

### 123. Über die photolytische Bildung von Formaldehyd in der Eosin-Gruppe

von Emil Baur und Karl Gloor.

(2. VII. 37.)

In der Arbeit von *E. Baur* und *H. Fricker*<sup>1)</sup> „über die photolytische Bildung von Formaldehyd aus Chlorophyll und Eosin“ wurde festgestellt, dass Eosin-äthylester unter gewissen Bedingungen im Licht Formaldehyd bildet, während nicht verestertes Eosin unter denselben Bedingungen dies nicht tut. Es war zu vermuten, dass die Veresterung zu den notwendigen Bedingungen des Effektes gehört, und es wurde in Aussicht gestellt, diesen Satz induktiv zu erhärten. Hierzu wird nachfolgend Versuchsmaterial beigebracht.

Die Eigentümlichkeit des *Baur-Fricker*-Versuches besteht darin, dass ein carboxylhaltiger, photodynamischer Farbstoff eine Formaldehyd liefernde Photolyse nur dann erleidet, wenn ein Redox-Mittel zugegen ist. Das Redox-Mittel bezeichnen wir als „Vorspann“ Dieser Vorspann kann ein verküppbarer Farbstoff, wie Methylenblau, oder ein wechselwertiges anorganisches Kation, wie Ferri-ion, sein. Nach Lage der Sache entstammt der vorgefundene Formaldehyd dem Carboxyl des photodynamischen (d. h. sensibilatorischen<sup>2)</sup>) Farbstoffes.

Versuchsanordnung. Es wird nach den Angaben von *Baur-Fricker* gearbeitet. Kaltwasser-Thermostat. Osramlampe von 1000 Watt. Flachgefäße, liegend, luftleer. Kolophoniumsol. Belichtungsdauer 14 Stunden.

Analysen-Methode. Formaldehyd-Bestimmung mit fuchsin-schwefliger Säure. — Es wird speziell so verfahren: Nach der Belichtung wird das Sol mit 1—3 Tropfen konz. Salzsäure versetzt, um Kolophonium zu fällen; hierauf wird mit Tierkohle entfärbt, filtriert und mit dem P. D. H.-Universalindikator (von *Panax S. A.*, Zürich) auf  $p_H$  zwischen 5 und 6 eingestellt. Das Filtrat wird auf 40 cm<sup>3</sup> verdünnt und mit 10 cm<sup>3</sup> fuchsin-schwefliger Säure versetzt (deren Bereitung: 1 g Rosanilin in 1 Liter Wasser, dazu 20 cm<sup>3</sup> 38% NaHSO<sub>3</sub>, nach 10 Minuten 20 cm<sup>3</sup> HCl, spez. Gewicht 1,18. Luft durchleiten während mehrerer Stunden. Empfindlichkeit 0,5 mg Formaldehyd/Liter. Reagens nicht älter als 1 Monat). Mit  $p_H = 5$  verläuft die Kondensation langsamer als mit  $p_H = 6$ ; das Maximum der Farbtiefe wird später (nach 24 Stunden statt nach 6 Stunden)

<sup>1)</sup> Helv. **20**, 391 (1937).

<sup>2)</sup> Wir drucken auf ausdrücklichen Wunsch des Verfassers „sensibilatorisch“ statt „sensibilisatorisch“. *Red.*

Gepüfte Farbstoffe.

Name	Herkunft	Formel	Eigenschaften
Spriteosin oder Eosin S	a) <i>Siegfried-Zofingen</i> b) <i>Panax S. A.</i> -Zürich		Wasser: sehr schwer löslich Alkohol: löslich Fluorescenz: gelbbraun
Methyl-eosin	<i>Panax S. A.</i> -Zürich		Wasser: schwer löslich Alkohol: löslich Fluorescenz: gelbbraun
Eosin G	<i>Panax S. A.</i> -Zürich		Wasser: leicht löslich Alkohol: leicht löslich Fluorescenz: gelbgrün
Erythrosin gelblich	<i>Panax S. A.</i> -Zürich		Wasser: löslich Alkohol: löslich Fluorescenz: keine
Gallein	<i>Panax S. A.</i> -Zürich		Wasser: wenig löslich Alkohol: löslich Fluorescenz: keine
Rhodamin 3 B	<i>Ciba</i>		Wasser: löslich Alkohol: löslich Fluorescenz: rot

Geprüfte Farbstoffe.

Name	Herkunft	Formel	Eigenschaften
Rhodamin 3 G extra	technol.- chem. Sammlung E.T.H.		Wasser: löslich Alkohol: löslich Fluorescenz: grün
Rhodamin 6 G	Sandoz		Wasser: löslich Alkohol: löslich Fluorescenz: gelb

Ansätze:

4 cm<sup>3</sup> alkoholisches Kolophonium 20 g/L.

3 cm<sup>3</sup> alkoholischer Farbstoff 2 g/L.

2 cm<sup>3</sup> „ „ Vorspann 1 g/L.

41 cm<sup>3</sup> Wasser.

Als Vorspann wurden verwendet:

1. FeCl<sub>3</sub>

2. Methylenblau (*Kahlbaum*, ZnCl<sub>2</sub>-frei, für medizinische Zwecke).

Bei Zusatz von FeCl<sub>3</sub> war 1 Tropfen 2-n. Soda nötig zur Stabilisierung des Kolophoniumsols.

Die alkoholischen Lösungen werden mit 96-proz. Alkohol hergestellt.

Wasser: redestilliert, Schwermetall-frei.

erreicht, und der Farbton ist mehr blautichig. Da sich die Acidität nicht immer genau gleich herstellen lässt, kolorimetriert man nach 6 und nach 24 Stunden und nimmt den höheren Wert als gültig.

Wenn die unbelichteten Systeme diesem Analysengang unterworfen werden, bleibt die Formaldehyd-Reaktion bis auf eine Spur aus; die höhere Acidität erhöht die Sicherheit.

Erörterung.

1. Bestätigung des *Fricke*-Versuches (Nr. 9). Gleicher Ausfall mit Präparat anderer Herkunft.

2. Hauptergebnis: nur die veresterten Vertreter geben den Effekt, diese aber ohne Ausnahme. Obwohl Eosin G, Erythrosin und Gallein alkohollöslich sind und die Kolophonium-Phase anfärben bei nur geringem Ausbluten in die Wasser-Phase, geben diese nichtveresterten Pyronine keinen Effekt (vgl. Versuche 15—17, 19—21).

Tabelle der Belichtungen:

Nr.	Farbstoff	Vorspann	Formaldehyd mg/L	% Umsatz des Farbstoffs, gerechnet	Gasraum	Bemerkung	
1	—	—	0	0	luftfrei	} unvollständige Systeme (Kontrollen)	
2	—	—	< 0,2	0	Luft		
3	—	Mbl.	0,3	0	luftfrei		
4	—	Mbl.	1,2	0	Luft		
5	—	FeCl <sub>3</sub>	0	0	luftfrei		
6	—	FeCl <sub>3</sub>	0,2	0	Luft		
7	Spriteosin b	—	0,1	2	luftfrei		
8	„	—	0,2	4	Luft		
9	Spriteosin a	Mbl.	1,5	30	luftfrei	} nach Fricker	
9a	Spriteosin a	Mbl.	1,6	32	„		
10	Spriteosin b	Mbl.	1,7	34	„	} nach Fricker	
11	„	FeCl <sub>3</sub>	1,5	30	„		
11a	Spriteosin a	FeCl <sub>3</sub>	1,4	28	„		
12	Spriteosin b	Mbl.	2,3	46	Luft		
13	„	FeCl <sub>3</sub>	1,7	34	„	} Überschuss entf. auf Mbl.	
14	Methyleosin	Mbl.	1,8	36	luftfrei		
15	Gallein	Mbl.	0,5	?	„	} entf. auf Mbl.	
16	Erythrosin	Mbl.	0,6	?	„		
17	Eosin G	Mbl.	Spur	0	„	} unvollständiges System	
18	Methyleosin	FeCl <sub>3</sub>	1,5	30	„		
19	Gallein	FeCl <sub>3</sub>	0	0	„		
20	Erythrosin	FeCl <sub>3</sub>	Spur	0	„		
21	Eosin G	FeCl <sub>3</sub>	0	0	„		
22	Rhodamin 3B	—	0	0	„		
23	„ 3G	—	0	0	„		
24	„ 6G	—	0	0	„		
25	„ 3B	Mbl.	1,3	18	„		} Mbl. bleicht aus
26	„ 3G	Mbl.	1,2	17	„		
27	„ 6G	Mbl.	1,2	17	„	} Kontrolle	
28	„ 3B	FeCl <sub>3</sub>	5,3	75	„		
29	„ 3G	FeCl <sub>3</sub>	4,9	60	„		
30	„ 6G	FeCl <sub>3</sub>	4,9	60	„		
31	„ 3B	—	Spur	0	Luft		
32	„ 3B	FeCl <sub>3</sub>	5,5	77	„		

3. Ob Methylester oder Äthylester ist gleichgültig (Versuche 14, 18 gegen 9—13).

4. Ein Vorspann ist zur Formaldehyd-bildenden Photolyse unerlässlich (Rhodamin-Versuche 22—24).

5. Die Rhodamine übertreffen die Eosine. Umsatz für Eosin 30—35% (Versuche 9—14); Umsatz für Rhodamine 60—75% (Versuche 28, 29, 30, 32 mit Eisen(III)chlorid als Vorspann).

6. Gegenwart von Luft vermehrt die Ausbeute nicht deutlich. Methylenblau liefert mit Luft von sich aus etwas Formaldehyd (durch Oxydation mit Luft), der abzuziehen ist, siehe Versuch 4 und 12. — Wir verweisen auf das Photolysen-Schema, diese Zeitschrift **20**, S. 389 (1937). Danach ist zum Angehen der Photolyse Sauerstoff zwar nicht absolut nötig, aber vorteilhaft. Daher prüften wir den möglichen Einfluss der Gegenwart von Luft. Scheint nicht vorhanden.

7. Im System Rhodamin und Methylenblau, luftfrei, beobachten wir Ausbleichen des Methylenblau. Da nach Zutritt von Luft die Bläuung wiederkehrt, musste sich der Leukokörper gebildet haben. An die Stelle des anodischen Vorganges Leuko-Mbl.  $\longrightarrow$  Mbl. muss irgendein anderer oxydativer Prozess getreten sein, der vorläufig unbestimmt bleibt.

#### Zusammenfassung.

Methyl- und Äthylester von Eosin und Äthylester von Rhodaminen geben im *Baur-Fricke*-Versuch Formaldehyd. Nicht veresterte Vertreter der Eosin-Gruppe geben den Effekt nicht.

Zürich, Physik.-chem. Laboratorium der  
Eidg. Techn. Hochschule. Juli 1937.

---

### 124. Über die sensibilisierte<sup>1)</sup> Photolyse der Äpfelsäure

von Emil Baur.  
(2. VIII. 37.)

Als ich vor Jahresfrist nach Versuchen von *M. Aeschlimann* in dieser Zeitschrift<sup>2)</sup> über die sensibilisierte Photolyse der Glykolsäure berichtete, versprach ich, entsprechende Erhebungen über die Äpfelsäure später beizubringen. Der Ankündigung nachkommend, teile ich nach Versuchen von *Paul Mueller* und *C. Montigel* einige Messungen an Äpfelsäure mit, die im Zusammenhang mit denen an Glykolsäure von Interesse sein können. Wegen Versuchsanordnung und Analysen verweise ich auf die obige Abhandlung. Der Zweck der Untersuchung besteht im Vergleich der sensibilisatorischen Wirkung von Schwermetallsalzen mit photodynamischen Farbstoffen. Gewählt wurden: Uranylsulfat, Ferrisulfat, Chininsulfat, Eosin und Rhodamin. Die beiden letzteren gaben wir auf wegen Ausflockung. Die drei übrigen verhalten sich im ganzen übereinstimmend, zeigen aber doch im einzelnen charakteristische Unterschiede qualitativ und quantitativ.

<sup>1)</sup> Wir drucken auf ausdrücklichen Wunsch des Verfassers „sensibilisiert“, „Sensibilisation“ usw., statt sensibilisiert, Sensibilisation usw. *Red.*

<sup>2)</sup> *Helv.* **19**, 234 (1937).