

625. R. Nietzki und Heinrich Bothof: Ueber Amido-diphenylsulfide.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. November.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Paranitrochlorbenzol auf Schwefelnatrium ein Dinitrodiphenylsulfid entsteht, welches bei der Reduction in das bekannte Thioanilin von Merz und Weith übergeht. Durch diese Thatsache war letztere Base zweifellos als Diparaverbindung erkannt.

Wir versuchten nun weitere Isomere nach einem analogen Verfahren darzustellen, gelangten aber nur bei der Diorthoerbindung zum Ziel, während durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf Metanitrochlorbenzol stets Reduction eintrat, und das von Laubenthaler<sup>2)</sup> entdeckte Dichlorazoxybenzol entstand.

Auch bei der Orthoerbindung muss mit besonderer Vorsicht gearbeitet werden, wenn nicht Reductionsprodukte auftreten sollen. Man löst 2 Mol. Orthonitrochlorbenzol in Alkohol, tropft allmählich die wässrige Schwefelnatriumlösung hinzu und erhitzt bis zum Auftreten kleiner Krystalle an den Gefässwänden.

Man treibt darauf Alkohol und unverändertes Nitrochlorbenzol mit Wasserdämpfen über. Der Rückstand wird in einem Gemisch von Essigäther und Alkohol heiß gelöst, und bis zum Eintreten einer leichten Trübung Wasser hinzugefügt. Man erhält beim Erkalten goldglänzende Blättchen, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 122—123° schmelzen und bei höherer Temperatur theilweise unzersetzt sublimiren. Der Körper ist das vermutete Diortho-dinitrodiphenylsulfid.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8N_2O_4S$ .

Procente: C 52.17, H 2.90, N 10.14, S 11.59.

Gef.      »      » 52.01,      » 3.25,      » 11.02,      » 11.31.

Die Reduction des Dinitrokörpers gelingt am besten in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub. Das erhaltene *o*-Thioanilin wurde zu Anfang nur ölig erhalten, später gelang es, dasselbe aus heißem Wasser in farblosen Nadelchen vom Schmp. 85—86° zu krystallisiren. Es bildet ein bei 160° schmelzendes Diacetyl- und ein bei 162—163° schmelzendes Dibenzoyl-Derivat.

K. A. Hoffmann<sup>3)</sup> beschreibt ein neues isomeres Thioanilin vom Schmp. 85.5°, welches er als Paraverbindung bezeichnet.

Er stellt dasselbe durch Schmelzen eines Gemenges von Anilin, salzaurem Anilin und Schwefel dar. Der Schmelzpunkt liess nun vermuten, dass dieser Körper mit unserem Diorthoprodut identisch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3261.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 7, 1623.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2810.

sei, eine Annahme, die allerdings mit der von Hrn. Hoffmann beobachteten Ueberführung in Sulfanilsäure im Widerspruch steht.

Nach Hoffmann schmilzt aber das Acetyl-derivat bei 185°, das Benzoylderivat bei 234°.

Wir haben nun Hoffmann's Versuche wiederholt und erhielten eine Thiobase, deren Schmelzpunkt bei 80° lag, während Acetyl- und Benzoyl-Derivate bei 180 bzw. 255° schmolzen.

Im Allgemeinen waren die Körper schwierig zu reinigen, und die Schmelzpunktdifferenzen wohl von geringen Verunreinigungen bedingt. Jedenfalls war der Körper von unserem Orthothioanilin verschieden. Da dem Thioanilin von Merz und Weith, wie wir früher zeigten, die Diparastellung zukommt, so kann der von Hoffmann dargestellte Körper, wenn hier nicht ein schwer trennbares Gemenge vorliegt, nur der Orthoparakörper sein.

Basel. Organisches Laboratorium von Prof. Nietzki.

---

526. **Adolf Baeyer:** *Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.*  
[Neunzehnte vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie  
der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. December.)

#### Ueber das Pinen.

In der XIII., XV. und XVII. Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich zwei directe Oxydationsproducte des Pinens — die  $\alpha$ -Pinonsäure und die Pinoylameisensäure — beschrieben und Versuche mitgetheilt, welche den Zweck hatten, durch Abbau derselben ihre Constitution und damit die des Pinens zu bestimmen. Diese Versuche haben jetzt durch den Abbau der beiden Säuren bis zur Norpinsäure, der Terebinsäure und der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure ihren Abschluss gefunden. Man wird sich überzeugen, dass man die Constitution der zahlreichen Abkömmlinge des Pinens auf die einfachste Weise von der G. Wagner'schen Pinenformel ableiten kann, ohne auch nur ein einziges Mal zu der Annahme einer Umlagerung seine Zuflucht nehmen zu müssen.

In der folgenden theoretischen Auseinandersetzung habe ich der Uebersichtlichkeit wegen alles zusammengestellt, was von Beobachtungen anderer Forscher und von den meinigen in Betracht kommt. Daran schliesst sich ein Bericht über die neu hinzukommenden experimentellen Ergebnisse.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 22, 326, 1907.