

dioxydabspaltung, die durch Zusatz von 0,5 g Kupferpulver beschleunigt wird. Man erhitzt weitere 10 Minuten bis nahe zum Siedepunkt des Chinolins. Wenn die Gasentwicklung beendet ist, lässt man erkalten, versetzt mit 10-proz. Salzsäure und äthert aus. Der Ätherrückstand wird mit wenig Alkohol aufgenommen und vorsichtig mit Wasser versetzt, worauf sich ein hellgelber Körper abscheidet, der in organischen Medien leicht löslich ist. Zur Reinigung wird er in Hexan aufgenommen, filtriert und vorsichtig im Vakuumexsikkator über Paraffin eingedunstet. Das erhaltene hellgelbe Kristallpulver vom Smp. 130—131° konnte wegen der geringen Ausbeute nicht weiter umkristallisiert werden. Es liess sich aber durch die Mischprobe (Smp. 132°) mit dem nach bekannter Methode dargestellten 2-Methoxy-6-nitro-naphtalin (6-Nitro-2-naphtol-methyläther) vom Smp. 134° identifizieren. Eine Mischprobe mit dem bei 126° schmelzenden 1-Nitro-2-naphtol-methyläther ergab eine starke Erniedrigung.

Die Darstellung des Vergleichspräparates erfolgte nach *W. A. Davis*¹⁾, indem 40 g Nerolin (2-Naphtol-methyläther) in 160 cm³ heissem Eisessig gelöst und zwecks feiner Verteilung rasch auf 8—10° abgekühlt wurden. Die Nitrierung verlief bei 10—15° nach Vorschrift. Der von selbst aus dem Eisessig abgeschiedene Teil der Nitrierungsprodukte (38 g) enthält neben viel 1-Nitro- etwas 6-Nitro-2-methoxy-naphtalin. Das Gemisch wurde nach Absaugen in heissem Eisessig gelöst, mit etwas Tierkohle gekocht und rasch filtriert. Schon in der Hitze schieden sich hellgelbe Prismen der 1-Nitroverbindung (Smp. 126°) ab; aus der dekantierten Lösung fielen weitere Mischfraktionen aus. Sobald einheitliche gelbe Nadeln erschienen, wurden diese abgetrennt und erneut in heissem Eisessig aufgenommen, worauf man durch vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser die 6-Nitroverbindung vom Smp. 134° in hellgelben Nadeln erhielt. (Aus der Eisessig-Salpetersäure-Mutterlauge des ursprünglichen Nitrierungsversuches lässt sich das dritte Isomere, die 8-Nitroverbindung vom Smp. 68—69°, durch Ausspritzen gewinnen.)

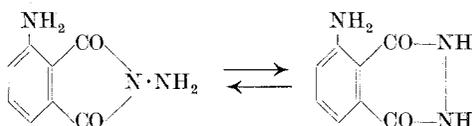
Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

55. Über das Leuchten von Luminol

von Emil Baur.

(29. II. 40.)

Durch *Glew* und *Pfannstiel*²⁾ wurde man mit der Handhabung eines Reagens vertraut, das unter geeigneten Umständen eine besonders schöne und anhaltende Chemilumineszenz zu erzeugen gestattet. Es ist das Hydrazid der 3-Amino-phtalsäure. In Lösung besteht es aus zwei Isomeren im Gleichgewicht:



¹⁾ Chem. News **74**, 302 (1896).

²⁾ J. pr. [2] **146**, 140 (1936).

Die unsymmetrische Form (links) ist gelb, die symmetrische (rechts) ist farblos. Die letztere hat die Bezeichnung „Luminol“ erhalten, In soda-alkalischer Lösung mit Hydroperoxyd und einer Spur Hämin versetzt, leuchtet Luminol in hellblauer Farbe.

Bequeme Hervorrufung, Stärke und Dauer des Leuchtvorgangs laden zu einer quantitativen Untersuchung ein, die sich zu erstrecken hätte auf die Zusammensetzung des Leuchtsubstrates, auf die Form der Abklingung der Lumineszenz und namentlich auch auf deren Löschung durch Inhibitoren. Die folgende Mitteilung will darüber einige orientierende Angaben machen.

Es ist klar, dass Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Lumineszenz nah verwandt sind. Das Leuchten ist das Zurückfallen eines durch Anregung verlagerten Elektrons. Die Anregung besorgt einfallendes Licht im Fall der Fluoreszenz, während im Fall der Lumineszenz eine chemische Umsetzung als Energie-Lieferant der Anregung vorhergeht. Im Fall der Phosphoreszenz haben wir zunächst Anregung durch Licht, hierauf Photolyse, dann Dunkelreaktion der gegeneinander unbeständigen Photolysenprodukte, endlich durch letztere wieder Anregungszustände und deren Aufhebung durch Lichtausstrahlung¹⁾.

Anregung durch Affinitätskräfte kommt häufig vor. Sie wird kenntlich durch induzierte Reaktionen. Ein instruktiver, von *K. Weber*²⁾ untersuchter Fall dieser Art ist die induzierte Umsetzung zwischen Oxalsäure und Quecksilber(II)-chlorid, welcher eintritt, wenn Oxalsäure mit Permanganat oxydiert wird. Die freiwerdende chemische Energie befördert einen Teil der übrigen Oxalsäure in einen „aktivierten“, d. h. durch Elektronenverlagerung bedingten, höheren Quantenzustand. Fällt eine solche Molekel unmittelbar in ihren Grundzustand zurück, dann leuchtet sie; so entsteht Chemilumineszenz.

Es galt nun zu zeigen, dass die Anregungen, die man, sei es durch Einstrahlung, sei es durch chemische Energie-Übertragung oder als thermische Aktivierungsenergie erhält, grundsätzlich von gleicher Beschaffenheit sind. Dieser Nachweis wird dadurch erbracht, dass die Desaktivierung in übereinstimmender Weise erfolgt. Sie wird durch Hemmungsstoffe erreicht, die allgemein die Natur von Redoxmitteln haben und in gleicher Weise als Antifluoreszentien, als photochemische Desensitatoren, als Inhibitoren von Dunkelreaktionen sowie als Inhibitoren von induzierten Reaktionen wirken³⁾.

Es musste daher reizvoll sein, anderweitig vielfach bewährte Löschesubstanzen auf ihre Eignung zur Löschung von Chemilumines-

1) *E. Baur*, Phosphoreszenz des Zinksulfids, *Helv.* **20**, 878 (1937).

2) *Z. physikal. Ch.* [B] **25**, 267 (1934).

3) *E. Baur*, *Z. physikal. Ch.* [B] **16**, 465 (1932).

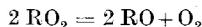
zenz zu prüfen. Hier schafft ein Oxydationsvorgang induktiv durch Energie-Übertragung aktive Molekeln, die beim Rückfall in den Grundzustand Licht aussenden, wodurch sie sich unmittelbar bemerklich machen. Die Löschsubstanz vernichtet antikatalytisch, durch Zirkularreaktion, die aktiven Molekeln. Das Ausmass der Wirkung muss an der Schwächung der Lumineszenz-Helligkeit abzulesen sein. Beobachtung und Messung eines solchen Effektes ist noch nie durchgeführt worden.

Es sei vorweg bemerkt, dass Gleichlauf von Fluoreszenz-Löschung und Lumineszenz-Löschung qualitativ klar hervorgetreten ist.

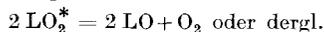
Unser Substrat besteht aus soda-alkalischer Lösung von Luminol, versetzt mit Hydroperoxyl und katalysiert durch eine Spur Hämin. Naturgemäss setzt sich der Leuchtvorgang aus Anklingung und Abklingung zusammen. Soweit wir prüften, erfolgt die Anklingung praktisch momentan, so dass der Gipfel der Leuchtkurve mit dem Zeitpunkt der Ingangsetzung der Reaktion zusammenfällt. Was die Abklingung betrifft, so fanden wir sie von zweiter Ordnung, nämlich $\lambda = 0,01$, wenn in die integrierte Gleichung der zweiten Ordnung

$$\frac{1}{J_t} - \frac{1}{J_0} = \lambda t$$

die Leuchtstärke J in relativer Zählung mit $J_0 = 100$ für $t = 0$ eingeführt wird. Durch diese Eigenschaft der Luminol-Ausleuchtung tritt der Vorgang in bemerkenswerte Analogie zum Verlauf der Guajakbläuung mit Hydroperoxyd und Peroxydase¹). Dort ist die zweite Ordnung erklärt worden als die bimolekulare Selbstzerstörung eines vermutlich vorgängig gebildeten Peroxyds etwa nach der Gleichung:



Dies können wir auf die Lumineszenz in der Weise übertragen, dass wir sagen: Eine Initialreaktion liefert aus Luminol L ein Peroxyd LO_2 und zwar im angeregten Zustand als LO_2^* , dessen Molekeln paarweise weiterreagieren nach



Wie die Farbtiefe des Guajakblau sein Mass ist für die Konzentration des mutmasslichen Peroxyds RO_2 , so wird die Leuchtstärke, d. h. die Zahl der momentan ausgesandten Lichtquanten, als Mass für die momentan vorhandene Konzentration des Leuchtstoffes LO_2^* betrachtet, also

$$J = \text{prop.} (\text{LO}_2^*)$$

Wäre die bimolekulare Umsetzung des Leuchtstoffes (der Zweierstoss) die Ursache des Leuchtens, so müsste man ansetzen:

$$J = \text{prop.} (\text{LO}_2^*)^2$$

¹) E. Baur, Helv. **22**, 818 (1939).

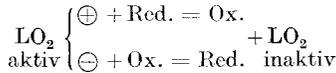
Dann würde folgen:

$$\frac{1}{\sqrt{J}} \sim \lambda t$$

wie man es genähert für die Ausleuchtung von Phosphoren mehrfach gefunden hat¹⁾.

Das angeregte Peroxyd LO_2^* ist von solcher Beschaffenheit zu denken, wie jene Peroxyde, die von *Moureu* und *Dufraisse* in die Theorie der Antioxygene eingeführt worden sind²⁾.

Greift nun ein Inhibitor ein, so führt er die aktive Molekel LO_2^* in den nicht mehr leuchtfähigen inaktiven Grundzustand LO_2 (den Dunkelzustand) über und schwächt oder vernichtet damit die Lumineszenz. Wir betrachten den Löschvorgang als Übertragung des verlagerten Elektrons auf seine Grundbahn durch die elektrolytische Zirkularreaktion:



Ox. und Red. bedeutet den Inhibitor in der höheren oder niederen Wertigkeit oder Oxydationstufe³⁾.

Was wir unter Assistenz von Hrn. cand. chem. *G. Anner* über die Einwirkung von Inhibitoren beobachtet haben, soll an Hand der Figuren 1 und 2 besprochen werden.

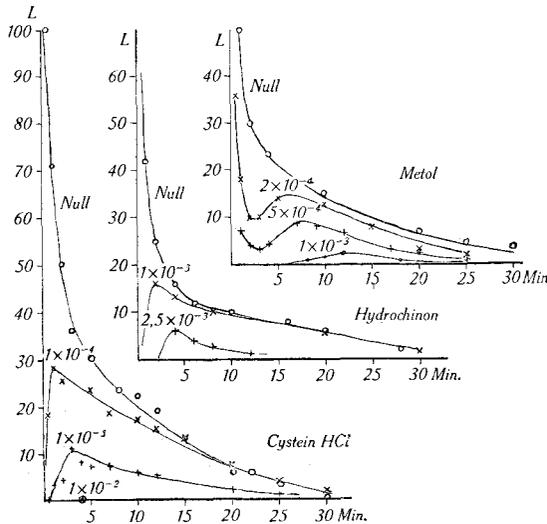


Fig. 1.

¹⁾ *Peter Pringsheim*, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. 2. Aufl. Berlin, *Springer* 1923, S. 97.

²⁾ *E. Baur*, Theorie der Antikatalyse, Z. physikal. Ch. [B] **41**, 17 (1938).

³⁾ *E. Baur*, über Inhibitoren usw., Z. physikal. Ch. [B] **22**, 231 (1933).

Darstellung von Luminol. Nach den Angaben von *Huntress, Stanley und Parker*¹⁾ wurde von Hrn. *L. Castro* im organischen Laboratorium Luminol dargestellt aus 3-Nitro-phtalsäure und Hydrazinsulfat mit nachfolgender Reduktion durch Ammoniumsulfid. Erhalten wird die gelbe Form des Luminols vom Smp. 317^o, leicht löslich in Alkali. Es wird angenommen, dass in der Lösung die symmetrische Form als Enol vorliegt. Sie ist es, die nach allgemeiner Ansicht²⁾ bei energischer Oxydation die Lumineszenz erzeugt.

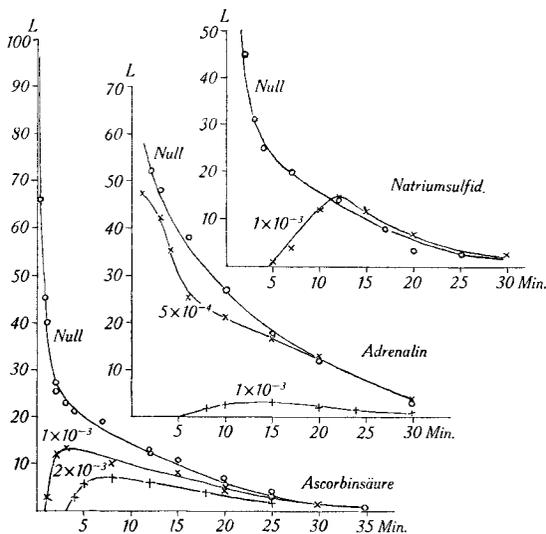


Fig. 2.

Zusammensetzung des Substrates. Nach der Vorschrift von *W. Specht*³⁾ wird eine Vorratslösung von Luminol bereitet aus 0,1 g Luminol, 5 g Na₂CO₃ in 100 cm³ Wasser = Lösung A.

Zum Null-Versuch wird genommen: 10 cm³ Lösung A + 1,5 cm³ 3-proz. H₂O₂ + 1 cm³ Wasser + 5 Tropfen Häminlösung. Die Häminlösung besteht aus 0,2 g Hämin (Präparat von *Hoffmann-La Roche*), gelöst in 100 cm³ Wasser, enthaltend 1 g Na₂CO₃. Das Substrat enthält abgerundet: 5 × 10⁻³-m. Luminol + 1 × 10⁻¹-m. H₂O₂ + 0,25 mg Hämin. Hydroperoxyd ist in stöchiometrisch zwanzigfachem Überschuss vorhanden. Trotz dieses Überschusses ist der H₂O₂-Gehalt von entschiedenem Einfluss auf die Leuchtkraft. Herabsetzung desselben auf ein Drittel setzt auch die Lumineszenz-Helligkeit ungefähr auf den dritten Teil herab.

Zum Inhibitions-Versuch wird genommen: 10 cm³ Lösung A + 1,5 cm³ 3-proz. H₂O₂ + 1 cm³ Inhibitorlösung wechselnden Gehaltes + 5 Tropfen Hämin, wie oben. Die Konzentrationsangaben der Inhibitoren beziehen sich auf deren Menge im fertigen System.

¹⁾ Am. Soc. **56**, 241 (1934).

²⁾ *H. O. Albrecht*, Z. physikal. Ch. **136**, 321 (1928).

³⁾ Z. angew. Ch. **50**, 155 (1937).

Die vorkommenden Inhibitor-Konzentrationen bewegen sich zwischen 10^{-4} - und 10^{-2} -m. Ihre Menge ist also stets in bedeutendem stöchiometrischen Unterschuss gegen Hydroperoxyd, dagegen mit Luminol eher von gleicher Grössenordnung.

Messung der Lumineszenz. Exakte Messung erfordert Photozelle. Zu vorläufiger Orientierung stellten wir im Kolorimeter die Lumineszenz-Helligkeit gegen eine passende Lösung von Methylblau ein, der etwas Phosphin zugesetzt war, um den Farbenton der Lumineszenzfarbe anzugleichen. Es gelingt, auf 3—5% des Wertes genau einzustellen. Mit Hilfe des im zweistufigen *Leitz*-Kolorimeter gegen Graulösung zu bestimmenden Extinktionskoeffizienten der benutzten Farblösung rechnet man um auf übrigbleibende relative Lichtstärken J_t/J_0 . Diese Werte sind gegen die Zeit auf den Kurven tafeln der Figuren 1 und 2 eingetragen.

Erörterung der Kurven. Wir haben Vertreter sehr verschiedener Stoffklassen, die nach früheren mannigfaltigen Untersuchungen¹⁾ als Inhibitoren in Betracht kommen, geprüft, nämlich von Schlafmitteln: Barbitursäure und Veronal; von Thiokörpern: Cystein-chlorhydrat; von Phenolen: Hydrochinon, Metol (Dimethyl-amido-phenol), Adrenalin (Methylaminomethyl-[3,4-dioxy-phenyl]-carbinol); von Enolen: Ascorbinsäure; von Giften: Sulfid und Cyanid. Anorganische Kationen: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} mussten wir auslassen wegen Niederschlagsbildungen.

Keine Wirkung hatten die Schlafmittel und das Cyanion. Die übrigen genannten Inhibitoren geben, wie im Einzelnen aus den Kurven zu ersehen, zunächst vollständige Unterdrückung des Leuchtens. Später tritt eine Art Erholung ein. Diese glauben wir auf den Verbrauch des Inhibitors durch die oxydierende Einwirkung des immerhin in höherer Konzentration gegenwärtigen Hydroperoxyds zurückführen zu sollen. Eine Besonderheit war bei Metol und Adrenalin zu beobachten: die Hemmung vertieft sich zuerst und verflacht sich sodann. Ein solches Verhalten möchte darauf hindeuten, dass sowohl die Initialreaktion (Lieferung des Leuchtstoffes, geht sonst praktisch momentan), als auch die Folgereaktion (der Ausleuchtvorgang) gehemmt und schliesslich der Inhibitor (in einer Nebenreaktion) vernichtet wird.

Die Vielfalt der Prozesse verbietet naturgemäss eine quantitative Behandlung der Inhibition. Qualitativ tritt aber deutlich der Gleichlauf der Lumineszenzhemmung mit anderen Desaktivierungen, insbesondere mit der Fluoreszenzhemmung, in die Erscheinung.

Zürich, Physik.-chem. Laboratorium der
Edg. Techn. Hochschule. Februar 1940.

¹⁾ *E. Baur* und *H. Preis*, *Z. physikal. Ch.* [B] **32**, 65 (1936). — *E. Baur* und *M. Obrecht* ebenda, **41**, 167 (1938). — *E. Baur*, *Helv.* **22**, 810, 818, 1115 (1939).