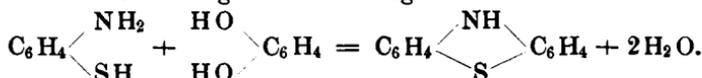


concentrirte Schwefelsäure (grüne Färbung), concentrirte Salzsäure (blaue Färbung), Jodkalium, Kaliumbichromat (violette Fällungen), Schwefelammonium (Bildung des rapid zurückoxydirbaren Leukothionins) etc. etc. weiter identificirt werden konnte. Desgleichen zeigt das sublimirte Product die dem Thiodiphenylamin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

Das *o*-Amidophenylmercaptan und Brenzcatechin reagieren 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.

Diese Versuche waren insofern erfolglos geblieben, als die aus dem entstandenen complexen Basengemisch isolirte krystallisirte Verbindung, das Isobenzidin, eine andere als die erwartete Zusammensetzung zeigte. Die relativ geringe Menge anderer erhaltenen basischen Substanzen, deren mindestens weitere drei vorhanden waren (l. c. S. 423), war zur Untersuchung unzureichend, um so mehr, als die Eigenschaften der gesuchten Verbindung damals noch unbekannt waren (vgl. Ann. Chem. Pharm. 236, 333 unten).

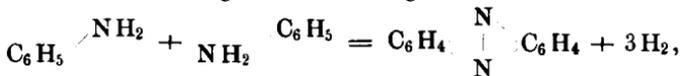
Da nunmehr aber das Phenazin in die Reihe der nicht nur wohl charakterisirten, sondern sogar sehr leicht zu erkennenden Verbindungen getreten ist, so habe ich es für erforderlich gehalten, auf Grund seiner nunmehr bekannten Reactionen erneut auf dasselbe unter den Producten des Durchleitens von Anilin durch glühende Röhren zu fahnden.

Zur Isolirung wurde besonders der schwach basische Charakter des Phenazins benutzt. Dasselbe löst sich nämlich in nicht zu verdünnter Salzsäure, zumal in der Wärme, leicht auf, wird aber aus dieser Lösung, eventuell nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Aether wieder extrahirt; auch wird es aus einer concentrirteren Lösung in nicht zu viel Salzsäure durch Versetzen mit kochendem Wasser in Nadeln gefällt.

Das genannte zäh-klebrige, schwärzliche Basengemisch wurde daher wiederholt mit mässig verdünnter heisser Salzsäure ausgezogen, die braune Lösung mit Ammoniak gefällt, dann mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung wiederholt mit schwachen Salzsäurelösungen durchgeschüttelt. Letztere nehmen die stärker basischen Substanzen, aber nicht das Phenazin, auf. Der Aether wurde abdestillirt, der Rückstand mit heisser verdünnter Salzsäure ausgezogen, die gelbbraunen Lösungen nach dem Erkalten von etwas braunem (leicht phenazinhaltigen) Harz filtrirt und mit Ammoniak gefällt. Die schmutzig gelbliche Fällung wurde sublimirt. Man erhielt so glänzende, hellgelbe Krystallnadeln, welche sich mit dem Phenazin (Azophenylen) in allen Reactionen identisch erwiesen. Sie lösten sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother, beim Verdünnen hellgelb werdender Farbe, in Alkohol oder Aether leicht, in heissem Wasser nur sehr schwierig (fast farblos), in Salzsäure mit gelber Farbe. Mit Metallsalzen giebt die salzsaure Lösung die gleichen krystallinischen Niederschläge wie das Azophenylen. Mit Schwefelammonium entsteht eine weisse, schwer lösliche Hydroverbindung u. s. f. Weiter zeigt die salzsaure Lösung in charakteristischer Weise die für das Phenazin und Methylphenazin beschriebene Eigenschaft, mit Zinnchlorür eine grüne krystallisirende Verbindung zu bilden und selbst in verdünnterer Form noch durch jenes Reagens schön grün (mit gelbem Ablauf) gefärbt zu werden.

Der Schmelzpunkt liegt, wie jener des Phenazins, bei $170\frac{1}{2}$ — 171° . Diese Reactionen sind für das Phenazin so charakteristisch, dass eine Analyse, zu welcher auch das Material nicht ausgereicht hätte, füglich unterlassen werden durfte.

Es ist somit der Beweis erbracht, dass thatsächlich, wie ich es vorausgesehen, Phenazin in geringer Menge auf pyrogenem Wege aus Anilin entsteht, nach folgender Gleichung:



also durch eine Reaction, welche völlig der pyrogenen Bildung von Anthracen aus Toluol entspricht.¹⁾

¹⁾ Es sei gestattet, an die vorliegende Notiz einige kurze Bemerkungen mit Rücksicht auf die im letzten Heft, No. 17, erschienene Mittheilung von R. Nietzki: »Zur Geschichte der Safraninfarbstoffe« anzuknüpfen. R. Nietzki sagt unter Anderem, die Ursache der Aufklärung der Constitution der Safranine (die er also offenbar zugiebt) sei »weder in der Thatsache, dass Hr. Bernthsen beim Durchleiten von Anilin durch glühende Röhren eine Base $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ zu erhalten hoffte und nicht erhielt, noch in der Hrn. Andresen aufgefallenen Analogie zwischen Safranin und Methylenblau zu suchen,« sondern es seien Witt's Arbeiten über die Eurhodine gewesen, »welche den Chemikern (d. h. Andresen und mir [A. Bernthsen]) über die Natur der Safranine und analoger Farbstoffe die Augen öffneten,« und durch welche »nun wohl auch die Formel des Toluylenroth gegeben war.«

Hierzu ist zu bemerken:

1. Meine im April d. J. in den Verhandlungen des Naturhistorischen Vereins zu Heidelberg niedergelegten Ansichten über die Constitution der Safranine habe ich erst dann dem Leserkreis dieser Berichte auszüglich unterbreitet, als von anderer Seite (Andresen) die Discussion eröffnet wurde, und zudem durch die Untersuchung von H. Schweitzer und mir das Toluylenroth aufgeklärt und somit eine wichtige experimentelle Stütze für meine Safranintheorie geschaffen war.

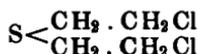
2. Dass bei der Abfassung der genannten Toluylenrotharbeit in gebührender Weise auf den Antheil Witt's hingewiesen worden ist, lehrt ein Einblick in die betreffenden Veröffentlichungen (Diese Ber. I. c. 2605; Ann. Chem. Pharm. I. c. 336), durch welchen sich auch der (einer gewissen »voreiligen Speculation« [R. Nietzki] nicht entbehrende) letztcitirte Passus von R. Nietzki erledigt.

3. Wenn ich gerne constatare und constatirt habe, dass Witt's Untersuchungen über Eurhodin (es lagen im April d. J. No. I und II vor) meinen

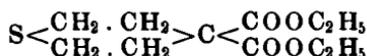
688. Victor Meyer: Ueber Thiodiglykolverbindungen.

(Eingegangen am 27. December.)

Vor einiger Zeit¹⁾ beschrieb ich Versuche, welche auf die Bildung eines geschlossenen Moleküls aus 5 Kohlenstoff- und einem Schwefelatom abzielten. Meine Absicht war, zunächst einen Körper von der Formel:

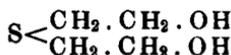


zu gewinnen, um aus diesem mittelst Natriummalonsäureäther die Verbindung



zu erhalten.

Um das soeben genannte Chlorid darzustellen, ging ich vom Thiodiglykol



aus. Diese Verbindung erhielt ich aus Aethylenchlorhydrin und einer

Ansichten zur wesentlichen Stütze gereichten, so darf ich doch das bescheidene Verdienst für mich beanspruchen, dass bereits durch die Ermittlung der Constitution des Acridins und des Thiodiphenylamins, jener zwei dem Anthracen sich anschliessenden hervorragenden Chromogene, auch der chromogene Charakter einer etwaigen Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ wahrscheinlich geworden

ist, und dass ich schon zu einer Zeit, als die Constitution des Eurhodins noch unzutreffend gedeutet wurde (Herbst 1884), bemüht war, das Phenazin darzustellen. Es freut mich durch obige Notiz, gegenüber den eingangs citirten Worten von R. Nietzki, zeigen zu können, dass der eingeschlagene Weg im Princip kein verfehlt war.

4. Auf die den aufgestellten Safraninformeln noch entgegenstehenden Schwierigkeiten habe ich selbst hingewiesen und sie nur unter gewissen Vorbehalten (s. d. B. 2691, Z. 7 ff. und 2692 Anm.) gegeben, welche Hr. Nietzki selbst als der erneuten Prüfung werth erachtet. Letztere ist zunächst abzuwarten.

5. In Anbetracht der Absicht R. Nietzki's, die voraussichtliche Muttersubstanz der Safranine, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$, synthetisch zu gewinnen, gedenke ich meine eigenen diesbezüglichen Versuche auf einige Zeit zurückzustellen, behalte mir aber vor, gegebenenfalls dieselben wieder aufzunehmen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 632.