

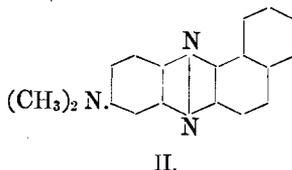
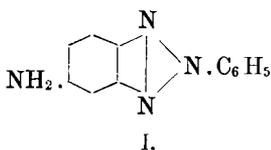
423. H. Ley und K. von Engelhardt: Über die Änderung der Fluoreszenzfarbe mit dem Lösungsmittel.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 18. Juni 1908.)

Es ist bekanntlich wiederholt beobachtet worden, daß fluoreszenzfähige Stoffe je nach der Natur des Lösungsmittels ihre Fluoreszenzfarbe ändern. Diese Tatsache wurde bei verschiedenen Aminoverbindungen aufgefunden, wo mit dem Wechsel der Fluoreszenzfarbe durch das Medium zugleich eine Änderung der Lichtabsorption der Lösung verbunden ist. Nach Kehrmanns¹⁾ und Kauffmanns²⁾ Versuchen scheint eine gewisse Abhängigkeit der Fluoreszenzfarbe von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels zu bestehen, ohne daß die Regelmäßigkeiten strenge Giltigkeit besitzen. Bei den Beziehungen zwischen Fluoreszenz und selektiver Absorption, auf die neuerdings besonders Stark³⁾ hingewiesen hat, lag es nahe, die Änderung des Absorptionsspektrums eines Stoffes, dessen Fluoreszenzfarbe unter den angegebenen Bedingungen variabel ist, mit dem Lösungsmittel zu untersuchen und die Absorptionskurve auch in das Ultraviolett hinein zu verfolgen.

Als Beispiele wählten wir zwei schon wiederholt untersuchte Stoffe, nämlich 1. das von Kehrman⁴⁾ untersuchte Amino-phenylphentriazol und 2. das von O. N. Witt⁵⁾ dargestellte und von Kauffmann⁶⁾ auf Fluoreszenz näher untersuchte Dimethylnaphtheurhodin.



In den folgenden Tabellen sind die Grenzen der Absorption in reziproken Wellenlängen, die zugehörigen Schichtdicken in mm angegeben. Die Versuche wurden wie früher⁷⁾ ausgeführt.

¹⁾ Diese Berichte **25**, 900 [1892].

²⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **50**, 351 [1905].

³⁾ Physikal. Ztschr. **8**, 81 [1907].

⁴⁾ Diese Berichte **25**, 900 [1892]. ⁵⁾ Diese Berichte **21**, 721, [1888].

⁶⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **50**, 351 [1905].

⁷⁾ H. Ley, diese Berichte **41**, 1637 [1908].

I. Amino-phenyl-aziminobenzol.

a) Methylalkohol. 0.001-n.

d	80	50	30	17	10	6
$\frac{1}{\lambda}$	2360	2370	2390	2410	2471	2480

0.0001-n.

d						
50	2510	—	—	—	—	—
40	2510	—	—	—	—	—
35	2591	—	—	3648	3667	—
30	2603	—	—	3648	3685	—
25	2666	3037	3125	3590	3685	—
20	—	—	—	—	3846	—
17	—	—	—	—	3871	—
12	—	—	—	—	4010	—

Äthylalkohol gab fast identische Werte: die anfängliche Absorption erscheint etwas nach rot verschoben.

b) Äther. 0.001-n.

d	60	40	30	17	15	5
$\frac{1}{\lambda}$	2420	2430	2430	2460	2480	2520

0.0001-n.

d						
40	2572	—	—	—	—	—
35	2591	3077	3100	—	—	—
30	2620	3077	3125	3631	3650	—
25	2666	2907	3142	3608	3682	—
20	—	—	—	—	3701	—
15	—	—	—	—	3832	—

c) Chloroform. 0.001-n.

d	60	40	20	10	6
$\frac{1}{\lambda}$	2480	2496	2520	2572	2603

0.0001-n.

d					
50	2615	—	—	—	—
40	2630	—	—	3648	3667
35	2666	—	—	3631	3685
30	2687	—	—	3559	3701
25	2687	3037	3113	3518	3701
20	—	—	—	—	3846
17	—	—	—	—	3871
15	—	—	—	—	3900

II. Dimethyl-naphtheurhodin.

a) Äthylalkohol. Absorption im Sichtbaren.

0.001-n.						
d	60	50	30	20	10	5
$\frac{1}{\lambda}$	1813	1823	1844	1855	1888	1927
0.0001-n.						
d	40				20	
$\frac{1}{\lambda}$	1933	1946—2299			2000—2237	

Die im Violetten liegenden Enden der Bänder sind sehr unscharf und daher schwer genau festzustellen.

0.001-n.					
d	10	8	6	5	
$\frac{1}{\lambda}$	2772—2803	2455—2836	2412—2922	2376—2934	
0.0001-n.					
d	40	2352	2951	—	—
	35	2300	2951	—	—
	30	2282	2967	—	—
	25	—	2967	—	—
	15	—	3000	—	—
	12	—	3037	4146	4268
	10	—	3053	4087	4286

b) Chloroform. Absorption im Sichtbaren.

0.001-n.			0.0001-n.		
d	$\frac{1}{\lambda}$		d	$\frac{1}{\lambda}$	
60	1864		50	1933	—
50	1864		40	1949	—
30	1881		30	1959	2359
20	1888		20	1981	2265 (?)
10	1914				
5	1936				
0.001-n.					
d	10	8	6	5	
$\frac{1}{\lambda}$	2793—2803	2452—2803	2412—2922	2376—2934	
0.0001-n.					
d	40	2352	2951	—	—
	30	2282	2967	—	—
	25	2267	2970	—	—
	20	—	2970	—	—
	15	—	2972	—	—
	12	—	3000	3799	4067

c) Ather. Absorption im Sichtbaren.

0.001-n.		0.0001-n.			
d	$\frac{1}{\lambda}$	d	$\frac{1}{\lambda}$		
60	1920	50	1996	—	
40	1933	40	2006	—	
30	1940	30	2018	—	
20	1952	20	2058	2336 (?)	
10	1969				
5	1993				
		0.001-n.			
d	8	6	5		
$\frac{1}{\lambda}$	2620—2823	2471—2967	2455—3000		
		0.0001-n.			
d	40	35	30	25	20
$\frac{1}{\lambda}$	2376—3037	2352—3037	2330—3053	2270—3053	3069

d) Essigester. Absorption im Sichtbaren.

0.001-n.		0.0001-n.			
d	$\frac{1}{\lambda}$	d	$\frac{1}{\lambda}$		
60	1877	50	1972	—	
50	1885	40	1984	—	
40	1898	30	1990	2356 (?)	
30	1914	20	2058	2279 (?)	
10	1943				
5	1972				
		0.001-n.			
d	10	8	6	5	
$\frac{1}{\lambda}$	2620—2803	2603—2803	2455—2934	2412—2951	
		0.0001-n.			
d	40	35	30	25	15
$\frac{1}{\lambda}$	2376—2967	2352—2980	2310—3000	2275—3037	3037

I. Die erste Base zeigt bemerkenswerterweise ein Absorptionsspektrum, das von dem der meisten fluoreszierenden Stoffe wesentlich abweicht. Sämtl. bekannten fluoreszierenden Verbindungen sind durch scharfe und tiefe Absorptionsbanden ausgezeichnet wie die Fluoresceine und Substitutionsprodukte, ferner Rhodamine, Pyronine, sowie verschiedene Farbstoffe der Oxazinreihe. Äußerst tiefe Absorptionsbanden weisen ferner die Fluorindine auf, sowie die kürzlich be-

schriebenen Pikryläther der Oxyamide und Biguanide¹⁾. Das blau fluoreszierende Anthracen zeigt ein intensives Absorptionsband an der Grenze des Sichtbaren. Die nach Stark im Ultraviolett fluoreszierenden Stoffe Benzol und Naphthalin zeigen nach Hartley scharfe Absorptionsbänder im Ultraviolett. Diesen gegenüber besitzt das von uns untersuchte Triazolderivat in dickeren Schichten nur kontinuierliche Absorption in Blau resp. Violett, an die sich in dünneren Schichten resp. in verdünnter Lösung zwei äußerst flache Bänder anschließen, die in ätherischer Lösung relativ am deutlichsten hervortreten (s. Fig. 1)²⁾. In der Reihe der stark durchlässigen Lösungsmittel: Methylalkohol (Äthylalkohol), Äther, Chloroform, ist die Grenze der Absorption nach dem Ultraviolett verschoben; bemerkenswert ist, daß eine wesentliche Verschiebung der Lage der Banden nicht eingetreten ist. Folgende Tabelle gibt die Änderung der Fluoreszenzfarbe mit Verschiebung der Absorptionsgrenze wieder.

Lösungsmittel	Lösungsfarbe $1/10000-n$.	Absorption ($\mu\mu$) $1/1000-n$. 10 mm	Fluoreszenzfarbe
Alkohol	gelblich	407	blaugrün
Äther	farblos	403	blau
Chloroform	farblos	389	blauviolett

Die Lösungen in Schwefelkohlenstoff ordnen sich in obiges Schema nicht ein. Wie schon Kehrman fand, zeigen diese Lösungen keine Fluoreszenz. Bei einer 0.001-n. Lösung fanden wir folgende Absorptionsgrenzen:

d	60	40	30	17	10	5
$\frac{1}{\lambda}$	2471	2475	2475	2496	2520	2540,

während reiner, mit Quecksilber geschüttelter und frisch destillierter Schwefelkohlenstoff folgende Absorption im Ultraviolett zeigte:

d	80	60	40	30	20	15	10	5
$\frac{1}{\lambda}$	2580	2591	2603	2620	2630	2630	2660	2687.

Entsprechend den Absorptionsverhältnissen hätte man bei der Schwefelkohlenstofflösung eine Fluoreszenz wie in ätherischer Lösung erwarten sollen; ihr Ausbleiben erklärt sich vielleicht durch einen spezifischen Einfluß des Lösungsmittels, etwa durch eine Addition im Sinne der Gleichung:



Die Lösung in Schwefelkohlenstoff zeigt ferner noch einen charakteristischen Unterschied von den übrigen untersuchten Lösungen:

¹⁾ Diese Berichte 41, 1637 [1908].

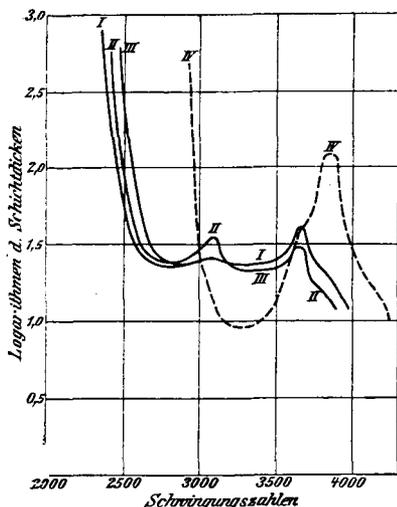
²⁾ Es ist möglich, daß die Bänder noch etwas flacher sind, als angegeben.

während nämlich letztere, besonders die chloroformische Lösung, schon nach kurzer Zeit (ca. 1 Stunde) am Licht unter Abscheidung eines dunkelfarbigem, nicht näher untersuchten Produktes zersetzt wurden, ist die nicht fluoreszierende Lösung in Schwefelkohlenstoff, aus der das Azol übrigens unverändert zu gewinnen ist, längere Zeit ohne sichtbare Zersetzung haltbar; ob in den anderen Fällen die Fluorescenz die Zersetzung katalytisch beschleunigt, soll noch näher untersucht werden.

Bei Gegenwart von Säuren wird die Fluorescenz geschwächt, was auch bei anderen Aminen beobachtet wurde; jedoch bedarf es eines beträchtlichen Überschusses von Salzsäure, um die Fluorescenz völlig zum Verschwinden zu bringen, worüber folgende kleine Tabelle unterrichtet [die Versuche sind in alkoholischer Lösung mit Hilfe des früher (diese Berichte 40, 4473 [1907]) beschriebenen Apparates angestellt]:

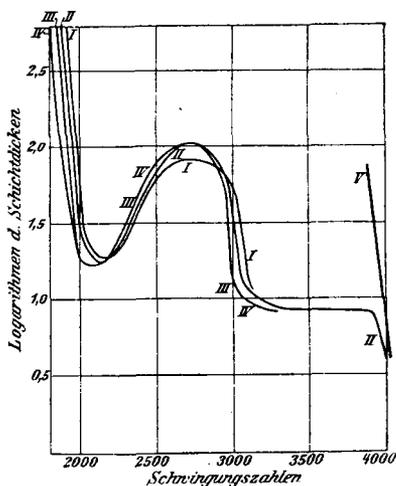
	Fluorescenz
0.0001-n. Azol	grünblau, äußerst stark
0.0001 » » + 0.0001-n. HCl	» wenig geschwächt
0.0001 » » + 0.01-n. HCl	» merklich geschwächt
0.0001 » » + 0.5-n. HCl	bläulich, sehr schwach

Fig. 1.



Amino-phenyl-aziminobenzol:
 I. in $\text{CH}_3.\text{OH}(\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH})$.
 II. in $\text{C}_2\text{H}_5.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$. III. in CHCl_3 .
 IV. in $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH} + \text{HCl}$.

Fig. 2.



Dimethyl-naphteurhodin:

I. in $\text{C}_2\text{H}_5.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$.
 II. in $\text{CH}_3.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$.
 III. in CHCl_3 . IV. in $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$.
 V. $\text{CH}_3.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ (rein).

In saurer Lösung ändert sich gleichzeitig der Charakter der Absorptionskurve. Kurve 4, Fig. 1, giebt die Schwingungskurve einer 0.0001-*n.* Lösung des Azols in Äthylalkohol bei Gegenwart von 0.01-*n.* HCl wieder. Die Absorption wird weiter ins Ultraviolett verschoben, gleichzeitig tritt ausgesprochen selektive Absorption mit einem einzigen tiefen Bande bei ca. 310 $\mu\mu$ auf; dieses Band dürfte vielleicht der

Kombination: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \cdot \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} N.C_6H_5$ angehören. Daß Salzbildung wesentliche Veränderung der Schwingungskurven bewirkt, haben besonders Baly und Collie am Anilin und seinen Substitutionsprodukten gezeigt¹⁾. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Lösung des Chlorhydrats des Azols ultraviolette Fluoreszenz besitzt.

II. Die Eurhodinbase, die in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester untersucht wurde, unterscheidet sich von der vorigen durch ein sehr intensives in Grün bis Violett liegendes Band; an dieses scheint sich im ultravioletten ein zweites, sehr flaches Band anzuschließen, dessen genaue Angabe jedoch wegen der benutzten Methode auf Schwierigkeiten stößt. Wir haben deshalb die Kurven nur bis zu den Wellenlängen ca. 260 angegeben. Der Verlauf der Absorptionskurven (s. Fig. 2) ist dem der vorhin untersuchten Azolbase ähnlich; eine wesentliche Verschiebung zeigt sich hinsichtlich der anfänglichen, im Sichtbaren liegenden Absorption.

Die Reihenfolge der Lösungsmittel hinsichtlich Absorption und Fluoreszenz ist hier eine etwas andere, als bei der Azolbase, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Lösungsmittel	Lösungsfarbe 0.001- <i>n.</i>	Absorption ($\mu\mu$) 0.001- <i>n.</i> 10 mm	Fluoreszenzfarbe
Äthylalkohol . . .	orange	536.0	gelb
Chloroform . . .	rotgelb	522.6	gelbgrün
Essigester . . .	rötlich gelb	514.8	gelbgrün
Äther	gelb	508	grün

die im wesentlichen mit der von Kauffmann gegebenen übereinstimmt. Das Fluoreszenzspektrum der Eurhodinbase besteht aus einem breiten Band, das sich von gelb resp. gelbgrün bis ins orange (ca. 670 $\mu\mu$) erstreckt. Bemerkenswert ist, daß die gelbgrüne Fluoreszenzfarbe in Essigester selbst in sehr verdünnten Lösungen einen mehr gelblichen Ton hat, als in chloroformischer Lösung, während

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1905, 1332.

man nach der Lage der Absorption das Gegenteil erwarten sollte. Hier wird erst eine genaue Ausmessung des Fluoreszenzspektrums, sowie die Ermittlung der Helligkeitsverteilung im Spektrum Aufklärung bringen können.

424. C. Harries und Riko Majima: Zur Konstitution des Terpinens.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. Juni 1908; mitgeteilt in der Sitzung am 29. Juni von Hrn. F. W. Semmler.)

Das Terpinen ist einer der wichtigsten und interessantesten Vertreter der Terpenkohlenwasserstoffe, obwohl es selten in natürlichen Produkten aufgefunden wurde. Eine große Anzahl natürlich vorkommender Körper, wie Pinen, Limonen u. a. m., gehen nämlich leicht unter der Einwirkung von Schwefelsäure oder ähnlicher Agenzien in Terpinen über und somit stellt das letztere eine der beständigsten Formen der dihydrierten Cymole dar. Daß die Konstitution des Terpinens exakt noch nicht festgelegt wurde, hat seinen Grund besonders darin, daß man es in reinem Zustande bisher nicht isolieren und deshalb direkt nicht einwandfrei abbauen konnte. Hingegen kennt man ein wohlcharakterisiertes Derivat, mit dessen Hilfe man scharf die Anwesenheit des Terpinens in Kohlenwasserstoffgemischen nachweisen kann, das gut krystallisierte Terpinennitrosit vom Schmp. 155—156°. Aus der Bildung dieses Produkts schließt man bisher allein auf die Gegenwart des Terpinens. Vor einer Reihe von Jahren hat Harries¹⁾ für den dem Terpinennitrosit zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff die Formel eines $\Delta^{1,4}$ -Menthadiens aufgestellt. Die Veranlassung hierzu gab die Beobachtung von Wallach und Lauffer²⁾, daß bei der Reduktion des Terpinennitrosits mit Natrium und Alkohol ein ungesättigtes Keton $C_{10}H_{16}O$ entstünde, welches von allen bis dahin bekannten Ketonen dieser Formel verschieden sei. Später machte aber Amenomija³⁾ im hiesigen Laboratorium die wichtige Entdeckung, daß bei der Reduktion des Terpinennitrosits mit Zinkstaub in kleiner, bei derjenigen des Terpinennitronitrosits in größerer Menge Carvenonoxim bzw. Carvenon gebildet wird. Wallach⁴⁾ hat daraufhin seine frühere Angabe berichtigt und ange-

1) Diese Berichte **35**, 1169 [1902]. 2) Ann. d. Chem. **313**, 361 [1900].

3) Diese Berichte **38**, 2730 [1905].

4) Ann. d. Chem. **350**, 176 [1906]; **356**, 220 [1907].