

man wird auch in den Stand gesetzt, die Konstitution strittiger fluorescierender Verbindungen mit Leichtigkeit aufzuklären.

Hr. Prof. Hantzsch hat angenommen, daß das durch Oxydation aus dem Succinylobernsteinsäureester erhaltliche Produkt nicht Dioxytterephthalsäureester, sondern der ihm isomer konstituierte Chinonhydrodicarbonsäureester sei. Daß diese Behauptung nicht aufrecht erhalten werden kann, wird durch die vorliegenden Versuche aufs neue bewiesen. Denn dieses Oxydationsprodukt zeichnet sich bekanntlich durch eine sehr schöne, blaue Fluorescenz aus, eine Tatsache, die jede andere Bedeutung völlig ausschließt als die, daß die Verbindung den Hydrochinonring als Luminophor, das Carboxyl als Fluorogen enthält. Was v. Baeyer¹⁾ und Nef²⁾ schon längst aus rein chemischen Tatsachen schlossen, wird also durch die physikalische Methode der Fluorescenz bestätigt, nämlich: *dafi die fragliche Verbindung in Wirklichkeit Dioxytterephthalsäureester ist.*

Man kann die Schlußfolgerung sofort verallgemeinern und aussprechen, daß sämtliche farblose und farbige Verseifungsprodukte und Salze aus dem Dioxytterephthalsäureester, falls sie fluorescieren, sicher Derivate des Hydrochinons sind. Keinesfalls sind sie chinoid, denn chinoiden Substanzen besitzen sehr geringes oder gar kein Luminescenzvermögen³⁾.

116. Hugo Kauffmann: Über Beziehungen zwischen Körperfarbe und Konstitution von Säuren, Salzen und Estern.

(Eingegangen am 16. Februar 1907.)

1. In einer vor einigen Monaten erschienenen Arbeit gleichen Titels⁴⁾ glaubt Hr. Prof. Hantzsch eine weitere Bestätigung der Prognose seiner Umlagerungstheorie gefunden zu haben. Folgendem Satz soll allgemeine Gültigkeit zukommen: »Jedes Auftreten oder jede Veränderung der Körperfarbe bei der Bildung von Salzen (mit farblosen Metallatomen) ist auf intramolekulare Umlagerung zurückzuführen.«

¹⁾ Ann. d. Chem. **245**, 189 [1888].

²⁾ Ann. d. Chem. **268**, 264 [1890].

³⁾ »Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution«, S. 95.

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 3080 [1906].

Die Auxochromtheorie hat, wie schon im Falle der aromatischen Nitrokörper, auch für die aromatischen Carbonylverbindungen die allgemeine Gültigkeit des Satzes zu bestreiten. Dadurch, daß dieser Satz sehr häufig zu stimmen scheint, wird leicht der Eindruck erweckt, als ob es sich um sicher erkannte Tatsachen handle. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse so, daß Hr. Prof. Hantzsch mit Ausnahme einiger weniger Beispiele nur Material zusammengetragen hat, das in Anbetracht der schwach chromophoren Natur des Carbonyls auch nach der Auxochromtheorie sich nicht durch Farbe auszeichnen darf. Dieses Material ist also nicht imstande, eine Entscheidung herbeizuführen und kann daher nicht im entferntesten als Bestätigung der Umlagerungstheorie dienen.

Die einzigen Beispiele, die gegen die Auxochromtheorie sprechen könnten, sind die Salze des Salicylaldehyds, die nach Hrn. Prof. Hantzsch in zwei isomeren Reihen, einer farbigen und einer farblosen, existieren. Die farblosen Stoffe seien Salze des wahren Salicylaldehyds, die farbigen Stoffe solche des chinoid umgelagerten Aldehyds. Hr. Prof. Hantzsch hat keinerlei Versuche angegeben, die Richtigkeit seiner Behauptung, daß die gelben Salze des Salicylaldehyds chinoid seien, zu beweisen. Es genügt ihm lediglich die Tatsache der gelben Farbe, um die Verbindung als chinoid anzusprechen.

Im folgenden soll ganz kurz gezeigt werden, daß auch ein konstitutiv unveränderlicher, echter, aromatischer Aldehyd im Besitze von Farbe sein kann, und ferner soll bewiesen werden, daß die gelben Salze des Salicylaldehyds den wahren Benzolring enthalten, also nicht chinoid sind.

2. Der Verteilungssatz der Auxochrome hat sich bezüglich der Farbe der Nitrophenoläther als sehr brauchbar erwiesen und ergab, daß von allen Isomeren der Nitrohydrochinondimethyläther sich am meisten durch Farbe auszeichnet¹⁾. Es lag daher nahe, auch den Aldehyd des Hydrochinondimethyläthers auf Farbigkeit zu prüfen. Die Untersuchung bestätigte diesen Gedankengang.

Gemeinsam mit Hrn. Dipl.-Ing. Burr habe ich den 2,5-Dimethoxybenzaldehyd hergestellt. Die Verbindung entsteht in einer Ausbeute von etwa 40%, wenn man nach der Gattermannschen Synthese²⁾ auf Blausäure und Hydrochinondimethyläther in Benzollösung mit Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff einwirkt. Die Bildung der Substanz ist zugleich ein Beweis, daß nicht nur, wie man in der Regel annahm, die Aldehydgruppe in *p*-, sondern auch in *o*-Stellung einzutreten vermag. Die Beschreibung dieser Synthese und der zahlreichen Derivate, die wir aus diesem Aldehyd gewonnen haben,

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2722 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **31**, 1149 [1898].

wird in einer anderen Mitteilung und in anderem Zusammenhange ausführlich geschehen¹⁾).

3. Der ganz reine Aldehyd krystallisiert in Nadeln, die, einzeln betrachtet, zwar anscheinend weiß aussehen, dichter angehäuft jedoch deutlich und unzweifelhaft ihre grünlich-gelbe Farbe verraten. In geschmolzenem Zustande ist er ebenfalls grünlich-gelb. Auch die wiedererstartete Schmelze ist in nicht zu dünner Schicht nicht völlig farblos.

Die Lösungen des Aldehyds zeigen einen ähnlichen Farbenwechsel wie der Nitrohydrochinondimethyläther. In assoziierenden Lösungsmitteln herrscht Farblosigkeit, in dissoziierenden dagegen tritt Farbe ganz unverkennbar und zwar zumeist ziemlich kräftig auf.

Die wäßrige Lösung ist verhältnismäßig wenig gefärbt, aber nur deswegen, weil der Aldehyd sich wenig in Wasser löst. Die grünlich-gelbe Farbe ist immerhin so deutlich, daß man sie selbst bei dünneren Schichten beobachten kann. An dickeren Schichten sieht man sie ohne weiteres.

Die Lösung in Alkohol ist gelb und schon in dünneren Schichten leicht bemerkbar.

Die Lösung in Eisessig ist gleichfalls kräftig gelb gefärbt.

Der Vollständigkeit halber habe ich Parallelversuche mit Benzaldehyd ausgeführt. Dieser farblose Aldehyd löst sich, wie natürlich schon längst bekannt, in den angegebenen Lösungsmitteln ohne jede Spur von Färbung. Damit ist der exakte Beweis erbracht, daß durch den Eintritt der beiden zu einander *p*-ständigen Methoxyle der Benzaldehyd Farbe gewinnt, mit anderen Worten, daß diese Methoxyle als Auxochrome tätig sind.

4. Viele Lösungen des 2.5-Dimethoxybenzaldehyds sind durch Fluorescenz ausgezeichnet, eine Erscheinung, die von Tiemann und W. H. Max Müller, die früher schon die Substanz herstellten, übersehen worden ist²⁾.

In Wasser fluoresciert die Verbindung blautichig-grün und in Eisessig schwach blaugrün. Die Fluorescenz in Alkohol, insbesondere bei verdünnten Lösungen, ist von schöner, himmelblauer Farbe; in *i*-Butylalkohol ist sie ebenfalls kräftig vorhanden, und zwar in einem etwas tieferen Blau. In Benzoesäureester und Chloroform ist sie violett.

Das Auftreten der Fluorescenz war auf Grundlage der von mir entwickelten Anschauungen über die Bedeutung der Partialvalenzen

¹⁾ Wir bitten, uns die Untersuchung der Derivate des 2.5-Dimethoxybenzaldehyds noch für einige Zeit zu überlassen.

²⁾ Diese Berichte 14, 1985 [1881].

bei fluorogenen Chromophoren¹⁾ vorauszusehen, wie denn auch gerade diese Ansichten es waren, die schon vor anderthalb Jahren den ersten Anlaß boten, den 2.5-Dimethoxybenzaldehyd zu bereiten und sein Fluoreszenzvermögen zu prüfen.

Die Fluoreszenz des 2.5-Dimethoxybenzaldehyds beweist, daß die Aldehydgruppe ein Fluorogen ist. Als Luminophor wirkt in der Substanz der Benzolring des leuchtfähigen Hydrochinondimethyläthers.

4. Und nun zu den Salzen des Salicylaldehyds! Ich habe das gelbe Kaliumsalz dieses Aldehyds nach den Angaben des Hrn. Prof. Hantzsch hergestellt.

Lösungen dieses Salzes fluorescieren.

Die Fluoreszenz der wäßrigen Lösung ist grün und besonders an verdünnten Lösungen zu sehen.

In Alkohol ist die Fluoreszenz stärker und von blaugrüner Farbe.

In Aceton ist sie grünblau.

Das Auftreten der Fluoreszenz ist entscheidend in der Frage nach der Konstitution des Salzes. Die Verbindung kann nur ein wahres Benzolderivat sein; als Fluorogen wirkt in ihr die Aldehydgruppe genau so wie im 2.5-Dimethoxybenzaldehyd. Als Luminophor ist der Ring des Phenolkaliums tätig, von dem ich schon früher nachwies, daß er sich annähernd im gleichen Zustand befindet wie der des leuchtfähigen Anilins²⁾.

Um den letzten möglichen Ausweg zu versperren, nämlich den, daß man in den Lösungen ein Gleichgewicht zwischen zwei Formen der Substanz, einer fluoreszenzfähigen benzoiden und einer farbigen, chinoiden, annimmt, habe ich auch das feste Kaliumsalz untersucht. Das feste Salz fluoresciert sehr intensiv mit schöner, gelber Farbe; es ist also sicher ebenfalls nicht chinoid.

Die optische Methode hat also auch hier wieder erwiesen, was die bekannten chemischen Reaktionen schon längst zu erkennen gaben; nämlich, daß das Kaliumsalz des Salicylaldehyds trotz seiner gelben Farbe sich ohne Umlagerung zu einem Chinoid bildet.

Stuttgart, den 14. Februar 1907. Laboratorium für allgemeine Chemie. Technische Hochschule.

¹⁾ Ann. d. Chem. **344**, 42 [1906].

²⁾ »Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution«. — Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, **11**, 34.