

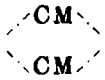
carbonsäure und Destillation derselben mit Kalk — eine Darstellungsweise, welche der von Caro und Graebe (diese Berichte XIII, 99) aufgefundenen Ueberführung von Acridin in Chinolin vollkommen entspricht.

242. C. Liebermann: Ueber die Fluorescenz in der Anthracenreihe.
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

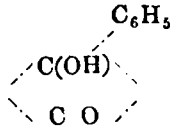
Eine der auffallendsten physikalischen Erscheinungen der Anthracenreihe besteht in der lebhaften Fluorescenz, welche die Lösungen vieler ihrer Verbindungen zeigen. Indessen kommt diese Eigenschaft durchaus nicht allen Verbindungen der Reihe gleichmässig zu. Schon Perkin konnte den Umstand, dass Anthrachinonsulfosäurelösungen im Gegensatz zu denen der Dichloranthracensulfosäure nicht fluoresciren, zur Erkennung der Endreaktion bei der technischen Ueberführung der Letzteren in die Erstere benutzen. Einen allgemeinen Schluss zog er aus diesem Verhalten nicht, auch war er dazu wegen des damals in weit geringerer Ausdehnung vorliegenden Materials wohl kaum in der Lage. Mir mussten sich die gleich zu erwähnenden Regelnässigkeiten in Folge der zahlreichen Uebergänge viel deutlicher darbieten, welche ich von Anthracenabkömmlingen: Sulfosäuren, Hydroxyderivaten, Carbonsäuren u. A., zu den entsprechenden Anthrachinonabkömmlingen und umgekehrt, ausgeführt habe.

Die in Folgendem in Betracht gezogenen Fluorescenzerscheinungen beziehen sich im Allgemeinen nur auf solche Fälle, in welchen die betreffenden Verbindungen in indifferenten Lösungsmitteln (Alkohol, Benzol, Aether) oder, soweit sie Säurenatur besitzen, in wässrig alkalischen Lösungen beobachtet werden. Complicirtere Fälle sind schon deshalb ausser Betracht gelassen, weil Nebenumstände oft in noch unbekannter Weise die Fluorescenz beeinflussen. Durch diese allerdings künstliche Einschränkung werden zugleich einige mit der unten entwickelten Regel in Widerspruch stehende Thatsachen, wie die Fluorescenz des Anthrarufins in conc. Schwefelsäure und des Purpurins in alkoholischer Alaunlösung vorläufig von der Betrachtung ausgeschlossen. Die Fluorescenz habe ich stets nur mit blossem Auge beobachtet, da eine weitere Durcharbeitung des Gegenstandes, als sie der Nachweis einer bei diesen Fluorescenzen stattfindenden Regelnässigkeit nach chemischen Merkmalen erfordert, nicht in meiner Absicht lag. Als Regel für die Fluorescenz in der Anthracenreihe lässt sich unter den angegebenen Bedingungen der Satz aufstellen, dass diejenigen Derivate fluoresciren, in denen die, beide

Benzolreste verbindende, Zweikohlenstoffgruppe die Constitution



besitzt (wo M ein einwerthiges Element oder eine einwerthige Gruppe bedeutet), während diejenigen Derivate, in denen die Doppelketongruppe $\begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array}$ oder die ihr beim Phenylanthracen entsprechende Gruppe



enthalten ist, keine Fluorescenz zeigen.

Zum direkten Vergleich konnte ich etwa 60—70 Verbindungen beider Reihen benutzen, welche mir von früheren Arbeiten zur Hand waren:

Es fluoresciren:

Anthracen (schwach), Dichloranthracen, Trichloranthracen, Dibrom-, Tribrom-, Tetrabromanthracen, Anthracenmonosulfosäure, α -Anthracendisulfosäure (sehr schwach), β -Anthracendisulfosäure (stark), Dichloranthracendisulfosäure, Dibromanthracensulfosäure und deren Salze (Perkin), die drei isomeren Anthracencarbonsäuren, Anthracencarbonsäureäther, Anthrol, Flavol, Rufol, Chryszol, Acetylanthrol (schwach), Acetylflavol (schwach), Acetylchryszol (sehr schwach), Anthranol, Oxyanthranol und dessen Aethylamidderivat, Chinizarinhydrür, Chryzarobin, Acetylanthranol, Acetylchryzarobin, Anthrachinolin (Gräbe) und dessen Salze, Anthrachinolinjodäthylat, Anthrahydrochinon, Phenylanthracen (Baeyer), Phenylanthracenbihydrür, Phenylanthranol (Baeyer), Acetylphenylanthranol, Dioxyphenylanthranol (Phtalidin des Phenols), das Tetrabrom- und Tetrabromacetderivat desselben, Dichlorphenylanthranol.

Es fluoresciren nicht:

Anthrachinon, beide Dibromanthrachinone, Anthrachinonmonosulfosäure, α -, β -, ρ - und χ -Anthrachinondisulfosäure, beide Anthrachinoncarbonsäuren, Oxyanthrachinon, Erythrooxyanthrachinon, Dibromoxyanthrachinon (Baeyer), Alizarin (Acetyl-, Benzoyl-, Methyl-, Aethyl-, Nitro-, Bromalizarin), Ruberythrin säure, Chrysophansäure, Chryszin, Emodin, Rufgallussäure, Anthragallol, Anthrapurpurin, Anthra- und Isoanthraflavinsäure, Anthrarufin (fluorescirt aber in conc. Schwefelsäure), Purpurin (fluorescirt in alkoholischer Alaunlösung), Alizarinblau, die sämtlichen Acetylderivate der vorgenannten Oxyanthrachinone, Benzoylchrysophansäure und -anthraflavinsäure, Methylanthrachinon, beide Binitroanthrachinone, Dimethylanthraflavin-

säure, Bibromisopurpurin, Munjistin, Dioxypyhenyloxanthranol (Phtalidein des Phenols, Baeyer) u. v. A.

Die Stärke der Fluorescenz ist bei den einzelnen Gliedern der fluorescirenden Reihe sehr verschieden; so erscheint sie z. B. in den Acetylverbindungen im Allgemeinen gegenüber der Grundsubstanz sehr geschwächt. Auch bei nahe verwandten Verbindungen ist sie noch sehr ungleich; während die β -Anthracendisulfosäure sehr stark fluorescirt, ist dies bei der α -Säure nur in äusserst schwachem Maasse der Fall.

Das Bibromanthracentetrabromid fluorescirt nicht, doch gehört dasselbe der Klasse der Additionsprodukte an, die noch besonderer Untersuchung betreffs der Grenze ihrer Fluorescenzfähigkeit bedürfen und die deshalb hier nicht mit berücksichtigt sind.

Ueber die Fluorescenz solcher Verbindungen der Anthracenreihe, welche ich nicht selbst untersuchen konnte, war es mir oft schwer, ein Urtheil zu gewinnen, da in der einschlägigen Literatur Angaben über die Fluorescenzerscheinungen häufig fehlen. Die Veröffentlichung meiner Beobachtungen bezweckt vornehmlich auch das Interesse der Fachgenossen an diesem Gegenstand wachzurufen, und sie zu specielleren Angaben in dieser Richtung zu veranlassen. Nach vielen hierdurch unerledigt gebliebenen Zweifeln musste es mir um so erfreulicher sein, in neueren Arbeiten von Baeyer und von Graebe eine Reihe meine Regel bestätigender Thatsachen zu finden, welche unten weiter besprochen werden sollen.

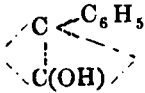
Einen bemerkenswerthen Punkt in obiger Regel bildet die Thatsache, dass die Doppelketongruppe, also diejenige Gruppe, welche mit den farbigen Eigenschaften der Reihe in einem, wenn auch noch ungenügend ermittelten Zusammenhang steht, ein ausgesprochenes Hinderniss für die Fluorescenz bildet. Sowie man diese Gruppe in irgend einer ihrer zahlreichen Verbindungen durch Reduktion angreift, selbst ohne ihren Sauerstoff ganz zu eliminiren, treten die auffallendsten Fluorescenzerscheinungen auf, wie sich beispielsweise bei der Bildung der Anthranole, des Chinizarinhydrürs, des sog. Anthrahydrochinons u. A. beobachten lässt.

Das Chrysarobin, welches eine z. Th. reducirte Anthrachinongruppe enthält, unterscheidet sich von der Chrysophansäure charakteristisch durch die gelbgrüne Fluorescenz seiner alkalischen Lösung, welche mit der freiwilligen Oxydation an der Luft zu normaler Chrysophansäure verschwindet.

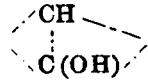
In neuester Zeit ist Baeyer¹⁾ durch sehr sorgfältige, (z. Th. in Gemeinschaft mit Schillinger ausgeführte) Untersuchungen zu dem Schluss gelangt, dass die Klasse von Verbindungen, welche er als

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 36.

Phtalidine bezeichnet hat, sich von einem Phenylantracen ableiten und Phenylanthranole sind, in welchen die Zweikohlenstoffgruppe



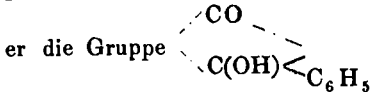
zwei Phenylreste bindet und der Gruppe



des eigentlichen Anthranols entspricht. Die sechs in der genannten Arbeit beschriebenen Glieder der Gruppe zeigen sämmtlich, wie auch

das Phenylantracen, C_6H_4 $\begin{array}{c} \text{C} \leftarrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$ C_6H_4 , und dessen Hydrür starke

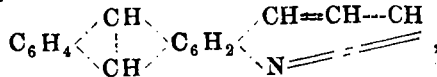
Fluorescenz. In ihren dem Anthrachinon entsprechenden Oxydationsprodukten, welche Baeyer als Phalideine bezeichnet und in denen



annimmt, ist diese Fluorescenz er-

loschen.

Graebe ¹⁾ hat das Alizarinblau als das Dioxychinon eines dem Anthracen entsprechenden Anthrachinolins,



erkennt. Die Lösungen der letzteren Verbindung sowie ihres Aethylderivats fluoresciren, die des zugehörigen Chinons, wie ich aus dem Mangel einer Angabe hierüber schliesse, sowie des Alizarinblaus fluoresciren nicht.

Darüber, ob und welche Atombindungen oder geschlossene Ketten etwa Fluorescenz veranlassen, lässt sich ein Urtheil gegenwärtig nicht gewinnen. Dass mehrfache innere Verkettung mit dieser Erscheinung in ursächlichem Zusammenhang steht, gewinnt jedoch einige Wahrscheinlichkeit, wenn man an die Constitution mancher der bekanntesten fluorescirenden Verbindungen z. B. des Fluorens u. A. denkt. Irgend welche Theorie soll indessen die von mir für die Anthracenderivate gegebene Regel nicht ausdrücken, vielmehr erkenne ich diese Regel selbst als eine empirische, bisher nicht ausnahmslose und der weiteren Stützen noch sehr bedürftige an.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 333.