

wird. Es scheint dies darauf hinweisen, dass intermediär vielleicht die ungesättigte Säure (Formel II) auftritt. Die Anwesenheit des Betains kann auch durch die Darstellung des Chlorhydrates nachgewiesen werden. Letzteres erhält man durch Lösen des Lactons in verdünnter Salzsäure in der Wärme. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in hübschen, braungelb gefärbten Rosetten vom Schmp.  $260^{\circ}$  (unter Zersetzung) aus.

0.1316 g Subst.: 0.3253 g  $\text{CO}_2$ , 0.0645 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{Cl}$ . Ber. C 67.64, H 5.34.

Gef. » 67.41, » 5.49.

Verschmilzt man 2 Mol.-Gew. Diphenylamin mit einem Mol.-Gew. Bernsteinsäure unter den Bedingungen der Bernthsen'schen Synthese, so findet man neben der Acridylpropionsäure reichliche Mengen einer Base, die rothviolette Salze mit Mineralsäuren giebt und sich ebenso in Essigsäure löst. Die Base stellt gelbe Krystalle vom Schmp. ca.  $92^{\circ}$  vor. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Das Pikrat schmilzt bei  $113\text{--}114^{\circ}$ . Die Analysen des Pikrats und der Base schliessen die Möglichkeit, dass hier *ms*-Diacridyläthan,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ , wie man erwarten sollte, vorliegt, durchaus nicht aus; die Untersuchung wird zur Klärlegung der Constitution dieser Substanz fortgesetzt.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 384. O. Hinsberg:

#### Ueber Isomeriefälle bei *ar*-Thioverbindungen.

(Eingegangen am 28. Juni 1906.)

Wie ich vor einiger Zeit mittheilte<sup>1)</sup>, lässt sich aus der Schmelze von Anilin, Anilin-Chlorhydrat und Schwefel (Hofmann'sche Schmelze) ein Dithioanilin vom Schmp.  $76\text{--}77^{\circ}$  (Acetylverbindung  $182^{\circ}$ ) isoliren. Dasselbe zeigt in seinen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem *pp'*-Dithioanilin von Schmidt<sup>2)</sup>, konnte aber mit dieser Verbindung nicht identificirt werden, da der Schmelzpunkt der zugehörigen Acetylverbindung nach Schmidt ca.  $34^{\circ}$  höher, nämlich bei  $215\text{--}217^{\circ}$  liegt. Da auch das *oo'*-Dithioanilin andere Eigenschaften, wie die isomere Verbindung der Hofmann'schen Schmelze hat, sah ich mich veranlasst, letzterer die Constitution des *o-p*-Dithioanilins zuzuweisen.

Eine nähere Prüfung der Verbindung hat nun ergeben, dass ihr die letzterwähnte Constitution unmöglich zukommen kann, denn bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1130 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 1171 [1878].

der Reduction entsteht keine Spur des leicht nachweisbaren *o* Amidophenylmercaptans.

Eine Lösung des Widerspruchs ergab sich durch die Beobachtung, dass die Acetylverbindung vom Schmp. 182° beim längeren, mehrmonatlichen Aufbewahren glatt in ein isomeres Acetylproduct vom Schmp. 215—216°, also dem Schmelzpunkt der Schmidt'schen Acetylverbindung, übergeht. Die Acetylverbindung des Dithioanilins (Dithioacetanilid) der Hofmann'schen Schmelze existirt demnach in zwei isomeren Formen.

Hierdurch fällt der Hauptgrund weg, welcher mich veranlasste, die beiden in Rede stehenden Dithioaniline für verschieden zu halten und ich stehe nicht an, dieselben trotz geringfügiger Differenzen im Schmelzpunkt und der Färbung (Schmidt: grünliche Nadeln vom Schmp. 78—79<sup>1)</sup>, Hinsberg: gelbliche Nadeln vom Schmp. 76—77°) für identisch zu erklären. Dass Schmidt nur die höher schmelzende Acetylverbindung erhielt, erklärt sich daraus, dass die isomere Verbindung nur unter ganz bestimmten Bedingungen entsteht.

Das nicht uninteressante Auftreten isomerer Dithioacetanilide gab Veranlassung, noch einige Derivate und Homologe derselben zu untersuchen. Unterwirft man das Dithioacetanilid vom Schmp. 215° der Reduction, so geht es glatt in Acetaminophenylmercaptan über. Auch diese Verbindung existirt nun in zwei Formen, welche leicht in einander übergehen, nämlich einer farblosen und einer intensiv gelb gefärbten. Beim Methyläther des Mercaptans, sowie bei der Diacetylverbindung von der Formel  $\text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{O.CO.CH}_3$  hört indessen die Isomerie auf.

Das Dithiobenzanilid konnte bisher nur in einer Form erhalten werden; unterwirft man es aber der Reduction, so zeigt sich bei dem hierbei entstehenden Benzoylaminophenylmercaptan wieder das Auftreten von zwei Modificationen, nämlich einer farblosen und einer gelb gefärbten. Auch diese beiden Formen gehen leicht wechselweise in einander über. Schliesslich wurde noch das Benzylidendithioanilin dargestellt, aber nur in einer Form erhalten.

#### *p*-Aminophenylmercaptan, $\text{C}_6\text{H}_4\text{.NH}_2\text{.SH}$ .

Die Verbindung entsteht, wenn man Dithioanilin mit Zinkstaub und Salzsäure reducirt, lässt sich aber aus der dabei erhaltenen Lösung nur schwer isoliren. Kocht man Dithioanilin etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde

<sup>1)</sup> Leuckardt giebt einen höheren Schmelzpunkt, nämlich 81—82° an (Journ. für prakt. Chem. 41, 205). Es ist jedoch zu bemerken, dass Schmidt's Angaben grosses Zutrauen verdienen, da er seine Substanz sorgfältig durch Umkrystallisiren aus Wasser und Ligrofn reinigte.

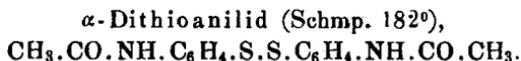
lang mit concentrirter alkoholischer Kalilauge, verdünnt dann mit etwas Wasser und verdunstet hierauf den Alkohol, so erhält man eine klare, alkalische Flüssigkeit<sup>1)</sup>. Dass dieselbe Aminophenylmercaptan enthält, geht daraus hervor, dass sie beim Stehen an der Luft reichliche Mengen von Dithioanilin abscheidet. Versetzt man die Lösung vorsichtig mit Essigsäure, so fällt ein farbloses, unangenehm riechendes Oel aus, welches anscheinend aus reinem Amidomercaptan besteht. Dasselbe wurde seiner Leichtveränderlichkeit wegen nicht näher untersucht. Es ist leicht löslich in Mineralsäure und Alkalilauge und wird in solchen Lösungen durch den Sauerstoff der Luft rasch zu Dithioanilin oxydirt.



Bezüglich der Darstellung des Dithioanilins ist meinen früheren Angaben<sup>2)</sup> folgendes hinzuzufügen:

Es hat sich herausgestellt, dass die schwach basischen Verbindungen der Hofmann'schen Schmelze zum Theil aus höher geschwefelten Anilinen, Tritioanilin u. s. w., bestehen. Kocht man die gereinigte Hofmann'sche Schmelze — Fällung I meiner eben citirten Abhandlung — nicht, wie dort angegeben ist, 10 Minuten lang mit verdünnter Salzsäure und Zinkstaub, setzt man die Behandlung vielmehr einige Stunden lang fort, so werden auch diese höher geschwefelten Aniline unter Schwefelwasserstoffentwicklung in *p*-Aminophenylmercaptan übergeführt. Die Rückverwandelung des Mercaptans in Dithioanilin geschieht gemäss meinen früheren Angaben<sup>3)</sup>. Durch diese Abänderung des Verfahrens wird die Ausbeute an Dithioanilin wesentlich erhöht, während die Menge der schwach basischen Bestandtheile, welche die Gewinnung der Thioaniline erschweren, stark vermindert wird.

Die Angabe K. A. Hofmann's, dass Dithioanilin beim Kochen von Anilin mit Salzsäure und Schwefel entsteht<sup>4)</sup>, kann ich bestätigen. Ich erhielt die Verbindung mit all ihren früher angegebenen Eigenschaften (gelbe Nadeln vom Schmp. 76—77°); nach Hofmann ist sie farblos und schmilzt bei 80°.



Ich führe die bereits in meiner ersten Abhandlung<sup>5)</sup> beschriebene Verbindung der Uebersichtlichkeit halber hier nochmals kurz an. Sie entsteht durch Schütteln des *pp'*-Dithioanilins mit Essigsäureanhydrid und Wasser oder durch kurzes Erwärmen der ersteren Verbindung

<sup>1)</sup> Auch Phenyldisulfid wird durch heisse, alkoholische Kalilauge unter Bildung von Phenylmercaptan und anderen Producten zerlegt. Die Reaction scheint demnach eine allgemeine zu sein.

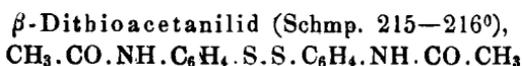
<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1131 [1905].

<sup>3)</sup> Loc. cit. S. 1132.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 2813 [1894].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 38, 1134 [1905].

mit Essigsäureanhydrid. Sie ist kaum löslich in Wasser, mässig löslich in Alkohol und Eisessig. Beim längeren Aufbewahren in geschlossenen Gefässen geht sie in das isomere



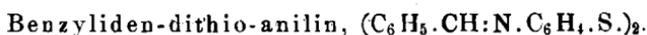
über, wie folgende Versuche beweisen:

1. Analysenreines Dithioacetanilid vom Schmp.  $182^{\circ}$  wurde, nachdem es ca. 8 Monate in einem Präparatenröhrchen gelegen hatte, auf seinen Schmelzpunkt geprüft. Es schmolz jetzt, sowohl beim langsamen wie beim raschen Erhitzen, glatt bei  $215^{\circ}$ .

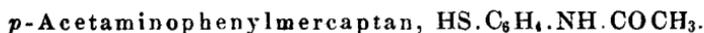
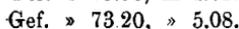
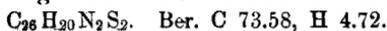
2. Ein nicht ganz reines Präparat von  $\alpha$ -Dithioacetanilid vom Schmp.  $180^{\circ}$  hatte nach 8-monatlichem Lagern seine Schmelztemperatur auf  $214^{\circ}$ , unter vorherigem Sintern, erhöht.

Bei den in den letzten Monaten angestellten Versuchen wurde  $\beta$ -Dithioacetanilid merkwürdigerweise stets als directes Product der Acetylierung des Dithioanilins erhalten. Es ist dies anscheinend auf eine Infection meines Laboratoriums mit Kryställchen der  $\beta$ -Verbindung zurückzuführen, welche während der Herstellung und Reinigung der labilen  $\alpha$ -Verbindung umlagernd auf diese wirkten.

Die Verbindung zeigt volle Uebereinstimmung mit dem Schmidtschen Dithioacetanilid. Sie krystallisirt aus Alkohol, in welchem sie etwas leichter löslich ist als die  $\alpha$ -Verbindung, in spitzen, kurzen Nadeln, aus Eisessig in feinen Nadelchen. Bei der Verseifung mit Schwefelsäure liefert sie nur das bekannte Dithioanilin vom Schmp.  $76\text{--}77^{\circ}$



Bringt man Dithioanilin mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd in alkoholischer Lösung zusammen, so entsteht alsbald ein gelber Niederschlag, welcher aus der Dibenzylidenverbindung besteht. Behufs Reinigung wird zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Die hierbei erhaltenen gelben Nadelchen zeigen den Schmp.  $136^{\circ}$ ; sie sind kaum löslich in Wasser, schwer löslich in Aether, mässig löslich in Alkohol und leicht löslich in Eisessig. Beim Erwärmen mit verdünnter Mineralsäure werden sie sofort unter Abscheidung von Benzaldehyd zerlegt. Die Verbindung scheint nur in einer Modification zu existiren.



5 g Dithioacetanilid wurden mit 120 ccm Essigsäure (1 Theil Eisessig + 2 Theile Wasser) und 2—3 ccm verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Aluminiumpulver zum Sieden erhitzt, wobei eine ziemlich

heftige Reaction eintritt. Wenn alle organische Substanz in Lösung gegangen ist, filtrirt man heiss in eine gesättigte Kochsalzlösung und krystallisirt das sich hierbei abscheidende rohe Mercaptan aus heissem Wasser um. Ausbeute ca. 4 g. Man erhält so ein hellgelbes, aus kleinen Blättchen bestehendes Product, welches aus einem Gemisch der beiden Modificationen des Mercaptans besteht.

Farblose Modification. Dieselbe entsteht, wenn man eine kalte, alkalische Lösung des eben erwähnten Products mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und das sich abscheidende weisse, krystallinische Pulver bis zum Verschwinden der Chlorreaction mit kaltem Wasser auswäscht. Das so hergestellte Präparat ist völlig rein; es bildet schneeweisse Schuppen, welche mässig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig sind. Die wässrige Lösung zeigt leichten Mercaptangeruch und wirkt auf Lackmus schwach röthend. Mit Bleiacetat giebt sie einen chocoladebraunen, mit Silbernitrat einen schön gelben Niederschlag.

Die Oxydation der wässrigen Lösung durch den Sauerstoff der Luft (längeres Stehen) ergiebt das Dithioacetanilid vom Schmp. 215—216°. Oxydirt man dagegen mit Eisenchlorid und wenig Salzsäure, so erhält man einen Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zwischen ca. 160° und 215° schmilzt — anscheinend ein Gemisch zweier Dithioacetanilide.

Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen beginnt das farblose Mercaptan bei ca. 145° zu sintern, worauf bei 154° vollständiges Schmelzen zu einer gelben Flüssigkeit erfolgte. Zur Analyse wurde die Verbindung im Exsiccator getrocknet.

$C_8H_9NOS$ . Ber. C 57.49, H 5.39.  
Gef. » 57.70, » 5.94.

Gelbe Modification. Dieselbe wird erhalten, wenn man das als Ausgangsmaterial dienende hellgelb gefärbte Product bis zur Sättigung in siedendem Wasser auflöst und dann auf ca. 70° erkalten lässt. Dabei scheidet sich die zweite Modification des Mercaptans in intensiv gelbroth gefärbten Blättchen ab, welche durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt werden. Lässt man eine alkoholische Lösung des Ausgangsproductes bei Zimmertemperatur verdunsten, so erhält man gleichfalls die gefärbte Modification in gelbrothen, flachen Prismen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 154°. Die exsiccatorrockne Substanz verliert beim Erhitzen auf 150° nichts an Gewicht.

$C_8H_9NOS$ . Ber. C 57.49, H 5.39, N 8.38.  
Gef. » 57.41, » 6.17, » 8.64.

Beziehungen der beiden Modificationen zu einander. Die beiden Modificationen lösen sich in Wasser und den organischen

Lösungsmitteln in der Wärme wie in der Kälte zu identischen, völlig farblosen Lösungen<sup>1)</sup>. Die gelbe Modification geht demnach beim Auflösen in die farblose über.

Lässt man eine methyl- oder äthyl-alkoholische Lösung bei Temperaturen zwischen 15° und dem Siedepunkt des betr. Alkohols verdunsten, so krystallisirt nur die gelbe Modification aus. Complicirter ist das Verhalten der wässrigen Lösung; eine gesättigte siedendheisse Auflösung scheidet bis ungefähr 70° nur die gelbe Modification aus, unterhalb dieser Temperatur beginnt die Abscheidung des farblosen Isomeren in kleinen Blättchen. Verdünnte wässrige Lösungen geben beim Abkühlen oder Verdunsten nur die farblose Modification.

Die Salze des Mercaptans leiten sich sämmtlich von der ungefärbten Verbindung ab, wie sich aus dem oben geschilderten Verhalten des Natriumsalzes gegen verdünnte Salzsäure, sowie aus dem Verhalten verschiedener Salze bei der Methylierung ergibt.

Wie schon erwähnt wurde, schmilzt die farblose Modification bei 154° zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelbrothen krystallinischen, aus der gefärbten Modification bestehenden, Masse erstarrt. Nimmt man das Erhitzen im Schmelzröhrchen in mässig raschem Tempo vor, so beobachtet man ungefähr 10° unterhalb des Schmelzpunktes ein Zusammensintern der Substanz, wobei der ungeschmolzene Theil farblos bleibt. Dies kann nur so erklärt werden, dass zwischen 144 und 154° bereits ein Theil der Verbindung in die gefärbte Modification übergeht, welche dann mit dem nicht umgewandelten Theil ein leicht schmelzbares Gemisch bildet. Diese Auffassung wird durch folgenden Versuch bestätigt.

Man erwärmt eine etwas grössere Menge (einige cg) des farblosen Mercaptans in einem Glasröhrchen im Xylobad (137°); nach Verlauf einer halben Stunde hat sich dann eine gelb gefärbte, stark zusammengesinterte Masse gebildet<sup>2)</sup>.

Da die farblose Modification bei 100° noch keine Spur von Gelbfärbung zeigt, liegt der Umwandlungspunkt innerhalb des Temperaturintervalls 100—137°. Die Umwandlung geht bei dieser tiefen Temperatur langsam vor sich; erst in der Nähe des Schmelzpunktes wird sie rasch.

Auch durch Belichtung im directen Sonnenlicht wird der Uebergang der farblosen in die gelbe Modification bewirkt.

<sup>1)</sup> Die wässrige Lösung ist auch bei 140° noch farblos.

<sup>2)</sup> Beim längeren Erhitzen des Mercaptans an der Luft wird stets etwas Dithioacetanilid (Schmp. 215°) gebildet. Dieser Körper dürfte im vorliegenden Falle mit zur Bildung der leicht schmelzbaren Mischung beigetragen haben.

K. A. Hofmann hat das Acetaminophenylmercaptan bereits kurz beschrieben <sup>1)</sup>; seine Angaben sind jedoch durchaus unzutreffend.

Acetaminothiophenolmethyläther,  $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

Die Verbindung wurde nach folgenden Methoden hergestellt.

1. Durch Behandeln des braunen Bleisalzes oder des gelben Silbersalzes des Mercaptans mit Jodmethyl in der Kälte bei Gegenwart von Methylalkohol.

2. Durch Erwärmen einer verdünnten alkoholischen Lösung des Mercaptans mit Natronlauge (geringer Ueberschuss) und Jodmethyl auf dem Wasserbade.

3. Durch Erhitzen des Natriumsalzes in verdünnter methylalkoholischer Lösung mit methylschwefelsaurem Kalium (geringer Ueberschuss) im geschlossenen Rohr auf  $170^\circ$ .

4. Durch Zusatz von Jodmethyl zu einer Pyridinlösung des Mercaptans.

In allen diesen Fällen wird der normale farblose Methyläther erhalten. Derselbe krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen, aus verdünntem Alkohol in dünnen Nadeln. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $128^\circ$ ; sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aether mässig löslich in Wasser.

Ein der gelben Modification des Mercaptans entsprechender gefärbter Methyläther konnte auf keine Weise erhalten werden.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NOS}$ . Ber. C 59.67, H 6.08.

Gef. » 59.90, • 6.12.

Diacetylaminophenylmercaptan,  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

Die Acetylierung des Mercaptans vollzieht sich am einfachsten, wenn man dasselbe in verdünnter Natronlauge (in geringem Ueberschuss) auflöst und sodann mit Essigsäureanhydrid unter heftigem Umrühren und Kühlung versetzt. Auch durch kurzes Kochen des Mercaptans mit Essigsäureanhydrid kann die Diacetylverbindung erhalten werden.

Das Rohproduct wird zur Reinigung mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise farblose Blättchen, deren Schmelzpunkt bei  $144^\circ$  liegt. Die Verbindung ist mässig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Beim kurzen Erwärmen mit Natronlauge wird die am Schwefel befindliche Acetylgruppe abgespalten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NSO}_2$ . Ber. N 6.70. Gef. N 6.90.

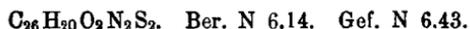
Dithiobenzanilid,  $(\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Erwärmt man ein inniges Gemisch von Dithioanilin mit 2 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid unter Umrühren auf dem Wasserbade, so

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2314 [1894].

tritt zunächst Schmelzen, dann Erstarren zu einer krümeligen Masse ein, welche neben Benzoësäure wesentlich Dithiobenzanilid enthält. Da die letztere Verbindung in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, wurde sie durch successives Auskochen der Schmelze mit verdünnter Natronlauge, Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol isolirt.

Das als Rückstand verbleibende farblose krystallinische Pulver besteht aus reinem Dithiobenzanilid. Der Schmelzpunkt liegt bei  $264^{\circ}$ . Eine isomere Form wurde bisher nicht beobachtet.



*p*-Benzaminothiophenol,  $\text{HS C}_6\text{H}_4\text{.NH.CO.C}_6\text{H}_5$ .

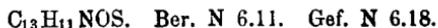
Fein zerriebenes Dithiobenzanilid (10 g) wird mit Eisessig, Aluminiumpulver und einigen Cubikcentimeter concentrirter Salzsäure bis zum Verschwinden der Dithioverbindung erwärmt. Man filtrirt hierauf heiss in eine gesättigte Kochsalzlösung und krystallisirt den dabei ausfallenden Niederschlag aus verdünntem Alkohol.

Farblose Modification. Das so erhaltene, hellgelb gefärbte Product löst sich in verdünnter Natronlauge farblos auf. Versetzt man eine solche Lösung in der Kälte mit verdünnter Salzsäure, so fällt die ungefärbte Form des Benzaminothiophenols in kleinen Blättchen aus. Die sorgfältig ausgewaschene Verbindung schmilzt bei  $180^{\circ}$  zu einer gelblichen Flüssigkeit, beginnt aber bereits bei ca.  $165^{\circ}$  zu sintern. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Die verdünnte alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen braunen, mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag. Oxydirt man eine wässrig-alkoholische Lösung mit Eisenchlorid oder Ferricyankalium und Natronlauge, so wird Dithiobenzamid vom Schmp.  $264^{\circ}$  zurückgebildet.

Gelbe Modification. Dieselbe wird durch Erhitzen der farblosen Form bis zum Schmelzen oder durch Umkrystallisiren derselben aus Alkohol dargestellt. In letzterem Falle entstehen ziemlich grosse Nadeln von schwefelgelber Farbe. Auch aus heiss gesättigten, verdünnt alkoholischen Lösungen werden beim Erkalten nur gelbe Krystalle erhalten<sup>1)</sup>.

Der Schmelzpunkt der gelben Modification liegt bei  $182^{\circ}$ . Zur Analyse wurde ein aus Alkohol krystallisirtes, bei  $100^{\circ}$  getrocknetes Präparat benutzt.



<sup>1)</sup> Die wässrige Lösung wurde, wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung in Wasser, nicht näher untersucht.

Sämmtliche Lösungen der beiden Modificationen des Benzaminothiophenols sind ungefärbt.

Aus dem Angeführten geht zur Genüge hervor, dass die Isomerieerscheinungen beim Benzoylaminothiophenol ganz analog denjenigen der Acetylreihe sind.

#### Schlussbemerkung.

Es entsteht die Frage, wie die hier geschilderten Erscheinungen beim Acetyl- und Benzoyl-Aminothiophenol zu deuten sind.

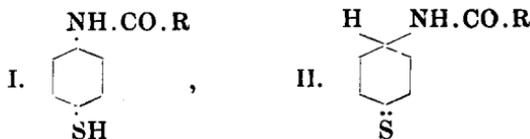
Die ausserordentlich leichte, wechselseitige Umwandelbarkeit der beiden Modificationen macht es zunächst sehr unwahrscheinlich, dass beide im Verhältniss der Polymerie zu einander stehen, denn da wäre nach den bisher vorliegenden Erfahrungen ein grösserer Grad von Stabilität zu erwarten.

Dagegen hat die Annahme einer rein physikalischen Isomerie auf den ersten Blick viel Bestechendes, da die Isomerieerscheinung beim Auflösen der isomeren Formen in beliebigen Lösungsmitteln verschwindet. Hiergegen ist aber einzuwenden, dass den farblosen Lösungen gelbe Schmelzflüsse gegenüberstehen, dass also die Isomerie, wenn auch in beschränktem Maasse, im flüssigen Zustande weiter besteht.

Ferner deuten die bei den farblosen Isomeren beobachteten Schmelzerscheinungen auf eine chemische Verschiedenheit der isomeren Formen hin. Schliesslich ist die Isomerieerscheinung sehr wahrscheinlich eng an die homologen Acyl-*p*-aminothiophenole geknüpft<sup>1)</sup> und demnach von einer bestimmten Atomgruppierung abhängig.

All dies führt dazu, die Hypothese der physikalischen Isomerie zu verwerfen und chemische Isomerie anzunehmen.

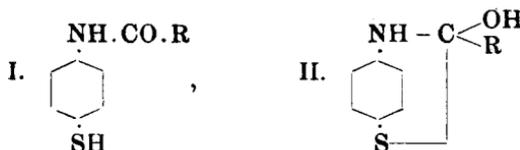
Hier liegt es nun nahe, die gelb gefärbten Modificationen eben ihrer Farbe wegen als chinoide Formen (II) der echten farblosen Mercaptane (I) zu betrachten.



Nur müssten sich solche gefärbte chinoide Formen dann, ausser bei den Acylaminophenylmercaptanen, auch bei anderen aromatischen Mercaptanen beobachten lassen, was nicht der Fall ist.

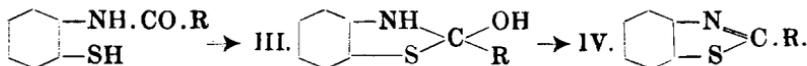
<sup>1)</sup> Das Formaminothiophenol existirt nach einigen vorläufigen Versuchen ebenfalls in zwei Formen, einer farblosen und einer hellgelben.

Mehr Beachtung verdient die durch die beiden folgenden Formeln ausgedrückte Hypothese, die meines Erachtens einwurfsfrei ist.



Ihr zufolge liegen in den farblosen Isomeren die echten Mercaptane vor (I); die gelben Formen entstehen durch eine, mit Wanderung eines Wasserstoffatoms verbundene, Ringschliessung in *p*-Stellung (II). Dass das entstehende Gebilde wenig stabil ist, wird durch das Vorhandensein der labilen Atomgruppierung  $C \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{S} \end{smallmatrix}$  erklärt. Auch die gelbe Färbung ist nicht auffallend, wenn man bedenkt, dass Oxyderivate eines complicirten stickstoff-, kohlenstoff- und schwefelhaltigen Ringes vorliegen.

Bekanntlich entstehen aus den Acylaminothiophenolen der Orthoreihe sehr leicht unter Ringschliessung und Wasserabspaltung bicyclische Verbindungen, die von A. W. Hofmann untersuchten Thiazole (II):



Zu der Bildung derartiger stabiler Gebilde kommt es in der *p*-Reihe offenbar deshalb nicht, weil die Herstellung einer doppelten Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff und damit die Wasserabspaltung aus räumlichen Gründen erschwert ist. Der Process der Ringschliessung bleibt hier in einem labilen Zwischenstadium (der Formel III entsprechend) stehen.

Ueber das Wesen der Isomerie der beiden Dithioacetanilide lässt sich bei der Isolirtheit des Falles vorläufig nichts anderes aussagen, als dass ein näherer Zusammenhang mit den beim Acetaminophenylmercaptan beobachteten Erscheinungen wohl kaum besteht.

Der Firma C. F. Böhrlinger & Söhne, welche mich durch Herstellung grösserer Mengen von Ausgangsmaterial unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Freiburg i/B.