

291. Gerhard Krüss: Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Absorptionsspectren organischer Verbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 20. Mai.)

Vor einiger Zeit berichtete ich an diesem Orte¹⁾ in Gemeinschaft mit S. Oeconomides über Untersuchungen, welche wir an den Lösungen des Indigos und seiner Derivate vornahmen in der Absicht der Beantwortung der Frage näher zu treten, ob bestimmten Aenderungen in der Zusammensetzung eines Körpers — der Ersetzung eines Atoms Wasserstoff durch CH_3 , C_2H_5 , NO_2 , NH_2 , Br u. s. w. — gesetzmässige Aenderungen im Absorptionsspectrum seiner Lösungen entsprechen. Die Anzahl der untersuchten Körper war eine geringe; es konnten deshalb die gewonnenen Resultate auch nur für die Derivate des Indigos Geltung haben.

Um einen allgemeineren Ueberblick über die Abhängigkeit der Spectren von der Zusammensetzung der Körper zu gewinnen, unterzog ich eine grössere Anzahl anderer Verbindungen der gleichen Untersuchung, welche ich jedoch immer erst unternahm, nachdem die Substanzen sich bei der Analyse als rein erwiesen hatten. Die Bestimmung der Lage der Helligkeitsminima konnte in vielen Fällen in derselben Weise, wie darüber in der ersten Mittheilung²⁾ berichtet wurde, ausgeführt werden. Zuweilen mussten jedoch die Extinctionscoefficienten innerhalb verschiedener Regionen der Absorptionstreifen bestimmt werden, um die Lage der Dunkelheitsmaxima mit Sicherheit zu ermitteln. An die früheren Resultate anschliessend, untersuchte ich zuerst die inzwischen von W. Löw³⁾ dargestellte:

10. Indigodicarbonsäure. In concentrirter Schwefelsäure gelöst, absorbirt sie das rothe Ende des Spectrums ziemlich stark, das Violett sehr schwach, die mittleren Theile des Spectrums garnicht, so dass in dem Spectrum dieser Lösung der für alle Indigoderivate so charakteristische Absorptionstreifen im Gelb nicht sichtbar ist. Derselbe zeigt sich jedoch sofort, so wie man alkalische Lösungen der Indigodicarbonsäure zur Untersuchung verwendet. Bei einer Lösung

1) Diese Berichte XVI, 2051.

2) Diese Berichte XVI, 2051.

3) Diese Berichte XVIII, 950. Eine Probe derselben verdanke ich der Güte des Herrn W. Löw.

der Säure in Ammoniak wurde das Dunkelheitsmaximum des Streifens bei

$$\lambda = 648.7^1),$$

bei einer Lösung in Natronlauge wurde

$$\lambda = 647.9,$$

bei einer solchen in Kalilauge wurde

$$\lambda = 649.9$$

gefunden, wonach im Durchschnitt das Dunkelheitsmaximum bei $\lambda = 648.8$ lag. Es ist also der Absorptionsstreifen durch die Einführung der Carboxylgruppe gegen das rothe Ende des Spectrums hin verschoben, denn eine Lösung von Indigo in Schwefelsäure zeigt das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 605.1^2)$. Die Verschiebung des Streifens ist fast gleich gross wie diejenige, welche durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch Aethyl, beziehungsweise Oxymethyl³⁾ hervorgerufen wird.

11. Rosolsäure wurde nach der Methode von Graebe und Caro⁴⁾ dargestellt und nach dem von ihnen angegebenen Verfahren auf das sorgfältigste gereinigt. Durch langsame Krystallisation aus verdünntem Alkohol in kleinen rubinrothen Krystallen erhalten, erwies sie sich als rein, denn ihre alkoholische Lösung wurde auf Zusatz von Natriumbisulfit vollständig entfärbt, ohne dass hierbei eine Ausscheidung harziger Substanzen eintrat. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	78.80	78.95 pCt.
H	5.60	5.26 »

Diese Rosolsäure zeigte, in Wasser unter Zusatz eines Alkalis gelöst, einen Absorptionsstreifen mit dem Dunkelheitsmaximum bei $\lambda = 543.3$.

In alkoholischer Lösung kommt der Rosolsäure ein Spectrum mit einseitiger Absorption des Blau zu. Versetzt man diese Lösung mit einem Alkali, so tritt ein Absorptionsstreifen um

$$\lambda = 569.4 \quad \text{auf.}$$

12. Tetrabromrosolsäure, ebenfalls nach Angaben von Graebe und Caro⁵⁾ dargestellt, wurde durch Auskochen mit Alkohol von unzersetzter Rosolsäure befreit und durch Umkrystallisiren aus Eisessig in feinen Krystallen erhalten. Dieselben enthielten jedoch noch

¹⁾ Milliontel Millimeter der Wellenlänge nach Angström.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2054.

³⁾ Beim *m*-Oxymethylindigo.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 192.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 201.

geringe Mengen bromärmerer Verbindungen. Die Analyse ergab für Brom:

Gefunden	Berechnet
50.98	51.61 pCt.

Auch Graebe und Caro gelang es nicht, vollständig reine Tetrabromrosolsäure zu erhalten. Es sind deshalb auch die gefundenen Werthe für die Lage der Dunkelheitsmaxima in den Spectren dieser Verbindung etwas niedriger, als sie ganz reiner Tetrabromrosolsäure entsprechen würden.

In wässriger, alkalischer Lösung zeigte diese Bromverbindung mehr Farbentöne geringer Wellenlänge, als die Rosolsäure selbst. Das Dunkelheitsmaximum des Spectrums befindet sich bei

$$\lambda = 566.4.$$

In Alkohol gelöst, verhält sie sich wie die Rosolsäure, zeigt jedoch auf Zusatz eines Alkalis den Streifen um

$$\lambda = 576.9.$$

13. Fluoresceïn. Ueber die Spectren des Fluoresceïns und seiner Derivate liegen mehrere Mittheilungen vor, welche sich auf eine Schilderung des allgemeinen Charakters dieser Absorptionsspectren beschränken und keine genauen Messungen derselben enthalten.

Um für diese Untersuchungen vollständig reines Material zu gewinnen, führte ich das nach den Angaben von A. v. Baeyer¹⁾ erhaltene, aus Alkohol umkrystallisirte Fluoresceïn in der Weise, wie es von E. Fischer schon ausgeführt wurde, in die Acetylverbindung über und gewann durch Zersetzung derselben vollständig reines Fluoresceïn. Seine Analyse lieferte genau auf die Formel $C_{20}H_{12}O_5$ stimmende Zahlen.

Fluoresceïnkalium, durch Behandlung von Fluoresceïn mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Kalilauge erhalten, zeigt in wässriger Lösung ein Spectrum, in welchem das Roth und Blau theilweise absorbirt sind; ein Absorptionsstreifen ist nicht vorhanden. Ein solcher tritt sofort auf, sowie die Lösung mit einem Tropfen Kalilauge versetzt wird. Das Dunkelheitsmaximum liegt bei

$$\lambda = 494.0.$$

Fluoresceïn in Alkohol gelöst, giebt einen schwachen Streifen um

$$\lambda = 488.4,$$

welcher auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Kalilauge schärfer begrenzt und zugleich um ca. 8 Einheiten der Wellenlänge nach Blau verschoben erscheint. Gefunden wurde:

$$\lambda = 480.8.$$

14. Dibromfluoresceïn wurde durch Bromirung des gereinigten Fluoresceïns und nachherige Krystallisation aus Alkohol und Eis-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 1.

essig in feinen, rothbraunen Krystallen erhalten. Die Analyse derselben zeigte einen Bromgehalt von

Gefunden	Berechnet
32.26	32.52. pCt.

Das Dibromfluoresceïn ist spurenweise in Wasser löslich und zeigt einen Absorptionsstreifen bei

$$\lambda = 502.4.$$

Auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge wird derselbe deutlicher und zugleich nach

$$\lambda = 504.8$$

verschoben. Die Lösungen des Dibromfluoresceïns in Alkohol zeigen zwei verwaschene Streifen um

$$\lambda = 506.4 \text{ und } \lambda_1 = 476.7.$$

Dieselben vereinigen sich auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Kalilauge zu einem dunklen, scharf begrenzten Absorptionsband, welches nur ein Dunkelheitsmaximum und zwar bei

$$\lambda = 509.4$$

zeigt.

15. Tetrabromfluoresceïn, aus mehrfach umkrystallisirtem, analysenreinem Tetrabromfluoresceïnkaliun erhalten, wurde unter Zusatz einer Spur verdünnter Schwefelsäure in Alkohol gelöst und zeigte ein Spectrum mit 2 Absorptionsstreifen bei

$$\lambda = 515.0 \text{ und } \lambda_1 = 488.4^1).$$

16. Die Salze des Eosins wurden nach den von A. v. Baeyer angegebenen Methoden²⁾ erhalten, und zwölf derselben der spectrokopischen Untersuchung unterworfen. Sie zeigen in wässriger Lösung nur einen Absorptionsstreifen. Für das Kaliumsalz ergab sich:

$$\lambda = 515.9.$$

Die Natrium-, Ammonium-, Calcium- und Baryumsalze zeigen das Dunkelheitsmaximum alle an fast derselben Stelle des Spectrums; die gefundenen Werthe lagen zwischen

$$\lambda = 516.7 \text{ und } \lambda = 515.9.$$

Die Salze der Schwermetalle hingegen zeigen den Absorptionsstreifen etwas gegen Blau hin verschoben. Die Lage desselben schwankt je nach dem angewandten Salz zwischen

$$\lambda = 511.3 \text{ und } \lambda = 506.8.$$

In alkoholischer Lösung zeigen die Salze des Eosins die beiden bekannten Streifen, welche man auch an einer nicht sauren Auflösung

¹⁾ Im Spectrum des freien Tetrabromfluoresceïns, sowie in denen seiner Aether sind die Absorptionstreifen kleinerer Wellenlänge die stärkeren. Im Spectrum der Salze dieser Verbindungen, sowie in denen der anderen Fluoresceïn-derivate besitzt der Streifen grösserer Wellenlänge die stärkere Absorption.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 40—46.

von Eosin in Alkohol wahrnimmt. Für das Kaliumeosin wurde gefunden:

$$\lambda = 525.1 \text{ und } \lambda_1 = 491.4.$$

Auch in den alkoholischen Lösungen zeigt sich der gleiche Unterschied zwischen den Spectren der Salze der Alkalien und alkalischen Erden und denen der Schwermetalle. Für erstere wurde im Durchschnitt gefunden:

$$\lambda = 525.1 \text{ und } \lambda_1 = 491.5,$$

für letztere:

$$\lambda = 521.5 \text{ und } \lambda_1 = 489.0.$$

17. Tetranitrofluoresceïn, durch Behandlung von Fluoresceïn mit rauchender Salpetersäure in der Wärme gewonnen, krystallisirte aus Eisessig in undeutlichen Krystallen und besass einen Stickstoffgehalt von:

Gefunden	Berechnet
10.69	10.95 pCt.

Die spectroskopische Untersuchung der wässerigen Lösung des Tetranitrofluoresceïns ergab für den schwachen und von unscharfen Rändern begrenzten Streifen:

$$\lambda = 489.0,$$

welche Lage sich auf Zusatz von Kalilauge nicht änderte. Der Streifen erschien verschwommener und undeutlicher, als diejenigen der anderen Substitutionsproducte des Fluoresceïns. Am Spectrum des Nitroindigos wurde früher die analoge Beobachtung gemacht.

Tetranitrofluoresceïn in alkoholischer Lösung zeigt nur einen schwachen Streifen bei

$$\lambda = 523.8,$$

welcher auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge nach

$$\lambda = 500.4$$

verschoben wird.

18. Dibromdinitrofluoresceïn wurde durch Bromirung des Tetranitrofluoresceïns in Eisessiglösung nach der Methode von A. v. Baeyer¹⁾ erhalten. Aus Eisessig krystallisirte es in gelbröthlichen Nadeln und zeigte die richtige Zusammensetzung. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Br	27.40	27.59 pCt.

In Wasser gelöst kommt dem Dibromdinitrofluoresceïn im Spectrum ein scharf begrenzter Streifen zu. Das Dunkelheitsmaximum desselben liegt bei:

$$\lambda = 502.0.$$

Die Untersuchung der alkalischen Lösung ergab denselben Werth. Dibromdinitrofluoresceïn, in Alkohol gelöst, wies zwei gut sichtbare Streifen auf:

$$\lambda = 515.0; \lambda_1 = 485.4.$$

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 61.

Diese alkoholische Lösung, mit einem Tropfen verdünnter Kalilauge versetzt, zeigt nur einen Streifen bei

$$\lambda = 512.3.$$

19. Monomethyltetrabromfluoresceïn. Die Kaliumsalze der rothen, sauren Aether des Tetrabromfluoresceïns wurden durch Einwirkung von ätherschwefelsaurem Kalium auf Tetrabromfluoresceïnkali-um erhalten. Dieselben wurden in alkoholischer Lösung mit Essigsäure zersetzt, und die gewonnenen Aether aus Chloroform umkry-stallisirt, worauf sie sich als analysenrein erwiesen.

Das Monomethyltetrabromfluoresceïn wurde unter Hinzufügung einer Spur einer Mineralsäure in Alkohol gelöst. Dasselbe besitzt im Spectrum zwei Absorptionsstreifen:

$$\lambda = 515.9; \lambda_1 = 488.4.$$

22. Monomethyltetrabromfluoresceïnkali-um in alkoho-lischer Lösung ergab:

$$\lambda = 531.4; \lambda_1 = 496.8.$$

23. Monoäthyltetrabromfluoresceïn, in analoger Weise wie der Methyläther untersucht, lieferte folgende Werthe für:

$$\lambda = 516.7; \lambda_1 = 489.0.$$

24. Monoäthyltetrabromfluoresceïnkali-um ergab in Al-kohol gelöst:

$$\lambda = 536.5; \lambda_1 = 500.0.$$

Ueber Pyrotartrylfluoresceïn berichtete ferner inzwischen Edv. Hjelt¹⁾ und machte Mittheilung über Messungen, welche Hr. Prof. Sundell an den Spectren des Pyrotartrylfluoresceïns, sowie des Pyrotartryleosins ausführte. Nach denselben, sowie nach der Er-fahrung, dass die Absorptionsstreifen in den Spectren des Fluoresceïns wie des Eosins fast genau symmetrisch sind, entspricht dem Spectrum des Pyrotartrylfluoresceïns²⁾ ein Dunkelheitsmaximum bei

$$\lambda = 492.0$$

und demjenigen des Pyrotartryleosins²⁾ ein solches bei

$$\lambda = 529.0.$$

Bei der Einführung von 4 Atomen Brom verhält sich das Pyro-tartrylfluoresceïn also ebenso wie das Fluoresceïn. Ferner befindet sich das Dunkelheitsmaximum in dem Spectrum des Pyrotartryl-fluoresceïns an fast derselben Stelle, wie dasjenige im Spectrum des Fluoresceïns. Dieses stimmt mit den Erfahrungen von A. v. Baeyer überein, nach denen das Benzol der Phtalsäure im Fluoresceïn in den Reactionen desselben nicht zur Wirkung kommt und deshalb auf seine Eigenschaften auch nur einen geringen Einfluss ausübt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1280.

²⁾ In alkalischer, wässriger Lösung.

Zur besseren Uebersicht stelle ich die bis jetzt gewonnenen, hauptsächlichsten Resultate in folgender Tabelle zusammen:

Lage der Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsstreifen der Lösungen.

	in Chloroform	in conc. Schwefelsäure	in Wasser	in Wasser unter Zusatz eines Alkali	in Alkohol	in Alkohol unter Zusatz eines Alkali
Indigo	604.8	605.1	—	—	—	—
<i>m</i> -Methylindigo . . .	619.7	—	—	—	—	—
<i>m</i> -Oxymethylindigo .	650.8	—	—	—	—	—
Aethylindigo	652.6	—	—	—	—	—
Indigodicarbonsäure .	—	ohne Streifen	—	648.8	—	—
Monobromindigo . . .	606.3	—	—	—	—	—
Dibromindigo	623.0	—	—	—	—	—
Nitroindigo	585.5	—	—	—	—	—
Amidoindigo	—	588.9	—	—	—	—
Dibromamidoindigo .	—	585.1	—	—	—	—
Fluoresceïn	—	—	—	494.0	488.4	480.8
Dibromfluoresceïn . .	—	—	502.4	504.8	{ 506.4 476.7	509.4
Tetrabromfluoresceïn .	—	—	—	515.9	{ 515.0 488.4	{ 525.1 491.4
Salze d. Alkalien u. alkalischen Erdend. Tetrabromfluoresceïns	—	—	516.0	—	{ 525.1 491.5	—
Salze der Schwermetalle des Tetrabromfluoresceïns	—	—	509.4	—	{ 521.5 489.0	—
Tetranitrofluoresceïn .	—	—	489.0	489.0	523.8	500.4
Dibromdinitrofluoresceïn	—	—	502.0	502.0	{ 515.0 485.4	512.3
Monomethyltetrabromfluoresceïn	—	—	—	—	{ 515.9 488.4	{ 531.4 496.8
Monoäthyltetrabromfluoresceïn	—	—	—	—	{ 516.7 489.0	{ 536.5 500.0
Rosolsäure	—	—	—	543.3	ohne Streifen	569.4
Tetrabromrosolsäure .	—	—	—	566.4	»	576.9

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dass die in meiner ersten Mittheilung enthaltenen Schlussfolgerungen durch eine grössere Anzahl neuer Belege bestätigt werden und hierdurch allgemeinere Gültigkeit bekommen. Nach denselben bewirkt die Einführung von Methyl, Oxymethyl, Aethyl, Brom an die Stelle eines Atomes Wasserstoff des Benzolkernes oder der Seitenkette eine Verschiebung der Absorptionen gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums, während die Einführung einer Amido- oder Nitrogruppe das Gegentheil bewirkt.¹⁾

Je mehr Wasserstoffatome substituirt sind, um so grösser sind die Verschiebungen der Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsspectren, und zwar wachsen diese Verschiebungen bei analoger Substitution einer Verbindung durch gleiche Elemente oder Gruppen proportional der Anzahl der substituirtten Wasserstoffatome.

Hiernach beträgt die Verschiebung, welche z. B. die Einführung eines Atoms Brom in das Fluoresceïn²⁾ bewirkt, 5.45 und die durch die Einführung einer Nitrogruppe hervorgerufene 1.3 Einheiten der Wellenlänge. Für die Lage der Dunkelheitsmaxima einiger Verbindungen ergeben sich dann durch Rechnung folgende Werthe:

	Berechnet	Durch Beobachtung gefunden
Fluoresceïn	—	494.0
Dibromfluoresceïn . . .	504.9	504.8
Tetrabromfluoresceïn . .	515.8	515.9
Tetranitrofluoresceïn . .	488.8	489.0
Dibromdinitrofluoresceïn .	502.2	502.0

Es lassen sich aus der oben mitgetheilten Tabelle der Dunkelheitsmaxima noch mehr derartige Beispiele anführen, welche ebenso wie das der Einführung des Broms und der Nitrogruppen zeigen, dass bestimmten Aenderungen in der Zusammensetzung eines Körpers auch gesetzmässige Aenderungen im Spectrum desselben entsprechen.

¹⁾ Eine Ausnahme hiervon machen das Tetranitro- und Dibromdinitrofluoresceïn in alkoholischer Lösung, während dieselben in wässriger Lösung der in obigen Schlussfolgerungen ausgesprochenen Gesetzmässigkeit folgen.

²⁾ Bei Beobachtung der wässrigen, alkalischen Lösungen.