

318. H. Kauffmann: Teilbarkeit der Valenz.

[1. Mitteilung.]

(Eingegangen am 1. Mai 1907.)

1. Die Vorstellung, daß die Fluorescenz durch das Zusammenwirken zweier Arten von funktionell verschiedenen Atomgruppen zustande komme, hat sich, wie im Laufe der letzten Jahre bei mehreren Gelegenheiten gezeigt werden konnte, als sehr fruchtbar erwiesen¹⁾. Die Gruppen der einen Art, die Luminophore genannt wurden, bilden den eigentlichen Sitz der Luminescenz. Sie finden sich auch in nicht fluorescenzfähigen Verbindungen, und ihr Vorhandensein kann mit Hilfe elektrischer Schwingungen²⁾ und auch mit Radiumstrahlen³⁾ erkannt werden. Zumeist ist der Luminophor ein Benzolring, der durch gewisse Substituenten⁴⁾ luminescenzfähig geworden ist. Die Gruppen der zweiten Art, mit der Bezeichnung Fluorogen belegt, wandeln die Luminescenz in eine Fluorescenz um; d. h. ist ein Luminophor mit einem Fluorogen verbunden, dann besitzt die Substanz, außer dem Vermögen zu luminescieren, auch noch das zu fluorescieren.

Diese Zerlegung des Fluorescenzvermögens in zwei zusammenwirkende Faktoren führt zu einer Reihe von Schlußfolgerungen, deren Bedeutung über das Gebiet der Fluorescenz hinausgeht, und die besonders für die Farbenchemie von großem Interesse sind. Diese Schlußfolgerungen bedeuten zugleich eine Vertiefung in die Gesetze, welche die jetzt wohl von niemand mehr angezweifelte Teilbarkeit der Valenz beherrschen.

2. Die teils von anderen Forschern⁵⁾, teils von mir⁶⁾ gemachten Erfahrungen mit Radium-, Kathoden- und Tesla-Strahlen gaben wiederholt und unzweifelhaft zu erkennen, daß Körperfarbe und Luminescenzvermögen einander im Wege stehen. Diese Tatsache hat eigentümliche Konsequenzen für die Fluorescenztheorie.

Die kräftigsten Luminophore finden sich in farblosen Stoffen. In diesem Falle genügt zur Hervorbringung der Fluorescenz schon ein sehr schwach wirksames Fluorogen. Ein Beispiel für diese Art fluorescenzfähiger Verbindungen ist die Dimethylantranilsäure, die sehr schön violett fluoresciert. Der Benzolring des in ihr enthaltenen Di-

¹⁾ Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 1906.

²⁾ Diese Berichte **33**, 1725 [1900]. ³⁾ Diese Berichte **37**, 2946 [1904].

⁴⁾ etwa durch Einführung von Auxochromen.

⁵⁾ E. Goldstein, Verh. der Deutsch. Phys. Ges. **6**, 156 [1904].

⁶⁾ Ann. d. Chem. **344**, 38 [1905].

methylanilins ist, wie ich früher schon bewiesen habe, ein überaus kräftiger Luminophor, daher reicht schon das schwach fluorogene Carboxyl zur Erzeugung der Fluorescenz aus.

Bei farbigen fluorescenzfähigen Verbindungen liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Weil Farbe herrscht, ist das Luminescenzvermögen gehemmt oder unterdrückt; d. h. der vorhandene Luminophor ist nur sehr schwach. Da nun trotzdem Fluorescenz, unter Umständen sogar äußerst stark auftritt, so muß in der Verbindung ein Fluorogen von ganz außerordentlicher Wirksamkeit zugegen sein; ein Fluorogen, das imstande ist, auch noch die kümmerlichen Reste von Luminescenz anzufachen und sie in Gestalt von Fluorescenz unseren Augen vorzuführen. Typische Vertreter von farbigen, fluorescenzfähigen Verbindungen finden wir bei den Safraninen und Rosindulinen, bei welchen der Azinring als ein Fluorogen von höchster Wirksamkeit anzusehen ist.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich als allgemeine Regel, daß bei vergleichbaren Substanzen dasjenige Fluorogen, das sich in der intensiver und vertiefter farbigen Verbindung vorfindet, das wirksamere ist.

3. Es gelang mir, durch umfassende Untersuchungen zu zeigen, daß Fluorogene zugleich auch Chromophore sind¹⁾. Wird dieses Ergebnis mit den eben angestellten Überlegungen zusammengenommen, so lassen sich weitere Konsequenzen ziehen. Die stärksten Chromophore sind offenbar diejenigen, welche die intensivste und vertiefteste Farbe bedingen. Sind diese Chromophore zugleich auch fluorogen, so ergibt sich aus der eben abgeleiteten Regel, daß sie die Fähigkeit, fluorogen zu wirken, sofort auch im allerhöchsten Maße aufweisen müssen. Mit anderen Worten: Starke Fluorogene sind zugleich auch starke Chromophore.

Starke Fluorogene können nicht zugleich schwache Chromophore sein; denn je schwächer ein Chromophor ist, desto weniger ruft er Farbe hervor, und desto weniger wirksam ist nach der dargelegten Regel das Fluorogen.

4. Vergleichen wir zwei verschiedenfarbige fluorescenzfähige Substanzen, die den gleichen Luminophor enthalten, so ist dasjenige Fluorogen, welches in der intensiver und vertiefter farbigen Substanz zugegen ist, das stärker wirksame. Da Körperfarbe und Fluorescenzfarbe bei vergleichbaren Stoffen parallel laufen, so gilt deshalb weiter: Je vertiefter bei Stoffen mit gleichem Luminophor die Luminescenzfarbe ist, ein desto wirksameres Fluorogen hat die Fluorescenz zu wege gebracht.

¹⁾ Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution. S. 95.

Man kann diesen Satz auch direkt und, ohne auf den parallelen Verlauf zwischen Körper- und Fluoreszenzfarbe einzugehen, ableiten. Man hat dann einfach nur zu berücksichtigen, daß, wie die Untersuchungen über Luminescenz ergeben, bei vergleichbaren Substanzen das Luminescenzvermögen in dem Maße geringer wird, als die Lumineszenzfarbe vom Violett ab- und größeren Wellenlängen zurückt. Ich komme auf diese eigentümliche physikalische Regelmäßigkeit später noch ausführlich zu sprechen.

Zur Kennzeichnung des Satzes sei ein Beispiel angeführt. Wir nehmen den Benzolring des leuchtfähigen Anilins als Luminophor und vergleichen Anthranilsäureester mit *o*-Aminozimtsäureester. In Alkohol fluoresciert ersterer violett, letzterer grün, also in vertiefterer Nuance. Somit ist die in dem Anthranilsäureester enthaltene Gruppe $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ein schwächeres Fluorogen als der im Aminozimtsäureester vorhandene Rest $\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

5. Damit ist aber die Reihe der Schlußfolgerungen noch nicht erschöpft. Vor einigen Jahren konnte ich auf experimentellem Wege entwickeln, daß Fluorogene um so wirksamer sind, mit je mehr Partialvalenz sie an den Ring des Luminophors geknüpft sind¹⁾. Nehmen wir dieses Resultat in den Kreis unserer Überlegungen mit herein, so haben wir zu schließen, daß die sehr starken Chromophore, wie sie in den kräftigsten Fluorogenen vorliegen, bei ihrer Bindung an einen Benzolring sehr viel Partialvalenz beanspruchen, und zwar um so mehr, je höher der Grad ihrer chromophoren Wirksamkeit ist.

Diese Erkenntnis, zu deren Bekräftigung die im nachfolgenden beschriebenen Untersuchungen ausgeführt worden sind, erlaubt uns, die Chromophore in zwei verschiedene Arten einzuteilen.

Die Chromophore der ersten Art sind dadurch charakterisiert, daß sie, gekettet an gewisse Ringe, etwa an den Benzolkern, um so wirksamer sind, je mehr bei ihrer Verkettung Partialvalenz in Anspruch genommen ist. Zu diesen Chromophoren gehören die Fluorogene.

Außer den Chromophoren dieser Art gibt es zweifellos noch viele andere, die gewissermaßen den Gegensatz repräsentieren. Für sie muß gelten:

Die Chromophore der zweiten Art sind dadurch gekennzeichnet, daß die größte Wirksamkeit keineswegs durch den maximalen Verbrauch an Partialvalenz bestimmt wird. Ihre Wirksamkeit kann steigen, wenn die Beanspruchung an Partialvalenz sinkt. Vorauszusehen ist auch, daß die Wirksamkeit dieser Chromophore überhaupt

¹⁾ Ann. d. Chem. **344**, 45 [1905].

nur in uetergeordnetem Grade von der Verteilung der Partialvalenz abhängt.

Nomenklatur: Die Chromophore zweiter Art, welche also, ohne Partialvalenz zu beanspruchen, Farbe entwickeln, seien fernerhin als selbständige Chromophore bezeichnet. Diejenigen der ersten Art, die erst nach Verkettung mit Partialvalenz abgebenden Gruppen Farbe erzeugen, sollen unselbständige Chromophore genannt werden.

Die Entscheidung, ob ein Chromophor selbständig oder unselbständig ist, läßt sich natürlich nur auf experimentellem Wege beibringen und zwar im einfachsten Falle auf Grund folgender Überlegung: Eine Wirksamkeit selbständiger Chromophore ist zu erwarten bei solchen Verbindungen, bei welchen der Chromophor unter Beanspruchung von wenig oder gar keiner Partialvalenz an Kohlenwasserstoffreste gebunden ist. Eine solche Bindung trifft zu bei der Verkettung mit aliphatischen gesättigten Resten, also mit Alkylen, die den mit ihnen vereinigten Gruppen nennenswerte Beträge von Partialvalenz nicht ablassen können. Daraus folgt, daß selbständige Chromophore sehr leicht schon in der aliphatischen Reihe Farbe hervorzurufen vermögen. Die unselbständigen Chromophore verhalten sich anders; sie wirken vorzugsweise in der aromatischen Reihe, da im Gegensatz zu den Alkylen nur die Aryle ihnen das nötige Maß von Partialvalenz zur Verfügung stellen können. Sie wirken unter Umständen zwar ebenfalls schon in der Fettreihe, aber nur dann, wenn sie mit ungesättigten Gruppen verbunden sind, die ihnen konjugiert sind und in folgedessen ihnen Partialvalenz anbieten können.

Auf Grund dieses Einteilungsprinzipes sind zu den selbständigen Chromophoren zu rechnen: die Azo- und die Nitrosogruppe. Beide bedingen schon in ganz einfachen aliphatischen Verbindungen Farbe. Diazomethan ist gelb, Nitroso-*i*-butan blau.

Die unselbständigen Chromophore sind viel zahlreicher und umfassen die Fluorogene. Wie meinen früheren Veröffentlichungen¹⁾ zu entnehmen ist, gehören demnach hierher: die Carboxylgruppe und ihre Abarten, die Carbonylgruppe und die Äthylenbindung.

6. In dieser Mitteilung soll gezeigt werden, daß auch die Aldehydgruppe ein Fluorogen und somit ein unselbständiges Chromophor ist; ferner soll durch eine Reihe von Beispielen für die Äthylenbindung experimentell dargelegt werden, daß starke Beanspruchung von Partialvalenz die Farbe steigert und in den betreffenden Verbindungen trotz deren Farbe Fluoreszenz hervorruft.

¹⁾ Ann. d. Chem. **344**, 36 [1905].

Späteren Mitteilungen bleiben Untersuchungen über andere un- selbständige Chromophore vorbehalten, so über die Azomethin- und die Nitrogruppe. Bezüglich der letzteren Gruppe möchte ich in An- betracht der zurzeit bestehenden Diskussion über die Konstitution der farbigen Nitroverbindungen jetzt schon eine sehr wichtige Tatsache hervorheben, die zugleich die Richtung der Versuche kennzeichnet. Die Nitrogruppe ist ein Fluorogen. Die in meiner Monographie über Fluorescenz dargelegten Gesichtspunkte im Verein mit den Er- fahrungen über die Farbe der Nitrokörper ließen mich schon länger diese Tatsache vermuten, und unablässige Versuche bestätigten schließ- lich meine Ansicht. Von den vielen Beispielen seien genannt: Nitro- hydrochinondimethyläther fluoresciert gelb und *m*-Nitro-*p*-toluidin schön rot. Manche Nitroverbindungen fluorescieren nur in festem Zustande, manche auch in Lösung.

Die Frage, ob man nicht durch gewisse Substituenten selbständige Chromophore zur Beanspruchung eines größeren Betrages von Partial- valenz zwingen und sie dadurch in Fluorogene umwandeln kann, soll später diskutiert werden¹⁾. Zur Aufstellung dieser Frage wird man angesichts der Tatsache angeregt, daß es, entgegen der üblichen Mei- nung, fluorescierende Azoverbindungen, allerdings nur in beschränkter Anzahl, gibt. Ich führe als Beleg das rot fluorescierende Benzol-azo- β -naphthol an.

7. Die Ermittlung des Fluorescenzvermögens geschieht bei stärker und vertiefter farbigen Verbindungen am einfachsten mit Hilfe einer Quecksilberlampe, deren Licht durch Vorschalten blauer Glasscheiben filtriert. Die Zahl der Glasscheiben ist so groß zu wählen, daß nicht fluorescierende gelbe bis rote Körper schwarz er- scheinen. Für meine Versuche genügten 3 Scheiben, die 2 mm dick sind. Hinter diesen treten gelbe bis rote Fluorescenzerscheinungen, die im unfiltrierten Tageslicht sich kaum von der Körperfarbe abheben und dieser höchstens nur eine etwas leuchtendere Nuance verleihen, mit großer Schärfe und oft mit feurigem Glanz hervor. Der sonst unangenehm empfundene Mangel roter Strahlen im Quecksilberlicht macht diese Lichtart zur Beobachtung der roten Fluorescenz geeigneter als jede andere der üblichen Lichtquellen.

Die Fluorescenz hinter der Blauscheibe ist scheinbar verschieden von der im Tageslicht auftretenden. Ist die Fluorescenz im Tageslicht blau, so erscheint sie hinter der Scheibe dem Auge mehr grün. Auf

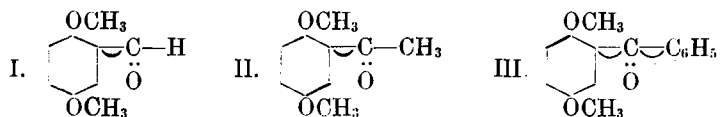
¹⁾ Ich werde bei dieser Gelegenheit dann auf die Einwendungen des Hrn. Prof. Hantzsch gegen die Gültigkeit der Auxochromtheorie bei Azokörpern näher eingehen. Ich hebe schon jetzt hervor, daß kein Widerspruch besteht, da die Azogruppe ein selbständiger Chromophor ist.

diese Verschiebungen muß man, so lange die Fluoreszenzfarbe nicht durch Angabe in Wellenlängen festgelegt, sondern nur durch den Eindruck aufs Auge charakterisiert wird, stets Rücksicht nehmen. Um Irrtümer zu vermeiden, füge ich deshalb den Beobachtungen mit der Blauscheibe jedesmal eine diesbezügliche Bemerkung bei. Substanzen, die verglichen werden, sind selbstverständlich auf die gleiche Art untersucht worden.

Zu bemerken ist noch, daß in manchen Fällen die Temperatur eine Rolle spielt und daher zu beachten ist. In der Regel wird mit sinkender Temperatur die Fluoreszenz intensiver, und öfters rückt auch ihre Farbe größeren Wellenlängen zu.

8. Die meisten der hier zur Diskussion gelangenden Stoffe sind in Gemeinschaft mit Hrn. Dipl.-Ing. Burr hergestellt worden, und ihre Gewinnung ist in der nachfolgenden Arbeit genauer beschrieben. Sie enthalten als wirksamen Luminophor den Benzolring des Hydrochinondimethyläthers, und zwar aus drei gewichtigen Gründen. Der Hydrochinondimethyläther besitzt ein viel höheres Lumineszenzvermögen als seine Isomeren; er schließt Tautomerie aus und stellt ein bequemes Ausgangsmaterial dar.

Die Fluoreszenz des zuerst gewonnenen 2,5-Dimethoxy-benzaldehyds (I) wurde schon bei früherer Gelegenheit¹⁾ erwähnt. Über den Einfluß der Verteilung der Partialvalenz bekommt man durch den Vergleich mit 2,5-Dimethoxyacetophenon (II) Aufschluß. In beiden Verbindungen kann die freie Valenz des Kohlenstoffs der Carbonylgruppe sich ungehindert dem Hydrochinonring ergeben²⁾; es fluorescieren

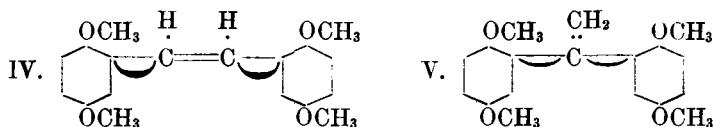


daher beide, der Aldehyd jedoch leichter als das Keton. Ganz anders beim 2,5-Dimethoxybenzophenon (III), bei welchem die freie Valenz des Carbonylkohlenstoffs auch von dem vorhandenen Phenyl beansprucht wird und sich daher teilen muß. Hier ist das Carbonyl mit weniger Valenz an den Hydrochinonrest gebunden, und die Verbindung fluoresciert nicht in sichtbarer Weise.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 845 [1907].

²⁾ In den Formeln habe ich nur diejenigen Valenzen hervor, die für das vorliegende Problem von Interesse sind. Ein dickerer Bogen bedeutet eine stärkere, ein dünnerer eine schwächere Beanspruchung der Valenz. Diese einfache Bezeichnungsweise genügt vorläufig. Ztschr. für Farben-Industrie **5**, 420 [1906]. — Physik. Ztschr. **7**, 2 [1906].

9. Eine glänzende Bestätigung der entwickelten Anschauungen ist bei dem 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-stilben (IV) aufgefunden worden. Diese Substanz ist zu vergleichen mit 2.5.2'.5'-Tetramethoxydiphenyläthylen (V):



In der ersten Substanz (IV) unterstützen sich beide Ringe so, daß die Äthylengruppe unter starker Beanspruchung von Partialvalenz von den Ringen gebunden wird. In der zweiten (V) ist das Gegenteil der Fall; das zwischen den beiden Ringen befindliche C-Atom muß seine überschüssige Valenz teilen¹⁾. Bei der ersten Substanz sollte also ein viel wirksameres Fluorogen vorhanden sein als bei der zweiten. Damit ist der Versuch in voller Übereinstimmung.

Tetramethoxystilben fluoresciert in festem Zustande prächtig grün. Auch die Lösungen sind durch eine äußerst intensive Fluorescenz ausgezeichnet, deren Farbe bei sehr großen Verdünnungen in allen Fällen violett ist. Bei größeren Konzentrationen ist sie z. B. in Alkohol mehr bei Blau.

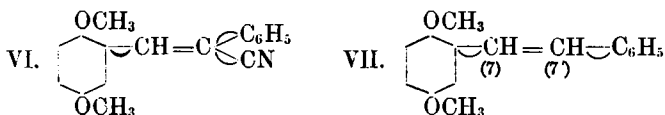
Als Vertreter eines Körpers aus der Reihe des Diphenyläthylens habe ich das früher schon gemeinsam mit Hrn. Dr. Grombach untersuchte 2.5.2'.5'-Tetramethoxydiphenylpropen²⁾ genommen, das dieselbe Verteilung der Valenzen wie Substanz V aufweist. Merkliche Fluorescenz konnte nicht beobachtet werden. Vielleicht tritt in Aceton schwach violette Fluorescenz auf, doch von so geringer Intensität, daß wir dies nicht mit der nötigen Sicherheit anzugeben vermögen.

Auch zur Prüfung des Satzes, daß unselbständige Chromophore um so bessere Farbe erzeugen, je mehr zu ihrer Bindung Partialvalenz beansprucht wird, eignen sich diese Substanzen sehr gut. Tetramethoxystilben ist gelb, während Tetramethoxydiphenylpropen farblos ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 344, 77 [1905].

²⁾ Diese und in den folgenden Formeln dargelegten Verteilungen der Partialvalenzen sind auf Grund der Thieleschen Theorie abgeleitet. Das Ergebnis der von Hrn. Dr. H. Bauer im hiesigen Institute durchgeführten Untersuchung über die Bromaddition an Äthylenverbindungen ist mit ihnen im Einklang.

10. Weiteres Material bieten unsymmetrisch substituierte Stilbene, etwa dadurch, daß man 2.5-Dimethoxy-7'-cyan-stilben (VI) mit 2.5-Dimethoxystilben (VII) vergleicht:



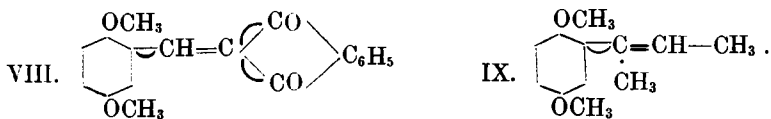
Bei dem cyanhaltigen Stilben werden an die Valenz des 7'-ständigen C-Atoms hohe Anforderungen gestellt, denn sie wird nicht nur von der Phenylgruppe, wie im 2.5-Dimethoxystilben selbst, sondern auch von der Cyangruppe stark beansprucht. Infolgedessen steht zur Verkettung des 7'-ständigen C-Atoms mit dem Hydrochinonrest ein viel größerer Betrag von Valenz zur Verfügung als in der cyanfreien Verbindung.

In voller Bestätigung hiermit ist das 2.5-Dimethoxy-7'-cyanstilben durch prachtvolle grünlichgelbe Fluorescenz ausgezeichnet. Fluorescenz und Farbe sind ähnlich wie beim Baryumplatinocyanür oder Uranylkaliumsulfat. Die Lösungen der Substanz sind gelb und fluorescieren zumeist blau in mäßiger Intensität, die beim Abkühlen zunimmt. In Ligroin und Äther ist die Fluorescenz mehr nach Violett verrückt und die Lösungsfarbe etwas heller. In Alkohol ist die Fluorescenz etwas grünstichig.

Das 2.5-Dimethoxystilben hatte ich bis jetzt noch nicht in Händen, wohl aber sein 7-Methylderivat, das ich schon früher mit Hrn. Dr. Beisswenger herstellte. Die Substanz muß sich dem nicht-methylierten Stoff nahezu gleich verhalten, da ja die Verteilung der Partialvalenzen im wesentlichen dieselben ist. Das 2.5-Dimethoxy-7-methylstilben ist ein gelbes Öl, dessen Fluorescenz mit bloßem Auge unsichtbar und erst hinter der Blauscheibe in Form eines sehr schwachen grünlichen Schimmers bemerkbar ist. Die meisten Lösungen fluorescieren nicht; nur in Alkoholen tritt Fluorescenz auf: in Äthylalkohol violette. Da also im Gegensatz zum 2.5-Dimethoxy-7'-cyanstilben die Fluorescenz in den meisten Lösungsmitteln ausbleibt und in den Fällen, in welchen sie auftritt, von weniger vertiefter Farbe ist, da ferner die cyanhaltige Substanz in geschmolzenem und überschmolzenem Zustande sehr intensiv und gelb (Blauscheibe), also mit vertiefter Farbe fluoresciert, so folgt, daß der Molekülrest CH: C(C₆H₅)(CN) ein wirksameres Fluorogen ist als der Rest C(CH₃): CH(C₆H₅). Die Verhältnisse liegen demnach gerade so, wie die Theorie der Partialvalenzen sie voraussieht.

11. Schön bestätigende Beispiele treffen wir bei Derivaten des 2.5-Dimethoxy-styrols. Von diesen Stoffen hatte ich gemeinsam mit Hrn.

Dr. Beisswenger das 2.5-Dimethoxy-1'-methopropenylbenzol (IX) genauer untersucht¹⁾. Der Stoff bildet ein so gut wie farbloses Öl, das nur in Alkoholen und zwar sehr schwach violett fluoresciert. Mit Hrn. Burr habe ich jetzt 2.5-Dimethoxybenzal-indandion dargestellt.



Bei dieser Substanz erleidet die Valenz des in 1² befindlichen Kohlenstoffatoms infolge seiner Verkettung mit zwei Carbonylen eine starke Beanspruchung, wodurch das Kohlenstoff-Atom 1¹ zur Verkettung mit dem Hydrochinonrest einen großen Betrag an Valenz disponibel hat — einen Betrag, der ganz beträchtlich größer sein muß als der, mit welchem die entsprechende Verkettung dieser Atome in den Dimethoxystyrolen geschieht.

Das 2.5-Dimethoxybenzalindandion bildet orangefarbene Nadeln, die sehr prächtig ziegelrot fluorescieren (Blauscheibe). Die Lösungen fluorescieren ebenfalls (Blauscheibe). In Ligroin ist die Fluoreszenz grün, in Äther und Benzol gelbgrün, in Chloroform grünstichig gelb, in Benzoesäureester gelb, in Aceton und *i*-Butylalkohol rotstichig gelb, in Äthylalkohol und in Eisessig gelbrot.

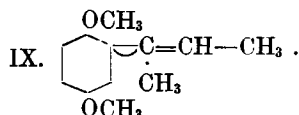
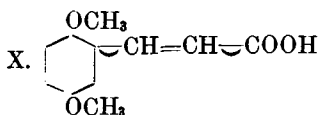
Da das 2.5-Dimethoxybenzalindandion orangefarbene Farbe besitzt und grün, gelb oder rot fluoresciert, das 2.5-Dimethoxy-1'-methopropenylbenzol dagegen farblos ist und nur spärliche violette Fluoreszenz aufweist, so bestätigt sich der Satz, daß ein Chromophor um so wirksamer ist und umso fluorogenere Eigenschaften hat, mit je mehr Valenzen er an ein Luminophor verknüpft ist, ausgezeichnet.

12. Ein anderes Derivat des 2.5-Dimethoxystyrols ist die 2.5-Dimethoxy-zimtsäure (X). Diese Substanz ist schon vor Jahren von Schnell¹⁾ hergestellt und als fluorescierend beschrieben worden. Ich kann diese Angabe bestätigen; nur ist die Farbe der sehr kräftigen Fluoreszenz in Äther nicht grün, sondern violett. In Ligroin ist sie ebenfalls violett; in Benzol, Benzoesäureester, Chloroform, Aceton ist sie blauviolett, in Alkohol ist sie himmelblau und in Eisessig blaugrün. Im festen Zustande zeigt die Säure schwache gelblichgrüne Farbe und fluoresciert hinter der Blauscheibe intensiv bläulichgrün.

Alle diese Angaben beweisen, daß die 2.5-Dimethoxyzimtsäure ein viel wirksameres Fluorogen als das 2.8-Dimethoxy-1'-methopro-

¹⁾ Diese Berichte 17, 1387 [1884].

penylbenzol (IX) enthält, daß also die Verhältnisse so liegen wie die Verteilung der Valenzen erwarten läßt.



Wir können die Dimethoxyzimtsäure auch mit der 2,5-Dimethoxy-benzoessäure vergleichen, die nach den Feststellungen mit Hrn. Dr. Grombach farblos ist und in Alkoholen, Eisessig und Wasser stark violett, in Aceton, Chloroform, Benzol und Äther schwach violett fluoresciert. Da demnach bei der Dimethoxyzimtsäure Körper- und Fluoreszenzfarbe vertiefter sind, so ist zu schließen, daß die Gruppe $\text{CH}:\text{CH}:\text{COOH}$ mit mehr Valenz an den Hydrochinonrest geknüpft ist als die Gruppe COOH , ein Ergebnis, das ebenfalls mit der Theorie der Partialvalenzen im Einklang steht.

13. Bei den Carbonsäuren könnten für manche Lösungsmittel die Resultate verschleiert erscheinen, insofern als diese Verbindungen ionisierbar sind, und, wie nachher gezeigt wird, die Ionen in anderer Farbe fluorescieren. Ich habe deshalb auch die Äthylester zum Vergleich herangezogen. Die Farbe der Fluoreszenz ist sowohl bei den Lösungen des 2,5-Dimethoxybenzoessäureesters als auch bei den Lösungen des 2,5-Dimethoxyzimtsäureesters nur sehr wenig verschieden von der der Lösungen der freien Säuren. Jedoch scheint die Fluoreszenz in beiden Fällen eine Kräftigung erfahren zu haben, so daß also Veresterung den fluorogenen Charakter eines Chromophors steigern würde.

Aus den Versuchen geht jedenfalls mit Sicherheit hervor, daß von den beiden Gruppen COOC_2H_5 und $\text{CH}:\text{CH}:\text{COOC}_2\text{H}_5$ die letztere die wirksamere ist. Das gleiche Ergebnis fanden wir bereits an anderen Substanzen: an solchen, die als Luminophor den Ring des Anilins enthalten, nämlich Anthranilsäureester und *o*-Aminozimtsäureester.

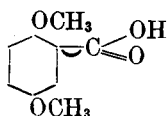
Wie bezüglich der Fluoreszenzfarbe, so herrscht bei diesen Estern auch bezüglich der Körperfarbe Übereinstimmung mit der Theorie. 2,5-Dimethoxybenzoessäureester ist ein farbloses Öl, 2,5-Dimethoxyzimtsäureester ist ein schwach gelblichgrünes Öl. Das mit einem größeren Betrag an Valenz verkettete Chromophor erweist sich als das kräftigere. Das gleiche Resultat begegnet uns, falls der Ring des Anilins als Luminophor zugegen ist, denn Anthranilsäureester ist farblos, und *o*-Aminozimtsäureester ist gelb.

14. Die Salzbildung der Carbonsäuren ist mit einer Aufhellung der Körperfarbe und eine Wanderung der Fluoreszenz von größeren

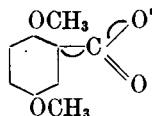
zu kleineren Wellenlängen verknüpft. Versetzt man eine alkoholische Lösung der 2,5-Dimethoxyzimtsäure mit Natronlauge, so rückt die uoreszenz von himmelblau nach violett; wird an Stelle der Natronlauge eine gleiche Menge Wasser genommen, so wandert sie umgekehrt, nämlich von himmelblau nach blaugrün. Analog der wäßrigen Lauge treibt auch alkoholisches Alkali die Fluoreszenz von himmelblau nach violett zurück. Daraus folgt, daß der Akt der Salzbildung die Wirksamkeit des Fluorogens vermindert.

Ein ähnlicher Umschlag der Fluoreszenz macht sich bei der *o*-Aminozimtsäure bemerkbar. Eine alkoholische Lösung der freien Säure fluoresciert gelblich grün, eine solche des Natriumsalzes hellblau. Schon bei der 2,5-Dimethoxybenzoesäure tritt ähnliches ein, denn die wäßrige Lösung dieser Säure ist im Besitze einer violetten Fluoreszenz, die auf Zusatz von Alkali augenblicklich verschwindet. Auch die Anthranilsäure ist anzuführen, da die Salze von der violetten Fluoreszenz der Säure nichts mehr erkennen lassen.

Die Gruppe COONa ist also ein schlechteres Fluorogen als die Gruppe COOH; mit anderen Worten: Durch die Ionisation vermindern sich die fluorogenen Eigenschaften des Carboxyls. Dieses Ergebnis ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der Theorie. Bei der Ionisation wird im Anion eine Valenz frei, welche eine Verschiebung in der Verteilung der anderen Valenzen verursacht.



Undissoziiertes Molekül



Anion.

Infolge der Lostrennung des Wasserstoffions wird im Hydroxylsauerstoff des Anions eine Valenz in Freiheit gesetzt; bindet diese einen Teil der Partialvalenz des Carboxylkohlenstoffs, so bleibt für die Verkettung dieses Atoms mit dem Hydrochinonrest ein kleinerer Betrag an Valenz übrig als im Falle der undissoziierten Carbonsäure. Bei den Zimtsäuren ist der Einfluß der Ionisation auf die Verteilung der Valenzen auf eine ganz ähnliche Weise zu deuten.

Diese Auffassung von der Mitwirkung der freien Valenz eines Ions ist keineswegs willkürlich. Sie ergibt sich unabhängig von allen Fluoreszenzerscheinungen allein schon als Konsequenz, wenn man die Iontheorie auf die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz anwendet. Sie ergibt sich aber auch aus ganz anderen experimentellen Tatsachen, nämlich aus dem von Fichter erbrachten Nachweis, daß α,β -ungesättigte Säuren schwächer sind als β,γ -ungesättigte. Fichter selbst

hat schon auf die Verteilung der Partialvalenzen in diesen Säuren hingewiesen¹⁾.

Außer auf die Fluorescenz übt die Salzbildung auch auf die Körperfarbe einen Einfluß aus. Die Lösungen der Salze der 2,5-Dimethoxy- und der *o*-Aminozimtsäure sind farblos, während die der freien Säure farbig sind. Das Gleiche zeigt sich auch bei den Salzen der gelben 2,5-Dimethoxybenzalmalonsäure und ist für viele andere Carbonsäuren längst bekannt. Es scheint, daß ganz allgemein die Carboxylgruppe und die sie enthaltenden Chromophore infolge von Ionisation eine erhebliche Einbuße ihrer chromophoren Wirksamkeit erleiden. Die Untersuchungen nach dieser Richtung hin schaffen ein Bindeglied zwischen der Ionentheorie und der Lehre von den Partialvalenzen und werden deshalb an umfangreichem Material fortgesetzt.

319. Hugo Kauffmann und Karl Burr: Derivate des Hydrochinon-dimethyläthers.

(Eingegangen am 1. Mai 1907.)

Die Wirksamkeit des Methoxyls als Auxochrom wurde von H. Kauffmann schon bei mehreren Gelegenheiten betont. Die in nachstehendem beschriebenen Stoffe, bei welchen zwei Methoxyle in Parastellung zu einander sich befinden, zeigen diese Wirkung in charakteristischer Weise.

	Farbe des methoxylfreien Chromogens	Farbe des methoxylhaltigen Körpers
Zimtsäure	farblos (fest)	schwach gelblichgrün (fest)
Zimtsäureäthylester	farblos (flüssig)	schwach gelblichgrün (flüssig)
Benzalmalonsäure	farblos (fest)	gelb (fest)
Cyanstilben	farblos (fest)	gelb (fest)
Benzalanilin	schwach grünlich gelb (fest)	intensiv gelb (flüssig)
Benzalindandion	hellgelb (fest)	orangerot (fest)

Doch wurden diese Körper nicht allein zur Prüfung in obiger Hinsicht hergestellt, sondern auch zusammen mit anderen zur Untersuchung ihres Fluorescenzvermögens. Die hierbei zu Tage tretenden Gesetzmäßigkeiten sind in der vorangehenden Arbeit beschrieben.

¹⁾ Ann. d. Chem. **334**, 201 [1904].