

In Gemeinschaft mit Bartz hat es der eine von uns unternommen, in den genannten Richtungen Untersuchungen anzustellen. Gleichzeitig haben wir begonnen, die Einwirkung von Natriumäthylat und Nitrobenzol auf Carbonylverbindungen der Form:  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ . allgemein zu studieren.

**317. Hugo Kauffmann: Die Fluorescenz- und Auxochromtheorie. Erwiderung an Hrn. Prof. Hantzsch.**

(Eingegangen am 1. Mai 1907.)

Wenn man Hunderte und aber Hunderte von Stoffen in einer bestimmten Richtung hin eigenhändig untersucht, so drängen sich in dem Maße, als das beobachtete Material anwächst, regelmäßige Beziehungen auf, die sich schließlich in Form einer Theorie verdichten. So entstand ganz ohne Vorurteil die von mir vertretene Fluorescenz- und Auxochromtheorie. Gegen diese auf selbständiger und unabhängiger Basis entwickelten Anschauungen verstoßen die von Hrn. Prof. Hantzsch in den letzten Jahren veröffentlichten Ansichten — ich sage ausdrücklich seine »Ansichten« und nicht seine Versuche, die mir schon viel schätzenswertes Material zum Aufbau meiner Theorie geliefert haben, — und so sucht er, nachdem ich diesen Verstoß dargelegt habe, die Fluorescenz- und Auxochromtheorie im vorletzten Heft dieser Berichte (S. 1572) in Miskredit zu bringen. Mit welchem Erfolg, soll in nachstehenden Zeilen in aller Kürze gezeigt werden.

Gegen den Vorwurf unrichtiger Beobachtungen meinerseits möchte ich mich entschieden verwahren; ich pflege nichts der Öffentlichkeit zu übergeben, das nicht sorgfältig geprüft und zu wiederholten Malen für richtig befunden wurde.

1. Bevor ich auf das Unzutreffende der Hantzschschen Angriffe eingehe, möchte ich begründen, wie notwendig es war, daß ich mich gegen den *mero-chromo*-Hydrochinondicarbonsäureester wandte, der doch bei genauerer Betrachtung nichts anderes als der Chinondihydrocarbon säureester in verkappter, modifizierter neuer Form ist. Vielleicht habe ich mich in diesem Punkte in meiner Veröffentlichung (S. 843) etwas zu kurz ausgedrückt; daß ich jedoch den Vorwurf verdiente, der in den Worten liegt: »und überlasse dem Leser das Urteil über die Art, mit der Hr. Kauffmann von den Arbeiten Kenutius nimmt, die er kritisieren zu sollen glaubt«, muß ich in aller Entschiedenheit zurückweisen. Waren doch gerade die Hantzschschen Ansichten die Veranlassung für mich, die Stoffe aufs neue zu untersuchen.

Wie berechtigt meine Zweifel gerade in dieser Hinsicht sind, wird klar, wenn ich eine andere Stelle der Hantzsch'schen Arbeiten zitiere, welche sich mit den Acetyl- und Benzoylderivaten des Hydrochinondicarbonsäureesters befaßt. Diese Berichte **39**, S. 3101, Zeile 5 steht: »Alle diese Verbindungen lösen sich auch farblos und ohne jede Fluorescenz in allen Lösungsmitteln und bei allen Temperaturen, entsprechend ihrer chemischen Unveränderlichkeit als echte Benzolderivate.« Hier ist in aller Deutlichkeit ausgesprochen, daß den echten Benzolderivaten ein Fehlen der Fluorescenz entspricht. Also genau das Gegenteil von dem, was die Fluorescenztheorie beweist! Diese Schlußfolgerung ist mit den einfachsten Tatsachen im Widerspruch; denn die Alkyläther des Hydrochinondicarbonsäureesters, deren echte benzoide Struktur sogar Hantzsch nicht bezweifelt, sind schön fluoreszierende Körper<sup>1)</sup>.

Bemerken möchte ich in dieser Sache noch, daß die Lösungen des Natriumsalzes des Hydrochinondicarbonsäureesters rot fluorescieren, daß somit auch diese Salze den wahren Benzolring enthalten.

2. Die Zurückweisung der Angriffe gegen die Fluorescenz- und Auxochromtheorie macht mir Hantzsch sehr leicht. Er gibt unzweifelhaft zu erkennen, daß ihm diese Theorien noch ganz fremd sind. Ich beschränke mich daher darauf, dem Leser Hinweise zu geben, wie Hantzsch »von den Arbeiten Kenntnis nimmt, die er kritisieren zu sollen glaubt«. Er zitiert S. 1572: »So leuchtet Anilin im Tesla-Licht nicht.« Dabei will es gerade der Zufall, daß ich eben am Anilin die Tesla-Luminescenz überhaupt entdeckte und diese Tatsache der Ausgangspunkt für alle meine weiteren Versuche und für die Theorie wurde. Sechs Zeilen weiter unten findet sich bei Hantzsch: »Dimethylanilin leuchtet viel stärker als Anilin.« Man vergleiche!

Weitere unrichtige Zitate sind, daß Phenol nicht leuchte, ferner »die *p*-Halogenderivate des stark leuchtenden Dimethylanilins leuchten gar nicht, 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 Stoffes bestehen. Halogene wirken außerdem in Orthostellung kräftiger als in Parastellung, Carboxyle wirken gerade umgekehrt u. a. m.« Wären diese Verhältnisse tatsächlich so, wie Hantzsch sie zitiert, dann hätte er allerdings recht, wenn er sie als verworren bezeichnet. Die wirklichen Versuchsergebnisse befinden sich diese Berichte **33**, S. 1725; **34**, S. 682; Ztschr. für physik. Chem. **28**, S. 688 und in der Mono-

<sup>1)</sup> Nef, Ann. d. Chem. **237**, 38 [1887]; **258**, 261 [1890].

graphie der Ahrens-Sammlung über Fluorescenz und lauten etwas anders.

3. Aus meiner jüngsten Arbeit wird falsch angeführt, daß ich »die hemmende Wirkung der Wasserstoffionen an sämtlichen, ihm zugänglichen Derivaten des Hydrochinons und besonders an Derivaten des Hydrochinondimethyläthers feststellen konnte.« Ich dagegen schrieb: »an fast allen« und nicht »an sämtlichen.« Die hemmende Wirkung ist z. B. nicht oder nur gering vorhanden beim Dimethyläther der Hydrochinondicarbonsäure, so findet sich dagegen beim Dimethyläther der Monocarbonsäure.

Im übrigen möchte ich bemerken, daß ich die Untersuchung dieser von mir entdeckten Erscheinung mir zu reservieren bitte. Der Hantzschschen Behauptung, daß nur die Fluorescenz von Säuren und Salzen (also von Elektrolyten), nicht aber die der zugehörigen Ester durch Mineralsäuren stark zurückgedrängt wird, muß ich entgegenreten; denn die gleiche Erscheinung beobachtet man am Ester der Dimethylhydrochinonmonocarbonsäure, an welcher Verbindung ich diesen merkwürdigen Einfluß der Wasserstoffionen erstmals auffand. Als weiteres Beispiel sei noch angeführt: 2,5-Dimethoxyacetophenon.

4. Die Hantzschschen Angaben über die Fluorescenz des resorcin-disulfosauren Salzes sind unzutreffend. Selbst wenn man sich an die von ihm gegebene Vorschrift hält, ist keine Fluorescenz bemerkbar. Ich habe nach dieser Vorschrift hergestelltes Salz sorgfältig untersucht und sogar mit Hilfe des Quecksilberlichtes hinter der Blauscheibe nichts davon bemerken können, obgleich auf diese Weise sonst sehr schwache, grüne Fluorescenzen mit Leichtigkeit sich nachweisen lassen. Grüne Fluorescenz tritt auf, wenn man Resorcin zu stark mit der Schwefelsäure erhitzt und nachher das Salz nur oberflächlich reinigt.

5. Die Fluorescenz des brenzcatechinsulfosauren Salzes kann ich ebenfalls nicht auffinden. Ich habe nach der Hantzschschen Angabe das Salz bereitet und es 8-mal umkrystallisiert. Eine schwache Fluorescenz dieser Verbindung wäre angesichts des Verteilungssatzes der Auxochrome nicht im Widerspruch mit der Theorie; ich habe deshalb früher schon die Lösung dieses Salzes gründlich auf Fluorescenz untersucht, jedesmal mit dem gleichen negativen Erfolg.