolkern Auxochrome haften. Je nach der Natur und Stellung dieser Auxochrome kann die Fluoreszenzfähigkeit sich wieder erniedrigen, woraus aufs neue die ungleiche Funktion der beiden Benzolringe des  $\alpha$ -Phenyl-zimtsäurenitrils hervorgeht. Einige

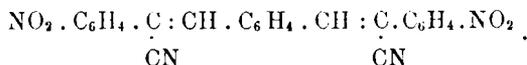
der noch schön fluoreszierenden Vertreter aus dieser Stoffklasse sind im Versuchs-Teil beschrieben.

4. Fluoreszenz-begünstigend wirkt das Cyan in manchen Nitroverbindungen; eine Tatsache, welche im Hinblick auf die große Hemmung, die bekanntlich von der Nitrogruppe ausgeht, besonderes Interesse beansprucht. Die Förderung besteht deutlich ausgeprägt im  $\alpha$ -*p*-Nitrophenyl-methyl-*o*-cumarsäurenitril:



das im festen Zustande stark citronengelb fluoresciert, während die cyanfreie Substanz, das 2-Methoxy-4'-nitro-stilben, dies nur schwach grüngelb tut. Der fördernde Einfluß tritt aber nur im festen Zustande auf, denn im gelösten hat umgekehrt die cyanfreie Substanz die größere Neigung zur Fluoreszenz. Sie fluoresciert zwar in den meisten Lösungsmitteln ebenso unmerklich wie die cyanhaltige Verbindung; in Chloroform jedoch zeigt sie eine deutliche Fluoreszenz, die gelb ist und beim cyanhaltigen Stoff ausbleibt.

Eine Nitroverbindung, die sogar 2 Nitrogruppen enthält und dennoch intensiv fluoresciert, ist das *p*'',*p*'''-Dinitro-*p*,*p*'-dicyan-distyryl-benzol:



Die Fluoreszenz der Krystalle ist leuchtend orange-gelb; die der Lösungen ist ganz gering, allerdings teilweise auch deswegen, weil die Substanz äußerst schwer löslich ist und von Lösungsmitteln vielfach nur spurenweise aufgenommen wird. Aber selbst in Lösungsmitteln, wie Pyridin, Nitrobenzol oder Benzoylchlorid, worin sie sich etwas besser löst, tritt keine starke Fluoreszenz auf; diese ist hinter der Blauscheibe grün.

5. Sich stützend auf die schon früher abgeleitete Regel<sup>1)</sup>, daß im allgemeinen die Fluoreszenzfähigkeit mit zunehmender Farbvertiefung abnimmt, kann man die vom Cyan ausgehende Begünstigung noch in anderer Weise erkennen. Körper, in denen die Farbvertiefung beim Rot angelangt ist, neigen meistens nicht mehr zur Fluoreszenz; wenn dennoch eine solche auftritt, so müssen in ihnen ganz besonders günstige Momente zusammenwirken. Ich habe eine große Anzahl roter Substanzen im festen Zustande untersucht; von diesen heben sich folgende durch eine intensive Fluoreszenz ab, die aber auch wieder hauptsächlich nur an den Krystallen haftet.

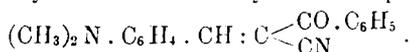
<sup>1)</sup> H. Kauffmann, B. 40, 2342 [1907].

*p*-Dimethylaminobenzal-benzolsulfon-acetonitril<sup>1)</sup>,



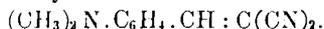
Das Präparat erhielt ich durch die Liebenswürdigkeit von Hrn. Prof. J. Tröger, dem ich hier nochmals bestens dafür danke. Die Krystalle fluorescieren hinter der Blauscheibe leuchtend zinnberrot, die Lösungen dagegeß nur ganz schwach grün.

*p*-Dimethylaminobenzal-cyan-acetophenon<sup>2)</sup>,



Die Krystalle fluorescieren hinter der Blauscheibe strahlend ziegelrot, die Lösungen sehr schwach grün bis gelb.

*p*-Dimethylaminobenzal-malonitril,



Die Krystalle fluorescieren hinter der Blauscheibe stark orange-rot, die Lösungen nicht mehr deutlich erkennbar.

Diese drei Verbindungen sind wieder Derivate des *p*-Dimethylamino-zimtsäurenitrils und bilden zusammen mit dem oben genannten strahlend grünelb fluorescierenden  $\alpha$ -Phenylderivat dieses Nitrils eine eigene Klasse von optisch sich besonders auszeichnenden Stoffen. Eine weitere, sich ähnlich verhaltende Substanz fand sich im

*p*-Dimethylaminophenyl-*p*-cyan-azomethinphenyl<sup>3)</sup>,



wessen Fluorescenzvermögen zwar etwas geringer, aber immer noch kräftig ist. Die Krystalle fluorescieren hinter der Blauscheibe ziemlich kräftig ziegelrot. Die Fluorescenz der Lösungen ist undeutlich. Die Substanz hat mit den anderen außer dem Cyan noch die Dimethylamino-Gruppe und zwar in entsprechenden Stellungen gemein, und es fällt auf, daß trotz ihrer Zugehörigkeit zu einer ganz anderen Stoffklasse diese Analogie der Konstitution auch eine optische Analogie schafft.

#### Versuchs-Teil.

Die Fluorescenz der festen Körper wurde im Quecksilberlicht hinter der Blauscheibe beobachtet. Die Blauscheibe bestand aus einer Kombination von blauen und violetten Gläsern, die so gewählt sind,

<sup>1)</sup> J. Tröger und H. Bremer, Ar. **247**, 614 [1909].

<sup>2)</sup> H. Kauffmann und Ad. Jeutter, B. **50**, 527 [1917].

<sup>3)</sup> P. Ehrlich und Franz Sachs, B. **32**, 2344 [1899].

daß dahinter Mineralfarben wie Chromgelb, Chromrot oder Zinnober schwarz ohne jeden Farbenton erscheinen. Die Fluorescenz der Lösungen wurde, sofern bei der Beschreibung nichts anderes bemerkt ist, ohne Lichtfilter untersucht.

Der erste Teil der nachfolgend beschriebenen Arbeiten wurde gemeinsam mit Hrn. Dr. Jeutter ausgeführt.

*α-p*-Aminophenyl-zimtsäurenitril,  $C_6H_5.CH:C(CN).C_6H_4.NH_2$ .

Die Substanz wurde durch Reduktion aus der entsprechenden Nitroverbindung gewonnen. Letztere war durch Kondensation von Benzaldehyd mit *p*-Nitrobenzylcyanid dargestellt und nicht gelb, wie Remse<sup>1)</sup> angibt, sondern nur schwach gelblich. 2.5 g der Nitroverbindung wurden mit 25 ccm Alkohol aufgeköcht und mit 12 g Zinnchlorür und 25 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Mischung wurde zum Sieden erhitzt und dabei zwecks Vermeidung des starken Stoßens andauernd kräftig geschüttelt. Nach etwa 20 Minuten war die gelbliche Farbe des Nitrokörpers ganz verschwunden. Das entstandene weiße Salz wurde abfiltriert, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert und mit Natronlauge zerlegt. Das gelbe, flockige Produkt wurde nach dem Trocknen mit Äther extrahiert und die aus letzterem gewonnene Substanz aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1.9 g. Schmp. 122°.

0.1692 g Sbst.: 0.5082 g CO<sub>2</sub>, 0.0851 g H<sub>2</sub>O. — 0.1894 g Sbst.: 20.7 ccm N (13°, 742 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$ . Ber. C 81.78, H 5.49, N 12.73.

Gef. » 81.91, » 5.63, » 12.65.

Die gelben Krystalle sind leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, welchen Lösungsmitteln sie blaue Fluorescenz erteilen. In Alkohol, der grün fluorescierend wird, lösen sie sich schwerer. In Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, die eine blaviolette Fluorescenz annehmen, ist die Löslichkeit gering. Die Substanz löst sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure farblos auf und beim Erkalten krystallisiert das weiße Chlorhydrat aus.

*α-p*-Aminophenyl-cinnameryl-acrylsäurenitril,  
 $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CN).C_6H_4.NH_2$ .

Der entsprechende Nitrokörper, welcher zur Darstellung dieser Base diente, entstand bei der nach Remse<sup>2)</sup> durchgeführten Kondensation von *o*-Nitrobenzylcyanid mit Zimtaldehyd in unbefriedigender Ausbeute. Sie steigerte sich erheblich, als wir den Aldehyd in größerem Überschuß anwendeten. Die Reduktion bot anfänglich insofern Schwierig-

<sup>1)</sup> B. 23, 3134 [1890],

<sup>2)</sup> B. 23, 3135 [1890].

rigkeiten, als sie infolge der Schwerlöslichkeit des Nitrokörpers unter Umständen unvollständig bleibt. Schließlich führte folgender Weg leicht und rasch zum Ziel. Man löst 2 g des Nitrokörpers in 100 g Eisessig, gibt zu der noch heißen Flüssigkeit 8 g Zinnchlorür und 15 g konzentrierte Salzsäure, kocht 5 Minuten und filtriert den sich ausscheidenden grünlich weißen Niederschlag nach dem Erkalten ab. Letzterer wird in wenig Wasser aufgeschlämmt, mit starker Kalilauge verrührt und das Produkt einige Male aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1.4 g. Schmp. 153°.

0.1675 g Sbst.: 0.5081 g CO<sub>2</sub>, 0.0878 g H<sub>2</sub>O. — 0.1893 g Sbst.: 18.2 ccm N (15°, 746 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.89, H 5.73, N 11.38.

Gef. » 82.73, » 5.87, » 11.19.

Die Substanz bildet hellbraune Krystalle, die hinter der Blauscheibe schwach rot fluorescieren. Sie löst sich leicht in Pyridin, Aceton, Eisessig und Chloroform, in den ersteren mit starker grüner, im letzteren mit grünblauer Fluorescenz. In Alkohol, der gelbgrün fluorescierend wird, und in Äther, der grünlichblau fluorescierend wird, ist sie wenig löslich. In Ligroin, in welchem sie sehr schwer löslich ist, besteht violettblaue Fluorescenz. Die Intensität der Fluorescenz ist bei allen Lösungen sehr groß. Auch in Schwefelkohlenstoff, der in so vielen Fällen die Fluorescenz unterbindet<sup>1)</sup>, fluoresciert die Substanz und zwar schwach blau; sie ist in diesem Solvenz ziemlich leicht löslich.

Die Salze der Substanz sind nur noch schwach gelblich gefärbt.

*p*'',*p*'''-Dinitro-*p*,*p*'-dicyan-distyryl-benzol,  
NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C(CN):CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:C(CN).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>.

In 30 ccm Alkohol wurden 0.67 g Terephthalaldehyd und 1.62 g *p*-Nitro-benzylcyanid durch Erwärmen gelöst. Auf Zugabe von zwei Tropfen konzentrierter Kalilauge färbte sich die Flüssigkeit sofort dunkelrot und schied dann einen Brei gelber Krystalle ab. Diese wurden zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert und die anhaftenden Reste des letzteren durch Auswaschen mit Alkohol entfernt. Ausbeute 1.7 g Rohprodukt. Schmelzpunkt höher als 300°.

0.1929 g Sbst.: 0.4813 g CO<sub>2</sub>, 0.0587 g H<sub>2</sub>O. — 0.2149 g Sbst.: 24.9 ccm N (12°, 737 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 68.23, H 3.34, N 13.27.

Gef. » 68.05, » 3.41, » 13.47.

<sup>1)</sup> weil er, wie ich nachweisen konnte, die erregenden Strahlen vorweg absorbiert.

Die Substanz wird in Form gelber Krystalle erhalten, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind.

Die folgenden Verbindungen wurden von Frl. Lutz dargestellt.

*p*-Amino- $\alpha$ -phenyl-zimtsäurenitril,  $C_6H_5.C(CN):CH.C_6H_4.NH_2$ .

5 g *p*-Nitro- $\alpha$ -phenyl-zimtsäurenitril werden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 20 g Zinnchlorür und 50 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach kurzem Erwärmen ist die Reduktion beendet. Das ausgeschiedene Salz wird abfiltriert, mit Natronlauge behandelt und einige Male aus Alkohol umkrystallisiert. Die gelben Krystalle schmelzen bei 143° und lösen sich in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht.

0.2100 g Sbst.: 0.6301 g CO<sub>2</sub>, 0.1067 g H<sub>2</sub>O. — 0.1835 g Sbst.: 19.8 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$ . Ber. C 81.78, H 5.49, N 12.73  
Gef. » 81.87, » 5.69, » 12.42.

$\alpha$ -*p*-Aminophenyl-methyl-*o*-cumarsäurenitril,  
 $CH_3O.C_6H_4.CH:C(CN).C_6H_4.NH_2$ .

Um den für die Darstellung dieses Stoffes erforderlichen Nitro-körper zu gewinnen, kondensierten wir 4 g *p*-Nitro-benzylcyanid mit 4 g Salicylaldehyd-methyläther in 40 ccm Alkohol vermittlems einiger Tropfen alkoholischen Natrons. Das  $\alpha$ -*p*-Nitrophenyl-methyl-*o*-cumarsäurenitril, das wir auf diese Weise in einer Ausbeute von 6 g erhielten und aus Eisessig umkrystallisierten, bildet citronengelbe Nadelchen, die bei 190° schmelzen und hinter der Blauscheibe leuchtend citronengelb fluorescieren.

0.2020 g Sbst.: 18.4 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ . Ber. N 10.00. Gef. N 10.29.

Zur Reduktion wurde 1 g dieses Nitrokörpers in 20 ccm Eisessig gelöst und die warme Flüssigkeit mit 4 g Zinnchlorür und 10 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Beim weiteren Erwärmen ging alles klar in Lösung, dann schied sich ein hellgelbes Salz ab, das abfiltriert und mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen wurde. Durch Aufnehmen in wenig Wasser und Ausfällen mit Natronlauge entstand daraus die freie Base, die aus Alkohol in derben, gelben Nadeln vom Schmp. 105° krystallisierte.

0.2075 g Sbst.: 0.5806 g CO<sub>2</sub>, 0.1047 g H<sub>2</sub>O. — 0.2036 g Sbst.: 0.5702 g CO<sub>2</sub>. — 0.2007 g Sbst.: 20.6 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{16}H_{14}ON_2$ . Ber. C 76.76, H 5.64, N 11.20.  
Gef. » 76.46, 76.51, » 5.79, » 11.55.

Die Substanz fluoresciert in Alkohol, worin sie ziemlich löslich ist, gelbgrün. In Essigester, worin sie sehr leicht, und in Äther, worin sie schwer löslich ist, fluoresciert sie blaugrün. In Benzol und Chloroform löst sie sich leicht und mit schwächerer blauer Fluorescenz. Die Krystalle fluorescieren hinter der Blauscheibe stark grüngelb.

*α-p*-Aminophenyl-methyl-*p*-cumarsäurenitril,  
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ .

Das schon von Remse dargestellte *α-p*-Nitrophenyl-methyl-*p*-cumarsäurenitril fluoresciert in festem Zustand intensiv orange. Seine Reduktion wurde in gleicher Weise wie die seines Isomeren vorgenommen. Die erhaltene Base krystallisiert in gelben Nadelchen, die bei 151° schmelzen und mäßig grüngelb fluorescieren.

0.2088 g Sbst.: 19.7 ccm N (20°, 738 mm). — 0.2082 g Sbst.: 19.4 ccm N (20°, 744 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ . Ber. N 11.20. Gef. N 10.68, 10.63.

Die Substanz fluoresciert in Pyridin und Alkohol grün, in Aceton blau und in Äther violettblau. In Lösungsmitteln wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff ist keine sichtbare Fluorescenz vorhanden.

*α-p*-Aminophenyl-piperonyl-acrylsäurenitril,  
 $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ .

Das entsprechende *α-p*-Nitrophenyl-piperonyl-acrylsäurenitril entsteht leicht bei der Kondensation von *p*-Nitrobenzylecyanid mit Piperonal. Umkrystallisiert aus hochsiedendem Schwerbenzol, bildet die in Lösungsmitteln schwer lösliche Substanz gelbe Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 188° liegt und die stark orange gelb fluorescieren.

0.2037 g Sbst.: 0.4864 g CO<sub>2</sub>, 0.0661 g H<sub>2</sub>O. — 0.2054 g Sbst.: 17.6 ccm N (20°, 737 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. C 65.28, H 3.43, N 9.53.

Gef. » 65.17, » 3.64, » 9.68.

Die Reduktion dieses Nitrokörpers wurde durch seine Schwerlöslichkeit erschwert und führte uns schließlich zu folgendem Verfahren. 1 g wurde in 110 ccm Eisessig gelöst und noch warm mit 4.3 g Zinnchlorür und mit 30 g mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig versetzt. Nach kurzem Erwärmen schied sich ein gelbgrünes Salz aus, das nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Eisessig in Wasser aufgerührt und mit Natronlauge umgesetzt wurde. Umkrystallisieren aus viel Alkohol ergab das Amin in Form von gelben Nadeln, die bei 174° schmelzen und mäßig grüngelb fluorescieren.

0.2026 g Sbst.: 0.5375 g CO<sub>2</sub>, 0.0840 g H<sub>2</sub>O. — 0.2002 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 739 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.69, H 4.58, N 10.61.

Gef. » 72.47, » 4.65, » 10.86.

In Pyridin ist es leicht löslich und fluoresciert darin intensiv bläulich grün. In den meisten anderen Lösungsmitteln ist es schwer löslich. In Alkohol fluoresciert es grün und in Äther blau.

## 208. Hugo Kauffmann: Über den Sättigungszustand von Chromophoren.

(Eingegangen am 4. Oktober 1917.)

Trotz der Antwort<sup>1)</sup>, in welcher J. Lifschitz meine Bedenken gegen seine Chromophor-Theorie zu zerstreuen sucht, habe ich nach wie vor die Überzeugung, daß der fragliche Hauptsatz: »Die entsprechenden Banden sind um so langwelliger, je stärker ungesättigt der betreffende Chromophor ist« den tatsächlichen Zusammenhängen fremd gegenüber steht. Der springende Punkt liegt weniger auf der optischen als auf der rein chemischen Seite des Problems, und weil er tief in das Wesen des ungesättigten Charakters eindringt, rüttelt er an den Grundlagen des strukturechemischen Lehrgebäudes.

1. Der Einwand, daß die maßgebenden Banden typisch ungesättigter einfacher Stoffe, wie Äthylen oder Acetylen, im Ultrarot zu suchen seien, liegt zu nahe, als daß ich ihn nicht erwartet hätte. Solange jedoch diese wichtigen grundlegenden Verhältnisse noch in tiefes Dunkel gehüllt sind, ist es mindestens verfrüht, von dem fraglichen Hauptsatz zu sagen, er sei bewiesen.

Welche Beweise hat denn überhaupt der Satz? Jenes Tatsachenmaterial, welches das Problem noch am meisten berührt, bezieht sich auf verhältnismäßig komplizierte Verbindungen und ist darum durchaus nicht eindeutig. Vorzugsweise handelt es sich um aromatische Aldehyde und Ketone. Die Halochromie-Theorie Pfeiffers<sup>2)</sup> befaßt sich mit dem ungesättigten Kohlenstoffatom, und die Untersuchungen Staudingers<sup>3)</sup> gehen auf den ungesättigten Carbonyl-Sauerstoff ein. Man kann leicht zeigen, daß weder die eine noch die andere dieser beiden Theorien zu dem fraglichen Hauptsatz führt.

<sup>1)</sup> B. 50, 906 [1917].

<sup>2)</sup> A. 376, 285 [1910]; 383, 92 [1911].

<sup>3)</sup> H. Staudinger und N. Kon, 384, 38 [1911].