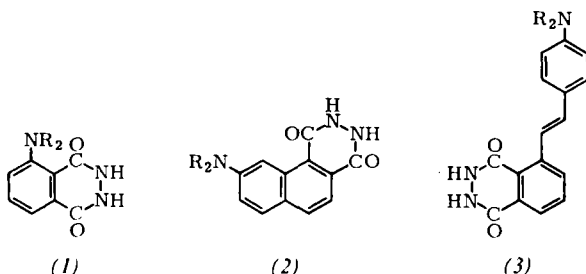


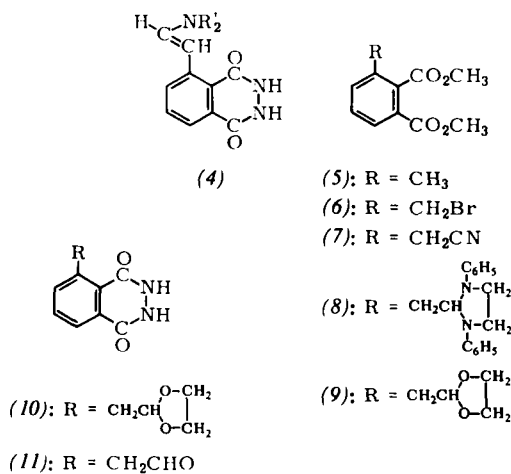
Die Chemilumineszenz von cyclischen Diacylhydraziden und Diazachinonen

Von K.-D. Gundermann^[*]

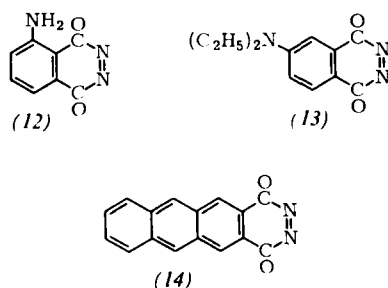
Dialkylaminogruppen in 3-Stellung des Phthalhydrazidsystems sind sterisch resonanzbehindert, und daher zeigen Verbindungen des Typs (1) nur sehr schwache Chemilumineszenz bei der häminkatalysierten Oxidation in wäßrig-alkalischem H₂O₂. Verbindungen des Typs (2)^[1] (Vinyloge von



(1) im weiteren Sinne) sind in rein wäßrigen Systemen wirksamer als Luminol (3-Amino-phthalhydrazid). In Mischungen aus DMSO und Wasser sind jedoch die Hydrazide des Typs (3)^[1] und (4) (Vinyloge von (1) im weiteren bzw. engeren Sinne) dem Luminol und dem Typ (2) weit überlegen. (4) (R' = Cyclohexyl und n-Pentyl) wurde über die Stufen (6)–(11) aus 3-Methylphthalsäure-dimethylester (5) synthetisiert.



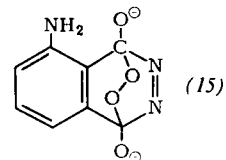
Die Dehydrierung der Mono-natriumsalze der entsprechenden Hydrazide mit tert.-Butyl-hypochlorit in Dimethyläther führt zu den Azachinonen (12)–(14).



[*] Prof. Dr. K.-D. Gundermann
Institut für Organische Chemie
der Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Leibnizstraße 6

[1] K.-D. Gundermann, Angew. Chem. 77, 572 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 566 (1965).

(13) und (14), in kristallinem Zustand tiefviolett, chemilumineszieren beim Vermischen ihrer acetonischen Lösungen mit wäßriger Natronlauge. Die Lichtausbeute ist von gleichzeitig anwesendem H₂O₂ abhängig, an dessen Stelle auch Sauerstoff treten kann^[2]. Die quantitativen Befunde unterstützen den von Rauhut^[3] vorgeschlagenen Mechanismus der



Chemilumineszenz des Luminols und verwandter Verbindungen, der den Zerfall eines Peroxids des Typs (15) als energieliefernden Schritt postuliert.

[GDCh-Ortsverband Göttingen, am 1. Februar 1968]

[VB 150]

[2] K.-D. Gundermann, Diskussionsvortrag GDCh-Hauptversammlung Berlin, September 1967.

[3] M. M. Rauhut, A. M. Semsel u. B. G. Roberts, J. org. Chemistry 31, 2431 (1966).

Untersuchungen an römischen Wandmalereien

Von R. Giovanoli^[*]

Das römische Wandbild unterscheidet sich nach W. Klinkert^[1] von modernen Fresken auch in der Herstellungsweise. Da zur Kenntnis dieser Wandbildtechnik („Fresco Buono“) kaum noch wesentlich Neues zu erwarten war, richtete sich unsere Arbeit vor allem auf die Erprobung neuer Untersuchungsverfahren, die noch keinen breiteren Eingang in die Archäometrie fanden. Erste umfassende Anwendungen zeigte U. Hofmann^[2] am Beispiel der attischen Keramik.

Die auf den durch Röntgenbeugung, Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie, Elektronenbeugung und mit der Elektronen-Mikrosonde untersuchten Wandbildfragmenten (aus den Frigidarien zweier römischer Villen in der Schweiz) vorgefundenen Farbtöne können auf Blau, Weinrot, Lichtgrün, Gelb und auf das Weiß des Kalkstucks zurückgeführt werden. Durch Röntgenfluoreszenzanalyse ergab sich folgender Elementbestand:

- Im Kalkputz Ca (Begleitelement Sr) und Si
- In blauen Pigmentschichten Cu, Ca, Si
- In roten Pigmentschichten Fe, Si, Ca sowie etwas Cu
- In grünen und gelben Schichten Spuren von Fe, sonst wie Kalkputz.

Durch Röntgen- und Elektronenbeugung konnten außer dem abgeordneten Kalk die Kristallarten α-Fe₂O₃ (Hämatit) und CaCuSi₄O₁₀ (das antike, synthetische Pigment „Ägyptischblau“) festgestellt werden, während andere Farbträger unter der Erfassungsgrenze lagen. Immerhin ergab die Feinbereichs-Elektronenbeugung von Extraktions-Oberflächenabdrücken an grünen und gelben Fragmenten Hinweise auf die Gegenwart von Tonmineralen.

Angeschliffene Querschnitte zeigten in der Elektronen-Mikrosonde ihren schichtartigen Aufbau. Elementkonzentrationsprofile bestätigten die röntgenographischen Befunde und ließen zudem darauf schließen, daß der Farbkörper in den grü-

[*] Dr. R. Giovanoli
Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie der Universität
CH-3000 Bern, Freiestraße 3 (Schweiz)

[1] W. Klinkert, Mitt. dtsch. arch. Inst., Röm. Abt. 64, 111 (1957).

[2] U. Hofmann, Angew. Chem. 74, 397 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 341 (1962); Z. anorg. allgem. Chem. 341, 207 (1965); Ber. dtsch. keram. Ges. e.V. 43, 607 (1966); Naturwissenschaften 53, 218 (1966).