

499. H. Ley und K. von Engelhardt: Ultraviolette Fluoreszenz bei cyclischen Verbindungen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 13. August 1908.)

Nachdem Stark¹⁾ neuerdings auf den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und selektiver Absorption bei organischen Verbindungen hingewiesen und den Nachweis einer ultravioletten Fluoreszenz beim Benzol und einer Anzahl seiner Derivate erbracht hatte, schien es von Interesse, die Verbreitung ultravioletter Fluoreszenz und ihren Zusammenhang mit Absorption und Konstitution weiter zu verfolgen.

Nach Starks, sowie Starks und R. Meyers¹⁾ experimentellen Ergebnissen wird auch an allen bisher aufgestellten Fluoreszenztheorien eine wesentliche Korrektur notwendig, jedoch sind die Ergebnisse unserer Untersuchungen, die im Einverständnis mit Hrn. Prof. Stark unternommen wurden, noch nicht vollzählig genug, um dieser Frage mit gebührender Gründlichkeit näherzutreten; wir beabsichtigen vorläufig nur, die Fachgenossen mit den bisherigen Resultaten unserer Untersuchung bekannt zu machen.

Die Beobachtungen erstrecken sich in erster Linie auf eine Anzahl Mono- und Bisubstitutionsprodukte des Benzols. Die Methode war im wesentlichen die von Stark angegebene. Als Spektralapparat diente der große Steinheilsche Quarzspektrograph, der durch besondere Lichtstärke ausgezeichnet ist (Quarzlinsen von 40 mm Öffnung und 40 cm Brennweite). Die auf ultraviolette Fluoreszenz zu untersuchende Lösung befand sich in einem ca. 10 cm langen Quarzreagensglase von ca. 1 cm Durchmesser, welches zwecks Ablendung störender Reflexe von einem innerlich geschwärzten Metalltubus umgeben war. Der Tubus hatte einen 2 mm breiten Spalt, der dem Spalt des Kollimatorrohres gegenübergestellt wurde. Zur Fluoreszenzerregung benutzten wir eine von der Firma Heraeus, Hanau, gelieferte Quecksilberdampf Lampe aus Quarz (Stativlampe), eingerichtet für eine Maximalbelastung von 110 Volt. Die Lampe befand sich senkrecht über der Lösung, die durch eine auf dem Tubus liegende planparallele Quarzplatte vor etwaigem Einfluß des von der Lampe entwickelten Ozons und vor etwaiger Entzündung geschützt wurde. Das Spektrum des Fluoreszenzlichtes wurde anfangs auf Colorplatten der Firma Westendorp und Wehner, nachher auf die viel empfindlicheren Mo-

¹⁾ J. Stark, Physik. Ztschr. 8, 81 ff. [1907]; J. Stark und R. Meyer, Phys. Ztschr. 8, 250 ff. [1907].

mentplatten derselben Firma photographiert. Die Lösung wurde so weit in das Quarzgefäß eingefüllt, daß die Oberfläche mit darunter liegenden Schichten vor den Spalt kam, um Absorption des Fluoreszenzlichtes durch die Lösung möglichst zu vermeiden. Nach einer Belichtungszeit von 15—30 Minuten erschienen auf der Platte zwischen den einzelnen Quecksilberlinien die Fluoreszenzbanden; zur genauen Feststellung ihrer Lage wurde außer dem Fluoreszenzspektrum das des Eisenbogenlichtes photographiert. Bei längerer Belichtungszeit war die Wirkung der verschiedenartigsten Reflexe schon so groß, daß eindeutige Resultate mit Sicherheit nicht mehr erzielt werden konnten; jedoch war die Methode bei Beobachtung sichtbarer Fluoreszenz empfindlicher als die subjektiver Beobachtungsweise am früher beschriebenen Apparat¹⁾.

Untersucht wurden vorläufig nur äthylalkoholische Lösungen in 0.005-normaler Konzentration, welche einerseits den von Stark benutzten, 0.02 g pro 50 ccm enthaltenden Lösungen nahe kam, andererseits aber direkt miteinander vergleichbare Resultate ergab.

Das Verzeichnis der untersuchten Stoffe, sowie die erhaltenen Resultate, verglichen mit den teilweise bekannten, teilweise für den vorliegenden Zweck neu gemessenen Absorptionserscheinungen befindet sich in der Tabelle auf S. 2990—2991.

Die Mehrzahl der Präparate wurde von Kahlbaum bezogen und nochmals durch Umkrystallisieren resp. Fraktionieren bis zum konstanten Schmelz- resp. Siedepunkt gereinigt. Die Chlorhydrate der untersuchten Basen wurden durch Hinzufügen der berechneten Menge einer titrierten alkoholischen Salzsäure zur Lösung der Base bereitet. Die Oxy- und Methoxybenzoesäuren waren von Ley und Erlers²⁾ für Leitfähigkeitsbestimmungen sehr sorgfältig gereinigt worden und wurden direkt zur Untersuchung verwandt. Der Kollidin- und Dihydrokollidin-dicarbonsäureester waren im hiesigen Institut hergestellt und vollkommen rein.

In Kolumne II sind die untersuchten Substanzen, mit laufender Nummer versehen, aufgezählt. Kolumne III gibt den Gewährmann für die Absorptionsdaten in den Kolumnen IV—VI, wo erstens die Lage der Bänder in $\frac{1}{\lambda}$, bei der größten Schichtdicke, in welcher sie bemerkbar werden, angegeben ist. Kolumne V gibt diese Schichtdicke in mm, bezogen auf 0.001 ccm Lösung, unter Annahme der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Sind 2 Zahlen angegeben, so bezieht sich die erste auf das erste, die zweite auf das letzte Band. In Kolumne VI sind Anzahl und Charakter der Absorptionsbänder, in Kolumne VII die gemessenen Fluoreszenzbänder angegeben.

¹⁾ H. Ley und H. Gorke, diese Berichte 40, 4473 [1907].

²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 13, 797.

Tabelle.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Laufende Nr.	Untersuchte Substanz	Absorption untersucht von:	Lage der Absorptionsbänder in $\frac{1}{\lambda}$	Gemessen beim Auftreten in einer 0.001-n. Lsg. b. Schichtdicke in mm	Anzahl und Charakter der Absorptionsbänder	Lage der Fluoreszenzbänder $\frac{1}{\lambda}$	Geschätzte Intensität (1-25)
1	Benzol	Hartley ¹⁾ , Baly ²⁾	3680—4250	3000 u. 800	7 schmale Bänder	3225—3736 (4 Bd.)	10
2	Toluol	Baly ²⁾	3680—4240	450	2 schmale Bänder und 1 breites Band	3142—3714	17
3	Propylbenzol	Baly ²⁾	3680—4240	450	2 schmale Bänder und 1 breites Band	3078—3701	17
4	Anilin	Baly ²⁾	3200—3860	60	1 breites Band	2470—3160	20
5	Anilin-chlorhydrat	Baly ²⁾	3760—4250	30	3 schmale u. 1 breites Band	2572—3160	13
7	Naphthalin	Hartley ¹⁾	3194—4260	150 u. 20	3 schmale u. 1 breites Band	2655—3190 (9 Bd.)	16
8	β -Naphthylamin	Ley und v. Engelhardt ³⁾	2820—3850	35 u. 8	2 breite Bänder	2100—2666	25
8	β -Naphthylamin-chlorhydrat	Ley und v. Engelhardt ³⁾	2935—4150	60 u. 8	2 breite Bänder	2150—2655	15
9	Dimethylamin	Baly ²⁾	3150—3640	15	1 breites Band	2455—3078	10
10	Phenol	Baly ⁴⁾ , Hartley ¹⁾	3480—4180	200	1 breites u. tiefes Band	2772—3495	17
11	Anisol	Baly ⁴⁾	3580—3830	200	2 breite u. tiefe Bänder	2907—3559	20
12	Benzoesäure	Hartley und Hedley ⁵⁾	3540—3750	40	1 breites Band	2542—3192	3
13	<i>o</i> -Oxybenzoesäure	Hartley ¹⁾	3008—4130	150 u. 2.5	2 Bänder	1800—2560	10
14	<i>m</i> -Oxybenzoesäure	Hartley ¹⁾	3080—4311	50 u. 2.5	2 Bänder	2430—3053	8
15	<i>p</i> -Oxybenzoesäure	Hartley ¹⁾	3529—4415	10	1 Band	2450—3100	2
16	<i>o</i> -Methoxybenzoesäure	Ley und v. Engelhardt ⁵⁾	3163—3799	40	1 Band	2620—3069	10

17	<i>p</i> -Methoxybenzoesäure	Ley und v. Engelhardt ³⁾ Baly ²⁾	3714—4237	2.5	1 flaches Band	?	1?
18	Chlorbenzol		3680—4270	800	1 schmales u. 1 breites Band	2900—3650	7
19	Brombenzol	Ley und v. Engelhardt ³⁾	3735—4172	8 u. 6	Andeutung e. Bandes	2650—3450	5
20	Jodbenzol	Ley und v. Engelhardt ³⁾	3701—4146	3	Kontinuierliche Abs. mit Knick	—	—
21	<i>o</i> -Chlorphenol	Ley und v. Engelhardt ³⁾ Baly ²⁾	3404—4146	170	1 breites Band	3053—3395	6
22	Benzonitril		3580—4080	150	1 schmales u. 1 breites Band	2922—3559	20
23	Benzamid	Hartley und Hedley ⁵⁾	3518—3612	40	1 breites Band	—	—
24	Nitrobenzol	Baly ²⁾	—	—	Kontinuierliche Abs. (1 Knick)	—	—
25	<i>o</i> -Nitrophenol	Baly ²⁾	2150—4100	16 u. 6	2 nicht sehr tiefe Bänder	—	—
26	<i>p</i> -Nitrophenol	Baly ²⁾	2750—3900	20	1 breites Band	—	—
27	<i>o</i> -Nitranilin	Baly ²⁾	3220—3600	30	1 breites Band	—	—
28	Pyridin	Hartley ¹⁾	3707—4426	50	1 breites Band	—	—
29	Kollidin-dicarbon-säureester	Ley und v. Engelhardt ³⁾	3579—4195	6	1 sehr flaches Band	?	1?
30	Dihydrokollidin-dicarbon-säureester	Baly ²⁾ , Ley und v. Engelhardt ³⁾	2475—3640	100	1 breites, sehr tiefes Band	2250—2450	3

¹⁾ Hartley, Kayser's Handbuch der Spektroskopie 3, 175 ff.

²⁾ Baly und Collie, Journ. Chem. Soc. 1905, I., 2, 1332—1346.

³⁾ Die Absorptionen sind von uns für vorliegenden Zweck gemessen worden. Die Kurven sollen in einer späteren Abhandlung gegeben werden.

⁴⁾ Baly u. Ewbank, Journ. Chem. Soc. 1905, I., 2, 1347—1355. ⁵⁾ Hartley u. Hedley, Journ. Chem. Soc. 1907, I., 1, 322.

⁶⁾ Baly, Edwards u. Steward, Journ. Chem. Soc. 1906, I., 1, 515—519. ⁷⁾ Baker u. Baly, Journ. Chem. Soc. 1907, I., 2, 1131.

Am genauesten sind die Zahlen bei den stark fluoreszierenden Stoffen an der Grenze ihrer Fluorescenz nach den kürzeren Wellen hin; auf der Seite zum Sichtbaren hin war stets ein allmähliches Abnehmen der Intensität zu erkennen, so daß ein genaues Ablesen sehr schwierig wurde. Auch nahm bei längerer Belichtung die Schwärzung in dieser Richtung auf der Platte stets zu, während sie in anderer Richtung ungefähr konstant blieb. Die Zahlen beziehen sich auf eine Belichtungszeit von 30 Minuten bei Colorplatten und 15 Minuten bei Momentplatten, was ungefähr identische Werte für ein und dieselbe Substanz ergab. Nur bei Stoffen, die eine schwache oder gar keine Fluorescenz zeigten, wurde 30 Minuten auf Momentplatten exponiert. In Kolumne VIII endlich ist die Intensität des Fluorescenzlichtes nach der Plattenschwärzung ungefähr geschätzt worden. Diese Daten der letzten Kolumne machen keineswegs Anspruch auf Genauigkeit und sollen nur einen angenäherten Anhaltspunkt geben. Es wurde die schwächste überhaupt beobachtete Fluorescenz, welche schon keine sicheren Angaben in Bezug auf ihre Lage erlaubte, mit 1 bezeichnet, für Benzol wurde die Intensität 10 angenommen. Die ungleiche Empfindlichkeit der Platten für verschiedene Wellenlängen wurde nicht berücksichtigt.

Starks¹⁾ Untersuchungen an den Kohlenwasserstoffen Benzol und Naphthalin wurden mit guter Übereinstimmung wiederholt. Nur Naphthalin zeigt bei unsern Versuchen eine größere Ausdehnung seines Fluorescenzspektrums zum Sichtbaren hin, was sich vermutlich auf größere Lichtstärke unseres Spektrographen, auf längere Belichtung der Platte oder auf stärkere Beleuchtung der Lösung zurückführen läßt.

Auch bei unseren Versuchen bestätigt sich der von Stark¹⁾ nachgewiesene Zusammenhang zwischen Fluorescenz und selektiver Absorption. Nur bei Substanzen mit schwacher Fluorescenz erstreckt sich ihr ultraviolettes Ende nicht ganz bis zur Absorptionsbande, wie z. B. bei *o*- und *p*-Oxybenzoesäure, *o*-Methoxybenzoesäure und Brombenzol; bei längerer Belichtung wäre es vielleicht möglich, eine weitere Ausdehnung nachzuweisen.

Als wichtigste Ergebnisse mögen folgende hervorgehoben werden:

1. Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenwasserstoffe Toluol und Propylbenzol zeigen eine bedeutend stärkere Fluorescenz, als das Benzol, auch sind die für das Benzol charakteristischen vier Einzelbänder verschwunden, wie überhaupt das Vorhandensein einer Reihe von einzelnen Bändern im

¹⁾ l. c.

Fluoreszenzspektrum gelöster Stoffe nach dem bisher bekannten Material sich auf die von Stark und Meyer¹⁾ untersuchten Kohlenwasserstoffe Benzol und seine unsubstituierten Kondensationsprodukte zu beschränken scheint.

2. Aminoverbindungen.

Anilin zeigt eine bedeutend stärkere Fluoreszenz als Benzol. Der Einfluß der auxochromen Aminogruppe scheint sich auch bei der Fluoreszenz zu äußern. Wie das Naphthalin stärker fluoresciert als Benzol, so zeigt sich auch beim β -Naphthylamin eine bedeutend stärkere Wirkung auf die Platte als beim Anilin, die auxochrome Wirksamkeit der Aminogruppe scheint sich nicht nur in der Verschiebung der Fluoreszenzbänder, sondern auch in der Intensitätszunahme des Fluoreszenzlichtes zu äußern. Die Chlorhydrate der beiden Basen zeigen die Fluoreszenz derselben in abgeschwächtem Maße; hier ist das Absorptionsband weiter vom Fluoreszenzband entfernt. Wie weit die Fluoreszenz dieser Chlorhydrate mit ihrer Hydrolyse in der Lösung zusammenhängt, soll noch eingehender untersucht werden. Dimethylanilin zeigt deutliche, aber wesentlich schwächere Fluoreszenz als Anilin. Nach Kauffmann²⁾ sollte das Gegenteil zu erwarten sein, da er der Dimethylaminogruppe eine größere auxochrome Wirksamkeit zuspricht, als der Aminogruppe.

3. Hydroxylverbindungen.

Wie die Amino-, so erweist sich auch die Hydroxyl- und Methoxylgruppe als »auxochrome« Gruppe. Phenol und Anisol zeigen ebenfalls außerordentlich starke Fluoreszenz. Die Benzoesäure dagegen zeigt nur schwache, erst bei langer Belichtung erkennbare Fluoreszenz. Bei den Oxybenzoesäuren ist entsprechend den Wirkungen der Carboxyl- und Hydroxylgruppen auf das Benzol die Fluoreszenz des Phenols abgeschwächt resp. die der Benzoesäure verstärkt worden. Am stärksten fluoresciert die *o*-Verbindung und zwar im sichtbaren Gebiet des Spektrums, was sich bei Anwendung einer Quarzlampe und eines Quarzgefäßes leicht mit bloßem Auge erkennen läßt³⁾. Man bemerkt dann einen deutlichen violetten Schimmer. Die Intensität der Fluoreszenz ist bei der *m*-Verbindung bedeutend schwächer, bei der *p*-Verbindung sehr schwach. Die Lage der Fluoreszenz verschiebt sich von der *o*- über die *m*- zur *p*-Verbindung ebenso wie die Absorptions-

¹⁾ l. c.

²⁾ H. Kauffmann: Die Auxochrome, Ahrens'sche Sammlung Bd. XIII, S. 5 [1907].

³⁾ Ebenda, S. 38.

bänder nach den kürzeren Wellen hin. Anders verhält es sich mit den von Stark und R. Meyer¹⁾ untersuchten Dioxybenzolen, wo sich Absorption und Fluoreszenz mit Entfernung der Substituenten von einander nach längeren Wellen hin verschieben. Obgleich Anisol stärker als Phenol fluoresciert, fluorescieren die Methoxybenzoesäuren schwächer als die Oxysäuren; bei der *p*-Verbindung läßt sich eine Fluoreszenz überhaupt nicht mit Sicherheit nachweisen, ihr Vorhandensein ist jedoch höchst wahrscheinlich.

4. Halogenverbindungen.

Die Halogene wirken in gleichem Sinne wie die Carboxylgruppe, und zwar um so stärker, je größer ihr Molekulargewicht ist. Hier ist auch in der Intensität der Absorptions- und Fluoreszenzbänder eine Parallelität zu bemerken. Chlorbenzol mit zwei ausgesprochenen Bändern hat recht starke Fluoreszenz, Brombenzol mit nur deutlicher Andeutung eines Bandes eine wesentlich schwächere und Jodbenzol mit fast kontinuierlicher Absorption gar keine Fluoreszenz. *o*-Chlorphenol zeigt eine deutliche Fluoreszenz von der ungefähren Intensität 6 unserer Skala, was dem entgegengesetzten Einfluß des Chlors und der Hydroxylgruppe entspricht. Erstere schwächt, letztere verstärkt die Fluoreszenz des Benzols.

5. Benzonitril und Benzamid.

Auffallenderweise zeigt Benzonitril sehr starke Fluoreszenz, während das um die Elemente des Wassers reichere Benzamid nicht fluoresciert; die Amidogruppe scheint somit nur dann als auxoflore Gruppe zu wirken, wenn sie in direkter Bindung mit dem Benzolkern steht.

6. Nitroverbindungen.

Daß die Nitrogruppe in der Regel auf die sichtbare Fluoreszenz hemmend wirkt, wurde schon von anderen Forschern²⁾ betont; wie unsere Versuche beweisen, zeigen die einfachen Nitroverbindungen, wie Nitrobenzol, auch im Ultraviolett keine Fluoreszenz, was zweifellos mit der kontinuierlichen Absorption zusammenhängt. Auch *o*- und *p*-Nitrophenol und *o*-Nitranilin zeigen keine Fluoreszenz, obgleich diese Verbindungen ausgesprochen selektiv absorbieren. *o*-Nitrophenol besitzt nach den Untersuchungen von Hantzsch³⁾ und

¹⁾ l. c.

²⁾ H. Kauffmann: Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Ahrens'sche Sammlung Bd. IX, S. 80 [1906].

³⁾ A. Hantzsch, diese Berichte 39, 1084—1105 [1906].

Baly¹⁾ chinoide Struktur, auch die Nitraniline sind nach den spektroskopischen Untersuchungen Balys chinoid konstituiert; da nun einfache Chinone niemals Fluorescenz aufweisen, so ist auch durch diesen Umstand das Fehlen der Fluorescenz erklärt²⁾.

Im Anschluß an die besprochenen Benzolderivate wurden auch einige heterocyclische Verbindungen untersucht. Bei der Ähnlichkeit des Benzols mit dem Pyridin in chemischer Beziehung schien auch bei letzterem Fluorescenz nicht ausgeschlossen. Tatsächlich fanden wir aber weder bei Pyridin noch bei Kollidin-dicarbonssäureester deutliche Fluorescenz. Pyridin zeigt nach Hartley ein breites Absorptionsband, und Baker und Baly folgern aus seiner Absorptionskurve, daß Pyridin infolge der Anwesenheit des ungesättigten Stickstoffatoms die für das Benzol typische Tautomerie (Oszillationen der Doppelbindungen, Baly und Collie³⁾, durch die die charakteristische selektive Absorption des Benzols und damit auch die Fluorescenz zustande kommt, nicht mehr oder nur in sehr gedämpftem Maße zeigt, womit das Fehlen deutlicher Fluorescenz vereinbar ist.

Trimethylpyridin-dicarbonssäureester gibt nach unseren Versuchen ein äußerst flaches Band; durch die Häufung der Methyl-, sowie der Carboxäthylgruppen scheint eine weitere Dämpfung der Schwingungen eingetreten zu sein. Der im festen Zustande sehr stark fluoreszierende Dihydrokollidin-dicarbonssäureester zeigt auch in alkoholischer Lösung deutliche violette Fluorescenz; gleichzeitig tritt ein äußerst intensives Band auf, eine schöne Bestätigung der Starkschen Anschauungen. Die Angaben von Baker und Baly betreffs der Lage des Absorptionsbandes fanden wir völlig bestätigt.

¹⁾ Baly, Edwards und Stewart: Journ. Chem. Soc. 1906, I, 1, S. 515—519.

²⁾ Damit soll natürlich nicht behauptet werden, daß die Nitrogruppe stets fluorescenzhemmend wirkt. Wie schon vor längerer Zeit gefunden wurde (siehe diese Berichte 41, 1637 [1908]), hat die Einführung des Pikrylrestes in gewisse Imidverbindungen manchmal starke Fluorescenz im Gefolge; vergl. auch Kauffmann, Physik. Zeitschr. 9, 311.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 1905, 1335.
