

Durch Rektifikation in einem kleinen Colonnenapparat erhielt ich aber sofort ein von 111 — 113° siedendes Produkt: in Summa 500 g aus 18 kg Reinigungssäure, oder 2.77 pCt. Bei einer Schwefelbestimmung ergaben 0.4955 g: 0.263 g BaSO₄ entsprechend einem Gehalt von 22.3 pCt. Thiotolen.

Der gewonnene Vorlauf, wesentlich um 80° siedend, gab mit Isatin und Schwefelsäure die bekannte prächtige Blaufärbung und enthielt also jedenfalls Thiophen. Hierdurch erscheint es mir möglich, auch diesen Körper in gleicher Weise darzustellen. Sobald ich in den Besitz geeigneter Reinigungssäure gelangt sein werde, gedenke ich die Versuche wieder aufzunehmen und vornehmlich danach zu streben, sofort reine Produkte zu erhalten. Bei der Gewinnung von Rohthioxen und Rohthiotolen gewährt dies obige Verfahren schon jetzt bedeutende Vortheile gegenüber den früher von V. Meyer bekannt gegebenen.

Ferner möchte ich mir eine gleiche Behandlung von Naphtalin- und Phenolreinigungssäure vorbehalten.

Mannheim, den 8. December 1884.

613. August Bernthsen: Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe.

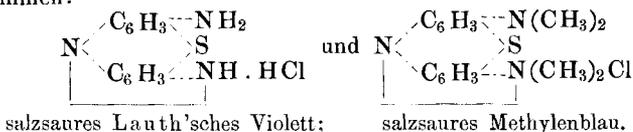
[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

[Vierte Mittheilung.]¹⁾

(Eingegangen am 11. December.)

Zur Constitution des Lauth'schen Violett und des Methylenblau.

In einer früheren Mittheilung²⁾ sind die Thatsachen besprochen worden, aus welchen man schliessen darf, dass dem Lauth'schen Violett und dem Methylenblau die nachstehenden Constitutionsformeln zukommen:



¹⁾ Seit meiner letzten Mittheilung über Lauth'sches Violett, dessen Isomeres und Methylenblau und deren Beziehungen zum Thiodiphenylamin, hat sich das gefundene thatsächliche Material so vermehrt, dass von einer ausführlichen Mittheilung desselben in diesen Berichten abgesehen werden musste, die demnächst in Liebig's Annalen erfolgen wird. Es ist daher heute in dieser und den nachfolgenden Mittheilungen über einige der wichtigsten erhaltenen Resultate berichtet.

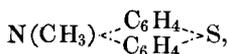
Bernthsen.

²⁾ Diese Berichte XVII, 611; vergl. auch XVI, 2896 und 1025.

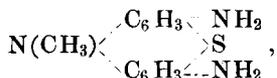
Die am Schluss der genannten Mittheilung in Aussicht gestellte Untersuchung, ob — was die Theorie möglich erscheinen lässt — das Methylenblau aus dem Lauth'schen Violett durch Methylierung dargestellt werden kann, ist noch nicht soweit abgeschlossen, dass hier über sie berichtet werden kann, weil sie bei ihrer Verfolgung auf sehr interessante Punkte geführt hat, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Hingegen kann heute von anderem Gesichtspunkte aus ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der obigen Constitutionsformeln erbracht werden.

Dass bei der Farbbildung aus den Leukobasen gerade die in obigen Formeln zum Ausdruck gebrachte Bindung der Stickstoffatome eintritt, ist von mir theils aus der Analogie der Farbbasen mit jenen der Rosanilin- u. s. w. -gruppe, theils z. B. daraus geschlossen worden, dass sie einwerthiger Natur sind. Ist diese Anschauungsweise nun die richtige, so sollte man erwarten, dass aus dem Methylthiodiphenylamin

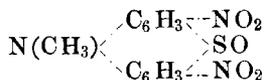


durch Einführung zweier Amidogruppen zwar ein Diamidomethylthiodiphenylamin



aber kein dem Lauth'schen Violett analoger Farbstoff entstehen könne, da hier das Wasserstoffatom der ursprünglichen Imidgruppe des Thiodiphenylamins, welches bei der Farbstoffbildung mit weg-oxydirt würde, nicht mehr vorhanden, vielmehr gegen die relativ indifferente Methylgruppe ersetzt ist. Diese Betrachtung hat sich als in der That zutreffend erwiesen.

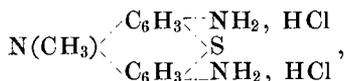
Das früher beschriebene Methylthiodiphenylamin wird durch rauchende Salpetersäure leicht in ein Dinitromethylthiodiphenylaminsulfoxyd



verwandelt, welches in kleinen Nadeln krystallisirt und bei der Analyse zur Formel $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{SO}_5$ stimmende Werthe gegeben hat. Es ist in rauchender Salpetersäure und in Eisessig leichter löslich, wie die (homologen) Dinitrodiphenylaminsulfoxyde $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{NO}_2)_2 \text{SO}$. Im Gegensatz zu letzteren ist es in verdünnten Alkalien unlöslich, offenbar deswegen, weil der gegen Metalle ersetzbare Imid-

wasserstoff der Dinitrosulfoxyde hier durch Methyl ersetzt ist. Ein isomeres Nitroprodukt scheint nicht zu entstehen.

Zinnchlorür und Salzsäure reduciren die beschriebene Nitroverbindung zu einer farblosen Amidoverbindung, deren salzsaures Salz sich durch seine fast völlige Unlöslichkeit in Salzsäure auszeichnet, während es in Wasser leicht löslich ist. Es krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in farblosen Prismen. Obgleich die Salzsäurebestimmungen keine gut stimmenden Zahlen gaben, da die Verbindung hartnäckig einen kleinen Ueberschuss an Salzsäure zurückzuhalten scheint, unterliegt es doch keinem Zweifel, dass hier salzsaures Diamidomethylthiodiphenylamin,



vorliegt. Die freie Base wird durch Ammoniak aus der wässrigen Lösung des Salzes in weissen Flocken gefällt; sie scheint unter Oxydation leicht veränderlich zu sein; wie denn auch das beschriebene Salz sich besonders wenn feucht an der Luft oxydirt und dabei dunkel färbt.

Eisenchlorid färbt die verdünnte salzsaure Lösung anfänglich blaugrün, und bei schnellem Zusatz von Chlorzink und Kochsalz kann man eine Verbindung in dunklen bronceglänzenden Nadelchen ausfällen, die sich gleich nach der Darstellung mit derselben blaugrünen Farbe wieder in reinem Wasser lösen. Indessen ist sie ungemein veränderlich und zersetzt sich schon nach wenigen Minuten, sowie sofort, wenn man die wässrige oder alkoholische Lösung zum Sieden erhitzt. Ebenso wenig lässt sie sich unverändert auf thierischer Faser fixiren, welche dadurch missfarben gefärbt wird.

Diese leichte Veränderlichkeit beweist, dass die vorliegende Verbindung dem relativ sehr beständigen Lauth'schen Violett nicht entspricht, dass also der Charakter der Farbstoffbildung resp. Oxydation ein anderer wird, wenn der Imidwasserstoff des ursprünglichen Thiodiphenylaminkerns durch Methyl ersetzt ist.

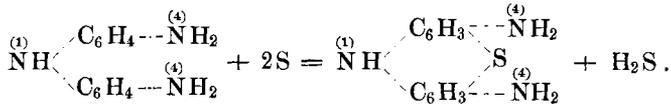
Genauere Angaben werden a. a. O. erfolgen.

Weitere Bildungsweisen des Lauth'schen Violett.

Wie man das Lauth'sche Violett aus dem geschwefelten Diphenylamin durch (Nitrirung und) Amidirung erhält, so konnte es als möglich erscheinen, auch auf dem umgekehrten Wege, durch Einführung von Schwefel in *p*-Diamidodiphenylamin, zu diesem Farbstoff zu gelangen. Dies ist thatsächlich möglich. Das aus dem Gemisch der rohen Dinitrodiphenylnitrosamine nach der Vorschrift von Witt¹⁾

¹⁾ Diese Berichte XII, 1402.

dargestellte *p*-Dinitrodiphenylamin wurde mittelst Zinkstaub und Eisessig reducirt, und die erhaltene Diamidobase in freiem Zustand mit Schwefel erhitzt. Aus der Schmelze liess sich durch Ausziehen mit Salzsäure und Oxydation mit Eisenchlorid nach geeigneter Reinigung salzsaures Lauth'sches Violett mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften gewinnen. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Ferner lässt sich Lauth'sches Violett qualitativ als gebildet nachweisen, wenn man *p*-Nitranilin mit Schwefel erhitzt und die Schmelze in geeigneter Weise weiter behandelt (s. a. diese Berichte XVII, Ref. 512).

Es entspricht offenbar diese Bildungsweise im Wesentlichen der zu allererst von Lauth aufgefundenen Reaktion zur Darstellung des Violetts durch Erhitzen von *p*-Phenylendiamin mit Schwefel.

614. A. Bernthsen: Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe.

[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

Fünfte Mittheilung.

(Eingegangen am 11. December.)

Ueber Amidothiodiphenylamin und Imidothiodiphenylimid von A. Bernthsen und N. Fraenckel.

Wie früher¹⁾ mitgetheilt, geht das Thiodiphenylamin bei der Nitrirung mit rauchender Salpetersäure in α - und β -Dinitrodiphenylaminsulfoxyd über, welche durch Reduktion und darauf folgende Oxydation das Lauth'sche Violett resp. einen isomeren Farbstoff geben.

Es musste nun interessant sein zu versuchen, ob es nicht durch Variirung der Versuchsbedingungen möglich sei, nur eine Nitrogruppe in das Thiodiphenylamin einzuführen, und ob durch Reduktion u. s. w. der entstehenden Nitroverbindung ebenfalls ein Farbstoff resultirt.

Diese Fragen sind in bejahendem Sinne entschieden worden.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 611 ff.