

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	Berechnet
	für $C_8H_7N_2(C_2H_3O)$		für $C_8H_6N_2(C_2H_3O)_2$
C	68.96	68.46	66.67 pCt.
H	5.74	5.80	5.56 »
N	16.09	16.12	12.96 »

Die Verbindung repräsentirt daher ein Monoacetylderivat der Base, was im Zusammenhang mit der Beobachtung, dass dieses Acetylprodukt von salpetriger Säure selbst in der Wärme nicht angegriffen wird, die Existenz einer NH-Gruppe in der Base (Formel I) wenig wahrscheinlich macht.

Unter Beibehaltung der von Städel<sup>1)</sup> für die Strukturformeln II und III (früher Isoindol) vorgeschlagenen Bezeichnung wäre daher unsere Verbindung als Paraamido- $\alpha$ - oder  $\beta$ -phenylamphinitril aufzufassen.

Trockenes Brom verursacht die Bildung eines leicht zersetzlichen Bromadditionsproduktes, während Bromwasser aus der stark salzsauren Lösung der Base weisse, voluminöse Nadeln eines Substitutionsproduktes ausfällt, welchem nach einer Brombestimmung

Ber. für $C_8H_6Br_2N_2$	Gefunden
Br 55.17	54.41 pCt.

die Formel eines Disubstitutionsproduktes zuzukommen scheint.

Besonderes Interesse verdient die Einwirkung salpetriger Säure auf die Base; durch Zersetzung der zuerst gebildeten Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser erhielten wir eine in rothen Nadelchen krystallisierende Oxyverbindung, durch Kochen mit Alkohol ein fast farbloses Oel von charakteristischem Geruch, in welchem vermuthlich das freie Amphinitril vorliegt.

Wir hoffen über diese Verbindung, welche vielleicht auch in den bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetophenon neben dem Städel'schen Isoindol stets in reichlicher Menge entstehenden Oelen enthalten ist, bald Näheres mittheilen zu können.

### 205. A. Bernthsen: Ueber das Methylenblau.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]  
(Eingegangen am 6. März.)

Unter den im Laufe der letzten Jahre entdeckten und technisch verwertheten künstlichen organischen Farbstoffen verdient das von Herrn Caro im Jahre 1876 entdeckte Methylenblau ein hervorragendes Interesse, sowohl wegen seiner grossen Verwendbarkeit in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 26.

der Industrie, als auch deswegen, weil bei seiner Bildung der Schwefel eine fundamental wichtige, aber noch ganz unaufgeklärte Rolle spielt.

Zur Darstellung des Methylenblau und verwandter Farbstoffe hat die Badische Anilin- und Sodafabrik in ihren Patentschriften<sup>1)</sup> folgende Methoden in Vorschlag gebracht:

1) Man stellt *p*-Amidodimethylanilin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N H}_2 \\ \vdots \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ , dar durch Reduktion des Nitrodimethylanilins<sup>2)</sup>, oder des Nitrosodimethylanilins<sup>3)</sup>, oder aus den durch Paarung von Diazoverbindungen mit Dimethylanilin darstellbaren Azoverbindungen durch Spaltung derselben mit reducirenden Agentien.

2) Das *p*-Amidodimethylanilin wird in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und einem Oxydationsmittel (z. B.  $FeCl_3$ ) behandelt.

Die letztere Reaktion wird in den genannten Patentschriften als Laut'sche Reaktion bezeichnet, unter Hinweis auf die Entdeckung von Lauth<sup>4)</sup>, welcher durch Behandeln des *p*-Phenylendiamins und seiner Homologen mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid violette Farbstoffe dargestellt hat.

Die Fabrikationsmethode der Badischen Anilin- und Sodafabrik, welche sich auch am ausführlichsten in den Patentschriften beschrieben findet, besteht in der Behandlung des Nitrosodimethylanilins mit Schwefelwasserstoff und darauf folgender Oxydation der erhaltenen Reduktionsprodukte. Diese eigenthümliche Reaktion beansprucht ein besonderes Interesse, weil die Reduktion des Nitrosodimethylanilins nicht ausschliesslich zum Amidodimethylanilin führt, sondern theilweise bereits zur direkten Bildung des schwefelhaltigen Farbstoffs Veranlassung giebt.

Beachtenswerth ist ferner der bereits in der Patentschrift gegebene Hinweis auf die Bildung des Methylenblaus aus einem Oxydationsprodukte des Amidodimethylanilins. Letzteres Oxydationsprodukt, eine in neutralen Lösungen prächtig purpurn gefärbte Verbindung<sup>5)</sup>, wird beim Versetzen mit starken Mineralsäuren entfärbt und geht dann bei sofortigem Zusatz von Schwefelwasserstoff in Methylenblau über.

Ähnliche Farbstoffe entstehen, wenn man das Dimethylanilin bei vorgenannten Reaktionen durch andere tertiäre Basen ersetzt, und aut die beschriebenen Reaktionen lassen sich auch die andererseits in Vorschlag gebrachten Methoden zur Darstellung dieser Farbstoffklasse zurückführen.

<sup>1)</sup> Engl. Pat. 3751, 9. Oct. 1877; D.-R.-P. 1886 u. s. w.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 761.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 524 ff.

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. 1876, 422.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XII, 2071 (1879).

Ich beabsichtige im Einverständniss mit Herrn Caro mich mit der Erforschung der chemischen Natur dieser Verbindungen eingehender zu beschäftigen, und theile heute vorläufig einige Resultate mit, um mir das Recht zur weiteren Bearbeitung des Gegenstandes zu sichern.

Für die Base des Lauth'schen Violet aus *p*-Phenylendiamin findet sich die Formel  $C_{12}H_{10}N_3S$ , resp.  $C_{24}H_{20}N_6S_2$ , für die Base des Methylenblau die Formel  $C_{16}H_{18}N_4S$  angegeben.<sup>1)</sup> Hiernach würde zwischen den beiden aus homologen Verbindungen in analoger Weise erhaltenen Substanzen, deren Zusammensetzungen sich eigent-lich — bei Annahme der ersteren Formel für das Violet — um  $4CH_2$  unterscheiden sollten, keine einfache Beziehung bestehen, vielmehr im ersteren Fall ein Theil des Stickstoff des Diamins abgespalten, im letzteren nicht.

Der hauptsächlichste Bestandtheil des technischen Methylenblaus ist eine Chlorzinkverbindung eines salzsauren Salzes. Versetzt man die wässrige Lösung desselben mit einer Jodkaliumlösung, so fällt ein voluminöser Niederschlag, welcher aus viel heissem Wasser in schönen dunkelbronceglänzenden Nadeln krystallisirt. Dieses Salz, welches sehr schön einheitlich aussah, wurde nach geeigneter weiterer Reinigung analysirt, und ergab Zahlen, welche zeigen, dass das Blau auf  $C_{16}$  nicht vier, sondern drei Atome Stickstoff enthält:

		Geunden		Ber. für $C_{16}H_{18}N_4S, HJ$
C	46.50	46.23	—	45.07 pCt.
H	4.78	4.52	—	4.46 »
N	—	—	10.99	13.14 »

Diese Analysen passen hingegen auf die Formeln (a)  $C_{16}H_{19}N_3S, HJ$  oder auch (b)  $C_{32}H_{36}N_6S_2, 2HJ$  (von welchen die erste vorläufig bevorzugt werden soll), welche verlangen:

(a) C	46.49	(b) 46.60 pCt.
H	4.84	4.61 »
N	10.17	10.20 »

Durch Reduktion des Methylenblau mittelst Natriumhyposulfit,  $Na_2S_2O_4$ , (des sog. hydroschwefigsuren Natrons) erhält man eine aus Aether in breiten Nadeln krystallisirende Leukobase, welche ich als Methylenweiss bezeichnen will. Ihre Salze sind farblos, sie selbst ist in reinem Zustand schwach gelb gefärbt, besitzt aber gewöhnlich in Folge kaum zu vermeidender oberflächlicher Oxydation einen grünlichen bis schwärzlich-broncefärbenen Stich. In trockenem Zustand ist dieselbe anscheinend ziemlich luftbeständig, in feuchtem oxydirt sie sich ungemein leicht an der Luft. Bei  $70-75^0$  getrocknet, wobei sie auch

<sup>1)</sup> A. Koch, diese Berichte XII, 592, 2069.

schon ein wenig Blaubase zurückbildet, zeigt sie folgende Zusammensetzung:

		Gefunden			Ber. für $C_{16}H_{21}N_3S$
C	66.43	66.18	—		66.89 pCt.
H	7.25	7.65	—		7.32 »
N	—	—	14.41		14.64 »

Wahrscheinlich besitzt daher das Methylweiß die Zusammensetzung  $C_{16}H_{21}N_3S$  (oder z. B.  $C_{32}H_{40}N_6S_2$ ), wonach sie aus der Blaubase durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff (auf 16 Atome Kohlenstoff) entstehen würde. Hierzu stimmen auch vorläufige Titrations der heißen Blaulösung mit  $SnCl_2$ .

Das Methylweiß ist methylierbar und acetylierbar. Die Acetylverbindung wurde als weisse, an der Luft sich schwach bläuende, aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln als Gummi zurückbleibende feste Masse erhalten, welche in saurer Lösung mit Eisenchlorid dunkelblau gefärbt wird. Ihre Analysen lieferten bis jetzt in der Mitte zwischen einer Mono- und einer Diacetylverbindung stehende Werthe.

Jodmethyl und Methylalkohol geben beim Erhitzen mit der Leukobase auf  $100-110^\circ$  ein prächtig krystallisirendes Jodmethylat, welches in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr wenig löslich ist. Anfänglich wurden fast farblose Blätter, bei wiederholtem Umkrystallisiren hingegen schwach gelblich gefärbte Nadeln erhalten. Die letzteren, bei  $70-75^\circ$  getrocknet (bei höherer Temperatur färben sie sich etwas bläulich), haben bei vorläufigen Analysen Zahlen ergeben, welche zur Formel  $C_{16}H_{20}(CH_3)N_3S + 2CH_3J$  am besten stimmen:

		Gefunden			Ber. für $C_{19}H_{29}N_3SJ_2$
C	39.30	—	—		38.96 pCt.
H	4.90	—	—		4.96 »
J	—	43.27	—		43.41 »

Meine weiteren Untersuchungen sollen u. A. auch sich darauf richten, wie weit man die oben besprochene Klasse von Verbindungen auch auf anderen Wegen synthetisch darstellen kann.

Heidelberg, den 3. März 1883.