

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. Hantzsch ausgeführt, welchem ich für seine wertvollen Ratschläge und lebhaftes Interesse bei der Arbeit meinen aufrichtigen Dank ausspreche.

Leipzig, Chemisches Universitätslaboratorium.

**502. A. Hantzsch: Fluorescenz und chemische Konstitution.
Erwiderung an Hrn. H. Kauffmann.**

(Eingegangen am 22. Juli 1907.)

Die letzte Entgegnung des Hrn. Kauffmann¹⁾ hat mich zunächst veranlaßt, die auffallenden Widersprüche zwischen seinen und meinen Beobachtungen über die Fluorescenz der isomeren dioxybenzoldisulfonsauren Salze aufzuklären. Nach Hrn. Kauffmann fluoresciert das Hydrochinonsalz sehr stark, das Resorcinsalz aber gar nicht; nach meinen Versuchen ist das nach seiner Bereitungsvorschrift dargestellte und gereinigte Resorcinsalz nie anders als fluoreszierend zu erhalten. Hr. Kauffmann erklärt daraufhin die »Hantzsch'schen Angaben für unzutreffend« und fügt hinzu, »grüne Fluorescenz tritt auf, wenn man Resorcin zu stark mit der Schwefelsäure erhitzt und nachher das Salz nur oberflächlich reinigt.«

Da hierdurch indirekt ausgesprochen wird, daß das von Dr. Gorce und mir untersuchte Salz unreiner gewesen sei, als das von Kauffmann, ist folgendes hervorzuheben: Erstens haben wir gerade gegenüber Kauffmanns ursprünglicher Vorschrift, nach der man die Dioxybenzole mit Schwefelsäure »einige Augenblicke auf freier Flamme ziemlich kräftig erhitzen soll«²⁾, betont, daß Erhitzen möglichst zu vermeiden ist, da man gerade auf diese Weise leicht stark fluoreszierende Verunreinigungen erhält. Zweitens haben wir das Salz, über dessen Reinigung Hr. Kauffmann gar keine besonderen Angaben macht, aus verschiedenen Handelspräparaten von Resorcin unter den verschiedensten Bedingungen bei den verschiedensten Temperaturen bereitet; das Kaliumsalz behielt auch nach zwölfmaligem Umkristallisieren aus Wasser seine Fluorescenz in unveränderter Weise bei; auch Hr. Rob. Clark, der es nach der alten Methode über das Bariumsalz darstellte, hat es nur fluoreszierend erhalten. Daraus geht bereits hervor: Die Fluorescenz kann bisweilen durch minimale Verunreinigungen hervorgerufen werden. Dem Vorhandensein oder Fehlen

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2338 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 838 [1907].

von Fluorescenz eine entscheidende Bedeutung für Konstitutionsbestimmungen beizulegen, kann also zu höchst bedenklichen Fehlschlüssen führen. Dies hat sich durch weitere Verfolgung dieser Phänomene in einer für Hrn. Kauffmanns Fluorescenztheorie geradezu verhängnisvollen Weise bestätigt. Denn das Ergebnis der mühevollen Versuche des Hrn. Dr. Gorké läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Salze sowohl der Hydrochinondisulfonsäure als auch der Resorcindisulfonsäure, $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2$, fluorescieren in völlig reinem Zustande und in rein wäßriger Lösung überhaupt nicht. Die angebliche starke Fluorescenz des Hydrochinonderivates, die nach Hrn. Kauffmann einen »neuen, sicherer Weg zur Konstitutionsbestimmung eröffnet«¹⁾), ist auf Spuren von Zersetzungprodukten zurückzuführen, die schon durch minimale Mengen von Alkali gebildet werden können.

Die fluorescenzfreien Salze werden am sichersten nach folgendem Verfahren erhalten, womit indes durchaus nicht gesagt sein soll, daß die Bildung der fluorescierenden Verunreinigungen nicht auch anders vermieden werden könnte:

Je 22 g Resorcin bzw. Hydrochinon werden fein gepulvert in 19 g (etwas weniger als 2 Mol.) Schwefelsäure langsam eingetragen; trotz des geringen Unterschusses an Säure werden die Dioxybenzole, wie besonders festgestellt wurde, fast nur in die Disulfinsäuren verwandelt. Man erwärmt alsdann nach einigen Stunden Stehens die breiartige Masse aus Resorcin etwa $\frac{1}{2}$ —1 Stunde auf 60°, die aus Hydrochinon einige Stunden im Wasserbade, verdünnt hierauf mit Alkohol und fällt mit etwas weniger als der berechneten Menge konzentriertem alkoholischem Kali. Die so erhaltenen Salze werden wiederholt in Wasser von 30—40° gelöst und mit Alkohol gefällt. Beide zeigen alsdann in wäßriger und saurer Lösung, in großer und geringer Verdünnung auch bei Untersuchung mittels eines besonders empfindlichen, von Prof. Ley konstruierten Apparates keine Spur von Fluorescenz. Vergleicht man diese absolute Indifferenz des Hydrochinonsalzes mit den Angaben H. Kauffmanns, »die Fluorescenz der hydrochinondisulfonsauren Salze ist häufig von der größten Pracht. Genauer untersucht wurde das Kaliumsalz $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2$. In Wasser löst sich dieses Salz mit mäßig starker, violetter Fluorescenz (diese Berichte 40, 841 [1907])«, so ersieht man, daß der darin enthaltene große Widerspruch nur durch direkten Vergleich von Kauffmanns Präparaten mit den unsrigen gelöst werden konnte. Ich verdanke diese Möglichkeit der freundlichen Vermittlung des Hrn. Kol-

¹⁾ Diese Berichte 40, 838 [1907].

legen v. Hell. Das Ergebnis war bemerkenswert: Auch das mir als fluoreszierend übersandte Kauffmannsche Hydrochinonsalz fluorescierte unter gleichen Bedingungen nicht; selbst dann nicht, als es mit der nach Kauffmann besonders empfindlichen Quecksilberquarzlampe und vorgelegten Blauscheiben geprüft wurde. Die Lösung des Rätsels ist die: Das Hydrochinondisulfonat zeigt nur in reinem, bezw. absolut alkalifreiem Wasser keine Fluorescenz. Das Salz, dessen Fluorescenz schon nach Kauffmann durch Alkalisieren sehr viel stärker werden soll, ist aber so alkaliempfindlich, daß seine Lösungen in Brunnen- oder Wasserleitungswasser stark und sogar seine Lösungen in gewöhnlichem, destilliertem Wasser meist noch merklich fluorescieren. Man hat daher zur Vermeidung von Irrtümern am sichersten Lösungen in Leitfähigkeitswasser und in Jenenser Glasgefäßen zu untersuchen, da auch schlechte Glassorten event. genug Alkali abgeben könnten, um die Lösungen des Salzes fluoreszierend zu machen. Obige Resultate sind, um sie gegen jeden allfälligen Einwand von Seite des Hrn. Kauffmann zu sichern, von verschiedenen Beobachtern bestätigt worden. Es steht also fest: Wenn Hr. Kauffmann an seinen Präparaten Fluorescenz beobachtet hat, so röhrt dieselbe von Unreinigkeiten und zwar höchst wahrscheinlich von einem minimalen Alkaliegehalt der von ihm nicht sorgfältig genug hergestellten wäßrigen Lösungen her. Die Natur des fluoreszierenden Stoffs festzustellen, ist schwierig, aber auch kaum nötig. Auch hier genügt der Nachweis, daß die Fluorescenz eben nicht dem Salze $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2$ zukommt, und der Hinweis darauf, daß die farblosen Salzlösungen beim Alkalisieren nicht nur fluoreszierend, sondern auch gleichzeitig gelblich werden, daß also eine eingreifendere Zersetzung und zwar wohl eine Oxydation des Hydrochinonderivates in alkalischer Lösung eintritt¹⁾.

Die angebliche Fluorescenz der Hydrochinondisulfonsäuren ist nun der wesentlichste Inhalt von Kauffmanns Arbeit: »Vorlesungsversuche zur Auxochromtheorie. — Die Sulfogruppe als Fluorogen«²⁾. Bereits gegenüber diesem Titel ist also festgestellt: Die betreffenden Versuche beweisen für seine Auxochrom- und Fluorescenztheorie nicht das geringste. Die Sulfogruppe SO_3K ist nicht »ein Fluorogen von sehr großer Wirksamkeit« (l.c. S. 842), sondern überhaupt kein Fluorogen.

¹⁾ Wenn Ammoniumcarbonatlösung zwar Fluorescenz, nicht aber Gelbfärbung hervorruft, so dürfte dies wohl dadurch zu erklären sein, daß in dieser sehr schwach alkalischen Lösung nur so geringe Spuren des Zersetzungprodukts gebildet werden, daß sie sich nur noch durch Fluorescenz, nicht aber mehr durch sichtbare Gelbfärbung zu erkennen geben.

²⁾ Diese Berichte **40**, 838 [1907].

»Derrätselhafte Einfluß der Wasserstoffionen, der auch beim hydrochinon-disulfonsauren Kalium vorhanden ist« (l. c. S. 842), weil die Fluorescenz beim Ansäuern verschwindet, ist hier gar nicht, wie Kauffmann glaubt, »vom Hydrochinonring bedingt«, sondern beruht einfach darauf, daß die durch Zersetzung in alkalischer Lösung gebildeten fluoreszierenden Alkalosalze beim Ansäuern zerstört werden¹⁾). Die angeblich auch an der Hydrochinon-disulfonsäure »vorzüglich bewährte Auffassung, daß die Fluorescenz durch Zusammenwirken eines Luminoophors mit einem Fluorogen zustande komme« (l. c. S. 842), hat sich hier nicht bewährt. Von der daran anschließenden Behauptung, daß »dadurch die Theorie der Fluorescenz eine weitere sichere und unerschütterliche Grundlage erhält . . . und danach die Konstitution strittiger fluoreszierender Verbindungen mit Leichtigkeit aufzuklären ist«, — ist das direkte Gegenteil richtig.

Ueberhaupt muß demnach die »Überempfindlichkeit« mancher Fluorescenzerscheinungen zur größten Vorsicht mahnen, sie als Charakteristikum der reinen Stoffe anzusehen und sie zur Basis weitgehender Spekulationen (z. B. über Fluorogene, Luminophore, verschiedene Zustände des Benzolrings usw.) zu machen. Wenn bereits anscheinend leicht zu reinigende und gut krystallisierende Salze schon durch minimale, nicht direkt nachweisbare und kaum zu entfernende Verunreinigungen stark, in reinem Zustande aber gar nicht fluorescieren, so könnte Ähnliches auch für zahlreiche der von Kauffmann auf Fluorescenz und Luminescenz geprüften Stoffe gelten, zumal für die flüssigen Anilinbasen und Phenole, die sicher noch nie so rein erhalten worden sind, als die obigen Salze. Die Untersuchung von »hundert und aber hundert Stoffen« auf Fluorescenz hat also ohne den Nachweis ihrer absoluten Reinheit nur geringen Wert, und dieser Nachweis wird auch bei Kauffmanns Versuchen fast überall vermißt.

Ich komme damit zu der Behauptung des Hrn. Kauffmann, daß ich die von ihm aufgefundenen zahlreichen »regelmäßigen Beziehungen« mit Unrecht angegriffen und seine hierauf gegründete Auxochrom- und Fluorescenztheorie mit Unrecht »in Mißkredit zu

¹⁾ Wenn Hr. Kauffmann meine hier bestätigte Vermutung über die Ursache der nach ihm sehr merkwürdigen hemmenden Wirkung von Wasserstoffionen auf die Fluorescenz durch die Tatsache berichtigen will, daß diese Wirkung auch beim Äther der Hydrochinonmonocarbonsäure gelte, so bestätigt dies nur die später an zahlreichen Beispielen von mir nachgewiesene Erscheinung, wie verschieden und unerklärlich selbst bei nächst verwandten Stoffen die Fluorescenzerscheinungen sich gestalten. Denn danach wird die Fluorescenz bei einem Derivat des Monocarbonsäureesters durch Säuren gehemmt, bei dem entsprechenden Derivat des Dicarbonsäureesters aber nicht beeinflußt.

bringen versucht habe«, und zwar nur deshalb, weil meine Ansichten, nicht aber meine Versuche gegen dieselbe verstößen. Diese Aussprüche werden von Hrn. Kauffmann nirgends begründet¹⁾), sondern statt dessen wird nur behauptet, daß mir »diese Theorien noch ganz fremd sind, die ich kritisieren zu sollen glaube« (S. 2339). Gegen diesen Vorwurf habe ich mich ausdrücklich zu verwahren. In welcher Weise Hr. Kauffmann den Nachweis für seine Behauptung erbringt, zeigt sich daraus, wie er die folgenden beiden Zitate aus meiner Arbeit²⁾ verwertet: »Anilin leuchtet im Teslalicht nicht, wohl aber Phenol« und »Dimethylanilin leuchtet viel stärker als Anilin«. Zwischen diesen Sätzen besteht allerdings ein Widerspruch, aber ein so offensichtlicher, daß jeder aufmerksame Lesser ihn nicht auf Unkenntnis, sondern auf einen lapsus calami zurückführen würde. Der Fehler beruht auf einer versehentlich erfolgten Verstellung der beiden unterstrichenen Wörter. Denn der erste Satz sollte lauten: »Anilin leuchtet im Teslalicht wohl, nicht aber Phenol«. Ob Hr. Kauffmann dieses Versehen als solches nicht bemerkt hat, was kaum begreiflich ist, bleibe außer Betracht; jedenfalls hat er die Verstellung zweier Worte dazu benutzt, mir drei verschiedene Fehler bei meinen Zitaten vorzuwerfen; nämlich erstens, daß Phenol leuchte; zweitens, daß Anilin nicht leuchte; drittens, daß ich mit meiner dritten Behauptung meiner zweiten widerspreche. Diese Vorwürfe würden übrigens, selbst wenn sie sachlich berechtigt wären, nicht einmal den Kernpunkt der Streitfrage treffen; denn die Unstimmigkeiten in Kauffmanns Theorie bleiben trotzdem in vollem Umfange bestehen. Da aber Hr. Kauffmann auch fast meine sämtlichen anderen Einwände als »unrichtige Zitate« durch die wiederum unbegründete Behauptung charakterisieren will, daß »die wirklichen Versuchsergebnisse« etwas anders lauten, und da er infolge meines obigen Versehens wohl auch einen dahingehenden Eindruck beim Leser erzielt, so muß ich doch durch genauere Zitate die Willkürlichkeit seiner Theorie und ihre Widersprüche mit den Tatsachen direkt nachweisen.

Ich greife aus den ausführlichen beiden Arbeiten Kauffmanns³⁾ »über das Ringsystem des Benzols« nur einiges wenige als Beleg hierfür heraus: »Brenzcatechin und Resorcin leuchten nur ganz schwach,

¹⁾ Diese Berichte 40, 2338 [1907]. Auch die Begründung der anschließenden Behauptung, daß ihm »die Versuche von Hantzsch schon viel schätzenswertes Material zum Aufbau seiner Theorie geliefert haben«, dürfte dem Autor wohl kaum gelingen.

²⁾ Diese Berichte 40, 1572 [1907].

³⁾ Diese Berichte 33, 1725 [1900]; 34, 690 [1901].

Hydrochinon aber sehr kräftig.« Dies wird als »trefflicher Beweis für die (nur bei letzterem vorhandene) Prädisposition zur Chinonbildung« angesehen (diese Berichte 33, 1729 [1900]). Ganz abgesehen davon, daß danach die Metaverbindung eigentlich viel schwächer oder gar nicht leuchten sollte (weil Resorcin bekanntlich kein Chinon liefert), so wird unmittelbar darauf erwähnt, daß die Monoäthyl- und Diäthyläther des Hydrochinons sehr viel stärker leuchten, als ihre Muttersubstanz. Da beim Diäthyläther eine »Prädisposition zur Chinonbildung« mit den Tatsachen in Widerspruch steht, der obige »treffliche Beweis« also schon bei den nächsten Verwandten versagt, wird das Leuchtvermögen derselben auf andere komplizierte Weise willkürlich »erklärt« (S. 1729). Der Einfluß der Alkylierung auf die Luminescenz wird vom Autor selbst folgendermaßen charakterisiert: »Alkylierung der Phenole verstärkt häufig das Leuchtvermögen« (S. 1729). — »Die Alkylierung kann aber auch einen hemmenden Einfluß (auf das Leuchten) ausüben« (S. 1730). »Alkylierung der Amidogruppen (in Anilinbasen) steigert das Leuchtvermögen«, dagegen »wirkt die Phenylgruppe schwächend« (S. 1730). Dies wird in der zweiten Abhandlung (diese Berichte 34, 690 [1901]) wie folgt abgeändert: »Die Einführung von einem Phenyl in die Amidogruppe des Anilins drückt das Leuchtvermögen herab, die Einführung von zwei Phenylgruppen steigert dagegen das Leuchtvermögen«, was Hrn. Kauffmann selbst so »überraschend« ist, daß er vorläufig »nicht weiter darauf eingehen wird«. Ebenda wird zugegeben, daß »im allgemeinen das Verhalten der Phenole ein außerordentlich kompliziertes ist«; welcher Tatsache noch zahlreiche ähnliche »auffallende Erscheinungen« folgen. Die »Acetylgruppe hebt in der Regel das Leuchten auf« (diese Berichte 33, 1731 [1900]); bereits auf der folgenden Seite finden sich zahlreiche Ausnahmen. Wie regellos Halogene auf die Fluorescenz wirken, zeigen folgende Zitate: »*p*-Bromanilin leuchtet nicht« (diese Berichte 33, 1733 [1900]) — »dagegen besitzt überraschenderweise *p*-Chloranilin Leuchtvermögen«, während ebenso überraschenderweise *o*-Chloranilin wieder nicht leuchtet (S. 1734). »Monochlorhydrochinondiäthyläther hat kein Leuchtvermögen«, obgleich »eigentlich eine Leuchterscheinung zu erwarten gewesen wäre« (ebenda). Daß die Halogene je nach ihrer Natur und Stellung das Leuchtvermögen bald abschwächen, bald verstärken, bald verschwinden lassen, wird teils auf komplizierte Weise, teils überhaupt nicht erklärt. Tatsächlich ist es einfach unerklärlich.

Nach alledem wirken schon die einfachsten Substitutionen (Alkylierung, Acylierung, Phenyllierung, Halogenierung) ganz verschieden

auf das Leuchtvermögen ein. Die »Beziehungen, die sich (nach Kauffmann) zu einer Theorie verdichtet haben, sind also nicht nur nicht »regelmäßig«, sondern trotz seines Einspruchs mit Recht als »verworren« zu bezeichnen¹⁾. Sie werden auch durch Hrn. Kauffmanns neueste Arbeit »über die Teilbarkeit der Valenz²⁾ nicht entwirrt, sondern durch die Einteilung der Chromophore in selbständige und unselbständige, sowie durch die Erhebung der Nitrogruppe zu einem Fluorogen (l. c., S. 2345) noch komplizierter.

Eine auf so widerspruchsvollen Grundlagen basierte Fluorescenztheorie für Konstitutionsbestimmungen zu verwenden, ist absolut unzustimmt. In welcher Weise aber Hr. Kauffmann dennoch meine eingehenden Untersuchungen über die Körperfarbe, beispielsweise der Nitrophenole, der Oxyaldehyde, der Derivate des Succinylöbernsteineresters durch einige Fluorescenzversuche kurzer Hand korrigieren zu dürfen glaubt, sei nur an einem einzigen Beispiel erläutert. Ich habe kürzlich nachgewiesen, daß das Oxydationsprodukt des Succinylöbernsteineresters entgegen der früheren Auffassung nicht Chinonhydrodicarbonsäureester sein kann. Trotzdem unterstellt mir Hr. Kauffmann unmittelbar darauf (diese Berichte 40, 843 [1907]) diese von mir widerlegte Auffassung und erklärt auf meine Reklamation (diese Berichte 40, 1575 [1907]) sein unbegreifliches Vorgehen (in eine Formel das Gegenteil von dem hineinzulegen, was sie ausdrückt) auf Grund seiner Fluorescenztheorie für ganz berechtigt, weil dieser Ester nach meiner Formel angeblich »bei genauerer Betrachtung nichts anderes als der Chinonhydrodicarbonsäureester in verkappter, modifizierter neuer Form ist«. Nach Hrn. Kauffmann ist die Konstitution des Esters schon durch Fluorescenz eindeutig bestimmt: »Die blaue Fluorescenz schließt jede andere Deutung völlig aus als die, daß die Verbindung den Hydrochinonring als Luminophor, das Carbäthoxyl als Fluorogen enthält« (diese Berichte 40, 843 [1907]). Die Bedeutungslosigkeit dieses Beweises ergibt sich aus zwei einfachen Tatsachen: Der Succinylöbernsteinester (das Dihydroderivat des Hydrochinondicarbonsäureesters) enthält keinen Hydrochinonring als Luminophor, ja nicht einmal einen Benzolring, und fluoresciert dennoch; Monochlorhydrochinonäther andererseits, der den »luminophoren« Hydrochinonring enthält, fluoresciert nicht. Ebenso erklärt Hr. Kauffmann meinen Nachweis von der chinoiden Natur der gelben Salicylaldehydsalze für unrichtig durch die kurze Behauptung³⁾: »Lösungen

¹⁾ Vergl. diese Berichte 40, 2338 u. 2339 [1907].

²⁾ Diese Berichte 40, 2341 [1907]. ³⁾ Diese Berichte 40, 846 [1907].

dieses Salzes fluorescieren. Das Auftreten der Fluorescenz ist entscheidend in der Frage nach der Konstitution des Salzes. Die Verbindung kann nur ein wahres Benzolderivat sein.«

Gegenüber dieser überall hervortretenden Bestimmtheit, mit der Hr. Kauffmann schwierige Konstitutionsfragen durch einfache Fluorescenzversuche im Sinne seiner Theorie entscheiden will und die ihr widersprechenden Resultate für unrichtig erklärt, muß nach objektiver Prüfung des Tatbestandes ebenso bestimmt erklärt werden:

Die experimentellen Grundlagen der Fluorescenz- und Auxochromtheorie des Hrn. Kauffmann sind teils unsicher, teils, wie bewiesen, unrichtig. Diese Theorie führt bereits auf ihrem eigenen Gebiete zu zahlreichen ungelösten Widersprüchen. Sie bietet nicht nur nicht »einen neuen sicheren Weg zur Konstitutionsbestimmung«, sondern ist für Konstitutionsbestimmungen von isomerisierbaren Stoffen vollkommen wertlos. Die aus der Fluorescenztheorie hergeleiteten angeblichen Beweise für die Unrichtigkeit meiner Auffassungen beweisen somit nur die Unrichtigkeit von Kauffmanns Fluorescenztheorie.

Nachschrift. Von den verschiedenen unberücksichtigt gelassenen Behauptungen des Hrn. Kauffmann muß doch nachträglich noch eine korrigiert werden, weil sie als Referat in das Chem. Zentralblatt (1907, II, 306) übergegangen ist, also für besonders wichtig gehalten wird. Danach »hat Hantzsch allen echten Benzolderivaten die Fluorescenz abgesprochen«. Tatsächlich findet sich dieser Satz, der eine Unkenntnis allbekannter Tatsachen bei mir voraussetzt, weder an der zitierten Stelle (diese Berichte 39, 3101 [1906]), noch irgendwo anders. Nicht wegen der Fluorescenz, sondern wegen der Körperfarbe der gelb-grünen stabilen Modifikation des Esters $C_6H_4O_2(COO C_2H_5)_2$ kann diese nicht der wahre Hydrochinondicarbonsäureester sein. Letzterer wird vielmehr durch die labile, farblose Form repräsentiert. Aus dieser Auffassung, deren Bedeutung Hrn. Kauffmann danach ganz entgangen ist, konstruiert er den obigen, nirgends vorhandenen Satz, um darauf hin zu »begründen«, wie »notwendig« sein Angriff auf diese Auffassung gewesen ist.