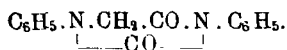


löslich ist, ist das nach dreimaligem Umkrystallisiren gewonnene Condensationsproduct auch in abs. Alkohol ziemlich schwer löslich; es scheidet sich aus dieser Lösung in glänzenden Blättchen ab, die übereinstimmend mit den Angaben von Bischoff und Hausdörfer in Chloroform und Benzol leicht, in Petroläther schwerlöslich sind.



Ber. C 71.43, H 4.77, N 11.11.

Gef. » 70.93, » 5.01, » 11.68.

Bei einmaliger Darstellung erfolgte die Bildung des Chlorides aus Glycinester mit 50 pCt. der berechneten Ausbeute, die des Hydantoïns mit einer der theoretischen sich nähernden.

Privatlaboratorium Seiffersdorf, Kr. Freystadt.

95. Richard Meyer: Fluorescenz und chemische Constitution.

(Eingegangen am 11. März.)

Vor Kurzem habe ich einen Versuch gemacht, die zahlreichen über fluorescirende Körper bekannten Einzelthatsachen unter einige allgemeinere Gesichtspunkte zu bringen¹⁾. Es ergab sich, dass die Fluorescenz organischer Verbindungen, ähnlich wie die Farbe, durch die Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen in ihren Molekülen bedingt sei, für welche ich den Namen »Fluorophore« vorgeschlagen habe. Doch zeigte sich weiter, dass das Vorhandensein der fluorophoren Gruppen allein die Fluorescenz noch nicht hervorruft, dass dieselben vielmehr zwischen andere, dichtere Atomcomplexe, z. B. Benzolkerne gelagert sein müssen, wenn dieser Effect eintreten soll. Ausserdem musste der Substitution und ganz besonders der Isomerie, sowie dem Lösungsmittel ein wesentlicher Einfluss zugeschrieben werden.

Im letzten Hefte dieser Berichte²⁾ hat Br. Pawlewski diesen Versuch einer Kritik unterzogen, welche mich zu einigen Worten der Erwiderung nöthigt. Seine Abhandlung beginnt: »Abgesehen von den Anthracenkörpern, wie auch den Stickstoff- und Schwefel-baltigen Körpern, sollen nach der Richard Meyer'schen Theorie alle fluorescirenden Körper: 1. einen zwischen dichteren Atomcomplexen gelegenen Pyronring, 2. den Phtalsäurerest enthalten. Wenn auch diese

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 24, 468—508 (aus der der 69. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte überreichten Festschrift der Herzogl. Techn. Hochschule zu Braunschweig).

²⁾ S. 310.

Theorie für die Körper der Fluorescengruppe richtig sein kann, so ist sie doch nicht allgemein gültig, denn es sind Körper vorhanden, welche in der einen oder der anderen Richtung dieser Theorie nicht entsprechen und sich trotzdem durch eine starke Fluorescenz in der Lösung auszeichnen.«

Dem gegenüber habe ich zunächst zu bemerken, dass meine Erörterungen sich ausgesprochenermassen durchaus nicht auf »alle fluorescirenden Körper« beziehen. Im Gegentheil habe ich die Grenzen der Betrachtung sowohl in physikalischer als in chemischer Beziehung sehr eng gezogen; ich habe sie ausdrücklich auf wenige Gruppen organischer Verbindungen beschränkt, »welche einerseits schon eine gewisse Familienähnlichkeit aufweisen und deren einzelne Glieder andererseits einander genügend nahe stehen, um den Einfluss der Zusammensetzung auf die Fluorescenz erkennen zu lassen«¹⁾.

Wenn jetzt von anderer Seite meinen Ausführungen eine Verallgemeinerung gegeben wird, gegen die ich mich im Voraus direct verwarth habe, so muss ich dies als unberechtigt zurückweisen. Wenn mir aber gar untergelegt wird, ich hätte die Anwesenheit des Phtalsäurerestes als Bedingung für die Fluorescenz erklärt, so bitte ich doch näher anzugeben, wo hiervon auch nur ein Wort in meiner Abhandlung steht. Meine Ausführungen über die Fluorescenz in der Xanthongruppe würden dem ja auf das Bestimmteste widersprechen. Auch geht aus der ganzen Erörterung hervor, dass der Phtalsäurerest mit der Fluorescenz nichts zu schaffen hat. In der Aufzählung der Fluorophore findet er sich nicht; überdies verweise ich auf die Bemerkungen über die substituirten Fluoresceine, insbesondere bezüglich der Abhängigkeit der Fluorescenz von der Substitution einerseits im Phtalsäurerest, andererseits in den Resorcinresten²⁾.

Man sollte doch von einem Kritiker erwarten dürfen, dass er die Arbeit, welche er der öffentlichen Beurtheilung unterzieht, wenigstens gelesen hat!

Welche Beispiele werden mir nun entgegengehalten, um die Unrichtigkeit meiner Schlussfolgerungen zu beweisen:

1. Das Resorcinbenzeïn. Ich glaube nicht, dass irgend ein Fachgenosse die Constitution dieses Körpers als sicher festgestellt betrachtet. Die für ihn aufgestellte Formel ist doch wohl nur ein Nothbehelf; und der von Pawlewski citirte G. Cohn hat es direct ausgesprochen, dass das Resorcinbenzeïn wahrscheinlich eine xanthonartige Constitution besitzt³⁾, d. h. dass es einen zwischen Benzolkerne gelagerten Pyronring enthält.

¹⁾ loc. cit. S. 475.

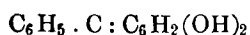
²⁾ loc. cit. 482 f.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 48, 389.

2. Das von Pawlewski entdeckte »Allofluoresceïn«¹⁾. Diesen aus Phtalylchlorid und Resorcin erhaltenen Körper muss man vorläufig wohl unter die problematischen Naturen verweisen. Der Entdecker hat für die amorphe, »schellackähnliche« Substanz eine Formel aufgestellt, nach welcher sie als ein neutraler, unsymmetrischer Phtalsäureresorcinäther aufzufassen wäre²⁾.

3. Das kürzlich von Boscogrande dargestellte Benzylguajacol, welches ein gelbliches, fluorescirendes Oel bildet. Der Körper liegt selbstverständlich gänzlich ausserhalb meiner Erörterung.

Diesem erdrückenden Material fügt nun Pawlewski noch eine Verbindung hinzu, welche er aus Benzylchlorid und Resorcin durch blosses Erwärmen auf dem Wasserbade, und ohne Anwendung eines Condensationsmittels erhalten hat. Der amorphe Körper, den der Verfasser »verschiedenartig gereinigt« hat, bildet fluorescirende Lösungen. Auf Grund seiner Analysen ertheilt er ihm die Formel:



Da dieselbe mit den elementaren Begriffen der Benzolchemie im Widerspruche ist, so bedarf sie wohl keiner besonderen Berücksichtigung. — Nicht anders steht es mit einem Acetylderivate.

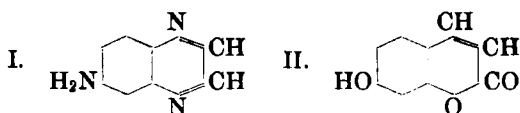
Dagegen wäre es leicht, eine grosse Zahl gut bekannter Körper anzuführen, welche sich in Wahrheit den von mir abgeleiteten Gesetzmässigkeiten nicht unterordnen, und welche ich deshalb auch vorläufig von der Betrachtung ausgeschlossen habe. So z. B. die zahlreichen fluorescirenden Oxy- und Amido-Naphtalinsulfosäuren, eine Reihe von Chinolinderivaten und viele andere. — Andererseits würde es nicht schwer sein, den Kreis der Untersuchung weiter auszudehnen. Auch der Thiazolring ist ein Fluorophor, da das Dehydrothio-toluidin in alkoholischer Lösung violettblau fluorescirt. Aber eine erschöpfende Behandlung des Gegenstandes lag nicht in meinem Plane. Ich wollte nur die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf dieses interessante und bisher noch so gut wie brach liegende Gebiet richten — auf die Gefahr hin, dass diese oder jene der von mir gezogenen Folgerungen schliesslich eine Einschränkung erfahren müsste — wie es ja in unserer Wissenschaft schon oftmals geschehen ist.

Ich möchte bei diesem Anlasse selbst auf ein Paar Fälle hinweisen, welche meinen Schlussfolgerungen zwar nicht widersprechen,

¹⁾ Diese Berichte 28, 108, 2360.

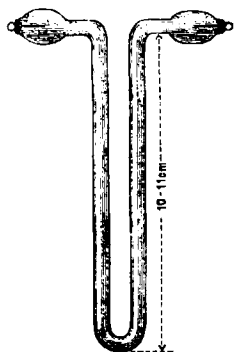
²⁾ Des Verfassers »Isophenolphtaleïn« ist ja in der That nichts anderes, als der längst bekannte Phtalsäurephenylester (vgl. diese Berichte 28, 431).

aber nach denselben vielleicht doch etwas überraschen dürften. Das 3-Aminochinoxalin (I.) und das Umbelliferon (II.)¹⁾



geben fluorescirende Lösungen. Ersteres enthält als Fluorophor den Azinring; letzteres einen dem Pyronringe nahe verwandten Atomcomplex. Aber in beiden Körpern sind diese Ringe nicht zwischen Benzolkerne gelagert, sondern nur einseitig in einen solchen eingefügt; was in diesem Falle also genügt, um die Fluorescenz hervorzurufen. — Aber noch weiter: die Muttersubstanzen beider Körper, das Chinoxalin und Cumarin, fluoresciren nicht, während innerhalb des Kreises der von mir erörterten Thatsachen die Fluorescenz im Allgemeinen durch den Eintritt substituierender Gruppen geschwächt wird und daher die Muttersubstanz unter gleichen Umständen stärker fluorescirt als ihre Derivate.

Diese Abweichung schien mir so auffallend, dass ich glaubte, nach einer Erklärung suchen zu müssen. Ich habe eine solche bisher noch nicht gefunden, kann aber mittheilen, dass alkalische Cumarinlösungen bei längerem Stehen eine, wenn auch schwache, so doch deutlich bemerkbare olivgrüne Fluorescenz annehmen. Ich werde mich bemühen, dieser Frage näher zu kommen; dass sie aufgeworfen werden konnte, ist vielleicht ein Zeichen, dass Betrachtungen dieser Art nicht ganz überflüssig sind.



Schliesslich sei es mir bei dieser Gelegenheit gestattet, eine einfache Vorrichtung zu erwähnen, welche mir bei der Demonstration von Fluorescenzerscheinungen gute Dienste geleistet hat. Sie besteht in kleinen, U-förmigen Geissler'schen Röhren²⁾, welche zur Durchleuchtung der fluorescirenden Flüssigkeiten nur in diese hineingehängt zu werden brauchen. Ihre Füllung ist Stickstoff von etwa 3 mm Quecksilberdruck; alle anderen Gase, mit denen ich experimentirte, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure, Leuchtgas sind viel weniger wirksam. — Am besten treten die Erscheinungen bei Anwendung capillarer Röhren hervor; diese bedürfen aber zur Entwicklung kräftigen Lichtes eines etwas grösseren Induc-

¹⁾ Auf die Fluorescenz des Umbelliferons machte Hr. F. Tiemann schon auf der Braunschweiger Naturforscherversammlung aufmerksam.

²⁾ Angefertigt durch Hrn. Glasbläser L. Müller-Unkel in Braunschweig.

toriums von beispielsweise 25 mm Funkenlänge. Weitere U-Röhren von etwa 6 mm lichter Weite geben zwar ein weniger helles Licht, werden dafür aber schon durch ein Inductorium von 6–7 mm Funkenlänge zum Leuchten gebracht. Für die Erzeugung des primären Stromes genügt in beiden Fällen eine Spannung von 4–8 Volt. — Man kann bequem mehrere solcher Röhren hinter einander schalten, um die Fluorescenz verschiedener Flüssigkeiten gleichzeitig zu beobachten und direct zu vergleichen. Mässige Verdunkelung des Zimmers genügt.

Hängt man eine solche Röhre beispielsweise in eine alkalische Lösung von 3.6-Dioxyxanthon, so ist die innen röthlich leuchtende Röhre von einem scharfen und intensiv leuchtenden violetten Saum umgeben; eine Lösung von Fluorescein in concentrirter Schwefelsäure erzeugt einen grünen Saum, während die alkalische Fluoresceinlösung bis in entferntere Schichten hinein ein helles grünes Fluorescenzlicht erstrahlen lässt, u. s. f.

Ich hoffe, dass diese Vorrichtung sich auch für die spectroscopische Untersuchung der Fluorescenzerscheinungen, nöthigenfalls unter Anwendung eines grösseren Inductatoriums, brauchbar erweisen wird.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

96. Leopold Kohn und Victor Kulisch: Zur Kenntniss des Strophanthins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. März.)

In dem uns soeben zugekommenen Hefte der »Berichte« finden wir (S. 471) eine Arbeit von H. Thoms »Ueber das Vorkommen von Cholin und Trigonellin in Strophanthus-Samen und über die Darstellung von Strophanthin«, die es uns nothwendig erscheinen lässt, von Versuchen Mittheilung zu machen, deren Veröffentlichung wir eigentlich einem späteren Zeitpunkte vorbehalten wollten.

Die dürftigen und widersprechenden Angaben in der Literatur des Strophanthins haben uns ebenso wie Thoms veranlasst, das Studium dieses Pflanzenstoffes aufzunehmen, und waren unsere Bemühungen zunächst dahin gerichtet, das Strophanthin in möglichst guter Ausbeute und möglichst reiner Form aus dem Strophanthus-Samen abzuscheiden. Wir glauben, dass uns dies gelungen ist, insofern wir ein krystallisirtes und von den stickstoffhaltigen Beimengungen vollkommen freies Product erhalten haben.