

nach Möhlau¹⁾ eine Paradichlorverbindung ist, wird man den Phenylsulfongruppen ebenfalls die Parastellung anzuweisen haben.

Es sei noch hervorgehoben, dass bei der angeführten Reaction wohl zum ersten Male eine directe Sulfonbildung bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet wurde.

Die Sulfongruppe verhält sich bei den soeben beschriebenen Verbindungen wie die Carbonylgruppe in den Oxybenzophenonen, sie bewirkt Farbstoffbildung, sie ist chromophor.

Genf, Universitätslaboratorium.

596. R. Nietzki und Heinrich Bothof: Zur Kenntniss des Thioanilins.

(Eingegangen am 26. November.)

Die Unklarheit, welche bisher über die Constitution des von Merz und Weith entdeckten Thioanilins herrschte, veranlasste uns zu Versuchen, welche die Darstellung der drei isomeren symmetrischen Thioaniline auf synthetischem Wege und einer Constitutionsbestimmung des schon bekannten zum Zweck hatten.

Eine unlängst von K. A. Hofmann²⁾ erschienene Abhandlung über denselben Gegenstand veranlasst uns zu einer theilweisen Publication unserer Arbeit, umso mehr als die durch Hrn. Hofmann erhaltenen Resultate von den unserigen abweichen.

Hr. Hofmann zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass in dem bei 105° schmelzenden Thioanilin von Merz und Weith Orthostellung zwischen Schwefel und Amidogruppen vorläge. Er stellt ein zweites, bei 85.5° schmelzendes Thioanilin dar, welches er für das Paraderivat hielt.

Wir haben nun durch Erhitzen von Paranitrochlorbenzol mit Schwefelnatrium ein Dinitrophenylsulfid dargestellt, welches bei der Reaction das Merz und Weith'sche Thioanilin liefert. Dadurch wird die Parastellung dieser Base mit voller Sicherheit bewiesen.

Paradinitrophenylsulfid.

2 Moleküle Paranitrochlorbenzol wurden in Alkohol gelöst und der heissen Lösung allmählich eine concentrirte wässrige Lösung von 1 Molekül reinem Schwefelnatrium zugesetzt.

Nach Vorübergehen der eintretenden Reaction wurde 5—6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2010..

²⁾ Diese Berichte 27, 2807.

Beim Erkalten scheiden sich in Alkohol schwer lösliche Krystalle aus. Durch Abwaschen mit Alkohol und wiederholte Krystallisation aus Eisessig wird der neue Körper rein erhalten. Er bildet gelbe, bei 154° schmelzende Blättchen, welche von concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe gelöst werden.

Die Analyse bestätigte die Annahme, dass hier Dinitrophenylsulfid vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8N_2SO_4$.

Proc.: C 52.17, H 2.90, N 10.14, S 11.59.

Gef. » » 51.71, 51.96, » 3.77, 3.73, » 10.35, » 11.54.

Durch die Bildung wird der Körper als Diparaderivat charakterisirt.

Diamidophenylsulfid.

Die Reduction des Dinitrosulfids bereitet, namentlich wegen seiner Schwerlöslichkeit, einige Schwierigkeiten. Sie gelingt am besten in Eisessiglösung mittels Zinkstaub.

In die warme Eisessiglösung wurde in kleinen Mengen langsam Zinkstaub eingetragen und die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Gegen Ende der Operation fügt man Salzsäure bis zur völligen Lösung des Zinks hinzu, übersättigt mit Alkali unter Vermeidung eines erheblichen Ueberschusses und schüttelt mit Aether aus.

Da sich das so erhaltene rohe Diamidoprodukt schwierig reinigen lässt, wurde es durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zunächst in ein Acetylderivat verwandelt.

Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhielten wir diesen Körper in farblosen seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 211° . Merz und Weith geben für ihr Diacetyl-Thioanilin 214° an. Verseift man das erhaltene Acetylproduct mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine aus Wasser in farblosen seideglänzenden Nadeln krysallisirende Base, deren Schmelzpunkt wir zu 108° finden, während Merz und Weith für das Thioanilin 105° angeben.

Diese kleinen Schmelzpunktdifferenzen veranlassten uns, eine sorgfältige Vergleichung beider Körper vorzunehmen, welche die völlige Identität beider ergeben hat.

Wurde nach Merz und Weith's Methode dargestelltes Thioanilin durch Verwandeln in das Acetylderivat und Verseifen desselben gereinigt, so zeigte es ebenfalls den Schmp. von 108° , während das Diacetylderivat stets bei 210 — 211° schmolz.

Ausserdem geben beide Körper mit Naphtol Azofarbstoffe von ganz gleicher Nüance¹⁾.

¹⁾ Zu derartigen vergleichenden Versuchen eignet sich am besten die gegenwärtig in der Praxis übliche Methode zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser. Man imprägnirt einen Kattunstreifen mit einer etwa zwei-

Hr. Hofmann hat übrigens kein einziges einwurfsfreies Argument für die Orthostellung des Thioanilins beigebracht. Die Thatsache, dass er bei Oxydation des von ihm dargestellten isomeren Thioanilins vom Schmp. 85.5° Sulfanilsäure erhielt, würde ebenso gut auf ein unsymmetrisches Orthoparaderivat hindeuten.

Uebrigens würde ein Fall, dass der Schmelzpunkt der Paraverbindung soweit unter dem der Orthoverbindung liegt, eine seltene Ausnahme von allen sonst üblichen Regeln bilden.

Basel, Universitätslaboratorium.

597. R. Nietzki: Ueber die Chlorkalkreaction des Anilins.

(Eingegangen am 26. November.)

Im 14. Heft dieser Berichte theilen die HH. Hantzsch und Freese die überraschende Beobachtung mit, dass Anilin im völlig reinen Zustande die bekannte violette Chlorkalkreaction nicht giebt, und sprechen die Ansicht aus, dass deren Zustandekommen nur durch schwefelhaltige Verunreinigungen des Anilins (Amidothiophen) bedingt wird.

Die letztere Annahme wird in einer späteren Abhandlung¹⁾ zurückgezogen. Nach dieser erhält man auch mit schwefelfreiem Anilin die Chlorkalkreaction, es ist aber aus letzterer Publication keineswegs ersichtlich, ob die genannten HHrn. ihre frühere Angabe mit Bezug auf diese Reaction ganz oder nur in dem einen Punkte zurücknehmen.

Die Frage aber, ob das Anilin für sich die Reaction giebt oder nicht, ist von so allgemeinem Interesse, dass eine möglichst schnelle Beantwortung derselben erwünscht wäre. Anilin, bezw. Benzol, ist wohl zu unzähligen Malen allein durch die Chlorkalkreaction identificirt worden, und da auch ich mich derselben in vielen Fällen bediente, welche eine derartige Verunreinigung völlig ausschlossen, so habe ich gleich nach dem Erscheinen der ersten Abhandlung die Richtigkeit obiger Angabe einer Prüfung unterzogen.

Anilin aus Harnbenzoësäure sowie aus Indigo geben die Chlorkalkreaction, was auch in der letzten Abhandlung von Hantzsch und Freese zugegeben wird.

procentigen alkalischen Lösung von β -Naphtol, lässt ihn an der Luft trocknen und bringt ihn dann in die diazotirte Lösung der betreffenden Base, nachdem die in letzterer enthaltene Mineralsäure durch Natriumacetat abgestampft wurde.

R. N.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2966.