

Zur Darstellung des 2.3.5-Trimethylpyrrols bin ich folgendermaassen vorgegangen. Das Verseifungsproduct wurde mit ca. 3 Vol. Wasser verdünnt, wobei sich eine ölige Schicht bildete und sich ein krystallinischer Niederschlag abschied. Die ölige Schicht wurde abgetrennt und die wässrige Flüssigkeit, nach dem Abfiltriren des Niederschlages, mit Aether extrahirt. Der Aetherauszug wurde mit dem abgeschiedenen Oele vereinigt und das Ganze nach dem Trocknen bei vermindertem Druck fractionirt. Endlich habe ich das Trimethylpyrrol unter gewöhnlichem Drucke in einem langsamen Wasserstoffstrome überdestillirt, wobei es als fast farbloses Oel vom Sdp. 180° bei 768 mm (12°) überging. Unter 14–15 mm Druck siedet der Körper bei 75 – 76° .

0.1528 g Sbst.: 0.4302 g CO_2 , 0.1423 g H_2O . — 0.1615 g Sbst.: 17.2 ccm N (11° , 771 mm [13°]).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. C 76.96, H 10.21, N 12.85.

Gef. » 76.78, » 10.35, » 12.81.

Die Ausbeute ist nicht sehr befriedigend, weil bei der Verseifung eine beträchtliche Verharzung eintritt.

Das von mir erhaltene 2.3.5-Trimethylpyrrol ist das erste C-Trimethylpyrrol, das genau bekannt wird. Früher haben die HH. G. Ciamician und M. Dennstedt¹⁾ aus dem Dippelöl ein Gemisch von Homologen des Pyrrols isolirt, die der Formel des Trimethylpyrrols entsprachen; es war ihnen aber unmöglich, das erhaltene Gemisch weiter zu trennen. Dann hat L. Knorr²⁾ beim Erhitzen der Dimethylpyrrolcarbonessigsäure ein rothes Oel erhalten, das in seinen Eigenschaften den Pyrrolhomologen sehr ähnlich ist und wahrscheinlich das 2.3.5-Trimethylpyrrol darstellt; er hat aber das Oel nicht gereinigt und analysirt.

Bologna, Februar 1905.

196. O. Hinsberg: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Anilin und salzsaures Anilin.

(Eingeg. am 1. März 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer in diesen Berichten³⁾ erschienenen Abhandlung beschreibt K. A. Hofmann ein durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Anilin und Anilinchlorhydrat erhaltenes Thioanilin vom Schmp. 85.5° . Dasselbe wird von seinem Entdecker als Diparaverbindung betrachtet; eine Auffassung, die aus theoretischen Gründen viel Wahrscheinlichkeit

¹⁾ Diese Berichte 14, 1338 [1881]. ²⁾ Diese Berichte 19, 49 [1886].

³⁾ Diese Berichte 27, 2807 [1894].

für sich hat. Da das Merz'sche Thioanilin vom Schmp. 108° die beiden Aminogruppen ebenfalls in *p*-Stellung enthält, wäre demnach die Möglichkeit einer eigenthümlichen Art von Isomerie vorhanden.

Da mich diese Verhältnisse interessiren, habe ich die Versuche Hofmann's behufs Gewinnung des niedrigschmelzenden Thioanilins wiederholt. Die erhaltenen Resultate, welche von denen Hofmann's abweichen, sind im Folgenden wiedergegeben.

Verarbeitung der Schmelze.

Bei der Herstellung und Verarbeitung der Schmelze folgte ich zunächst fast genau den Vorschriften Hofmann's. 100 g Anilin wurden mit 50 g Chlorhydrat und 45 g Schwefel bei $170-180^{\circ}$ zusammen geschmolzen. Es empfiehlt sich, nicht länger als $4\frac{1}{2}$ Stunden zu erhitzen, statt wie Hofmann vorschreibt, 6—7 Stunden lang; das schliessliche Resultat wird durch diese Abkürzung kaum beeinflusst¹⁾. Bei der nun folgenden Behandlung der schwach alkalisch gemachten Reaktionsmasse mit Wasserdampf geht nach dem Abtreiben des Anilins eine zweite Substanz langsam über. Dieselbe erwies sich bei näherer Prüfung als wesentlich aus Diphenylamin²⁾ bestehend. Die Bildung dieses Körpers aus Anilin und salzsaurem Anilin beginnt demnach bereits bei $170-180^{\circ}$; allerdings nur in geringerem Maasse, denn die Menge des mit den Wasserdämpfen übergehenden Diphenylamins beträgt schätzungsweise nur 1—2 g. Es ist übrigens nicht nothwendig, dasselbe völlig überzutreiben, was recht zeitraubend ist, da es im Laufe der ferneren Operationen ohnehin entfernt wird. Der Kolbeninhalt wird weiter mit 28 g Salzsäure in etwa 500 ccm Wasser eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der grösste Theil in Lösung geht. Diese Lösung wird decantirt und mit der 14 g Salzsäure entsprechenden Menge Natronlauge partiell gefällt. Das Filtrat von dieser Fällung, die wesentlich Harze enthält, liefert nach dem Uebersättigen mit Natronlauge einen halbfesten Niederschlag, der das Ausgangsmaterial für die Herstellung der krystallisirten Verbindungen, welche in der Schmelze enthalten sind, bildet (Fällung I).

Die hierzu benutzten und im Folgenden beschriebenen Methoden weichen, während bisher wesentlich den Angaben Hofmann's gefolgt wurde, von denen dieses Forschers ab.

Die Fällung I wird in möglichst wenig verdünnter Salzsäure aufgelöst und dann mit dem 4—5-fachen Volumen concentrirter Säure

¹⁾ Hr. Prof. Hofmann machte mich brieflich auf die Vortheile des kürzeren Erhitzens aufmerksam.

²⁾ Besonders rein erhält man das Amin, wenn man die Schmelze, ohne sie vorher alkalisch zu machen, mit Wasserdampf destillirt.

versetzt, wobei ein starker Niederschlag entsteht, dem man nach etwa $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen absaugt. Man löst ihn noch feucht in wenig Wasser, fällt nochmals mit concentrirter Salzsäure, filtrirt ab und wiederholt die Procedur des AuflöSENS und Fällens ein drittes Mal. Das so gewonnene, aus farblosen Kryställchen bestehende Chlorhydrat enthält im wesentlichen Dithioanilin und wird auf dieses verarbeitet.

Will man die in der Schmelze enthaltenen Thioaniline gewinnen, so ist es zweckmässig, das eben erwähnte Dithioanilin zunächst zu zerstören. Man erreicht dies, wenn man die Fällung I, in überschüssiger verdünnter Salzsäure aufgelöst, etwa 10 Minuten lang mit Zinkstaub zum Sieden erhitzt. Hierbei wird alles Disulfid in Mercaptan übergeführt. Uebersättigt man nun mit 10-proc. Natronlauge bis zur Auflösung des Zinkhydroxyds, so entsteht eine Fällung, welche aus Thioanilinen, schwach basischen Körpern und nicht näher untersuchten Zinksalzen besteht. Die durch Filtration hiervon abgetrennte Lösung enthält neben Zinkverbindungen wesentlich Amidophenylmercaptan. Lässt man sie einige Wochen lang unter zeitweiligem Umschütteln stehen, so wird das Amidomercaptan durch den Sauerstoff der Luft in Disulfid zurückverwandelt. Dasselbe fällt in übrigens nicht sehr reiner Form aus und kann event. auf reine Verbindung verarbeitet werden.

Der Filtrerrückstand wird nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser noch feucht mehrmals mit heissem Alkohol extrahirt; hierbei bleiben sämtliche Zinkverbindungen zurück. Das nach dem Verdunsten des Alkohols verbleibende Basengemenge wird zur Entfernung der schwach basischen Bestandtheile in der eben hinreichenden Menge von verdünnter Salzsäure gelöst. Man fügt zu dieser Lösung 3-proc. Natronlauge, bis eine starke Trübung entsteht, lässt absitzen und versetzt eine Probe der über der Fällung befindlichen Lösung mit Wasser. Trübt sich dieselbe, so wird die Hauptmenge von neuem mit wenig Natronlauge versetzt. Man lässt den hierbei entstehenden milchigen Niederschlag wieder absitzen, prüft die Lösung von neuem mit Wasser und wiederholt die ganze Procedur so oft, bis die salzsaure Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt. Dieselbe giebt nun, nach dem Abfiltriren von den ausgefallten harzigen Basen, mit überschüssiger Natronlauge einen milchigen, nach längerem Stehen zu einem Kuchen nadeliger Kryställchen erstarrenden Niederschlag, welcher wesentlich die beiden Thioaniline der Schmelze enthält. Die weitere Reinigung und Trennung erfolgt über das Sulfat, Oxalat und Chlorhydrat.

Zur Ueberführung in Sulfat löst man die trocknen Basen in Chloroform und fügt zu dieser Lösung vorsichtig alkoholische Schwefelsäure (1 ccm conc.

Schwefelsäure + 3 ccm Alkohol), so lange noch eine Fällung erfolgt. Nach dem Filtriren wäscht man den ausgefällten, in Alkohol-Chloroform fast unlöslichen Sulfatniederschlag mit dieser Mischung aus, trocknet ihn und löst dann in soviel heissem Wasser, dass beim Erkalten keine Krystallisation erfolgt. Hierbei bleibt das sehr schwer lösliche Sulfat einer bisher nicht näher untersuchten Base in kleiner Menge zurück. Die Hauptmenge geht in Lösung. Nach dem Erkalten filtrirt man von eventl. ausgeschiedenen amorphen Flocken ab, übersättigt mit Alkali und trocknet das sich abscheidende, nun schon reinere Basengemenge im Exsiccator.

Die Ueberführung dieses Productes in Oxalat geschieht durch Eintragen in eine concentrirte, heisse, wässrige Lösung von Oxalsäure (gleiche Mol.-Gew. Base und Säure). Nach dem Erkalten erhält man einen Krystallbrei, welcher abgesaugt und in heissem Wasser (80 ccm auf 1 g angewandter Base) gelöst wird. Beim raschen Abkühlen dieser Lösung auf etwa 30° scheiden sich zuweilen kleine Quantitäten einer amorphen Verunreinigung ab. Es wird rasch von dieser abfiltrirt: das Filtrat liefert dann beim vollständigen Abkühlen und längeren Stehen eine Krystallisation, welche wesentlich aus dem Oxalat des Merz'schen Thioanilins, gemengt mit etwas Oxalat des zweiten Thioanilins, besteht. Durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Wasser (zweckmässig werden die Producte mehrerer Darstellungen vereinigt) lässt es sich leicht rein erhalten. Das Filtrat dieses schwerlöslichen Oxalats, mit Natronlange übersättigt, lässt das zweite Thioanilin als bald erstarrendes Oel fallen. Die weitere Reinigung dieses Körpers geschieht durch Umwandlung in das Chlorhydrat. Man löst ihn hierzu in der eben hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure und fügt 5—6 Mol. concentrirter Säure hinzu. Das nach Verlauf von 1—2 Tagen nahezu vollständig abgeschiedene salzsaure Salz wird abgesaugt und noch feucht in Wasser aufgelöst. Lässt man die Lösung langsam über Natronkalk und Schwefelsäure krystallisiren, so scheidet sich das reine salzsaure Thioanilin allmählig ab. Die Mutterlauge enthält noch etwas Chlorhydrat der Merz'schen Base.

Dithioanilin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$.

Die aus dem Chlorhydrat in üblicher Weise in Freiheit gesetzte Base wird durch öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in Prismen oder feinen Nadeln; aus Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, erhält man haarfeine Nadelchen. In Alkohol, Benzol und Aether ist das Disulfid leicht löslich. Es ist sowohl in festem Zustand, wie in Lösung gelb gefärbt; sogar die heisse wässrige Lösung zeigt trotz ihres geringen Gehalts einen Stich in's Gelbliche. Der Schmelzpunkt liegt bei 76—77°.

Zinkstaub und Salzsäure verwandeln die Verbindung, wie schon erwähnt wurde, in ein Amidomercaptan, welches sowohl basische wie saure Eigenschaften zeigt, dasselbe ist noch nicht näher untersucht worden.

Stellt man das Dithioanilin nach der Chlorhydratmethode dar, so erhält man aus 100 g Anilin nur einige Gramm reiner Base. Der Gehalt der Schmelze an Dithiobase ist aber bedeutend grösser, wie sich ergibt, wenn man in der oben angegebenen Weise die Fällung I mit Zink und Salzsäure behandelt und das entstandene Amidomercaptan in alkalischer Lösung der Luft aussetzt. Das Gewicht des hierbei regenerirten rohen Dithioanilins betrug bei einem Versuch 20 pCt. vom angewandten Anilin, was schätzungsweise 10—15 pCt. reiner Dithiobase entspricht.

$C_{12}H_{12}N_2S_2$. Ber. C 58.06, H 4.84.
Gef. » 58.19, » 5.05.

Chlorhydrat. Dasselbe ist wie die übrigen Salze mit den Mineralsäuren farblos. Es wird aus der wässrigen Lösung durch concentrirte Salzsäure als krystallinisches Pulver gefällt.

Acetylverbindung, $(CH_3CO.NH.C_6H_4.S)_2$. Die Acetylierung wurde nach einer von mir angegebenen Methode¹⁾ durch Schütteln der Base mit Wasser und überschüssigem Essigsäureanhydrid ausgeführt. Zur Reinigung wird der Acetylkörper aus Alkohol und Essigsäure umkrystallisirt. Man erhält sehr kleine Nadelchen, welche kaum löslich in Wasser, mässig löslich in Alkohol und ziemlich leichtlöslich in Eisessig sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 182° constant. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge und Zinkstaub geht die Verbindung in Lösung; versetzt man dann mit Salzsäure, so fällt ein wahrscheinlich aus der Verbindung $CH_3CO.NH.C_6H_4.SH$ bestehender Niederschlag aus.

$C_{16}H_{16}N_2S_2O_2$. Ber. N 8.44, S 19.28.
Gef. » 8.72, » 18.60.

Merz'sches Thioanilin.

Die mit Hülfe des Oxalats aus der Hofmann'schen Schmelze isolirte Base zeigt vollkommene Ubereinstimmung mit der durch Erhitzen von Anilin mit Schwefel und Bleioxyd hergestellten Verbindung²⁾. Ich fand den Schmelzpunkt bei 108°, den der Acetylverbindung bei 216° (Merz und Weith 213.5—215°). Zu erwähnen ist noch, dass das Oxalat der Base zwar in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem jedoch, entgegen den Angaben von Merz und Weith³⁾, ziemlich leicht löslich ist.

Thioanilin vom Schmp. 58°.

Versetzt man eine Auflösung des reinen Chlorhydrats der Base mit überschüssiger verdünnter Natronlauge, so entsteht eine ölige Fällung, die nach kurzer Zeit zu einem aus feinen Nadelchen be-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2962 [1900].

²⁾ Diese Berichte 4, 384 [1871].

³⁾ Beilstein, 3. Aufl. II, 804.

stehenden Kuchen erstarrt. Die Base ist in diesem Zustande bereits analysenrein und zeigt den Schmp. 58° , der sich beim Umkrystallisiren nicht ändert. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, aus Wasser in feinen Nadelchen. In Alkohol, Aether und Benzol ist sie leicht, in Petroläther sehr schwer löslich. Die Löslichkeit in Wasser ist ungefähr gleich der des isomeren Thioanilins. Bleisuperoxyd erzeugt in alkoholisch-salzsaurer Lösung eine violette Färbung, die sich kaum von derjenigen unterscheidet, welche die Merz'sche Base bei der gleichen Behandlung giebt.

Bezüglich der Ausbeute ist zu bemerken, dass ich bei einem Versuche aus 100 g Anilin 9 g eines noch nicht völlig reinen Gemisches der beiden Thioaniline erhielt. Die schliessliche Ausbeute an reinen Basen ist jedoch, in Folge des complicirten Reinigungsverfahrens, bedeutend geringer und beträgt im besten Falle nur einige Procent vom angewandten Anilin. Merkwürdig und noch nicht aufgeklärt ist der Umstand, dass das Merz'sche Thioanilin bei einzelnen Operationen in reichlicher Menge (etwa die Hälfte der Gesamtausbeute) entsteht, während bei anderen, ganz gleich verlaufenen Schmelzen nur kleine Quantitäten davon erhalten werden. Anscheinend wirkt die Anwesenheit von wenig Wasser in der Schmelze begünstigend auf seine Bildung; doch sind noch weitere Versuche nöthig, um dies klarzustellen.

$C_{12}H_{12}N_2S$. Ber. C 66.66. H 5.55, N 12.96.

Gef. » 66.32, » 5.54, » 12.90.

Chlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_2S \cdot 2HCl$. Das Salz krystallisirt aus wässrigen oder schwach salzsauren Lösungen in dicken verwachsenen Prismen oder in kurzen, concentrisch angeordneten Nadeln. Die Krystalle sind meist durch Spuren von Farbstoff schwach blau oder grau gefärbt. In concentrirter Salzsäure ist das Salz schwer löslich. Zur Analyse wurde im Exsiccator über Natronkalk getrocknet.

$C_{12}H_{14}N_2SCl_2$. Ber. Cl 24.5. Gef. Cl 24.49.

Basisches Sulfat, $(C_{12}H_{12}N_2S)_2H_2SO_4$.

Dasselbe wurde gelegentlich erhalten, als man eine Auflösung der noch nicht ganz reinen Base in Chloroform fractionirt mit alkoholischer Schwefelsäure ausfällte. Die erste Sulfatfällung wurde in heissem Wasser aufgelöst. Sie schied beim Erkalten zunächst nur einige amorphe Flocken ab. Die davon abfiltrirte Lösung gab dann beim Einengen auf dem Wasserbade schon in der Wärme eine reichliche Krystallisation des obigen Sulfats. Die daraus abgeschiedene Base schmolz bei 58° .

Das basische Sulfat ist, im Gegensatz zu dem normalen, auch in heissem Wasser schwer löslich. Zur Analyse wurde über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet.

$C_{24}H_{26}N_4S_3O_4$. Ber. SO_4 18.12. Gef. SO_4 18.88, 18.09.

Oxalat, $C_{12}H_{12}N_2S.C_2H_2O_4$. Das in Wasser ziemlich leicht lösliche Salz krystallisirt aus concentrirten Lösungen in warzenförmigen, aus Nadelchen bestehenden Gebilden.

Acetylverbindung. $CH_3CO.NH.C_6H_4.S.C_6H_4.NH.COCH_3$.

Die in der üblichen Weise dargestellte Verbindung lässt sich aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure umkrystallisiren. Aus letzterem Lösungsmittel wurden dünne Nadeln vom Schmp. 208° erhalten.

Die Acetylverbindung zeigt in Schmelzpunkt und äusseren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Acetylderivat der Merz'schen Base. Sie unterscheidet sich von diesem aber scharf durch das Verhalten gegen heisse Schwefelsäure. Erhitzt man nämlich die letztgenannte Acetylverbindung mit Schwefelsäure (2 ccm concentrirter Säure + 2 ccm Wasser auf 0.4 g Substanz) einige Minuten lang zum Sieden, giesst die Lösung dann in Wasser und übersättigt mit Natronlauge, so fällt Thioanilin (Merz) bis zu 80 pCt. der Theorie aus. Bei der gleichen Behandlung liefert die isomere Verbindung eine alkalische Flüssigkeit, welche nur wenige braune Flocken suspendirt enthält. Der grösste Theil der Verbindung ist offenbar durch Sulfurirung in alkalilösliche Producte übergeführt worden.

$C_{16}H_{16}N_2SO_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.36.

Constitution der neuen Verbindungen.

Die beiden Thioaniline bilden sich, wie schon erwähnt wurde, bei anscheinend gleich abgelaufenen Schmelzen in wechselnden Mengen. Es liess dies die Vermuthung aufkommen, dass wenigstens eine der beiden Verbindungen labiler Natur sei und leicht in die andere übergehe. Das ist aber nicht der Fall. Das Thioanilin von Merz ist, wie bereits seine Entdecker nachgewiesen haben, ein äusserst beständiger Körper der von concentrirter Salzsäure und alkoholischer Kalilauge bei 200° noch nicht verändert wird. Aber auch das Thioanilin vom Schmp. 58° ist vollkommen stabil. Es konnte weder durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, concentrirter Salzsäure oder Anilin, noch durch Behandeln mit Jod in Benzollösung umgelagert werden.

Es bleibt daher nur übrig, für die beiden Thioaniline Ortsisomerie anzunehmen. In der Merz'schen Base stehen die beiden Aminogruppen, wie Nietzki und Bothof¹⁾ nachgewiesen haben, sicher in *p*-Stellung zum Schwefel. Da die Diorthoverbindung andere Eigenschaften hat wie das Thioanilin vom Schmp. 58° , so kann dieses nur die *o*, *p*-Verbindung sein²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3261 [1894].

²⁾ Dieselbe Ueberlegung ist bereits von Nietzki und Bothof für das Thioanilin von Hofmann angestellt worden. (Diese Berichte 29, 2775 [1896]). Die Bildung einer solchen *o*, *p*-Verbindung ist übrigens ein bisher selten beobachteter und daher ungewöhnlicher Vorgang.

Aus analogen Gründen bleibt auch für das Dithioanilin vom Schmp. 76—77° nur die Stelle der *o,p*-Verbindung im System offen. Hier ist übrigens die Möglichkeit, dass ein Gemisch zweier Isomerer vorliegt, nicht ganz ausgeschlossen.

Die Versuche K. A. Hofmann's.

Nach dem vorstehend Mitgetheilten entstehen in der Schmelze von Anilin, Anilinchlorhydrat und Schwefel mindestens vier krystallisirte Körper, nämlich Diphenylamin, Dithioanilin vom Schmp. 76—77°, Merz'sches Thioanilin und ein Thioanilin vom Schmp. 58° (Acetylverbindung 208°). Von diesen Körpern hat Hofmann in seiner mehrfach erwähnten Untersuchung keinen isolirt, dagegen beschreibt er als Hauptreactionsproduct ein Thioanilin vom Schmp. 85.5°, dessen Acetylverbindung bei 185° schmilzt (neben einer nicht weiter untersuchten Verbindung $C_{18}H_{14}N_2S_2$ und etwas Thiodiphenylamin). Eine solche Verbindung ist nun sicher nicht in der Anilin-Schwefel-Schmelze vorhanden; Hofmann muss demnach ein Gemenge in Händen gehabt haben¹⁾.

Der Fehler ist offenbar durch Anwendung einer unvollkommenen Isolirungsmethode — Krystallisation der rohen Chlorhydrate mit Salzsäure und Alkohol — entstanden. Da auch bei den übrigen Untersuchungen Hofmann's über die Einwirkung von Schwefel auf Anilin²⁾ — meine vorstehende Abhandlung beschäftigt sich nur mit einem Theil derselben — dieselbe oder ähnliche unvollkommene Methoden angewendet werden, dürfte eine Revision der gesammten Hofmann'schen Arbeiten über diesen Gegenstand dringend angezeigt sein; zumal einige seiner Beobachtungen, so die Umwandlung von *o,o*-Dithioanilin in das Merz'sche Thioanilin beim Erhitzen mit Anilin und Bleioxyd, auch aus anderen Gründen zum Zweifel herausfordern.

Freiburg i. B.

¹⁾ Beim Umkrystallisiren des aus Fällung I hergestellten Chlorhydratgemisches erhielt ich stets Krystallisationen, welche neben anderen Verbindungen viel Dithioanilin enthielten. Auch Hofmann wird ein solches Gemisch in Händen gehabt haben, worauf auch der Schmelzpunkt seiner Acetylverbindung hinweist (185°, nach Nietzki 180°). Acetyldithioanilin schmilzt bei 182°.

²⁾ Diese Berichte 27. 2807, 3320 [1894].