

teller Verfolgung »nicht neue vorzügliche Bestätigungen der Auxochromtheorie«, sondern vielmehr der chemischen Theorie der Körperfarbe ergeben.

Zum Schlusse ist es mir ein Bedürfnis, meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. H. Gorke, nicht nur für die experimentelle Ausführung der Versuche, sondern vor allem für seine selbständige Mitarbeiterschaft bei Ausführung dieser wie auch der folgenden Arbeit aufrichtig zu danken.

214. A. Hantzsch:

Über H. Kauffmanns Fluorescenz- und Auxochrom-Theorie.

(Eingegangen am 26. März 1907.)

Nach Hrn. Kauffmanns neuesten Publikationen¹⁾ sollen »die Beziehungen zwischen Luminescenzvermögen und chemischer Konstitution . . . einen neuen sicheren Weg zur Konstitutionsbestimmung eröffnen«, sodaß ich sie danach mit Unrecht bei meinen »Angriffen gegen die Auxochromtheorie stets völlig unberücksichtigt gelassen« haben soll²⁾. Da diese Beziehungen außerdem noch auf Grund unrichtiger Beobachtungen des Hrn. H. Kauffmann umgekehrt zu Angriffen gegen die chemische Theorie der Körperfarbe herangezogen werden, so bin ich genötigt, diese Tatsachen und ihre Deutung im Sinne von Kauffmanns Theorie zu beleuchten.

Um nur das Wichtigste aus Hrn. Kauffmanns früheren Arbeiten³⁾ herauszugreifen, so leuchtet Anilin in Tesla-Licht nicht, wohl aber Phenol; danach soll der Benzolring, obgleich er sich in beiden Stoffen chemisch sehr analog verhält, doch in verschiedenen Zuständen vorhanden sein. Benzol leuchtet nicht, wohl aber Diphenyl; in letzterem soll danach der Benzolring anders konstituiert sein als der andere. Dimethylanilin leuchtet viel stärker als Anilin; das Methyl in der Dimethylamino-gruppe bewirkt danach eine viel kräftigere Luminescenz als der Wasserstoff der Aminogruppe. Die *para*-Halogenderivate des stark

¹⁾ Diese Berichte **40**, 838, 843 [1907].

²⁾ Diese »Angriffe« richten sich übrigens keineswegs gegen die Annahme von Auxochromen, sondern nur gegen H. Kauffmanns Ausgestaltung der sogenannten Auxochromtheorie und namentlich ihre Ausdehnung auf solche Stoffe, bei denen gleichzeitig mit der Farbe auch chemische Veränderungen eintreten.

³⁾ Diese Berichte **33**, 1725 [1900]; Sammlung chem. u. techn. Vorträge, Bd. IX [1904], XI [1906] u. a. O.

leuchtenden Dimethylanilins leuchten garnicht, die des schwächer leuchtenden Anilins leuchten aber noch; das Halogen wirkt also nicht einmal auf nächstverwandte Substanzen gleichartig ein; es reduziert das Leuchtvermögen der stärkst leuchtenden Stoffe auf Null und läßt das des schwächer leuchtenden Stoffs bestehen. Halogene wirken außerdem in Orthostellung kräftiger als in Parastellung, Carboxyle wirken gerade umgekehrt u. a. m. Daß von so komplizierten Tatsachen und zum Teil direkt widerspruchsvollen Schlüssen ein sicherer Weg zur Konstitutionsbestimmung ausgehen könne, dies anerkennen kann von keinem objektiven Beurteiler verlangt werden. Berücksichtigt man zugleich andere bekannte Erscheinungen, so z. B. den Rückgang der Fluoreszenz von Chininsulfatlösungen durch Kochsalz bzw. Chlorionen, der nach C. G. Schmidt¹⁾ auf Hemmung der minimalen Selbstersetzung solcher Lösungen beruht, so erscheinen die — natürlich keineswegs zu leugnenden — Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution gegenwärtig mindestens noch so kompliziert, daß die nach H. Kauffmann (l. c., S. 842—843) »sichere und unerschütterliche Grundlage der Theorie der Fluoreszenz«, wonach »die Konstitution strittiger fluoreszierender Verbindungen mit Leichtigkeit aufzuklären ist«, tatsächlich nicht vorhanden ist.

Damit erledigt sich auch Hrn. Kauffmanns »Beweis« (S. 846), daß die gelben Salze aus Salicylaldehyd nicht chinoide (oder richtiger, nicht isomerisierte Phenol-) Salze, sondern wegen ihrer Fluoreszenz wahre Benzolderivate seien. Wie unzuverlässig dieser Schluß auch ohnedem wäre, zeigt sich schon daraus, daß auch nach Kauffmann (l. c., S. 843) chinoide Stoffe immerhin ein geringes Luminiszenzvermögen besitzen können. Außerdem läßt Kauffmann hierbei die von mir nachgewiesene wichtige Existenz farbloser und farbiger Alkalisalze aus Salicylaldehyd, aber auch aus zahlreichen anderen Stoffen, z. B. aus Dioxyterephthalsäurederivaten, unerwähnt und unerklärt, weshalb er auch völlig unrichtig die zwei Salzreihen aus Salicylaldehyd als »die einzigen Beispiele, die gegen die Auxochromtheorie sprechen«, bezeichnet (l. c., S. 844). Übrigens sei bemerkt, daß ich diese farbigen, sogenannten chinoiden Salze aus farblosen Säuren tatsächlich nur als »umgelagerte« Formen, in diesem Falle also nur als »Nichtphenolsalze«, nachgewiesen habe; sie könnten also trotzdem den wahren Benzolring (etwa im Sinne der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown CH.OMe \end{matrix}$) enthalten.

Tatsächlich unrichtig sind die folgenden Angaben des Hrn. Kauffmann über angeblich »höchst merkwürdige Unterschiede« im Fluores-

¹⁾ Physikal. Zeitschr. 1, 464 [1900].

enzvermögen isomerer Benzolderivate, deren »Erklärung einen wichtigen Punkt der Auxochromtheorie bedeutet« (S. 838). Nach seinen Versuchen über die »Sulfogruppe als Fluorogen« sind angeblich »von den sulfonsauren Salzen der Dioxybenzole nur diejenigen des Hydrochinons durch Fluorescenz ausgezeichnet«, welche Eigentümlichkeit alsdann zugunsten seiner Theorie verwertet wird.

Tatsächlich fluorescieren aber, wie Hr. Dr. H. Gorke festgestellt hat, auch die sulfonsauren Salze der beiden anderen Dioxybenzole.

Fluorescenz der resorcin-disulfonsauren Salze. Das nach H. Kauffmanns Angaben bereitete Salz fluoresciert allerdings nicht; aber nur deshalb nicht, weil es alsdann noch Verunreinigungen enthält, die die Fluorescenz auslöschen. Wird aber Resorcin vorsichtig in der Kälte sulfuriert (ohnedem entstehen viel dunkelfarbige Nebenprodukte), dann die Säure wie die des Hydrochinons in das Kaliumsalz übergeführt und sehr oft umkrystallisiert, so gibt letzteres, wie das Hydrochinonsalz, sehr schön grün fluorescierende, wäßrige Lösungen. Ein sekundärer Unterschied besteht nur darin, daß die Fluorescenz in der Metareihe schwächer ist, und daß sie durch Alkali zuerst verstärkt, bei weiterem Zusatz aber geschwächt wird.

Fluorescenz der brenzcatechin-sulfonsauren Salze: Brenzcatechin sulfuriert sich schwieriger; man muß etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100° erwärmen und dann die gebildete Sulfosäure ähnlich wie oben durch ihr Kaliumsalz reinigen. Letzteres gibt schwach blau fluorescierende Lösungen, die durch Natron nicht merklich verändert werden. Die Salze der Sulfosäure aller drei Dioxybenzole unterscheiden sich also — trotz Kauffmanns gegenteiliger Behauptung — hinsichtlich ihres Fluorescenzvermögens nur graduell, nicht prinzipiell.

Die längeren Erörterungen, die Hr. Kauffmann über den »bevorzugten Rang des Hydrochinons« mit Hilfe seines Verteilungssatzes der Auxochrome auf S. 839 anstellt, fallen also damit hinweg.

Hr. H. Kauffmann behauptet ferner (l. c., S. 842): »Gleichzeitig vorhandene Wasserstoffionen stören das Fluorescenzvermögen«; er konnte angeblich »die hemmende Wirkung der Wasserstoffionen an sämtlichen ihm zugänglichen Derivaten des Hydrochinons und besonders an Derivaten des Hydrochinondimethyläthers feststellen«. Auch diese Behauptung ist unrichtig — und noch einfacher als die obige zu widerlegen. Gerade die am leichtesten zugänglichen Substanzen, Succinylobernsteinsäureester und Hydrochinondicarbonsäureester, behalten nach den Versuchen der HHrn. B. Clark und H. Gorke die in wäßrigalkoholischer Lösung intensiv grünblaue Fluorescenz fast unverändert bei, wenn man das Wasser durch ein gleiches Volumen konzentrierter Salzsäure ersetzt; wogegen allerdings die smaragdgrüne Fluorescenz

der freien Hydrochinondicarbonsäure unter gleichen Bedingungen aufgehoben wird.

Da hiernach nur die Fluorescenz von Säuren und Salzen (also von Elektrolyten), nicht aber die der zugehörigen Ester durch Mineralsäure stark zurückgedrängt wird, scheinen, wenigstens für diese Körperklasse, auch die Veränderungen der Fluorescenz mit chemischen, durch Wasserstoffionen bewirkten Veränderungen der betreffenden Stoffe in Beziehung zu stehen. Jedenfalls kann nach den obigen experimentellen Berichtigungen von Kauffmanns Angaben über die Fluorescenz der Dioxybenzoldisulfonsäuren das Verhalten der Dicarbonsäure und Disulfonsäure des Hydrochinons »eine weitere sichere und unerschütterliche Grundlage« für die Theorie der Fluorescenz nicht bilden, auf deren Basis man angeblich in den Stand gesetzt wird, die Konstitution strittiger, fluorescierender Verbindungen mit Leichtigkeit aufzuklären« (S. 843).

Man ist im Gegenteil zu dem Ausspruch berechtigt: die zweifellos bestehenden Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution sind zurzeit noch so verwickelt, daß die Fluorescenz als Grundlage für Konstitutionsbestimmungen noch nicht verwertet werden kann und alle hierauf gegründeten »Beweise« nicht anerkannt werden können.

Endlich behauptet Hr. Kauffmann sogar noch folgendes: »Hantzsch hat angenommen, daß das durch Oxydation des Succinyl-bernsteinsäureesters erhältliche Produkt nicht Dioxyterephthalsäureester, sondern . . . Chinonhydrodicarbonsäureester sei.« Dieser erstaunlichen Behauptung stelle ich einfach folgenden Passus aus meiner letzten Arbeit¹⁾ gegenüber: »Diese Ester (d. i. der Hydrochinon-dicarbonsäureester und seine Verwandten) können nicht mehr nach F. Herrmanns ursprünglicher Auffassung als Chinonhydroderivate der Formel (2) oder einer ähnlichen Struktur entsprechen« — worauf unter (1) die benzoide, unter (2) eine chinoide Formel folgt. Ferner ist der fragliche Ester überall von mir auch Hydrochinondicarbonsäureester genannt worden. Ich begnüge mich mit dieser Nebeneinanderstellung und überlasse dem Leser das Urteil über die Art, mit der Hr. H. Kauffmann von den Arbeiten Kenntnis nimmt, die er kritisieren zu sollen glaubt. Die hieran geknüpften Erörterungen sind natürlich wieder gegenstandslos.

Zum Schlusse habe ich noch folgende Tatsachen zu betonen, die trotz ihrer fundamentalen Wichtigkeit für die Erkenntnis der Beziehungen zwischen Konstitution und Körperfarbe von Hrn. Kauff-

¹⁾ Diese Berichte 39, 3098 [1906].

mann völlig unbeachtet und unerklärt geblieben sind — freilich auch, meines Ermessens, nach seiner Theorie unerklärt bleiben werden. Vor allem die weitverbreitete Existenz farbloser und farbiger Formen teils von identischer, teils von analoger Zusammensetzung; also zunächst die von mir nachgewiesene Existenz farbloser Alkalisalze aus Aldehydphenolen und Oxybenzoesäureestern, sowie aus Nitroketonen und Dinitrokörpern neben der Existenz farbiger Alkalisalze derselben Stoffe; sodann die schon längst bekannte Existenz farbloser und farbiger »Modifikationen« bei gewissen Wasserstoffverbindungen, und zwar gerade des Hydrochinondicarbonsäureesters und seiner Verwandten; endlich die oben nachgewiesene Existenz farbloser und farbiger »Modifikationen« bei gewissen Nitrophenoläthern.

Die Existenz farbloser Alkalisalze neben farbigen lehrt zunächst, daß die Annahme Kauffmanns von der auxochromen Wirkung von Metallen (oder nach seiner Ansicht von der Gruppe OMe) unhaltbar ist. Denn danach wird durch ein Alkalimetall oder durch einfache Salzbildung notorisch Körperfarbe weder erzeugt noch verändert. Sie lehrt ferner, daß die bloße Anwesenheit von »Chromophor« und »Auxochrom« zum Auftreten der Farbe auch nicht genügt, oder daß die so bezeichneten Gruppen in all diesen Stoffen tatsächlich weder Chromophore noch Auxochrome sind, da ja beide ebenso wie in den farbigen auch in den farblosen Salzen (aber in letzteren unverbunden nebeneinander) vorhanden sind. Ferner ist überhaupt die Existenz von farbigen neben farblosen Salzen, sowie die Existenz von verschiedenfarbigen (gelben, roten, grünen, violetten) Alkalisalzen nach der Auxochromtheorie nicht erklärlich, da bei gleichem Chromophor das gleiche auxochrome Metall stets auch die gleiche Farbe hervorbringen sollte — man müßte denn, gegen Kauffmanns eigene Auffassung, eine »Partialvalenz-Isomerie« annehmen, durch die aber die verschiedenen Isomeren und gesonderten Modifikationen der verschiedenfarbigen Salze formell nicht dargestellt werden können.

Daß überhaupt die Unterscheidung zwischen Chromophoren und Auxochromen willkürlich ist, ist bei den *chromo*-Salzen der Dinitrokörper bereits gezeigt worden. Die farblosen labilen »Modifikationen« von Derivaten der Hydrochinondicarbonsäure, die in Form des Dichloresters $C_6Cl_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$ und auch der Acetylderivate $C_6X_2(O.COCH_3)_2(COOC_2H_5)_2$ stabilisiert sind, können gleich den farblosen »Modifikationen« der Nitrophenoläther nur die wahren Benzolderivate von normaler Struktur sein. Daraus folgt wieder, daß die passive Anwesenheit von »farberzeugenden« Gruppen bei all diesen Körpern zur Farberzeugung noch nicht genügt, sondern daß die farbigen Formen aus den farblosen durch irgendwelche chemische Veränderung

hervorgehen; sei es durch intramolekulare »chinoid« Umlagerung oder — wie bei den farbigen Nitrophenoläthern — durch extramolekulare Bildung von Additionsprodukten.

Den Schlußbemerkungen des Hrn. Kauffmann¹⁾ über die großen Vorzüge der Theorie der Partialvalenzen, die sich daraus ergebende Beweglichkeit der chemischen Formeln und vor allem dem letzten Satze: »wir haben nicht mehr nötig, sich sprungweise vollziehende Umlagerungen anzunehmen; wir können alles viel natürlicher mit kontinuierlichen Zustandsänderungen deuten«, stelle ich einfach die folgenden Tatsachen kurz gegenüber:

Die farblosen echten und die roten chinoiden Nitrophenoläther sind scharf gesonderte Isomere mit diskontinuierlichen, sprungweisen Zustandsänderungen; ebenso die farblosen und gelben, sowie roten Salze aus Nitroketonen, Nitrophenolen und Dinitrokörpern samt den grünen und violetten Salzen der letzteren. Wenn anscheinend kontinuierliche Zustandsänderungen vorliegen, so sind sie entweder, wie die orangefarbenen Mischsalze der Nitrophenole, als Vereinigung der zwei gesonderten Formen der gelben und roten Salze nachgewiesen, oder sie sind, wie bei den Nitrophenolen und Nitrophenoläthern, als Gleichgewichte von farblosen echten Nitrokörpern und farbigen isomerisierten oder anderweitig veränderten Nitrokörpern zu deuten.

Wie alle diese Tatsachen mit der Theorie der kontinuierlichen Zustandsänderungen in Übereinstimmung und durch Partialvalenzformeln zum klaren Ausdruck zu bringen wären, wird von Hrn. Kauffmann nicht angedeutet. Sie sind eben mit Kauffmanns Theorie unvereinbar, und nur durch die Umlagerungstheorie zu erklären.

Nach alledem gilt die Schlußbehauptung in Hrn. Kauffmanns erster Arbeit²⁾, daß »die Theorie von Hantzsch in Widerspruch mit den Tatsachen ist«, tatsächlich für die Theorie von Hrn. Kauffmann.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4212 [1906].

²⁾ Diese Berichte **39**, 4242 [1906].
