

bei der Darstellung von *m*-Nitronitrosobenzol erhält, hängt von der Anwesenheit von Spuren von *m*-Dinitrosobenzol ab. Wird der erste Körper durch Dampfdestillation gereinigt, so ist er farblos und schmilzt bei 90<sup>0</sup>).

University Place, Nebraska, U. S. A., den 15. April 1905.

328. O. Hinsberg: Hrn. K. A. Hofmann zur Erwiderung<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 29. April 1905.)

Am Schlusse meiner kürzlich in diesen Berichten erschienenen Abhandlung<sup>3)</sup> »Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Anilin und salzsaures Anilin« schrieb ich den Satz nieder: »Nach dem vorstehend Mitgetheilten entstehen in der Schmelze von Anilin, Anilinchlorhydrat und Schwefel mindestens vier krystallisirte Körper, nämlich« etc. Da in der ganzen Abhandlung nur von einer bei 170—180<sup>0</sup> ausgeführten Anilin-Anilinchlorhydrat-Schwefel-Schmelze die Rede ist, war ich der Ansicht, der Leser werde den eben angeführten Satz ohne weiteres auf diesen bei 170—180<sup>0</sup> ausgeführten Versuch beziehen.

Diese Voraussetzung hat sich nicht bewährt, denn in einer im vorletzten Heft dieser Berichte erschienenen Veröffentlichung hält sich K. A. Hofmann an den strikten Wortlaut des beregten Satzes.

Ich sehe mich daher veranlasst, denselben wie folgt zu präcisiren:

Nach dem vorstehend Mitgetheilten entstehen in der Schmelze von Anilin, Anilinchlorhydrat und Schwefel bei 170—180<sup>0</sup><sup>4)</sup> mindestens vier krystallisirte Körper, nämlich Diphenylamin, Dithioanilin vom Schmp. 76—77<sup>0</sup>, Merz'sches Thioanilin und ein Thioanilin vom Schmp. 58<sup>0</sup>. Von diesen Körpern hat Hofmann bei seinem unter denselben Bedingungen angestellten Versuche<sup>5)</sup> keinen isolirt etc.

Gegen diese Fassung dürfte Hofmann nichts mehr einzuwenden haben. Recht erstaunt bin ich darüber, dass K. A. Hofmann ein von ihm vor 11 Jahren durch Kochen von Anilin und Schwefel mit wässriger Salzsäure erhaltenes Dithioanilin<sup>6)</sup> als identisch mit dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3806 [1903].

<sup>2)</sup> K. A. Hofmann: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Anilin und salzsaures Anilin. Diese Berichte 38, 1432 [1905].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 1130 [1905].

<sup>4)</sup> Bei genauer Einhaltung der mittleren Temperatur von 175<sup>0</sup> wird das Resultat nicht geändert.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 2810 [1894].

<sup>6)</sup> loc. cit. 2812.

kürzlich von mir beschriebenen Dithioanilin erklärt und sogar einen Prioritätsanspruch hierauf begründet.

Die von mir hergestellte Verbindung ist in festem Zustande gelb gefärbt, sie schmilzt bei  $76-77^{\circ}$ , ihre Acetylverbindung bei  $182^{\circ}$ .

Hofmann's Dithioanilin krystallisirt in langen, farblosen Nadeln vom Schmp.  $80^{\circ}$ . Die Acetylverbindung schmilzt bei  $205^{\circ}$ , ein durch Reduction und nachfolgende Acetylierung erhaltenes Acetamidophenylmercaptan von der Formel  $C_8H_9NOS$  bei  $182^{(1)}$ .

Nimmt man an, dass die Angaben auf beiden Seiten correct sind, so kann von einer Identität der zwei Verbindungen keine Rede sein.

Anders ist es, wenn man die Unrichtigkeit der Beobachtungen auf einer oder auf beiden Seiten voraussetzt. Man kann dann weiter folgern, dass die beiden Substanzen möglicherweise identisch sind, der exacte Nachweis hierfür wäre alsdann durch eine neue Experimentaluntersuchung zu erbringen. Eine solche hat Hr. Hofmann aber bisher nicht geliefert.

Noch einige Worte über das Hofmann'sche Thioanilin vom Schmp.  $85.5^{\circ}$ . Hr. Hofmann behauptet, dasselbe sei ein relativ reines Product, das lediglich aus einem Gemisch der beiden Thioaniline vom Schmp.  $108^{\circ}$  und  $58^{\circ}$  bestehe. Ich will dieser Angabe, da sie sich auf eine Reihe gut stimmender Analysen stützt, nicht widersprechen, möchte aber bemerken, dass es nach meinen Erfahrungen unmöglich ist, die beiden Thioaniline der Anilin-Anilinchlorhydrat-Schwefel-Schmelze nach Hofmann's Methode durch blosse Krystallisation der Chlorhydrate zu isoliren. Ausserdem erhielt K. A. Hofmann sein Product vom Schmp.  $85.5^{\circ}$  in einer Ausbeute von 26 pCt. (Chlorhydrat 35 pCt.) vom angewandten Anilin, während ich die beiden Thioaniline nach einer der Hofmann'schen überlegenen Isolirungsmethode nur mit 9 pCt. Ausbeute erhalten konnte.

Freiburg i. B., 28. April.

<sup>1)</sup> Diese Verbindung, von der Hofmann seiner Zeit eine für die einfache Formel  $C_8H_9NOS$  sprechende Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt hat ( $M = 198$  statt  $165$ ), erklärt er neuerdings ohne weitere Begründung für die Acetylverbindung seines Disulfids. Wie er dazu kommt, ist nicht recht verständlich.