

Das andere Spaltungsproduct, die *p*-Aethoxybenzoylbenzoesäure, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, wurde nach passender Reinigung durch den Schmp. 135–136° identificirt¹⁾.

Tribenzyläther des Phenolphthalein-oxims.

7 g Oxim wurden mit 6 g pulverisirtem Aetznatron, 50 ccm Alkohol und 15 g Benzylchlorid 2–3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird von ausgeschiedenem Chlornatrium abgesaugt und darauf durch Wasserdampf unverändertes Benzylchlorid und Benzylalkohol abgetrieben. Der zähe Rückstand wird, nach Abgiessen der wässrigen Flüssigkeit, in Chloroform aufgenommen und darauf etwa das gleiche Volumen Ligroin hinzugegeben. Beim langsamen Abdunsten schießen dann kleine, bräunliche Nadeln an, welche abgesaugt, mit wenig Aceton gewaschen und in Alkohol gelöst werden. Aus dieser Lösung krystallisirt der Tribenzyläther nach passender Concentrirung in nahezu farblosen Blättchen. Derselbe löst sich in Alkohol, Eisessig u. s. f.; schwieriger in den Benzolkohlenwasserstoffen, kaum in Ligroin, Benzin und dergl. In Säuren löst er sich mit gelber Farbe, in Alkalien nicht. Schmp. 134°.

0.2092 g Sbst.: 0.6264 g CO_2 , 0.1004 g H_2O . — 0.1762 g Sbst.: 0.5302 g CO_2 , 0.0860 g H_2O . — 0.3002 g Sbst.: 6.6 ccm N (20°, 766 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ON}(\text{OC}_7\text{H}_7)_3$. Ber. C 81.60, H 5.47, N 2.32.

Gef. » 81.66, 82.06, » 5.38, 5.54, » 2.53.

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

502. Richard Meyer: Fluorescenz und chemische Constitution.

(Eingegangen am 3. August 1903.)

Auf der Braunschweiger Naturforscher-Versammlung habe ich zu zeigen versucht, dass die Fluorescenz vieler organischer Verbindungen auf die Anwesenheit ganz bestimmter, meist ringförmiger, »fluorophorer« Atomgruppen im Moleküle der fluorescirenden Körper zurückzuführen ist²⁾. Solche Fluorophore sind der in den Xanthon- und Fluoran-Derivaten enthaltene Pyronring, der der Azin- und Thiazol-Ring, der im Anthracen und Acridin enthaltene Atomring u. s. w. Die Fluorescenz erscheint aber im allgemeinen nur, wenn der Fluorophor zwischen andere, dichtere Atomcomplexe, insbesondere zwischen

¹⁾ C. Nourisson, loc. cit.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 24, 468 [1897].

Benzolkerne gelagert ist. Einen bestimmenden, meist abschwächenden Einfluss haben auch die in das Molekül eintretenden Substituenten, sowie deren Stellung im Molekül; ferner das Lösungsmittel.

Die Fluorescenz kommt ebenso bei gefärbten wie bei ungefärbten Körpern vor. Schon diese Thatsache beweist, dass fluorophore und chromophore Atomgruppen nicht zusammenfallen, was sich auch im einzelnen an den fluorescirenden Farbstoffen verfolgen lässt. Bei diesen ist einer der oben genannten, meist heterocyclischen Atomringe der Fluorophor, während die den Farbstoffcharakter bedingende chinöide Atomgruppe den Chromophor darstellt. Wenn also früher von manchen Physikern die Ansicht vertreten wurde, dass die Fluorescenz der Beginn der Farbe sei, so findet diese Annahme auch in der Constitution der fluorescirenden Farbstoffe keine Stütze.

Anknüpfend an die oben citirten Erörterungen hat vor einigen Jahren J. T. Hewitt¹⁾ die Ansicht ausgesprochen und eingehend zu begründen gesucht, dass die Fluorescenz durch Tautomerie bedingt sei. Sie komme dadurch zu Stande, dass der tautomere Körper in der einen Form Lichtenergie von bestimmter Wellenlänge aufnimmt und sie in der anderen Form mit veränderter Wellenlänge wieder abgibt. Aber nicht jede Art der Tautomerie soll diese Erscheinung hervorrufen können; vielmehr wird das Fluorescenzvermögen nur solchen Körpern zugeschrieben, welche eine »symmetrische Tautomerie« besitzen. Ein klassisches Beispiel hierfür ist das Fluorescein. Verfasser nimmt an, dass in alkalischer Lösung die sein Molekül zusammensetzenden Atome eine Art von Pendelschwingungen ausführen, deren Gleichgewichtslage der Lactonform, und deren Elongationen zwei symmetrischen, aber entgegengesetzten Chinonformen entsprechen sollen. Die Fluorescenz des Xanthons und Fluorans in concentrirt-schwefelsaurer Lösung wird in ähnlicher Weise erklärt, unter der Annahme, dass in dieser Lösung das Pyronsauerstoffatom 4-werthig und basisch wird und so zur Bildung labiler Sulfate Veranlassung giebt. In der That ist es kürzlich dem Verfasser gelungen, die vermutheten Oxoniumsalze des Fluorans darzustellen²⁾. Nach den Erfahrungen der letzten Jahre bieten sie nichts Auffallendes; auch wird man ihre Existenz kaum als Bestätigung der Hewitt'schen Theorie betrachten müssen.

Indessen hat die Hypothese von der symmetrischen Tautomerie fluorescirender Körper gewiss manches für sich. Durch sie findet z. B. die Thatsache eine ziemlich plausible Erklärung, dass von analogen Verbindungen im allgemeinen nur die symmetrisch constituirten

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 34, 1 [1900].

²⁾ Proc. Chem. Soc. 18, 86 [1902].

fluoresciren, die unsymmetrischen aber nicht oder viel schwächer. So fluoresciren Safranin und Aposafranin nicht. Die starke Fluorescenz der gleichfalls unsymmetrischen Rosinduline bleibt dagegen räthselhaft.

Der fundamentale Unterschied zwischen Fluoresceïn und Phenolphtaleïn, welcher den Ausgangspunkt meiner Untersuchung bildete, ist von Hewitt garnicht erörtert worden. Ersteres enthält den Pyronring und fluorescirt, Letzteres enthält ihn nicht und fluorescirt nicht. Gerade hieraus schloss ich auf die fluorophore Natur des Pyronringes. Nach den bisher herrschenden Anschauungen kommt dem Phenolphtaleïn dieselbe Tautomerie zu wie dem Fluoresceïn. Seine Nichtfluorescenz erschien mir deshalb immer als ein Widerspruch gegen die Hewitt'sche Theorie.

Durch die in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten That-sachen ist, wie ich glaube, die Annahme von der Tautomerie des Phenolphtaleïns stark erschüttert worden. Es unterscheidet sich in diesem Punkte, wie in so vielen anderen, von dem Fluoresceïn, dessen tautomerer Charakter wohl als sicher erwiesen gelten kann. Die Nichtfluorescenz der alkalischen Phenolphtaleïnlösungen würde demnach vom Standpunkte der Oscillationshypothese nichts auffallendes mehr haben. Dass hierdurch die Lehre von den Fluorophoren nicht berührt wird, bedarf wohl keiner besonderen Betonung; sie ist ja nur eine Zusammenfassung unzweifelhaft festgestellter That-sachen.

Das Fehlen der Fluorescenz beim Hydrochinonphtaleïn im Ver-gleiche mit dem Fluoresceïn ist ein eclatantes Beispiel für den grossen, von mir schon früher ausführlich erörterten Einfluss der Isomerie auf diese Erscheinungen. Da nun auch bei diesem Phtaleïn die ein-gehende Untersuchung seiner Derivate keinerlei Neigung zur Tauto-merie erkennen lässt, so ist auch hier ein, freilich negativer, Zusam-menhang zwischen Tautomerie und Fluorescenz nicht zu verkennen. Uebrigens liegt in dem oben beschriebenen β -Oxim des Hydrochinon-phtaleïns ein Körper vor, in welchem die in dem Phtaleïn selbst latent gewordene Fluorescenz des Fluorans wieder zu Tage tritt. Die nähere Erforschung dieses Oxims wird vielleicht auf die hier be-sprochenen Fragen einiges Licht werfen.

Wenn die Hewitt'sche Auffassung, deren physikalische Begrün-dung hier nicht geprüft werden soll, irgend welche Berechtigung hat, so ist sie jedenfalls dahin zu ergänzen, dass für das Zustandekommen der Fluorescenz die Anwesenheit einer fluorophoren Gruppe und die symmetrische Tautomerie zusammentreffen müssen; ähnlich wie ja auch die Färbung organischer Verbindungen nicht von einem Umstande allein abhängt.

Warum Phenol- und Hydrochinon-Phtaleïn sich nicht tautomer verhalten, obwohl in ihrer Constitution die Vorbedingungen dazu ebenso

vorhanden zu sein scheinen wie bei dem Fluorescein, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Vor einigen Jahren habe ich gelegentlich darauf hingewiesen, dass in der Cumarinreihe etwas abweichende Bedingungen für die Fluorescenz zu herrschen scheinen¹⁾. Ich habe damals einige Versuche in Angriff genommen, um diese Verhältnisse aufzuklären, sie aber abgebrochen in Folge einer inzwischen erfolgten Mittheilung von H. Kunz-Krause, welche denselben Gegenstand behandelte²⁾. Kunz-Krause kam auf Grund seiner Erfahrungen zu dem Schlusse, dass nicht der Lactonring der Cumarinderivate deren Fluorescenz bedingt, sondern dass diese umgekehrt eine Folge der Aufspaltung dieses Ringes sei. In der That fluorescirt das Cumarin selbst nicht, während o-Cumarsäure in alkalischer Lösung grüne Fluorescenz zeigt. Ich habe im Laufe der damals angestellten Versuche eine sehr auffallende Beobachtung gemacht, welche hier angeschlossen sein möge, weil sie vielleicht mit der Aufspaltung des Lactonringes in Zusammenhang steht. Umbelliferon fluorescirt, in gewöhnlicher, englischer Schwefelsäure gelöst, intensiv violett; die Lösung in rauchender Schwefelsäure dagegen fluorescirt nicht. Wird dieser Lösung aber englische (also wasserhaltige) Schwefelsäure zugesetzt, so erscheint sofort die violette Fluorescenz. — Xanthon und Fluoran fluoresciren gleichmässig in englischer und rauchender Schwefelsäure.

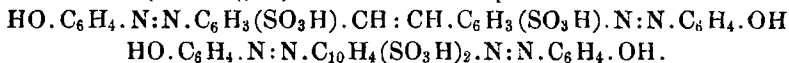
Braunschweig. Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

503. Richard Meyer und Joh. Maier: Ueber einige alkylirte Azokörper. Ein Beitrag zur Theorie des Färbens.

[Mitgetheilt von R. Meyer.]

(Eingegangen am 3. August 1903.)

Unter obigem Titel habe ich im Jahre 1894 gemeinsam mit J. Schäfer eine Mittheilung gemacht, welche die als Chrysophenin und Diamingoldgelb im Handel befindlichen substantiven Baumwollazofarbstoffe zum Gegenstande hatte³⁾. Dieselben werden dargestellt durch Aethylierung der Combinationen von Phenol mit Diamidostilbensulfosäure (Brillantgelb) bezw. Diamidonaphtalindisulfosäure:



¹⁾ Diese Berichte 31, 510 [1898].

²⁾ Ebendas. 1189.

³⁾ Diese Berichte 27, 3355 [1894].