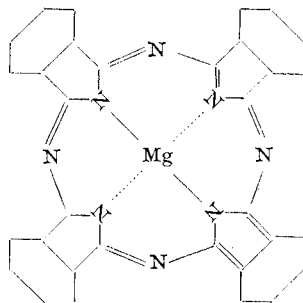


3. Joh. Heinr. Helberger und Desider B. Hevér: Über einen neuen Fall von Chemoluminescenz, II. Mitteil. *); zugl. V. Mitteil. zur Kenntnis der Benzoporphine **).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 4. November 1938.)

Vor kurzem berichtete der eine von uns*) über einen neuen Fall von Chemoluminescenz, der zuerst beim Erhitzen von Magnesium-phthalocyanin¹⁾ (in der Folge als Mg-P. abgekürzt) der Formel:



mit käuflichem Tetralin beobachtet worden war. Durch weitere Versuche war festgestellt worden, daß Magnesiumsalze der verschiedenartigsten Typen von Porphyrinfarbstoffen die gleiche Luminescenz zeigen, daß sich ferner auch Zinksalze durch die gleiche Reaktion auszeichnen; dagegen konnte bei den freien Farbstoffen, bei deren Cu- und Fe-Verbindungen keine Luminescenz festgestellt werden.

Durch die erwähnte kurze Mitteilung wollten wir uns die ungestörte Bearbeitung der neuen Reaktion, die als Lichtreaktion insbesondere in Hinsicht auf das Assimilationsproblem von Interesse ist, auf breiter Basis sichern. Leider teilte P. Rothemund²⁾ vor kurzem, unter Anführung der Mitteilung des einen von uns, nun die Absicht mit, die Untersuchung dieser Reaktion unter anderem auf dem Chlorophyllgebiet weiterzuführen. Dazu soll festgestellt werden, daß bereits in der I. Mitteilung des einen von uns auf das entsprechende Verhalten von Chlorophyllderivaten (Mg-Phäoporphyrin a₅, Methylchlorophyllid) ausdrücklich hingewiesen wurde; wir sehen daher keinerlei Veranlassung, unsererseits auf das Studium der neuen Reaktion in der Chlorophyllreihe zu verzichten.

Wie in der I. Mitteilung bereits angeführt, leuchtet siedendes käufli. Tetralin intensiv rot auf, wenn man etwas Mg-P. (oder Magnesiumverbindungen beliebiger anderer Farbstoffe vom Porphyrintyp) einträgt. Die Leuchterscheinung nimmt an Intensität bald ab und erlischt vollständig, wenn der Farbstoff unter Entfärbung verbraucht ist. Eintragen von Mg-P. bewirkt von neuem Luminescenz, welche ebenfalls bald wieder abklingt und durch weiteres vorsichtiges Eintragen noch einigemal reproduziert werden kann, bis sie nach Eintragen eines Überschusses an Farbstoff praktisch völlig erlischt; die siedende Flüssigkeit ist dann durch gelöstes Mg-P. grün gefärbt und zeigt im Dunkeln nur da, wo sie mit der Luft in Berührung kommt, besonders deutlich

*) Naturwiss. **26**, 316 [1938].

) IV. Mitteil.: A. **536, 173 [1938].

¹⁾ Vergl. Journ. chem. Soc. London **1934**, 1016ff.

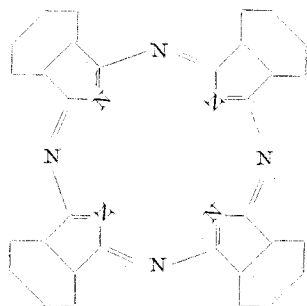
²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2005 [1938].

an den Wänden des Gefäßes, noch eine schwache Leuchterscheinung, die jedoch sofort wieder stark hervorgerufen werden kann durch Zugabe von etwas gewöhnlichem Tetralin.

Diese ersten Befunde ließen vermuten, daß nicht das Tetralin selbst, sondern eine in ihm enthaltene oxydierend wirkende Verunreinigung, und zwar Tetralinperoxyd, für die Erscheinung verantwortlich ist; diese Vermutung konnte durch Untersuchung von reinem, krystallisiertem, nach den Angaben von H. Hock und W. Susemihl³⁾ dargestelltem, Peroxyd bestätigt werden. Es zeigte sich, daß die Leuchterscheinung, wenn auch nur schwach, doch deutlich erkennbar bereits dann auftritt, wenn man eine Suspension von Mg-P. in siedendem Benzol mit etwas Tetralinperoxyd versetzt. Die Umsetzung erfolgt jedoch sehr langsam, und nach vielstündigem Kochen kann die Hauptmenge des Farbstoffs praktisch unverändert zurückgewonnen werden. Wie zu erwarten, verläuft die Umsetzung in dem höher siedenden Toluol unter stärkerem Leuchten in kürzerem Zeitraum. Allerdings zeigt sich beim Kochen von Mg-P. in gewöhnlichem Toluol auch ohne Zusatz von Peroxyd bereits eine schwache Lumineszenz; dagegen verhält sich durch Destillation gereinigtes Toluol indifferent; die aktive Verunreinigung bleibt hier im Destillationsrückstand, einer geringen Menge eines stechend riechenden Öles. Andererseits läßt sich gereinigtes indifferentes Toluol durch mehrstündiges Durchleiten eines Luftstromes bei 55—60° wieder „aktivieren“.

Nach einigen in destilliertem Toluol durchgeführten Versuchen konnten wir feststellen, daß zur völligen Umsetzung von 1 Mol. Mg-P. etwa 13—16 Mol. Tetralinperoxyd erforderlich sind. Bereits kurze Zeit nach Beginn des Siedens läßt sich die Bildung von Wasser und Ammoniak deutlich beobachten. Die Umsetzung verläuft in der ersten Stunde unter gleichmäßig intensivem Leuchten, welches dann abnimmt und nach 4 Stdn. verschwunden ist. Die Flüssigkeit ist dann bräunlich gelb gefärbt und zeigt oft noch ein schwaches Bandenspektrum, identisch mit dem des Mg-P. An der Kolbenwand haben sich bräunliche Schmierien angesetzt, die beim Erhitzen auf dem Spatel in der Flamme einen Glührückstand von Magnesiumoxyd hinterlassen. Aus der Lösung selbst konnte leicht Phthalimid in einer Ausbeute von etwa 40% isoliert werden, ferner α -Tetralon in einer Ausbeute von über 90% d. Th. (ber. auf angewandtes Tetralinperoxyd).

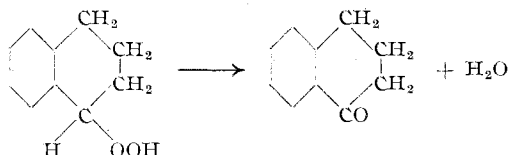
Auf Grund dieser Befunde können wir uns von dem Reaktionsverlauf vorläufig etwa folgendes Bild machen. In erster Phase würde durch den Sauerstoff des Peroxyds das zentrale komplexe Metallatom als Oxyd eliminiert



³⁾ B. 66, 61 [1933].

werden; ein Atom Sauerstoff, durch Zerfall eines Moleküls Peroxyd freigesetzt, würde hierfür genügen. Das dann verbleibende ringförmige Gebilde würde in zweiter Phase hydrolytisch gespalten unter Freiwerden von Ammoniak und Bildung von Phthalimid.

Das für die Hydrolyse erforderliche Wasser würde geliefert werden durch den bekannten Zerfall von 8 Mol. Tetralinperoxyd nach der Gleichung:



Im ganzen wären also für die Umsetzung von 1 Mol. Mg-P. 9 Mol. Peroxyd erforderlich, während nach unseren bisherigen Versuchen 13—16 Mol. verbraucht werden; es ist daher die Annahme eines katalytischen Zersetzungs Vorganges wahrscheinlich. Allerdings wird Tetralinperoxyd für sich bereits in siedendem Toluol unter Bildung von Wasser zersetzt; diese Zersetzung verläuft jedoch außerordentlich langsam; in einem Blindversuch konnten wir feststellen, daß eine Lösung von 500 mg Peroxyd in 20 ccm Toluol nach 24-stdg. Kochen noch starke Luminescenz hervorrief, wenn auch die Isolierung krystallisierten Peroxyds nicht gelang.

In weit schwächerem Maßstab als bei Magnesiumverbindungen zeigt sich die Chemoluminescenz bei Zink- und Bleiverbindungen (Bleikomplex des Mesoporphyrin-dimethylesters); doch sind die Erscheinungen prinzipiell die gleichen. Während jedoch bei Verwendung von Komplexen des Phthalocyanins und des Tetrabenzoporphins vollkommener Abbau erfolgt — Zwischenprodukte konnten bis jetzt wenigstens noch nicht gefaßt werden —, entstehen bei der Umsetzung von Chlorophyll und dessen noch Mg enthaltenden grünen Derivaten Farbstoffe, unter Farbumschlag von grün nach rot. (Auf Grund der Erfahrungen von H. Fischer und Mitarbeitern entstehen Porphyrine.) Während wir früher bei unseren Versuchen in Tetralin bei Kupfer- und Eisenkomplexen sowie bei den metallfreien Farbstoffen keine Luminescenz beobachtet hatten⁴⁾, kamen wir jetzt, als wir die Versuche mit isoliertem Tetralinperoxyd wiederholten, zu prinzipiell positiven Ergebnissen; allerdings zeigte sich die Luminescenz nur bei Verwendung höher siedender Lösungsmittel, wie Chlorbenzol, Cymol und Tetralin, und auch hier trotz Anwendung verhältnismäßig großer Mengen an Peroxyd nur ganz schwach. Jedenfalls scheint es sich hier also um eine Erscheinung zu handeln, welche ganz allgemein bei der Reaktion aller Porphyrinfarbstoffe mit Tetralinperoxyd und anderen ähnlichen Peroxyden zu beobachten ist, mit weitaus größter Intensität bis jetzt jedoch bei magnesiumhaltigen Farbstoffkomplexen.

Wie schon erwähnt, zeigt Mg-P. die Luminescenz auch in ungereinigtem Toluol, wenn auch mit sehr geringer Intensität; dieser Befund legte die Untersuchung weiterer alkylierter Benzolderivate nahe. Es zeigte sich, daß Mg-P. auch in Xylol luminesciert, und zwar stärker als in Toluol, und daß vor allem technisches Cymol sehr aktiv ist; in diesem Medium haben wir die Umsetzung

⁴⁾ Vergl. z. B. *Helv. chim. Acta* **15**, 1390 [1932].

des Mg-P. und des Zink-tetrabenzoporphins⁵⁾ näher untersucht und festgestellt, daß auch hier wieder die Magnesiumverbindung wesentlich schneller als die Zinkverbindung zu Ende reagiert; in beiden Fällen konnten wir einen farblosen gut krystallisierten Körper vom Schmp. 155° isolieren, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

Erwähnt sei, daß auch peroxydhaltiges Terpentinöl sowie käufli. Dekalin sich sehr „aktiv“ zeigten, d. h. die Lumineszenzreaktion mit großer Intensität ergaben; auch hier ist eine nähere Untersuchung der Reaktionsprodukte in Aussicht genommen. Negativ reagieren dagegen außer Benzol auch Chlor und Brombenzol; in den Halogenbenzolen tritt die Lumineszenz wiederum sofort nach Zugabe von Tetralinperoxyd ein. Andererseits konnte keine bzw. nur sehr schwache Lumineszenz erzielt werden unter Verwendung von aliphatischen Alkoholen wie Butyl- und Amylalkohol sowie von Amylacetat, Dioxan, Pyridin, Chinolin, Piperidin und Essigsäureanhydrid; das eingehendere Studium des Einflusses des Mediums auf die Reaktion dürfte ebenfalls von Interesse sein.

Beschreibung der Versuche.

Umsetzung von Magnesium-phthalocyanin mit Tetralinperoxyd.

1) In Benzol: 1 g Mg-P. wurde mit 15 g Tetralinperoxyd in 100 ccm Benzol 60 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Abfiltrieren erhielt man den Farbstoff nahezu quantitativ zurück.

2) In Toluol: 750 mg Mg-P. wurden mit 3 g krystallisiertem Tetralinperoxyd in 150 ccm Toluol am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Die Leuchterscheinung zeigte sich in der ersten Stunde gleichmäßig intensiv, nahm dann ab und war nach 4 Stdn. vollkommen verschwunden. Schon bei Beginn des Versuchs schlugen sich im Kühlrohr Wassertröpfchen nieder, und eine deutlich wahrnehmbare Ammoniak-Entwicklung trat auf. Die Farbe der Lösung veränderte sich von Blaugrün nach Gelbgrün und wurde nach dem Verschwinden der Lumineszenz braungelb; man kochte dann noch mehrere Stunden weiter und brach dann ab. An den Wänden des Kolbens hatte sich ein brauner schmieriger Niederschlag angesetzt, von dem abfiltriert wurde; der Niederschlag ließ sich durch Glühen auf dem Spatel in rein weißes MgO verwandeln.

Das braungelbe Filtrat zeigte noch ein schwaches Linienspektrum, identisch mit dem des Mg-P. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein dickflüssiger Rückstand, der beim Erkalten einen krystallisierten Körper ausschied; dieser konnte nach Sublimation durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit Phthalimid identifiziert werden. Ausb. 300 mg.

Das Filtrat vom Phthalimid wurde im Vak. destilliert; die Hauptmenge, 2,5 g, ging bei 128—130°/12 mm über; durch Verwandlung ins Oxim und Semicarbazon konnte der Körper als α -Tetralon erkannt werden. Das Oxim hatte den in der Literatur⁶⁾ beschriebenen Schmp. 102°).

3.238 mg Sbst.: 0.255 ccm N (21°, 713 mm).

$C_{10}H_{13}ON$. Ber. N 8.59. Gef. N 8.58.

Das Semicarbazon⁶⁾ hatte den richtigen Schmp. 217—220°.

3.848 mg Sbst.: 0.709 ccm N (25°, 713 mm).

$C_{11}H_{15}ON_3$. Ber. N 20.50. Gef. N 19.80.

⁵⁾ Helberger, v. Rebay u. Hevér, A. **533**, 197 [1938].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **75**, 150 [1899]; B. **54**, 34 [1921].

Umsetzung von Mg-P. mit techn. Cymol.

100 mg Mg-P. wurden in 100 ccm Cymol 12 Stdn. am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Die äußeren Erscheinungen waren dieselben wie beim Tetralinperoxyd. Auch hier setzten sich bald Wassertröpfchen im Steigrohr ab. Die Leuchtreaktion war im wesentlichen schon nach 20 Min. beendet. Nach Abbruch des Versuchs konnte man eine kleine Menge eines gelblichen Körpers abfiltrieren, der beim Glühen weißes MgO hinterließ. Nach dem Abdestillieren des überschüss. Cymols hinterblieb ein öliges Rückstand, der bei höherer Temperatur ebenfalls überging und bald in der Vorlage krystallin erstarrte. Schwer löslich in Methanol; Schmp. 157—158°.

4.374 mg Stbst.: 14.440 mg CO₂, 3.790 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.38, H 9.59. Gef. C 71.33, H 9.70.

Umsetzung von Zink-tetrabenzoporphin mit techn. Cymol.

100 mg Zn-Tetrabenzoporphin wurden in 100 ccm Cymol 14 Stdn. am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Die Leuchterscheinung war hier wesentlich schwächer als bei Mg-P., sie dauerte jedoch 3 Stdn. an. Nach Abbruch des Versuchs konnten 65 mg des Zinksalzes unverändert durch Filtration zurückgewonnen werden. Aus dem schwach gelben Filtrat konnte auch hier der Körper vom Schmp. 157—158° isoliert werden.

Die Kupfer- und Eisenverbindung des Tetrabenzoporphins zeigten in Cymol allein keine Luminescenz, wohl aber nach Zugabe von Tetralinperoxyd. Trug man Tetralinperoxyd in eine siedende Suspension von Kupfer- oder Eisenkomplex in Cymol ein, so trat an den Berührungszonen ziemlich intensives Leuchten auf, das sehr schnell schwächer wurde und dann noch einige Zeit bestehen blieb; die geringe Intensität entsprach etwa derjenigen, die man bei der Reaktion von Mg-P. mit Tetralinperoxyd in siedendem Benzol beobachten kann.

Verhalten der metallfreien Farbstoffe gegen Peroxyde.

1) Phthalocyanin: In Toluol, Xylol, Chlorbenzol keine Luminescenz, auch nicht nach Zugabe von Tetralinperoxyd zu der siedenden Lösung; dagegen trat in siedendem Cymol auf Zugabe von Peroxyd blitzartiges Aufleuchten ein; ähnlich verhielten sich Dekalin und Tetralin, auch ohne Zusatz von kryst. Peroxyd.

2) Tetrabenzoporphin: In Toluol und Xylol mit Peroxyd keine Luminescenz; in Chlorbenzol nach Zugabe von Peroxyd etwa 5—10 Sek. langes Leuchten. Gleiches Verhalten in siedendem Cymol. In siedendem Tetralin oder Dekalin auch ohne Zugabe von kryst. Peroxyd Luminescenz, die nach Zugabe von Peroxyd intensiver wurde; längeres rotes Nachleuchten.

3) Ätioporphyrin: In siedendem Toluol und Xylol keine Luminescenz, in siedendem Chlorbenzol nach Zugabe von Peroxyd kurz andauerndes, rotes Leuchten, das nach einigen Sek. verschwand. Ähnlicher Effekt in Cymol; hier nach dem Verschwinden der roten Luminescenz bei wiederholtem Aufkochen schwaches weißliches Nachleuchten; die Erscheinung war etwas stärker in Dekalin, das weißliche Nachleuchten stärker. Eine Verschiebung des Spektrums nach den Versuchen war nicht festzustellen.