

bemühte, auch diese Reductionen möglichst unter denselben Bedingungen (Temperatur, Concentration der Säure) auszuführen.

Zum Beweise, dass die Menge der so entstehenden chlorirten Amidoverbindungen eine sehr beträchtliche sein kann, erwähne ich, dass 70 g Nitrobenzol 29 g Anilin und 17.5 g reines, bei 70° schmelzendes *p*-Chloranilin lieferten. Einen wesentlichen Einfluss auf die geringere oder reichlichere Bildung der Chlorsubstitute übt die Temperatur aus.

---

### 329. R. Hirsch: Ueber Chlorstickstoffabkömmlinge der aromatischen Gruppe.

(Eingegangen am 31. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> stellte ich Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorkalklösung auf Amidophenolsulfosäure in Aussicht. Die Arbeit des Hrn. Raschig<sup>2)</sup> gibt mir Veranlassung, dieselben jetzt zu veröffentlichen.

Wird Amidophenolsulfosäure, dargestellt durch Einwirkung von saurem schwefligsaurem Natron auf Chinonchlorimid, in Wasser verteilt allmählich mit Chlorkalklösung versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit, während ein Theil der Säure in Lösung geht, schmutzig violett. Sobald soviel Chlorkalklösung zugesetzt ist, dass sämmtliche Säure sich gelöst hat, findet ein Farbenumschlag in ein sehr mattes Hellgelb statt. Es gelang mir in keiner Weise, aus der so erhaltenen Lösung einen Körper in Substanz darzustellen, oder auch nur durch Farbenreactionen nachzuweisen. Auch führte ein Versuch, durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder Zinkstaub das leicht erkennbare Ausgangsproduct wieder zu gewinnen, zu keinem Erfolg.

Ganz anders verläuft die Einwirkung bei Gegenwart freier Säure. — Man wendet auf 1 Theil Amidophenolsulfosäure 2 Theile Salzsäure und 40 Theile Wasser an. Die Entstehung eines violetteten Zwischenproduktes wird nicht beobachtet; sobald sich sämmtliche Amidophenolsulfosäure aufgelöst hat, werden sehr geringe Mengen einer festen Ausscheidung durch Filtriren entfernt, Spuren gebildeten Chinons durch Ausschütteln mit Aether beseitigt, und man erhält eine klare, goldgelbe Lösung von Chinonchlorimidsulfosäure. Auch hier ist es mir nicht gelungen, diese Substanz zu isoliren; dieselbe ist aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1515.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 584.

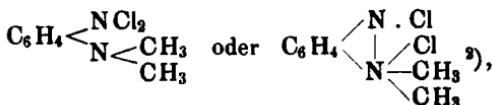
der wässrigen Lösung durch Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. nicht zu gewinnen und wird durch Behandlung mit Alkalien, selbst in der Form von essigsauren Salzen, sofort zerstört. Dagegen sprechen die Reactionen der Lösung unzweifelhaft für meine Auffassung. Schwefelwasserstoff entfärbt die Lösung unter Abscheidung eines Gemenges von Schwefel und Amidophenolsulfosäure, aus welchem die letztere durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure leicht rein gewonnen werden kann. Wird die Lösung der Chinonchlorimidsulfosäure mit einigen Tropfen Phenol versetzt und dann alkalisch gemacht, so erhält man sofort eine tief indigblaue Flüssigkeit, von der einige Tropfen genügen, um einen Liter Wasser blau zu färben. In ähnlicher Weise reagiren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol, Resorcin und andere Phenole, Dimethylanilin u. s. w. Der mit Phenol erhaltene Farbstoff ist als die Sulfosäure des Liebermann'schen Phenolfarbstoffes anzusehen. Eine Verbindung desselben mit der thierischen oder Pflanzenfaser gelingt nicht.

Da die Einwirkung von Chlorkalklösung auf Amidophenolsulfosäure ohne Abspaltung der Sulfogruppe erfolgt, so ist der Schluss berechtigt, dass letztere nicht mit dem Stickstoffatom sondern mit dem Kern des Amidophenols verbunden ist. Hr. Raschig glaubt, aus ihrer Bildungsweise der Amidophenolsulfosäure die Constitution



beilegen zu müssen; er hat gewiss übersehen, dass die Amidophenolsulfosäure von Post auch durch Reduction von Nitrophenolsulfosäure erhalten wurde.

Die Bildung von Chlorstickstoffderivaten durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf aromatische Amine scheint mir etwas sehr allgemeines zu sein. So habe ich das (inzwischen von Georg Bender<sup>1)</sup>) genau beschriebene) Acetanilidchlorid, ferner das *p*-Amidodimethyl-anilinchlorid



das Chlorid der Sulfanilsäure, der Naphtionsäure, der *m*-Amido-benzoësäure dargestellt und durch Farbenreactionen nachgewiesen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2272.

<sup>2)</sup> Dieser Formel entspricht Nitrosodimethylanilia:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ; ich hoffe, dass es mir gelingen wird, Gründe für diese Formel beizubringen.

Sobald mir die Isolirung eines dieser Körper gelungen ist, werde ich weitere Mittheilungen darüber folgen lassen.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass meine Untersuchungen die ersten gewesen sind, welche die Constitution der Chinonchlorimide feststellten. Hr. Kollrepp<sup>1)</sup> vindicirt dieses Verdienst den HHrn. Schmitt und Andreesen und geht sogar so weit, meine Untersuchungen darüber, welche etwa ein Jahr vor den Untersuchungen genannter Herren erschienen, als Arbeiten der HHrn. Schmitt und Andreesen zu citiren, ohne meinen Namen zu nennen. Ich habe mir erlaubt, Hrn. Kollrepp auf das ungewöhnliche seiner Auffassung aufmerksam zu machen, aber er hat es nicht für seine Pflicht gehalten, meiner Bitte, seinen Irrthum selbst zu verbessern, zu entsprechen.

Kirkheaton color works, Huddersfield.

Nachschrift. Aus dem mir eben zugehenden Heft 7 dieser Berichte sehe ich, dass die HH. O. Fischer und E. Hepp zu derselben Ansicht über Constitution des Nitrosodimethylanilins kommen, wie ich. Ich bemerke, dass die vorstehende Arbeit bereits vor 6 Wochen der Redaction eingesandt, der Abdruck derselben indess durch Correspondenz mit der Publicationscommission verzögert worden ist.

Huddersfield, den 15. Mai 1887.

### 380. Heinrich Kiliani: Bemerkung.

(Eingegangen am 14. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Herr Professor Tollens hatte die Güte, mich darauf aufmerksam zu machen, dass Scheibler selbst schon seine früheren Angaben betreffs der Einwirkung von Natriumamalgam auf Arabinose<sup>2)</sup> berichtigt und Arabit dargestellt habe, sowie, dass durch eine Anmerkung in Will's Abhandlung über Naringin<sup>3)</sup> hiervon Mittheilung gemacht wurde. Soweit die kurze Notiz Will's, welche ich leider übersehen habe, eine Beurtheilung der Eigenschaften des Arabits gestattet, scheint Scheibler's Product allerdings mit dem meinigen<sup>4)</sup> identisch zu sein.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 234, 15.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1732.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1321.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 1233.