

115. Hugo Kauffmann: Vorlesungsversuche zur Auxochromtheorie. — Die Sulfogruppe als Fluorogen.

(Eingegangen am 16. Februar 1907.)

Die ersten Tatsachen, die mich zur Ausgestaltung der Auxochromtheorie führten, waren die Beziehungen zwischen Lumineszenzvermögen und chemischer Konstitution¹⁾. Diese Beziehungen, die an Hunderten von Stoffen geprüft und vollauf bestätigt gefunden wurden, hat Hr. Prof. Hantzsch bei seinen Angriffen gegen die Auxochromtheorie stets völlig unberücksichtigt gelassen. Sie können jedoch nicht weit genug in den Vordergrund des Interesses gerückt werden; denn sie eröffnen uns einen neuen, sicheren Weg zur Konstitutionsbestimmung, wie im folgenden gezeigt werden soll.

1. Charakteristische Unterschiede zwischen den drei isomeren Dioxybenzolen, Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon offenbaren sich, wenn man folgende Parallelversuche, die sich vorzüglich auch zu Vorlesungszwecken eignen, anstellt.

Man bringe eine Messerspitze voll des zweiwertigen Phenols in ein Probierröhrchen, übergieße mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und erhitze einige Augenblicke auf freier Flamme ziemlich kräftig, jedoch nicht so stark, daß Zersetzungen eintreten. Man gieße alsdann die Reaktionsmasse in eine größere Menge verdünnter Sodalösung und beobachte die so entstehende Flüssigkeit.

Im Falle des Brenzcatechins und des Resorcins ist nichts Auffallendes zu bemerken. Ganz anders beim Hydrochinon: Die Flüssigkeit färbt sich gelb und, was wichtig ist, sie wird sehr stark violett fluoreszierend.

Die Unterschiede werden noch auffälliger, wenn man die Flüssigkeit jetzt durch Zusatz von Natronlauge ätzalkalisch macht. Die gelbe Farbe der mit Hydrochinon hergestellten Lösung hellt sich auf, und die violette Fluoreszenz macht einer äußerst intensiven blauen Platz. An den mit Brenzcatechin und Resorcin gewonnenen Lösungen ist von Fluoreszenz nichts zu bemerken. Beim Hydrochinon ist sie so ungeheuer stark, daß man sie bei einigermaßen guter Beleuchtung selbst auf mehrere Meter Entfernung noch deutlich sehen kann.

2. Die Erklärung für diese höchst merkwürdigen Unterschiede berührt einen wichtigen Punkt der Auxochromtheorie. Durch das Er-

¹⁾ Diese Berichte **33**, 1725 [1900]. — Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. **11**, S. 85 [1906].

hitzen mit konzentrierter Schwefelsäure werden Sulfosäuren gebildet, die dann nachher in der alkalischen Flüssigkeit in Salze übergehen. Von diesen Salzen sind nur diejenigen des Hydrochinons durch Fluorescenz ausgezeichnet.

Dieser bevorzugte Rang des Hydrochinons wird unter Berücksichtigung des Verteilungssatzes der Auxochrome verständlich. Die Auxochrome wecken das Luminescenzvermögen des Benzolrings, welchen sie dadurch zu einem Luminophor stempeln. Sind zwei Auxochrome zugegen, so ist eine größere, gegenseitige Unterstützung nur dann ermöglicht, wenn sie in Parastellung zueinander sich befinden. Ich habe früher schon bewiesen, daß unter dem Einfluß von Teslaströmen nur Hydrochinon ein schönes, violettblaues Leuchten aufweist, und Brenzcatechin und Resorcin beide nur ganz schwach schimmern. Das Gleiche finden wir wieder bei den Äthern dieser drei Isomeren. Nur die Alkyläther des Hydrochinons besitzen den Vorzug eines kräftigen Leuchtvermögens¹⁾.

Diese Tatsachen beweisen unzweideutig und mit aller Sicherheit, daß der Benzolring des Hydrochinons und seiner Äther mit den Eigenschaften eines Luminophors in bedeutend höherem Maße ausgestattet ist als der seiner Isomeren. Fluorogene, die in das Molekül dieser Stoffe eingeführt werden, finden also im Falle des Hydrochinons einen viel begünstigteren Boden zur Ausübung ihrer Tätigkeit, da sie ja nur eine schon bestehende Luminescenz in eine Fluorescenz zu verwandeln haben. Beim Brenzcatechin und Resorcin hätten die Fluorogene noch die Aufgabe mitzuerfüllen, das nur äußerst geringe Luminescenzvermögen in hohem Grade anzufachen und zu steigern, eine Aufgabe, zu welcher die Fluorogene im allgemeinen nicht berufen sind²⁾.

Wie ich früher schon gezeigt habe, ist die Carboxylgruppe ein Fluorogen, durch dessen Einführung Hydrochinon und seine luminescenzfähigen Äther mit Leichtigkeit in fluorescierende Verbindungen übergeführt werden³⁾. Im folgenden ist der Nachweis erbracht, daß nun auch die Sulfogruppe den Fluorogenen beizuzählen ist.

3. Die erste Notiz⁴⁾, welche auf die fluorogene Natur der Sulfogruppe schließen läßt, stammt von Wilsing⁵⁾, welcher beobachtete, daß *p*-Aminophenol-disulfosäure in alkalischer Lösung schön blau

¹⁾ Diese Berichte **33**, 1729 [1900]. — Ann. d. Chem. **344**, 31 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **344**, 34 [1906].

³⁾ Ann. d. Chem. **344**, 73 [1906].

⁴⁾ Vergl. Hesse, Ann. d. Chem. **110**, 195. — Ferner: Kariof, diese Berichte **13**, 1674 [1880].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **215**, 237 [1882].

fluoresciert. Eine zweite Angabe entnehme ich den Untersuchungen von Fr. Reverdin und Ch. de la Harpe¹⁾, die fanden, daß das saure Natriumsalz der *p*-Phenylendiaminsulfosäure in Lösungen bläulich fluoresciert. Aus eigenen Versuchen habe ich noch hinzuzufügen, daß aus dem Dimethyl-*p*-phenylendiamin durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei 170—180° eine Säure entsteht, deren Salze ebenfalls fluorescieren und zwar violett.

Das *p*-Phenylendiamin und sein Dimethylderivat bieten beide geradezu glänzende Bestätigungen meiner Auffassung über die Bedeutung der Fluorogene. Das Dimethyl-*p*-phenylendiamin ist im Besitze eines ganz ungeheuren Luminescenzvermögens; es erstrahlt unter dem Einfluß von Teslaströmen sehr leicht in prachtvollem, noch auf größere Entfernungen sichtbarem, blauem Lichte, dessen Helligkeit vom keinem anderen bis jetzt untersuchten einkernigen Benzolderivat übertroffen wird. Der Ring dieses Diamins ist also ein ausgezeichnetes Luminophor. Damit in voller Übereinstimmung ist einmal die Tatsache, daß die Substanz sich sehr leicht zu einem *p*-Chinoid oxydiert²⁾ und dann ferner, daß ihre magnetooptische Anomalie ganz enorm ist und über 11 Einheiten beträgt³⁾. Da nun die Sulfosäure dieses Diamins fluoresciert, so folgt, daß die Sulfogruppe die Funktionen eines Fluorogens auszuüben vermag. —

Es braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden, daß auch das *p*-Phenylendiamin ein ausgezeichnetes Leuchtvermögen besitzt.

4. Die bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Hydrochinon sich bildende Verbindung ist eine Disulfosäure. Seyda, der diese Säure schon vor 24 Jahren herstellte⁴⁾, hat deren prachtvolle Fluorescenz in alkalischer Lösung völlig übersehen; wenigstens bemerkt er in seiner Abhandlung nichts hierüber. Er hat die Säure durch Erwärmen von Hydrochinon mit rauchender Schwefelsäure gewonnen, sie auf dem Umwege über das Bariumsalz isoliert und auch andere Salze bereitet.

Wie ich faud, ist die schwerfällige und zeitraubende Überführung ins Bariumsalz unnötig, und es können sowohl die freie Säure wie auch die Salze, besonders leicht das Kaliumsalz, bequem und rascher direkt hergestellt werden.

Zur Gewinnung der freien Säure erhitzt man Hydrochinon mit 3 bis 4 Teilen rauchender Schwefelsäure (1.895) 2 Stunden lang auf 115°. Nach dieser Zeit ist die ganze Masse noch in der Hitze zu einem festen Kuchen erstarrt, den man nach dem Erkalten mit 7 bis 8 Teilen Eisessig anrührt und so weit erwärmt, bis alles in Lösung

¹⁾ Diese Berichte **22**, 425 [1889].

²⁾ Diese Berichte **33**, 1730 [1900].

³⁾ Diese Berichte **34**, 689 [1901].

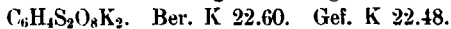
⁴⁾ Diese Berichte **16**, 690 [1883].

gegangen ist. Um die Flüssigkeit dünnflüssiger zu machen, gibt man nach dem Abkühlen ein dem Eisessig gleiches Quantum Äther hinzu. Nach mehrstündigem Stehen scheidet die Lösung harte, an den Glaswänden festhaftende Krystalle aus, von welchen die überstehende Flüssigkeit leicht abgegossen werden kann. Diese Krystalle sind die Disulfosäure und lassen sich leicht aus Eisessig umkrystallisieren.

Die auf diesem einfachen Wege gewonnene Disulfosäure bildet schöne weiße Nadelchen, die sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol lösen. In kaltem Eisessig sind sie sehr schwer, in heißem leicht löslich.

Das Kaliumsalz der Disulfosäure ist noch viel leichter herzustellen. Man löst den erstarrten Kuchen, der sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Hydrochinon ergibt, in Wasser auf und fügt zur Lösung Kaliumchlorid. Hierdurch wird das Kaliumsalz der Disulfosäure fast völlig ausgesalzen. Durch wiederholte Krystallisation aus Wasser bekommt man es leicht völlig rein und erhält es in Form schöner, weißer, sehr großer Säulen. Das Salz, das 4 Mol. Krystallwasser enthält, verwittert etwas, wodurch man bei der Analyse für das Wasser in der Regel etwas zu niedrige Werte findet. Ein fünfmal umkrystallisiertes, an der Luft getrocknetes Salz ergab 16.48 % Wasser, an Stelle von 17.22 %.

0.2447 g Sbst. lieferten nach einstündigem Erhitzen, auf 100°, wobei alles Krystallwasser entwich, einen Rückstand von 0.3547 g, der nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0.1776 g K_2SO_4 ergab.



Die Verwendung von rauchender Schwefelsäure bei der Sulfurierung von Hydrochinon ist nicht unbedingt erforderlich. Hydrochinon sulfuriert sich so leicht, daß schon Erhitzen mit gewöhnlicher, konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade genügt. Die Reaktion geht natürlich in diesem Fall träger vor sich und braucht etwa 8 Stunden bis zur Vollendung.

5. Während die Lösungen der freien Hydrochinondisulfosäure kaum merklich fluorescieren, ist die Fluorescenz ihrer Salze häufig von der größten Pracht. Genauer untersucht wurde das Kaliumsalz, $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2$.

In Wasser löst sich dieses Salz mit mäßig starker violetter Fluorescenz.

In Soda löst es sich mit intensiv gelber Farbe und liefert eine äußerst kräftige Fluorescenz, deren Nuance mit steigender Konzentration an Salz allmählich von blau bis grün geht.

Mit Natronlauge oder Kalilauge tritt Lösung zu einer fast farblosen, schwach gelblichen Flüssigkeit ein, die mit einer herrlichen, himmelblauen Fluorescenz hell aufleuchtet. Diese Fluor-

rescenz gehört zu den schönsten und intensivsten, die überhaupt je beschrieben sind. Beim Erhitzen wird die Lösung mehr und mehr gelb, und gleichzeitig läßt die Fluorescenz etwas nach. Beim Abkühlen stellen sich die ursprünglichen Eigenschaften wieder ein.

In Ammoniak ist die Farbe und die Fluorescenz ähnlich wie in Soda.

In Lösungen von Natriumphosphat oder Borax ist je nach Konzentration und Temperatur die Farbe mehr oder weniger gelb und die Fluorescenz entsprechend blau bis violett. In Ammoniumcarbonat ist die Substanz farblos mit violetter Fluorescenz.

6. In allen diesen Lösungen tritt nur dann kräftige Fluorescenz auf, wenn die Sulfogruppe in der Salzform, also als SO_3K , zugegen ist. Die Gruppe SO_3K ist demnach ein Fluorogen, von sehr großer Wirksamkeit¹⁾. Es darf jedoch als sicher gelten, daß auch der freien Sulfogruppe die Eigenschaften eines kräftigen Fluorogens zukommt, denn als starke Säure ist die Hydrochinondisulfosäure in wäßriger Lösung sehr weitgehend elektrolytisch dissoziiert. Da ihre Ionen identisch sind mit denen des Kaliumsalzes, so sollten sie ebenfalls fluorescieren. Die im Gegensatz hierzu auffallende Geringfügigkeit der Fluorescenz der freien Säure hat eine Ursache eigentümlicher Art. Die gleichzeitig vorhandenen Wasserstoffionen stören das Fluorescenzvermögen.

Die hemmende Wirkung der Wasserstoffionen konnte ich an fast allen, bis jetzt mir zugänglichen, fluorescierenden Derivaten des Hydrochinons und zwar, wie ich gleich hervorhebe, besonders an Derivaten des Hydrochinon-dimethyläthers feststellen. Dieser rätselhafte Einfluß, über den ich in einer besonderen Arbeit berichten werde, äußert sich unabhängig von der Konstitution des Fluorogens und scheint nur vom Hydrochinonrest bedingt zu werden. Er ist auch beim hydrochinondisulfosauren Kalium vorhanden, denn die violette Fluorescenz der wäßrigen Lösung verschwindet sofort auf Zusatz einer Mineralsäure. Selbst Essigsäure vermag diesen Einfluß auszuüben.

7. Das Verhalten der Hydrochinondisulfosäure erinnert ganz auffallend an die Eigenschaften der Hydrochinondicarbonsäure. Beide sind durch Fluorescenzvermögen ausgezeichnet. In beiden Fällen bewährt sich die Auffassung, daß die Fluorescenz durch Zusammenwirken eines Luminophors mit einem Fluorogen zustande komme, aufs vorzüglichste. Dadurch erhält nicht nur die Theorie der Fluorescenz eine weitere, sichere und unerschütterliche Grundlage, sondern

¹⁾ Die Fluorescenz der Naphthol- und Naphthylaminsulfosäuren rückt durch die Erkenntnis der fluorogenen Natur der Sulfogruppe in ein neues Licht.

man wird auch in den Stand gesetzt, die Konstitution strittiger fluoreszierender Verbindungen mit Leichtigkeit aufzuklären.

Hr. Prof. Hantzsch hat angenommen, daß das durch Oxydation aus dem Succinylobernsteinsäureester erhaltliche Produkt nicht Dioxyterephthalsäureester, sondern der ihm isomer konstituierte Chinonhydrodicarbonsäureester sei. Daß diese Behauptung nicht aufrecht erhalten werden kann, wird durch die vorliegenden Versuche aufs neue bewiesen. Denn dieses Oxydationsprodukt zeichnet sich bekanntlich durch eine sehr schöne, blaue Fluoreszenz aus, eine Tatsache, die jede andere Bedeutung völlig ausschließt als die, daß die Verbindung den Hydrochinonring als Luminophor, das Carboxyl als Fluorogen enthält. Was v. Baeyer¹⁾ und Nef²⁾ schon längst aus rein chemischen Tatsachen schlossen, wird also durch die physikalische Methode der Fluoreszenz bestätigt, nämlich: *dafi die fragliche Verbindung in Wirklichkeit Dioxyterephthalsäureester ist.*

Man kann die Schlußfolgerung sofort verallgemeinern und aussprechen, daß sämtliche farblose und farbige Verseifungsprodukte und Salze aus dem Dioxyterephthalsäureester, falls sie fluorescieren, sicher Derivate des Hydrochinons sind. Keinesfalls sind sie chinoid, denn chinoiden Substanzen besitzen sehr geringes oder gar kein Lumineszenzvermögen³⁾.

116. Hugo Kauffmann: Über Beziehungen zwischen Körperfarbe und Konstitution von Säuren, Salzen und Estern.

(Eingegangen am 16. Februar 1907.)

1. In einer vor einigen Monaten erschienenen Arbeit gleichen Titels⁴⁾ glaubt Hr. Prof. Hantzsch eine weitere Bestätigung der Prognose seiner Umlagerungstheorie gefunden zu haben. Folgendem Satz soll allgemeine Gültigkeit zukommen: »Jedes Auftreten oder jede Veränderung der Körperfarbe bei der Bildung von Salzen (mit farblosen Metallatomen) ist auf intramolekulare Umlagerung zurückzuführen.«

¹⁾ Ann. d. Chem. **245**, 189 [1888].

²⁾ Ann. d. Chem. **268**, 264 [1890].

³⁾ »Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution«, S. 95.

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 3080 [1906].