

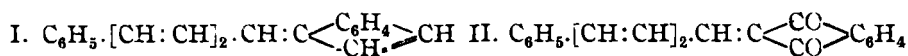
Aus diesen Annahmen ergeben sich aber für die spektralen Eigenschaften dieser Stoffe mit zwingender Notwendigkeit folgende Voraussagen:

1. Das langwellige Absorptions-Maximum wird von Benzalacetophenon (I), über Dibenzal-aceton (II), Cinnamal-acetophenon (III), Dicinnamal-aceton (IV) bis zum Bis-[5-phenyl-pentadienal]-aceton (V) ständig nach größeren Wellenlängen fortschreiten. 2. Außer diesen langwelligen Maximis werden weitere kürzerwellige Maxima auftreten, die den nicht fortlaufend konjugierten Elektromeren entsprechen. Sie werden der nicht-konjugierten Carbonylgruppe (Aceton-Band), der Gruppe $C:C:C:C$ bei Cinnamal-Derivaten, bzw. der Gruppe $\ddot{C}:\ddot{C}:\ddot{C}:\ddot{C}:\ddot{C}:\ddot{C}$ bei Pentadienal-Derivaten entsprechen. Wie aus den Fig. 1 und 2 der XIII. Mitteilung ersichtlich, treffen diese Voraussagen zu. 3. Beim Betrachten der Formeln I—V sieht man sofort, daß diese Verbindungen mit starken positiven und negativen Komplexbildnern zu mannigfachen und komplizierten tieffarbigem Komplexen zusammentreten werden. Es erübrigt sich, die verschiedenen Möglichkeiten schon jetzt anzugeben. Es genügt vorläufig, eine Anzahl lehrreicher Beispiele anzuführen (vergl. Fig. 4, 5 und 6 der XIII. Mitteilung). Ein Versuch, diese Spektren zu deuten und die verschiedenen, bei ihnen auftretenden Maxima den zugehörigen Komplexen zuzuordnen, wäre zur Zeit verfrüht und mindestens gewagt. Die Entwirrung der komplizierten Verhältnisse bedarf einer langwierigen systematischen Untersuchung, der sich der eine von uns widmen will.

362. Vasile Alexa: Beiträge zur Kenntnis des 5-Phenyl-pentadienals.

(Eingegangen am 27. Mai 1931.)

Für die Darstellung der in der voranstehenden Mitteilung studierten Polyen-Verbindungen benötigten wir größerer Mengen 5-Phenyl-pentadienal. Bei der Gelegenheit stellten wir noch zwei in optischer Hinsicht sehr interessante Verbindungen dar: [5-Phenyl-pentadienal]-inden (I) und [5-Phenyl-pentadienal]-1,3-indandion (II). Außerdem machten wir einige Beobachtungen, die uns erwähnenswert erscheinen.



Beschreibung der Versuche.

Bemerkung zur Dienal-Darstellung.

Als billigste und bequemste Darstellungsmethode für diesen Aldehyd erwies sich die von D. Vorländer empfohlene: aus dem Nachlauf der technischen Darstellung von Zimtaldehyd¹⁾. Das Material wurde uns sehr billig von der Firma Dr. Th. Schuchardt geliefert, wofür ihr auch hier bestens gedankt sei. Von der von Vorländer empfohlenen Vorreinigung mit Alkali haben wir zuletzt abgesehen; denn es hat sich herausgestellt, daß die dabei verbleibenden Spuren Alkali an der schnellen Verharzung des Aldehyds die Hauptschuld tragen. Roher, etwas Zimtsäure enthaltender Aldehyd ist praktisch beliebig lange haltbar.

¹⁾ D. Vorländer u. E. Daehn, B. 62, 541—545 [1929].

Es wurde also der technische Zimtaldehyd-Nachlauf ohne weitere Behandlung halbkilowise aus einem 2-l-Kolben (aus Pyrex Glas) im Metallbad im Vakuum zwischen 8 und 6 mm fraktioniert. Bei der ersten Fraktionierung empfiehlt es sich, nur folgende Fraktionen gesondert aufzufangen: 100–110° (fast reiner Zimtaldehyd), 110–145° (Gemisch von Zimtaldehyd und Dienal) und 145–170° (hauptsächlich Dienal, neben etwas Säuren und Estern). Die Fraktionen oberhalb 170° sind praktisch aldehyd-frei (sie geben mit Hydrazin-Hydrat in alkohol. Lösung kein Azin mehr). Durch eine wiederholte Fraktionierung erhält man technisch reines Dienal vom Sdp. 155–165° (3–4 mm), das genügend rein für alle Versuche ist. Man erhält so an einem Tag aus 1 kg Rückständen ca. 110–125 g Dienal, das Wochen und Monate lang haltbar ist.

Aus den von Dienal und Zimtaldehyd befreiten Rückständen und aus den über 170° übergehenden Fraktionen läßt sich neben größeren Mengen Zimtsäure und wahrscheinlich 5-Phenyl-pentadiensäure noch eine ansehnliche Menge leicht verharzender Ester erhalten, die zwischen 70° und 113° bei 3 mm destillieren.

Die zwischen 100° und 110° übergehende Fraktion ergab bei der Analyse folgende Zahlen: $C_{22}H_{20}O_2$. Ber. C 83.3, H 6.33. Gef. C 82.9, 83.0, H. 6.9, 6.7.

Obgleich die angestellten Versuche zur sauberen Verseifung mißlingen, sind wir der Ansicht, daß diese leicht verharzenden sauerstoff-haltigen Öle als höhere Homologe des Zimtsäure-cinnamylesters aufzufassen sind, wie z. B. $C_6H_5 \cdot [CH:CH]_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH:CH]_2 \cdot C_6H_5$, das durch die Cannizzarzsche Reaktion aus dem Dienal entstanden zu denken ist.

5-Phenyl-pentadienal-azin,
 $C_6H_5 \cdot [CH:CH]_2 \cdot CH:N:N:CH \cdot [CH:CH]_2 \cdot C_6H_5$.

Die von D. Vorländer²⁾ zuerst dargestellte Substanz ist von diesem Forscher noch nicht rein erhalten worden. Wir stellten die Substanz wie folgt her: 10 g Dienal wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit 2.58 g Hydrazin-Hydrat versetzt. Das Gemisch erwärmt sich von selbst und erstarrt binnen kurzer Zeit zu einem ziegelroten Krystallbrei, der nach 1 Stde. abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen, dann getrocknet und mehrfach aus Benzol und schließlich aus Essigester unkrystallisiert wird. Goldglänzende, im Habitus dem 1.12-Diphenyl-dodekahexaen täuschend ähnliche Krystallschuppen, die bei 218° schmelzen; Vorländer gibt 207–209° (mit N 8.27) an.

0.00538 g Sbst.: 0.56 ccm N (26°, 736.5 mm). — 0.00841 g Sbst.: 0.72 ccm N (25°, 734 mm).

$C_{22}H_{20}N_2$. Ber. N 8.97. Gef. N 8.94, 8.99.

Bis-[5-phenyl-pentadienal]-aceton.

Auch diese Substanz ist zuerst von Vorländer, aber nicht ganz rein erhalten worden. Wir stellten sie etwas abweichend in folgender Weise dar: $\frac{1}{100}$ Mol. Dienal und $\frac{1}{200}$ Mol. Aceton wurden in wenig absol. Alkohol gelöst und eine konzentrierte Lösung von Natriumäthylat solange tropfenweise hinzugefügt, bis die Farbe der ganzen Masse von gelb in braunrot

²⁾ Vorländer, Kunze, Fischer, B. 58, 1288 [1925].

übergeht. Es entsteht dabei ein reichlicher Niederschlag. Nach einigen Stunden wird abgesaugt, auf dem Filter mit kaltem Alkohol gewaschen, getrocknet und schließlich mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Goldglänzende, glitzernde Krystallschuppen, die bei 189—190° schmelzen.

0.0902 g Sbst.: 0.2950 g CO₂, 0.0536 g H₂O (Dennstedt). — 0.1126 g Sbst.: 0.3670 g CO₂, 0.0652 g H₂O (Dennstedt).

C₂₅H₂₂O (338). Ber. C 88.76, H 6.51. Gef. C 89.19, 88.89, H 6.60, 6.43.

[5-Phenyl-pentadienal]-inden (I).

11 g Inden und 15 g Dienal wurden in 90 ccm Methy'alkohol gelöst, dann 45 ccm methylalkohol. Kali hinzugegeben. Das Gemisch erwärmt sich von selbst, und schon nach einiger Zeit scheidet sich das Reaktionsprodukt aus. Nach 4 Stdn. wird abgesaugt, mit wenig Alkohol ausgekocht und aus Eissig umkrystallisiert. Rotes Krystallpulver, das bei 182—183° schmilzt.

0.1234 g Sbst.: 0.4266 g CO₂, 0.0668 g H₂O (Dennstedt). — 0.1574 g Sbst.: 0.5444 g CO₂, 0.0841 g H₂O (Dennstedt).

C₃₀H₁₆ (256). Ber. C 93.75, H 6.25. Gef. C 94.28, 94.21, H 6.01, 5.93.

[5-Phenyl-pentadienal]-1.3-indandion (II).

17 g Dienal, 15 g Indandion und 45 ccm absol. Äthylalkohol werden vermischt, 15 Tropfen Piperidin (Kahlbaum) hinzugegeben und 20 Min. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mehrmals aus viel Alkohol umkrystallisiert. Hellrotes Krystallpulver, das bei 167—168° schmilzt.

0.1106 g Sbst.: 0.3404 g CO₂, 0.0492 g H₂O (Dennstedt). — 0.0998 g Sbst.: 0.3064 g CO₂, 0.0454 g H₂O (Dennstedt).

C₂₆H₁₄O₂. Ber. C 83.91, H 4.89. Gef. C 83.73, 83.93, H 5.05, 4.94.

363. Erich Tiede und Richard Piwonka: Aluminiumoxyd als Grundlage luminescenz-fähiger Systeme: Al₂O₃/Pt- und Al₂O₃/Mn-Phosphore.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 11. August 1931.)

Die zuerst von E. Tiede und A. Schleede¹⁾ vertretene Auffassung von der krystallinen Struktur der Phosphore hat sich in allen anschließenden Untersuchungen bewährt und hat allgemeine Anerkennung gefunden.

Die einschlägigen Arbeiten können deshalb gleichmäßig phosphorescenz- und krystallo-chemischen Problemen nutzbar gemacht werden.

Gut ausgebildete, fremdstoff-freie Krystalle geeigneter Verbindungen zeigen, soweit bisher bekannt, nur Fluorescenz, während die Voraussetzung für längeres Nachleuchten — Phosphorescenz — eine irgendwie beschaffene Störung im Gitterbau der Phosphore ist. Erinnerung sei an die Fluorescenz der Uranylsalze und der Platincyanüre und auch an die Röntgen-Fluorescenz der Calcium- und Cadmiumwolframate; bei allen diesen Verbindungen ist die Fluorescenzfähigkeit offenbar eine Eigenschaft des Moleküls. In den echten Phosphoren, im Sinne der grundlegenden Versuche von Lenard,

¹⁾ B. 53, 1721 [1920].