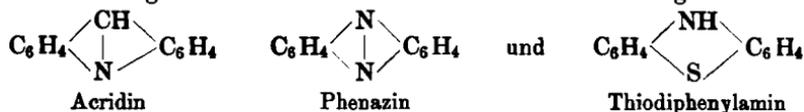


681. A. Bernthsen: Eine neue Synthese des Thiodiphenylamins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 27. December.)

Durch zum Theil aus dem hiesigen Institut hervorgegangene Untersuchungen haben sich dem Anthracen die Verbindungen



als Chromogene an die Seite gestellt. Da das Anthracen nachweislich ein Di-ortho-di-phenylenderivat ist, ist auch für die anderen Verbindungen der Charakter von Di-ortho-Verbindungen sehr wahrscheinlich, und für das Acridin z. B. durch die Bildung von Chinolindicarbonsäure, für das Phenazin durch seine schöne Synthese¹⁾ und andere, neuerdings besprochene Argumente²⁾ gestützt. Auch dafür, dass im Thiodiphenylamin eine analoge Atomverbindung vorhanden sei, haben bereits einige Wahrscheinlichkeitsgründe [von mir³⁾ und von Möhlau⁴⁾] beigebracht werden können.

Immerhin war es für das Thiodiphenylamin wünschenswerth, noch weitere Stützen für die dargelegte Anschauung zu finden. Eine solche bietet sich in seiner Bildung aus *o*-Amidophenylmercaptan und Brenzcatechin.

Je 1 g dieser beiden Verbindungen (deren erstere nach der Vorschrift von A. W. Hofmann aus Acetanilid und Schwefel dargestellt wurde) wurden mit einander im Rohr etwa 30 Stunden lang auf 220 bis 240° erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter Druck und reichlichem Entweichen von Schwefelwasserstoff. Das Reactionsproduct, durch Auskochen mit Alkali und mit Säuren von etwaigem Ausgangsmaterial befreit, wurde mehrfach aus Aether und Petroläther krystallisirt, dann der Sublimation unterworfen. Man erhielt die charakteristischen, farblosen, leicht violettlich gefärbten, schwach riechenden Blätter des Thiodiphenylamins, welches durch seinen Schmelzpunkt (180°) und seine so empfindlichen und sicheren Reactionen (cf. diese Berichte XVI, 2898 unten) mit Sicherheit identificirt werden konnte. So genügten einige Stäubchen, um durch Nitrirung, Amidirung und Oxydation mit Eisenchlorid die schön violette Lösung des Thionins (Lauth'sches Violett) entstehen zu lassen, welches durch sein Verhalten gegen

¹⁾ Merz, Diese Berichte XIX, 725; Ris, das., 2206.

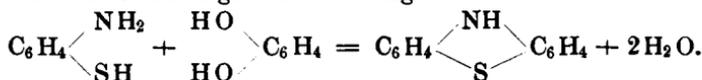
²⁾ Bernthsen und Schweitzer, Ann. Chem. Pharm. 236, 338 u. 339.

³⁾ Bernthsen, Methylenblau, Ann. Chem. Pharm. 230, 99.

⁴⁾ Möhlau, Diese Berichte XIX, 2013.

concentrirte Schwefelsäure (grüne Färbung), concentrirte Salzsäure (blaue Färbung), Jodkalium, Kaliumbichromat (violette Fällungen), Schwefelammonium (Bildung des rapid zurückoxydirbaren Leukothionins) etc. etc. weiter identificirt werden konnte. Desgleichen zeigt das sublimirte Product die dem Thiodiphenylamin eigenthümliche grünbraune Färbung mit Rosaablauf beim Lösen in concentrirte Schwefelsäure und deren Uebergang beim Erhitzen in Violett.

Das *o*-Amidophenylmercaptan und Brenzcatechin reagiren daher theilweise im Sinne folgender Gleichung:



Diese Reaction liefert für den Di-ortho-Charakter des Thiodiphenylamins eine wichtige Stütze.

Die Ausbeute an Thiodiphenylamin ist gering.

682. A. Bernthsen: Ueber pyrogene Bildung des Phenazins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 27. December.)

Das Phenazin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$, hat in der letzten Zeit durch seine Identificirung mit dem Claus'schen Azophenylen, durch seine Synthese aus Brenzcatechin und *o*-Phenylendiamin, und vor allem durch den Nachweis seiner chromogenen Natur und seiner nahen Beziehungen zu Toluylenroth und somit wahrscheinlich auch Safranin, ein erhöhtes Interesse gewonnen.¹⁾

Man wird sich erinnern, dass ich zu Anfang dieses Jahres, also zu einer Zeit, als die drei oben erwähnten Thatsachen noch unbekannt

waren, über Versuche zur Synthese einer Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$

oder $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ durch Ueberhitzen von Anilin berichtet habe.²⁾

¹⁾ A. Bernthsen und H. Schweitzer, Ann. Chem. Pharm. 236, 332–350. Dasselbst Literaturangaben. — Kurze Ankündigung: Diese Berichte XIX, 2604.

²⁾ Diese Berichte XIX, 420.