

6. Otto Mumm: Ein Beitrag zur Frage nach den Zusammenhängen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 14. November 1938.)

Die Frage nach den Zusammenhängen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution besonders organischer Verbindungen ist schon alt, eine befriedigende Beantwortung hat sie aber noch nicht gefunden. Übereinstimmung herrscht bei allen Forschern wohl nur insofern, als das Vorhandensein der Fluorescenzfähigkeit mit der Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen (einer oder mehrerer) verknüpft wird. Aber schon das Herausfinden dieser für die Erscheinung der Fluorescenz verantwortlichen Gruppen bereitet Schwierigkeiten, weil es sich meist um sehr kompliziert gebaute Stoffe handelt.

Wollte man weiter kommen, so bestand am ehesten Aussicht dafür, wenn als Beispiele zunächst einmal möglichst einfache Verbindungen gewählt würden, von denen außerdem noch das ganze chemische Verhalten bis in alle Feinheiten hinein genau bekannt sein mußte.

Diese Bedingungen schienen mir Vertreter der Dihydropyridin-Reihe, die gelegentlich unserer Arbeiten¹⁾ in großer Zahl angefallen waren, in bester Weise zu erfüllen, und unter ihnen besonders jene Stoffe, welche die Gruppierung eines *N*-Methyl- α -pyridons enthalten.

Als ihren Grundkörper können wir das 1,4,6-Trimethyl-3-äthyl-5-carboxäthyl-pyridon-(2) (I)²⁾ betrachten und alle übrigen Produkte durch Ersatz der Substituenten in Stellung 3, 4 und 5 durch andere von ihm abgeleitet denken³⁾. Daß es sich hier um vollkommen substituierte Pyridone handelt, hat den Vorteil, der sich auch bei unseren Arbeiten über Pyridon-methide bewährte, unkontrollierbare Umlagerungen durch Wanderung von Wasserstoffatomen von vornherein auszuschließen. Alle diese Stoffe zeigen unter der Analysenlampe starke Fluorescenz, und zwar bereits in festem Zustande, so daß durch Einwirkung von Lösungsmitteln etwa eintretende Komplikationen vermieden werden. Die Fluorescenzfähigkeit bleibt auch dann erhalten, wenn in den Stellungen 3 und 5 für die Substituenten Wasserstoff eintritt, und sogar bei den allereinfachsten nur am Stickstoff substituierten Produkten, wie dem *N*-Methyl- α -pyridon (II) selbst, dem *N*-Methyl- α -lutidon und dem *N*-Methyl- α -chinolon.

Sobald aber, ohne daß sich am Molekül sonst etwas ändert, die für Pyridone charakteristische Gruppierung verschwindet, bleibt auch die Fluorescenz aus. So zeigen alle Stoffe, welche sich von dem durch Formel III dargestellten, als 1,4,6-Trimethyl-5-carboxäthyl-2,3-cyclobutanono-2-oxy-dihydropyridin zu bezeichnenden Grundkörper durch Austausch der Substituenten, wieder in den Stellungen 3, 4 und 5 ableiten, keine Spur von Fluorescenz.

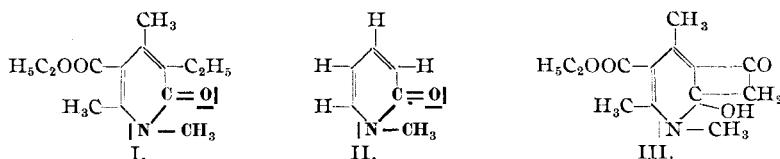
¹⁾ Mumm u. Beth, B. **54**, 1591 [1921]; Mumm u. Hingst, B. **56**, 2301 [1923]; Mumm, Roder u. Ludwig, B. **57**, 865 [1924]; Mumm, A. **443**, 272 [1925]; Mumm u. Ludwig, B. **59**, 1605 [1926]; Mumm u. Petzold, A. **536**, 1 [1938]; J. Diederichsen, Dissertat. Kiel 1938.

²⁾ Die Elektronenformeln sind entsprechend dem Vorschlage von B. Eistert (B. **71**, 237 [1938]; „Tautomerie und Mesomerie“, Stuttgart 1938) geschrieben.

³⁾ Über diese Stoffe vergl. M. u. P., A. **536**, 1 [1938].

Daraus ergibt sich mit voller Sicherheit, daß die in den Formeln durch Fettdruck gekennzeichnete Atomgruppe $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$, und nur diese, für das Auftreten der Fluorescenz verantwortlich ist.

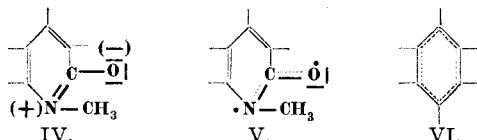
Allerdings muß daran erinnert werden, daß für die als Pyridone bezeichneten Stoffe außer der den Formeln I und II zugrunde gelegten Konstitutionsformel auch noch andere in Betracht kommen und diskutiert worden sind.



Die für den Stammkörper der Pyridone auch mögliche Enolform fällt bei unseren Verbindungen zwar aus, weil der Wasserstoff am Stickstoff überall durch Methyl ersetzt ist. Die Möglichkeit betainartiger Strukturen im Sinne von Formel IV ist aber, auch nach dem chemischen Verhalten, keineswegs von der Hand zu weisen, und v. Auwers⁴⁾ trifft wohl sicher das Richtige, wenn er auf Grund optischer Untersuchungen zu folgender Auffassung kommt: „Die Dinge liegen also so, daß die spektrochemischen Daten der *N*-Alkyl-pyridone weder zu den Carbonyl- noch zu den Betain-Formeln passen. Verständlich werden sie, wenn man annimmt, daß zwischen dem doppelt gebundenen Sauerstoff und dem Stickstoff ein partieller Ausgleich ihrer Restaffinitäten stattfindet, der jedoch nicht einer normalen Bindung gleichzusetzen ist. Die Verbindungen würden sich also in einem Zustand befinden, der zwischen denen liegt, die durch die Pyridon- und die Betain-Formeln ausgedrückt werden.“

Mit anderen Worten, es liegt ein Fall von Mesomerie vor, und die beiden Formeln I und IV sind nur Grenzformeln.

Um den Zwischenzustand durch ein Formelbild auszudrücken, was für die folgenden Betrachtungen nützlich ist, bedienen wir uns am besten einer Schreibweise (V), die sich uns auch bei der Deutung von Allyl-Umlagerungen bewährte⁵⁾. Sie wurde zuerst von E. Hückel⁶⁾ zur Kennzeichnung der Zwischenzustände in mesomeren Systemen empfohlen und lieferte ihm z. B. für Benzol das zum Vergleich mit angeführte Bild VI.



In diesen Formeln bedeuten die ausgezogenen Striche, wie üblich, echte Bindungen durch je zwei Elektronen erster Art, während die Zahl der punktierten Striche gleich der Zahl der weniger fest bindenden Elektronen zweiter Art ist. Einsame Einzelelektronen sind durch Punkte dargestellt.

⁴⁾ B. 63, 2116 [1930].

⁵⁾ Mumm u. Möller, B. 30, 2214 [1937].

⁶⁾ „Grundzüge d. Theorie unges. u. arom. Verb.“, Berlin 1938, 62, 74 u. 153.

Ebenso wie bei dem Bilde für Benzol durch die punktierten Striche zum Ausdruck gebracht werden soll, daß 6 Einzelelektronen, also 3 Elektronenpaare zweiter Art 6 Kohlenstoffatome binden, sagt uns die Formel V, daß bei den *N*-Methyl-pyridonen im Zwischenzustande ein Elektronenpaar zweiter Art drei Atome, nämlich je ein Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoff-Atom, bindet. Wie sich durch Abzählen der Elektronen leicht ergibt, trägt der Sauerstoff eine halbe negative, der Stickstoff eine halbe positive Ladung, auf deren Kennzeichnung in der Formel verzichtet würde.

Innerhalb des Dreiersystems, auf das es uns ankommt, hat sich demnach im Zwischenzustand ein weitgehender Valenzausgleich vollzogen, und wir können diesen Zustand demjenigen vergleichen, in dem das Benzol sich befindet und dem es seinen „aromatischen Charakter“ verdankt.

Bei Verwendung dieser Formeln müssen wir uns aber darüber im klaren sein, daß sie nur ein ziemlich rohes Bild sind, und dürfen z. B. nicht aus ihnen ableiten wollen, daß der Zwischenzustand, wie es scheinen könnte, genau in der Mitte zwischen den beiden Grenzzuständen (I und IV) liegt. Er wird vielmehr ganz im Gegenteil fast immer mehr oder weniger weit nach dem einen oder dem anderen Grenzzustande hin verschoben sein.

Absorbiert ein solches Molekül Licht, so kann es sich bei dem dadurch aus seiner Bahn gehobenen Elektron wegen der geringen eingestrahlten Energie nur um ein verhältnismäßig locker gebundenes, also um eines von den beiden Elektronen zweiter Art handeln. Das hätte aber zur Folge, daß der Valenzausgleich innerhalb des Moleküls vollkommen gestört würde, etwa so wie beim Benzol, wenn an dessen Molekül noch zwei Wasserstoffatome angelagert werden. Ähnlich wie dies hier das Verschwinden des aromatischen Charakters und das Zurückschnellen in einen Zustand mit zwei echten Doppelbindungen zur Folge hat, sucht in unserem Falle die durch das gehobene Elektron am Kohlenstoff entstandene Lücke sich durch Heranziehung des einsamen Einzelelektrons vom Stickstoff oder vom Sauerstoff aufzufüllen. Mit anderen Worten, es bildet sich am einen Ende des Dreiersystems eine echte Doppelbindung aus, und nach Herstellung dieses „angeregten Zustandes“ fällt schließlich das gehobene Elektron unter Lichtemission auf das Atom am anderen Ende des Dreiersystems (Sauerstoff oder Stickstoff) zurück. Der mesomere Zustand ist demnach in einen der beiden Grenzzustände (I oder IV) übergegangen, der sich alsdann unter Wärmeausgleich in jenen zurückverwandelt.

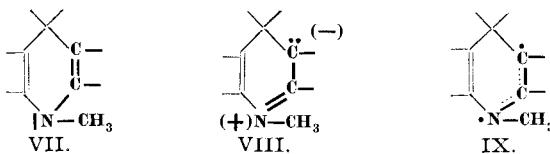
Damit sind die Voraussetzungen für das Franck-Condonsche Prinzip gegeben. Also können die Emissionsbanden mit den Absorptionsbanden nicht zusammenfallen, sondern müssen mehr oder weniger weit nach langen Wellen verschoben sein.

Andere Vertreter der Pyridinreihe, an denen wir unsere Erfahrungen sammelten, sind die γ - und α -Dihydro-pyridine⁷⁾. Hier liegen die Verhältnisse so, daß in der Regel die γ -Dihydro-Verbindungen weiß sind, stark fluorescieren und keine basischen Eigenschaften besitzen, während die α -Dihydro-Verbindungen bei meist schwach basischem Charakter und gelber Farbe keine Fluorescenz zeigen.

Betrachten wir zunächst die am Stickstoff methylierten γ -Dihydro-pyridine, so tritt eine gewisse Ähnlichkeit im Molekülbau mit den α -Pyridonen

⁷⁾ vergl. besonders J. Diederichsen, Dissertat. Kiel 1938.

deutlich hervor. Ein Unterschied besteht, wie Formel VII erkennen läßt, eigentlich nur darin, daß die Doppelbindung, mit der das Kohlenstoffatom 2 in den Pyridonen an Sauerstoff gebunden ist, hier zum benachbarten Ringkohlenstoffatom führt. Das legt den Gedanken nahe, es handle sich auch hier nur um eine von zwei Grenzformeln, deren andere durch Formel VIII dargestellt wird. Dementsprechend wäre der wirklich vorliegende Zwischenzustand in Analogie zu den Pyridonen durch das Formelbild IX wiederzugeben, in dem auch wieder die halbe positive Ladung am Stickstoff und die halbe negative Ladung am β -Kohlenstoff nicht mitgeschrieben sind.



Die Vorgänge bei der Lichtabsorption und Fluoreszenz wären dann ebenso zu deuten wie bei den Pyridonen.

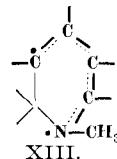
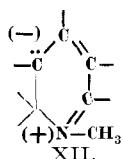
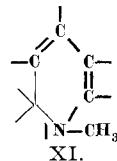
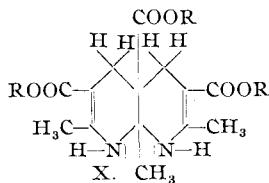
Als Stütze für die Richtigkeit der Formel IX kann das Fehlen basischer Eigenschaften bei den γ -Dihydro-pyridinen angeführt werden. Es zeigt uns nämlich, daß das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs, wie es Formel VII aufweist, das ihm die Fähigkeit verleiht, ein Wasserstoffion zu binden, wenigstens teilweise (etwa im Sinne von Formel IX) anderweitig beansprucht sein muß.

Dem Einwand, daß wegen des symmetrischen Molekülbaus die Beanspruchung dann gleichmäßig von den Kohlenstoffatomen 2 und 6 ausgehen und die Ursache der Fluoreszenz in einem Zusammenwirken der beiden Doppelbindungen gesehen werden müßte, kann dadurch begegnet werden, daß ein Stoff der Formel X also nur mit einer Doppelbindung pro Pyridinkern hergestellt werden konnte, und daß diese Verbindung genau so tiefblau fluoresciert wie die eben besprochenen γ -Dihydro-pyridine, mit denen sie auch das völlige Fehlen basischer Eigenschaften gemeinsam hat.

Bei einer Übertragung der für α -Pyridone und γ -Dihydro-pyridine entwickelten Anschauungen auf α -Dihydro-pyridine erkennt man leicht, daß sich der Elektronen-Ausgleich wegen der vorhandenen Konjugation hier durch einen größeren Teil des Moleküls, nämlich bis zum Kohlenstoffatom 5, an dem demnach die negative Ladung auftritt, fortsetzen wird, so daß sich für den mesomeren Zwischenzustand zwischen den Grenzformeln XI und XII das Formelbild XIII ergibt.

Als Folge des weiter reichenden Kräfteausgleichs innerhalb des Moleküls — hier binden zwei Elektronenpaare zweiter Art fünf Atome — sind die einzelnen Elektronen zweiter Art lockerer gebunden als bei den bisher besprochenen Beispielen. Demnach ist auch das an der Bindung zwischen dem Stickstoff und dem α -Kohlenstoff beteiligte Einzelelektron weniger stark aus seiner normalen Stellung als Glied des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff (Formel XI) abgelenkt, wodurch die tatsächlich beobachteten stärker basischen Eigenschaften der α -Dihydro-pyridine gegenüber den γ -Dihydro-Verbindungen ihre Erklärung finden. Infolge dieser stärker aufgelockerten Bindung der Elektronen zweiter Art ist auch ein geringerer Energieaufwand

erforderlich, um sie aus ihrer Bahn zu heben; es genügt dafür also schon Licht größerer Wellenlänge. Damit dürfte es zusammenhängen, daß die α -Dihydro-Verbindungen, offenbar weil sie im Blau absorbieren, meist gelb sind, während die γ -Dihydro-Verbindungen, als im Ultraviolett absorbierend, weiß erscheinen.

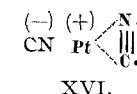
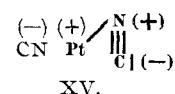
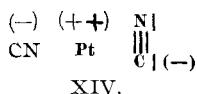


Eine weitere Folge davon ist, daß die beim Zurückfallen des gehobenen Elektrons an seinen neuen Platz emittierte Strahlung größerer Wellenlänge bei den α -Dihydro-Verbindungen überhaupt kein sichtbares Licht mehr ist. Deshalb fluorescieren α -Dihydro-pyridine nicht. Wenn in Ausnahmefällen doch noch Fluorescenz auftritt, so ist das emittierte Licht statt blau, wie bei den früher besprochenen Verbindungen, grün, also langwelliger.

Es hat hiernach den Anschein, als ob die Zusammenhänge zwischen Farbe und chemischer Konstitution im großen und ganzen dieselben sind wie die hier besprochenen zwischen Fluorescenz und Konstitution, und der wesentlichste Unterschied darin besteht, daß die nach erfolgter Umlagerung beim Zurückfallen des gehobenen Elektrons an seinen neuen Platz ausgesandte langwelligere Strahlung nicht mehr dem sichtbaren Teile des Spektrums angehört.

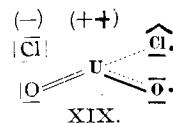
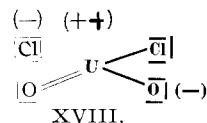
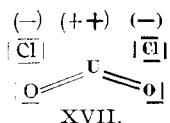
Da die den obigen Betrachtungen zugrunde liegende Hypothese natürlich noch weiterer Prüfung bedarf, wäre es verfrüht, sie auf andere Beispiele aus der organischen Chemie anzuwenden, was aber wahrscheinlich keine Schwierigkeiten machen würde, sofern nur der Sitz der Fluorescenz sicher bekannt ist.

Es erscheint aber verlockend, sie einmal an einigen der sehr wenig zahlreichen fluorescenzfähigen anorganischen Verbindungen auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen. Was zunächst die Cyanoplatoate, z. B. das „Bariumplatincyanür“ für Röntgenschirme, betrifft, so genügt es, wenn wir vereinfachend das Verhalten einer Cyangruppe in dem den Komplexsalzen zugrunde liegenden Platocyanid betrachten. Von vornherein kommen dafür zwei Formeln (XIV und XV) in Frage. In Wirklichkeit dürfte sich aber zwischen diesen beiden Grenzformeln ein Zwischenzustand einstellen, der in Analogie zu den oben besprochenen Beispielen durch das Formelbild XVI dargestellt werden kann. Hier bindet also wieder ein Elektronenpaar zweiter Art drei Atome.



Bei kurzwelliger Bestrahlung wird eines der beiden, die Bindung zwischen dem Cyanrest und dem Platin vermittelnden Elektronen zweiter Art gehoben, was eine Umgruppierung im Restmolekül zur Folge hat. Handelt es sich um das in der Formel dem Metall und Kohlenstoff zugeteilte, so geht sofort die Bindung zwischen Metall und Stickstoff unter Mitwirkung von dessen einsamem Elektron in eine zweielektronige, also echte Bindung über, und nachdem dann noch das gehobene Elektron unter Aussendung von Fluoreszenzlicht auf den Kohlenstoff zurückgefallen ist, hat sich der Übergang des Zwischenzustandes in den Grenzzustand XV vollzogen. — Handelt es sich um das dem Metall und Stickstoff zugeteilte Elektron zweiter Art, so wird die andere Bindung völlig ionogen, und unter Zurückfallen des gehobenen Elektrons auf den Stickstoff stellt sich der zweite Grenzzustand (XIV) ein. Unter Wärmeausgleich bildet sich alsdann der Zwischenzustand (XVI) zurück. Welcher der beiden Vorgänge sich in Wirklichkeit abspielt, muß unentschieden bleiben.

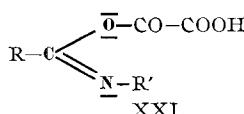
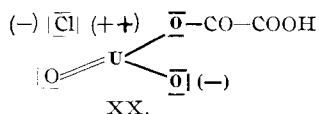
Ein solches Dreiersystem, wie wir es bei allen bisher besprochenen Beispielen als für die Fluoreszenz verantwortlich kennengelernt haben, ist auch in den Uranyl-Salzen enthalten, wie die Gegenüberstellung der beiden Grenzformeln (XVII und XVIII) mit dem Zwischenzustand (XIX) für Uranylchlorid erkennen läßt.



Wenn durch absorbiertes Licht das Elektron zweiter Art zwischen Uran und Sauerstoff gehoben wird, hat dies zur unmittelbaren Folge, daß die Bindung zwischen Uran und Chlor zweielektronig, also homöopolar wird. Nach Herstellung dieses „angeregten Zustandes“ fällt das gehobene Elektron unter Licht-Emission auf das Sauerstoffatom zurück, wodurch sich der Grenzzustand XVIII mit einer semipolaren Bindung zwischen Uran und Sauerstoff ausbildet. Die Rückverwandlung in den Zwischenzustand geht dann mit einer bestimmten Wärmetönung vor sich.

Diese Deutung der Vorgänge bei der Lichtabsorption und Emission von Uranyl-Verbindungen macht es verständlich, weshalb andere Uranverbindungen als die Uranylalsalze nicht fluorescieren und weshalb jedes der verschiedenen Uranylalsalze sein für es allein charakteristisches Fluoreszenzspektrum liefert, für das fast ausschließlich die Säure maßgebend, die Natur des zweiten Metalls in Doppelsalzen dagegen belanglos ist⁸⁾.

Sie liefert auch die Erklärung dafür, weshalb Uranyloxalat bei der Photolyse unter Entwicklung von Kohlenoxyd und -dioxyd zerfällt. In dem belichteten Uranyloxalat haben wir uns doch in Analogie zum Chlorid



⁸⁾ Pringsheim, Handb. d. Phys., Bd. XXIII, 244 [1933].

den Oxalsäurerest als homöopolar an das Metallatom gebunden vorzustellen (XX) und können es in diesem Zustande vergleichen mit am Sauerstoff durch den Oxalsäurerest substituierten Säure-amiden (XXI).

Von den letzteren konnten wir⁹⁾ aber zeigen, daß sie sehr leicht, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Abspaltung von Kohlenoxyd und -dioxyd und Rückbildung des Säureamids zerfallen, wobei aller Wahrscheinlichkeit nach das Zwitterion $\text{CO}^{(+)}-\text{COO}^{(-)}$ als Zwischenprodukt auftritt. Wir dürfen uns deshalb nicht wundern, wenn die gleiche Reaktion auch bei belichtetem Uranyloxalat abläuft. Dies um so weniger, als die Abspaltung des Zwitterions hier wie dort durch Hinzutritt eines Wasserstoffions an das andere Ende des Dreiersystems jedenfalls begünstigt, wenn nicht sogar überhaupt erst erzwungen werden muß.

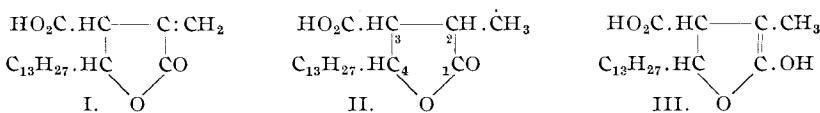
7. Mitizo Asano und Tiaki Azumi: Über die Konstitution der Nephromopsinsäure (II. Mitteil.*)).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Medical College Kanazawa, Japan.]
(Eingegangen am 3. Dezember 1938.)

Vor einiger Zeit haben wir^{*)} gezeigt, daß die Nephromopsinsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_4$, ein Bestandteil der Flechte Nephromopsis Stracheyi f. ectocarpisma Hue, wohl ein Diastereomeres der Dihydro-protolichersterinsäure ist.

Erhitzt man die Nephromopsinsäure mit dem doppelten Äquivalent alkohol. Kalilauge, so daß der Lactonring gespalten wird, und versetzt mit Silbernitratlösung, so gewinnt man ein grauschwarzes Silbersalz. Digeriert man dieses mit Jodmethyl, so erhält man den Methylester der Nephromopsinsäure, der mit dem durch Einwirkung von Diazomethan dargestellten^{*)} identisch ist.

Dagegen bildet sich durch Verseifung des Methylesters mit alkohol. Kalilauge nicht mehr die ursprüngliche Nephromopsinsäure, sondern Dihydro-*l*-protolichersterinsäure. Da die Dihydro-protolichersterinsäure (II) durch Hydrierung von Protolichersterinsäure (I) entsteht, so muß angenommen werden, daß das (2)-Kohlenstoffatom der erstenen racemisiert ist. Hieraus folgt, daß der Lacton-Ring der Nephromopsinsäure zwar bei alkalischer Verseifung geöffnet, das (2)-Kohlenstoffatom aber dabei nicht racemisiert wird. Behandelt man jedoch ihren Methylester mit Alkalilauge, so wird das (2)-Kohlenstoffatom zunächst unter Bildung von III enolisiert, so daß beim Ansäuern nicht die Nephromopsinsäure ((2)-Kohlenstoffatom aktiv), sondern die Dihydro-protolichersterinsäure ((2)-Kohlenstoffatom racemisiert) entsteht.



⁹⁾ Mumm, Hesse u. Volquartz, B. 48, 384 [1915]; Chr. Bomskov, Dissertat. Kiel, S. 11 [1930]; W. Stülpken, Dissertat. Kiel, S. 17 [1935].

^{*)} I. Mitteil.: B. 68, 995 [1935].