

THEODOR ZINCKE

(1843 — 1928).

I.

Es wäre eine in psychologischer, wie auch in didaktischer Hinsicht wertvolle Studie, festzustellen, welche namhaften Naturforscher und Hochschullehrer ursprünglich die Apotheker-Laufbahn eingeschlagen haben, in welcher Weise ihre Ausbildung und ihre berufliche Tätigkeit zu eigener Forscherarbeit anregten und die für wissenschaftliche Methodik notwendigen Fähigkeiten förderten, welche Umstände schließlich ihrer späteren Lehrtätigkeit, vornehmlich im Laboratoriumsbetrieb, zugute kamen. Die eigenartige Verbindung von Chemie und Biologie, speziell Botanik, die Anwendung chemischer Grundlehren auf Gewinnung und Verwertung pharmazeutischer Produkte, die physiologischen Gesichtspunkte bei ihrer Verwendung, lassen offenbar mancherlei Probleme erkennen und die Neigung zu ihrer Bearbeitung entstehen; sodann erzieht die außerordentlich hohe Verantwortlichkeit praktischer Apotheker-Arbeit ohne Zweifel zu strengster Sorgsamkeit und scharfer Beobachtung, unerläßlichen Voraussetzungen für exakte Naturforschung, ferner zu zweckmäßiger Einrichtung und Behandlung der Arbeitsräume, des Inventars, sowie der oft kostbaren Materialien, somit zu wichtigen Bedingungen für erfolgreiche Unterrichts-Tätigkeit, die nicht zum wenigsten auf dem guten Beispiel des Lehrers in Gestaltung und Handhabung der Hilfsmittel beruht. Daß außerdem die Unterweisung jüngerer Kräfte, zu der dem Apotheker im Beruf bald Gelegenheit gegeben wird, überhaupt die Neigung zum Unterrichten wecken kann, erscheint sehr wahrscheinlich.

Den Weg vom Apotheker zum Forscher und Hochschullehrer legte auch Theodor Zincke zurück, dessen Entwicklungsgang wertvolle Hinweise auf den hohen Wert pharmazeutischer Ausbildung und Tätigkeit im gedachten Sinne darbietet. Zincke wurde am 19. Mai 1843 in Ülzen geboren. Er verlor seinen Vater, der ein Drogengeschäft inne hatte, frühzeitig, wodurch die Mutter in eine sehr bedrängte Lage kam. Zinckes Kinderzeit ist infolgedessen sehr arm an Freuden gewesen; besonders schmerzlich aber war und blieb es ihm, daß der Besuch einer höheren Schule an fremdem Ort für ihn unmöglich war. So mußte er denn seine schulpflichtigen Lebensjahre in der ersten Bürgerschule (Lateinschule) seiner Vaterstadt zubringen; da er sehr rasch vorwärtskam, saß er drei Jahre lang als Primus in der obersten Klasse dieser Lehranstalt, bis er sie nach seiner Konfirmation im Frühjahr 1858 verlassen konnte. Zincke ist aber stets bemüht gewesen, durch

Privatunterricht und eigene Studien in Mathematik, in alten und neuen Sprachen die Mängel des Schulunterrichts auszugleichen. So bedauerlich einerseits seine Bindung an jene Schulart war, so hat ihm andererseits die während der letzten Schuljahre zugemessene freie Zeit reichliche Gelegenheit zu naturwissenschaftlichen Studien geboten, zu denen schon frühzeitig Neigung und Begabung sich zeigten. Besondere Anregung erhielt er durch einen älteren Apotheker seiner Vaterstadt, der ihm seine Vorlesungshefte zur Verfügung stellte und ihm die Bekanntschaft mit den Werken von Stöckhardt und von Wöhler vermittelte. Auch ernsthaften botanischen Studien widmete sich Zincke schon als älterer Schüler, durch die seine Beobachtungsfähigkeit sicherlich bestens gefördert wurde. Die Berufswahl war für ihn nicht schwer; wollte er seinen naturwissenschaftlichen Neigungen nachgehen, so mußte er sich der Apotheker-Laufbahn zuwenden. Dementsprechend trat er Ostern 1858 in Lückow bei dem Apotheker Sandhagen in die Lehre, bei dem auch der bekannte Geschichtsschreiber der Pharmazie, Hermann Peters, seine Lehrzeit zugebracht hat. Hier hatte Zincke es sehr gut getroffen; sein Lehrherr hatte volles Verständnis für seine Neigungen, ließ ihm viel freie Zeit zu chemischen und botanischen Studien und unterstützte ihn dabei nach Möglichkeit. Zincke fing an, sich mit qualitativer Analyse zu beschäftigen, und ging dann zu quantitativen gewichtsanalytischen und maßanalytischen Bestimmungen über; waren auch die Einrichtungen und Hilfsmittel höchst einfacher Natur — beispielsweise standen ihm nur die Apotheker-Gewichte, aber keine Grammgewichte zur Verfügung —, so konnte er doch z. B. für Seifenfabriken Soda und Pottasche, für Landwirte Mergel u. dergl. untersuchen. Da alle Chemikalien soweit als möglich in der Apotheke selbst dargestellt wurden, konnte Zincke reichliche Erfahrung in präparativem Arbeiten sammeln; so hat er einmal C_2Cl_6 durch Einwirkung von Cl_2 auf C_2H_5Cl im Sonnenlicht mit einer mühsam zusammengestellten Apparatur dargestellt, wobei zu beachten ist, daß es damals noch keine Gummistopfen und Kautschukschläuche gab. Recht gewinnbringend waren auch botanische Spaziergänge für Zinckes Ausbildung in der Pflanzenkunde. Nach Beendigung der vierjährigen Lehrzeit blieb Zincke noch ein Jahr als Gehilfe in der Lückower Apotheke und übernahm dann eine Stelle in Clausthal bei dem Apotheker Bette. Hier war er als Defektor, also wesentlich im Laboratorium, tätig und konnte reichliche Zeit für eigene chemische Arbeiten verwenden. Viel Anregung empfing er durch die Bergschule, an der damals Streng als Lehrer der Chemie wirkte.

Zu jener Zeit erschien der erste Band von Kekulé's „Organischer Chemie“, den Zincke mit größtem Interesse, allerdings mangels geeigneter Anleitung nicht mit vollem Erfolg, studierte. Abgesehen von seinen chemischen Studien beschäftigte er sich eingehender mit Hüttenkunde, die er auch praktisch betrieb, mit Mineralogie und den Grundlagen der Geologie, ganz besonders aber auch mit Botanik. Nach zweijährigen Aufenthalt in Clausthal trat Zincke in die Sempersche Apotheke in Hamburg ein. Von ihrem Inhaber, einem Bruder des Architekten und Onkel des Zoologen, hat Zincke außerordentlich viel Anregung nach verschiedenen Richtungen hin empfangen. War auch die Beanspruchung durch die geschäftliche Seite eine sehr starke, so ließ sich doch so viel Zeit erübrigen, daß Zincke an der Hand des bekannten Hofmannschen Lehrbuchs tief in die Lehren der modernen Chemie einzudringen vermochte. Den größten Teil der freien

Zeit widmete er aber botanischen Studien; unermüdlich durchstreifte er die für den Botaniker sehr interessante Umgebung von Hamburg; er konnte auch mehrmals die Nord- und die Ostseeküste, sowie Helgoland besuchen. Bald war er ein guter Kenner der Hamburger Flora; er war der erste, der die später so berüchtigt gewordene Wasserpest (*Elodea canadensis*) bei Hamburg auffand. Mit besonderer Vorliebe beschäftigte er sich mit den sogenannten „schlechten Arten“ (denen auch Haeckel schon in jungen Jahren größtes Interesse entgegenbrachte), mit *Salix*- und *Rubus*-Arten; dabei hatte er die Freude, zwei für Deutschland neue Weidenarten am Elbufer zu entdecken. Viele Jahre später — Zincke war bereits in Marburg — wurde er in eigenartiger Weise an diese Studien erinnert; er erhielt eine Anfrage aus Schleswig, ob er mit dem Botaniker Zincke identisch sei, der viele interessante Pflanzen der Hamburger und Holsteiner Flora für das Provinzial-Museum gesammelt hatte; manche von diesen hätten sich in neuerer Zeit nicht wieder auffinden lassen. Bei seinen Fahrten an die See kam Zincke auch mit der Meeresflora in Berührung und lernte beim Studium von Diatomeen u. a. den Gebrauch des Mikroskopes kennen.

In Hamburg brachte Zincke zwei Jahre zu; Ostern 1867 ging er nach Göttingen, um dort seine Studien-Semester und sein Examen zu absolvieren. Schon im folgenden Winter-Semester konnte er die Staatsprüfung mit dem Prädikat „sehr gut“ ablegen; den Rest des Semesters verwendete er zu quantitativen analytischen Arbeiten. Im Sommer-Semester 1868 wurde er Vorlesungs-Assistent bei F. Wöhler; im Laufe dieses Semesters konnte er bereits mit seiner Doktorarbeit beginnen, die bis zum Ende des Winter-Semesters 1868/69 mit gutem Ergebnis zu Ende geführt wurde; im Laufe der Oster-Ferien 1869 bestand er „propter egregiam“ die mündliche Prüfung in den Fächern Chemie und Botanik.

An seine Göttinger Studentenzeit dachte Zincke stets mit großer Freude zurück. Von seiner Zugehörigkeit zur Burschenschaft hat er zwar kaum gesprochen, doch legten Bilder und Schriften, vor allem auch Neuerscheinungen, davon Zeugnis ab, wie warm sein Interesse geblieben war. In besonders lieber Erinnerung ist ihm das zweite Göttinger Studienjahr geblieben; er hatte als Vorlesungs-Assistent verhältnismäßig viel freie Zeit; zwar experimentierte Wöhler sehr viel, aber ein Teil der Vorbereitungen wurde von dem bekannten Institutsdiener Mahlmann besorgt. Das Leben im Göttinger Laboratorium war ein äußerst anregendes; dort studierten damals mit Zincke zusammen u. a. van Dorp, Hoogewerff, Remsen, Janasch, Wallach, Richard Meyer. Limpricht und Beilstein hatten Göttingen bereits verlassen, Fittig und Hübner waren an ihre Stelle getreten; der Ruhm Göttingens als Schule der Chemie blieb der alte. Eifrig diskutierten die Doktoranden, die im sogenannten „Musterknaben-Zimmer“ arbeiteten, die Fragen, die damals die Chemiker besonders beschäftigten. Die neueren Anschauungen begannen in dieser Zeit — wenn auch nur langsam — sich Bahn zu brechen; Wöhler selbst hat sich nicht mit ihnen befreunden können; er legte auch seinen Vorlesungen bis zuletzt die alte Formelschreibweise zugrunde.

Während seiner Doktoranden-Zeit reifte in Zincke der Entschluß, sich ganz der Chemie zu widmen und, wenn irgend möglich, die Dozenten-Laufbahn einzuschlagen. Von seiner Lehrbegabung hatte er sich schon in den letzten Schuljahren überzeugen können, die ihm Gelegenheit gegeben hatten,

den jüngeren Klassengenossen helfend zur Seite zu stehen. Auch in Göttingen bot sich mancherlei Veranlassung zum Unterrichten; so wurden ihm z. B. von Wöhler englische und amerikanische Studenten, die nicht genügende deutsche Sprachkenntnisse besaßen, um den Vorlesungen folgen zu können, zur theoretischen Ausbildung überwiesen. Zinckes eigentliche Studienzeit umfaßte also vier Semester, d. h. etwa ein Drittel der Zeit, die man heutigentags dem Chemiker auferlegt. Im Sommer-Semester 1869 übernahm er eine Stelle als Vorlesungs-Assistent bei Kekulé in Bonn. Für Zinckes weitere Entwicklung war die Tätigkeit im Bonner Institut von größter Bedeutung; Kekulé stand damals auf der Höhe seines Schaffens, erfüllt von geistvollen Ideen, unübertroffen als Dozent, überaus anregend im persönlichen Verkehr; mit großer Vorliebe besprach er während der Arbeitsstunden im Institut grundlegende Probleme und spezielle Fragen; die Konstitution von Campher, von Indigo, von Rosanilin und anderen interessanten Stoffen wurde eingehend mit Unvoreingenommenheit erörtert; bei Betrachtungen über die Formeln wurden unter Benutzung zweckmäßiger Modelle die räumlichen Verhältnisse in den Kreis der Überlegungen gezogen; es ist Zincke stets verwunderlich geblieben, daß Kekulé damals aus seinen Modellen nicht die letzte Konsequenz gezogen hat, welche zum Begriff des asymmetrischen C-Atoms geführt hätte. Die bei Wöhler gewonnenen Erfahrungen setzten Zincke in Stand, die erheblichen Anforderungen zu erfüllen, welche an ihn als Vorlesungs-Assistenten gestellt wurden. Kekulé pflegte mit diesem die Vorlesung durchzusprechen und überließ ihm dann die experimentelle Vorbereitung, wobei der Assistent sich von dem Gedanken leiten lassen sollte, daß er die Vorlesung selbst halten müsse. Mit Neuerungen, die Zincke von Göttingen mitbrachte, war Kekulé gern einverstanden. Zu eigener Arbeit bekam Zincke erst wieder bessere Gelegenheit, als er Ostern 1870 Assistent in der organischen Abteilung wurde; diese Stellung war eine ziemlich selbstständige, so daß er die Studierenden im Praktikum vorwiegend nach seinen Ideen arbeiten lassen konnte; auch Doktoranden wurden ihm anvertraut, sein erster war ein früherer Göttinger Kommilitone. Diese Tätigkeit unterbrach der Krieg, dessen ersten Teil Zincke im II. Sanitäts-Detachement des III. Armeekorps und als stellvertretender Apotheker im VIII. Armeekorps mitmachte. Zu Anfang des Winter-Semesters wurde er an die Universität zurückgerufen und nahm die unterbrochene Tätigkeit wieder auf. Zugleich begann eine Zeit ergebnisreicher wissenschaftlicher Forschung, die als erste Frucht im Sommer-Semester 1872 Zinckes Habilitation an der Bonner Universität zeitigte. Freilich war es für ihn nicht ganz leicht, die *venia legendi* zu erlangen; er war erst im elften akademischen Semester, und sein Studiengang vor der Promotion war so ungewöhnlich, daß die Fakultät nur auf Grund seines guten wissenschaftlichen Namens (der ja auch die Hauptsache war) ihre Bedenken überwand und die vorliegenden wissenschaftlichen Abhandlungen als Ersatz für eine besondere Habilitationsschrift ansah. Nach erfolgter Habilitation hielt Zincke, abgesehen von einigen Repetitorien, Vorlesungen über verschiedene Abschnitte aus der organischen Chemie und, nach dem Tode von Engelbach, dem Nachfolger Landolts in Bonn, über qualitative und quantitative Analyse, wobei er auch an Stelle des erkrankten Fr. Mohr die Maßanalyse zu berücksichtigen hatte.

Kekulé hatte Zincke schon vor dessen Habilitation die Leitung der anorganischen und pharmazeutischen Abteilung übertragen, was eine noch-

malige besondere Förderung bedeutete, da diese Stellung eine ganz selbstständige war und Zincke völlige Freiheit in der Gestaltung des Unterrichts der angehenden Chemiker, der Lehramts-Kandidaten und der Pharmazeuten ließ. Von nun an hat er zunächst fast seine ganze Zeit dem Unterricht gewidmet; traten auch eigene Arbeiten dabei zurück, so sammelte er wertvollste Unterrichts-Erfahrungen für die Zukunft.

Im Jahre 1873 erhielt Zincke einen Ruf an das Istituto superiore in Florenz, das hauptsächlich Lehrer und Dozenten ausbilden sollte; nach Ablehnung dieser Berufung wurde er in Bonn Extraordinarius als Nachfolger von Engelbach. 1874 kam er in Münster als Ordinarius in Vorschlag, doch ist die Berufung nicht an ihn ergangen. Im Herbst 1875 erhielt er dann den Ruf nach Marburg, das er nicht mehr verlassen hat; Angebote nach Kiel und nach Rostock lehnte er ab.

Das chemische Laboratorium der Marburger Universität, das Zincke im Oktober 1875 übernahm, befand sich seit dem Jahre 1825 in den Räumen des Deutsch-Ordenshauses; hier hatten Bunsen, Kolbe und Carius gewirkt; hier war die Entdeckung der Diazoverbindungen durch Peter Griess erfolgt. Zinckes Bemühungen gelang es nach einigen Jahren, den Neubau des jetzigen Instituts durchzusetzen, der im Winter-Semester 1882/83 in Gebrauch genommen wurde. Die Zahl der Hörer bzw. der Praktikanten stieg von 1875 bis zu Zinckes Emeritierung im Oktober 1913 von 36 bzw. 18 auf über 250 bzw. 130. Im Jahre 1902, sowie 1913 wurde das Institut durch Anbauten vergrößert, die zum Teil für physikalisch-chemische Arbeiten eingerichtet wurden. Unter Zincke habilitierten sich von seinen Schülern: W. Roser, Fr. W. Küster, K. Schaum, K. Fries und Fr. Flade; ferner P. Fritsch (von Rostock kommend) und R. Schenck (von Halle kommend). Als akademische Lehrer wirkten ferner am Zinckeschen Institut B. Fittica, vormals Assistent von Carius, B. Rathke, der seine Hallenser Professur aus Gesundheitsgründen niedergelegt hatte und nach Marburg übergesiedelt war, sowie A. Reissert, der vorher in Berlin als Privatdozent und als Beamter am Patentamt tätig gewesen war. Das Zinckesche Institut war eines der ersten, an dem die physikalische Chemie in Unterricht und Forschung eine gebührende Pflege fand.

Die in seiner Apotheker-Tätigkeit, sowie in den Göttinger und Bonner Instituten gewonnenen Erfahrungen befähigten Zincke, ein Institut zu schaffen, das schon in seiner ersten Gestalt ein ungewöhnliches Maß von Scharfblick für die Anforderungen in pädagogischer und sonstiger Hinsicht erkennen ließ. Seine Instandhaltung und Erweiterung wurden von Zincke in so mustergültiger Weise geregelt, daß es nach 30-jährigem Bestehen einen ungleich jüngeren Eindruck machte, als manches wesentlich später entstandene Laboratorium, über dessen Wohlergehen nicht mit solcher Sorgfalt und Strenge gewacht worden war. Ich glaube mit allen ehemaligen Zincke-Schülern übereinzustimmen, wenn ich sage, daß Zincke zu den trefflichsten Gestaltern und Leitern eines Lehr- und Forschungsinstitutes gerechnet werden muß.

Entsprechendes gilt für Zinckes Lehrtätigkeit im engeren Sinne. Seine klaren, mit großer Sicherheit und Beherrschung des Wortes vorgetragene Vorlesungen waren schlechthin vorbildlich. Die vorher mit schönem, gleichmäßigem Schriftduktus an die Tafel geschriebene Disposition, die der Student nach Möglichkeit vor oder nach dem Kolleg abschrieb, erleichterte

ungemein das Verständnis und die Einprägung des Stoffes. Die wohldurchdachten Vorlesungs-Versuche ergaben an der richtigen Stelle des Vortrags-textes das gewünschte Resultat, der Aufbau der Apparate mußte aus bestem Material und in einer dem Auge gefälligen Form erfolgen. Es war für den Vorlesungs-Assistenten ein ständig wiederkehrendes Examen, wenn Zincke morgens zwischen $1\frac{1}{2}$ und 8^h Qualität und Anordnung der Apparate prüfte und berechnete Änderungen verlangte, deren Durchführung bis zum Vorlesungs-Beginn manchenmal stärkste Anspannung aller Kräfte des Assistenten erforderte. Die experimentelle Ausgestaltung der Vorlesung konnte darum in besonders wirksamer Weise erfolgen, weil Zincke eine übersichtliche und mustergültige Sammlung jeglichen Zubehörs angelegt hatte, deren Verwertung sich in Anlehnung an ein handschriftliches Vorlesungsbuch ohne Schwierigkeit ergab; dieses Buch enthielt für die einzelnen Vorlesungen auf der linken Seite die Versuchs-Anordnungen mit Zeichnungen, auf der rechten eine genaue Übersicht alles dessen, was an Hilfsmitteln, Präparaten u. ähnl. bereitzuhalten und aufzustellen war. Die Auswahl und die Anordnung dieser Präparate bot stets einen in ästhetischer Hinsicht wohltuenden Anblick; es war überhaupt eine Freude, die schöne, umfangreiche Sammlung mit den möglichst gleichartigen Flaschen, der sauberen Beschriftung und der übersichtlichen Anordnung zu betrachten.

Ganz besonders nachahmenswert bleibt auch Zinckes Unterrichtstätigkeit im Praktikum und seine Anleitung der Doktoranden. Vom ersten Tage unserer Laboratoriums-Tätigkeit an standen wir in seinem Banne; so lange es die Zahl der Studierenden im Institut noch zuließ, hat Zincke täglich ein-, oft sogar zweimal unser Schaffen begutachtet, unser Können und Wissen geprüft, uns die Hauptpflichten des Chemikers eingeschärft: Sauberkeit und Ordnung, unbestechliche Beobachtung und schärfste Selbstkritik. Äußerste Schonung des Inventars bei größter Sparsamkeit mit allen Materialien, möglichste Reinhaltung der Luft, waren dabei Zinckes Gebote für jedes Institutsmitglied, deren Erfüllung er ohne besondere Strafbestimmungen, lediglich durch die Macht seiner Persönlichkeit, erreichte. Was das bedeutet, Welch außergewöhnliche pädagogische Begabung, Welch aufmerksame Beaufsichtigung und energische Leitung des ganzen Instituts-Betriebes dazu gehört, kann nur der ermesen, der selbst im Kampf mit widerstrebenden Kräften steht. Dabei ging Zincke selbst jederzeit mit bestem Beispiel voran. Einen kleinen Vorfall -- er mag vielleicht belanglos erscheinen -- möchte ich berichten, da er ein Licht auf Zinckes ständige Sorgsamkeit wirft: Das Institut hatte die erste Stahlflasche mit flüssigem Chlor bekommen; das angefressene Ventil war nur durch einen gewaltigen Ruck zu öffnen; dabei empfinden die Umstehenden alle eine fast betäubende Ladung von Chlor und verließen, nach Abschluß der Flasche, fluchtartig den betreffenden Raum. Selbst in diesem wenig behaglichen Augenblick entdeckte Zincke eine unnütz brennende Bunsen-Flamme und drehte sie im Vorbeieilen ab.

Zinckes Besuch bei einem Praktikanten bedeutete für diesen eine ernste Prüfung, und mancher, dessen Gewissen gerade nicht ganz frei von Schuld-bewußtsein war, zog einen rechtzeitigen Rückzug vor. Daß Zincke bei diesen Besuchen, wenn nötig, Strenge walten ließ, daß er bei Fehlversuchen uns vorhielt: „Es liegt nur an Arbeiten“, dafür bleiben seine Schüler ihm für alle Zeiten zu tiefstem Dank verpflichtet; denn dieser Art der Praktikanten-Ausbildung verdanken sie in allen Berufszweigen ihre Leistungsfähigkeit;

das ist in weiten Kreisen der Forscher, Lehrer und Praktiker stets anerkannt worden; das Wort „Zincke-Schüler“ ward zu einer Auszeichnung¹⁾.

Daß Zincke, im Gegensatz zu manchen Fachkollegen, mit feinem pädagogischem Gefühl der aufstrebenden physikalischen Chemie von Anfang an wärmstes Interesse entgegenbrachte und tatkräftige Förderung zuteil werden ließ, wurde schon angedeutet, sei aber nochmals dankbar hervorgehoben.

Zinckes Persönlichkeit war gekennzeichnet durch unbeirrbares Sachlichkeit und strengstes Pflichtbewußtsein bei lauterster Denk- und Handlungsweise. An einem als erstrebenswert erkannten Ziel und an der wohlüberlegten Methode zu seiner Erreichung hielt er fest, freilich ohne unangebrachte Starrheit; sachlichen Erörterungen ging er nie aus dem Wege; aber Unsicherheit oder Sprunghaftigkeit lagen ihm völlig fern; ebenso war er unnachgiebig gegen sich selbst; Ermüdungs-Erscheinungen, unnötige Rücksichtnahme auf die eigene Person, kannte er nicht; wohl gönnte er sich — und mußte er sich gönnen — ausgiebige Entspannung des Geistes und des Körpers während der Ferien; doch das Semester brachte ihm keinerlei Mußstunden während der Arbeitszeit, selbst der späte Abend und Feiertage mußten zur Erledigung eiliger experimenteller Studien herhalten. Dabei war Zincke kein einseitiger, nur einen engen Gesichtswinkel überschauender Fachvertreter; mit Wissenschaft und Kunst im weiten Sinne suchte er Fühlung zu behalten; was die Schulzeit ihm nicht hatte bieten können, hat er mit sorgsamem Interesse sich angeeignet; davon legten seine Kunstsammlungen und seine Bücherei beredtes Zeugnis ab.

Die Kollegen und die Behörden schätzten Zinckes aufrechte Persönlichkeit. Differenzen, wie sie in jedem Kollegenkreise unvermeidlich sind, wurden mit Ruhe und Vornehmheit von ihm behandelt; gewiß hat er innerlich mehr darunter gelitten, als er äußerlich erkennen ließ; denn bei aller Standfestigkeit in der Abwehr war er alles andere, als eine kampf- und angriffsfreudige Natur; es ist nun einmal Menschenschicksal, daß oft sich Interessenssphären durchkreuzen und eine zugängliche, gerechte Trennung über menschliches Vermögen hinausgeht.

Assistenten, Doktoranden und Praktikanten gegenüber erschien Zincke zwar in erster Linie als ernster Führer und Erzieher zu wissenschaftlicher Arbeit, indem er stets bemüht war, zu ergründen, wie weit der einzelne die ihm gestellte Aufgabe beherrschte. Dabei müssen wir ehemaligen Doktoranden bekennen, daß er nicht allein die Materie ganz anders übersah als wir — was ja selbstverständlich ist —, sondern auch den Gang der Arbeit weit besser im Gedächtnis behielt, als jeder der zahlreichen Doktoranden. Bei deren Besuch wurden viele Reagensgläser, Uhrschaalen usw. verbraucht; war nun dem Doktoranden die Natur eines der vielen Versuche aus dem Gedächtnis entfallen, so brauchte er nur bei Zinckes nächstem Besuch das betreffende Gefäß in den Vordergrund zu rücken, um Aufklärung zu erhalten. Streng war Zincke in seiner Kritik, doch fielen keine scharfen, geschweige

¹⁾ Alle ehemaligen Schüler Zinckes anzuführen, deren Namen in Wissenschaft, Technik oder Unterricht einen guten Klang gewonnen haben, ist leider nicht möglich; außer den bereits erwähnten Marburger Dozenten seien noch einige Doktoranden bzw. Assistenten Zinckes genannt, die sich dem akademischen Lehrfach zuwandten, z. T. später zur Industrie übergangen: Hans Fischer, Otto Hahn, F. Klingemann, F. Krollpfeiffer, G. Merling, Kurt H. Meyer.

denn groben Worte; ich habe solche selbst bei unerfreulichen Vorkommnissen nie von ihm gehört. Andererseits blieb er aber auch karg im Lobe. Hier zeigte sich deutlich eine seiner bemerkenswertesten Eigenschaften: stille, ernste Zurückhaltung, die bei Menschen mit freuden-armer Kindheit oft zu finden ist, besonders ausgeprägt in einer gewissen Scheu, innere Empfindungen zu offenbaren, wie sie vielen tiefveranlagten Naturen eigen, die darum von Fernerstehenden für kalt gehalten werden. „Er hatte Sorge, daß man sein Herz entdecken könne“, sagte einer seiner Schüler und Fachkollegen von Zincke; mit diesem guten Wort ist tatsächlich jene Eigenart, vielleicht sein tiefster Wesenszug, geschildert. Nicht aus warmen Worten, wie sie dem Süddeutschen meist leicht, dem Norddeutschen vielfach schwerer zu Gebote stehen, konnte man Zinckes Wohlwollen und Fürsorge erkennen; aus seinem Handeln, aus seinem ernsten Mühen um die Durchbildung und um das Weiterkommen seiner Pflegebefohlenen mußte man auf deren Einschätzung schließen.

Die Zuverlässigkeit, von der Zinckes berufliche Tätigkeit beherrscht war, zeigte sich in seinem gesamten privaten Leben; einmal festgegründeter Freundschaft blieb er bis zum Tode treu, wie der in seiner Studenten- und Assistentenzeit mit manchen Kollegen, z. B. mit Kekulé und Wallach, geschlossene Bund, wie die unveränderlichen Beziehungen zu vielen jüngeren Fachgenossen und Schülern, wie die ungeminderten Freundes-Verhältnisse zu Familien, die er liebgewonnen, bezeugten. Daß er allein durchs Leben ging und keine Familie gründete, haben alle, die ihm nähertraten, in der sicheren Erkenntnis beklagt, daß er ein treusorgender Gatte und Vater geworden wäre.

Über Besuche von seiten alter Schüler, über deren Berufserfolge freute Zincke sich aufrichtig; doch konnte nur der, dem des Meisters scheue Zurückhaltung vertraut war, aus einem Blick, einem Händedruck oder einem fast beiläufig gesprochenen Wort auf seine herzliche Freude schließen. All dieses sagte aber dem Tieferblickenden mehr, als viele Superlative es vermocht hätten.

Still und zurückhaltend war auch Zinckes Wirksamkeit im weiteren Kreise; was er seinen Mitmenschen Gutes getan — nur zufällig kam es uns zur Kenntnis, vieles erst nach seinem Tode, und manches wird für alle Zeiten verborgen bleiben.

Weit über die vom Psalmisten gepriesene Zeitspanne hinaus hat sich Zinckes Lebensdauer erstreckt, und doch war es uns, seinen Schülern, ein bitterer Schmerz, daß das Geschick ihm nicht noch einige Wochen gewährte, die uns die Möglichkeit gegeben hätten, an seinem 85. Geburtstage unserer aufrichtigen Verehrung und herzlichen Dankbarkeit durch Wort und Schrift Ausdruck zu verleihen. Wohl war es uns vergönnt — und das ist uns ein tröstlicher Gedanke —, an seinem 70. und an seinem 80. Geburtstage ihm unsere dankbare Verehrung zu bezeigen; doch immer tiefer wird in uns — je länger wir auf der Bahn unserer Pflichten vorwärtsschreiten — die Erkenntnis dessen, was wir unserem Lehrer verdanken, und manches noch Unausgesprochene hätten wir am 19. Mai vorigen Jahres zu sagen gewußt. Freilich — wie er nicht gern sich in großen Worten äußerte, so liebte er es auch nicht, Gegenstand allzu tönender Kundgebungen zu sein, und er hätte mir wohl vorher, wie im Jahre 1913, zugeflüstert: „Machen Sie es nicht gar zu arg“ Schlicht seien deshalb auch in seinem Sinne die Worte des Dankes

in diesem Gedenkblatt, die — dessen bin ich gewiß — dem Empfinden aller seiner Schüler und Freunde entsprechen werden: Was wir in unserem Berufe wurden, danken wir zum größten Teile ihm, der nie die Lehrer-Tätigkeit unter dem Forscher-Eifer leiden ließ, der uns zu jeder Zeit ein treuer Freund und Berater war, dessen gütiges Herz wir doch entdeckten und als köstlichen Edelstein in ehrender Erinnerung bewahren werden. *K. Schaum.*

II.

„Untersuchungen des ätherischen Öls in den Früchten von *Heracleum Spondylium*“¹⁾ lautet der Titel einer im Jahre 1869 in den „Annalen der Chemie“ erschienenen Arbeit, mit der Th. Zinckes Name zum ersten Male in der Chemischen Literatur genannt wird. Sie birgt die Ergebnisse der in Göttingen auf Wöhlers Anregung und unter der Leitung Fittigs entstandenen Doktor-Dissertation. In dieser Erstlingsarbeit wird die interessante Tatsache aufgedeckt, daß das untersuchte ätherische Öl fast ausschließlich aus Fettsäure-estern besteht, und zwar aus dem Essigsäure- und Capronsäure-ester eines primären Octylalkohols, der von Schorlemmer als der normale erkannt wurde. Einen Anreiz zu weiteren Arbeiten auf dem Gebiete natürlich erzeugter organischer Stoffe hat diese Untersuchung scheinbar nicht ausgeübt, sie ist die einzige dieser Art geblieben. Beachtung muß sie gefunden haben, denn bald nach ihrer Vollendung finden wir den jungen Forscher in Bonn als Assistent und Mitarbeiter Kekulé's, dessen schöpferische Ideen der chemischen Wissenschaft Kräfte zugeführt hatten, die gerade in jener Zeit gewaltsam zur vollen Entfaltung drängten.

Der Einfluß des bedeutenden Menschen und genialen Chemikers auf Th. Zincke, mit dem ihn in späteren Jahren eine stille, aber echte Freundschaft verband, war bestimmend für die Richtung, in der sich die Tätigkeit des werdenden Forschers entwickelte. Dem Aufbau, der Einrichtung und Ausschmückung des Gebäudes, zu dem Kekulé das Fundament geschaffen hatte, war seine Lebensarbeit gewidmet.

Zunächst galt es, dem Meister behilflich zu sein, der Unvollkommenheiten Herr zu werden, die dem bis dahin fertiggestellten Werk noch anhafteten. Kannte man doch zahlreiche Tatsachen, die mit der Strukturlehre nicht in Einklang standen. Auch waren die Kekulé'schen Ideen über den Bau aromatischer Verbindungen noch längst nicht Allgemeingut der Chemiker geworden. Es gab noch zu vieles, was scheinbar gegen sie sprach.

Von diesem Gesichtspunkte aus sind viele der Mitteilungen Zinckes zu betrachten, die anfangs der 70er Jahre in den „Annalen der Chemie“ und den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ erschienen.

Eine gemeinsame Arbeit von Kekulé und Zincke handelt von dem sogenannten Chlor-aceten, einem angeblich Isomeren des Chlor-äthylens²⁾. Es wird der Nachweis erbracht, daß diese von vielen Chemikern von Ruf eingehend beschriebene Verbindung, die aus Aldehyd und Chlorkohlenoxyd entstehen sollte, in Wahrheit nichts anderes ist als ein Gemisch polymerer Aldehyde mit Chlorkohlenoxyd und Chlorwasserstoff. In dieser Arbeit findet man Betrachtungen über freie Radikale, die auch heute geschrieben

¹⁾ A. 152, 1 [1869].

²⁾ A. 162, 125 [1872]; B. 3, 129, 468 [1870].

sein könnten. Sie ist noch insofern bemerkenswert, als sie den Anstoß gab, sich mit den polymeren Modifikationen des Acetaldehyds zu beschäftigen³⁾. Die Verwirrung auf diesem Gebiete war groß, wurden doch neben dem gewöhnlichen Aldehyd noch fünf weitere Modifikationen aufgeführt. Ihre Zahl wird jetzt auf zwei beschränkt, den Par- und den Metaldehyd, und es werden die Bedingungen genau angegeben, unter denen die eine oder die andere Form entsteht. Der beiden Forscher Auffassung über ihre Konstitution lautet: Dem Paraldehyd kommt ohne Zweifel die Molekularformel $C_6H_{12}O_3$ zu, und es kann mit Sicherheit der Schluß gezogen werden, daß in ihm die Aldehyd-Moleküle durch Sauerstoff ringförmig verkettet sind. Im Metaldehyd — dessen Molekulargröße mit den damaligen Hilfsmitteln nicht zu bestimmen war — werden ebenfalls mehrere Moleküle Acetaldehyd durch Sauerstoff-Bindung verknüpft. Wir sehen, zu dem, was damals über die Konstitution der beiden polymeren Aldehyde gesagt wurde, können wir heute nur hinzufügen, daß der Metaldehyd die gleiche Molekulargröße besitzt wie der Paraldehyd, und daß die Isomerie wahrscheinlich eine *cis-trans*-Isomerie ist.

Kekulé's Theorie sieht drei Nitraniline voraus. Da nur zwei bekannt waren, sucht Zincke nach dem dritten, dem *o*-Nitranilin. Er erhält es aus einem der beiden Nitro-brom-benzole, die beim Nitrieren des Brombenzols entstehen⁴⁾.

Dem einzigen damals bekannten Dinitro-benzol, der Metaverbindung, fügt er die beiden fehlenden hinzu. Er findet sie, neben der bekannten, in dem bei der Nitrierung des Benzols mit Salpeter-Schwefelsäure entstehenden Reaktionsgemisch⁵⁾.

Eine größere Reihe von Arbeiten dient dem Zweck, aus den genetischen Beziehungen einzelner einfacher und wichtiger Di- und Trisubstitutionsprodukte des Benzols die Stellung der Liganden zu ermitteln.

Neben diesen, der Festigung von Kekulé's Lehre dienenden Arbeiten, gehen andere einher, die zur Entdeckung einer wichtigen Synthese führten: Verbindungen von der Art des Benzylchlorids lassen sich mit Benzol-Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von Metallpulvern, z. B. Zinkstaub, zu Diphenyl-methan oder seinen Homologen kondensieren.

Gelegentlich dieser Untersuchungen machte Zincke⁶⁾ die interessante Entdeckung, daß das bei der Oxydation von Diphenyl-methan entstehende Benzophenon mit dem bisher bekannten, aus benzoesaurem Calcium gewonnenen, nicht übereinstimmt. Die beiden Formen haben verschiedene physikalische Eigenschaften (Schmp., Dichte), aber sie geben die gleichen Umwandlungsprodukte. Es handelt sich hiernach, wie Zincke sagt, um eine physikalische Isomerie⁷⁾. „Die in jeder Beziehung identischen Moleküle sind nach verschiedenen Gesetzen orientiert, oder sie sind zu Molekular-Aggregaten verschiedener Größe vereinigt“.

In einer ausführlichen Besprechung über die Arten der Isomerie⁸⁾ schlägt er für die beim Benzophenon vorliegende den Namen „Molekular-Isomerie“ vor.

³⁾ B. 3, 468 [1870]; A. 162, 141 [1872].

⁴⁾ B. 5, 114 [1872], 7, 1374 [1874].

⁵⁾ B. 7, 869, 1372 [1874] (Körner hat fast gleichzeitig die *o*-Verbindung erhalten, Gazz. chim. Ital. 1874).

⁶⁾ B. 4, 298, 509, 576 [1871]; A. 159, 379 [1871].

⁷⁾ B. 4, 578 [1871].

⁸⁾ A. 182, 243 [1876].

Die Strukturtheorie wurde durch die Entdeckung dieser Art von Isomerie nicht berührt, und Zincke äußert die Meinung, daß andere Fälle von Isomerie, für die in der Strukturlehre keine Erklärung gefunden wird, möglicherweise auch hierhin zu rechnen sind⁹⁾. Ihre Zahl war damals noch klein, und mit Recht konnte man die Frage aufwerfen, ob sie bei näherer Untersuchung sich nicht doch in den Rahmen der Theorie fügten.

Das war der leitende Gedanke, als Zinckes Untersuchungen über die isomeren Hydro-benzoine begannen. Er berichtete darüber zum ersten Male in dem gleichen Jahre¹⁰⁾, in welchem van't Hoff und Le Bel auseinandersetzten, wie den Forderungen von Johannes Wislicenus nach einem Übergang zu räumlichen Strukturformeln entsprochen werden kann. Nicht weniger als 4 isomere Alkohole $C_{14}H_{12}(OH)_2$ waren damals in der Literatur aufgeführt, denen die gleiche Strukturformel zugesprochen wurde. Schon in der ersten Mitteilung kann Zincke mit aller Bestimmtheit aussagen, daß sich aus dem Bittermandelöl, dem Benzoin und dem Stilben nur 2 Hydro-benzoine erhalten lassen, das Hydro-benzoin Zinins und das Iso-hydrobenzoin von Fittig und Ammann. Beide Isomere wurden durch die Darstellung vieler Derivate gut charakterisiert. Durch genaue Untersuchung ihrer Oxydationsprodukte wird dann der sichere Nachweis geführt, daß Hydro-benzoin und Iso-hydrobenzoin durch dieselbe Strukturformel $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ ausgedrückt werden müssen¹¹⁾. Die Tatsache, daß sie bei vielen Umwandlungen, so bei der Ester-Bildung und bei dem Übergang in Halogenide, verschiedene Derivate liefern, zeigte mit aller Deutlichkeit, daß ihre Isomerie mit der der Benzophenone nichts zu tun hat; es handelt sich um chemisch verschiedene Individuen, und die Kekulé'sche Lehre ist nicht im Stande, für sie eine Deutung zu geben.

Auf der Suche nach weiteren Beispielen für diese Art von Isomerie findet Zincke, „daß alle Dibromide von der Formel $X \cdot CH(Br) \cdot CH(Br) \cdot X$, worin X ein aromatisches Radikal oder ein Alkyl bedeutet, zwei Alkohole liefern¹²⁾, während die Dibromide $X \cdot CH(Br) \cdot CH_2 \cdot Br$ nur einen Alkohol zu liefern imstande sind“¹³⁾.

In einer ausführlichen Abhandlung „Theoretische Beobachtungen über die Isomerie zwischen Hydro- und Iso-hydrobenzoin“¹⁴⁾, kommt Zincke zu dem Schluß, daß mit Hilfe der van't Hoff'schen Vorstellungen sich die Isomerie der Hydro-benzoine wohl verstehen läßt, daß „aber auch sie noch besondere Voraussetzungen fordert, wenn alles genügend erklärt werden soll.“ Die hierzu folgenden Ausführungen Zinckes sind so bemerkenswert, daß sie wortgetreu wiedergegeben seien:

„Die Annahme asymmetrischer Kohlenstoffatome genügt, wenn es sich nur um die Erklärung der Existenz der beiden Hydro-benzoine handelt; sie reicht aber nicht aus, um das eigentümliche Verhalten derselben zu erklären. Es sind namentlich die bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor gemachten Beobachtungen, sowie das Verhalten der entstandenen Chloride, welche, wie mir scheinen will, sich nicht ungezwungen mit der Hypothese van't Hoff's in Einklang bringen lassen.

⁹⁾ B. 4, 578 [1871]. ¹⁰⁾ B. 7, 1708 [1874]; A. 182, 254, 288 [1876].

¹¹⁾ B. 8, 797 [1875]; A. 198, 115 [1879].

¹²⁾ Ohne Berücksichtigung der optischen Antipoden.

¹³⁾ B. 17, 712 [1884].

¹⁴⁾ A. 198, 191 [1879].

Wenn in Verbindungen, deren Isomerie durch asymmetrische Kohlenstoffatome bedingt wird, die vorhandenen Atome oder Gruppen durch andere ersetzt werden, ohne daß dadurch die Asymmetrie aufgehoben wird, so müssen Derivate entstehen, welche ihrerseits noch in demselben Verhältnis stehen, wie die ursprüngliche Verbindung, d. h. sie müssen isomer sein. Beim Hydro-benzoin sehen wir aber unter dem Einfluß des Fünffach-Chlorphosphors zwei Chloride entstehen, aus dem Iso-hydrobenzoin dagegen nur eins, und dieses ist absolut identisch mit dem einen Chlorid aus Hydrobenzoin. Geht man von den Chloriden zu den Alkoholen zurück, so bilden sich stets die beiden Alkohole, je nach der angewandten Methode der eine oder der andere in vorwiegender Menge. Diese Übergänge können nicht durch eine einfache Drehung der asymmetrischen Kohlenstoffe hervorgerufen werden, sie lassen sich unter den gegebenen Voraussetzungen nur verstehen, wenn Verschiebungen der Atome oder Gruppen, welche mit den asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbunden sind, angenommen werden, d. h. Atomwanderungen komplizierter Art innerhalb des Moleküls.“

Wir erkennen, daß Zincke hier bereits in voller Klarheit Fälle schildert, die grundsätzlich zu den „Waldenschen Umkehrungen“ gehören, wenn die Umwandlung auch nicht die optischen Antipoden, sondern die Racem- und Mesoform betrifft. Und wenn Zincke aus dem Unvermögen der van't Hoff'schen Lehre, diese auch heute in ihren Ursachen noch nicht enträtselten Vorgänge zu deuten, den Schluß zieht, diese Lehre sei unzureichend, so beging er den gleichen verzeihlichen Fehler, in den nach ihm eine ganze Generation verfiel, indem sie die van't Hoff'sche Hypothese zu Zwecken verwenden wollte, für die sie nicht geschaffen war¹⁵⁾.

Unter den vielen Umwandlungen, die im Laufe der Untersuchungen über die isomeren Hydro-benzoine von Zincke und seinen Schülern vorgenommen wurden, verdienen die unter dem Einfluß verdünnter Säuren verlaufenden eine Hervorhebung¹⁶⁾. Sie führen letzten Endes zum Diphenylacetaldehyd.

Anschließend an diese Beobachtungen hat Zincke andere Glykole auf ihr Verhalten gegen Säuren geprüft. Auf Grund seiner eigenen Versuche¹⁷⁾ und einzelner, in der Literatur bereits beschriebener Fälle kommt er zur Überzeugung¹⁸⁾, daß nicht nur die Keton-Pinakone, sondern allgemein „zweiwertige Alkohole mit der Gruppe $\text{HO}\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}\cdot\text{OH}$, gleichgültig wie deren Affinitäten gesättigt sein mögen, bei Einwirkung von wasser-entziehenden Mitteln leicht H_2O abspalten und in „Pinakoline“ (Ketone und Aldehyde) übergehen. Welche Verbindungen sich aus den verschiedenen Pinakonen¹⁹⁾ bilden, hängt natürlich in erster Linie von ihrer Konstitution ab.“ Bei der Umwandlung des Äthylenglykols in Acetaldehyd, der Glycerinsäure in Brenztraubensäure, handelt es sich nach Zincke um eine Reaktion, die ihrem Wesen nach mit derjenigen übereinstimmt, die sich bei der Pinakolin-Bildung aus Pinakon vollzieht²⁰⁾. Mit dieser Auf-

¹⁵⁾ Hückel, Ztschr. angew. Chem. **39**, 844 [1926].

¹⁶⁾ B. **9**, 1769 [1876], **11**, 72 [1878]; A. **198**, 141 [1879].

¹⁷⁾ A. **198**, 141 [1879], **216**, 286 [1882]; B. **13**, 641 [1880], **11**, 1988 [1878], **10**, 1006 [1877], **9**, 1769 [1876], **10**, 1473 [1877], **11**, 1396 [1878], **11**, 65 [1878].

¹⁸⁾ A. **198**, 145 [1879].

¹⁹⁾ So nennt Zincke alle α -Glykole.

²⁰⁾ A. **198**, 145 [1879].

fassung hat er zweifellos recht behalten. Merkwürdig ist nur, daß diese schon vor 50 Jahren gewonnene Erkenntnis in der folgenden Zeit nur selten geübt wurde.

Die zahlreichen und zum Teil umfangreichen Arbeiten Zinckes über Pinakone¹⁹⁾ bergen noch eine Fülle beachtenswerter Beobachtungen, von denen ich zwei herausgreife: 1. Das bei der Oxydation des Phenylglykols mit Salpetersäure zuerst sich bildende Benzoyl-carbinol geht — kräftiger oxydiert — in die Benzoyl-ameisensäure über. Wird die weitere Oxydation aber mit Kupfersulfat bei Anwesenheit von Alkali vorgenommen, so entsteht — indem der primär gebildete Aldehyd eine intramolekulare Cannizzarische Reaktion erleidet — die Mandelsäure²¹⁾. Man kann verstehen, daß diese Reaktion damals Aufsehen erregte, zumal Zincke auch bei anderen Acyl-carbinolen das gleiche Verhalten beobachtete, es sich also um eine allgemeine Reaktion dieser Keton-alkohole handelt.

Zincke knüpft an diese Entdeckung bedeutsame Betrachtungen über die Konstitution der Zucker²²⁾. Die wichtigsten Abschnitte daraus lauten wörtlich:

„Die Keton-alkohole zeigen dasselbe Reduktionsvermögen und liefern unter geeigneten Bedingungen dieselben Produkte, welche man bei der Oxydation der analogen Oxy-aldehyde erwarten durfte.

Diese Beobachtungen haben insofern ein größeres Interesse, als sie darauf hinweisen, daß viele kräftig reduzierende organ. Verbindungen, welche man bisher für Aldehyde angesehen hat, möglicherweise Keton-alkohole sein können. Sehr nahe liegt eine derartige Vermutung für die bekannten Glucosen $C_6H_{12}O_6$.“

Die Glucosen²³⁾ wurden damals noch sämtlich als Aldehyde angesehen. Zincke setzt im einzelnen auseinander, daß die Auffassung als Keton-alkohol mit der Chemie des Fruchtzuckers aufs beste übereinstimmt. Für den Traubenzucker zieht er sie, wegen seiner Indifferenz gegen fuchsin-schweflige Säure, wohl auch in Betracht, aber nicht ohne Bedenken. Sie waren berechtigt, denn zwei Jahre später stellte H. Kiliari die Struktur der Glucose als Pentaoxy-capronaldehyd endgültig fest.

2. Während das Phenyl-glykol mit verdünnter Schwefelsäure den Phenylacetaldehyd liefert, geht es mit stärkeren Säuren in einer glatt verlaufenden Reaktion in einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ über²⁴⁾. Es wird der Beweis erbracht, daß in ihm das β -Phenyl-naphthalin vorliegt.

Bei der Ermittlung seiner Konstitution spielt das aus ihm leicht darstellbare, durch seine große Licht-Empfindlichkeit ausgezeichnete β -Phenyl- α -naphthochinon eine wichtige Rolle. Die bei der Einwirkung von Ammoniak auf dieses Chinon beobachtete Reaktion (es wird H gegen NH_2 ersetzt) gaben den Anlaß²⁵⁾ zu Zinckes Untersuchungen

„Über die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Chinone“.

Er hoffte, hierbei vor allem die Frage nach der Bindung der Sauerstoffatome in dieser Klasse von Verbindungen entscheiden zu können. Zu jener

²¹⁾ B. 13, 635 [1880]; A. 216, 314 [1882].

²²⁾ A. 216, 317—323 [1882]; B. 13, 635 [1880].

²³⁾ Damals Sammelname für Hexosen.

²⁴⁾ B. 11, 1403, 1995 [1878], 13, 631 [1880], 14, 1896 [1881]; A. 226, 23 [1884], 240, 137 [1887].

²⁵⁾ B. 11, 1999 [1878].

Zeit bevorzugte man die Graebesche Superoxyd-Formel, aber auch die heutige wurde von einzelnen Forschern, z. B. Fittig, verwandt.

Schon in der ersten Mitteilung²⁶⁾ erfahren wir, daß Phenanthrenchinon anders reagiert als Benzo- oder Naphthochinon. Dort wird z. B. bei der Einwirkung primärer Amine der Sauerstoff durch eine Iminogruppe ersetzt, hier dagegen bleibt er erhalten, aber es treten Aminogruppen in die Moleküle ein — in das Naphthochinon eine, in das Benzochinon zwei. Gleichzeitig entstehen die entsprechenden Hydrochinone. Die einwertigen Reste der Amine treten an Stelle von Kern-Wasserstoff²⁷⁾.

In der gleichen Abhandlung²⁸⁾, in der diese Befunde mitgeteilt sind, wird bereits die leichte Spaltbarkeit der Amino-chinone in Amin und Oxychinon erwähnt, eine Reaktion, die später auch Liebermann²⁹⁾ beschäftigt, und die sich zur Darstellung der Oxy-chinone vorzüglich eignet.

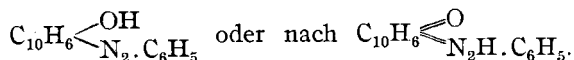
Merkwürdige Beobachtungen machte Zincke an der Anilinoverbindung aus β -Naphthochinon. Sie fungiert als einbasische Säure und wird beim Kochen mit Eisessig in Derivate des α -Naphthochinons, in Oxy- α -naphthochinon und Anilino- α -naphthochinon umgewandelt. Die α -Stellung der Anilino-Gruppe im Anilino- β -naphthochinon war damit bewiesen. Liebermann³⁰⁾ hat später gezeigt, daß die Säure-Natur und die leichte Bildung der α -Naphthochinon-Derivate nur zu verstehen sind, wenn statt der Anilinoverbindung das tautomere Oxy- $[\alpha$ -naphthochinon-anil] vorliegt.

Daß unter geeigneten Bedingungen die Einwirkung primärer Amine neben dem Ersatz von Wasserstoff gegen R.NH— auch einen Ersatz des Sauerstoffs gegen R.N: bewirken kann, hat Zincke sowohl beim Benzochinon³¹⁾ als auch bei den Naphthochinonen³²⁾ festgestellt; α - und β -Naphthochinon geben dabei ein und dasselbe β -Anilino- α -naphthochinon-anil, was nach dem oben Gesagten ohne weiteres verständlich ist.

Zur Zeit der Entdeckung der Arylamino-chinone durch Zincke konnte man nicht ahnen, daß sie einmal Bedeutung als Wollküpenfarbstoffe erlangen würden.

Auch die Einwirkung von Phenyl-hydrazin³³⁾ auf Chinone wurde von Zincke studiert und hierbei gefunden, daß das Phenyl-hydrazon des α -Naphthochinons identisch ist mit der Azoverbindung aus α -Naphthol und Diazobenzol. Daß Zincke sich der allgemeinen Bedeutung dieser Entdeckung wohl bewußt war, geht aus der folgenden Bemerkung hervor:

„Je nach den Verhältnissen reagiert also der in Rede stehende Körper entweder nach der Formel



Ähnliche Annahmen dürfen auch wohl bezüglich anderer Verbindungen gemacht werden, so wird man z. B. für die sogenannten Nitroso-phenole

²⁶⁾ B. **12**, 1641 [1879].

²⁷⁾ B. **14**, 92 [1881].

²⁸⁾ B. **14**, 92 [1881].

²⁹⁾ B. **14**, 1666 [1881].

³⁰⁾ B. **14**, 1664 [1881]; A. **211**, 73 [1881].

³¹⁾ B. **16**, 1558 [1883], **18**, 785 [1885].

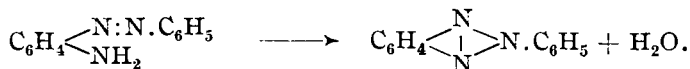
³²⁾ B. **14**, 1494, 1900 [1881], **15**, 481 [1882].

³³⁾ B. **17**, 1809, 2200, 3027 [1884].

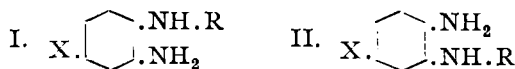
annehmen können, daß sie einmal entsprechend der Formel $C_x H_y \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NO} \end{matrix}$ ein andermal entsprechend der Formel $C_x H_y \begin{matrix} \text{O} \\ \text{N.OH} \end{matrix}$ reagieren. Für die Acetessigsäure wird man für gewisse Reaktionen neben der gebräuchlichen Formel den Ausdruck $CH_3.C(OH):CH.COOH$ in Betracht ziehen können.“

Diese Äußerung ist 1884 getau, also 1 Jahr bevor Laar den Begriff der Tautomerie entwickelte.

Der Gedanke, bei Amino-azoverbindungen ließe sich vielleicht eine Isomerie im Sinne des obigen Beispiels verwirklichen, veranlaßte Zincke, sich näher mit diesen Verbindungen zu beschäftigen. Isomerie-Erscheinungen der angenommenen Art wurden im Laufe dieser Untersuchungen nicht gefunden. Aber eine wichtige Reaktion der *o*-Amino-azoverbindungen wurde dabei entdeckt: ihre leichte Umwandlung in *N*-arylierte Abkömmlinge des Azimidobenzols durch Oxydation³⁴⁾:



Den aus *o*-Diaminen und salpitriger Säure entstehenden Azimidverbindungen wurde damals, einem Vorschlage von Peter Griess folgend, die gleiche Formel zuerteilt, die Zincke dem Oxydationsprodukt gibt. Zincke³⁵⁾ bekommt aber Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung, als er findet, daß die aus *o*-Amino-azoverbindungen erhaltenen Azimide keine quaternären Ammoniumverbindungen geben. Wie berechtigt diese Zweifel waren, ergab die Feststellung, daß das aus α -Amino- $[N$ -phenyl- β -naphthylamin] mit salpitriger Säure entstehende Azimid durchaus verschieden ist von dem isomeren Oxydationsprodukt des α -[Benzol-azo]- β -naphthylamins. Auch aus der Beobachtung, daß isomere Derivate des *o*-Phenylendiamins von der Art I und II:



mit salpitriger Säure verschiedene Azimidverbindungen liefern³⁶⁾, ergab sich die Unhaltbarkeit der bisherigen Auffassung. Es stand nunmehr fest, daß es zwei Reihen von Azimidobenzolen gibt, die den Typen III und IV entsprechen:



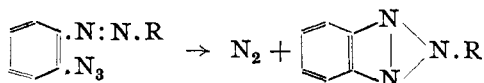
Die aus *o*-Diaminen darstellbaren leiten sich von der Formel III ab und behalten den Namen Azimide, die aus *o*-Amino-azoverbindungen hervorgehenden, durch IV ausdrückbar, werden Pseudo-azimide genannt. Für diese entdeckte Zincke noch eine zweite Bildungsweise. Sie entstehen, neben Stickstoff, beim Erhitzen von *o*-Azido-azoverbindungen³⁷⁾:

³⁴⁾ A. **240**, 110 [1887], **249**, 350 [1888], **255**, 339 [1889].

³⁵⁾ B. **18**, 3134, 3142 [1885].

³⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **53**, 91 [1896].

³⁷⁾ B. **19**, 1456 [1886].



Im Anschluß an diese Beobachtung hat Zincke auch andere *o*-substituierte Azidobenzol-Derivate auf ihr Verhalten beim Erhitzen untersucht und dabei den Übergang des *o*-Nitro-phenylazides in *o*-Dinitrosobenzol gefunden³⁸⁾, aus dem er über sein erstes Reduktionsprodukt, das Dioxim des *o*-Chinons, zu dem damals noch unbekanntem Benzofurazan gelangte.

Eine interessante Klasse von Verbindungen hat Zincke aus den Diazoniumsalzen der *o*-Amino-azofarbstoffe durch Reduktion gewonnen³⁹⁾. Der Säure-Rest wird dabei durch ein Wasserstoffatom ersetzt, weiter läßt sich die Reaktion nicht treiben. Zincke nennt die farblosen Reaktionsprodukte Diazohydride, trotzdem, wie er selbst sagt, ihre Widerstandsfähigkeit gegen Reduktionsmittel unbedingt gegen Formel V und für Formel VI spricht:



Durch Oxydation in saurer Lösung werden sie in die Diazoniumverbindungen zurückgeführt. Im übrigen sind sie indifferent und zeigen kaum basischen Charakter. Merkwürdigerweise hat sich mit diesen leicht zugängigen und eigenartigen Verbindungen später niemand mehr beschäftigt.

Bei seinen vorher besprochenen Arbeiten über Arylamino-chinone hatte Zincke auch die Einwirkung von Alkali auf einzelne Abkömmlinge dieser Verbindungen geprüft⁴⁰⁾ und war dabei zu Ergebnissen gekommen, für die er keine Deutung fand. Das führt ihn dazu, Chinone selbst, und zwar zunächst die Naphthochinone und einfache Substitutions- oder Additionsprodukte derselben, auf ihr Verhalten gegen das gleiche Reagens zu untersuchen⁴¹⁾.

Dabei zeigte es sich bald, daß Art und Zahl der Substituenten einen bestimmenden Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausüben. So wird z. B. Chlor-3-naphthochinon-1.2 unter der Mitwirkung von Luft-Sauerstoff in Oxy-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 verwandelt, während aus dem Dichlor-3.4-naphthochinon-1.2 (VII) eine Säure entsteht, die Zincke als Dichlor-oxinden-carbonsäure (VIII) erkennt. Die Reaktion nimmt hier also denselben Verlauf wie beim Phenanthrenchinon, das unter den gleichen Bedingungen in Diphenylen-glykolsäure übergeht. In beiden Fällen findet eine Art Benzilsäure-Umlagerung statt.

Daß in dem Spaltungsprodukt wirklich ein Derivat der Inden-carbonsäure vorliegt, hat Zincke durch seinen Abbau, dessen Verlauf aus dem folgenden Schema ersichtlich ist, bewiesen. Damit hatte er zum erstenmal eine wahre

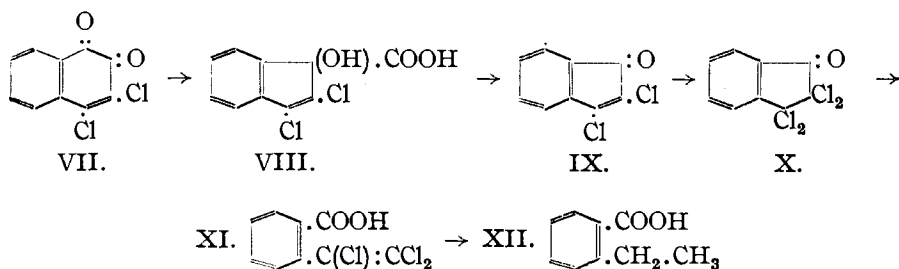
³⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **53**, 340 [1896]; A. **307**, 28, 49 [1899], **313**, 299 [1900]; Noeltling und Kohn (Chem.-Ztg. **1894**, 1095) hatten kurz vorher die gleiche Beobachtung gemacht.

³⁹⁾ B. **19**, 1452 [1886], **21**, 540 [1888].

⁴⁰⁾ B. **15**, 286, 1970 [1882].

⁴¹⁾ B. **19**, 2493 [1886], **20**, 1265, 2053, 2890 [1887], **21**, 491, 2376, 2396 [1888], **23**, 107 [1890]; A. **255**, 356 [1889], **267**, 319 [1891].

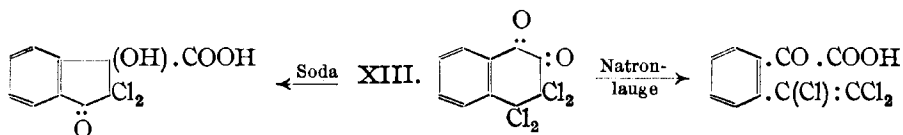
Inden-Verbindung in Händen. Bis dahin waren nur hydrierte Derivate vereinzelt bekannt.



Interesse verdient das Dichlor-indon (IX) durch die überaus leichte Austauschbarkeit des zur Ketogruppe β -ständigen Chloratoms⁴²⁾.

Wenn man das reiche experimentelle Material in Zinckes Arbeiten sichtet, so kommt man zu dem Schluß, daß die Substitutionsprodukte des β -Naphthochinons unter dem Einfluß von Alkali mit seltenen Ausnahmen die Benzilsäure-Umlagerung erleiden. Die Additionsprodukte hingegen werden im allgemeinen zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 hydrolytisch aufgespalten⁴³⁾.

Nur bei dem Dichlor- β -naphthochinon-dichlorid (XIII) wurden beide Arten der Umwandlung beobachtet⁴⁴⁾:



Es sei ausdrücklich vermerkt, daß die Konstitution der Spaltprodukte in allen Fällen streng bewiesen wurde, und daß das Studium der einzelnen Verbindungen vielerlei Interessantes zutage gefördert hat, worüber der Kürze halber hier nicht berichtet werden kann.

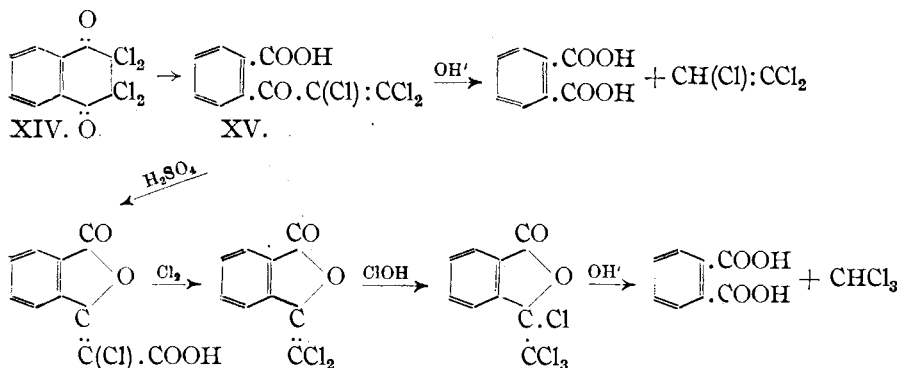
Anschließend an die Untersuchung des zuletzt genannten β -Naphthochinon-Derivates (XIII) hat Zincke auch das Dichlor- α -naphthochinon-dichlorid (XIV) der Einwirkung des Alkalis unterworfen⁴⁵⁾. Auch hier tritt zwischen der Carbonyl- und der Ketonchlorid-Gruppe hydrolytische Aufspaltung ein. Der durch das folgende Schema veranschaulichte, allmähliche Abbau der hierbei entstehenden Säure (XV) ist als typisches Beispiel unter vielen ähnlichen Fällen herausgegriffen:

⁴²⁾ Lindemann und Pabst, A. **462**, 38 [1928], haben übersehen, daß Zincke, B. **21**, 501 [1888], die Frage, welches der beiden Halogenatome reaktionsfähig ist, bereits einwandfrei entschieden hat.

⁴³⁾ Auch in den Arbeiten über Nitro- β -naphthochinon findet man hierfür treffende Beispiele: A. **268**, 257 [1892], **278**, 173 [1893], **295**, 1 [1886].

⁴⁴⁾ B. **21**, 491 [1888].

⁴⁵⁾ B. **25**, 3599 [1892]; A. **286**, 58 [1895].



Die zu den geschilderten Versuchen nötigen halogen-substituierten Chinone hat Zincke entweder aus Amino-naphtholen oder unmittelbar aus den Chinonen durch Halogenierung gewonnen. Dabei findet er⁴⁶⁾, daß sowohl α -, als auch β -Naphthochinone das Halogen zuerst nur addieren⁴⁷⁾. Die Additionsprodukte spalten aber leicht Halogenwasserstoff ab und gehen so in Substitutionsprodukte über. Zincke knüpft hieran Betrachtungen über das Substitutions-Problem, die mit den heutigen Auffassungen voll übereinstimmen. Er sagt:

„Ich bin geneigt, alle Substitutions-Erscheinungen in ähnlicher Weise zu erklären: eine direkte Substitution also nicht mehr anzunehmen, sondern immer zunächst Addition eines Moleküls, sei es Halogen, Salpetersäure oder Schwefelsäure, und dann Austritt von Halogenwasserstoff bzw. Wasser.“ Sogar für die Substitution gesättigter Verbindungen nimmt er Ähnliches an. Um ihre Fähigkeit zu Additionen zu verstehen, meint er, wird man mit dem Dogma von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs brechen müssen. Es hat lange gedauert, bis diese vor 35 Jahren entwickelten Vorstellungen allgemeine Beachtung fanden.

Einwirkung von unterchloriger Säure und Chlorkalk auf Chinone⁴⁸⁾.

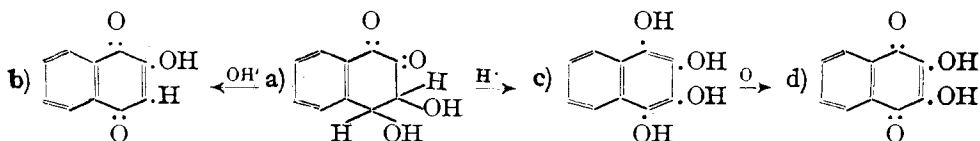
Auch die Einwirkung von unterchloriger Säure oder ihren Salzen auf Chinone führt in erster Reaktion zu Additionsverbindungen. Die Chlorhydrine selbst werden nicht gefaßt, wohl aber ihre Umwandlungsprodukte. So entsteht aus β -Naphthochinon und Chlorkalk das Dioxy-3.4-dioxy-1.2-tetralin (a), das aus dem Chlorhydrin durch Austausch des Chlors gegen Hydroxyl hervorgeht und gegenüber Säuren und Alkalien ein merkwürdiges Verhalten zeigt. Mit diesen bildet es unter Wasser-Abspaltung und Umlagerung β -Oxy- α -naphthochinon (b), mit jenen das β , β' -Dioxy- α -naphthochinon (d), das nach einem Vorschlage Bambergers⁴⁹⁾, der es zur selben Zeit unmittelbar aus β -Naphthochinon und Chlorkalk gewonnen hatte, den Namen Isonaphthazarin erhielt.

⁴⁶⁾ B. **27**, 733, 2753 [1894].

⁴⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **42**, 182 [1890]; Nef hatte das Gleiche bereits für die Bromierung des Benzochinons festgestellt.

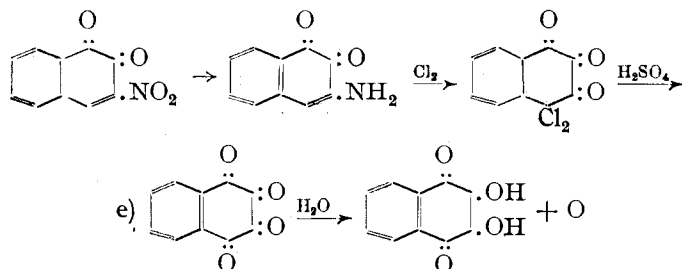
⁴⁸⁾ B. **21**, 2379 [1888], **25**, 399, 1168, 1493, 3599 [1892], **27**, 734 [1894]; A. **307**, 1 [1899].

⁴⁹⁾ B. **25**, 133 [1892].



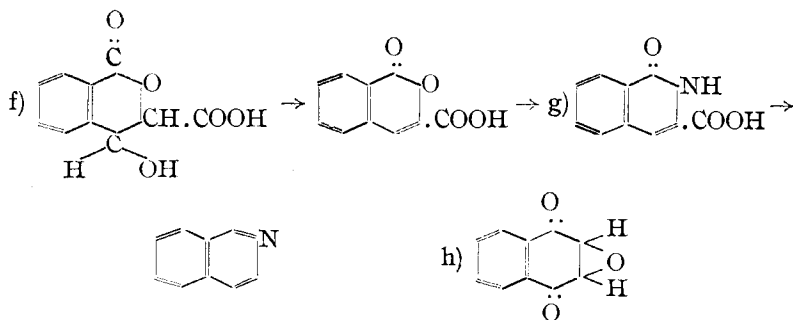
Zweifellos tritt unter dem Einfluß der Säure Umlagerung in das 1.2.3.4-Tetraoxy-naphthalin (c) ein, und dieses wird — wie sich durch experimentelle Nachprüfung bestätigen ließ — von dem Luft-Sauerstoff leicht zum Isonaphthazarin oxydiert.

Auch aus dem Nitro- β -naphthochinon hat Zincke das Isonaphthazarin gewonnen⁵⁰⁾:



Tetraoxo-tetralin (e), von Zincke zuerst durch Oxydation des Isonaphthazarins erhalten, läßt sich hierbei nicht abfassen. Schon in Berührung mit kaltem Wasser spaltet diese merkwürdige Verbindung Sauerstoff ab und hinterläßt das Isonaphthazarin⁵¹⁾.

Das mit Chlorkalk aus dem β -Naphthochinon entstehende Dioxydioxy-tetralin (a) wird durch einen Überschuß des Reagenses zur Phenylglycerinsäure-*o*-carbonsäure aufgespalten, die in Form ihres δ -Lactons (f) zur Abscheidung kommt. Von ihm aus führt, wie Zincke fand, ein bequemer Weg zum Isochinolin⁵²⁾:



Da das Lacton (f) unmittelbar aus dem β -Naphthochinon gewonnen und in die Isocarboxystyryl-carbonsäure (g) übergeführt werden kann, da ferner alle Reaktionen glatt verlaufen, hielt Zincke es der Mühe wert,

⁵⁰⁾ A. **295**, 6 [1896].

⁵¹⁾ A. **311**, 280 [1900].

⁵²⁾ B. **25**, 1493 [1892]. Bamberger, B. **25**, 1138 [1892], hat zur selben Zeit diese Synthese des Isochinolins gefunden.

das Verfahren zum Patent anzumelden. Ich erwähne das als Kuriosum, denn meines Wissens hat Zincke während seiner bald 60-jährigen Tätigkeit als Chemiker das Patentamt nur dieses eine Mal bemüht.

So wie auf β -Naphthochinon wirkt Chlorkalk auch auf das α -Naphthochinon ein⁵³⁾: nur wird statt des zu erwartenden Dioxy-2.3-dioxy-1.4-tetralins durch Wasser-Abspaltung das Oxyd (h) gebildet. Unter ähnlicher Bedingung wie das Reaktionsprodukt aus β -Naphthochinon läßt es sich einerseits in β -Oxy- α -naphthochinon, andererseits in Isonaphthazarin umwandeln.

Die Entdeckung des Isonaphthazarins regte Zincke an, sich auch mit dem Naphthazarin zu beschäftigen⁵⁴⁾, von dem durch die Arbeiten Liebermanns bekannt war, daß es ein Dioxy-naphthochinon ist, dessen Sauerstoffatome auf beide Kerne verteilt sind. Über die Art ihrer Verteilung und die Art des Chinons lagen nur Vermutungen vor. Zincke erbringt den Beweis, daß der Farbstoff ein Abkömmling des α -Naphthochinons ist und zwei Hydroxylgruppen im nicht-chinoiden Kern enthält. Es ist vor allem die von ihm beobachtete Abspaltung von Dichlor-maleinsäure aus einem Chlorierungsprodukt des Naphthazarins, die ihn zu dieser Erkenntnis führt.

Da der Farbstoff sich zu einem Dichinon oxydieren läßt, so müssen die Oxygruppen in Ortho- oder Parastellung zueinander stehen. Nur das erste kann nach Zinckes Meinung richtig sein, weil man zu jener Zeit die Fähigkeit von Farbstoffen, oxydische Beizen zu färben, an die Anwesenheit zweier orthoständiger Hydroxylgruppen knüpfte. Daß diese Voraussetzung irrig ist und die Oxygruppen im Naphthazarin die Parastellung zueinander einnehmen, hat jüngst Dimroth nachgewiesen.

Hand in Hand mit den Untersuchungen über die Halogenierungsprodukte der Chinone gehen diejenigen über die Halogenierung der Phenole. Sie nehmen einen weiten Raum in dem die Zinckeschen Arbeiten umfassenden Gebiete ein und geben erschöpfende Auskunft über die bei der Chlorierung der Phenole sich abspielenden Vorgänge und die Chemie der hierbei entstehenden Verbindungen⁵⁵⁾. Es sind vor allem die von Zincke als Ketochloride oder Ketobromide bezeichneten Verbindungen, denen er infolge der Mannigfaltigkeit ihrer Umwandlungen seine besondere Aufmerksamkeit widmet.

Diese von Stenhouse⁵⁶⁾ entdeckten Stoffe, zu denen z. B. das sog. Tribrom-phenol-brom gehört, entstehen aus Phenolen bei der Einwirkung von Halogen, nachdem die bei der Substitution bevorzugten Stellen im Kern besetzt sind. Benedikt⁵⁷⁾, der als erster sich mit ihnen eingehender beschäftigte, sieht sie als Phenol-ester der unterchlorigen oder unterbromigen Säure (I) an, und diese Auffassung war die herrschende, als Zinckes Untersuchungen auf diesem Gebiete begannen. Er war sich alsbald im klaren darüber, daß die Verbindungen in die gleiche Klasse gehören wie die aus Chinonen durch Addition von Chlor entstehenden. Solche Stoffe wurden

⁵³⁾ B. **25**, 3599 [1892]; A. **286**, 58 [1895].

⁵⁴⁾ A. **285**, 27 [1895].

⁵⁵⁾ Trotzdem sind sie vielfach unbeachtet geblieben, und Zincke mußte sie manchmal in Erinnerung bringen, z. B. A. **320**, 146 [1901]; B. **42**, 797 [1909].

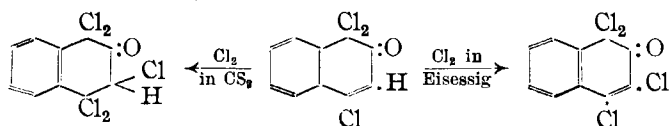
⁵⁶⁾ A. **163**, 174 [1872].

⁵⁷⁾ A. **199**, 127 [1879]; Monatsh. Chem. **1**, 349 [1880].

damals von einzelnen Forschern ebenfalls noch als Unterchlorigsäure-ester angesehen⁵⁸⁾. Die von Zincke bei ihrer hydrolytischen Aufspaltung mittels Alkalis gewonnenen Ergebnisse beweisen aber die Unhaltbarkeit dieser Auffassung. Für sie ist in Wahrheit die Gruppe $-\text{CO} \cdot \text{CCl}_2-$ charakteristisch, und das Gleiche ist auch für die anderen, als Unterchlorigsäure-ester der Phenole aufgefaßten Verbindungen der Fall⁵⁹⁾. Zincke nennt sie kurz Ketochloride. Am deutlichsten treten die Beziehungen zu den aus Chinonen gewonnenen Ketonchloriden bei den aus α - und β -Naphthol entstehenden Chlorierungsprodukten hervor.

Der Verlauf der Einwirkung von Chlor und Brom auf die ein- und mehrwertigen Phenole der Benzolreihe ist grundsätzlich der gleiche wie der in der Naphthalinreihe. Die weiter oben geschilderten Vorstellungen, die sich Zincke von Substitutionsvorgängen macht, lassen voraussehen, wann die Substitution beendet ist und die Bildung der Ketalogenide beginnt. Die zunächst entstehenden sind stets Analoga der Chinone oder Chinole. Sie gehen unter Addition von Chlor mehr oder weniger leicht in Abkömmlinge des Benzoltetra- oder -hexahydrides über.

Die den Substitutionsprodukten vorausgehenden Additionsverbindungen ließen sich in keinem Falle fassen, solange durch Abspaltung von Halogenwasserstoff der Übergang in rein aromatische Verbindungen erfolgen kann. Bei der Halogenierung von Benzol-dihydrid-Abkömmlingen dagegen hängt es oft nur von der Wahl des Lösungsmittels ab, ob das primär sich bildende Additions- oder das sekundär entstehende Substitutionsprodukt aus der Reaktion hervorgeht:



Unter den Ketalogeniden der Benzolreihe sind die aus den zweiwertigen Phenolen sich bildenden hervorzuheben. Durch hydrolytische Spaltung oder mittels unterchloriger Säure lassen sie sich leicht in Carbonsäuren mit offener Kette und der gleichen Kohlenstoffzahl umwandeln, sie bilden also Zwischenglieder bei dem Übergang aromatischer in aliphatische Verbindungen. Die Konstitution der Säuren, die meist durch allmählichen Abbau bestimmt wurde, gestattete sichere Schlüsse bezüglich der Struktur der Ketochloride und damit auch häufig auf die Bindungsverhältnisse in den aromatischen Verbindungen zu ziehen⁶⁰⁾. Zincke konnte z. B. überzeugend dartun, daß die Annahme von Diagonalbindungen im Benzol, die zu jener Zeit namentlich in Claus einen eifrigen Verfechter fand, mit den von ihm gefundenen Tatsachen unvereinbar ist.

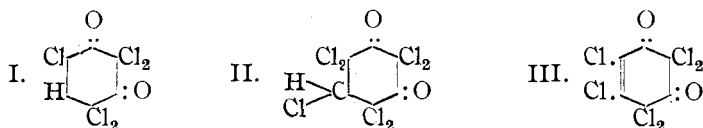
Als lehrreiches Beispiel für die Umwandlung aromatischer Verbindungen in aliphatische über die hydroaromatischen Ketochloride seien die vom Resorcin ausgehenden Versuche geschildert: Die

⁵⁸⁾ z. B. B. **19**, 1954 [1886].

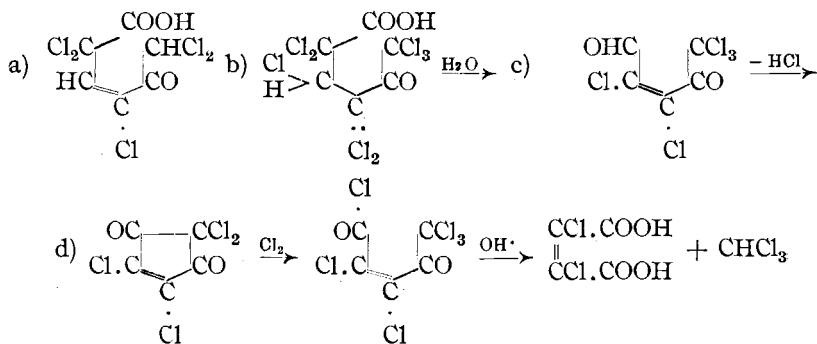
⁵⁹⁾ B. **20**, 2058 [1887]. In dem gleichen Heft der „Berichte“ (S. 2033) äußert sich Hantzsch in demselben Sinne.

⁶⁰⁾ A. **261**, 209 [1890]; B. **22**, 486 [1889], **25**, 2683 [1892].

Chlorierung des Resorcins führt über das 2.4.6-Trichlor-resorcins hinweg zu einem Pentachlor- und einem Heptachlor-ketochlorid (I und II). Von der Resorcins-5-carbonsäure aus wurde auch ein Hexachlorderivat (III) gewonnen.



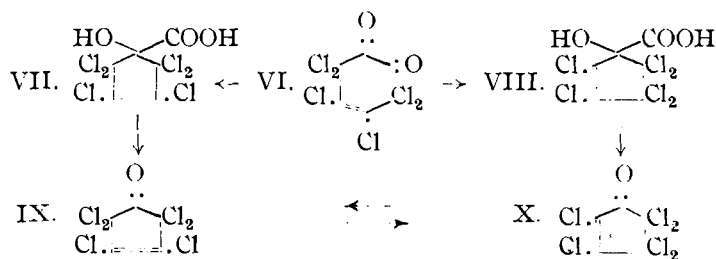
Alle drei Ketochloride lassen sich sehr leicht entweder hydrolytisch oder durch unterchlorige Säure in Abkömmlinge der Δ^3 -Hexensäure oder der Hexensäure spalten, wobei die Spaltung stets zwischen einer Carbonyl- und einer Ketochlorid-Gruppe erfolgt. Aus dem Heptachlor-ketochlorid (II) z. B. gehen die beiden Säuren a und b hervor, je nachdem man Alkali oder Chlorkalk verwendet. Die Säure a bildet sich auch aus dem Pentachlor-ketochlorid, so daß aus den 3 Ketochloriden insgesamt 5 nahe verwandte Säuren erhalten wurden. Alle lassen sich mit konz. Schwefelsäure — einige auch schon durch siedendes Wasser — in Diketo-cyclopentene (z. B. d) überführen, wobei intermediär wahrscheinlich Derivate eines Penten-aldehyds (z. B. c) auftreten. Aus den 5 Säuren entstehen, wie eine einfache Überlegung zeigt, 4 verschiedene Dioxo-cyclopentene, deren Konstitution in ähnlicher Weise ermittelt wurde, wie es aus dem folgenden Schema für den Einzelfall zu ersehen ist:



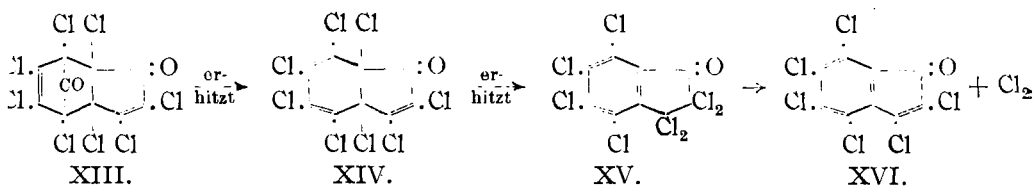
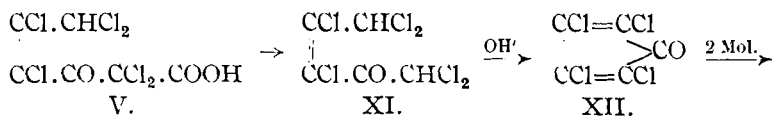
Eine überraschende Umwandlung erleidet die aus dem Hexachlor-ketochlorid des Resorcins (III) durch hydrolytische Spaltung hervorgehende Säure $CHCl_2.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$ (V) unter dem Einfluß kohlenaurer Alkalien. In guter Ausbeute bildet sich Perchlor-indon. Dieser Sprung von einem Derivat der Hexensäure (V) zu einem des Indons (XVI) ist überaus merkwürdig und wird es noch mehr dadurch, daß er vielfach auch an Abbauprodukten von Ketochloriden ganz anderer Herkunft beobachtet wurde. So lassen sich z. B. die aus einem Hexachlor-ketochlorid des Brenzcatechins (VI)⁶¹⁾ mit Alkalien durch eine Art Benzilsäure-Umlagerung entstehenden, vom Cyclopenten sich ableitenden Oxy-säuren VII und VIII ebenfalls leicht in Perchlor-indon überführen. Auch

⁶¹⁾ B. **21**, 2719 [1888], **22**, 486 [1889], **23**, 814, 2200 [1890], **26**, 2104 [1893], **27**, 3364 [1894]; A. **296**, 135 [1897].

die aus ihnen durch Oxydation erhältlichen Cyclopentenon-Derivate IX und X wandeln sich durch Kochen mit Wasser in Perchlor-indon um, aber nur dann, wenn sie vorher schwach reduziert werden.



Die zuletzt erwähnte Beobachtung lieferte den Schlüssel zum Verständnis der eigenartigen Vorgänge. Durch vorsichtige Reduktion der Ketone entsteht zweifellos zuerst das Tetrachlor-cyclopentadienon, $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}$ (XII). Nun hat Zincke später beobachtet, daß die Bildung des Perchlor-indons in jedem Falle über eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{Cl}_8\text{O}_2$ erfolgt, die als ein Dimeres des Cyclopentadienon-Derivates erscheint, und weiter fand er, daß dieses aus allen in Perchlor-indon überführbaren Verbindungen in einfacher Weise hervorgehen kann. Statt seiner erhält man allerdings stets die dimere Verbindung $\text{C}_{10}\text{Cl}_8\text{O}_2$. Ihr Übergang in Perchlor-indon vollzieht sich ebenfalls stufenweise⁶²⁾. An Hand der Formeln übersieht man am besten den Lauf der Reaktion:



Bis auf das Tetrachlor-cyclopentadienon sind sämtliche Verbindungen isoliert und genau beschrieben. Die Aufklärung dieser merkwürdigen Vorgänge durch Zincke ist ein Meisterstück.

Der Übergang des Cyclopentadien-Derivates XII in die Endomethylenverbindung XIII ist als Sonderfall einer Reaktion anzusehen, deren allgemeine Bedeutung neuerdings durch die Arbeiten von O. Diels⁶³⁾ bekannt wurde. Bei der Bildung des Perchlor-indanons (XV) aus der Verbindung XIV handelt es sich um eine der sich immer leicht vollziehenden Umwandlungen eines Benzol-dihydrid-Derivates in eine rein aromatische Verbindung.

⁶²⁾ A. **367**, 1 [1909], **394**, 3 [1912]; B. **26**, 515 [1893].

⁶³⁾ A. **460**, 98 [1928]. Das Di-cyclopentadien dürfte die gleiche Struktur wie XIII besitzen. Wieland, B. **39**, 1492 [1906], hat das schon in Betracht gezogen.

Homologe der Endomethylenverbindung XIII hat Zincke in größerer Zahl beschrieben⁶⁴⁾, sie sind wesentlich beständiger als das einfache Derivat.

Die Beschäftigung mit den Halogen-Substitutionsprodukten des Brenzcatechins führte Zincke zur Entdeckung der Orthochinone. Das Tetra-brom- und das Tetrachlor-*o*-chinon waren die ersten Beispiele⁶⁵⁾, denen sich bald andere anschlossen. Das *o*-Benzochinon selbst wurde erst 21 Jahre später von Willstätter⁶⁶⁾ erhalten.

Die Kekulé'sche Formulierung des Benzols läßt die Existenz von Orthochinonen voraussehen, sie läßt dagegen die von Metachinonen nicht zu. Wenn sie sich bilden, so müssen Bindungen zwischen metaständigen Kohlenstoffatomen eintreten. Dann darf man aber auch solche zwischen paraständigen nicht leugnen. Die Frage, ob Metachinone bestehen oder nicht, ist deshalb von grundlegender Bedeutung für die Theorie des Benzols. Zincke hat es nicht an Versuchen fehlen lassen, diese Frage zu entscheiden; er kommt zu dem Ergebnis, daß es Metachinone nicht gibt⁶⁷⁾. Das von R. Meyer⁶⁸⁾ als Metachinon angesehene sog. Tribrom-resochinon Liebermanns, das aus einem Pentabrom-ketobromid des Resorcins durch Brom-Abspaltung entsteht, erkannte er richtig als ein vom Diresorcin sich ableitendes Ketobromid⁶⁹⁾.

Im Verlauf seiner Studien über die Halogenierungsprodukte der Phenole hat Zincke auch Homologe des Phenols in den Kreis der Untersuchung gezogen und ist hierbei auf eine Klasse von Verbindungen gestoßen⁷⁰⁾, deren erster Vertreter von K. v. Auwers in der Reihe des Pseudocumenols⁷¹⁾ beobachtet wurde. Ihre Bildung bei der Einwirkung des Halogens tritt erst ein, nachdem die Substitution der bevorzugten Stellen im Kern erfolgt ist⁷²⁾. Wegen ihrer Nichtlöslichkeit in Alkalien hat K. v. Auwers sie als Pseudo-phenole bezeichnet, während Zincke sie Pseudo-ketohalogenide oder, abgekürzt, Pseudo-halogenide nennt. Neben der Alkali-Unlöslichkeit ist es vor allem die überaus leichte Austauschfähigkeit eines Halogenatoms, die das Interesse an diesen Verbindungen wachgerufen hat. 26 Abhandlungen in den Annalen berichten über Zinckes Forschungen auf diesem Gebiet⁷³⁾.

Die Ansichten über die Konstitution der Pseudo-phenolhalogenide haben bei v. Auwers und Zincke mehrmals gewechselt. Ihre Entstehung aus Abkömmlingen des *p*- oder *o*-Oxy-benzylalkohols durch Ersatz der Oxygruppe gegen Halogen und aus solchen des *p*- oder *o*-Vinyl-phenols durch Addition des Halogens läßt aber keine andere Deutung zu als die, daß in ihnen Verbindungen vorliegen, deren Urbild das bisher nicht zugängige *p*- oder *o*-Oxy-benzylchlorid ist.

Schon in seiner ersten Mitteilung über die Pseudo-phenolhalogenide sucht Zincke nach einer Erklärung für ihre große Reaktionsfähigkeit. Er

⁶⁴⁾ A. **296**, 156 [1897].

⁶⁵⁾ B. **41**, 2580 [1908].

⁶⁶⁾ B. **41**, 2437 [1908].

⁶⁷⁾ B. **28**, 3125 [1895].

⁶⁵⁾ B. **20**, 1776 [1887].

⁶⁷⁾ A. **261**, 214 [1891].

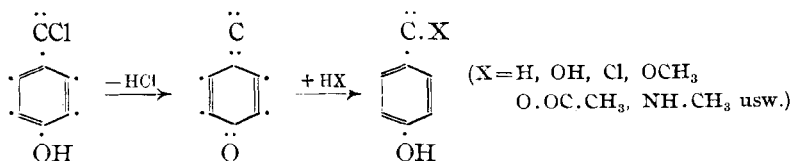
⁶⁹⁾ B. **42**, 797 [1909].

⁷¹⁾ B. **28**, 2887 [1895].

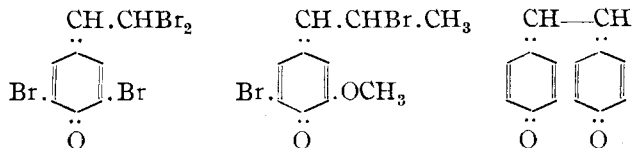
⁷²⁾ Normalerweise müßten dabei Ketohalogenide entstehen. Das ist auch tatsächlich der Fall. Sie sind aber früher übersehen worden, weil sie sich unter dem Einfluß von Halogenwasserstoff oder bei Temperatur-Erhöhung rasch in Pseudo-phenolhalogenide umlagern. Vergl. Fries und Oehmke, A. **462**, 7 [1928].

⁷³⁾ I. Mitteil.: A. **320**, 145 [1901].

glaubt nicht an einen unmittelbaren Ersatz des Halogens, sondern hält es für sehr wahrscheinlich, daß unter Abspaltung von Halogenwasserstoff zunächst Verbindungen von der Art des auch heute noch nicht bekannten Chinon-methids entstehen, die nun leicht Wasser, Alkohole, Säuren u. dergl. addieren, wobei sich die scheinbar durch Substitution entstandenen Reaktionsprodukte bilden, die sich in den meisten Fällen so wie normale Phenole verhalten.



Mit der ihm eigenen großen Experimentierkunst gelingt es Zincke in der Tat sehr bald, aus vielen Pseudo-halogeniden durch Abspaltung von Halogenwasserstoff Verbindungen zu erhalten, die vom Chinon-methid abstammen und die er Methylen-chinone nennt, so z. B.:



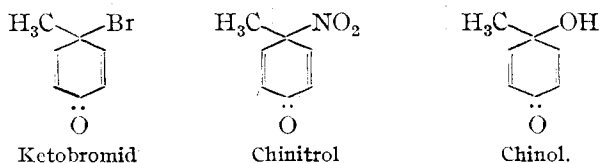
Zinckes Voraussagungen über ihr Verhalten haben sich als richtig erwiesen. Sie zeigen ein ausgesprochenes Additionsvermögen, und die Additionsreaktionen verlaufen so, wie es das oben gegebene Schema aussagt. Einige, namentlich die einfachsten, neigen zur Polymerisation. Manche dieser polymeren Verbindungen reagieren wie die monomolekularen, andere sind indifferent. Bei vielen Pseudo-phenolhalogeniden, so z. B. denen aus *p*-Dioxy-stilben, hat sich sicher nachweisen lassen, daß die Zinckesche Auffassung über den Verlauf ihrer als Substitution erscheinenden Umwandlungen richtig ist. Und wenn die Methylen-chinone nicht immer als Zwischenprodukte erkennbar sind, so liegt das an der großen Geschwindigkeit, mit der die Additionsreaktionen vor sich gehen.

Daß neben den über die Methylen-chinone verlaufenden Umwandlungen der Pseudo-phenolhalogenide auch die unmittelbare Substitution — wie bei Alkylhalogeniden — eintreten wird, ist selbstverständlich. Nur dürfte im allgemeinen, wegen der kleineren Reaktionsgeschwindigkeit, dieser Verlauf der Reaktion gegenüber dem anderen zurücktreten. Es war aber auch Zinckes Meinung in späteren Jahren, daß es Fälle geben wird, in denen eine Verschiebung dieser Verhältnisse eintritt.

Aus der Nicht-löslichkeit der Pseudo-phenolhalogenide in Alkalien glaubt Zincke den Schluß ziehen zu dürfen, daß in ihnen die den Oxyverbindungen tautomeren Oxoformen vorliegen⁷⁴⁾.

⁷⁴⁾ Die Alkali-Unlöslichkeit wird nach meinen Beobachtungen nur vorgetäuscht. In allen mir bekannten Fällen erleiden die Pseudo-halogenide unter dem Einfluß von Alkalien Veränderungen. Meist bilden sich farblose, alkali-beständige Verbindungen, die selten näher untersucht wurden, und in denen polymere Methylen-chinone vermutet werden.

Das charakteristische Verhalten der halogen-substituierten Phenole bei der weiteren Einwirkung von Halogenen legte den Gedanken nahe, sie auch mit anderen Reagenzien, die leicht Substitution bewirken — z. B. Salpetersäure — in Umsetzung zu bringen⁷⁵⁾. Die Hoffnung, daß hierbei den Ketohalogeniden analoge Reaktionsprodukte entstehen würden, hat sich erfüllt. So gehen die halogen-substituierten *p*- und *o*-Alkyl-phenole mit Salpetersäure in die von Zincke als Chinitrole⁷⁶⁾ bezeichneten Verbindungen über, die, wie die Ketohalogenide, Abkömmlinge des Benzoldihydrids sind und bei der Reduktion in das ursprüngliche Phenol zurückverwandelt werden:



Beim Erwärmen mit indifferenten Lösungsmitteln in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur und unter verschiedenen anderen Bedingungen, entstehen aus den Chinitrolen die Chinole. Da ihre Umwandlung in Chinole häufig sehr leicht erfolgt, ist es zu verstehen, daß Zincke dieser früher habhaft wurde als jener. Schon in seiner ersten Mitteilung über Chinole⁷⁷⁾ gibt er ihnen die richtigen Konstitutionsformeln und schildert auch ihr allgemeines Verhalten zutreffend. Sie erinnern in vielem an Chinone.

Bei den im Kern halogen-substituierten *o*-Alkyl-phenolen geht die Einwirkung der Salpetersäure häufig über die Bildung der Chinitrole hinaus; es wird noch ein Molekül der Säure aufgenommen unter Bildung der sog. Salpetersäure-chinitrole⁷⁸⁾, die durch die Mannigfaltigkeit ihrer Umwandlungen — sie lassen sich leicht in die Ausgangsverbindung, in Chinole, Nitro-phenole, Brenzcatechin-Derivate, Nitro-brenzcatechin-Derivate und in *p*-Chinone überführen — ausgezeichnet sind.

Eine Fülle interessanter Tatsachen sind in diesen zuletzt genannten Arbeiten zu finden, die von Zincke in einem Alter begonnen und durch emsiges Experimentieren gefördert wurden, in dem der Mensch die Hände zur Ruhe zu falten pflegt. Bis kurz vor seinem Heimgang haben ihn die in diesen Arbeiten ungelöst gebliebenen Fragen ernsthaft beschäftigt, und mit jugendlicher Lebhaftigkeit konnte der 83-jährige Forscher darüber diskutieren.

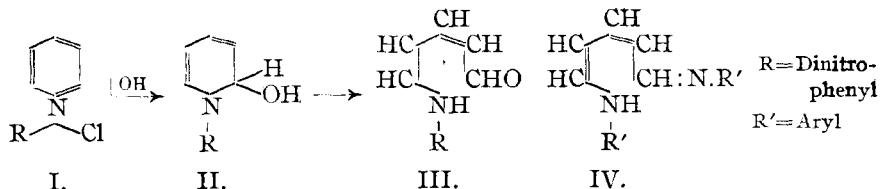
⁷⁵⁾ B. **28**, 3122 [1895]; Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 157 [1897]; B. **34**, 253 [1901]; A. **328**, 261 [1903], **341**, 309, 355 [1905].

⁷⁶⁾ Die erste Verbindung dieser Art, ein Nitro-psendocumenol-chinitrol, hat K. v. Auwers, B. **17**, 2979 [1884], erhalten. Er hat sie damals als Salpetersäure-ester angesehen. Die richtige Interpretation dieser und ähnlicher Verbindungen hat er zur gleichen Zeit (B. **30**, 755 [1897]) gegeben, als Zincke, Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 157 [1897], zum erstenmal seine Beobachtungen über Chinitrole mitteilte. Die Angabe, daß Zincke der Entdecker der Chinitrole sei (Fries und Oehmke, A. **462**, 1 [1882]), ist also dementsprechend zu berichtigen.

⁷⁷⁾ B. **28**, 3121 [1895]. Halogen-freie Chinole hat 5 Jahre später Bamberger, B. **33**, 3600 [1900], dargestellt. Zur Geschichte der Chinole siehe A. **328**, 265, Anm. 10. [1903]. ⁷⁸⁾ A. **394**, 1 [1912], **398**, 343 [1913], **417**, 191, 236 [1918].

Die in der letzten Mitteilung aus diesem Gebiete⁷⁹⁾ — gleichzeitig der vorletzten Veröffentlichung Zinckes — beschriebenen Versuche entstammen alle seiner Hand und legen noch einmal Zeugnis ab für seine bewundernswerte Künsterschaft als Experimentator.

Zu der gleichen Zeit, als Zinckes Forscher-Tätigkeit durch das Studium der Pseudo-phenolhalogenide und Methylen-chinone stark in Anspruch genommen war, konnte er auf einem ganz anderen Gebiete einen schönen Erfolg buchen. Die gelegentliche Beobachtung, daß die aus Pyridin und Dinitro-chlor-benzol entstehenden quaternären Ammoniumsalze (I) sowohl mit Alkalien als auch mit Aminen in leuchtend rote Verbindungen übergehen, hatte sein Interesse an diesen Reaktionen wachgerufen. Er hat sie völlig aufklären können⁸⁰⁾. In beiden Fällen bilden sich Abkömmlinge des Glutaconaldehydes, mit Alkali das Monocamin-Derivat (III), das aus der Pseudobase (II) durch Ringöffnung hervorgeht, mit aromatischen Aminen unter Abspaltung von Dinitranilin die Amino-imin-Verbindung (IV):



Die Salze der Diarylaminverbindungen sind durch ihre leuchtend rote Farbe und ihr Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Wie die Cyanin-Farbstoffe, in denen analoge Abkömmlinge des Glutaconaldehydes vorliegen, sind sie als Sensibilisatoren zur Darstellung panchromatischer photographischer Platten zu gebrauchen⁸¹⁾. Beim Erhitzen für sich oder mit Salzsäure wird ein Molekül Amin abgespalten, und es hinterbleiben Aryl-pyridiniumsalze, die auf diesem Wege am leichtesten zugänglich sind.

Zincke hat später noch den Beweis erbracht, daß die von Stenhouse aus Furfurol und Anilin bei Gegenwart von Säuren entstehenden Farbstoffe der gleichen Reihe angehören, wie die aus den Pyridiniumsalzen gewonnenen⁸²⁾, nur liegt ihnen der α -Oxy-glutaconaldehyd zugrunde: $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{NH}_2 \cdot \text{RCl}$.

Bei dem [Dinitro-phenyl]-isochinoliniumchlorid führt sowohl die Einwirkung von Alkali als auch die von Aminen bei Gegenwart von Wasser nicht über die Bildung einer Pseudobase hinaus. Mit aromatischen Aminen bei Abwesenheit von Wasser bilden sich aus dem Salz und aus der Pseudobase unter Abspaltung von Dinitranilin die sonst nicht leicht zugängigen *N*-Aryl-isochinoliniumsalze⁸³⁾. Die Farbstoffbildung tritt merkwürdigerweise nicht ein. Der angegliederte Benzolkern hindert offenbar die Öffnung des Ringes in der Pseudobase, die in der Pyridin-Reihe so leicht erfolgt.

⁷⁹⁾ A. 435, 145 [1923].

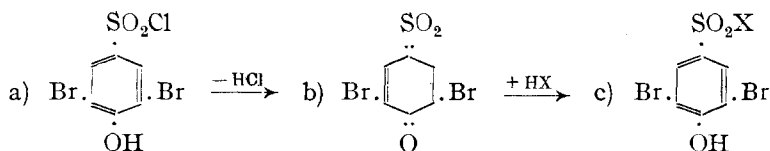
⁸⁰⁾ A. 330, 361 [1904], 333, 296 [1904], 339, 193 [1905].

⁸¹⁾ W. Königs, Journ. prakt. Chem. [2] 69, 105, 70, 19 [1904], hat zur gleichen Zeit aus Bromcyan-pyridin und Aminen die gleichen Farbstoffe erhalten.

⁸²⁾ B. 38, 3824 [1905].

⁸³⁾ A. 408, 285 [1914].

In den allerletzten Jahren seiner Lehrtätigkeit hat Zincke mit einer großen Zahl von Schülern sich noch einem neuen Arbeitsgebiete zugewandt, dem der aromatischen Schwefelverbindungen. Der Darstellung chinoider Schwefelverbindungen, vor allem der Thio-chinone, waren die Arbeiten in erster Linie gewidmet. Dieses Ziel wurde nicht erreicht; die Frage nach der Existenz von Thio-chinonen ist auch heute noch nicht gelöst. Aber ein Oxydationsprodukt des Monothio-*p*-chinons hat Zincke bei seinen Untersuchungen beobachtet. Wird aus dem Dibrom-*p*-oxy-benzol-sulfochlorid (a) Chlorwasserstoff abgespalten, so bildet sich zuerst eine intensiv gelb gefärbte Verbindung, die sich sofort in eine farblose, in allen Lösungsmitteln schwer lösliche umwandelt. Offenbar bildet sich das Thio-chinon-Derivat (b), das rasch Polymerisation erleidet. Die polymere Verbindung verhält sich so, wie man es von der einfachen erwarten sollte: sie ist sehr reaktionsfähig, indem sie Wasser, Alkohole, Anilin und dergl. addiert und dabei in Abkömmlinge der *p*-Oxy-sulfonsäure (c) übergeht.



Alles — die Polymerisation und die Additionsreaktionen — erinnert dabei lebhaft an die Chinon-methide, und die gewaltig gesteigerte Reaktionsfähigkeit, die Verbindungen vom Typus des *p*-Oxy-benzol-sulfochlorides gegenüber dem Benzol-sulfochlorid zeigen, wird man, wie bei den Pseudo-halogeniden, auf die Zwischenbildung rasch addierender chinoider Verbindungen zurückführen dürfen.

Unsere Kenntnisse über aromatische Mercaptane, Dimercaptane, Amino- und Oxy-mercaptane sind durch die Zinckeschen Arbeiten wesentlich bereichert worden. In ihrem Verlaufe hat der Forscher aber auch eine für die Chemie der organischen Schwefelverbindungen bedeutsame Entdeckung, die der Arylschwefelhalogenide, gemacht. Diese auf verschiedenen Wegen zugängigen Verbindungen werden am einfachsten aus den Disulfiden mit Chlor oder Brom gewonnen: $\text{R.S.S.R} + \text{Cl}_2 = 2\text{R.S.Cl}$. Sie sind als die Halogenide von Säuren der Zusammensetzung R.S.OH zu betrachten, die den Namen Sulfensäuren bekommen haben, und von denen in der Reihe des Anthracens einige Vertreter bekannt geworden sind⁸⁴⁾. Ihre große Neigung zur Disproportionierung und zur Anhydrid-Bildung macht es verständlich, daß sie nur selten faßbar waren.

Die Bedeutung der Arylschwefelchloride für die Chemie der Schwefelverbindungen liegt darin, daß sie die Übertragung des Restes R.S — in andere Verbindungen leicht ermöglichen. Sie gleichen hierin den Alkylhalogeniden und noch mehr den Säurechloriden. Auffällig ist es, wie leicht sie mit mehrwertigen Phenolen und gewissen aromatischen Aminen unter Kernsubstitution zusammentreten und mit aliphatischen Ketonen Äther von Thio-oxy-ketonen bilden.

⁸⁴⁾ B. 45, 2965 [1912], 52, 2182 [1919]. H. Peeters und M. Schürmann, Dissertationen, Braunschweig 1922 und 1925.

Th. Zincke hat die Ergebnisse seiner Forschungsarbeiten in fast 300 Veröffentlichungen niedergelegt, die zum größten Teil in den „Annalen der Chemie“ und den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ erschienen sind. Was ich hier darüber mitteile, sind nur Fragmente. Ihre Wahl versuchte ich so zu treffen, daß ich die Hoffnung hegen darf: sie lassen einen Hauch des Geistes verspüren, der in Zinckes Werken lebt.

Th. Zincke hat der chemischen Wissenschaft zwar keine weittragenden und Richtung gebenden Ideen geschenkt, er gehört auch nicht zu jenen Großen, die kühnen Geistes ihr weite Lande jungfräulichen Bodens eroberten. Aber bei der Erforschung, Urbarmachung und Gliederung der neu gewonnenen Gebiete hat er für sie Hervorragendes geleistet und Unvergängliches geschaffen. „Einen der bedeutendsten Forscher auf dem Gebiete der systematischen Chemie“ hat Heinrich Wieland den Heimgegangenen in einem Nachruf in den „Annalen der Chemie“ genannt. Als solcher wird er in der Geschichte der Chemie fortleben.

In der Erinnerung seiner Schüler aber steht neben diesem Bilde des Forschers noch ein anderes, für sie wertvolleres: das des gütigen Menschen und unvergeßlichen Lehrers. Er beherrschte nicht nur die Kunst, der Natur ihre Geheimnisse abzulauschen, sondern verstand es auch meisterhaft, seine Jünger für diese Kunst zu begeistern und in sie einzuweihen. Im Stillen hat er so den Keim in die jungen Herzen gelegt, aus dem Verehrung und Liebe entsprossen, die den Meister im Leben beglückten und sich über seinen Tod hinaus bewähren.

K. Fries.
