

stimmung der optischen Aktivität wurde deshalb die Substanz in 2 Mol. $\frac{2}{10}$ -Natronlauge gelöst:

0.1990 g Sbst.: in 9.6 ccm $\frac{2}{10}$ -NaOH; Gesamtgew. der Lösung 9.75 g, Proz.-Geh. 2.04; spez. Gew. 1.01; Drehung im 1-dcm-Rohr -4.8° , $\alpha_D^{20} = -233^\circ$.

Von den Reaktionen der Sulfoäure interessieren uns vor allem die mit Oxydationsmitteln, weil dieses einfache Derivat des Strychnins mit solchen in alkalischer oder neutraler Lösung in der Kälte behandelt werden kann.

687 Hugo Kauffmann: Über den Nitro-hydrochinon-dimethyläther und zur Theorie der Lösungen.

(Eingegangen am 26. November 1908.)

1. Vor einiger Zeit konnte ich zeigen, daß die gelbe Farbe des Nitro-hydrochinon-dimethyläthers von keiner Verunreinigung herrührt, sondern der Substanz zu eigen ist. Später veröffentlichte ich die Beobachtung, daß dieser Äther, obgleich konstitutiv unveränderlich, je nach der Natur der Lösungsmittel verschiedenfarbige Lösungen ergibt. Während bei dissoziierenden Medien, wie Wasser oder Alkohol, die gelbe Farbe hervortritt, verschwindet sie bei den anderen mehr oder weniger; so sind die Lösungen in Grenzkohlenwasserstoffen so gut wie farblos. Ich habe damals dem Gedanken Ausdruck verliehen, daß zum Verständnis dieser Verhältnisse, die übrigens keine besonderen Eigentümlichkeiten des Nitro-hydrochinon-dimethyläthers darstellen und sich bei vielen anderen Stoffen ebenso gut wiederfinden, es notwendig sei, auf die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz einzugehen¹⁾.

Inzwischen hat Hantzsch diese Dinge im Sinne seiner Umlageungstheorie behandelt. Anfänglich bestritt er die gelbe Farbe. Als er sie später zugestand, verteidigte er die Vorstellung, das gewöhnliche gelbe Präparat sei gar nicht der echte Nitro-hydrochinon-dimethyläther; der letztere sei farblos und finde sich in den schwach oder nicht dissoziierenden Lösungsmitteln. Er erkennt selbst, daß diese Vorstellung nicht ohne die Annahme von Residual-Affinitäten durchführbar²⁾ sei und gerät damit in eine ähnliche Bahn, wie ich sie eingeschlagen habe. Schon in meinem der Farbe gewidmeten Referate auf der Stuttgarter Naturforscherversammlung (1906) habe ich betont,

¹⁾ Diese Berichte 39, 4241 und 4242 [1906].

²⁾ Hantzsch und Staiger, diese Berichte 41, 1212 [1908].

daß an Auxochromen und Chromophoren Beträge von Valenz disponibel seien ¹⁾. Wie diese verfügbaren Valenzreste verwendet werden, ist von großem Einfluß auf die Farbe; das habe ich ebenfalls längst hervorgehoben. Ob nun Hantzsch seine Residual-Affinität mit den verfügbaren Valenzbeträgen identifizieren will, weiß ich nicht; es hat den Anschein, als ob er dem zustimmte, denn gemeinschaftlich mit Staiger spricht er aus, daß später ihre und die meinigen »Formeln einmahl zu einem Typus verschmolzen werden« könnten ²⁾.

2. Wie dem auch sein mag, die Auffassung von echten und unechten Nitro-hydrochinon-dimethyläthern vermag ich nicht zu teilen, und möchte mir die Begründung mit wenigen Worten gestatten. Hantzsch glaubt zwei Stützen für seine Auffassung zu besitzen:

Erstens: Wahre Nitrokörper seien farblos.

Zweitens: Die Molekularrefraktion des Nitro-hydrochinon-dimethyläthers ist in schwach dissoziierenden Medien kaum, aber in stärker dissoziierenden stets erheblich größer als die berechnete.

Eine erneute Diskussion über die erste Stütze hier zu beginnen, ist zwecklos, um so mehr, als ja Hantzsch jetzt selbst schreibt, daß Nitrobenzol im äußersten Violett etwas absorbiert ³⁾; d. h. doch nichts anderes, als: es ist nicht farblos.

Die zweite Stütze ist nur eine scheinbare. Woraus folgt denn, daß die aus den Atomrefraktionen und dem Refraktionsäquivalent der Nitrogruppe berechnete Zahl die Molekularrefraktion gerade des echten Äthers darstellt? Der Nitro-hydrochinon-dimethyläther enthält Auxochrome, und Auxochrome steigern, wenn sie direkt am Benzolring sitzen, die Molekularrefraktion abnorm hoch ⁴⁾. Der echte Äther müßte, wenn es überhaupt mehrere Modifikationen gibt, sich durch eine solche abnorm hohe Refraktion auszeichnen. Er wäre gerade in denjenigen Medien nicht zu suchen, bei welchen eine Differenz des beobachteten Wertes gegen den berechneten kaum vorhanden ist. Die farblosen Lösungen enthielten nicht ihn, sondern die andere Modifikation. Wollte man die Annahme mehrerer Modifikationen gelten lassen, so käme man also zum Schlusse, daß nur die gelbe Modifikation den echten Nitro-hydrochinon-dimethyläther darstellen kann, daß also die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen, als wie Hantzsch sie ausspricht.

Die von mir vertretene, im Nachfolgenden begründete Auffassung geht von einem ganz anderen Standpunkte aus. Sie hält die Annahme

¹⁾ Siehe auch Ztschr. für Farbenindustrie 5, 417.

²⁾ Diese Berichte 41, 1212 [1908]. ³⁾ Diese Berichte 40, 1566 [1907].

⁴⁾ Die Auxochrome. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens.

zweier Modifikationen auf Grund des vorliegenden Materials für überflüssig, und damit fällt die Frage nach dem echten Äther von selbst weg. Es gibt bis jetzt nur eine einzige Modifikation des Nitro-hydrochinon-dimethyläthers, und diese ist, wenn isoliert, von gelber Farbe, wenn gelöst, von wechselnder Farbe. Der Farbwechsel tritt in der Regel ohne Änderung der Konstitution ein.

3. Die Heranziehung der Molekularrefraktion zur Aufklärung des Farbenwechsels ist nicht einwandfrei, denn abnorme Erhöhungen dieser optischen Größe sind auf Kosten beider Bestandteile einer Lösung zu setzen, insbesondere dann, wenn man additionelle Verbindungen zwischen Gelöstem und Lösendem annimmt.

Will man der Frage nach dem Ursprung des Farbwechsels auf zuverlässigerem Wege näherzutreten, so hat man zur Untersuchung solche Eigenschaften auszuwählen, von welchen man völlig sicher ist, daß sie ihren Sitz einzig und allein in dem einen Bestandteil, dem Gelöstem, haben. Neben der Farbe ist dies, aber in sehr viel charakteristischerer Weise, die Luminescenz, und diese eigenartige optische Erscheinung ist es, welche bei meinen Versuchen zu Rate gezogen wird.

Die ersten Grundlagen sind gegeben durch die vor vier Jahren gemeinsam mit Hrn. Dr. Beißwenger ausgeführten Versuche¹⁾. Wir haben damals festgestellt, daß der Wechsel in der Fluoreszenzfarbe, welchen die Lösungen zeigen, mit Tautomerie nichts zu tun hat, daß vielmehr Zustandsänderungen im Benzolring dafür verantwortlich zu machen sind. Die experimentellen Unterlagen für diese Erkenntnis waren:

- I. Der Fluoreszenzwechsel ist eine allgemeine Eigenschaft fluoreszierender Amine.
- II. Verhinderung etwa möglicher Tautomerie durch Einführung von Alkylen hebt die Fluoreszenz nicht auf.
- III. Das Molekulargewicht ist in assoziierenden Lösungsmitteln das einfache²⁾.

Der Geltungsbereich dieser drei Sätze ist durch neuere Untersuchungen noch beträchtlich erweitert worden, da nicht nur Amine, sondern auch von den konstitutiv unveränderlichen Derivaten des Hydrochinondimethyläthers, die ich in den letzten Jahren mit verschiedenen Mitarbeitern hergestellt habe, mehrere den Fluoreszenzwechsel zeigen.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2612 [1904].

²⁾ Es ist angesichts dieses schon vor Jahren veröffentlichten Satzes nicht verständlich, warum Hantzsch schreibt: »danach scheint H. Kauffmann anzunehmen, daß in solchen Lösungen ein polymerer Äther vorhanden ist.«

4. Die Fluoreszenz ist eine der empfindlichsten konstitutiven Eigenschaften. Schon geringe Eingriffe, die die Konstitution des Trägers der Fluoreszenz, nämlich den Benzolring noch nicht verändern, sind von großem Einfluß. So fluoresciert die *o*-Aminozimtsäure in festem Zustande ziemlich kräftig, während dies ihr Ester nur ganz schwach tut. Aminodiphenylchinoxalin fluoresciert im festen Zustand nur ganz wenig, sein Dimethylderivat jedoch sehr kräftig. Das 2-Nitro-*p*-phenetidin und das 8-Nitro- β -naphthylamin sind rot und ließen mich bis jetzt noch keine Fluoreszenz erkennen; ihre Acetylderivate fluorescieren, das des ersten schwach, das des letzteren kräftiger. Auch im Gebiet des Ultravioletten scheint eine große Empfindlichkeit zu herrschen; Ley und v. Engelhardt haben für alkoholische Lösungen nachgewiesen, daß Brombenzol schwächer als Chlorbenzol, und daß Jodbenzol nicht mehr fluoresciert¹⁾.

Angesichts dieser hohen Abhängigkeit von der Konstitution vermag man über die Lösungen fluorescierender Stoffe bestimmtere Aussagen zu machen. Die Fluoreszenz der Lösung rührt vom gelösten Stoff her, und zwar entweder von seinen eigenen Molekülen oder möglicherweise auch von den Molekülen eines oder mehrerer durch Anlagerung des Lösungsmittels entstehender Additionsprodukte. Wird die Fluoreszenz nur von den eigenen Molekülen bedingt, so ist unzweifelhaft, daß der Fluoreszenzwechsel in der Regel nicht von konstitutiven Änderungen verursacht sein kann, da er sich ja auch bei konstitutiv unveränderlichen Stoffen einstellt. Aber auch im anderen Fall, wenn ein Additionsprodukt schuld an der Erscheinung ist, läßt sich der Fluoreszenzwechsel im allgemeinen ebenso wenig auf eine veränderte Konstitution zurückführen. Die Fluoreszenz tritt in den mannigfaltigsten Lösungsmitteln auf; die Additionsprodukte enthalten in jedem einzelnen Falle immer wieder andere Bestandteile und sind daher von der verschiedenartigsten Zusammensetzung. Wäre die Bildung der Additionsprodukte von Änderungen der Konstitution begleitet, so müßte die Fluoreszenz, da sie konstitutiv sehr empfindlich ist, häufig verschwinden. Sie fehlt aber bei den Lösungen typischer Substanzen nur in seltenen Fällen, und so muß man schließen, daß die Additionsprodukte im allgemeinen ohne eine Änderung der Konstitution zustande kommen. Man kann diese Überlegungen, wenn man auf die Gleichgewichtsverhältnisse in der Lösung näher eingeht, noch etwas mehr aus einander ziehen; das Endergebnis bleibt aber immer dasselbe: Der Fluoreszenzwechsel vollzieht sich im allgemeinen ohne eine Änderung der Konstitution.

¹⁾ Diese Berichte 41, 2988 [1908].

5. Über die Häufigkeit der Fluorescenz bei Lösungen fluorescierender Stoffe bieten folgende Versuche einen Überblick. Damit eine Verschiebung der Fluorescenz ins Ultraviolett vermieden bleibt, wurden zur Untersuchung nur nicht farblose Stoffe herangezogen. Die verwendeten Lösungsmittel gehörten ihrer chemischen Zusammensetzung nach zu ganz verschiedenartigen Körperklassen; selbstverständlich blieben bei jeder Versuchsreihe solche Medien beiseite, die chemisch auf den gelösten Stoff einwirken können, so z. B. Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel für primäre Amine. Das Studium dieser letzteren Medien geschah zumeist mit einem fluorescierenden Derivat des Hydrochinondimethyläthers. Manche Medien verhindern die Fluorescenz, weil sie, wie man sich leicht überzeugt, die erregenden Strahlen vorweg absorbieren, z. B. häufig Nitrobenzol; sie sind dann ebenfalls zu verwerfen.

Die Beobachtung der von violett bis blau oder grün wechselnden Fluorescenzen geschah im Sonnenlicht mit Hilfe eines gewöhnlichen Reagenzrohres. Die von grün bis rot wechselnden Fluorescenzen wurden im Quecksilberlicht hinter einer Blauscheibe untersucht. Die Versuchstemperatur war gleich der Zimmertemperatur.

Die verwendeten Lösungsmittel, die jedesmal vorher auf Abwesenheit einer sichtbaren Eigenfluorescenz geprüft wurden, waren:

Grenzkohlenwasserstoffe, Amylen, Benzol und einige seiner Homologen.

Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylbromid, Äthylenbromid, Brombenzol, Benzylchlorid.

Methyl-, Äthyl- und Isobutylalkohol.

Äthyläther, Methylal, *o*-Ameisensäureester, Epichlorhydrin.

m-Kresol, Anisol.

Eisessig.

Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Benzoylchlorid.

Ester der Ameisen-, Essig-, Oxal- und Benzoesäure.

Aceton, Cyclohexanon, Acetophenon, Benzaldehyd.

Benzylcyanid.

Phenylsenfö, Thiocyan säuremethylester.

Nitromethan, Nitrobenzol.

Diäthylamin, Dimethylanilin.

Pyridin.

Thiophen.

Ein Stoff, der in allen diesen Flüssigkeiten fluoresciert, ist das orangefarbene 2,5-Dimethoxy-benzalindandion. Die Substanz fluoresciert auch in Dimethylsulfat. Die Farbe der Fluorescenz ist beim festen Körper ungefähr ziegelrot und schwankt bei den Lösungen zwischen grün und orange.

Dimethylamino-diphenylchinoxalin fluoresciert gleichfalls in allen brauchbaren Lösungsmitteln. In Nitrobenzol verhindert die Absorption der erregenden Strahlen durch das lösende Medium das Auftreten einer deutlich erkennbaren Fluorescenz. In Acetylchlorid löst sich die Substanz, die selbst von gelber Farbe ist, unter Rotfärbung infolge Bildung eines Salzes. Die Lösung in Benzoylchlorid ist gelb, färbt sich jedoch im Sonnenlicht schnell rot; hinter der Blauscheibe ist die Lösung weniger empfindlich und zeigt, so lange sie gelb ist, eine grüne Fluorescenz¹⁾.

Amino-diphenylchinoxalin verhält sich in den Medien, die nicht chemisch einwirken, seinem Dimethylderivat analog. Die Fluorescenzfarben liegen bei etwas kürzeren Wellen, so daß nicht nur in Nitrobenzol, sondern auch schon in dem ebenfalls stark ultraviolett absorbierenden Dimethylanilin eine sichere Fluorescenz nicht mehr nachweisbar ist. Sie wechseln von violett bis grün, beim Dimethylderivat von blau bis gelb. In *m*-Kresol ist bei beiden Chinoxalinen die Fluorescenz sehr schwach. In Eisessig fluorescieren sie hinter der Blauscheibe orange bis rot; offenbar ist die Fluorescenzfarbe infolge Salzbildung so stark vertieft; in der Tat zeigt sich, daß die gelbe bis grüne Fluorescenz der alkoholischen Lösungen auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure in eine rote umschlägt.

3-Amino-phthalimid und 3-Amino-phthalanil fluorescieren in allen brauchbaren Lösungsmitteln. Nitrobenzol und Dimethylanilin wirken wieder verhindernd. Der Wechsel zieht sich von violett bis blaugrün, wobei beim Anil die Nuance zumeist vertiefter ist. In *m*-Kresol und Diäthylamin ist die Fluorescenz sehr schwach, jedoch mit Hilfe der Blauscheibe zu erkennen.

o-Amino-zimtsäureäthylester fluoresciert in Nitrobenzol nicht merklich, in Dimethylanilin und Nitromethan unsicher. Auch in Schwefelkohlenstoff und Acetophenon ist die Fluorescenz gering.

2.5-Dimethoxy-zimtsäureäthylester fluoresciert nicht in Nitrobenzol und Dimethylanilin, ferner nicht in Benzoylchlorid und Schwefelkohlenstoff, sehr schwach in Nitromethan. Beide Derivate des Zimtsäureäthylesters wechseln die Fluorescenz im Bereiche von violett und grün; doch ist in der Regel bei der Aminoverbindung die Nuance eine beträchtlich vertieftere.

¹⁾ Viele halogenhaltige Lösungsmittel sind lichtempfindlich. Um dies nachzuweisen, kann man dieses Chinoxalinderivat als Indicator benutzen; schon in kurzer Zeit schlägt die Farbe nach rot um. Versuche, eventuell einen katalytischen Einfluß der gelösten fluorescierenden Substanz zu erkennen, haben bis jetzt noch kein sicheres Resultat geliefert.

6. Einige der aufgezählten Substanzen ergeben so stark fluoreszierende Lösungen, daß es leicht gelingt, Vergleiche der Fluoreszenzspektren vorzunehmen. Dabei wurde als Vertreter eines dissoziierenden Lösungsmittels gewöhnlicher Alkohol, als Vertreter eines entgegengesetzten Mediums der diesem strukturell nahestehende Äthyläther benutzt. Die Konzentration der Lösungen betrug $\frac{1}{1000}$ Mol. pro Liter. Die Lösungen kamen in kleine, verschließbare Glaströge von rechteckiger Gestalt. Die Längsfläche wurde mit Quecksilberlicht bestrahlt und die zu ihr senkrechte, schmale Querfläche vor dem Spalt eines Krüß'schen Spektroskops aufgestellt. Nach dieser Methode tritt das Fluoreszenzspektrum als lichtstarkes Band auf, dessen Ränder nicht allzu verwaschen erscheinen. Die Ablesungen für die Wellenlängen der Ränder wurden mehrfach, auch von einem anderen Beobachter, wiederholt und ergaben im Mittel keine größeren Abweichungen als $\pm 3 \mu\mu$.

	Lösung in	
	Äther	Alkohol
Aminophthalimid	631—422 $\mu\mu$	650—440 $\mu\mu$
Aminophthalanil	637—432 »	655—444 »
Aminodiphenylchinoxalin	631—453 »	658—482 »
Dimethylaminodiphenylchinoxalin	642—471 »	671—510 »

Die Messungen zeigen deutlich, daß bei allen vier Substanzen die ätherische Lösung bei kürzeren Wellen fluoresciert als die alkoholische.

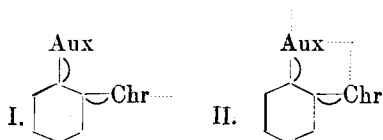
Vor allem ist wichtig, daß nicht nur der im Blau gelegene Rand, sondern auch der im Rot befindliche, daß also die ganze Fluoreszenzbande sich verschiebt. Dadurch werden Erklärungen, welche den Fluoreszenzwechsel nur durch eine Verschiebung des im Blau beginnenden Absorptionsbandes zu deuten suchen, hinfällig. Man hätte sich vorstellen können, daß sich in der alkoholischen Lösung ein Additionsprodukt bildet, das, ohne Fluoreszenz, mit einer weiter nach Rot zu gelegenen Absorption ausgestattet sei. Ein solches Additionsprodukt müßte ohne Änderungen im Rot die Fluoreszenz im Blau abschneiden und könnte so einen Wechsel in der Farbe der Fluoreszenz verursachen. Der Nachweis, daß auch der rote Rand sich verschiebt, offenbart somit, daß bei den untersuchten vier Substanzen die Annahme eines derartigen Additionsproduktes nicht ausreichend zur Erklärung der Erscheinung ist.

7. Das Ergebnis, daß der Fluoreszenzwechsel sich im allgemeinen ohne eine Änderung der Konstitution vollzieht, ist von großer Bedeutung und beweist, daß der Begriff der Konstitution ein unzulänglicher ist. Die üblichen Konstitutionsformeln vermögen

wohl die Isomerieverhältnisse klar wiederzuspiegeln, aber man darf sich hierdurch nicht verleiten lassen, auch andere Tatsachen, für welche sie gar nicht geschaffen sind, aus ihnen herauszulesen¹⁾.

Die Tatsache des Fluoreszenzwechsels zeigt, daß auch bei unveränderlicher Konstitution noch etwas Wechselfähiges im Molekül vorhanden sein muß, daß also das Molekül je nach den Bedingungen, unter welche es gebracht ist, sich in verschiedenen Zuständen befindet. Ich möchte vorschlagen, graphische Darstellungen dieser Zustände als Zustandsformeln zu bezeichnen. Die Stoffe besitzen demnach im allgemeinen nur eine einzige unveränderliche Konstitutionsformel, jedoch eine ein- oder mehrfache Mannigfaltigkeit von Zustandsformeln. Die Konstitutionsformeln sind ideale Extreme, welchen sich die Zustandsformeln bald mehr, bald weniger nähern, welche aber genau genommen, niemals erreicht werden. Zwei Zustandsformeln, die der gleichen Mannigfaltigkeit angehören, stellen im allgemeinen nur ein und dasselbe Molekül dar; sie sind keineswegs der Ausdruck irgend einer Isomerie, sondern nur ein und desselben Stoffes in verschiedenen Zuständen.

Die von mir entwickelten Formeln²⁾ für Stoffe, welche Auxochrome oder Chromophore oder beides enthalten, sind bereits solche Zustandsformeln. Auxochrome und Chromophore sind mit mehr als gerade einer ganzen Valenz an den Benzolkern gebunden und an beiden sind gewisse Valenzbeträge zu einer Außenwirkung verfügbar. Diese Valenzbeträge sind in Formel I durch punktierte Linien ausgedrückt und fallen, dank der besonderen Natur der Auxochrome und Chromophore, um so größer aus, mit je mehr Valenz diese Gruppenarten an den Benzolring geknüpft sind³⁾ (vergleiche nachfolgende Arbeit):



¹⁾ Schon ganz einfache, rein chemische Tatsachen vermögen die Konstitutionsformeln nicht wiederzugeben.

²⁾ Siehe »Die Auxochrome«.

³⁾ »Die Auxochrome« S. 82 u. folgende. — Dort ist z. B. von der vierten und fünften Valenz des Stickstoffs eines Auxochroms die Rede. Ist der Stickstoff genau dreiwertig, so sättigen diese beiden Valenzen einander völlig ab. Daraus folgt, daß, wenn der Benzolring von der vierten Valenz Beträge erhält, ebenso große Beträge von der fünften frei disponibel werden. Dieser disponible Betrag ist in obigen Formeln durch punktierte Linien dargestellt. (Man kann dasselbe auch nach der Wernerschen Ammoniumtheorie ableiten.) Analoges gilt für die dritte und vierte Valenz des auxochromen Sauerstoffs.

Sowohl im Sinne der Lehre von der Teilbarkeit der Valenz wie im Sinne der Elektronentheorie¹⁾ bedeuten alle Striche und punktierten Linien nichts anderes als symbolische Abkürzungen für Kraftliniensysteme. Jede Kraftlinie muß sowohl einen Anfangs- wie einen Endpunkt haben. Die punktierten Linien können also nicht frei verlaufen, sondern müssen irgendwo auf einem Atom endigen.

Zwei Möglichkeiten sind denkbar: entweder laufen sie zu einem oder mehreren Atomen des gleichen Moleküls zurück, oder sie ziehen sich hinüber zu den Atomen eines anderen Moleküls. In der Regel werden beide Möglichkeiten gleichzeitig, und dann selbstverständlich nicht unabhängig von einander eintreten; ein einfacher Fall ist durch Formel II dargestellt²⁾.

Die zweite Möglichkeit ist wichtig für die Lösungen. Die verfügbaren Valenzbeträge werden vom Lösungsmittel ausgenutzt, in dem es je nach seiner Eigenart mehr oder weniger Kraftlinien in sich hineinzieht³⁾. Die Beanspruchung, welche die verfügbaren Valenzbeträge von seiten des Lösungsmittels erfahren, hat natürlich eine Rückwirkung auf die Valenzverteilung am Auxochrom und Chromophor, und infolgedessen auch im Benzolring. Je nach dieser Beanspruchung verschiebt sich der Zustand des Benzolkerns und damit aber auch die Fluorescenz, denn wie ich früher schon zeigte, hängt die Farbe der Lichtemission vom Zustand des Kerns ab. Mit anderen Worten, wir haben den Fluorescenzwechsel.

8. Die Fluorescenzfarbe schiebt sich in dissoziierenden Lösungsmitteln am weitesten vom Violett weg und dem roten Ende des Spektrums zu; als Beispiele solcher Medien seien genannt: die Alkohole, Säuren und besonders Phenole, etwa *m*-Kresol. Nun habe ich schon bei anderer Gelegenheit entwickelt, daß die Fluorescenzfarbe sich um so mehr nach längeren Wellen verschiebt, je mehr Valenz ein Auxochrom oder ein Chromophor an den Benzolring kettet⁴⁾. Wir haben daher, beispielsweise für den *o*-Aminozimtsäureester, zu schließen, daß in den grün fluoreszierenden alkoholischen Lösungen die Gruppen NH_2 und $\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit mehr Valenz an den Ring gekettet sind als in den violett fluoreszierenden Lösungen in Grenzkohlenwasserstoffen. Finden sich an Stelle der Amidogruppe etwas schwächere Auxochrome, wie etwa bei dem 2.5-Dimethoxyzimtsäureester die beiden zu einander *p*-ständigen Methoxyle, also solche, die von Haus

¹⁾ Phys. Ztschr. 9, 311 [1908].

²⁾ Die Valenzbeträge, die an anderen Atomen des Moleküls disponibel sein könnten, sind also noch außer acht gelassen.

³⁾ Das bedeutet die Entstehung festerer oder lockerer Additionsprodukte.

⁴⁾ »Die Auxochrome«. Diese Berichte 40, 2341 [1907].

aus mit weniger Valenz verknüpft sind, dann rückt in den Alkoholen die Fluorescenz nicht so weit vom Violett weg; sie kommt nicht bis grün, sondern nur bis blau.

Die dissoziierenden Medien vergrößern demnach die Valenzmengen, welche zur Verkettung der Auxochrome und Chromophore mit dem Ring dienen. Dies ist aber, wie aus Formel I oder II hervorgeht, nur möglich, wenn die am Auxochrom und Chromophor zu Außenwirkungen verfügbaren Valenzbeträge von seiten des Lösungsmittels stark beansprucht werden. Wir finden daher: Dissoziierende Lösungsmittel haben die Fähigkeit, die von Valenzen ausgehenden Kraftlinien gelöster Stoffe in sich herinzuziehen.

Die nicht dissoziierenden Lösungsmittel besitzen diese Fähigkeit in geringerem Maße. In ihnen liegt die Fluorescenz bei den kürzesten Wellen. So fluorescieren nicht nur Amino- und Dimethoxyzimtsäureester, sondern auch 3-Aminophthalimid und 3-Aminophthalanil in Grenzkohlenwasserstoffen violett, und in allen anderen Medien mit vertiefteren Farben. Auxochrom und Chromophor sind demnach in den nicht dissoziierenden Lösungsmitteln mit weniger Valenz an den Ring gekettet als in den dissoziierenden; diese Valenzmenge ist aber immer noch größer als derjenige Betrag, welchen die Konstitutionsformel als Ideal hinstellt. Die Konstitutionsformel verlangt, daß die am Ring sitzenden Gruppen genau gerade mit einer ganzen Valenz, mit nicht mehr und nicht weniger verkettet sind. In diesem Idealfall müßte die Lösung ultraviolett, ungefähr bei den gleichen Wellenlängen wie Benzol fluorescieren; denn wenn genau eine einzige Valenz zur Verkettung des Substituenten verbraucht wird, kommt es auf dessen spezielle Natur gar nicht an; ob Wasserstoff oder Amid oder irgend eine andere Gruppe am Ringe säße, wäre für die Fluorescenz gleichgültig, da ja die Valenzverteilung im Ring, d. h. dessen Zustand immer der gleiche wäre.

Bei den untersuchten Substanzen verschiebt sich jedoch die Fluorescenz nicht ins Ultraviolett, also auch nicht bis ins Gebiet der Benzolbanden. Daraus ergibt sich, daß der Zustand, welchen diese Substanzen in Grenzkohlenwasserstoffen haben, noch weit von dem idealen, durch die Konstitutionsformel ausgedrückten entfernt ist.

9. Unter dem natürlichen Zustand eines Moleküls sei derjenige verstanden, in welchem es sich befindet, wenn es möglichst wenig von anderen Molekülen beeinflusst wird. Dieser Zustand herrscht

bei vergastem Substanzen vor, und, um ihn festzustellen, muß man das Lumineszenzspektrum von Gasen und Dämpfen untersuchen. Diese Methode, mit der ich mich schon längere Zeit beschäftige, begegnet im Gebiete farbiger Benzolderivate insofern erheblichen Schwierigkeiten, als nur wenige der zu Rate zu ziehenden Substanzen unzerstört verdampfbar sind.

Indessen gibt schon das Verhalten farbloser Verbindungen wichtige Aufschlüsse über den natürlichen Zustand. Stoffe wie Anilin, Dimethylanilin, Hydrochinon und Naphthalin fluorescieren in alkoholischer Lösung, wie insbesondere einesteils J. Stark, anderenteils Ley und v. Engelhardt feststellten, ultraviolett. Ihr Dampf dagegen fluoresciert, wenn er durch Teslaströme zur Lumineszenz erregt wird, blauviolett. Die Lumineszenzbanden liegen also beim Dampf bei noch größeren Wellenlängen als bei der Lösung in einem dissoziierenden Lösungsmittel, wie der Alkohol eines ist.

Der natürliche Zustand kann sich demnach von dem idealen, durch die Konstitutionsformel ausgedrückten weiter noch entfernen als derjenige Zustand, der in einem dissoziierenden Medium herrscht. Die Lumineszenzbande des Dimethylanilin-Dampfes ist im Spektroskop vom Violett an bis etwa $530 \mu\mu$, also etwa bis zur Schwingungszahl 1890 sichtbar, und reicht wahrscheinlich noch weiter. Nach Ley und v. Engelhardt¹⁾ liegt dagegen die Fluoreszenz der alkoholischen Lösung bei 2455—3078.

10. Eine schwach farbige Verbindung, die man leicht verdampfen kann und deren Lumineszenz im sichtbaren Spektrum liegt, ist das Methylketol. Der Dampf luminesciert rotorange. Die Lösungen fluorescieren im Tageslicht violett bis blaugrün.

Die Lumineszenzerscheinungen wurden spektroskopisch beobachtet und zwar mit Hilfe eines geradsichtigen Spektroskops von geringer Dispersion. Sie sind nicht sehr kräftig, aber intensiv genug, um im Spektroskop eine deutliche Bande zu liefern, welche allerdings nicht scharf begrenzt ist; die nachfolgenden Zahlen sind daher, obgleich für unseren Zweck hier völlig ausreichend, nicht ganz genau. Die Fluoreszenz der Lösungen wurde mit Quecksilberlicht erregt, das, ohne filtriert zu werden, direkt durch das Fensterchen eines breiten, schwarz umklebten Reagensrohres in die zu untersuchende Flüssigkeit eintrat. Die Lösungen enthielten 0.02 Mol. im Liter. Die Lumineszenz des Dampfes wurde nach der früher beschriebenen Methode hervorgerufen und mit dem gleichen Spektroskop beobachtet.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2988 [1908].

	Farben in der Bande	Wellenlängen
Lösung in Äther	Blau bis Grün	425—545 μ .
» » Benzol	» » »	430—550 »
» » Chloroform	Blau bis Gelb und etwas Rot	430—605 »
» » Alkohol	Blau bis Rot	450—645 »
Dampf	Grün bis Rot	530—655 μ .

Die Tabelle zeigt, daß wieder der Dampf bei größeren Wellen luminesciert als die Lösungen, und daß daher der natürliche Zustand von dem idealen Zustande der Konstitutionsformel weiter entfernt ist als der in den Lösungen auftretende. Die Bande im Alkohol und die im Dampf stehen einander noch am nächsten; der Zustand in einem dissoziierenden Medium deckt sich also noch am ehesten mit dem im Dampf vorhandenen.

Man könnte vermuten, daß die Verschiebung der Luminescenzbanden beim Übergang von der Lösung zum Dampf nur auf den Temperaturunterschied zurückzuführen, sei. Dieser Einwand wird durch die Tatsache widerlegt, daß die Fluoreszenzfarbe der Lösungen in der Wärme sich nicht in der Richtung nach Rot, sondern umgekehrt in der nach Violett verschiebt. Eine Lösung des Methylketols in Isobutylalkohol fluoresciert kalt blaugrün, heiß blau; der Unterschied tritt deutlich hervor, wenn man die Lösung in zwei Teile halbiert, die eine Hälfte abkühlt, die andere zum Sieden erhitzt, und nun beide mit einander vergleicht. Auch andere Lösungsmittel verraten diesen Einfluß der Temperatur. Diese Verschiebung der Fluorescenz mit der Temperatur ist keine besondere Eigentümlichkeit des Methylketols. Gleich ihm verhalten sich noch viele andere auxochromhaltige, fluorescierende Benzolderivate, so etwa das Aminophthalimid und sein Anil; neben einander gehalten, erscheint hier die heiße Lösung in kräftiger blauer, die kalte in prächtiger grüner Fluorescenz.

11. Der Zustand, in welchem sich die Moleküle eines flüssigen oder festen Körpers befinden, wird sich voraussichtlich mit dem der Moleküle des Dampfes nicht mehr decken, da die umgebenden Moleküle bereits einen größeren Einfluß als im Dampf ausüben. Dieser Einfluß wird von Fall zu Fall ein verschiedener sein und von der Konstitution abhängen. Die bis jetzt angestellten Beobachtungen ergeben, daß bei festen Substanzen der Zustand ungefähr derjenige ist, der in Lösungen besteht. Um den Zustand genauer festzustellen, muß man die Lage des Fluorescenzbandes, besonders im Rot ermitteln und

diese Aufgabe begegnet insofern experimentellen Schwierigkeiten, als Lösungen und Krystalle naturgemäß verschiedene Konzentration aufweisen und nicht ohne weiteres mit einander vergleichbar sind. Ich habe versucht, die feste Substanz zwischen kleinen Glasscherben gleichmäßig und recht feinpulvrig so zu verteilen, daß die in einem gegebenen Raum vorhandene Substanzmenge der Konzentration der Lösung entsprach; die Fluoreszenz war aber alsdann so schwach, daß sie sich im Spektroskop nicht beobachten ließ.

Die Fluoreszenz kompakter Krystalle kann häufig leicht spektroskopisch untersucht werden. Die blaue Seite der Fluoreszenzbande erscheint dann in der Regel sehr stark gekürzt, vor allem deswegen, weil die feste Substanz infolge ihrer weit höheren Konzentration in diesem Gebiet stärker absorbiert und ihrem eigenen Fluoreszenzlicht in gesteigertem Maße den Austritt nach außen verwehrt. Der rote Rand hat eine ähnliche Lage wie bei den Lösungen und nähert sich bald mehr dem Ort, welchen er im Alkohol, bald mehr dem, den er im Äther hat. Konstitutive Einflüsse scheinen hier maßgebend zu sein. Mit dem geradsichtigen Spektroskop betrachtet, fluoresciert z. B. Aminophthalimid ungefähr von 645—490 μ ; die Lage des roten Randes würde für eine Annäherung des Zustandes an den in der alkoholischen Lösung herrschenden sprechen. Um zuverlässige Schlüsse ziehen zu können, muß man jedoch die Genauigkeit dieser Messungen noch erheblich steigern. Versuche hierüber sind im Gange.

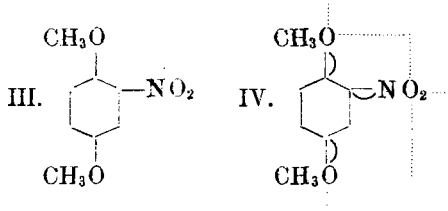
12. Der Nachweis, daß der natürliche Zustand sehr weit vom idealen Zustand, und zwar weiter noch als der in Lösungen auftretende sich befinden kann, ist nicht ohne Konsequenzen für die Theorie der Lösungen. Man pflegt häufig die nicht dissoziierenden Lösungsmittel auch als indifferenten zu bezeichnen. Vermag jedoch ein solches Medium dem natürlichen Zustande entgegenzuwirken und sogar mehr noch als ein dissoziierendes, so verhält es sich keineswegs indifferent und muß irgendwelchen Zwang ausüben.

Dissoziierende Medien ziehen Kraftlinien von gelösten Stoffen an sich. Sind die sogen. indifferenten Medien zur entgegengesetzten Wirkung fähig, d. h. vermögen sie die Kraftlinien in die gelösten Moleküle zurück- und hineinzudrängen, so haben wir eine ausreichende Grundlage zur Erklärung der Tatsachen. Je stärker dieses Hineinzwängen stattfindet, desto weniger Valenz ist zu einer Außenwirkung herangezogen, desto geringer ist der Valenzbetrag, der Auxochrom und Chromophor an den Benzolring kettet, desto größer wird die Annäherung an den idealen Zustand und desto kurzwelliger die Fluoreszenz. Im Dampf ist der Zwang am geringsten, und darum besteht hier die

Möglichkeit, daß der Zustand sich viel weiter vom idealen, der wahrscheinlich den stärksten Zwang repräsentiert, entfernt¹⁾.

13. Dem Fluoreszenzwechsel läuft bei farbigen Substanzen eine so ausgeprägte Verschiebung der Farbe parallel, daß es zu ihrer Konstatierung keinerlei Hilfsmittel bedarf. Aminophthalimid und Aminophthalanil sind in Alkohol gelb, in Äther dagegen nahezu farblos. Ganz ebenso verhält sich *o*-Aminozimtsäureester. Aminodiphenylchinoxalin und sein Dimethylderivat sind beide in Alkohol viel intensiver gelb als in Äther. Dasselbe findet sich beim 2.5-Dimethoxybenzalindandion.

Eine analoge Farbvertiefung stellt sich beim Nitrohydrochinon-dimethyläther ein. Leider ist sein Fluoreszenzvermögen zu gering, um die Untersuchung seiner Zustände nach derselben Methode wie bei den anderen Stoffen zu gestatten. Die Farbverschiebung ist jedoch so auffällig und so gleichartig mit der der anderen Substanzen, daß man ganz von selbst dazu geführt wird, den Nitrohydrochinon-dimethyläther den fluoreszierenden Verbindungen anzureihen und die gewonnenen Anschauungen auch auf ihn auszudehnen. Man hat dann auszusprechen: Einen Nitrohydrochinon-dimethyläther, dessen Zustand genau durch die Konstitutionsformel ausgedrückt ist, gibt es nicht. Die übliche Formel (III) ist eine ideale Abstraktion; die Zustandsformeln sind nach dem Schema IV zu bilden.



Je hellerfarbig die Lösungen des Nitrohydrochinon-dimethyläthers sind, desto mehr rückt sein Zustand dem idealen durch Formel III dargestellten zu. Diese Formel entspricht einem erzwungenen Zustand²⁾. Eine direkte Bestätigung dieser Auffassung ist darin zu sehen, daß die gelben Krystalle des Körpers, wenn auch nicht stark, so doch ganz deutlich hinter der Blauscheibe gelb fluorescieren. Die Fluoreszenzfarbe ist also weit weg vom Ultraviolett, und daraus folgt, wenigstens für die feste Substanz, daß der Zustand, bei welchem die gelbe Körperfarbe herrscht, noch sehr weit vom idealen entfernt ist.

¹⁾ Mit diesen kurzen Überlegungen muß ich mich hier begnügen, werde aber bei einer anderen Gelegenheit näher und insbesondere auf die elektrolitische Dissoziation an Hand von fluoreszierenden Verbindungen eingehen.

²⁾ Der selbstverständlich unter den gegebenen Bedingungen der stabile ist.

14. Um die Übertragung der entwickelten Anschauungen auf Nitroverbindungen nicht nur durch Analogieschlüsse, sondern auch auf direkter experimenteller Basis zu ermöglichen, habe ich zahlreiche auxochromhaltige Nitrokörper auf ihr Fluoreszenzvermögen geprüft. Die dabei zutage getretenen Gesichtspunkte haben zur wesentlichen Vertiefung der Anschauungen verholfen und sollen später in anderem Zusammenhange veröffentlicht werden. Für die hier vorliegende Frage ist allein wichtig, daß es tatsächlich Nitroverbindungen gibt, die fluorescieren, und zwar sowohl als fester Körper wie in Lösung.

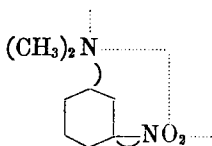
Einen schön fluorescierenden, auxochromhaltigen Nitrokörper fand ich im *m*-Nitro-dimethylanilin. Die Krystalle fluorescieren kräftig rot. Die Lösungen zeigen den Fluoreszenzwechsel in aller Deutlichkeit. Hinter der Blauscheibe beobachtet, fluoresciert die Lösung in Hexan gelblichgrün, in Äther, Schwefelkohlenstoff, Tetrakohlenstoff gelb, in Benzol und Brombenzol orange, in Äthylbromid und Äthylenbromid orangerot. Beim Übergang zu den dissoziierenden Lösungsmitteln wird die Intensität der Fluoreszenz sehr gering; in den Alkoholen ist die Erscheinung nicht mehr sicher nachzuweisen.

In manchen Medien ist die Fluoreszenz so stark, daß man sie einem größeren Zuschauerkreise mit Hilfe der Blauscheibe bequem vorführen kann. Bei einigen dieser schön fluorescierenden Flüssigkeiten habe ich die Lage des Bandes gemessen. Die Konzentration betrug $\frac{1}{1000}$ Mol. pro Liter.

Benzol	653—498 $\mu\mu$
Tetrachlorkohlenstoff	661—464 »
Schwefelkohlenstoff	668—469 »
Krystalle	625—580 ».

Das Fluoreszenzlicht der Krystalle, welches wieder mit dem geradsichtigen Spektroskop untersucht wurde, zeigte sich als schmale Bande; Blau und Grün sind ganz abgeschnitten.

Das Vorhandensein der Fluoreszenz und ihres Wechsels verlangt, das *m*-Nitrodimethylanilin den anderen fluorescierenden Verbindungen an die Seite zu stellen. Die Zustandsformeln der Substanz sind dann durch das Schema



wiederzugeben. Da das Fluoreszenzband der Krystalle und der Lösungen sich bis ins Rot hineinzieht, so ist der Zustand sehr weit vom idealen entfernt.

Das Ausbleiben der Fluorescenz in den Alkoholen hängt, wie in der in Aussicht gestellten Arbeit gezeigt werden soll, ebenfalls mit den Zuständen des Benzolrings zusammen. Ich glaube, aus den Tatsachen heraus beweisen zu können, daß die Lösungsmittel Auxochrom und Chromophor ungleichmäßig beeinflussen.

15. Die Vertreter der Umlagerungstheorie werden dazu neigen, an Stelle der Zustandsformel eine chinoido Konstitution des Nitrodimethylanilins anzunehmen. Die verhältnismäßig kräftige Fluorescenz spricht jedoch deutlich gegen die Voraussetzung einer echten chinoiden Struktur. Da es sich um eine Meta-Verbindung handelt, so wird auch schon aus diesem Grunde die Chinon-Konstitution unwahrscheinlich.

Bei der Bedeutung, welche demnach der Substanz zukommt, hielt ich es für angebracht, die Fluorescenz so sicher als möglich zu stellen, und habe deshalb das Präparat nach verschiedenen Methoden und aus wechselnden Ausgangsmaterialien hergestellt. Die Fluorescenz war nicht zum Verschwinden zu bringen und wurde mit zunehmender Reinheit des Präparates eher noch schöner. An diesen umfangreichen und zeitraubenden Versuchen hat sich Hr. Grieshammer beteiligt, dem ich auch an dieser Stelle für seine pünktliche Arbeit bestens danke. Folgende Wege wurden eingeschlagen:

A) Laboratoriumspräparate von *m*-Nitranilin wurden nach dem Ullmannschen Verfahren mit Dimethylsulfat alkyliert. Das Produkt wurde mit Wasserdampf destilliert, aufs neue mit Dimethylsulfat behandelt und nochmals der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die übergehende Substanz wurde aus Alkohol fraktioniert krystallisiert.

B) Benzol wurde mit konzentrierter Schwefelsäure von Thiophen befreit, rektifiziert und in Nitrobenzol verwandelt. Hieraus wurde *m*-Dinitrobenzol gewonnen; dieses wurde mehrfach aus Alkohol krystallisiert. Von der zweiten Krystallisation ab wurde nach jeder weiteren Krystallisation ein Teil der Substanz mit alkoholischem Schwefelammonium reduziert. Die verschiedenen so hergestellten Fraktionen von *m*-Nitranilin zeigen keinen Unterschied und besitzen hinter der Blauscheibe die gleiche schwach rote Fluorescenz. Die Fraktionen wurden mit Dimethylsulfat alkyliert und dann mit Essigsäureanhydrid (mit und ohne Zusatz von Natriumacetat) gekocht. Die Produkte wurden mit stark verdünnter Salzsäure extrahiert, mit Ammoniak gefällt und aus Alkohol fraktioniert krystallisiert.

C) Benzoessäure wurde nitriert, das *m*-nitrobenzoesaure Barium mehrfach umkrystallisiert, die daraus hergestellte *m*-Nitrobenzoessäure mit Phosphorpentachlorid behandelt, das entstandene Säurechlorid durch Vakuumdestillation gereinigt und nachher in Benzollösung mit

Ammoniak ins Säureamid übergeführt. Das Säureamid wurde mit Brom und Kalilauge in *m*-Nitranilin verwandelt; die Ausbeute hierbei war schlecht, nur etwa 18 %. Das so gewonnene *m*-Nitranilin verhielt sich wie die anderen Präparate und fluorescierte ebenfalls schwach rot. Die weitere Behandlung wurde wie bei B) vorgenommen.

D) Dimethylanilin wurde in konzentrierter Schwefelsäure nach dem Verfahren von A. Groll¹⁾ nitriert, das rohe *m*-Nitrodimethylanilin aus Alkohol krystallisiert, hierauf mit Essigsäureanhydrid behandelt und aus Alkohol fraktioniert krystallisiert.

Zusammenfassung.

1. Der Fluorescenzwechsel vollzieht sich im allgemeinen ohne eine Änderung der Konstitution; daraus folgt, daß der Begriff der Konstitution ein unzulänglicher ist.

2. Auch bei unveränderlicher Konstitution ist im Molekül etwas Wechselfähiges vorhanden, dessen graphische Darstellung als »Zustandsformel« bezeichnet wird.

3. Die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz ermöglicht die Aufstellung von Zustandsformeln.

4. Die Zustände lassen sich an Hand der Verschiebungen des Fluorescenzbandes verfolgen.

5. Die Konstitutionsformel entspricht bei den untersuchten Substanzen nur einem idealen, abstrakten Zustand.

6. Die nicht dissoziierenden Lösungsmittel sind nicht indifferent und vermögen eine Annäherung an den idealen Zustand zu erzwingen.

7. Die Annahme zweier Modifikationen des Nitrohydrochinon-dimethyläthers ist unnötig. Der Farbwechsel beruht auf Zustandsverschiebungen.

Stuttgart, Laboratorium für Reine und Pharm. Chemie, Organische Abteilung.

¹⁾ Diese Berichte **19**, 198 [1886].