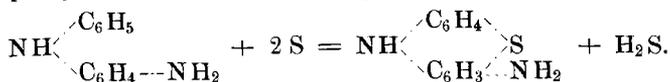


Amidothiodiphenylamin aus *p*-Amidodiphenylamin.

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.

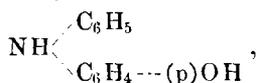
Wie die seitherigen Untersuchungen ergeben haben, leiten sich vom Thiodiphenylamin durch Einführung von Amidgruppen (die auch Alkoholradikale enthalten können) und hinzutretender Entziehung zweier Wasserstoffatome Farbstoffe ab.

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-

dungen durch Oxydation in Farbstoffe übergeführt werden können. Ich habe daher mit meinem Assistenten, Hrn. A. Simon, diesbezügliche Versuche ausgeführt.

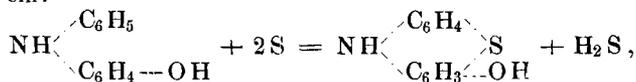
Da es wenig wahrscheinlich war, dass man in das Thiodiphenylamin leicht Oxygruppen werde einführen (z. B. aus amidirten Thiodiphenylaminen bei deren leichter Oxydirbarkeit durch salpetrige Säure durch Diazotirung zu den gewünschten Verbindungen werde gelangen) können, so wurde versucht, in schon hydroxyliertes Diphenylamin Schwefel einzuführen. Ein solches musste der Parareihe angehören, wenn es analoge Verhältnisse sollte zeigen können wie die (zur Parareihe gehörigen) amidirten Thiodiphenylamine.

Unter den (Hydr)Oxydiphenylaminen ist das Paraoxydiphenylamin,



durch die neuesten Arbeiten von A. Calm¹⁾ relativ leicht zugänglich geworden. Es wurde daher nach seinen Angaben aus Hydrochinon, Anilin und Chlorzink dargestellt und in den beschriebenen schönen, weissen, silberglänzenden Blättchen erhalten.

Beim Schmelzen dieses Oxydiphenylamins mit Schwefel tritt tatsächlich eine ziemlich glatte Reaktion im Sinne der folgenden Gleichung ein:



indem ein »Oxythiodiphenylamin« oder »Hydroxythiodiphenylamin«²⁾, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NS}(\text{OH})$ entsteht. Dasselbe lässt sich von unverändert gebliebenem Oxydiphenylamin nach a. a. O. genauer anzugebenden Methoden, z. B. unter Benutzung seiner Oxydirbarkeit zu der zunächst zu beschreibenden Verbindung, dem

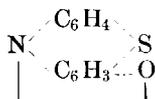
Oxythiodiphenylimid, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NSO}$,

trennen. Dieses wird z. B. leicht erhalten, wenn man die gepulverte Schmelze mit verdünnter Salzsäure extrahirt, den Rückstand in wässrigem Alkohol löst und etwas Salzsäure, sodann Eisenchlorid zugeibt; es entsteht so ein brauner Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen u. s. w. unter Umständen sofort zur Analyse verwendet werden kann. Derselbe hat dabei zur Formel $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NSO}$ stimmende Zahlen gegeben.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2786; XVII, 2431.

²⁾ Ich bin geneigt, letzteren Namen (»Hydroxythiodiphenylamin«) vorzuziehen, weil dann auch im Namen der Substanz angedeutet wäre, dass ihr Hydroxyl bei ihrer Oxydation zum Oxythiodiphenylimid den Wasserstoff verliert.

Es ist eine in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wenig, in Toluol und Cumol leichter, in Anilin sehr leicht lösliche Substanz, welche aus einzelnen dieser Lösungsmittel in mikroskopischen, dunklen Nadelchen krystallisirt. Sie leitet sich vom ursprünglichen Hydroxythiodiphenylamin, $C_{12}H_9NSO$ durch Entziehung zweier Wasserstoffatome ab, und da sie weder basische noch saure Eigenschaften besitzt, so darf man ihr die Constitutionsformel:



beilegen. Sie erscheint alsdann den seither beschriebenen basischen Farbstoffen analog und besitzt thatsächlich auch Farbstoffcharakter.

Die gewählte Bezeichnung »Oxythiodiphenylimid« schliesst sich der in der vorigen Mittheilung für die analoge Imidoverbindung (»Imidothiodiphenylimid«) gewählten Benennung an (vergl. a. d. Anmerkung Seite 2859).

Hydroxythiodiphenylamin, $NH(C_{12}H_7)S.OH$.

Durch Reduktionsmittel wird das Oxythiodiphenylimid in das oben genannte Hydroxythiodiphenylamin zurückverwandelt. Letzteres besitzt keinen basischen, hingegen ausgesprochenen Phenolcharakter, löst sich in Alkalien also mit Leichtigkeit auf und wird einer ätherischen Lösung durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entzogen, während es umgekehrt aus seiner verdünnt alkoholischen, mit Ammoniak versetzten Lösung durch Aether aufgenommen wird. Es zeigt ferner in ausgesprochenster Weise Analogie mit den vom Thiodiphenylamin sich ableitenden Leukobasen. Schon an der Luft, auch z. B. in ätherischer Lösung, oxydirt es sich schnell wieder zum Oxythiodiphenylimid.

Seine alkalische Lösung gleicht völlig einer Indigküpe, sowohl was die rapide Oxydationsfähigkeit, als auch die Fähigkeit zu färben, betrifft, nur ist der aufschwimmende Schaum wie das nach Analogie mit dem Indigo sich ausscheidende, weil in Alkali unlösliche, Oxydationsprodukt (Oxythiodiphenylimid) nicht blau, sondern rothbraun gefärbt.

Diese Leukoverbindung wird aus der ätherischen Lösung durch Abdestilliren des Aethers in einem Kohlensäurestrom in Form schwach bräunlich gefärbter Häute aus einer alkoholischen Lösung durch Versetzen mit Wasser bei Gegenwart von etwas Zinnchlorür in grünlich-weissen Flocken erhalten, deren Analyse zur Formel $C_{12}H_9NSO$ stimmt.

Ueber andere sauerstoffhaltige, phenolartige Derivate des Thiodiphenylamins soll demnächst berichtet werden.