

Tafel 3.

Kochungen bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten unter Einleiten von Sauerstoff ohne Katalysator.

Temp.	Versuchs- dauer, Stdn.	Rohvanillin g/l	Reinvanillin g/l
100°	8	2.07	0.77
	12	2.50	1.03
	18	2.70	1.47
106°	11	2.60	2.00
	45	4.17	3.42
110°	8	3.63	2.60
	12	4.30	3.61
	36	1.87	1.59
115°	4	1.12	0.81
	8	2.07	1.48
	14	2.53	1.32

Vanillingewinnung mit eingedickter Fichtenablauge.

Fichtenablauge mit 10—11% Trockensubstanz engten wir im Vak. auf einen Trockengehalt von 40% ein. Setzt man zu dieser eingedickten Ablauge 100 g Kaliumhydroxyd zu und kocht 12 Stdn., so bekommt man aus 1 l nur 0.28 g Vanillin. Setzt man dagegen auf 1 l 400 g Kaliumhydroxyd zu (d. i. ebensoviel Alkali/g Trockensubstanz wie bei den Versuchen mit gewöhnlicher Fichtenablauge), so erhält man 11.2 g Vanillin bei einer Versuchstemperatur von 110°.

Vanillingewinnung aus Sulfatablauge.

1 l Sulfatablauge (Schwarzlauge) ohne Alkalizusatz 30 Stdn. bei 103° unter Einleiten von Sauerstoff und starkem Rühren gekocht, gibt 1.2 g Reinvanillin/l. Die Oxydationslösung wurde nach der Extraktion des Vanillins angesäuert und wieder mit Äther extrahiert. Man bekam dann noch 24 g saure Produkte in der Hauptsache Essigsäure.

Engt man Schwarzlauge so lange ein, bis die Neutralsalze auskristallisieren und verwendet diese zähe Flüssigkeit zur Vanillingewinnung, so bekommt man aus der bei 108—109° siedenden Lösung nach 20 Stdn. nur 0.3 g Vanillin.

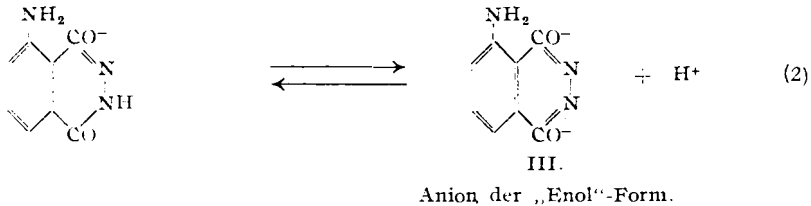
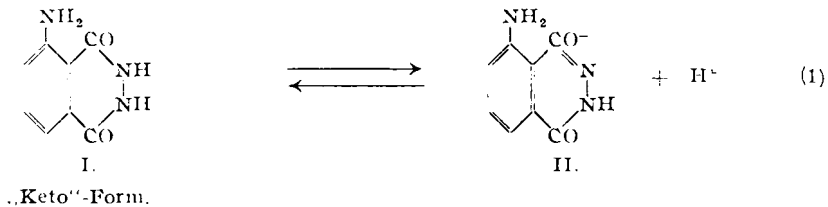
80. Karl Weber: Über die Luminescenz des Luminols, I. Mitteil.: Einfluß der Acidität und die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf die Fluorescenz des Luminols.

[Aus d. Institut für Physikal. Chemie d. Techn. Fakultät d. Universität Zagreb, Kroatien.]
(Eingegangen am 11. März 1942.)

Seit der ersten Veröffentlichung H. O. Albrechts über die Luminescenz des Luminols (3-Amino-phthalsäurehydrazid) wurde besonders die sehr helle Chemiluminescenz dieses Stoffes von verschiedenen Forschern z. Tl. recht eingehend untersucht, wobei allerdings qualitative Untersuchungen, die keine Messung der Helligkeit und des Abklingens der Lichtemission bezweckten, überwiegen und die bisher durchgeführten quantitativen Arbeiten nicht annähernd alle Fragen, die mit dieser sicher sehr verwickelt verlaufenden

Lumineszenzreaktion zusammenhängen, zu klären vermochten¹⁾. Es wurden deshalb — anschließend an Arbeiten über die Lumineszenz des Luzigenins²⁾ — quantitative Messungen der Lumineszenz des Luminols bei verschiedenen Versuchsbedingungen vorgenommen, die in einigen Mitteilungen veröffentlicht werden sollen, und die sich vorwiegend mit dem Einfluß der Acidität sowie mit der Wirkung von Katalysatoren und Inhibitoren auf die Fluoreszenz und Chemilumineszenz des Luminols befassen.

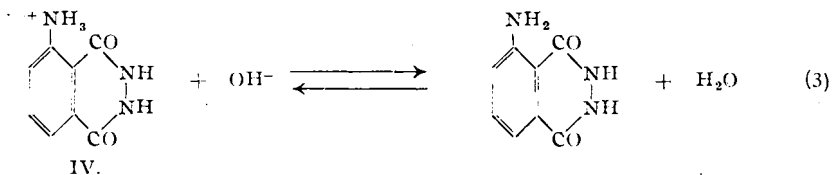
Schon Albrecht erwähnt, daß Luminol in neutralen und schwach sauren Lösungen bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht eine starke hellblaue Fluoreszenz zeigt. In alkalischen Lösungen verschwindet diese Fluoreszenz, und in stark salzsauren Lösungen bildet sich das gleichfalls nicht fluoreszenzfähige Hydrochlorid³⁾. Dem Luminol kommt also offenbar der Charakter eines Ampholyten zu, und in Lösungen verschiedener Acidität bestehen folgende Gleichgewichte:



¹⁾ Die wichtigste Literatur über Luminol: H. O. Albrecht, *Ztschr. physik. Chem.* **136**, 321 [1928]; N. Harvey, *Journ. physik. Chem.* **33**, 1456 [1929]; E. H. Huntress, L. W. Stanley u. A. S. Parker, *Journ. chem. Educat.* **11**, 142 [1934]; *Journ. Amer. chem. Soc.* **56**, 241 [1934]; A. A. M. Witte, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **54**, 471 [1935]; K. Gleu u. K. Pfannstiel, *Journ. prakt. Chem.* [2] **146**, 137 [1936]; R. Wegler, *Journ. prakt. Chem.* [2] **148**, 135 [1937]; W. Specht, *Angew. Chem.* **50**, 155 [1937]; H. D. K. Drew u. Mitarbb., *Journ. chem. Soc. London* **1937**, 16, 26, 33, 586, 1841; **1938**, 791; **1939**, 836; *Trans. Faraday Soc.* **35**, 207 [1939]; C. N. Zellner u. G. Dougherty, *Journ. Amer. chem. Soc.* **59**, 2580 [1937]; B. Tamamushi u. H. Akijama, *Naturwiss.* **25**, 318 [1937]; **28**, 722 [1940]; *Ztschr. physik. Chem.* [B] **38**, 400 [1938]; H. Thielert u. P. Pfeiffer, *B.* **71**, 1399 [1938]; O. Schales, *B.* **71**, 447 [1938]; **72**, 167, 1155 [1939]; J. Plotnikow u. Mitarbb., *Radiologica* **2**, 138 [1938]; *Photogr. Korresp.* **74**, 97, 132 [1938]; **75**, 91 [1939]; **76**, 43 [1940]; *Umschau Wiss. Techn.* **42**, 981 [1938]; F. H. Stross u. G. E. K. Branch, *Journ. org. Chemistry* **3**, 385 [1938]; A. H. Cook, *Journ. chem. Soc. London* **1938**, 1845; B. J. Svesnikov, *Acta physicochim. URSS.* **8**, 441 [1938]; E. N. Harvey, *Journ. Amer. chem. Soc.* **61**, 2392 [1939]; E. Baur, *Helv. chim. Acta* **23**, 449 [1940]; H. Druckrey u. R. Richter, *Naturwiss.* **29**, 28 [1941]; R. Kraul, H. H. Meyer u. H. H. Meyer, *Angew. Chem.* **54**, 213 [1941]; E. Schneider, *Journ. Amer. chem. Soc.* **63**, 1477 [1941]; H. Kautsky u. K. H. Kaiser, *Naturwiss.* **30**, 148 [1942].

²⁾ K. Weber, *Ztschr. physik. Chem.* [B] **50**, 100 [1941].

³⁾ K. Gleu u. K. Pfannstiel, l. c.



Kation des Hydrochlorids.

Nur die neutralen Moleküle I besitzen die Fähigkeit zu fluorescieren, und die Helligkeit der Fluorescenz wird bei gleicher Einstrahlung des erregenden Lichtes, gleicher Temperatur und gleicher Einwaage an Luminol lediglich von dem p_{H} der Lösung bestimmt. Aus dem Verlauf der Helligkeitskurve der Fluorescenz, für genügend verdünnte Lösungen, in Abhängigkeit vom p_{H} kann man dann aber nach dem Verfahren, das zuerst von L. J. Desha und Mitarbeitern⁴⁾ benutzt wurde, die Konstanten der Gleichgewichte (1) und (3) berechnen. Für 2×10^{-6} Mol/l Luminol in verschiedenen Pufferlösungen zeigt den Verlauf der Fluorescenzhelligkeit (Φ) die Kurve A der Abbild. 1. Beim p_{H} der maximalen Fluorescenzhelligkeit (in relativen Einheiten ausgedrückt) ist das Luminol lediglich in der Form I vorhanden, und bei p_{H} 6.35 ist die Konzentration dieser Form auf die Hälfte gesunken, was einer Konstanten von $K_a = 4.47 \times 10^{-7}$ für das Gleichgewicht (1) entspricht. Für das Gleichgewicht (3) ergeben sich die gleichen Werte zu p_{H} 3.37 und $K_b = 2.35 \times 10^{-11}$. Die Konzentration der H-Ionen im isoelektrischen Punkt beträgt dann

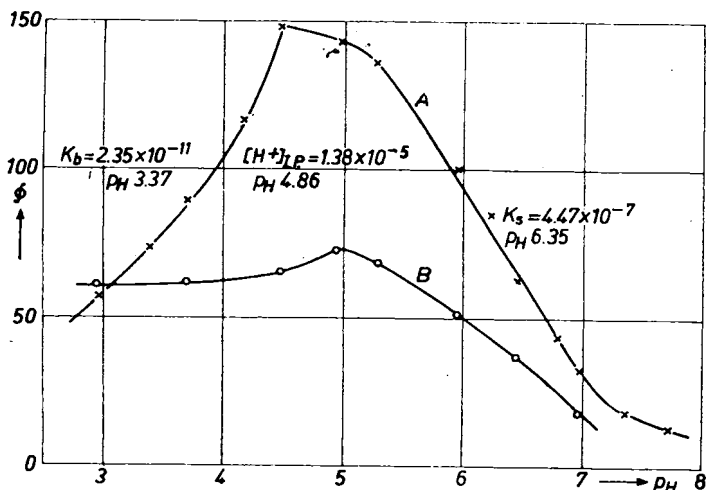
$$[\text{H}^+] \text{ I. P.} = \sqrt{\frac{K_a}{K_b}} \cdot K_w = 1.38 \times 10^{-9}, \text{ oder } p_{\text{H}} 4.86.$$

Eigentlich wäre bei der Berechnung letzteren Wertes noch die (unbekannte) Konstante des Gleichgewichts (2) zu berücksichtigen, dies ergäbe aber, selbst wenn die „Umschlagspunkte“ der Gleichgewichte sehr nahe aneinander lägen, nur eine geringfügige Verschiebung des isoelektrischen Punktes nach größeren Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen. Es ist weiterhin bei diesen Messungen vorausgesetzt, daß die Anionen der Puffer (Phosphat- und Citrat-Mischungen) keine löschende Wirkung auf die Fluorescenz ausüben. Diese Voraussetzung erscheint deshalb zulässig, weil die Forschung an anderen Systemen stets ergab, daß Anionen die Fluorescenz neutraler Moleküle nur schwach auszulöschen vermögen. Es besteht aber immerhin die Möglichkeit, daß der unsymmetrische Verlauf der Kurve A der Abbild. 1 durch eine quantitativ verschiedene Löschung der Phosphat- bzw. Citrat-Ionen verursacht wird.

Interessant ist die Wirkung eines Glycerinzusatzes auf die Fluorescenz des Luminols in Pufferlösungen. Verdünnt man die Lösungen der Kurve A der Abbild. 1 durch Zusatz von 50 % Glycerin, so wird, abgesehen von der Abnahme der Fluorescenzhelligkeit durch die Konzentrationsverminderung, die Löschung, welche durch die Kationenbildung verursacht ist, fast gänzlich aufgehoben, während die Kurve, die der „Keto-Enol“-Umwandlung entspricht

⁴⁾ L. J. Desha, R. E. Sherrill u. L. M. Harrison, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1493 [1926] (C. 1926 II, 986).

(Kurve der alkalischen Seite), so gut wie unverändert bleibt (Abbild. 1, Kurve B). Die Wirkung des Glycerins ist in diesem Falle nicht dem bei anderen Lösungsversuchen vielfach erforschten Einfluß der Zähigkeitserhöhung⁵⁾ gleichzusetzen, weil es sich dabei nicht um die Aufhebung einer Lösung



Abbild. 1. Änderung der Fluoreszenzhelligkeit des Luminols mit der Acidität der Lösung.

zweiter, sondern einer solchen erster Art handelt, und es ist anzunehmen, daß das Glycerin vorwiegend einen — allerdings merkwürdigen — Lösungsmiteleinfluß auf das Luminol ausübt und dadurch die Lösung der Fluoreszenz durch Säuren teilweise aufhebt. Bei der Lösung durch Laugen ist ein ähnlicher Einfluß nicht zu beobachten. In gleichem Sinne wie das Glycerin wirkt auch ein Zusatz von Rohrzucker oder Alkohol, und letzterer Befund beweist eindeutig, daß nicht die Zähigkeitsänderung für die Aufhebung der Lösungswirkung verantwortlich zu machen ist, da doch Alkohole die Zähigkeit wässriger Lösungen nicht erhöhen, sondern herabsetzen.

Allgemein kann man sagen, daß das Luminol bezüglich der Abhängigkeit seiner Fluoreszenz von der Acidität der Lösung von allen bisher erforschten Stoffen am meisten mit den Flavinen⁶⁾ vergleichbar ist.

Bei der Wirkung von zugesetzten Fremdstoffen auf die Fluoreszenz der neutralen Luminolmoleküle, also in Lösungen, deren Acidität etwa dem isoelektrischen Punkt entspricht, kann man folgende Gruppen unterscheiden: 1) Lösung durch Fremdstoffe, die die Acidität der Lösung verändern und also durch Verschiebung der Gleichgewichte die Fluoreszenz auslöschen; 2) Lösung durch organische Lösungsmittel, die gleichfalls eine Veränderung der Gleichgewichtslage verursachen; 3) Lösung durch Halogen-Ionen; 4) Lösung durch organische Inhibitoren; 5) Lösung durch Komplexbildung. — Die Lösungen der Gruppen 1, 2 und 5 sind als solche erster Art zu betrachten, weil die Fremdstoffe bereits vor der Lichteinstrahlung

⁵⁾ Vergl. S. I. Wawilow, Acta physico-polon. 5, 417 [1936]; Compt. rend. [Doklady] Acad. Sci. URSS [12] 3, 271 [1936].

⁶⁾ R. Kuhn u. G. Moruzzi, B. 67, 888 [1934].

den Zustand der Luminolmoleküle verändern, während die Gruppen 3 und 4 wohl zu den Lösungen zweiter Art zu zählen sind, bei denen die Fremdstoffe mit den angeregten Luminolmolekülen während der Verweilszeit in Wechselwirkung treten.

Die Löschung durch Aciditätsänderung kann, außer durch Säuren oder Laugen, natürlich auch durch saure, basische oder hydrolysierende Salze verursacht werden. So wirkt Na₂S stark auslöschend und H₂S nur sehr schwach. Ein quantitatives Maß der löschenden Wirkung einiger Stoffe dieser Gruppe ist aus den Zahlenwerten der Tafel 1 zu entnehmen, die die Halbwertskonzentrationen (Hw.-K.) — d. h. die molare Konzentration der löschenden Stoffe, welche die Fluorescenz auf die Hälfte herabsetzt — angeben. Daß die löschende Wirkung des Natriumsulfids tatsächlich nur der durch die Hydrolyse gebildeten Lauge zuzuschreiben ist und keine Löschung zweiter Art darstellt, geht auch noch aus dem fast linearen Verlauf der Löschkurve hervor, was zur Folge hat, daß die allgemeine Inhibitorformel

$$\Phi = \Phi_0 \frac{1}{1 + \beta c}$$

(Φ_0 = Fluoreszenzhelligkeit ohne Fremdstoffzusatz, Φ = Fluoreszenzhelligkeit bei der Konzentration c des Fremdstoffs, β = Inhibitorkonstante), die bei Lösungen zweiter Art gewöhnlich anwendbar ist, hier keineswegs zutrifft.

Tafel 1.

Fremdstoff	HCl	H ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	NH ₄ OH	Na ₂ S
Hw.-K. Mol/110 ³	8.8	5.7	0.11	0.11	0.9

Organische Lösungsmittel, z. B. Alkohole und Aceton, löschen die Fluorescenz wäßriger Luminollösungen gleichfalls aus, wobei allerdings erst bedeutend größere Konzentrationen eine nennenswerte Wirkung hervorbringen. Diese Tatsache sowie auch die Form der Löschkurven — gleichfalls fast linearer Verlauf (Abbild. 2) — spricht für die Annahme, daß auch diese Stoffe den Lösungszustand des Luminols verändern (Lösungsmiteleinfluß) und also eine Löschung erster Art verursachen. Es ist bemerkenswert und für die Verwickeltheit der Lösungsmiteleinflüsse bezeichnend, daß die Alkohole die Fluorescenz der neutralen Luminolmoleküle mehr oder weniger stark auslöschten, die durch Säuren verursachte Löschung jedoch — wie wir sahen — teilweise aufheben.

Löschung der Fluorescenz des Luminols durch Halogen-Ionen ist zu beobachten bei Zusatz von KJ, KSCN⁷⁾ und KBr, während KCl auch in sehr großer Konzentration kaum auf die Fluorescenz dieses Stoffes wirkt. Die Hw.-K.-Werte für diese Salze sind aus der Tafel 2 zu entnehmen, und

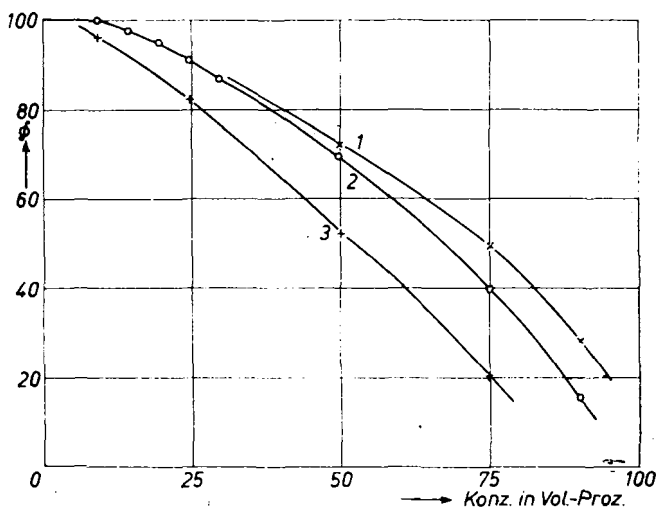
Tafel 2.

Fremdstoff	Hw. K.	1/β
KJ	0.022	0.021
KSCN	0.031	0.036
KBr	2.5*)	2.02

*) Durch graph. Extrapolation bestimmt.

⁷⁾ Das KSCN verhält sich auch bei anderen Lösungsversuchen stets so wie die Halogensalze (vergl. E. Jette u. W. West, Proceed, Roy. Soc. [London] Ser. A **121**, 299 [1928] sowie K. Weber, Ztschr. physik. Chem. [B] **30**, 69 [1935]).

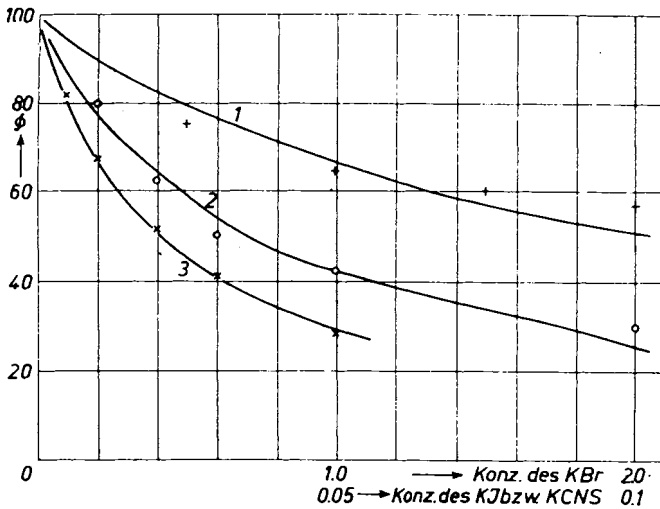
es ist ersichtlich, daß die Löschung nicht besonders groß ist. Es entfallen auch beim am stärksten wirksamen KJ bei 50-proz. Löschung rund 500 löschende Ionen auf ein Molekül des Luminols, während z. B. beim Luzigenin derselbe Effekt schon von rund 20 Jod-Ionen je ein Luzigenin-Ion erreicht wird. Die geringe Löschung beim Luminol wird einerseits durch die geringe Säurekonzentration der Lösungen verursacht, da H-Ionen den Elementarvorgang der Fluoreszenzlöschung durch Halogen-Ionen in hohem Maße begünstigen, andererseits hat aber auch die Elektroneutralität der Luminolmoleküle, das Fehlen einer positiven Ladung, zur Folge, daß in der Nähe



Abbild. 2. Löschung der Fluorescenz wäßriger Luminollösungen bei Zusatz von Äthanol (1), Methanol (2) und Aceton (3).

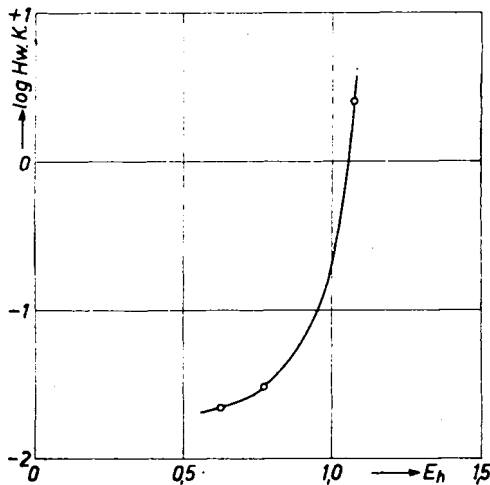
dieser Moleküle keine bevorzugte Ausbildung negativer Ionenwolken stattfindet, was wieder ungünstig ist für den Ablauf des Löschvorganges. Die allgemeine Löschformel (S. 569) ist besonders für die Wirkung des KJ gut erfüllt, was aus dem Übereinstimmen der berechneten Kurve mit den gemessenen Werten hervorgeht (Abbild. 3), während sich für die Löschung mit KSCN und KBr mehr oder weniger große Abweichungen vom berechneten Verlauf der Löschkurven ergaben. Zum gleichen Ergebnis gelangt man auch beim Vergleich der (graphisch ermittelten) Hw.-K.-Werte mit den (berechneten) $1/\beta$ -Werten der Tafel 2, da gemäß der Formel (S. 569) diese für jedes Halogen-Ion paarweise gleich sein sollen. Bei der Betrachtung der löschenden Wirkung der einzelnen Halogen-Ionen als Funktion ihres Redoxpotentials, ist festzustellen, daß zwischen dem Logarithmus der Hw.-K.-Werte und dem Normalredoxpotential (E_{11}) der löschenden Ionen keine lineare Beziehung vorhanden ist. Offensichtlich haben die erwähnten Ursachen, die eine in allgemeiner Beziehung starke Löschung verhindern, auch zur Folge, daß die löschende Wirkung stark abnimmt, wenn als Fremd-

stoffe Halogen-Ionen mit positiverem Redoxpotential (Br^- , Cl^-) benutzt werden, und statt der linearen Beziehung ergibt sich dann eine Kurve



Abbild. 3. Löschung der Fluorescenz der Luminollösungen bei Zusatz von KBr (1), KSCN (2) und KJ (3).

(Abbild. 4), die prinzipiell identisch ist mit denen, die bei der Löschung der Fluorescenz des Fluoresceins in neutralen bzw. alkalischen Lösungen erhalten wurden⁸⁾. Alle Ergebnisse berücksichtigend kann man wohl feststellen, daß die Löschung der Fluorescenz des Luminols durch Halogen-



Abbild. 4. Abhängigkeit der löschenden Wirkung der Halogen-Ionen vom Normalredoxpotential (E_h) des löschenden Ions.

⁸⁾ K. Weber, Ztschr. physik. Chem. [B] 30, 73, Abbild. 4 [1935].

Ionen, besonders durch das Jod-Ion, eine Löschung zweiter Art ist (Diffusionslöschung), die — wie für andere fluoreszierende Stoffe schon früher sicher gestellt wurde — in der Form einer rückläufigen Redoxreaktion (Elektronenübergang) vor sich geht.

Von organischen Inhibitoren wurde die Wirkung einer Reihe von Mono- und Polyphenolen sowie die des Anilins untersucht. Die erhaltenen Hw.-K.-Werte (Tafel 3) sind für die Polyphenole fast durchweg angenähert gleich; etwas schwächer löschen das einfache Phenol und das Metol, während das Anilin bedeutend stärker löscht als die anderen Inhibitoren. Es ist interessant, daß bei Zusatz von Anilinhydrochlorid die stark löschende Wirkung ausbleibt und nur eine sehr geringe zu beobachten ist, die anscheinend mit dem sauren Charakter dieser Verbindung zusammenhängt und also eine Löschung durch Aciditätsänderung darstellt. Die Löschformel (S. 569) ist bei allen diesen Versuchen gut erfüllt, da die $1/\beta$ -Werte der Tafel 3 weitgehend

Tafel 3.

Inhibitor	Hw.-K.	$1/\beta$
Phenol	0.032	0.033
Metol	0.085	0.099
<i>o</i> -Kresol	0.021	0.020
Hydrochinon	0.024	0.024
Brenzcatechin	0.022	0.021
Resorcin	0.023	0.024
Guajacol	0.021	0.020
Pyrogallol	0.025	0.025
Anilin	0.014	0.014

mit den Hw.-K.-Werten übereinstimmen (eine etwas größere Abweichung ergab sich nur für die löschende Wirkung des Metols). Es ist naheliegend anzunehmen, daß auch die Lösungen durch organische Inhibitoren solche zweiter Art mit dem Mechanismus von reversiblen Redoxreaktionen darstellen.

In hohem Maße wird die Fluoreszenz des Luminols noch bei Zusatz von QuecksilberII-chlorid ausgelöscht. Die Ergebnisse einer Versuchsreihe über diese Löschung stellen die Zahlenwerte (Φ = relative Fluoreszenzhelligkeit in %) der Tafel 4 dar. Die wirksamen Konzentrationen des Fremdstoffes sind hier von der gleichen Größenordnung wie die des Luminols, während für die Löschung zweiter Art doch stets größere Fremdstoffkonzentrationen notwendig sind. Außerdem ist die Löschformel (S. 569) nicht erfüllt, vielmehr nimmt die Fluoreszenzhelligkeit fast linear mit der Konzentration des HgCl_2 ab. Schließlich ist diese Fluoreszenzlösung in hohem Maße von der Temperatur abhängig in dem Sinne, daß mit zunehmender Temperatur die Löschung weitgehend aufgehoben wird. Alle diese Feststellungen, besonders aber letzterer Befund, scheinen zu beweisen, daß diese Löschung durch die Bildung einer Komplex- oder Molekülverbindung zwischen dem Luminol und dem HgCl_2 verursacht wird und somit eine Löschung erster Art darstellt.

Tafel 4.

Luminol-Konzentration 4×10^{-5} Mol/l.					
HgCl_2 Mol/l $\times 10^5$...	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Φ	95.0	82.5	56.7	35.0	16.5

Beschreibung der Versuche.

Das bei den Versuchen verwendete Luminol war ein Präparat der Schering-Kahlbaum A.-G., das als Reagens auf Blutspuren in den Handel gebracht wird. Als Pufferlösungen mit größerem p_{H} als 4.5 dienten Phosphat-Mischungen und mit einem kleineren p_{H} Citrat-Mischungen nach Sörensen. Bei den Versuchen mit Pufferlösungen wurde stets die relative Fluoreszenzhelligkeit bezogen auf die (maximale) Helligkeit der Lösung bei p_{H} 4.49 gemessen. Die Luminol-Konzentration bei diesen Messungen betrug 2×10^{-5} Mol/l; bei Anwesenheit von Glycerin 1×10^{-5} Mol/l. Diese geringe Konzentration wurde bedingt durch die geringe Löslichkeit des Luminols in der Nähe des isoelektrischen Punktes. Bei den Versuchen mit Fremdstoff-zusatz wurde das Luminol in 2.5×10^{-4} Mol/l NaOH gelöst und durch Säure-zusatz das p_{H} der Lösung auf etwa 4.5 gebracht; die Luminol-Konzentration war hier stets 4×10^{-5} Mol/l. Es sei erwähnt, daß es sich besonders für qualitative Versuche über die Fluoreszenz des Luminols empfiehlt, das Präparat in möglichst wenig Lauge zu lösen und dann im Überschuß CO_2 einzuleiten, wodurch bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht die maximale Fluoreszenzhelligkeit erreicht wird. Die Messung der Fluoreszenzhelligkeit erfolgte, immer relativ gegen eine Lösung maximaler Helligkeit, mit Hilfe eines Selen-Sperrschicht-Photoelements und mit einem Multiflex-Galvanometer (B. Lange, Berlin) großer Empfindlichkeit (1.9×10^{-9} Amp. je Skt.). Angeregt wurde die Fluoreszenz mit dem Licht einer Philips-Philora-Hochdruck-Quecksilberlampe HPW—75 W mit Nickeloxyd-Schwarzglasbirne. Als Sperrfilter zur Absorption des von der fluoreszierenden Lösung durchgelassenen primären ultravioletten und roten Lichtes dienten die Filtergläser G. G. 7 (Gelbglas) und B. G. 3 (Blauglas) von Schott u. Gen.

Hrn. Prof. Dr. J. Plotnikow danke ich für die Unterstützung der Arbeit mit Mitteln des Instituts.

81. Hermann Leuchs und Henda Schulte: Über das Verhalten des Strychnins und des Dihydrostrychnins gegen Bromwasserstoffsäure (Über Strychnos-Alkaloide, 115. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 11. April 1942.)

Das Isostrychnin haben wohl zuerst Gal und Etard¹⁾ als sog. Trihydrostrychnin (Trihydrat) bei der Einwirkung von Barytwasser auf Strychnin erhalten. A. Pictet und Bacovescu gewannen es durch Erhitzen mit Wasser auf 160—180°. Ihre Angaben sind aber recht ungenau²⁾. Die erreichbare Ausbeute beträgt nur 20—25% statt 70—75%, die reine Base schmilzt bei 223—224°, nicht bei 214—215°, die Löslichkeit in Wasser von 100° ist 1:135 statt 1:65. Ferner erwies sich die Base auch nicht als inaktiv: sie hatte in Alkohol α : +25°, in Eisessig —41.9°. Diese Unterschiede wurden auch an einem Präparat³⁾ festgestellt, das durch Erhitzen von Strychnin

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [2] **31**, 98 [1879].

²⁾ B. **38**, 2787 [1905].

³⁾ H. Leuchs u. R. Nitschke, B. **55**, 3171 [1922].