

263. Otto Stoll: Ein Lichtfilter zur Isolierung der grünen Quecksilberlinie.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 4. Juni 1938.)

Aus einer Mischung von Kupferchlorid und Neodymchlorid lässt sich eine Filter-Lösung herstellen, die sowohl im Blau wie im Rot alles Licht absorbiert, während sie bei etwa 5460 Å die größte Durchlässigkeit besitzt. Sie eignet sich daher sehr gut zur Isolierung der grünen Quecksilberlinie bei 5461 Å. Diese Linie ist die intensivste im sichtbaren Quecksilberspektrum, und es lassen sich mit ihr Raman-Aufnahmen durchführen bei Substanzen, die photochemisch sehr empfindlich sind (Jodide) oder im blauen Licht fluorescieren (Öle), oder bei farbigen Substanzen, die die blauen Hg-Linien absorbieren (Schwefelchlorür). Die Belichtungszeiten sind allerdings etwa dreimal so lang wie bei Raman-Aufnahmen mit der blauen Quecksilberlinie, und die Dispersion ist in diesem Spektralbereich geringer.

Wäßrige Kupferchlorid-Lösung absorbiert sowohl im Rot wie im Blau. Während die Absorption im Rot von Zusätzen fast unabhängig ist, lässt sich die Absorption im Blau durch Zusatz von konz. Salzsäure oder von Chloriden schrittweise immer mehr ins Grün hereinrücken. Die Lösung lässt dann nur in dem Gebiet zwischen 5000 und 6000 Å durch.

Der vom Kupferchlorid noch durchgelassene Spektralbereich lässt sich auf beiden Seiten noch weiter einengen durch Zusatz einer Neodymchlorid-Lösung, die im Gelb bei etwa 5750 \AA ein starkes schmales Absorptionsgebiet und im Grün bei $5200/5100\text{ \AA}$ ein breiteres Absorptionsgebiet besitzt. Bei Verwendung einer ganz konzentrierten Neodymsalz-Lösung lässt sich die Halbwertsbreite des durchgelassenen Spektralbereichs bis auf etwa 100 \AA verengen¹⁾.

Für Raman-Messungen, bei denen es hauptsächlich darauf ankommt, die gelbe Doppellinie im Hg-Spektrum zu schwächen, verwendet man (für 5 mm Schichtdicke) eine etwa halb gesättigte Lösung²⁾ von Neodymchlorid und gibt 20 Gewichtsprozent (auf das verwendete Wasser bezogen) Kupferchlorid zu. Messungen mit dem Stufenphotometer bei Hg-Beleuchtung ergaben:

Durchgelassen werden vom kontinuierlichen Spektrum noch zwei schmale Banden im Grün und im Gelbrot, die bei größerer Schichtdicke verschwinden. Da auch eine vollkommen gesättigte Lösung von Neodymchlorid die grüne Hg-Linie nicht schwächt, sondern zu 100% durchläßt (von Reflexion abgesehen), so kann man die oben angegebene Lösung auch noch konzentrierter an Neodymsalz machen. Man darf allerdings nicht noch mehr Neodymchlorid zugeben, da bei Anwesenheit von noch mehr Chlorionen das Kupferchlorid die grüne Linie schwächt, sondern muß Neodymnitrat zugeben. Auch das

¹⁾ vergl. C. 1936 I. 1462.

2) Verwendet wurde ein krystallwasserhaltiges Neodymchlorid, dessen Sättigungskonzentration bei Zimmertemperatur 22 g in 10 ccm dest. Wasser war.

billigere Didymnitrat läßt sich verwenden. Nicht nur aus dem Quecksilberspektrum, sondern auch aus kontinuierlichem Licht läßt sich auf diese Weise alles wegfiltern bis auf einen schmalen Spektralbereich bei 5460 Å. Das Filter läßt sich daher für viele Untersuchungen anwenden; die Lösung ist absolut lichtecht und unbegrenzt haltbar. —

Als Filterfarbstoffe können in vielen Fällen auch die Polymerisate von Cyaninfarbstoffen³⁾ verwendet werden. Sie sind ausgezeichnet durch außerordentlich schmale und intensive Absorptionsbanden, wie sie sonst nur noch bei den seltenen Erden auftreten. Die Halbwertsbreite dieser schmalen Absorptionsbanden beträgt nur 140 cm⁻¹, und es läßt sich das Absorptionsgebiet durch Zumischen ähnlich gebauter Farbstoffe kontinuierlich versetzen.

264. Hermann Leuchs und Kurt Steinborn: Über Umwandlungen des Chlorstrychnins und seiner Dihydroverbindung. (Über Strychnos-Alkaloide, C. Mitteil.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 28. Juni 1938.)

Das *p*-Monobrom-strychnin ist der Gegenstand einiger Arbeiten gewesen, die seine Oxydation mit Permanganat¹⁾, die Einwirkung von Braunstein und schwefliger Säure²⁾, die Kondensation mit Benzaldehyd und den Übergang in drei isomere dihydrierte Bromstrychnine und ein von dem einen abgeleitetes *iso*-Benzalderivat³⁾ behandeln.

Das als *iso*-Brom-dihydrostrychnin II bezeichnete Umlagerungsprodukt mit Natriummethylat hatte, katalytisch hydriert, eine vom *iso*-Dihydrostrychnin I und II⁴⁾ verschiedene Base, C₂₁H₂₄O₂N₂, geliefert. In ihr lag demnach ein weiteres Isomeres vor. Seine Darstellung konnte nun so verbessert werden, daß die Ausbeute befriedigte. Hingegen gelang es nicht, den gleichen Stoff mit Natriumamalgam zu gewinnen. Zunächst wurde so das Brom nur schwierig und nicht vollständig entfernt; dann zeigte die Drehung des unreinen Produktes von +68°/d (in Chloroform) statt der erwarteten von —265°/d, daß ganz andere Stoffe entstanden sein mußten.

Das analoge *p*-Chlor-strychnin stellten wir dar durch Einwirkung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff auf die in 12-*n*. HCl gelöste Base bei 0°. Das Produkt wurde zunächst als Perchlorat abgeschieden. Die freie Base ist wohl identisch mit dem von Richet und Bouchardat⁵⁾ beschriebenen Stoff, für den aber wesentliche Angaben fehlen. Die Drehung liegt der von uns gefundenen nahe.

In geringer Menge (6—10%) wurde ein weiteres Chlorierungsprodukt isoliert, dessen Analyse die Formel eines Trichlorstrychnins ergab, nachdem erkannt worden war, daß es 1/2 Mol. Krystallalkohol erst bei 130°/15 mm verliert. In ihm ist das ganze Halogen aromatisch gebunden.

¹⁾ G. Scheibe, Angew. Chem. 50, 212 [1937]; Kolloid-Ztschr. 82, 1 [1938].

²⁾ B. 43, 2373 [1910]; 52, 1583 [1919].

³⁾ Dissertat. H. Höhne, Berlin 1936.

⁴⁾ B. 69, 1839 [1936].

⁵⁾ Ch. Richet u. G. Bouchardat, Compt. rend. Acad. Sciences 91, 990 [1880]; vergl. Pelletier, A. 29, 48 [1839]; Laurent, A. 69, 14 [1849].