

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.

Ich habe nun Anilin in Diazobenzol verwandelt und dieses mit β -Naphtholdisulfosäure (G-Salz) gekuppelt. Der so gebildete Azofarbstoff wurde als Natronsalz wiederholt umkrystallisirt und dann durch Reduction gespalten. Das so gewonnene Anilin giebt die Chlorkalkreaction in voller Schärfe.

Die Ansicht, dass letztere trotzdem einer Verunreinigung zuzuschreiben ist, wird aber durch die Thatsache hinfällig, dass alle diese Aniline in gleich concentrirten Lösungen die Reaction in ungefährr gleicher Intensität geben wie gewöhnliches Anilin des Handels.

Der Grund, warum die HH. Hantzsch und Freese die Reaction nicht erhielten, ist mir erst später bei nochmaligem Durchlesen der ersten Abhandlung klar geworden. Dort steht auf S. 2533 unten:

»1 bis 2 g dieses Anilins gaben in wässriger Lösung mit einigen Tropfen Chlorkalklösung erst nach längerer Zeit eine schwache Färbung.«

Ich habe bei wörtlicher Befolgung dieser Angabe, selbst mit dem gewöhnlichen Anilin des Handels, keine Violetfärbung erhalten, diese trat aber stets mit grosser Intensität ein, sobald Chlorkalk bis zum Ueberschuss zugesetzt wurde. Es ist überhaupt stets besser, zu viel als zu wenig Chlorkalk anzuwenden, wenn auch ein grosser Ueberschuss des letzteren einen raschen Umschlag der Violetfärbung ins Braune bewirkt.

Hat man Anilinsalze in Lösung, so muss die Säure derselben vorher durch Alkalilauge abgestumpft werden. Ein Ueberschuss der Letzteren wirkt nicht störend, wohl aber scheint Natriumcarbonat die Schärfe der Reaction zu beeinträchtigen.

Basel, Universitätslaboratorium.

598. A. Hantzsch: Ueber die Salze der Stickoxydschwefligen Säure.

(Eingeg. am 17. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Fast gleichzeitig mit der Entwicklung über die Stereochemie der Diazoverbindungen und meiner Ansichten über die Constitution der Diazobenzolsäure habe ich eine erneute Untersuchung der schon von Davy entdeckten, und seitdem von Pelouze und Divers, neuerdings von Raschig bearbeiteten »stickoxydschwefligen Säure« begonnen. Diese rein anorganische Verbindung scheint zu den erst erwähnten Substanzen so wenig in Beziehung zu stehen, dass ich die Gesichtspunkte, welche mich zu dieser Arbeit leiteten, wenigstens vorher kurz andeuten möchte.