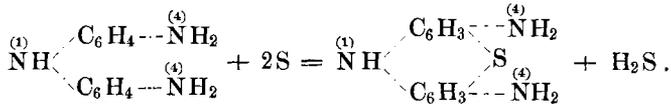


dargestellte *p*-Dinitrodiphenylamin wurde mittelst Zinkstaub und Eisessig reducirt, und die erhaltene Diamidobase in freiem Zustand mit Schwefel erhitzt. Aus der Schmelze liess sich durch Ausziehen mit Salzsäure und Oxydation mit Eisenchlorid nach geeigneter Reinigung salzsaures Lauth'sches Violett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

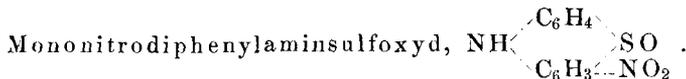
Wie früher¹⁾ mitgetheilt, geht das Thiodiphenylamin bei der Nitrirung mit rauchender Salpetersäure in α - und β -Dinitrodiphenylaminsulfoxyd über, welche durch Reduktion und darauf folgende Oxydation das Lauth'sche Violett resp. einen isomeren Farbstoff geben.

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.

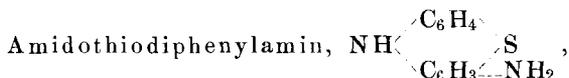
Nitriert man nämlich Thiodiphenylamin mit einer schwächeren als der früher benutzten Salpetersäure, so entsteht, wie schon kurz angedeutet ¹⁾, thatsächlich neben der Dinitro- eine Mononitroverbindung, das



Es ist uns zwar nicht gelungen, dieselbe rein darzustellen, da wir für ihre Trennung von den gleichzeitig entstehenden Dinitroverbindungen keinen geeigneten Weg gefunden haben. Aber auf ihre Bildung kann man sowohl aus den Analysen der gewonnenen Produkte (vergl. I. c., p. 613), als aus dem Verhalten der letzteren bei der Reduktion schliessen.

Behandelt man nämlich das genannte Gemisch der erhaltenen Nitroverbindungen mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zusatz metallischen Zinns, so tritt alsbald Reduktion ein und es entstehen die salzsauren Salze der leicht oxydirbaren Leukobasen. Auf Grund ungleicher Löslichkeit dieser Salze kann man nach dem Entfernen des Zinns durch Zink eine Verbindung, deren Lösung durch Eisenchlorid tief violettroth gefärbt wird, abscheiden, während das Lauth'sche Weiss (und auch dessen Isomeres, falls es bei dieser Art von Nitriren überhaupt mit entstanden ist) in Lösung bleibt.

Die erhaltene Verbindung lässt sich (nach a. a. O. zu beschreibender Reinigung) durch Alkalien in eine Base überführen, deren Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ ergibt und welche daher das gewünschte

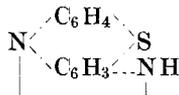


darstellt. Es ist eine in schönen, atlasglänzenden, weissen Blättchen krystallisirende Substanz, welche in Alkohol und Aether leicht, auch in heissem Wasser etwas löslich ist. Sie ist sehr leicht oxydirbar, jedoch von weit grösserer Beständigkeit als das Lauth'sche Weiss (oder Diamidothiodiphenylamin).

Ihr salzsaures Salz ist eine weisse, gewöhnlich durch schwache Oxydation etwas grau gefärbte, in Wasser leicht lösliche, in kleinen, fettglänzenden Blättchen krystallisirende, sich leicht oxydirende Verbindung, deren Analyse zur Formel $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)\text{NS}$, HCl stimmende Zahlen geben. In concentrirter Salzsäure ist es sehr schwer löslich. Aus einer mit Zinkchlorid versetzten salzsauren Lösung krystallisiren gelegentlich schöne, weisse, atlasglänzende Blättchen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 613.

Eisenchlorid in saurer Lösung führt dieses Amidothiodiphenylamin in einen violettrothen Farbstoff über, dessen Base nach der Formel $C_{12}H_8N_2S$ zusammengesetzt ist und also nach Analogie mit dem Lauth'schen Violett und dem Methylenblau die Constitution:



besitzen wird. Man könnte nach einem leicht verständlichen Nomenklaturprincip ¹⁾ diese Base als »Imidothiodiphenylimid« bezeichnen.

Sie wird aus ihrer alkoholischen Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz in kleinen, spiessigen Kryställchen von rostbrauner Farbe abgeschieden, erleidet hierbei indess leicht Zersetzung. In Alkohol ist sie ziemlich leicht mit rothbrauner, in Aether weit weniger mit rothgelber Farbe, löslich. Auch in Wasser ist sie etwas löslich. Durch Schwefelammonium in alkoholischer Lösung wird sie leicht zur Leukobase reducirt.

Ihr salzsaures Salz wird am bequemsten durch Fällen der ätherischen Lösung der Base mit Chlorwasserstoffgas gewonnen. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2S, HCl$.

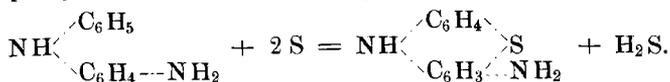
Mit Chlorzink vereinigt es sich zu einer schön krystallisirenden Doppelverbindung. Dieselbe ist in kaltem, chlorzinkhaltigem Wasser fast unlöslich, dagegen in reinem Wasser leichter, sehr leicht in der Hitze, auch in Alkohol leicht löslich. Es bildet beim Krystallisiren aus verdünnter, chlorzinkhaltiger Salzsäure lange, braune, schwach grün glänzende Nadeln oder dünne Prismen, deren Analyse die Formel $2C_{12}H_8N_2S, HCl + ZnCl_2$ ergeben hat. Zur Unterscheidung des Imidothiodiphenylimids vom Lauth'schen Violett u. s. w. erweist sich, abgesehen von der beträchtlichen Verschiedenheit der Färbung, der Umstand sehr geeignet, dass einige Tropfen einer verdünnten Lösung des letzteren auf Filtrirpapier gegossen, die auch beim Methylenblau sich bildenden, ziemlich scharf begrenzten Kränze gaben, während eine ähnliche Lösung des neuen Farbstoffs sich auf Papier ohne Kranzbildung gleichmässig ausbreitet.

Die Salze des Imidothiodiphenylimids färben Seide u. s. w. violettroth mit bräunlichem Stich. Als Farbstoffe besitzen sie keinen grösseren Werth.

¹⁾ Man leitet hiernach die Namen der Farbbasen u. s. w. vom Namen der Leukoverbindungen in der Weise ab, dass man die Vorsilben »Amido-« in »Imido-«, die Endung »-amin« in »-imid« übergehen lässt. Das Lauth'sche Violett wäre also hiernach Amimidothiodiphenylimid. Weitere Beispiele dieser Benennungsweise sind in der folgenden Mittheilung enthalten.

Amidothiodiphenylamin aus *p*-Amidodiphenylamin.

Nach Versuchen, welche von mir im Verein mit meinem Assistenten Hrn. A. Simon angestellt worden sind, lässt sich das Amidothiodiphenylamin auch durch Einführung von Schwefel in das *p*-Amidodiphenylamin erhalten, welches letztere man leicht aus dem Orange IV des Handels, $C_6H_4(SO_3Na)---N \equiv N---C_6H_4---NH---C_6H_5$, durch Spaltung mittelst Schwefelammonium (vergl. Nietzki und Witt, diese Berichte XII, 1401) darstellen kann. Beim Erhitzen mit Schwefel entwickelt es reichlich Schwefelwasserstoff, und es entsteht Amidothiodiphenylamin, nach der Gleichung:



Die Trennung der entstandenen Thiobase vom unveränderten Amidodiphenylamin lässt sich auf die verschiedene Löslichkeit ihrer salzsauren Salze oder auf ihr verschiedenes Verhalten gegen Eisenchlorid begründen. Die mittelst des letzteren dargestellte Farbbase und ihre Salze unterscheiden sich nicht von den auf dem vorhin beschriebenen Wege erhaltenen, wie denn auch die zugehörigen Leukoverbindungen beiderseits identisch sind. Genauere Mittheilung wird a. a. O. erfolgen. Die eben beschriebene Bildung des Amidothiodiphenylamins beweist, dass in ihm die Amido- zur Imidgruppe des Diphenylaminkerns sich in Parastellung befindet.

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

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

Sechste Mittheilung.

(Eingegangen am 11. December.)

Ueber Hydroxythiodiphenylamin und Oxythiodiphenylimid.

Wie die seitherigen Untersuchungen ergeben haben, leiten sich vom Thiodiphenylamin durch Einführung von Amidgruppen (die auch Alkoholradikale enthalten können) und hinzutretender Entziehung zweier Wasserstoffatome Farbstoffe ab.

Es musste daher von Interesse sein zu untersuchen, ob sich in das Thiodiphenylamin auch Hydroxylgruppen einführen lassen, und ob solche hydroxylierte Thiodiphenylamine wie die Amidoverbin-