

oder endocyclische Lage der Doppelbindungen wird erneut hingewiesen und neues Material beigebracht. Diese sekundären Einflüsse erschweren den Vergleich. Starke Unsymmetrie scheint den Energieinhalt ebenfalls zu erhöhen, so daß man bei Vergleichen vorsichtig sein muß.

Soweit man nach der einen untersuchten Verbindung urteilen kann, ist die spirocycliche Anordnung der Koblenstoffatome relativ stabil. Eine bi- und tricyclische scheint den Energieinhalt zu erhöhen. Sonst scheint für Drei- und Vierringe, die an oder in einem Sechsring gelagert sind, das Gleiche über den Energieinhalt zu gelten wie für isolierte Ringe. Doch müssten wir uns hier noch einige Reserve aufmerlegen, da das Material nicht sehr reich ist und manche nur indirekt bestimmte Daten bei der Schlußfolgerung gebraucht wurden.

Greifswald und Helsingfors, Januar 1913.

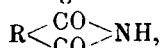
48. H. Ley und W. Fischer: Lichtabsorption und Fluoreszenz aliphatischer Säureimide.

(Fluoreszenz-Erscheinungen bei nicht-aromatischen Verbindungen. I.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 20. Januar 1913.)

Zu einer systematischen Untersuchung der Lichtabsorption der Imide zweibasischer Säuren bestimmte uns vor allem die Tatsache, daß gerade bei diesen Verbindungen mehr aliphatischen



Charakters durch geeignete Substitutionen innerhalb der Gruppe R sehr beträchtliche Veränderungen in der Farbe hervorgerufen werden: Während die Imide der gesättigten zweibasischen Säuren vom Typus des Succinimids, wie eine schon vor längerer Zeit gemachte Untersuchung zeigte, erst im äußeren Ultraviolet absorbieren, sind die Aminoderivate der Imide ungesättigter Säuren vom Typus des Maleinimids lebhaft gelb¹⁾). Letztere kommt noch ein besonderes Interesse dadurch zu, daß sie, wie wir jetzt fanden, zu der nicht großen Zahl von fluoreszierenden Verbindungen gehören, die keinen Benzolkern im Molekül enthalten.

¹⁾ Ciamician, B. 22, 2492 [1889]; Wislicenus, B. 31, 194 [1898].

I. Absorption.

Die Lichtabsorptionen lassen sich am besten an der Hand der Absorptionskurven erläutern, die nach der bekannten Methode von Hartley-Baly aufgezeichnet sind.

Succinimid absorbiert erst an der Grenze des meßbaren Bereichs (s. Fig. 1). Noch durchlässiger als das undissoziierte Succinimid, das in wäßriger Lösung untersucht wurde, ist das Succinimid-Ion ($C_4H_4O_2N$): Magnesium-succinimid absorbiert in 0.1-mol. wäßriger Lösung erst von der Schwingungszahl 4000 (rec Å) ab (100 mm). Wie eine Untersuchung¹⁾ dieses charakteristischen, schön krystallisierten Salzes zeigte, ist es in wäßriger Lösung weitgehend dissoziiert; die Absorption des Magnesium-Ions ist nach Crymble²⁾ zu vernachlässigen.

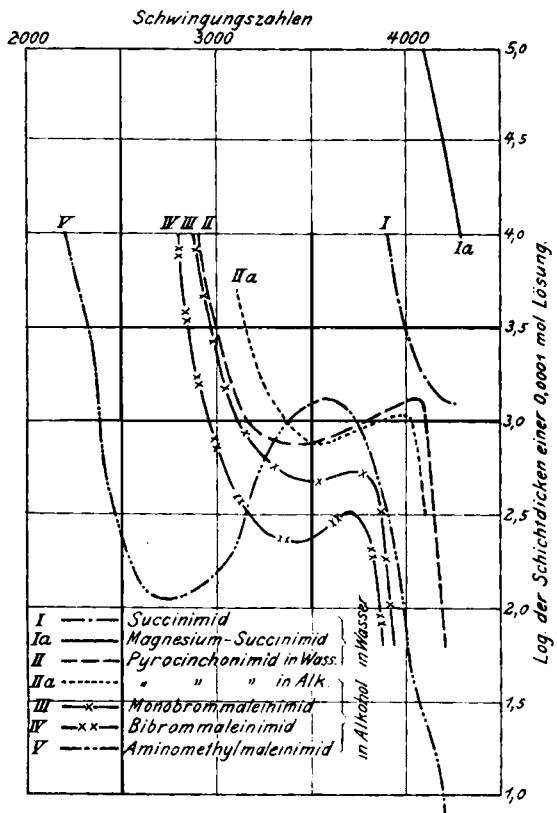


Fig. 1.

¹⁾ Das Salz wird später genauer beschrieben.²⁾ P. Ch. S. 27, 68.

Um den Einfluß der Doppelbindung zu untersuchen, wurde Dimethyl-maleinsäureimid (Pyrocinchonimid) gemessen, das durch deutliche selektive Absorption ausgezeichnet ist (Band bei ca. 3400 rec Å). Ob diese schon im Succinimid vorhanden ist und durch die Doppelbindung einfach nach längeren Wellen verschoben wird, oder ob die selektive Absorption zugleich mit der im Pyrocinchonimid-Ring vorhandenen doppelten Konjugation der Doppelbindung entsteht, kann vorläufig mangels einer geeigneten Methodik nicht festgestellt werden. Pyrocinchonimid wurde nach Rach¹⁾ dargestellt. Schmp. 118°.

Erfahrungsgemäß ist der Einfluß von Methyl-Gruppen auf die Absorption nicht groß, so daß auch dem Maleinsäure- und Methyl-maleinsäureimid (Citraconimid) ähnliche Absorptionskurven zukommen werden.

Auch die Einführung von Bromatomen in das Molekül des Maleinsäureimids hat lediglich den Effekt, daß die Absorption nach längeren Wellen (und untergeordnet geringeren Schichtdicken) verschoben wird. Der Boden des Bandes liegt beim

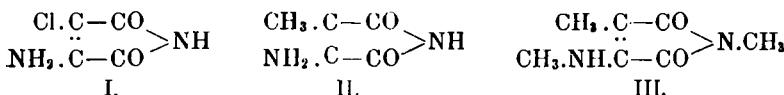
Dimethyl-maleinimid, bei $1/\lambda$: 3500 und 80 mm 0.001 n,

Monobrom-maleinimid, » » 3500 » 50 » » »,

Dibrom-maleinimid, » » 3400 » 20 » » ».

Die bromierten Maleinsäureimide wurden nach dem Verfahren von Ciamician und Silber²⁾ dargestellt.

Einen ganz wesentlichen Einfluß hat jedoch die Einführung der Amino-Gruppe, wie zuerst beim Chlor-amino-maleinsäureimid (I) festgestellt wurde: die Absorption erfährt eine beträchtliche Ver-



schiebung nach rot und gelangt bis in den sichtbaren Teil des Spektrums; zugleich erleidet das Band eine starke Vertiefung. Zur Erklärung dieses Effektes machen wir die Annahme, daß es sich um eine typische auxochrome Wirkung handelt, wie sie auch beim Anilin vorhanden ist. In der Tat ist die Veränderung der Absorption des Benzols nach Einführung der Amino-Gruppe ähnlich wie beim Maleinimid: die selektive Absorption wird sowohl nach längeren Wellen als auch geringeren Schichtdicken verschoben; daß die auxochrome Wirkung beim Maleinimid größer ist als beim Benzol, wird mit dem speziellen Bau der Chromogene zusammenhängen.

¹⁾ A. 234, 37; siehe auch Thiele, ebenda 306, 242 Anm.

²⁾ B. 17, 556 [1884].

Ähnliche Absorptionskurven weisen das von Wislicenus dargestellte Amino-citracon-imid (II) und das von uns erhaltene Methyl-amino-citraconsäure-methylimid (III) auf; in dieser Übereinstimmung in optischer Beziehung (s. Fig. 2) kann man mit Recht den Beweis übereinstimmender Struktur erblicken.

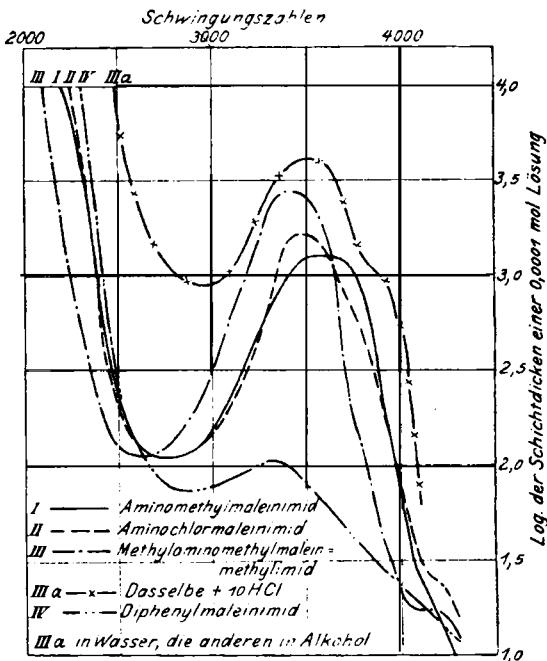


Fig. 2.

Auf Zusatz von Säure zu den Lösungen der Amino-imide wird die Absorption — wieder ganz ähnlich wie beim Anilin — nach kürzeren Wellen und größeren Schichtdicken verschoben; alkoholische und wäßrige Lösungen der drei zuletzt genannten Imide sind bei genügendem Überschuß von starken Mineralsäuren fast farblos; auf Zusatz von Alkali zu den entfärbten Lösungen beobachtet man wieder intensive Gelbfärbung¹⁾.

¹⁾ Nach den kurz zu erwähnenden Beobachtungen ist es sehr wahrscheinlich, daß bei den Amino-imiden die Salzbildung zugleich mit einer Umlagerung verknüpft ist; bei den Versuchen zur Darstellung der Chlorhydrate in Lösung fiel es auf, daß die Entfärbung der gelben Lösungen nur langsam erfolgte. Wird eine ca. $\frac{1}{100}$ -n. Lösung (Wasser) des zuletzt erwähnten Methylimids mit dem fünfachen Volumen $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure versetzt, so dauert die Entfärbung ca. 4 Minuten; alkoholische Lösungen brauchen noch längere-

Diphenyl-maleinsäureimid wurde mit Rücksicht auf die gleich zu erwähnenden Fluorescenzerscheinungen untersucht. Es absorbiert wesentlich stärker als Dimethyl-maleinimid, was ohne weiteres durch den stark bathochromen Effekt der beiden Phenyl-Gruppen erklärliech ist.

Zur Darstellung des Chlor-amino-maleinsäureimids wurde das Verfahren von Ciamician¹⁾ in folgender Weise vereinfacht:

In die alkoholische Lösung des Dichlor-maleinimids wurde Ammoniak im Überschuß eingeleitet, wobei Gelbfärbung eintrat, und die Lösung in einer mit Gummiverschluß versehenen Flasche ca. 2 Stdn. auf 70° erwärmt. Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade blieb ein gelbbrauner Rückstand, der, aus heißem Wasser umkristallisiert, in guter Ausbeute das reine, bei 219° schmelzende Imid lieferte.

0.1508 g Sbst.: 0.1500 g Ag Cl.

$C_4H_8O_2N_2Cl$. Ber. Cl 24.33. Gef. Cl 24.60.

Das Aussehen der Krystalle ist je nach ihrer Größe und Dicke verschieden; dünne, feine Nadeln sehen gelb bis rötlichgelb aus, während millimeter starke einen starken Stich ins Rote haben; in fein zerriebenem Zustande sind die Farben gleich.

Methylamino-citraconsäure-methyylimid.

1 Mol. Methyl-oxalessigester wurde in alkoholischer Lösung mit 3 Molen wässriger, 33-proz. Methylamin-Lösung 3—4 Stunden in einer Flasche auf 70° erwärmt und der nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade verbleibende Rückstand aus heißem Wasser umkristallisiert.

0.1426 g Sbst.: 22.4 ccm N (16.5°, 750 mm).

$C_7H_{10}O_2N_2$. Ber. N 18.18. Gef. N 17.95.

Das intensiv gelbe, bei 140° schmelzende Imid ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol und Äther. Zum Unter-

Zeit bis zur Aufhellung. Ähnliche Beobachtungen wurden am Chlor-amino-maleinsäureimid gemacht. Es ist nicht wahrscheinlich, daß es sich hier um eine tiefgreifende Zersetzung handelt, denn die entfärbbten Lösungen färben sich beim Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge sofort wieder gelb; es ist auch bemerkenswert, daß derartige (nach der Behandlung mit Salzsäure erhaltenen) gelbe Lösungen auf Zusatz von Säuren augenblicklich entfärbt werden. Eine eingehende Untersuchung dieser interessanten Erscheinungen ist in Angriff genommen.

Die genaue optische Untersuchung der Chlorhydrate der Amino-imide steht noch aus; die obige Absorptionskurve für das Methylamino-citraconsäureimid-Chlorhydrat betrachten wir als vorläufige Orientierung.

¹⁾ B. 22, 2492 [1889].

schied vom Amino-citraconimid löst es sich in kalter Natronlauge nicht, mit kochender Natronlauge tritt völlige Zersetzung ein.

Diphenyl-maleinsäureimid

lässt sich leicht über das noch nicht bekannte Kupfersalz darstellen in folgender Weise: nach den Angaben von Reimer¹⁾ wurde aus Benzylcyanid und Brom Stilbencyanid hergestellt und das etwas verharzte Rohprodukt direkt mit alkoholischem Kali verseift. Durch öfteres Ausfällen mit Salzsäure und Lösen in Kalilauge wurde rein gelbes Diphenyl-maleinsäureanhydrid erhalten, da die bei der Verseifung entstehenden Harze beim Filtrieren der alkalischen Lösung zurückblieben. Das Anhydrid wird mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Kupferacetat in überschüssigem 20-proz. Ammoniak gelöst und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Sehr bald scheiden sich aus der blauen Lösung grüne Blättchen, das normale Cuprisalz des Diphenyl-maleinimids, aus.

0.4076 g Sbst.: 0.0583 g CuO.

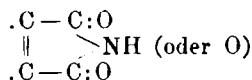
$(C_{16}H_{10}NO_2)_2Cu$. Ber. Cu 11.37. Gef. Cu 11.43.

Das olivgrüne Salz löst sich etwas in heißem Alkohol und lässt sich daraus umkristallisieren. Das feste Salz bildet mit trocknem Ammoniak ein blaues Ammoniakat, das an der Luft unter Rückbildung des grünen Salzes Ammoniak verliert.

Zur Darstellung des freien Imids wird das Cuprisalz mit verdünnter Säure unter schwachem Erwärmen zerlegt.

II. Fluorescenz der Imide.

Wie bekannt, ist das Diphenyl-maleinsäureimid durch prächtige, grüne Fluorescenz seiner Lösungen ausgezeichnet; auch im festen Zustande ist die Fluorescenz zu bemerken, besonders bei den feinen, durch Sublimation gewonnenen Nadelchen. Auch das Diphenyl-maleinsäureanhydrid fluoresciert sichtbar. Da diese Verbindungen zwei Phenylgruppen enthalten und der Benzolkern nach Starks Untersuchungen das einfachste Fluorophor darstellt, so ist eine Fluoresceuz bei den obigen Stoffen nicht weiter verwunderlich. Immerhin konnte es möglich sein, daß außer den Phenylgruppen auch die im aliphatischen Teil des Moleküls vorhandene Atomgruppierung:



mitbestimmend für die Fluorescenzerscheinung wirkte. Es wurde des-

¹⁾ B. 13, 742 [1880].

halb Dimethyl-maleinimid auf Fluorescenz untersucht, zumal nach der Absorptionskurve die Bedingung für Fluorescenz gegeben war. Die nach Starks Methode vorgenommene Untersuchung ließ jedoch trotz längerer Belichtungszeit keine ultraviolette Fluorescenz erkennen. Die Abwesenheit von Fluorescenz ist jedoch dadurch noch keineswegs festgestellt. Es ist sehr wohl möglich, daß die Lichtemission sehr schwach ist, wie bei einigen Benzolderivaten (C_6H_5Br , C_6H_5J , C_6H_5COOH , $C_6H_4(COOH)_2$ u. a.)¹⁾, oder das Licht der Quecksilber-Bogenlampe, das zur Erregung der Fluorescenz diente, reicht infolge seiner relativ geringen Strahlung im äußeren Ultravioletten für den vorliegenden Zweck nicht aus²⁾.

Mit der Einführung einer Amino-Gruppe in das Molekül des Maleinimids ist nun unter gleichzeitiger wesentlicher Änderung des Absorptionsspektrums (s. vorher) eine Lichtemission verbunden. Wie gelegentlich der Untersuchung des Absorptionsspektrums des Amino-chlor-maleinimids bei Belichtung mit Hilfe des Eisenbogens gefunden wurde, fluoresciert diese Verbindung deutlich grün, und die gleiche Beobachtung wurde bei den anderen beiden Amino-imiden gemacht.

Zu diesen Versuchen wurden Imide verschiedener Darstellung benutzt und die Präparate durch wiederholtes Umkristallisieren sorgfältig gereinigt.

Die Beobachtung der Fluorescenz geschah mit dem früher beschriebenen Apparat³⁾; zur Erregung wurde entweder Kohle- oder Quecksilber-Bogenlicht benutzt; bei gewöhnlichem Tageslicht und ohne Abblendung des störenden Nebenlichtes ist die Fluorescenz dieser Stoffe (ausgenommen der Diphenyl-maleinsäure-Derivate) infolge der geringen Intensität schwer zu erkennen.

Bei sämtlichen, hier aufgeführten Verbindungen ist die Farbe sowie die Fluorescenz von der Natur des Lösungsmittels abhängig; auch die Fluorescenz-Intensität wechselt mit dem Medium⁴⁾. Einige Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle enthalten:

¹⁾ Ley und v. Engelhardt, B. 41, 2988 [1908]; Ph. Ch. 74, 1.

²⁾ Siehe die Untersuchungen von Dickson, Ztschr. f. wiss. Photogr. 10, 166, 181 [1911]; Gelbke, Physikal. Ztschr. 13, 584.

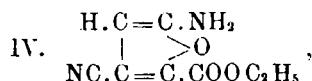
³⁾ Ley und Gorke, B. 40, 4473 [1907].

⁴⁾ H. Kauffmann, Ph. Ch. 50, 351; Ley und v. Engelhardt, B. 41, 2509 [1908].

	Wasser	Alkohol	Äther	Benzol
Amino-chlor-maleinimid	nicht deutlich sichtbar	gelbgrün	blaugrün	blau
Methylamino-citraconsäure-methylimid	gelblich	gelbgrün	blaugrün	—
Diphenyl-maleinsäureanhydrid	—	grün	blau	blauviolett
Diphenyl-maleinsäureimid	—	grün	blau	blaugrün

Die Lösungsmittel vom Wassertypus verschieben die Fluoreszenz übereinstimmend nach längeren Wellen. Dieser Fluoreszenzwechsel mit dem Lösungsmittel wurde früher ausschließlich bei stickstoffhaltigen Verbindungen beobachtet¹⁾; es ist deshalb erwähnenswert, daß auch eine stickstofffreie Verbindung, das Diphenyl-maleinsäureanhydrid, das gleiche Verhalten zeigt.

In diesem Zusammenhange haben auch andere Untersuchungen von W. Wislicenus²⁾ ein Interesse, der bekanntlich als erster in dem Äthylenecyanid-oxalester eine sichtbar fluoreszierende Verbindung auffand, die keinen Benzolkern oder eine ähnliche Gruppe enthielt. Nach einer Untersuchung von Dieckmann³⁾ kommt der Verbindung jedoch die cyclische Konstitution eines Amino-cyanfurancarbonsäureesters,



zu, die übrigens auch schon früher von Wislicenus als möglich diskutiert worden ist. Auch diese Verbindung enthält somit eine konjugierte Doppelbindung in Verbindung mit der auxofloren Amino- und der Cyan-Gruppe. Es ist bekannt, daß letztere häufig die Fluoreszenz verstärken kann: Cyanbenzol und Homologe besitzen äußerst starke, ultraviolette Fluoreszenz⁴⁾, das Gleiche gilt für die Naphthalinreihe⁵⁾.

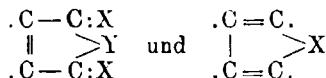
¹⁾ vergl. Fußnote 4, S. 333.

²⁾ B. 41, 3759 [1908]. ³⁾ B. 44, 983 [1911].

⁴⁾ Ley und v. Engelhardt, Ph. Ch. 74.

⁵⁾ Unveröffentlichte Beobachtungen, siehe auch Ley und Gräfe, Ztschr. f. wiss. Photogr.

Ein Vergleich dieser Verbindung (IV) mit den unter (I) bis (III) formulierten ergibt, daß die Systeme



bei gleichzeitiger Anwesenheit der Amino-gruppe zu Fluorescenz Veranlassung geben können. Es muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, ob die cyclische Gruppierung bei diesen zweifellos für den Fluoreszenzeffekt wesentlichen konjugierten Doppelbindungen uotwendig sind. Daß die ringförmige Anordnung nicht unbedingt erforderlich ist, beweisen die Beobachtungen von Stark und Steubing¹⁾ über die Fluorescenz des Acetons.

49. C. N. Rücker: Die Licht-Polymerisation der Cinnamyliden-essigsäure.

(Eingegangen am 27. Januar 1913.)

In einer interessanten Abhandlung über Lichtreaktionen einiger Cinnamyliden-Verbindungen hat vor kurzem H. Stobbe in diesen Berichten²⁾ mitgeteilt, daß er vergebens versucht habe, die Cinnamyliden-essigsäure durch das Licht in die dimere Verbindung überzuführen, und daß er beabsichtige, seine Versuche fortzusetzen wegen der theoretischen Bedeutung einer solchen Polymerisation.

Dadurch werde ich zu der Mitteilung veranlaßt, daß ich schon vor ein paar Jahren die gesuchte Verbindung dargestellt habe, die Veröffentlichung darüber jedoch hinausgeschoben habe, weil die Untersuchungen über die Konstitution der genannten Säure noch nicht ganz beendigt sind. Nach dem Lesen der Publikation von Hrn. Stobbe glaubte ich aber, meine bis jetzt erzielten Resultate nicht mehr zurückhalten zu dürfen.

Darstellung der dimeren Cinnamyliden-essigsäure.

Bei der Belichtung der Cinnamyliden-essigsäure wurde in derselben Weise verfahren, wie ich es früher für die Polymerisation der Zimtsäure beschrieben habe^{3).}

Die Belichtung wurde nur soweit getrieben, daß die entstandene Mischung beim Kochen in Aceton ein durchschnittliches Molekular-Gewicht von ca. 260

¹⁾ Physikal. Ztschr. 9, 661; vergl. Gelbke, ebenda 13, 584.

²⁾ B. 45, 3400 [1912].

³⁾ B. 35, 2908 [1902].