

541. A. Hantzsch und H. Freese: Ueber den Schwefelgehalt und die Chlorkalkreaction des Anilins und Para-Amidophenols.

(Eingegangen am 26. October.)

Zu unserer vorläufigen Mittheilung im vorletzten Hefte dieser Berichte haben wir einen Nachtrag und eine Richtigstellung zu liefern. Danach enthalten Anilin und Amidophenol Spuren einer schwefelhaltigen Substanz, die vermuthlich ein Thiophenderivat ist. Dieser schwefelhaltige Körper lässt sich nach unseren früheren Angaben mit Aceton entfernen aus Paramidophenol.

Weitere Versuche, die Einer von Uns (Freese) in den Höchster Farbwerken ausführen durfte, hatten den Zweck, die für das *p*-Amidophenol angewandte Reinigungsmethode mit Aceton auch für das Anilin auszuarbeiten. An dieser Stelle sei es uns gestattet, der Direction der Höchster Farbwerke für Ihre freundliche Unterstützung, speciell Hrn. Prof. Dr. Laubenheimer, Hrn. Prof. Dr. Roser und Hrn. Dr. Laubmann für das unseren Bestrebungen gewidmete Interesse aufrichtigen Dank zu sagen.

Wir führen die Reinigung des Anilins mit Aceton jetzt folgendermaassen aus und verbinden damit die Schwefelbestimmung<sup>1)</sup>. Die zu diesen Bestimmungen angewandten Aniline waren aus einem Benzol erhalten worden, das zuvor in der Technik mit Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Indopheninreaction gereinigt war. Es können demnach derartige Bestimmungen für den Fall, dass wir einen Thiophenkörper vor uns haben, — wir behalten uns eine eingehendere Untersuchung vor, — einen Aufschluss geben über die Schärfe der Indopheninreaction und die Vollständigkeit der Reinigung mit Schwefelsäure. Das angewandte Anilin war schwach gelblich gefärbt, löste sich aber völlig klar in Salzsäure.

100 g dieses Anilins werden mit 10 pCt. Aceton ca. 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt; das Anilin wird alsdann in wässriger Vertheilung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction auf Congo angesäuert, wobei die Lösung nie völlig klar wird, sondern stets eine schwache Trübung wahrnehmen lässt. Jetzt wird so lange mit Aether extrahirt, bis der Aether beim Ausschütteln völlig farblos bleibt. Der rothbraun gefärbte ätherische Auszug hinterlässt nach dem Eindunsten eine dunkel gefärbte, ölige Flüssigkeit von stechendem Geruch, die

---

<sup>1)</sup> Hr. Prof. Haeussermann macht uns auf folgende von ihm berührende Notiz aufmerksam, für die ihm bestens gedankt sei: *Dingler's Journal* Bd 228, S. 179 ff., Anm. 4: »Schwefelhaltige Körper sind im Anilin nur in so geringer Menge vorhanden, dass eine zur genauen Untersuchung hinreichende Menge nicht erhalten werden konnte.«

den Schwefel des Anilins, vermuthlich als ein Condensationsproduct von Thiophenin und Aceton enthält. Wir erhielten so aus je 100 g Anilin nach Carius:

|  | I.     | II.    | III.   | IV.          |
|--|--------|--------|--------|--------------|
| BaSO <sub>4</sub>                                    | 0.0195 | 0.0130 | 0.0270 | 0.030 g      |
| S  | 0.0027 | 0.0018 | 0.0038 | 0.0041 g     |
| [C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> . S . NH <sub>2</sub> | 0.0084 | 0.0056 | 0.0117 | 0.0127 pCt.] |

Sodann haben wir früher den Schwefelgehalt beider Basen als Ursache ihrer Chlorkalkreaction angesehen.

Diese Annahme ist nicht haltbar.

Zunächst erzeugt ein Anilin aus reinstem Azobenzol und aus reiner technischer Benzoëssäure nach der Dampfdestillation die Farbreaction stets aufs deutlichste. Das heisst also, dass die schwefelhaltige Beimengung höchst wahrscheinlich nicht der Reactionserreger ist.

Diese Annahme wurde durch eine uns privatim zugegangene Mittheilung des Hrn. Prof. v. Pechmann endgiltig bestätigt. Da derselbe auf besondere Publication zu unseren Gunsten freundlichst verzichtet, so geben wir hier den Inhalt jener Mittheilung zugleich mit Abstattung unseres besten Dankes wieder: v. Pechmann macht zunächst darauf aufmerksam, dass Aniline von verschiedener Herkunft, so vor allem das Anilin aus Indigo durch A. W. Hofmann mit der Chlorkalkreaction identificirt worden sei, und dass bei diesem Anilin ein Schwefelgehalt so gut wie ausgeschlossen ist. Immerhin wäre es nicht völlig unmöglich gewesen, dass ein aus dem Rohindigo dargestelltes Anilin auch Spuren von Schwefel enthalten könnte. Dem steht nun aber folgender Versuch Pechmann's gegenüber, dass ein Anilin, aus einem aus der Hippursäure erhaltenen Benzol, die Chlorkalkreaction ebenfalls auf's intensivste gezeigt hat.

Es war zwar schliesslich immerhin noch möglich, dass die im Theer-Anilin vermuthlich enthaltenen Thiophenderivate die Farbreaction begünstigten, bezw. daran participirten. Aber auch dies ist durch unsere Versuche nahezu widerlegt. Wir haben nämlich gefunden, dass weder Amido- noch Mono- oder Dinitro-Thiophen die in Frage stehende Reaction zeigen.

Dagegen ist die allbekannte Bräunung so gut wie sicher auf den Schwefelgehalt des Anilins zurückzuführen, wie folgender Versuch zeigt:

Ein Anilin, welches dargestellt wurde aus einem aus Benzoëssäure erhaltenen Benzol, dem nachträglich 0.5 pCt. Thiophen beigemischt wurden, destillirte mit intensiv gelber Farbe; zugleich war der dunkel gefärbte Destillationsrückstand sehr schwefelhaltig, was wahrscheinlich auf nicht reducirtes Nitrothiophen, dessen Siedepunkt bei 224—225° liegt, zurückzuführen ist. Umgekehrt ist ein schwefel-

freies Anilin vollständig farblos destillirt, und nach wochenlangem Stehen ungefärbt geblieben; genau wie das völlig entschwefelte Paramidophenol sich unverändert conservirt.

Zu der irrigen Meinung, dass die Chlorkalkreaction den schwefelhaltigen Begleitern, nicht aber den reinen Basen, zukomme, sind wir bei unseren, ausdrücklich als lückenhaft bezeichneten Versuchen deshalb verleitet worden, weil bei den zur Isolirung der schwefelhaltigen Substanz gewählten Bedingungen diese Reaction bisweilen geschwächt wurde oder ganz ausblieb. Auch A. Wohl hat in der von uns citirten Stelle nur die Abwesenheit von Anilin durch das Versagen der Farbreaction constatirt.

#### 542. A. Hantzsch: Zur Bildung von Farbstoffen aus stereoisomeren Diazoverbindungen und zur Configuration von Diazoäthern.

(Eingegangen am 29. October.)

Im letzten Hefte dieser Berichte<sup>1)</sup> hat Bamberger eine Reihe von Abhandlungen gegen die von mir entwickelte Stereochemie der Diazoverbindungen gerichtet. In einer derselben wird die Identität der von mir für stereoisomere Diazoamidverbindungen gehaltenen Substanzen mit den durch v. Pechmann entdeckten Bisdiazoamidverbindungen dargethan. Dass in diesem Falle ein Irrthum von mir vorgelegen hat, erkläre ich hiermit ausdrücklich. Nur um anzudeuten, wie derselbe entstehen konnte, nicht um ihn beschönigen zu wollen, erinnere ich an die geringe Differenz der Zusammensetzung zwischen Diazoamidobenzol und Bisdiazoamidobenzol, an die Empfindlichkeit dieser letzteren, bisweilen freiwillig zerfallenden Verbindung und an ihren leichten Uebergang in gewöhnliches Diazoamidobenzol, wobei das zugleich abgespaltene Diazobenzol leicht verharzt und deshalb übersehen wurde. Mit diesem Theile seiner Kritik ist also Bamberger völlig im Recht. Allein Bamberger kritisirt zweitens — um von seinen anderen Einwürfen vorläufig abzusehen — meine Ansichten betreffs der Configuration des Diazoäthers und speciell des bisher einzig bekannten, von v. Pechmann aus Iso-Antinitrodiazobenzolsilber und Jodmethyl erhaltenen Nitrodiazobenzolmethyläthers,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$ .

Ich habe behauptet<sup>2)</sup>, dass derselbe »an sich nicht kuppelt«, und derselben Reihe zugehöre, wie das Nitrodiazobenzol, aus dem er entsteht, also eine Antidiazoverbindung sei. Im Gegensatz hierzu.

<sup>1)</sup> S. 2582 ff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1865.