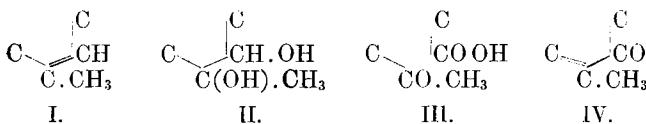


Für die Konstitution des Cedrens ergibt sich aus den angestellten Versuchen, daß das Rohcedren der Hauptsache nach aus einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ besteht, der eine doppelte Bindung aufweist. Über die Lage der doppelten Bindung dürfte soviel zu folgern sein, daß eine Gruppierung wie (I) vorliegt, woraus die Bildung des Glykols $C_{15}H_{26}O_2$ (II), der Ketosäure $C_{15}H_{24}O_3$ (III) usw. sich ergibt. Das Keton, Cedron $C_{15}H_{22}O$, dürfte eine Gruppierung (IV) aufweisen. Jedoch können erst weitere Untersuchungen diese Fragen entscheiden.



Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Das Rohcedren enthält ein einfach ungesättigtes tricyclisches Sesquiterpen, »Cedren« $C_{15}H_{24}$, das zu denjenigen Sesquiterpenen zu rechnen ist, welche außer dem Naphthalinring noch einen Ring angelagert enthalten, so daß event. ein hydriertes Anthracen oder Phenanthren oder Acenaphthen vorliegt. Jedenfalls dürfte dieses Cedren kein tricyclisches Naphthalin mit einer Brückenbindung sein, wie sie etwa im Camphan, Pinan oder Tanacetan vorkommt.

2. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat lassen sich aus dem Cedren ein gut krystallisiertes Glykol vom Schmp. 160°, ein Ketonaldehyd und eine Methylketosäure gewinnen.

3. Das Cedron Roussets hat nicht die Formel $C_{15}H_{24}O$, sondern $C_{15}H_{22}O$.

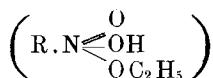
Berlin, Ende Juli 1907.

501. St. Opolski: Über Salze und Ester aus Benzolsulfo-nitraniliden.

(Eingegangen am 1. August 1907.)

Ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie die Nitrophenole bei der Bildung von Salzen und Äthern aufweisen, lassen sich auch bei denjenigen Nitranilin-Derivaten beobachten, welche durch Einführung eines Säurerestes die Fähigkeit erhalten haben, mit Alkalien Salze zu bilden. Als Vertreter derselben wurden die Benzolsulfo-nitranilide, $C_6H_5SO_2.NH.C_6H_4.NO_2$, gewählt.

Das *p*- und *m*-Nitroderivat sind praktisch farblos, das *o*-Derivat dagegen deutlich gelb. Doch liefert auch das letztere durch Alkylierung des Silbersalzes einen farblosen Methyläther, welcher der Formel $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ entspricht. Somit ist der Typus der echten Nitraniline farblos; die farblosen *p*- und *m*-Derivate sind also echte Nitranilin-Derivate von der Formel $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, während die gelbe *o*-Verbindung zum Teil isomerisiert ist. Dem entspricht, daß die Farbe der Lösungen von der Natur des Lösungsmittels und von der Temperatur abhängt; die Lösungen stellen somit Gleichgewichte der ursprünglichen *leuko*-Formen und der chemisch veränderten *chromo*-Formen dar, wobei eventuell, wie z. B. in den gelben Alkohollösungen lockere Additionsprodukte der Nitrokörper mit dem Alkohol



vorliegen können¹⁾.

Die Alkalosalze aller drei Isomeren sind stark farbig; es sind also isomerisierte *chromo*-Salze. In der *p*- und *m*-Reihe sind sie rein gelb, dagegen liefert Benzolsulfo-*o*-nitranilid nicht nur gelbe, sondern auch einige orangefarbene Salze, die sich als »Mischsalze« der gelben und roten Form erwiesen haben. Hierdurch tritt also die Analogie mit den gelben, roten und orangefarbenen Nitrophenolsalzen deutlich hervor. Diese verschieden farbigen Formen sind nur bei den Natrium- und Thalliumsalzen zu beobachten. Die orangefarbenen Salze sind die stabilen Formen, die roten sind nur bei hoher Temperatur existenzfähig, während die niedrige Temperatur die gelben Formen begünstigt. Doch bilden sich die gelben Salze unter gewissen Bedingungen auch bei Zimmertemperatur. Sie sind dann, so lange sie noch feucht sind, recht unbeständig und gehen beim Reiben oder gar spontan in orangefarbene Mischkrystalle über; in trocknem Zustande lassen sie sich ohne Änderung längere Zeit aufbewahren; ihre Umwandlung wird wahrscheinlich durch katalytische Wirkung des Wassers oder Alkohols bedingt.

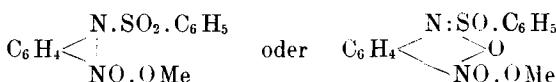
Der Isomerisierungsvorgang, der bei der Salzbildung stattfindet, läßt sich sehr gut beim Sättigen der ätherischen oder Benzollösungen der Benzolsulfonitranilide mit Ammoniak beobachten. Einige Minuten lang bleibt eine solche Lösung klar und farblos, dann färbt sie sich gelb, um später sich zu trüben und das Ammoniumsalz auszuscheiden.

¹⁾ Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. **14**, 89, 151; Jackson und Boos, Chem. Zentralbl. **1898**, II, 284; Hantzsch und Kissel, diese Beiträge **32**, 3137 [1899].

Besonders deutlich tritt diese langsame Isomerisation bei den Benzollösungen von Benzolsulfo-*m*-nitranilid hervor.

Farbige Sauerstoffester, die den farbigen *aci*-Nitrophenolestern entsprechen würden, waren bei der Alkylierung der *p*- und *m*-Silbersalze nicht einmal vorübergehend zu beobachten, obwohl die Einwirkungsbedingungen verschiedenartig gewählt wurden. Beim *o*-Nitranilid zeigten sich Andeutungen des farbigen Esters, doch konnte er zurzeit nicht isoliert werden.

Die farbigen Salze sind natürlich sicher nicht Stickstoffsalze, $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NMe\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, weil sie dann gleich den Stickstoffäthern farblos sein müßten. Sie sind gleich den *chromo*-Nitrophenolsalzen isomerisiert, also *aci*-Nitrosalze. Sie mögen vielleicht der Formel



entsprechen, analog den Formeln, die A. Hantzsch¹⁾ kürzlich für andere *chromo*-Salze wahrscheinlich gemacht hat.

Experimentelles.

Die drei isomeren Benzolsulfonitranilide wurden schon vor langer Zeit von Lellmann²⁾ durch Erwärmung von Nitranilinen mit Benzolsulfochlorid in Benzollösung erhalten. Doch erzielt man so nur sehr geringe Ausbeuten. Viel zweckmäßiger verfährt man, wenn man äquimolekulare Mengen dieser Verbindungen in Pyridinlösung einige Stunden bei Siedetemperatur auf einander einwirken läßt, oder — was nur für *p*- und *m*-Verbindung (nicht aber für *o*-Derivat) gilt —, wenn man beide Komponenten direkt ohne Lösungsmittel erwärmt.

Benzolsulfo-*o*-nitranilid, (1) $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (2), bildet blaßgelbe Krystalle, die bei 102—103,5° schmelzen. Aus dem Natriumsalz kann es mit Salzsäure in Form mikroskopischer, fast farbloser Krystalle ausgeschieden werden. In Alkohol und Beuzol löst es sich mit gelber Farbe auf, die sich beim Erwärmen vertieft.

0.2251 g Sbst.: 20.5 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{12}H_{10}O_4N_2S$. Ber. N 10.09. Gef. N 10.10.

Aus der ätherischen oder Benzollösung des *o*-Nitranilids scheidet sich beim Einleiten von trocknem Ammoniak das gelbe Ammoniumsalz aus. Es ist relativ beständig; an der Luft verliert es bei ge-

¹⁾ Diese Berichte **40**, 330, 1523, 1533, 1556 [1907].

²⁾ Diese Berichte **16**, 594 [1883]; Ann. d. Chem. **221**, 16.

wöhnlicher Temperatur sein Ammoniak sehr langsam, bei 100° in kurzer Zeit.

0.5206 g Sbst.: 0.0301 g NH₃.

C₁₂H₁₀O₄N₂S(NH₃). Ber. NH₃ 5.80. Gef. NH₃ 5.78.

Natriumäthylat scheidet bei gewöhnlicher Temperatur aus der ätherischen Lösung des *o*-Nitranilids ein orangefarbenes Natriumsalz aus, das sich äußerst leicht in Wasser, leicht in Alkohol und in Chloroform auflöst. Beim Erwärmen färbt es sich dunkler; gegen 230° schmilzt es ohne Gewichtsänderung zu einer roten Flüssigkeit, die beim Erkalten rot erstarrt, bald aber heller wird und schließlich orange Farbe annimmt. Kühlt man das frisch erhaltene Natriumsalz auf — 70° ab, so wird es gelb, um beim Erwärmen auf Zimmertemperatur wieder orange zu werden.

Das gelbe Natriumsalz bildet sich auch, wenn man die abgekühlte Ätherlösung des Benzolsulfonitrilanilids mit Natriumäthylat (einerlei in welcher Menge) versetzt. Dann scheidet sich zuerst ein wenig des orangefarbenen Salzes aus, neben welchem sich später größere Mengen der gelben Krystalle bilden. Diese letzteren lassen sich unter der Reaktionsflüssigkeit längere Zeit ohne Farbänderung aufbewahren. Versucht man sie aber abzufiltrieren, oder reibt man sie mit einem Glasstäbe, so werden sie orange. Am leichtesten erhält man das Natriumsalz in gelber Form durch langsame Krystallisation. Dann bildet das Salz seidenglänzende, gelbe Nadeln. Beim schnellen Krystallisieren scheidet sich das Salz orange aus. Ist das gelbe Salz einmal trocken erhalten worden, so behält es diese Farbe längere Zeit.

Die gelben und die orangefarbenen Modifikationen lösen sich in Wasser mit derselben Orangefarbe auf. Beide haben auch dieselbe Zusammensetzung.

0.2447 g des gelben Salzes: 0.0567 g Na₂SO₄. — 0.3991 g des orangefarbenen Salzes: 0.0920 g Na₂SO₄.

C₁₂H₉O₄N₂SNa. Ber. Na 7.66. Gef. Na 7.51, 7.47.

Daß auch die rote Modifikation des Salzes dieselbe Zusammensetzung hat, folgt daraus, daß sie beim Erhitzen ohne Gewichtsänderung entsteht und dann das erstarrte, noch rote Salz ebenso ohne Gewichtsänderung in das orange Salz übergeht.

Erwärmst man das Nitranilid mit Thalliumcarbonat in verdünnter alkoholischer Lösung und läßt es stehen, so scheiden sich orangefarbene Krystalle des Thalliumsalzes aus. Kühlt man aber die Lösung ab, oder versetzt man eine auf 0° abgekühlte ätherische Lösung des Nitranilids mit der entsprechenden Menge von wäßrigem Thalliumhydrat, so bildet sich das gelbe Salz. Die gelbe Modifikation des Thalliumsalzes ist noch unbeständiger, als die des Natriumsalzes.

Schon unter der Reaktionsflüssigkeit beginnt sie sich nach einiger Zeit zu röten, und bald wird die ganze Masse orangefarbig; doch gelingt es, das frisch gebildete Salz durch schnelles Trocknen auf einer Tonplatte in gelber (wohl mit orangefarbenen Krystallen verunreinigter) Modifikation trocken zu erhalten. Dann ändert sie die Farbe nicht mehr. Die orangefarbige Modifikation färbt sich beim Erwärmen tiefer, bis sie bei 150° zu einer roten Flüssigkeit schmilzt. Nach dem Erstarren kehrt die Orangefarbe zurück. Bei -70° wird das frisch bereitete Salz gelb und färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder orange.

Das Auftreten zweier Modifikationen wurde bei keinem anderen der untersuchten Salze beobachtet. Das Lithium- und Kaliumsalz bilden gelbe Krystalle, die in Wasser und Alkohol (schwerer) löslich sind. Beim Erwärmen ändern sie ihre Farbe nicht. Das Rubidiumsalz ist gelb und in Wasser schwer löslich. Das Quecksilbersalz wird durch Quecksilberchlorid aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes als ein gelblicher Niederschlag gefällt.

Das Silbersalz erhält man durch Einwirkung von Silberoxyd auf eine alkoholische oder Acetonlösung des Nitranilids. Von den kleinen Mengen des freien Nitranilids, mit welchen es sich immer ausscheidet, wird es durch Verreiben mit Chloroform befreit. Es bildet hellgelbe Krystalle, die sich im Lichte grünlich färben.

0.1644 g Sbst.: 0.0454 g AgCl.

$C_{12}H_9O_4N_2S$ Ag. Ber. Ag 27.99. Gef. Ag 27.61.

Das Natriumsalz gibt mit Silbernitratlösung einen gelben Niederschlag des Silbernatriumsalzes.

0.3258 g Sbst.: 0.0654 g AgCl. — 0.3265 g Sbst.: 0.0658 g AgCl.

$(C_{12}H_9O_4N_2S)_2$ AgNa. Ber. Ag 15.74. Gef. Ag 15.11, 15.17.

Die beiden Komponenten dieses Doppelsalzes sind locker gebunden: beim Verreiben mit Chloroform geht das Natriumsalz in Lösung; das zurückgebliebene Salz ist verhältnismäßig reines Silbersalz.

Ber. Ag 27.99. Gef. Ag 25.98.

Das Silbersalz gibt mit Jodmethyl den Ester, Benzolsulfomethyl-*o*-nitranilid, $C_6H_5.SO_2.N(CH_3).C_6H_4.NO_2$. Diese Verbindung bildet farblose Krystalle, die in Äther wenig, in Benzol und Alkohol leicht, in Chloroform und Aceton sehr leicht löslich sind. Alle ihre Lösungen sind farblos. Schmp. 116—117°.

0.1785 g Sbst.: 0.3508 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.2137 g Sbst.: 17.9 ccm N (16.5°, 756 mm).

$C_{13}H_{12}O_4N_2S$. Ber. C 53.58, H 4.13, N 9.60.

Gef. » 53.59, » 3.77, » 9.69.

Der Ester läßt sich ohne Veränderung mit verdünnter alkoholischer Natronlauge oder Salzsäure kochen. Erst durch starkes Erwärmen mit rauchender Salzsäure wird er in Methylnitranilin und Benzolsulfochlorid (teilweise auch Benzolsulfosäure) gespalten. Beim 5-stündigen Erwärmen von 2 g des Esters mit 20 ccm Salzsäure auf 155° ist noch ein Teil des Esters unzersetzt geblieben. Das durch Natronlauge aus der Reaktionsflüssigkeit ausgeschiedene Methylnitranilin wurde durch den Schmp. (33—34°) und durch das Überführen in 2,4-Dinitromethylanilin (Schmp. 173—175°) identifiziert. Es unterliegt also keinem Zweifel, daß der Ester der oben angegebenen Formel entspricht. Derselbe Ester bildet sich auch aus dem Natriumsalz durch Dimethylsulfat.

Das Alkylieren des Silbersalzes wurde mehrmals unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Größtenteils wurde dabei keine Bildung irgend eines farbigen Körpers beobachtet. Wohl aber wird dabei immer etwas von freiem Benzolsulfo-*o*-nitranilid zurückgebildet, woraus man nach A. Hantzsch¹⁾ auf die primäre Bildung des unbeständigen Sauerstoffesters schließen kann. Bei Versuchen, die in ätherischer Lösung gemacht wurden, färbte sich die Reaktionsflüssigkeit nach einigen Stunden rot. Nach Abdampfen des Äthers ist neben dem weißen Ester eine rote Flüssigkeit geblieben, die zum Erstarren nicht gebracht werden konnte. Mit alkoholischer Salzsäure oder Natriumhydrat entfärbte sie sich momentan, wobei Benzolsulfonitranilid gebildet wurde. Zweifellos lag hier ein Sauerstoffester vor.

Benzolsulfo-*m*-nitranilid, (1) C₆H₅.SO₂.NH.C₆H₄.NO₂(2), erhält man am einfachsten, indem man Benzolsulfochlorid (1 Mol) mit zwei Molen vom *m*-Nitranilin ohne Lösungsmittel zum Schmelzen bringt und einige Minuten bei dieser Temperatur hält. Man löst das Reaktionsprodukt in Benzol, wobei das Nitranilid in Lösung geht, während das mitgebildete Nitranilinchlorhydrat ungelöst bleibt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol stellt das *m*-Nitranilid fast farblose Krystalle dar, die erst in größerer Menge einen leichten gelblichen Farbton zeigen. Schmp. 136—137°. (Nach Lellmann bildet es gelbe Krystalle, die bei 131—132° schmelzen). In das Natriumsalz umgewandelt und daraus in verdünnten Lösungen mit Salzsäure gefällt, scheidet sich das Nitranilid ganz farblos aus. Aus konzentrierten Salzlösungen wird es gelblich ausgeschieden. Seine Benzollösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur farblos, bei höherer gelblich bis deutlich gelb. Im Alkohol tritt die gelbe Farbe schon bei Zimmertemperatur hervor.

¹⁾ Diese Berichte 39, 1075 [1906].

0.2442 g Sbst.: 21.7 ccm N (19.5°, 758 mm).

$C_{12}H_{10}O_4N_2S$. Ber. N 10.09 Gef. N 10.17.

Aus der ätherischen Lösung dieses Nitranilids fällt Ammoniakgas, gelbe Krystalle eines Ammoniumsalzes aus, welches seinen Ammoniakgehalt viel leichter als das *o*-Salz verliert. Dasselbe enthält Ammoniak in normaler Menge.

0.6991 g Sbst.: 0.0400 g NH_3 .

$C_{12}H_{10}O_4N_2S(NH_3)$. Ber. NH_3 5.80. Gef. NH_3 5.72.

Sättigt man aber eine Benzollösung von *m*-Nitranilid mit Ammoniak, so scheidet sich ein orange bis rot gefärbtes, krystallinisches Salz aus, das etwas weniger Ammoniak enthält. An der Luft verliert es neben Ammoniak noch Benzol; es enthält also Krystallbenzol.

0.5139 g Sbst.: 14.6 ccm $\frac{1}{10}\text{-}n.$ HCl und 0.4275 g Benzolsulfonitranilid.
— 0.3002 g Sbst.: 7.67 ccm $\frac{1}{10}\text{-}n.$ HCl und 0.2544 g Benzolsulfonitranilid.

$[C_{12}H_{10}O_4N_2S(NH_3)]_2 \cdot C_6H_6$.

Ber. Nitranilid 83.23, NH_3 5.09, Rest (C_6H_6) 11.67.

Gef. » 83.10, 84.74, » 4.84, 4.35, » 12.00, 10.90.

Wegen der großen Unbeständigkeit dieses Salzes können die Zahlen als genügend übereinstimmend angesehen werden.

Bei der Bildung dieser beiden Salze kann der zeitliche Verlauf der dabei stattfindenden Isomerisierung gut beobachtet werden. Beim Sättigen der trocknen Benzollösung mit gut getrocknetem Ammoniak bleibt die Lösung einige Minuten lang klar und farblos, dann färbt sie sich gelb, und später wird sie trübe. In ätherischer Lösung verlaufen diese Reaktionsstadien wohl infolge eines größeren Isomerisierungsvermögens des Lösungsmittels viel schneller.

Natrium- und Kaliumsalz sind gelb und behalten diese Farbe beim Erwärmen; sie zeigen also keine Tendenz zur Bildung der roten Modifikationen. Beim Schütteln von Nitranilid mit Silberoxyd in Acetonlösung bildet sich das Silbersalz, das sich aus konzentrierten Acetonlösungen durch Versetzen mit Äther in Form blaßgelber Krystalle ausscheiden lässt. Es enthält Spuren von Wasser, von welchen es erst durch Erhitzen auf 100° befreit werden kann.

0.4046 g Sbst.: 10.4 ccm $\frac{1}{10}\text{-}n.$ NH_4CNS .

$C_{12}H_9O_4N_2S Ag$. Ber. 27.99. Gef. N 27.74.

Mit Methyljodid gibt dieses Silbersalz den farblosen Ester. Es tritt dabei keine Färbung auf; doch entsteht hier als Nebenprodukt Benzolsulfo-*m*-nitranilid. Das erhaltene Benzolsulfonylmethyl-*m*-nitranilid, $C_6H_5SO_2.N(CH_3).C_6H_4NO_2$, ist gänzlich farblos und gibt nur farblose Lösungen. Seine Löslichkeit unterscheidet sich nicht wesentlich von der des *o*-Isomeren. Schmp. 82—83°.

0.2063 g Sbst.: 17.35 ccm N (18.5°, 758 mm).

$C_{13}H_{12}O_4N_2S$. Ber. N 9.60. Gef. N 9.67.

Benzolsulfo-*p*-nitranilid, (1) $C_6H_5SO_2.NH.C_6H_4NO_2$ (4), wurde wie das *m*-Isomere erhalten. Es bildet gänzlich farblose Krystalle, die bei 139—140° schmelzen. (Nach Lellmann ist dieser

Körper gelb.) Aus dem Natriumsalz mit Salzsäure ausgeschieden ist das Salz farblos oder gelblich, je nach der Konzentration der Lösung. Seine Benzol- und Alkohollösungen unterscheiden sich nicht in bezug auf die Farbe von denen des *m*-Isomeren.

0.1572 g Sbst.: 0.1348 g BaSO₄.

C₁₂H₁₀O₄N₂S. Ber. S 11.52. Gef. S 11.70.

Sein Natrium- und Kaliumsalz sind gelb, das Silbersalz blaßgelb. Sie ändern ihre Farbe beim Erwärmen nicht. Sein Ammoniumsalz ist wie beim *m*-Isomeren orangefarbig oder gelb, je nachdem es aus Benzol- oder Ätherlösungen ausgeschieden wurde. Das orangefarbene Salz enthält Krystallbenzol (NH₃ + C₆H₆. Gef. 17.6). Die Alkylierung des Silbersalzes verläuft ähnlich wie bei dem vorhergehenden Isomeren. Neben kleinen Mengen des zurückgebildeten Benzolsulfonitrilids entsteht der farblose Äther, Benzolsulfomethyl-*p*-nitranilid, C₆H₅.SO₂.N(CH₃).C₆H₄.NO₂, Schmp. 120—121°.

0.1948 g Sbst.: 16.3 ccm N (20°, 757 mm).

C₁₃H₁₂O₄N₂S. Ber. N 9.60. Gef. N 9.53.

Die *o*- und *p*-Benzolsulfonitrilide lassen sich leicht durch Salpetersäure (spez. Gewicht 1.51) zu derselben Trinitroverbindung, C₆H₅.SO₂.NH.C₆H₂(NO₂)₃, nitrieren. Dieses Derivat bildet fast farblose Nadeln, an denen ein gelber Stich kaum zu erkennen ist. Es löst sich sehr leicht in Aceton, mäßig in Benzol, schwer in Alkohol und Äther. Die Acetonlösungen sind gelb, die Benzollösungen kaum grünstichig. Schmp. 210—211°.

0.1945 g Sbst.: 25.9 ccm N (19.7°, 760 mm).

C₁₂H₈O₈N₄S. Ber. N 15.25. Gef. N 15.28.

Mit rauchender Salzsäure einige Stunden bei 180° erwärmt, bleibt es fast gänzlich unangegriffen. Die Verbindung gibt gelbe Salze (NH₄, Na, K), die nicht näher untersucht wurden.

Die spektrometrische Prüfung der Benzol- und Alkohollösungen der drei Benzolsulfonitrilide hat die oben angeführten Farbenverhältnisse vollkommen bestätigt. Die Lösungen wurden in derselben (1/100-*n*) Konzentration und bei derselben Schichtdicke untersucht. Es wird nur das äußerste Violett des Spektrums absorbiert. Die größte Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums zeigt das *o*-Isomere in Alkohol und in Benzol als Lösungsmittel, dann folgen die alkoholischen Lösungen der *p*- und *m*-Isomeren, bei deren Benzollösungen eine Absorption noch kaum zu beobachten ist. Der *o*-Methylester zeigt keine Absorption.

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].