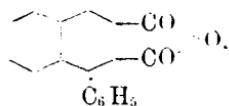


118. Hans Stobbe: Fluorescenzfarbe und Lösungsmittel.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 20. Februar 1909.)

Nachdem ich beobachtet hatte, daß das 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid,



sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit auffallend verschiedener Fluoreszenzfarbe löst, habe ich diese Erscheinung zuerst in mehr orientierender Weise mit Hrn. Willy Keding, später aber systematischer mit Hrn. Erich Ebert unter Verwendung von 85, selbst nicht fluoreszierenden Flüssigkeiten und Schmelzflüssen der aliphatischen Reihe studiert.

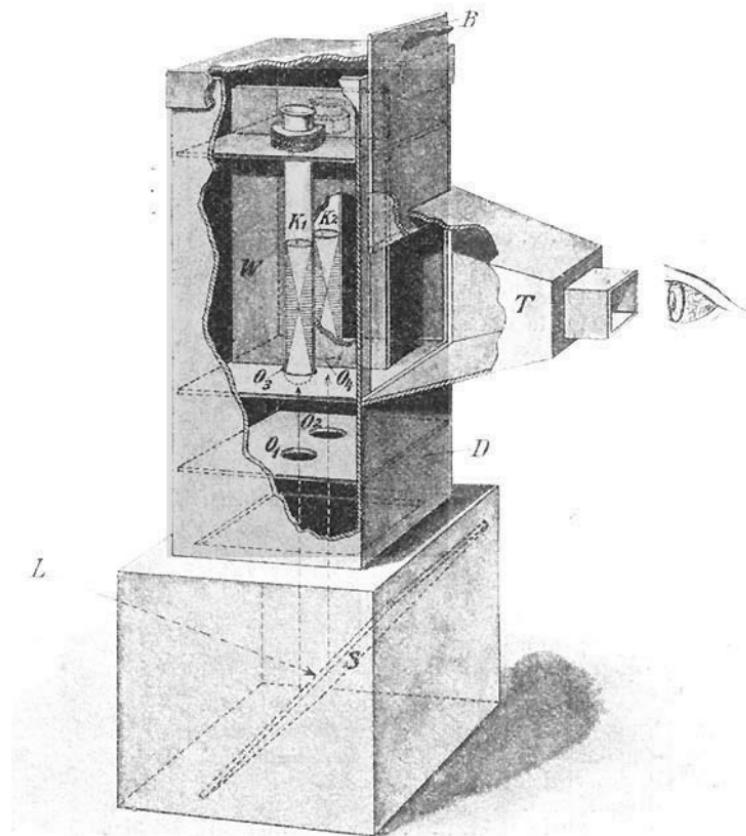
Für unsere Versuche diente uns zuerst der von Tswett<sup>1)</sup> beschriebene Apparat. Da dieser aber nur Einzelbeobachtungen gestattet, und da wir gerade zahlreiche Vergleiche in Bezug auf Intensität und Farbe der Fluoreszenzen anzustellen hatten, haben wir ihn für unsere Zwecke in folgender Weise abgeändert (siehe die Figur auf S. 791). Der Apparat<sup>2)</sup> ist in allen seinen Teilen aus Pappe gefertigt und innen und außen mit mattschwarzem Papier beklebt. Von einer elektrischen Bogenlampe *L* fällt das Licht zunächst auf einen unter  $45^{\circ}$  geneigten Planspiegel *S*. Die von diesem senkrecht nach oben reflektierten Strahlen passieren zunächst die untere Dunkelkammer *D*, treten dann durch die Öffnungen *O*<sub>1</sub> und *O*<sub>2</sub> in eine zweite Dunkelkammer, gelangen schließlich bis zu den Öffnungen *O*<sub>3</sub> und *O*<sub>4</sub>, in denen, fest anliegend, zwei gleich große Reagensgläser mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten stecken. Zwischen den beiden Gläsern befindet sich die Scheidewand *W*, deren vordere Kante 1 cm von der Ansatzstelle des Okulartubus *T* entfernt ist. *B* ist eine Blende, die in senkrechter Richtung verschoben werden kann und dadurch verschieden große Teile der Flüssigkeiten zu betrachten gestattet.

Wird nun eine nicht fluoreszierende, farblose Lösung in den Apparat gestellt, so wird durch Lichtbrechung an dem als Linse fungierenden Boden des Reagensglases ein mehr oder weniger leuchtender, farbloser Doppelkegel sichtbar. Wird dagegen eine fluoreszierende

<sup>1)</sup> Ztschr. f. physik. Chem. **36**, 450 [1901].

2) Unser Apparat ist gleichzeitig und ungefähr nach demselben Prinzip gebaut, wie der von H. Ley und H. Gorké, diese Berichte 40, 4473 [1907].

Lösung eingebracht, so leuchtet der Doppelkegel in der für diese Flüssigkeit spezifischen Farbe. Bei sehr schwachen Fluoreszenzen erkennt man die Fluoreszenzfarbe am deutlichsten an den schmalsten Stellen des Doppelkegels. Bei unseren Versuchen haben wir in jedem



$\frac{1}{4}$  der natürl. Größe.

Falle zuerst das reine Lösungsmittel mit der Lösung des Anhydrids in der gleichen Flüssigkeit verglichen, dann später die verschiedenen fluoreszierenden Lösungen in Serien eingeteilt und ihre einzelnen Glieder mit einander verglichen, um auf diese Weise Skalen für die Intensität und die Farbe der Fluoreszenzen zu gewinnen.

Die hierunter angeführten Daten sind das Resultat von mehreren tausend vergleichenden Prüfungen, die zu verschiedenen Zeiten, ge-

sondert von mir und Erich Ebert, an 5 ccm von  $1/40000$ -Normallösungen ausgeführt worden sind.

Die Intensitäten sind als schwach, mittel, stark und sehr stark, die Fluoreszenzen als hellblau, blau und violett bezeichnet.

#### A. Kohlenwasserstoffe und ihre Halogenderivate.

Lauf. Nr.	Lösungsmittel	Intensität der Fluorescenz	Fluorescenz- farbe	Dielektrizi- täts- konstante
Kohlenwasserstoffe				
1	Pentan . . . . .	schwach	hellblau	
2	Hexan . . . . .			1.85
Monohalogenderivate				
3	Butylchlorid . . . . .	mittel	blau	9.65
4	Amylchlorid . . . . .		hellblau	
5	Äthylbromid . . . . .			9.7
6	Propylbromid . . . . .	mittel	blau	
7	Butylbromid . . . . .			
8	Amylbromid . . . . .		hellblau	
9	Methyljodid . . . . .			7.1
10	Aethyljodid . . . . .	zeigen keine		7.42
11	Propyljodid . . . . .			
12	Butyljodid . . . . .			
Dihalogenderivate				
13	Äthylendichlorid . . . . .	stark	violett	10.9
14	Äthylenchloridbromid . . . . .	stark	blau	
15	Äthylendibromid . . . . .	mittel	blau	4.86
16	$\beta, \beta$ -Dichlorpropan . . . . .	stark	violett	
Trihalogenderivate.				
17	Chloroform . . . . .			4.95
18	Chloräthylidendichlorid . . . . .	sehr stark	violett	
19	Glyceryltrichlorid . . . . .			
20	Bromoform . . . . .	stark	violett	4.43
21	Glyceryltribromid . . . . .	mittel	blau	
Tetrahalogenderivate				
22	Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	sehr stark	violett	2.18

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß die Lösungen des Phenyl-naphthalindicarbonsäureanhydrids in den Kohlenwasserstoffen, Pentan und Hexan, nur eine schwache, hellblaue Fluorescenz aufweisen, die selbst bei unserer empfindlichen Versuchsanordnung, nur bei längerer Gewöhnung des Auges an die Dunkelheit sichtbar wird. Enthält dagegen das Molekül der lösenden Flüssigkeit Chlor oder Brom, so nimmt einerseits die Intensität der Fluorescenz zu, andererseits vertieft sich die Fluorescenzfarbe über Blau bis zum Violett. Dieses beiderseitige Anwachsen zeigt sich mehr bei den Chlor- als bei den analogen Brom-

verbindungen; es zeigt sich ferner bei der Vermehrung der Halogenatome und ganz besonders dann, wenn mehrere Halogenatome an einem Kohlenstoffatom haften. Hierfür sind besonders instruktiv die folgenden Serien, die aus der obigen Tabelle entnommen sind.

Lauf. Nr.	Lösungsmittel	Intensität	Farbe
5	$\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Br}$	mittel	blau
15	$\text{CH}_2\text{Br}, \text{CH}_2\text{Br}$	mittel	blau
14	$\text{CH}_2\text{Br}, \text{CH}_2\text{Cl}$	stark	blau
13	$\text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{Cl}$	stark	violett
18	$\text{CH}_2\text{Cl}, \text{CHCl}_2$	sehr stark	violett
21	$\text{CH}_2\text{Br}, \text{CHBr}, \text{CH}_2\text{Br}$	mittel	blau
19	$\text{CH}_2\text{Cl}, \text{CHCl}, \text{CH}_2\text{Cl}$	sehr stark	violett
20	$\text{CHBr}_3$	stark	violett
17	$\text{CHCl}_3$	sehr stark	violett
22	$\text{CCl}_4$	sehr stark	violett

Gerade diese sehr starken violetten Fluoreszenzen sind von einer überraschenden Schönheit.

Ganz abweichend von der Chlor- und Bromderivaten weisen die Jodverbindungen keine sichtbare Fluorescenz auf.

### B. Alkohole, Äther und deren Halogenderivate.

Lauf. Nr.	Lösungsmittel	Intensität der Fluorescenz	Fluorescenz- farbe	Dielektrizi- täts- konstante
Alkohole.				
23	Methylalkohol . . . . .			32.5
24	Aethylalkohol . . . . .			21.7
25	Propylalkohol . . . . .			12.3
26	Isopropylalkohol . . . . .			15.4
27	<i>n</i> .-Butylalkohol . . . . .	schwach	hellblau	7.6
28	<i>sec.</i> Butylalkohol . . . . .			11.4
29	<i>tert.</i> Butylalkohol . . . . .			6.5
30	Heptylalkohol . . . . .			4.1
31	Octylalkohol . . . . .			
32	Glykol . . . . .	mittel	blau	
33	Glycerin . . . . .	schwach	hellblau	16.5
34	Äthylenchlorhydrin . . . . .			
35	<i>α</i> -Dichlorhydrin . . . . .	sehr stark	violett	
Äther				
36	Äthyläther . . . . .	keine Fluorescenz		4.36
37	Acetal . . . . .			
38	Dichloräther . . . . .	mittel	hellblau	

Das Anhydrid fluoresciert in den Lösungen der verschiedenen einwertigen Alkohole mit gleicher Intensität und Farbe. Das Molekulargewicht der Alkohole scheint also ohne Einfluß zu sein. Auch die Vermehrung der Hydroxylgruppen bewirkt nur geringe Änderungen. Wird aber in den Äthylalkohol ein Chloratom [Bildung von  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  (Nr. 34)], oder werden in den Isopropylalkohol zwei Chloratome eingeführt [Bildung von  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  (Nr. 35)], so vertieft sich die Fluorescenz der Lösungen bis zum sehr starken Violett.

Die ätherischen Lösungen zeigen keine sichtbare Fluorescenz; erst im Dichloräther fluoresciert das Anhydrid hellblau.

### C. Carbonsäuren und ihre Halogenderivate.

Lauf. Nr.	Lösungsmittel	Intensität der Fluorescenz	Fluorescenz- farbe	Dielektriz- itäts- konstante
Halogenfreie Säuren				
39	Ameisensäure . . . . .			57
40	Essigsäure . . . . .			6.46
41	Propionsäure . . . . .			3.15
42	Buttersäure . . . . .			2.85
43	Isobuttersäure . . . . .			
44	Valeriansäure . . . . .			2.67
45	Isovaleriansäure . . . . .	mittel	blau	2.74
46	Oxalsäure . . . . .			
47	Bernsteinsäure . . . . .			
48	Milchsäure . . . . .			
49	Lävulinsäure . . . . .			19.2
Halogenhaltige Säuren				
50	Monochloressigsäure . . .	sehr stark		
51	Dichloressigsäure . . .			violett
52	Trichloressigsäure . . .			
53	Trichlorbuttersäure . . .	stark	violett	
54	Trichlormilchsäure . . .	stark	violett	
55	Monobromessigsäure . . .	mittel	blau	
56	Monobrompropionsäure . .	mittel	blau	

Das Anhydrid fluoresciert in den Lösungen bzw. Schmelzflüssen der Fettsäuren, Dicarbonsäuren, der Oxsäuren und Ketonsäuren mit nahezu gleicher Intensität und Farbe; etwas stärker und tiefer in den Lösungen der Bromfettsäuren (55 und 56); sehr stark und mit tiefster Farbe in den Lösungen der gechlorten Essigsäuren. Wir haben in dieser Tabelle also ganz dieselbe Progression der Fluorescenz-Intensitäten und Farben, wie in der ersten Tabelle beim Übergang der Kohlenwasserstoffe in die gechlorten Paraffine.

## D. Carbonsäureester und ihre Halogenderivate.

Lauf. Nr.	Lösungsmittel	Intensität der Fluorescenz	Fluorescenz- farbe	Dielektri- zitäts- konstante
Halogenfreie Ester.				
57	Ameisensäureäthylester . . .			8.27
58	Essigsäuremethylester . . .			7.03
59	Essigsäureäthylester . . .			5.85
60	Propionsäureäthylester . . .			5.68
61	Buttersäureäthylester . . .			5.12
62	Valeriansäureäthylester . . .	zeigen keine Fluorescenz		4.70
63	Oxalsäureester . . .			8.08
64	Malonsäureester . . .			7.70
65	Bernsteinsäureester . . .			
66	Acetessigester . . .			1.7
Halogenhaltige Ester				
67	Chlorkohlensäureester . . .	stark	blau	
68	Monochloressigsäureester . . .	stark	violett	
69	Dichloressigsäureester . . .	sehr stark	violett	
70	Chlormalonsäureester . . .	mittel	blau	
71	Chloracetessigester . . .	mittel	blau	
72	Brombuttersäureester . . .	mittel		
73	Bromisobuttersäureester . . .		blau	
74	Bromvaleriansäureester . . .			

Diese Tabelle zeigt, daß das Anhydrid in allen bisher untersuchten Estern, im Gegensatz zu den in voriger Tabelle verzeichneten korrespondierenden Säuren (39—49), keine Fluorescenz-Erscheinung gibt. Erst bei Einführung von Brom in die Fettsäureester tritt eine mittelstarke blaue, bei Einführung von Chlor eine stärkere und tieferfarbige Fluorescenz auf.

## E. Aldehyde, Ketone und ihre Halogenderivate.

Lauf. Nr.	Lösungsmittel	Intensität der Fluorescenz	Fluorescenz- farbe	Dielektri- zitäts- konstante
Halogenfreie Aldehyde und Ketone				
75	Acetaldehyd . . .	schwach	hellblau	21.1
76	Isobutyraldehyd . . .			
77	Aceton . . .	mittel	blau	20.7
78	Methyläthylketon . . .			17.8
79	Methylpropylketon . . .	zeigt keine Fluorescenz		15.1
80	Campher . . .			
Halogenhaltige Aldehyde und Ketone				
81	Chloral . . .	sehr stark	violett	6.67
82	Chloraceton . . .	stark	violett	
83	Dichloraceton . . .			
84	Bromal . . .	stark	blau	
85	Bromcampher . . .	mittel	blau	

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß das Anhydrid in den Ketonen der Fettreihe etwas stärker und tiefer fluoresciert als in den Aldehyden, daß aber auch hier die Fluorescenz in den Halogenderivaten an Intensität und Farbtiefe sich steigert bis zum Maximum (vergl. 80). Das Anhydrid, das in der Campher-Schmelze nicht fluoresciert, zeigt eine mittelstarke blaue Fluorescenz im Bromcampher.

### Zusammenfassung.

Als ein bemerkenswertes Ergebnis der vorliegenden Versuche möchte ich die Tatsache bezeichnen, daß das Anhydrid in ganz bestimmten Gruppen von Verbindungen, in den Alkyljodiden, in den Äthern und den Säureestern nicht sichtbar fluoresciert im Gegensatz zu der Mehrzahl der anderen als Lösungsmittel fungierenden Flüssigkeiten.

Ferner muß besonders betont werden, daß durchgängig die Fluorescenzen der Anhydridlösungen in den Brom- und Chlorverbindungen am stärksten sind, daß die Fluorescenzfarben am weitesten nach dem Dunkelblau und Violett verschoben sind, im Vergleich zu den korrespondierenden halogenärmeren Verbindungen. In fast allen chlorhaltigen Lösungsmitteln fluoresciert das Anhydrid stark violett.

Man wird durch diese beiden Tatsachen geradezu gezwungen, an eine Beziehung zwischen der Fluorescenzfarbe des Phenylnaphthalindicarbonsäureanhydrids und der chemischen Konstitution des Moleküls der lösenden Flüssigkeit zu denken; ich denke beispielsweise an eine Assoziation des Anhydrids mit den chlor- und bromhaltigen Lösungsmitteln unter Vermittlung der Halogenatome und unter Absättigung der beiderseitigen Restaffinitäten. Die Bildung solcher Molekularkomplexe müßte dann in diesem speziellen Falle als die Ursache der Fluorescenzfarben-Vertiefung angesehen werden.

Eine solche rein chemische Hypothese, die natürlich erst an einer großen Zahl von Objekten geprüft werden muß, schließt natürlich nicht aus, sondern bedingt sogar, daß die Fluorescenzfarbe auch abhängig sein muß von bestimmten physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel, die ihrerseits wieder in irgend einer Beziehung zum chemischen Bau des Moleküls der lösenden Flüssigkeit stehen. Zu diesen Eigenschaften gehört vor allen Dingen die Lichtabsorption. Man wird daher nach dem Vorbilde von J. Stark<sup>1)</sup>, der zuerst auf die Beziehungen zwischen der Fluorescenz und selektiver Absorption hingewiesen hat, und in Anlehnung an die jüngsten Arbeiten von H. Ley und v. Engelhardt<sup>2)</sup> die Absorptionskurven im Ultraviolet für die

<sup>1)</sup> Physik. Ztschr. 8, 81 [1807].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 41, 2509 [1908].

farblosen Anhydridlösungen zu bestimmen haben. Ich gedenke, mich in allernächster Zeit dieser Aufgabe zu unterziehen.

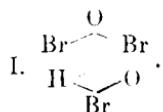
Eine Abhängigkeit der Fluoreszenzfarben von den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel, wie sie von Kauffmann und Beißwenger<sup>1)</sup> für einige Aminoverbindungen nachgewiesen ist, scheint in unserem Falle nicht vorhanden zu sein. Dies folgt meines Erachtens schon daraus, daß die Alkohole und die halogenfreien Säuren, bei unter sich gleichen Fluoreszenzfarben, ganz verschiedene Werte der Dielektrizitätskonstanten haben.

### 119. Th. Zincke und F. Schwabe: Über Tribrom-resochinon.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 22. Februar 1909.)

Vor kurzem haben R. Meyer und K. Desamari<sup>2)</sup> die Ansicht ausgesprochen, daß das von Liebermann und Dittler<sup>3)</sup> aus dem Stenhouse'schen Pentabrom-resorcin<sup>4)</sup> dargestellte Tribrom-resochinon ein Tribrom-metachinon (I) sein könne:



Ausreichende Beweise für diese Ansicht werden allerdings nicht beigebracht; abgesehen von einigen Molekulargewichtsbestimmungen enthält die Arbeit überhaupt nichts wesentlich Neues.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. physik. Chem. **50**, 351 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 2437 [1908]. <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **169**, 252 [1873].

<sup>4)</sup> Unter Hinweis auf die Arbeiten von Claassen, Benedikt und Stenhouse sagen Meyer und Desamari, daß die Frage nach der Konstitution dieser »merkwürdigen Halogenverbindungen« noch keine sichere Lösung gefunden hätte. Es ist ihnen also die große Reihe von Arbeiten, welche ich über diese Verbindungen ausgeführt habe (diese Berichte **21**—**27**, 1888—1894) völlig unbekannt geblieben. Bei meinen Versuchen sind allerdings — der leichten Spaltbarkeit wegen — die Chlorverbindungen in den Vordergrund getreten; ich habe aber niemals einen Zweifel darüber gelassen, daß die Bromverbindungen in gleicher Weise aufzufassen sind (vergl. z. B. Ann. d. Chem. **320**, 145 [1901]). Bei den ersten theoretischen Erörterungen (diese Berichte **21**, 1027 [1888]) sind sogar die Bromverbindungen als Beispiele gewählt worden. Eingehend untersucht ist auch die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin (diese Berichte **23**, 1706 [1890]).

Th. Zincke.