

Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird das Acetylderivat verseift. Beim Verdünnen mit Wasser tritt dann die Fluorescenz des Aminophthalanils wieder auf.

Die leichte Acetylirbarkeit des 3-Aminophthalanils muss überraschen, da bei der Darstellung dieser Verbindung die Reduction in siedender Eisessiglösung vorgenommen wird und dabei die Bildung eines Acetylderivates nicht eintritt. Es spricht dies dafür, dass das Aminophthalanil in der Reduktionsflüssigkeit weder als solches, noch als Acetat vorhanden ist und erst durch den Zusatz von Wasser in freier Form ausgeschieden ist.

Stuttgart, 16. Juni 1904. Techn. Hochsch., Lab. f. allg. Chem.

### 387. Hugo Kauffmann und Alfred Beisswenger:

#### Ueber Fluorescenz.

#### Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. Juni 1904.)

Wie wir bei der Beschreibung der physikalischen Eigenschaften des 3-Aminophthalimids<sup>1)</sup> hervorhoben, ändert dieser Stoff je nach der Natur des Lösungsmittels Fluorescenz und Farbe. In dissociirenden Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohol herrscht grüne Fluorescenz und stark gelbe Farbe, in associirenden dagegen, etwa Benzol oder Ligroin, violette Fluorescenz und schwach gelbe Farbe.

Wir sprachen die Vermuthung aus, dass dieser auffallende Wechsel der optischen Eigenschaften dieses Stoffes durch Tautomerie bedingt sei. Weitere Nachforschungen haben ergeben, dass die Erscheinung mit Tautomerie nichts zu thun hat, dass vielmehr für das Auftreten derselben Zustandsänderungen im Benzolring verantwortlich zu machen sind.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche erbringen den experimentellen Beweis für diese Auffassung. Der Beweis stützt sich auf die Feststellung nachstehender drei Punkte:

1. Der Fluorescenzwechsel ist eine allgemeine Eigenschaft fluorescirender Amine.

2. Verhinderung etwa möglicher Tautomerie durch Einführung von Alkylen oder Arylen hebt den Fluorescenzwechsel nicht auf.

3. Das Molekulargewicht ist in associirenden Lösungsmitteln das Einfache.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2494 [1903].

Zu Punkt 1: Der Fluoreszenzwechsel bei grün fluorescirenden Substanzen ist eine schon mehrfach beobachtete Erscheinung und beschränkt sich keineswegs auf das 3-Aminophthalimid und seine Derivate. Kehrman und Messinger<sup>1)</sup> haben bereits vor 12 Jahren genau den gleichen Wechsel am Aminophenylphentriazol constatirt. Mehr oder weniger stark tritt er auf bei der *o*-Aminozimmtsäure und deren Estern, bei den 3-Aminochinoxalinen, beim  $\alpha$ -Phenyl-*m*-aminobenzoxazol, beim *meso*-Anthramin und zweifellos noch bei vielen anderen Verbindungen. Diese Stoffe gehören den verschiedenartigsten Körperklassen an; das einzige, was ihnen gemeinsam, ist nur der Benzolring nebst der Aminogruppe.

Die Grösse des Farbwechsels der Fluoreszenz versuchten wir auf spectrokopischem Wege zu ermitteln, aber bis jetzt ohne Erfolg, denn es gelang uns nicht, ein reines, von directem Licht freies Fluoreszenzspektrum zu erhalten<sup>2)</sup>.

Wir behelfen uns deshalb damit, dass wir vom 3-Aminophthalimid, welches von den bis jetzt untersuchten Stoffen den grössten Wechsel zeigt, stark verdünnte Vergleichslösungen herstellten und diese Lösungen nach dem Uebergang ihrer Fluoreszenz von grün über blau nach violet, also im Sinne abnehmender Wellenlänge ordneten.

Die sich ergebende Reihenfolge war:

Lösungsmittel	Fluoreszenzfarbe	Lösungsfarbe	Dispersion des Lösungsmittels <sup>3)</sup>
1. Wasser . . . . .	grün	gelb	326
2. Eisessig . . . . .	▼		374
3. Alkohol (abs.) . . .	blaugrün		330
4. <i>iso</i> -Butylalkohol . .			378
5. Pyridin . . . . .	▼		—
6. Amylen . . . . .	blau	▼	461
7. Chloroform . . . . .		blassgelb	—
8. Aceton . . . . .	▼		388
9. Anisol . . . . .	blauviolet	▼	1086
10. Thiophen . . . . .	▼		1086
11. Aether (abs.) . . .	violet	▼	351
12. Benzol . . . . .		farblos	1056

Wie aus den Zahlen der Dispersion ersichtlich, folgen die Lösungsmittel keineswegs der Kundt'schen Regel, welche besagt, dass die Farbe um so weiter nach roth hinrückt, je grösser die Dispersion

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 900 [1892].

<sup>2)</sup> Wir beabsichtigen, die Versuche unter Verwendung einer Quecksilberlampe als Lichtquelle fortzusetzen.

<sup>3)</sup> gemessen durch Differenz der Wellenlänge  $H\gamma$ — $H\beta$ , nach der Tabelle von Landolt-Börnstein berechnet und mit  $10^5$  multiplicirt.

des Lösungsmittels ist. Die Reihenfolge der Lösungsmittel ist für die anderen fluorescirenden Amine fast dieselbe.

1. 3-Aminophthalanil verhält sich beinahe ebenso wie das Imid, nur ist die Farbe der Fluorescenz etwas nach grün verschoben, auch scheint die Grösse des Wechsels kleiner zu sein<sup>1)</sup>.

2. *o*-Aminozimmtsäure fluorescirt nur schwach, der Wechsel geht ebenfalls von blaugrün bis blauviolet.

3. *o*-Aminozimmtsäureäthylester fluorescirt in Alkohol grün, in Benzol blauviolet. Der Wechsel ist grösser wie bei der freien Säure.

4. 3.6.7-Aminodiphenylchinoxalin zeigt in Alkohol gelbstichig grüne, in Benzol blaue Fluorescenz.

5. *meso*-Anthranin wechselt die Farbe seiner Fluorescenz deutlich, wenn auch nicht stark. In Alkohol fluorescirt es gelbstichig grün, in Benzol blautichig grün.

Die Fähigkeit, die Fluorescenz zu wechseln, ist eine Eigenschaft, welche nicht nur den in Alkohol grün, sondern auch den in diesem Lösungsmittel bereits violet fluorescirenden Aminen zukommt, nur äussert sie sich bei Letzteren in etwas anderer Weise.

Fluorescirt ein Amin, in Alkohol gelöst, bereits mit violetter Farbe, so muss die Fluorescenz, falls dieselbe wechseln kann, bei Verwendung eines anderen, in der Tabelle tiefer stehenden Lösungsmittels, eine kürzere Wellenlänge annehmen, d. h. sie muss im Ultraviolett liegen, sie wird also für unser Auge unsichtbar.

Stoffe, welche hierher gehören, sind: Anthranilsäureester,  $\alpha$ -Naphtylamin,  $\beta$ -Naphtylamin, Dimethyl- $\alpha$ -Naphtylamin, Dimethyl- $\beta$ -Naphtylamin. Weitaus am charakteristischsten tritt die Erscheinung auf beim Acridon, dessen alkoholische Lösung ausserordentlich kräftig violett fluorescirt, während bei der Lösung in Benzol keine Spur von Fluorescenz zu beobachten ist.

Auch die in Alkohol gelb bis roth fluorescirenden Amine vermögen die Fluorescenzfarbe zu wechseln, z. B. fluorescirt das Dimethylnaphteurhodin in Alkohol braunroth, in Benzol gelbgrün.

Bei gefärbten Stoffen geht dem Fluorescenzwechsel parallel eine Aenderung der Farbe der Lösung. Diese Farbenänderung ist eine Eigenschaft auch nicht fluorescirender Amine, ist also keineswegs gebunden an das Auftreten von Fluorescenz. Dies weist darauf hin, dass diejenigen Aenderungen im Molekül, welche fluorescirende Amine durch den Fluorescenzwechsel verrathen, auch bei nicht fluorescirenden Verbindungen auftreten können.

<sup>1)</sup> Vergl. vorangehende Mittheilung.

Als sehr augenfällige Beispiele von Stoffen mit verschiedenen Lösungsfarben sind die Nitraniline anzuführen: *m*- und *p*-Nitranilin lösen sich in Alkohol gelb, in Ligroin farblos. Die farblose Ligroinlösung scheidet beim Stehen wieder gelbe Krystalle ab, beim Zusatz von Alkohol färbt sie sich gleichfalls gelb<sup>1)</sup>.

Temperaturänderungen sind von Einfluss auf Fluorescenz und Farbe. So ist z. B. die Fluorescenz einer siedend heissen Lösung von Dimethylnaphteurhodin in *iso*-Butylalkohol viel weniger rothstichig und beträchtlich mehr gelb als die einer kalten. Aus dem gleichen Grunde wird die in der Kälte ziemlich kräftige, violette Fluorescenz des in Pyridin gelösten Acridons durch Erhitzen fast vollständig zum Verschwinden gebracht.

Zu Punkt 2. Man könnte geneigt sein, beim 3-Aminophtalimid den Fluorescenz- und Farben-Wechsel auf eine durch die Imidgruppe bedingte Tautomerie zurückzuführen. Da aber das 3-Aminophtanil dieselbe Erscheinung zeigt, so ist eine derartige Tautomerie ausgeschlossen und nur noch die Möglichkeit einer chinoiden Umlagerung wäre vorhanden. Um dieser Möglichkeit entgegenzutreten, suchten wir das Dimethylaminophtanil herzustellen; leider erhielten wir es nicht in genügender Reinheit und setzten daher die Versuche mit dieser Substanz nicht weiter fort.

Daes aber chinoiden Umlagerungen am beschriebenen Wechsel unbetheiligt sind, geht in aller Schärfe aus Stoffen, wie Dimethyl- $\beta$ -Naphthylamin, Dimethylnaphteurhodin sowie Dimethylaminodiphenylchinoxalin, hervor, welche alle, wie ihre Formel lehrt, einer derartigen Umlagerung unfähig sind.

Der letztere Stoff zeigt, wie das Aminodiphenylchinoxalin selbst, den Fluorescenz- und Farben-Wechsel in frappanter Weise. In Alkohol löst er sich mit grünlichgelber, in Benzol mit rein grüner Fluorescenz. Die Farbe der Fluorescenz ist in allen Lösungsmitteln im Vergleich mit der des nicht methylierten Stoffes nach der Seite grösserer Wellenlänge verschoben.

Dieses Dimethylaminodiphenylchinoxalin, welches bis jetzt noch nicht bekannt ist, erhielten wir ausgehend vom 3,4-Dinitrodimethylanilin<sup>2)</sup>, das wir aus *m*-Nitrodimethylanilin durch Einwir-

<sup>1)</sup> Die gleichen Unterschiede hat Kym (diese Berichte 37, 1073 [1904]) am Nitrodiamidodiphenylamin beobachtet. Die Lösung ist in Alkohol tiefroth, in Benzol hellgelb. Aus letzterer Lösung scheiden sich wieder schwarzrothe Krystalle ab.

<sup>2)</sup> Das 3,4-Dinitrodimethylanilin schmilzt bei 174—175°, sodass der Verdacht nahe liegt, es sei mit dem Romburgh'schen Dinitrodimethylanilin identisch. Wir überzeugten uns aber, dass beide ganz verschiedene Reductionsproducte liefern.

kung von Nitrit und Salzsäure, allerdings in schlechter Ausbeute, herstellen.

0,1154 g Sbst.: 20,60 ccm N (18°, 741 mm).

$C_8H_9O_4N_3$ . Ber. N 19,90. Gef. N 20,08.

3 g Dinitrodimethylanilin werden mit 60 g concentrirter Salzsäure und 10 g Zinn so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs gelbe Lösung entfärbt ist. Dann giesst man sofort vom ungelösten Zinn ab, setzt das gleiche Volumen Alkohol nebst 3 g Benzil zu und erhitzt weitere zwei Stunden auf dem Wasserbade. Die Lösung färbt sich dabei intensiv violetroth, einer Kaliumpermanganatlösung ähnlich. Man macht hierauf in der Kälte alkalisch, wobei sich die Base in gelb bis braun gefärbten Krystallen abscheidet. Diese löst man zur Entfernung beigemengten Benzils in einer Mischung von 75 g concentrirter Schwefelsäure und 50 g Wasser, filtrirt die dunkelgrüne Lösung vom ungelösten Benzil über Glaswolle ab und verdünnt mit Wasser. Zweckmässig wird diese verdünnte Lösung zum Sieden erhitzt, worauf beim Erkalten das schwer lösliche Sulfat in metallglänzenden, violetroth gefärbten Kryställchen sich abscheidet. Letztere werden in der Wärme mit Natronlauge zerlegt und die freie Base aus Alkohol krystallisirt. Man erhält so das 3.6.7-Dimethylaminodiphenylchinoxalin in goldgelben, flimmernden Blättchen vom Schmp. 193—194°. Es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, mässig in Alkohol, wenig in Ligroin, unlöslich in Wasser. Die Salze der Base sind intensiv violetroth gefärbt.

0.1453 g Sbst.: 16.85 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{22}H_{19}N_3$ . Ber. N 12,92. Gef. N 12,82.

Zu Punkt 3. Da nicht ausgeschlossen erschien, dass der Fluorescenz- und Farben-Wechsel mit einer Aenderung des Molekulargewichtes verknüpft ist, haben wir das Molekulargewicht einiger der fraglichen Amine in einem associirenden Lösungsmittel, nämlich Benzol, nach der kryoskopischen Methode bestimmt. Die gefundenen Zahlen sprechen unzweideutig für das einfache Molekulargewicht.

#### 1. *m*-Nitrodimethylanilin.

0.2016 g Sbst.: 25.65 g Benzol, 0.245° Depression. — 0.3916 g Sbst.: 25.65 g Benzol, 0.475° Depression. — 0.6095 g Sbst.: 25.65 g Benzol, 0.715° Depression.

$C_8H_{10}O_2N_2$ . Ber. M 166. Gef. M 160, 161, 166.

#### 2. $\beta$ Naphtylamin.

0.4889 g Sbst.: 23.88 g Benzol, 0.710° Depression. — 0.8640 g Sbst.: 23.88 g Benzol, 1.250° Depression.

$C_{10}H_9N$ . Ber. M 143. Gef. M 144, 145.

## 3. Dimethylaminodiphenylchinoxalin.

0.2493 g Sbst.: 22.50 g Benzol, 0.170° Depression. — 0.2394 g Sbst.: 22.85 g Benzol, 0.170° Depression. — 0.4719 g Sbst.: 22.85 g Benzol, 0.330° Depression.

$C_{22}H_{19}N_3$ . Ber. M 325. Gef. M 327, 308, 313.

Durch diese Versuche ist festgestellt, dass der beschriebene Wechsel mit einer Aenderung des Molekulargewichtes nichts zu thun hat. Immerhin bestände noch die Möglichkeit, dass zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel Verbindungen entstanden wären. Solche Verbindungen können aber an dem Fluorescenz- und Farben-Wechsel kaum theilgehabt sein, da sowohl schwach wie stark basische Amine, die überdies noch den verschiedenartigsten Körperklassen entstammen, sich völlig gleichartig verhalten.

Stuttgart, 16. Juni 1904.

Technische Hochschule. Laboratorium für allgem. Chemie.

### 388. R. Gnehm und F. Kaufler: Zur Kenntniss des Immedialreinblaus.

(Eingegangen am 21. Juni 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Die wissenschaftliche Bearbeitung des umfangreichen Gebietes der Schwefelfarbstoffe ist in ihren positiven Ergebnissen weit zurückgeblieben hinter den praktischen Erfolge, die in der stets wachsenden Patentliteratur und in einer beträchtlichen Zahl zum Theil trefflicher Erzeugnisse ihren Ausdruck finden.

Es steht dies wohl wesentlich im Zusammenhang mit der Schwierigkeit, bei der Bildung sowohl wie bei Abbauprobieren Verbindungen zu isoliren, die zum Ausgangspunkt förderlicher Studien gemacht werden könnten.

An Anläufen hierzu fehlt es nicht, wovon uns ein Blick in die Literatur überzeugt.

Es sind da vor allem die Arbeiten von Vidal<sup>1)</sup> zu erwähnen, dessen scharfsinnige Betrachtungen allerdings nicht derart durch experimentelles Material gestützt sind, als dass sie für vollkommen bewiesen erachtet werden dürften.

Auch die schöne Arbeit von Meyenberg und Levy<sup>2)</sup>, in welcher die Bildung eines Farbstoffes aus Dimethyl *p*-phenylendiaminbiosulfosäure und *o*-Dithiophenol beschrieben ist, vermag nicht die Frage

<sup>1)</sup> F. P. 231188. E. P. 13093 [1896].

<sup>2)</sup> Rev. Génér. Mat. Col. 1902, 212.