

Werk

Titel: Ueber einige Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution

Autor: Meyer, Richard

Ort: Braunschweig

Jahr: 1898

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0013 | LOG_0026

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte

über die

Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

XIII. Jahrg.

8. Januar 1898.

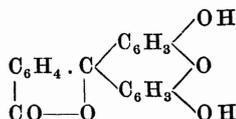
Nr. 2.

Ueber einige Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution.

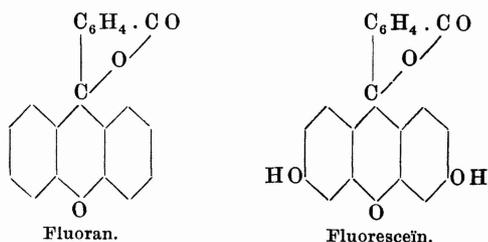
Von Prof. Richard Meyer in Braunschweig.

(Fortsetzung.)

Gruppe des Fluoresceins. Das Fluorescein ist ein Körper von saurem Charakter. Seine gelb gefärbten Alkalilösungen besitzen eine grüne Fluorescenz, deren Intensität so enorm ist, daß sie schon mehrfach benutzt wurde, um den unterirdischen Zusammenhang von Flußgebieten nachzuweisen. Seiner chemischen Natur nach gehört der Körper zu den von A. v. Baeyer 1874 entdeckten Phtaleinen, und ist, wie diese, ein Derivat des Triphenylmethans. Er entsteht durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Resorcin; seine Constitution entspricht der Formel¹⁾:

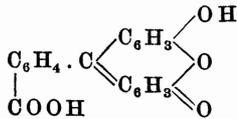


Die näheren Structurverhältnisse des Fluoresceins sind erst in neuerer Zeit aufgeklärt worden (vgl. Rdsch. 1893, VIII, 337, 349). Als Muttersubstanz der Fluoresceingruppe wurde das Fluoran erkannt; das Fluorescein selbst ist ein Dioxyfluoran:



Das Fluoran ist ein indifferent, in Alkali unlöslicher Körper; es ist farblos, und auch seine Lö-

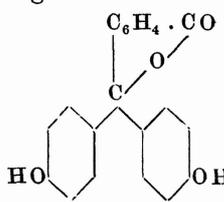
¹⁾ Untersuchungen der letzten Zeit haben es wahrscheinlich gemacht, daß dem Fluorescein eine chinoide Constitution, entsprechend der Formel



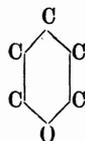
zuzuschreiben ist, und daß sich von dieser die gefärbten Fluoresceinderivate ableiten, die ungefärbten aber von der obigen Lactonformel. Da einerseits diese Frage noch immer nicht als ganz entschieden betrachtet werden kann, dieselbe andererseits nicht in näherer Beziehung zu den Fluorescenzerscheinungen zu stehen scheint, so soll hier im allgemeinen die bisher übliche Formulirung beibehalten werden.

sungen in organischen Lösungsmitteln sind ungefärbt. Aber in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und einer starken grünen Fluorescenz.

Das Fluorescein nimmt unter den Phtaleinen eine besondere Stellung ein: das ihm sonst nahestehende

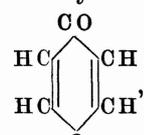
Phenolphtalein  löst sich in Alkali

mit carmoisinrother Farbe ohne jede Spur von Fluorescenz. Vergleicht man seine Formel mit derjenigen der beiden fluorescirenden Verbindungen, so erkennt man sofort einen auffälligen Unterschied. Die Molecüle des Fluorans und des Fluoresceins enthalten einen aus fünf Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom bestehenden, sechsgliedrigen Ring, welcher dem Phenolphtalein fehlt. Dieses Gebilde



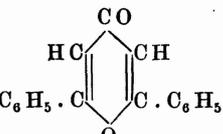
muß deshalb in den ersten beiden Körpern

der Träger der Fluorescenz sein. Dasselbe existirt aber auch für sich in der als Pyron (oder Pyrokoman)

bekanntesten Verbindung , sowie in einigen

Derivaten derselben. Es ist deshalb auch als Pyronring bezeichnet worden.

Am Pyron ist indessen keine Fluorescenz beobachtet worden. Sie scheint in seinem Molecüle gewissermaßen latent zu ruhen und erst durch die Verknüpfung mit zwei Benzolkernen, wie sie im Fluoran und Fluorescein vorhanden ist, hervorgerufen zu werden. So zeigt denn auch das Diphenylpyron

 in concentrirter Schwefelsäure intensiv violette Fluorescenz. Aehnlich verhält es sich mit den die Farbe bedingenden Atomgruppen. Diese ist bei den Azokörpern an die chromophore Azogruppe —N=N—

geknüpft. Aber das Azoimid, , und selbst

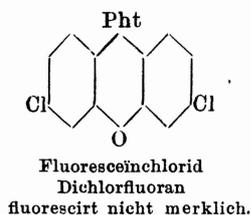
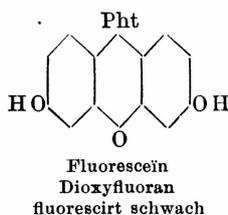
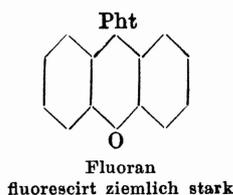
das Diazobenzol, $C_6H_5 \cdot N=N \cdot OH$, ist farblos, und erst durch die zweiseitige Verknüpfung mit dem Benzolkerne entsteht das tief rothgelbe Azobenzol, $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_5$.

Die Ansicht, daß die auffallenden, physikalischen Eigenschaften des Fluorans und Fluoresceins auf die Anwesenheit des Pyronringes zurückzuführen sind, findet eine Stütze in älteren Beobachtungen Baeyers über die Phtalsäurederivate der Kresole, sowie in neueren Untersuchungen über die entsprechenden Verbindungen der Naphtalinreihe; der zur Verfügung stehende Raum verbietet es aber, hier näher auf diese interessanten Thatsachen einzugehen.

Wird in den Körpern der Fluoran- bzw. Fluoresceingruppe Wasserstoff durch schwerere Atome oder Atomcomplexe ersetzt, so wird die Fluoreszenz, soweit meine Erfahrungen reichen, erheblich geschwächt. Dies scheint freilich bei flüchtiger Betrachtung gerade für das Fluorescein selbst nicht zuzutreffen. Seine Fluoreszenz wird im allgemeinen in alkalischer Lösung beobachtet und übertrifft dann diejenige des Fluorans in sehr hohem Malse. Fluoran ist in Alkali unlöslich; in concentrirter Schwefelsäure zeigt es eine mälsige, gelbgrüne Fluoreszenz. Offenbar sind aber die alkalische Fluorescein- und die schwefelsaure Fluoranlösung nicht vergleichbar. In der That gestaltet sich das Verhältniß ganz anders, wenn man die beiden Körper unter denselben Umständen, nämlich beide in concentrirt schwefelsaurer Lösung, beobachtet. Fluorescein löst sich darin mit dunkelgelber Farbe und grüner Fluoreszenz; die Farbe ist dunkler, die Fluoreszenz aber viel schwächer als die der schwefelsauren Fluoranlösung.

Werden mittels Phosphorpentachlorid die Hydroxyle des Fluoresceins durch Chlor ersetzt, so entsteht das sogenannte Fluoresceinchlorid, welches nichts anderes ist als ein Dichlorfluoran. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, merklich ohne Fluoreszenz. Auch Di- und Tribromfluoran lösen sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe und ohne Fluoreszenz.

Die folgende Zusammenstellung wird die Beziehung zwischen Fluoreszenz (in concentrirter Schwefelsäure) und chemischer Zusammensetzung bei diesen einfachsten Gliedern der Fluorangruppe noch deutlicher hervortreten lassen:



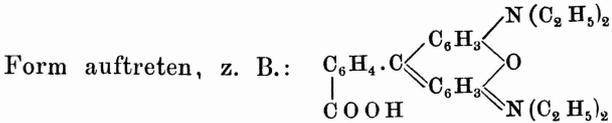
Da $Cl > OH > H$, so ergibt sich aus diesen Erfahrungen der Schlufs, daß mit zunehmendem Gewichte der in die Benzolkerne eingefügten Atomgruppen die Fluoreszenz abnimmt. Hiermit in Uebereinstimmung konnte ich constatiren, daß die substituirten Fluoresceine — soweit sie mir zugänglich sind — in concentrirter Schwefelsäure sich sämmtlich ohne bemerkbare Fluoreszenz lösen.

Untersucht man die Alkalisalze der chlorirten, bromirten, jodirten und nitrirten Fluoresceine in wässriger und alkoholischer Lösung, so zeigt sich gleichfalls immer eine gegenüber dem Fluorescein bedeutend verminderte Fluoreszenz. Zugleich aber führten die Versuche zu dem Ergebnisse, daß die Substituenten keineswegs proportional ihrer Masse wirken, vielmehr kommt offenbar daneben ihre chemische Natur, und wahrscheinlich auch ihre Stellung im Molecüle in Betracht. Zwar fluorescirt Tetrajodfluorescein erheblich schwächer als die an Masse geringere Tetrabromverbindung (Eosin); aber auch das Dibromdinitrofluorescein, dessen Substituenten geringere Masse besitzen, als diejenigen des Eosins, zeigt gegenüber dem Eosin eine verminderte Fluoreszenz; und im Tetranitrofluorescein ist die Fluoreszenz ganz vernichtet, trotzdem das Gewicht der Nitrogruppe nicht viel mehr als die Hälfte von demjenigen des Bromatoms beträgt ($NO_2 = 46$; $Br = 80$). Der Nitrogruppe wohnt also eine ganz besonders stark fluoreszenzwidrige Wirkung inne.

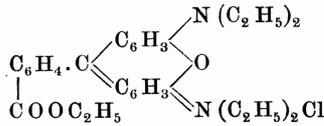
Bemerkenswerth ist ferner, daß die Fluoreszenz des gechlorten Tetrabromfluoresceins (Phloxin) derjenigen des Eosins ungefähr gleich kommt; auch zwischen Tetrajodfluorescein und seinen Chlorderivaten (Rose bengale) ist nur ein mälsiger Unterschied. Die beiden nicht chlorirten Farbstoffe enthalten die Halogenatome in den Resorcinresten des Fluoresceins. Phloxin und Rose bengale unterscheiden sich von den vorigen dadurch, daß noch zwei bzw. vier Chloratome in den Phtalsäurerest eingetreten sind. Demnach bewirken die Halogene eine viel geringere Schwächung der Fluoreszenz, wenn sie sich im Phtalsäurereste befinden, als wenn sie in die Resorcinreste eintreten.

Die im vorstehenden besprochenen Substitutionen betreffen ausschließlich die Benzolkerne des Fluoresceinmolecüls. Werden die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Alkoholradicale ersetzt, so entstehen die Aether des Fluoresceins. Diese Körper, deren Halogenderivate zumtheil als spritlösliche Eosine von technischer Bedeutung sind, waren in letzter Zeit, in Rücksicht auf die oben gestreifte Frage der Lacton- oder Chinonformel des Fluoresceins, Gegenstand der Untersuchung. Nach den über diese Verbindungen gemachten Angaben fluoresciren sie sämmtlich, und zwar sowohl die gefärbten als die farblosen, je nach ihrer chemischen Natur in alkalischer Lösung oder in concentrirter Schwefelsäure. Ein näheres Eingehen auf die Aether und ähnliche Derivate erscheint hier nicht geboten.

Eine andere Art Substitution besteht in dem Eintritt basischer Gruppen in das Fluoran. Diese führt zu den technisch wichtigen Farbstoffen der Rhodamingruppe. Dieselben können als Fluorescein betrachtet werden, dessen Hydroxylgruppen durch Aminreste ersetzt sind; ihre weit intensivere Färbung, sowie besonders ihr Verhalten bei der Alkylierung lässt aber schliessen, dass die Rhodamine stets in der chinoiden



Die Rhodamine sind sehr kräftige, bläulichrothe Farbstoffe, deren Lösungen durchweg eine feurig rothgelbe Fluorescenz besitzen. Dieselbe ist auch den als Aniline bezeichneten Rhodaminestern

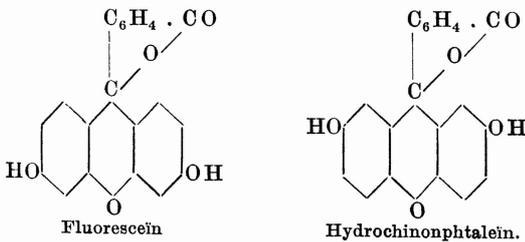


eigen. Es ist zu betonen, dass in allen diesen Körpern die basischen Gruppen dieselbe Stellung einnehmen, wie die Hydroxylgruppen des Fluoresceins.

Wie das Resorcin oder 1,3-Dioxybenzol, so condensiren sich auch dessen Isomere, das 1,2-Dioxybenzol — Brenzcatechin — und das 1,4-Dioxybenzol — Hydrochinon — mit Phtalsäureanhydrid. Aber die Phtaleine dieser Körper unterscheiden sich in sehr bemerkenswerther Weise von dem Fluorescein: Brenzcatechinphtalein löst sich in Alkali mit blauer, Hydrochinonphtalein mit violetter Farbe, beide ohne Fluorescenz.

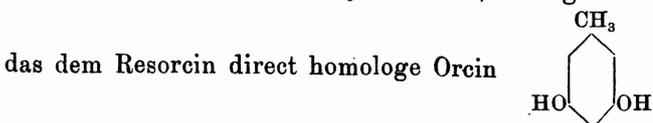
Die Zusammensetzung des Brenzcatechinphtaleins konnte nicht sicher ermittelt werden, da es sich nicht im krystallinischen Zustande erhalten liess. Es wird daher zweckmässig sein, das Brenzcatechinphtalein aus der folgenden Betrachtung auszuschneiden.

Das Hydrochinonphtalein hat aber bestimmt die Zusammensetzung des Fluoresceins, und nach seinem chemischen Verhalten kann seine Constitution kaum anders aufgefasst werden, als entsprechend derjenigen des Fluoresceins:

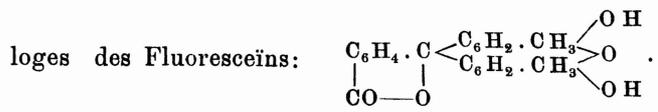


Es ist dann gleichfalls ein Dioxyfluoran, welches denselben Pyronring enthält, wie das Fluorescein, und sich von diesem nur durch die Stellung der Hydroxylgruppen unterscheidet. Diese letztere muss die sehr abweichenden Eigenschaften beider Körper, insbesondere das verschiedene optische Verhalten ihrer alkalischen Lösungen erklären.

Wie Brenzcatechin und Hydrochinon, so zeigt auch



ein abweichendes Verhalten gegen Phtalsäureanhydrid. Die Reaction wurde zuerst im Jahre 1874 von Emil Fischer im Baeyerschen Laboratorium studirt. Das dabei erhaltene Orcinphtalein ist seiner Zusammensetzung nach ein wahres Homo-



Aber seine Alkalilösung ist violetroth und fluorescirt nicht. Das Orcinphtalein steht hiernach dem Phenolphtalein näher als dem Fluorescein. Diese Thatsache hatte seiner Zeit zur Aufstellung der Hypothese geführt, dass bei der Fluoresceinbildung der Phtalsäurerest in die (beim Orcin durch die Methylgruppe besetzte) Metastellung zu den Sauerstoffatomen der Resorcinmolecüle tritt. Nach Widerlegung dieser Ansicht (Rdsch. 1893, VIII, 349) erschien es wichtig, das Orcinphtalein einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen, um wo möglich die Ursache seines abweichenden Verhaltens zu ermitteln. Bei der Ausführung der in dieser Absicht unternommenen Versuche ergab sich die überraschende Thatsache, dass die Condensation der Phtalsäure mit Orcin nicht zu einem, sondern zu drei verschiedenen Phtaleinen führt. Eins derselben — als α -Orcinphtalein unterschieden — zeigt im wesentlichen die schon von E. Fischer angegebenen Eigenschaften; insbesondere löst es sich in Alkali mit carminrother Farbe und ohne Fluorescenz. Das zweite (β -Orcinphtalein) giebt eine kirschrothe, gleichfalls nicht fluorescirende Lösung; die Alkalilösung des dritten Körpers (γ -Orcinphtalein) ist gelbbraun gefärbt und zeigt die grüne Fluorescenz der alkalischen Fluoresceinlösungen, aber in abgeschwächtem Grade.

Die drei Körper sind isomer und besitzen die Zusammensetzung des Orcinphtaleins. Die α - und β -Verbindung zeigen bei der Benzoylierung in alkalischer Lösung dasselbe Verhalten, wie Hydrochinonphtalein, was für die Anwesenheit des Pyronringes in ihrem Molecüle spricht. Dieselbe Folgerung ergiebt sich für den γ -Körper aus seiner Aehnlichkeit mit dem Fluorescein.

Hiernach kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass bei der Vereinigung von Phtalsäure mit Orcin die drei structurell möglichen Orcinphtaleine gebildet werden:

