

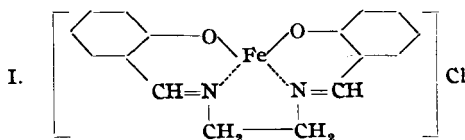
229. Hermann Thielert und Paul Pfeiffer: Zur Kenntnis der Lumineszenzerscheinungen bei der Oxydation des Luminols.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 6. Mai 1938.)

W. Lommel in Leverkusen verdanken wir die wichtige Entdeckung, daß bei der Oxydation des 3-Amino-phthalsäure-hydrazids, des sog. Luminols, eine starke blaue Lumineszenz auftreten kann. Diese Erscheinung wurde dann näher von O. Albrecht¹⁾ untersucht. Albrecht fand u. a. die Tatsache, daß bei der Oxydation des Luminols durch alkalisches Wasserstoffperoxyd die Lumineszenz dann besonders intensiv ist, wenn Katalysatoren wie Brauneisen, kolloidales Platin oder auch Blut²⁾ zugegen sind. K. Gleu und K. Pfannenstiel³⁾ stellten später fest, daß weit besser noch als Blut kristallisiertes Hämin $[C_{34}H_{32}O_4N_4Fe]Cl$ als Lichterregger wirkt; bei Gegenwart von Hämin findet ein intensiv blaues, langandauerndes Leuchten statt.

Hier setzen nun unsere eigenen Versuche ein. Da Hämin ein inneres Komplexsalz des 3-wertigen Eisens von allerdings recht komplizierter Zusammensetzung ist, so lag die Frage nahe, ob nicht Hämin durch innere Komplexsalze einfacherer Zusammensetzung aber verwandter Struktur ersetzt werden kann. Das ist in der Tat der Fall. Von den im Bonner Chemischen Institut in den letzten Jahren dargestellten zahlreichen inneren Komplexsalzen der Schwermetalle erwies sich als besonders wirksam das Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrichlorid $[C_{16}H_{14}O_2N_2Fe]Cl$, dem die Konstitutionsformel I zukommt.



Es kristallisiert in glänzenden, blauschwarzen Nadeln. Während seine Darstellung bisher sehr umständlich war⁴⁾, können wir jetzt ein recht einfaches Verfahren zu seiner Gewinnung angeben. Es entsteht in ausgezeichneter Ausbeute direkt aus der Schiffschen Base Salicylaldehyd-äthylendiimin und Ferrichlorid in alkoholischer Lösung.

Als Untersuchungslösung bei den Leuchtversuchen dienten nach dem Vorgang von W. Specht⁵⁾ 100 ccm einer 5-proz. Sodalösung, die mit 0.1 g salzsaurem Luminol und 15 ccm einer 3-proz. Wasserstoffperoxydlösung versetzt waren. Dieses Reaktionsgemisch leuchtet an sich nur äußerst schwach, wenn man mit vollkommen sauberen Gefäßen arbeitet. Je 10 ccm desselben wurden mit 6 mg Hämin bzw. der äquimolekularen Menge unserer Komplexsalze versetzt.

Hämin bewirkte unter den angegebenen Bedingungen ein sehr starkes blaues Leuchten, das etwa 13 Min. anhielt. Als nun die Reaktionsflüssigkeit (10 ccm) mit 3.5 mg Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrichlorid versetzt und gut umgeschüttelt wurde, erstrahlte der ganze Kolbeninhalt wiederum

¹⁾ Ztschr. physik. Chem. (A) **186**, 321 [1928].

²⁾ Über die forensische Bedeutung s. W. Specht, Angew. Chem. **50**, 155 [1937].

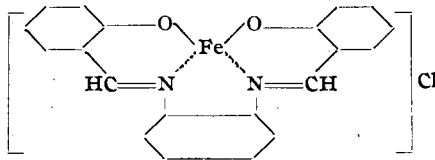
³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **146**, 137 [1936].

⁴⁾ P. Pfeiffer u. T. Tsumaki, A. **503**, 122 [1933].

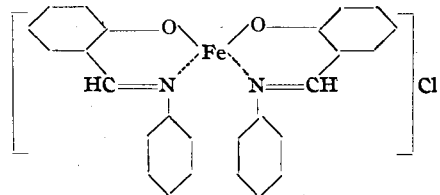
⁵⁾ l. c.

in hellem blauen Licht. Die Lichtintensität bei Anwendung unseres Komplexsalzes betrug allerdings nur etwa ein Drittel der mit Hämin erreichten, dafür dauerte aber das Leuchten $2\frac{1}{2}$ Stdn. an.

Wir synthetisierten nun die beiden Komplexsalze II und III, die der Verbindung I konstitutionell sehr nahe stehen.



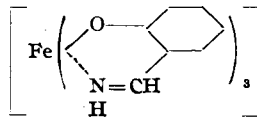
II. braunschwarze Blättchen



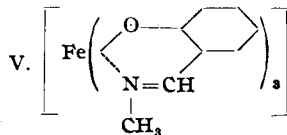
III. braunrote Krystalle

Von diesen gibt die Verbindung II (4 mg) nur ein schwaches blaues Leuchten von relativ geringer Intensität; mit der Verbindung III (5 mg) trat überhaupt kein Leuchten auf.

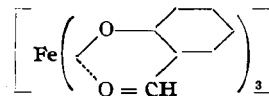
Neutralkomplexe liegen vor in den drei Eisenverbindungen IV, V und VI der Salicylaldehydreihe. Die Verbindungen IV (4.1 mg) und V



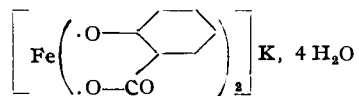
IV. rubinrotes Pulver



V. schwarzgrüne Prismen



VI. dunkelbraune, fast schwarze Krystalle



VII. kupferrote Nadeln

(4.5 mg) erzeugen ein nur schwaches Leuchten, das einige Minuten anhält; auch bei Zusatz der Verbindung VI (4.2 mg) zur Reaktionsflüssigkeit ist der Leuchteffekt sehr gering.

Eine weit bessere Wirkung kommt dem inneren Komplexsalz VII zu, in welchem das Eisen in einem negativen Komplexion enthalten ist. Es bedingt einen ebenso starken Leuchteffekt wie die Verbindung I; während aber bei der letzteren Verbindung das Leuchten $2\frac{1}{2}$ Stdn. anhält, ist es bei dem komplexen Kaliumsalz schon nach 4 Min. beendet.

Nach alledem hängt es ganz vom speziellen Bau des eisenhaltigen Komplexsalzes ab, ob ein starker, andauernder Lichteffekt hervorgerufen wird oder nicht.

Im Anschluß an diese Versuche haben wir noch das zuerst von Linstead⁶⁾ dargestellte Phthalocyanin-eisen näher untersucht. Es kristallisiert aus heißem Anilin in schönen, dunkel-violettblauen Prismen, die nach unserer

⁶⁾ G. T. Byrne, R. P. Linstead u. A. R. Lowe, Journ. chem. Soc. London 1934, 1017; F. A. Barrett, C. E. Deut u. R. P. Linstead, Journ. chem. Soc. London 1936, 1735.

Analyse nicht weniger als 6 Mol. Anilin enthalten. Unter Zugrundelegung der Linsteadschen Formel des Phthalocyanin-eisens mit 2-wertigem Eisen⁷⁾ kommt den Krystallen also die Formel $[C_{32}H_{16}N_8Fe]$, $6C_8H_8NH_2$ zu. Dieses Eisensalz nähert sich in seiner Wirksamkeit der Verbindung I. 11.4 mg erzeugten unter den von uns stets eingehaltenen Bedingungen ein schönes blaues Leuchten, dessen Intensität etwa der durch die Verbindung I bewirkten Leuchtkraft entsprach; die Leuchtdauer betrug aber nur $1\frac{1}{2}$ Std.n.⁸⁾

Von den von uns untersuchten komplexen Eisensalzen ist also das Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrichlorid das wirksamste. Es erzeugt ein intensives blaues Leuchten, das außerordentlich lange anhält. Dieses so leicht zugängliche Komplexsalz dürfte ein guter Katalysator für manche durch Wasserstoffperoxyd bewirkte Oxydationen sein.

Beschreibung der Versuche.

1) Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrichlorid.

Man gibt zu einer Lösung von 2.7 g Salicylaldehyd-äthylendiimin⁹⁾ in 40 ccm Alkohol eine Lösung von 1.7 g subl. Ferrichlorid in 50 ccm Alkohol; die Lösung färbt sich sofort tief-violettrot. Man kocht das Reaktionsgemisch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad und läßt über Nacht bei gewöhnl. Temperatur stehen. Das Komplexsalz krystallisiert dann in glänzenden, blauschwarzen Nadeln aus, welche mit Äther gewaschen werden. Die Substanz ist direkt analysenrein; Ausb. 2.9 g; sie läßt sich aus Alkohol oder Pyridin umkrystallisieren. Mit rotbrauner Farbe gut löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Pyridin; wenig löslich in Wasser. Äther und Ligroin lösen nicht. Eine Probe der Substanz gibt mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure schon bei gewöhnl. Temperatur stürmische HCl-Entwicklung.

8.740 mg Sbst.: 1.96 mg Fe_2O_3 . — 4.764 mg Sbst.: 0.324 ccm N (21°, 761 mm). — 0.0742 g Sbst. verbr. bei d. Titrat. 2.24 ccm n_{10} - $AgNO_3$.

$[C_{16}H_{14}O_2N_2Fe]Cl$. Ber. Fe 15.63, N 7.84, Cl 9.94. Gef. Fe 15.68, N 7.91, Cl 9.92.

2) Salicylaldehyd-*o*-phenylendiimin-ferrichlorid.

Man gibt eine Lösung von 3.14 g Salicylaldehyd-*o*-phenylendiimin¹⁰⁾ in 100 ccm Alkohol zu einer Lösung von 1.7 g subl. Ferrichlorid in 50 ccm Alkohol. Dann kocht man die tief braunrote Lösung 1 Stde. unter Rückfluß und läßt erkalten. Das Komplexsalz krystallisiert allmählich in braunschwarzen Blättchen aus, die nacheinander mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen werden. Ausb. 3.9 g. Zur Reinigung 2-mal Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol. Sehr gut löslich mit braunroter Farbe in Pyridin, gut löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser; unlöslich in Ligroin und Äther. Konz. Schwefelsäure entwickelt schon in der Kälte stürmisch Chlorwasserstoff.

7.872 mg Sbst.: 1.574 mg Fe_2O_3 . — 4.314 mg Sbst.: 0.261 ccm N (21°, 758 mm). — 0.0726 g Sbst. verbr. bei d. Titrat. 1.94 ccm n_{10} - $AgNO_3$.

$[C_{30}H_{14}O_2N_2Fe]Cl$. Ber. Fe 13.80, N 6.92, Cl 8.77. Gef. Fe 13.99, N 7.01, Cl 8.78.

⁷⁾ s. hierzu den Versuchsteil.

⁸⁾ Das anilinfreie Phthalocyanin-eisen (erhalten durch Erhitzen im Vak.) gab einen bedeutend geringeren Effekt.

⁹⁾ A. T. Mason, B. 20, 271 [1887].

¹⁰⁾ P. Pfeiffer u. H. Thielert, Journ. prakt. Chem. [2] 149, 242 [1937].

3) Salicylaldehyd-anil-ferrichlorid.

Man gibt zu einer Lösung von 4 g Salicylaldehyd-anil¹¹⁾ in 100 ccm Alkohol eine Lösung von 1.7 g subl. Ferrichlorid in 50 ccm Alkohol und erwärmt das Reaktionsgemisch 1 Stde. zum Sieden. Beim Erkalten scheiden sich aus der intensiv braunroten Lösung schöne, braunrote Krystalle aus, die nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen werden. Ausb. 4.7 g. Mit braunroter Farbe gut löslich in Pyridin und Alkohol; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin. Konz. Schwefelsäure entwickelt sofort stürmisch Chlorwasserstoff.

0.1200 g Sbst.: 0.0194 g Fe_2O_3 . — 6.324 mg Sbst.: 0.319 ccm N (22°, 761 mm). — 0.0527 g Sbst. verbr. bei d. Titrat. 1.16 ccm n_{10} - AgNO_3 .
 $[\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{Fe}] \text{Cl}$. Ber. Fe 11.54, N 5.79, Cl 7.35. Gef. Fe 11.31, N 5.84, Cl 7.23.

4) Salicylaldehyd-methylimin-eisenIII.

Man versetzt eine Lösung von 3.6 g Salicylaldehyd in 40 ccm Alkohol mit einem Überschuß an Methylamin (3 g). Es bildet sich sofort unter Gelbfärbung die entsprechende Schiffsche Base. Dann gibt man unter Rühren allmählich eine Lösung von 1.7 g Ferrichlorid in 50 ccm Wasser hinzu, der man 50 ccm einer gesättigten wäßrigen Weinsäurelösung und 0.5 g Methylamin zugesetzt hat. Es scheidet sich bald ein festes Reaktionsprodukt aus, das man nach einiger Zeit scharf absaugt und in 100 ccm Alkohol löst. Aus der filtrierten Alkohollösung bilden sich nach dem Einengen auf 40 ccm und nach längerem Stehenlassen schöne, schwarzgrüne Prismen, welche zu Drusen zusammengewachsen sind. Sie werden mit Äther gewaschen. Ausb. 1.7 g. Das so erhaltene Salz ist analysenrein; sehr gut löslich in Alkohol, Pyridin und Chloroform, gut löslich in Benzol, fast unlöslich in Wasser. 2-n. Schwefelsäure verändert die Substanz bei gewöhnl. Temperatur nicht; in der Wärme tritt sofort Zersetzung ein. Heiße 2-n. Natronlauge zerstört ebenfalls schnell. Die Substanz ist chlorfrei.

Zur Analyse wurde 2 Stdn. im Vak. bei 100° getrocknet.

7.592 mg Sbst.: 1.300 mg Fe_2O_3 . — 5.808 mg Sbst.: 0.453 ccm N (21°, 766 mm). — 6.476 mg Sbst.: 0.524 ccm N (22°, 760.5 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_3\text{Fe}$. Ber. Fe 12.19, N 9.17. Gef. Fe 11.98, N 9.13, 9.37.

5) Salicylaldehyd-imin-eisenIII¹²⁾.

Man gibt zu einer Lösung von 2 g Hydrosalicylamid in 50 ccm Alkohol 10 ccm 25-proz. wäßriges Ammoniak und eine Lösung von 1.5 g FeCl_3 , 6 H_2O in 50 ccm gesättigter wäßriger Weinsäurelösung, der man 10 ccm 25-proz. wäßriges Ammoniak hinzugefügt hat. Beim Schütteln bildet sich ein gelbroter Niederschlag, der nach einigem Stehenlassen rubinrot und körnig wird. Man wäscht das Salz bis zur neutralen Reaktion mit Wasser. Ausb. 1.4 g an analysenreiner Verbindung. Sie ist in Alkohol mit blutroter Farbe löslich, läßt sich aber nicht umkrystallisieren. Durch 2-n. Salzsäure wird sie in der Kälte nicht angegriffen.

0.0883 g Sbst.: 0.0166 g Fe_2O_3 . — 7.428 mg Sbst.: 0.663 ccm N (21°, 749 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_3\text{Fe}$. Ber. Fe 13.40, N 10.10. Gef. Fe 13.15, N 10.21.

¹¹⁾ L. Schischkoff, A. **104**, 373 [1857]; H. Schiff, A. **150**, 194 [1869].

¹²⁾ s. hierzu C. Ettlign, A. **35**, 272 [1840].

6) Salicylaldehyd-eisenIII.

Wir stellten diese Verbindung nach dem Verfahren von K. Hopfgartner¹³⁾ dar und erhielten ein braunes Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus wenig Xylol dunkelbraune, fast schwarze Krystalle bildete.

7.824 mg Sbst.: 1.493 mg Fe₂O₃.

C₂₁H₁₆O₆Fe. Ber. Fe 13.32. Gef. Fe 13.34.

7) Phthalocyanin-eisen⁶⁾.

Man verreibt 5.12 g Phthalodinitril innig mit 1.62 g subl. Ferrichlorid und erwärmt das Gemisch langsam im Ölbad. Bei 135° setzt eine stürmische Reaktion ein, wobei die Temperatur auf 280° steigt. Man erhitzt dann das dunkelblaue Reaktionsprodukt noch 1 Stde. auf 230°, läßt abkühlen und löst die Schmelze in 70 ccm frisch destilliertem Anilin. Aus der tiefgrünen, filtrierten Lösung, die man im Vak. auf die Hälfte einengt, krystallisiert über Nacht das Komplexsalz in schönen, dunkel-violettblauen Prismen aus, die mit wenig kaltem Benzol kurz gewaschen werden. Ausb. 5.9 g. Um ein analysenreines Produkt zu erhalten, wird noch 2-mal aus Anilin umkrystallisiert. Beim Verreiben geben die Krystalle ein grünes Pulver. Sie enthalten 6 Mol. Anilin, die bei 4-stdg. Erhitzen auf 180° im Vak. quantitativ abgegeben werden; es hinterbleibt ein dunkel-blauviolett Pulver. Das anilinhaltige Produkt ist sehr gut löslich in Benzol, Toluol und Pyridin, gut löslich in Chlorbenzol und Trichlorbenzol, wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Ligroin.

Nach Linstead und Mitarbeitern liegt in dem aus Anilin umkrystallisierten Eisensalz eine Ferroverbindung der Formel [C₃₂H₁₆N₈Fe] vor, welche anilinhaltig ist. Nach unserer Analyse enthält die krystallisierte Verbindung 6 Mol. Anilin, die beim Erhitzen im Vak. abgegeben werden.

0.0913 g Sbst. verloren beim Erhitzen 0.0442 g = 48.43 % Anilin.

0.1162 g Sbst. verloren beim Erhitzen 0.0554 g = 48.45 % Anilin.

Berechnet man den Gewichtsverlust unter der Annahme, daß eine Verbindung der Formel [C₃₂H₁₆N₈Fe], 6C₆H₅NH₂ vorliegt, und beim Erhitzen einfach die 6 Mol. Anilin abgegeben werden, so müßte der Gewichtsverlust 49.55 % betragen.

Die Analyse des Erhitzungsrückstandes stimmte allerdings sehr gut auf die Oxydformel [C₃₂H₁₆N₈Fe]₂O mit dreiwertigem Eisen und weniger gut auf die Linsteadsche Formel C₃₂H₁₆N₈Fe mit zweiwertigem Eisen (das reine Linsteadsche Produkt war durch Sublimation erhalten worden).

4.571 mg Sbst.: 11.075 mg CO₂, 1.190 mg H₂O. — 3.129 mg Sbst.: 0.512 ccm N (23.5°, 769 mm). — 5.271 mg Sbst.: 0.727 mg Fe₂O₃.

[C₃₂H₁₆N₈Fe]₂O. Ber. C 66.67, H 2.80, N 19.44, Fe 9.72.

Gef. „ 66.39, „ 2.91, „ 19.14, „ 9.64.

¹³⁾ Monatsh. Chem. 29, 709 [1908].