

**127. Hugo Kauffmann und Alfred Beisswenger:
Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols.**

Chem Ber 38, 789-801 (1905)

Um die Aufgabe gewisser Chromophore bei dem Zustandekommen der Fluorescenz zu erforschen, haben wir nachfolgende Arbeit schon vor längerer Zeit in Angriff genommen. Da inzwischen von Klages einige der von uns hergestellten Verbindungen vor kurzem in diesen »Berichten«¹⁾ beschrieben worden sind, so sehen wir uns gezwungen, unsere Resultate vor dem vollständigen Abschluss derselben zu veröffentlichen. Wir verzögerten die Publication nur noch so lange, bis wenigstens von einigen dieser Stoffe die magnetische Molekularrotation gemessen war²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3996 [1904].

²⁾ Die Mittel zur Beschaffung des dazugehörigen Apparates wurden mir von der Jubiläumstiftung für die deutsche Industrie zur Verfügung gestellt, und ich spreche dafür dem Curatorium auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus. Der elektromagnetische Theil des Apparates wurde von Hartmann und Braun, der optische von Schmidt und Haensch in tadelloser Weise gebaut.

Den Ausgangspunkt unserer Versuche bildete die schon früher dargelegte Vorstellung, dass in fluorescenzfähigen Benzolderivaten leuchtfähige Benzolringe mit gewissen Gruppen verkettet sind, welche die Eigenschaft besitzen, mit Hülfe von Lichtstrahlen den Benzolring zur Luminescenz anzuregen. Als eine solche Gruppe war die Carbäthoxylgruppe erkannt worden¹⁾. Wir werden künftighin alle derartigen Gruppen als »fluorogene« bezeichnen.

Zur experimentellen Durcharbeitung dieses Gedankens wählten wir als leuchtfähigen Benzolring den des Hydrochinondimethyläthers und hatten nun zu prüfen, welche Gruppen, in das Molekül dieses Stoffes eingeführt, Fluorescenz hervorrufen, also als fluorogene Substituenten angesehen werden müssen.

Schon die ersten Versuche ergaben brauchbares Material. Wir stellten 1.4-Dimethoxyacetophenon und Derivate des Vinylhydrochinondimethyläthers her und fanden in beiden Fällen Fluorescenzvermögen vor. Klages scheint die Fluorescenz dieser Verbindungen entgangen zu sein. Das Auffällige an diesen Verbindungen, die ihr Fluorescenzvermögen erst in Lösung verrathen, ist, dass sie einen ganz enormen Fluorescenzwechsel, ähnlich wie die Amine, besitzen²⁾. In Methyl- oder Aethyl-Alkohol aufgelöst, fluoresciren sie nur mässig und zwar mit violetter Farbe, in Isobutylalkohol dagegen sehr stark. In Benzylalkohol tritt gleichfalls eine kräftige, aber mehr blaue Fluorescenz auf. In den meisten anderen Lösungsmitteln, insbesondere in den associirenden, ist von einer Fluorescenz nichts zu bemerken. Der Temperaturcoefficient dieser Fluorescenz ist ein sehr grosser. Die Fluorescenz z. B. der äthylalkoholischen Lösung verschwindet beim Erwärmen und wird intensiver beim Abkühlen durch eine Kältemischung.

In einer früheren Mittheilung³⁾ ist gezeigt worden, dass die violette Fluorescenz von Benzolderivaten, ebenso wie die violette Luminescenz unter dem Einfluss von Tesla-Strömen, ein Kennzeichen des X- oder D-Zustandes des Benzolringes sei. Da dieser Zustand durch grössere Werthe der magneto-optischen Anomalie charakterisirt ist, so ergibt sich als nothwendige Schlussfolgerung, die zugleich eine Kritik unserer Benzoltheorie ist, dass violett fluorescirende Benzolderivate magneto-optische Anomalie aufweisen müssen. Unsere Messungen, die an anderem Orte zur ausführlichen Beschreibung gelangen werden, bestätigen diesen Satz sehr gut. Nachstehende Tabelle, in die zum Vergleiche auch der Hydrochinondimethyläther aufgenommen ist, enthält die gefundenen Zahlen. A bedeutet wie früher die

¹⁾ Einen ähnlichen Wechsel konnten wir bei anderen fluorescirenden Aethern nicht beobachten.

²⁾ Diese Berichte 37, 2943 [1904]. ³⁾ Diese Berichte 37, 2941 [1904].

magneto-optische Anomalie, M. R. die beobachtete magnetische Molekularrotation.

	A.	M — R.
Hydrochinondimethyläther	2.999	16.717
1.4-Dimethoxyacetophenon	3.256	18.847
Methovinylhydrochinondimethyläther	3.665	21.564

Nebst dem Ergebniss, dass die Acetyl- und die Vinyl-Gruppe fluorogene Substituenten sein können, bildet diese Bestätigung den Hauptinhalt der vorliegenden Arbeit.

1.4-Dimethoxy-acetophenon, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

40 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid wurden nach und nach in 40 g Acetylchlorid eingetragen und zum Schluss bis zum fast vollständigen Verschwinden des Aluminiumchlorides schwach erwärmt. Zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten syrupösen Masse wurde die Lösung von 50 g Hydrochinondimethyläther in 100 g Schwefelkohlenstoff in kleinen Portionen zugegeben. Unter ruhiger Salzsäureentwicklung vollzog sich die Reaction. Nach zweistündigem Stehen, wurde von der dunkelbraunen unteren Schicht der überstehende Schwefelkohlenstoff abgegossen und die Zersetzung der Aluminiumchloridverbindung durch Zusatz von Wasser bewirkt. Das sich ausscheidende Oel nahmen wir in Aether auf, wuschen es mit Wasser und Natronlauge aus und fractionirten das nach Abdestilliren der getrockneten ätherischen Lösung übrig bleibende Oel im Vacuum.

Wir erhielten so ein ganz schwach gelblich gefärbtes Oel vom Sdp. 155—158° bei 14 mm Druck. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 30 g oder 46 pCt. der Theorie.

Wir können demnach die Angaben von Klages bestätigen; nur fanden wir noch, dass die Substanz nach einiger Zeit zu farblosen, grossen und harten, prismatischen Krystallen erstarrt, die zwischen 20° und 22° schmelzen. Auf die Fluorescenz wurde oben schon verwiesen.

0.2551 g Sbst.: 0.6246 g CO_2 , 0.1554 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 66.67, H 6.66.

Gef. » 66.78, » 6.76.

Um sicher zu sein, dass die Fluorescenz von keiner Verunreinigung herrührt, haben wir verschiedene Versuche angestellt. Wir unterwarfen die Substanz der Wasserdampfdestillation. Das nur sehr langsam übergehende Product zeigte unverändert die Fluorescenz. Auch durch Ueberführen in das Phenylhydrazon und nachfolgende Spaltung durch verdünnte Mineralsäure wird die Fluorescenz nicht beeinflusst.

Das Phenylhydrazon entsteht leicht bei 24-stündigem Stehen einer Lösung von 20 g Keton und 15 g Phenylhydrazin in 30 g Eisessig. Das Rohproduct giebt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 21 g schwach gelb gefärbte, prismatische Krystalle vom Schmp. 99—100°.

0.2099 g Sbst.: 19.2 ccm N (17°, 737 mm).

$C_{16}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.29.

Das Hydrazon ist an der Luft unbeständig, es färbt sich rasch braun und verharzt. Fluorescenz zeigt es keine. Zur Zurückgewinnung des Ketons wurden 16 g eines dreimal aus Alkohol krystallisirten Präparates benutzt. 7.5 g völlig gereinigtes Keton wurden zurückgewonnen.

Bei der Synthese des Ketons aus Hydrochinondimethyläther und Acetylchlorid entsteht noch ein Nebenproduct, das sich in der alkalischen Lösung vorfindet und über das Klages nichts erwähnt. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt ein allmählich erstarrendes Oel aus (3.4 g), das beim Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle blassgelbe Nadeln vom Schmp. 50—51° liefert. Die Verbindung, die noch näher untersucht wird, ist als der Monomethyläther des Chinacetophenons anzusprechen.

1¹-Methovinyl-hydrochinondimethyläther,

$(CH_3O)_2C_6H_3.C(CH_3):CH_2$.

Die Verbindung wurde mit Hülfe der Grignard'schen Synthese aus dem Keton und Magnesiumjodmethyl dargestellt. Das zunächst gebildete Carbinol spaltet schon bei der Destillation unter Luftdruck Wasser ab. Die Ueberführung in ein Chlorid und nachherige Behandlung mit Pyridin, die Klages vornimmt, erwies sich als unnöthig. Die Verbindung wird so als bewegliches, nicht erstarrendes Oel von schwach gelblicher Farbe erhalten, das bei 241° ohne Zersetzung siedet.

Der Dampf der Substanz leuchtet unter dem Einfluss von Tesla-Strömen mit blauer Farbe. Die Lösungen in Alkoholen fluoresciren blau bis violett.

0.2296 g Sbst.: 0.6248 g CO_2 , 0.1586 g H_2O .

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74.16, H 7.86.

Gef. » 74.21, » 7.69.

Der Körper addirt in Chloroformlösung die theoretische Menge Brom, das Additionsproduct spaltet aber sehr leicht Bromwasserstoff ab.

1¹-Methopropenyl-hydrochinondimethyläther,

$(CH_3O)_2C_6H_3.C(CH_3):CH.CH_3$,

bildet sich bei Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf das Keton und nachheriger Abspaltung von Wasser. Merkwürdigerweise vollzog

sich manchmal die Wasserabspaltung schon bei blosser Destillation des Carbinols, manchmal musste das Carbinol erst in das Chlorid verwandelt werden.

Die Verbindung, die möglicherweise auch als Aethovinyl-hydrochinondimethyläther aufzufassen ist, stellt ein leicht bewegliches, gelblich gefärbtes Oel vom Sdp. 254—255° dar, dessen alkoholische Lösung schwach violett fluorescirt.

Physico-chemische Messungen sind mit dieser Substanz noch nicht ausgeführt. Das Gleiche gilt von dem 2.4-Dimethoxy-1¹-methylstilben, das leicht aus dem Keton mit Magnesiumbenzylchlorid erhalten werden kann und ebenfalls fluorescirt.

Wir werden über diese Verbindungen später genauer berichten und die Arbeit in der Richtung fortsetzen, dass wir möglichst vielerlei Derivate des Dimethoxyacetophenons und ähnlicher Ketone herzustellen suchen.