Ich habe deshalb Herrn E. Walder veranlaßt, die Bildung von Methylengrün, bzw. das Verhalten von Methylenblau zu Salpetersäure und salpetriger Säure zu studieren, während die Herren A. Schindler und A. Schönholzer ähnliche Versuche in der Reihe der äthylierten und benzylierten Thio-nine aufnahmen.

Über die Resultate soll nachstehend berichtet werden.

I.

Über Derivate des Methylenblaus.

Bearbeitet mit Herrn E. Walder.¹⁾

Theoretischer Teil.

Als Ausgangsprodukt für die nachstehend beschriebenen Versuche diente Methylenblau. Dieses geht durch Behandeln mit salpetriger Säure in saurer Lösung in einen grünen Farbstoff, das Methylengrün, über, das, wie oben bemerkt, als ein Nitromethylenblau betrachtet wird.²⁾ Diese Auffassung erhielt eine Stütze durch die Tatsache, daß es Nölting³⁾ gelungen ist, den Farbstoff durch Salpetersäure in konzentriert schwefelsaurer Lösung aus dem Methylenblau zu erhalten.

Wir suchten zunächst zu beweisen, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure wirklich eine Nitro- und nicht eine andere Verbindung, z. B. ein Nitrosokörper, entsteht. Die Analyse reiner Salze (Nitrat, Bromhydrat), sowie die mit dem Bromhydrat ausgeführte quantitative Reduktion ergaben Resultate, die unzweifelhaft auf ein Nitroderivat hinweisen. Für den Reaktionsverlauf lassen sich zwei Erklärungen geben. Entweder wird die zunächst eintretende Nitrosogruppe durch die salpetrige Säure, die stets im Überschuß angewendet werden

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Dissertation des Herrn Emil Walder: „Über Derivate des Methylenblaus“. Zürich 1907.

²⁾ Georgievics, Lehrb. d. Farbenchemie, 1902, S. 244; Nietzki, Chemie der org. Farbstoffe, 1905; S. 210 u. a. m.

³⁾ Nietzki, a. a. O.

muß, zur Nitrogruppe oxydiert¹⁾, oder es kann sich die salpetrige Säure an den Chinonring anlagern, wie sich z. B. HCl an Benzochinon unter Bildung von Monochlorhydrochinon anlagert:

Dadurch entstünde ein Nitroleukokörper, der sofort zum Nitromethylenblau oxydiert wird:

Welches Isomere entsteht, läßt sich auf Grund unserer Versuche nicht entscheiden.

Schultz und Julius²⁾ geben dem durch salpetrige Säure entstehenden Farbstoff die Formel:

¹⁾ Nach Orton [Ber. 40, 373 (1907)] ist bei der Nitrierung von Dialkylanilinen die Gegenwart von salpetriger Säure wesentlich. Die zunächst entstehende Nitrosoverbindung wird dadurch zur Nitroverbindung oxydiert.

²⁾ Schultz u. Julius, Tabell. Übersicht d. künstl. org. Farbstoffe, 4. Aufl., 1902, Nr. 589.

dem von Nölting durch Nitrierung erhaltenen Produkt die Formel:

ohne Beweise dafür anzugeben.

Um die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln, wurde versucht, durch gemeinsame Oxydation von o- und m-Nitrodimethylanilinchlorhydrat mit Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure Farbstoffe aufzubauen, doch ohne jeden Erfolg. Der Grund hierfür wird einerseits in der geringen Basizität dieser Nitrodimethylaniline, andererseits in der verminderten Reaktionsfähigkeit dieser Nitrokörper gegenüber einem Eingriff in der p-Stellung zu suchen sein, für welche Auffassung analoge Erscheinungen sprechen. (Unmöglichkeit des Aufbaues nitrierter Indamine; Nichtanwendbarkeit der Friedel-Crafts'schen Reaktion auf Nitrokohlenwasserstoffe, erschwerte Kupplung mit Nitrophenolen usw.).

Bei energischer Einwirkung von Salpetersäure auf Methylenblau entsteht, wie beim Äthylenblau (s. unten), ein Farbstoff, der sich in Wasser, Alkohol, Essigsäure usw. blaurot dichroitisch löst. Die Bildung erfolgt viel schwieriger, als die des Homologen, auch scheint die Einwirkung der Salpetersäure nicht bis zum Ersatz der $\text{=N(CH}_3)_2$ -Gruppe durch die

Oximgruppe gegangen zu sein. Die Analysen stimmen auf ein Dinitrodimethylthioninnitrat:

und seine Bildung ist durch gleichzeitige Nitrierung und Oxydation zu erklären. Durch Oxydation werden ja sehr leicht Methylgruppen abgesprengt, wie z. B. der Übergang von

Methylenblau in Methylenazur zeigt, das nach den neueren Untersuchungen von Kehrman¹⁾ ein Gemisch von asym. Dimethyl- und Trimethylthionin darstellt.

Für die Annahme eines Thioninderivates, im Gegensatz zu dem beim Homologen entstehenden Diäthylthionloxim (siehe unten), spricht auch das Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure, auf deren Zusatz die Farbe in Grün umschlägt. Es müssen demnach zwei zur Salzbildung befähigte Amidogruppen vorhanden sein.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes durch quantitative Reduktion scheiterte an der geringen Löslichkeit des Körpers.

Der rote Körper läßt sich am besten mit Zink und Essigsäure reduzieren. Der zunächst entstehende blaugrüne Farbstoff geht weiter in seinen Leukokörper über und kann aus diesem durch Oxydation leicht wieder gewonnen werden. In kristallisierter Form ließ er sich allerdings nicht erhalten. Es liegt in ihm wahrscheinlich ein acetyliertes Diamidodimethylthionin vor.

Wird Methylengrün mit Reduktionsmitteln behandelt, so geht es in das blaue Amidomethylenblau und dann in Amidoleukomethylenblau über²⁾, das sich durch Oxydationsmittel leicht wieder zum Amidomethylenblau zurückverwandeln läßt.

Letzteres ist als primäres, aromatisches Amin diazotierbar. Die wenig beständige Diazolösung gibt mit Jodkalium ein Jodmethylenblau, das als Jodhydrat analysiert wurde:

und kuppelt mit β -Naphthol und ammoniakalischer R-Salzlösung; doch gelang es nicht, die violetten Thiazinazofarbstoffe von Zersetzungsprodukten zu befreien und in kristallisierte Form überzuführen.

Auch der Versuch, die NH_2 -Gruppe durch Brom zu ersetzen, ergab ein negatives Resultat, da die Zersetzung der

¹⁾ Ber. 39, 1403 (1906).

²⁾ Dies. Journ. [2] 73, 18.

Diazolösung schneller vor sich geht, als die Einwirkung des Cu_2Br_2 .

Bei der Einwirkung von Kaliumxanthogenat (Leuckart-sche Reaktion)¹⁾, von alkoholischem K_2S ²⁾ und von Cupronatriumthiosulfat³⁾ auf die Diazoverbindung, zum Zwecke des Ersatzes der NH_2 -Gruppe durch SH -, bzw. S_2 -Gruppen, entstanden Produkte, denen die typischen Schwefelfarbstoffeigenschaften mangelten.

Bei den meisten dieser Reaktionen bildet sich vermutlich das Phenol; doch führten Versuche, durch Verkochen der Diazolösung die NH_2 -Gruppe durch die OH -Gruppe zu ersetzen, zu einem Körper, dessen Analyse ein Atomverhältnis:

$$\text{N} : \text{S} : \text{J} = 3 : 1 : 1,5$$

ergibt. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß durch das längere Erwärmen in ziemlich stark saurer Lösung Methylgruppen abgespalten werden; der hohe Jodgehalt könnte erklärt werden durch die Annahme eines anormalen Aminsalzes vom Typus:

wie solche von Werner⁴⁾ und anderen beobachtet wurden.

Analoge Substitutionsprodukte sind am Tetraäthylthionin (s. unten) untersucht worden. Der Vergleich der Reaktionen in beiden Reihen ergibt folgendes:

Das Tetraäthylderivat ist bedeutend leichter substituierbar als das Methylderivat. Während das Methylengrün aus dem Methylenblau bei sehr abweichenden Versuchsbedingungen erhalten wird, und der blaurote, fluoreszierende Körper erst bei energischer Einwirkung von Salpetersäure entsteht, bedarf es beim Äthylenblau besonderer Vorsichtsmaßregeln, um die Reaktion auf der Stufe des Mononitroderivates festzuhalten. Durch direkte Einwirkung von Brom auf Äthylenblau entsteht ziemlich glatt das Monobromderivat, während aus dem Methylenblau wohl Produkte erhalten wurden, die kernbromiert waren und stets die gleiche Zusammensetzung zeigten, das Atom-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 41, 179 u. ff.

²⁾ Klason, Ber. 20, 350 (1887).

³⁾ Börnstein, Ber. 34, 3968 (1901).

⁴⁾ Ber. 36, 147 u. ff. (1903).

verhältnis $\text{Br}_2:\text{S}$ aber nie aufwiesen. Für das Verhältnis $\text{N}:\text{Br}:\text{S} = 3:1,4:1$ läßt sich keine Formel angeben. Sucht man bei höherer Temperatur zu bromieren, so machen sich Oxydationswirkungen geltend.

Experimenteller Teil.

Methylengrün.

Die ersten Versuche wurden nach den Angaben des Patentes der Höchster Farbwerke¹⁾ durchgeführt. Trotz langem Stehenlassen und zeitweisem Erwärmen auf dem Wasserbad blieb stets viel Methylenblau unverändert.

Bessere Resultate wurden erzielt durch Vermischen einer Lösung von 1 Teil (10 g) Methylenblau²⁾ in 50 Tln. Wasser mit 1,6 Tln. NaNO_2 (Lösung 1:2) und langsamem Versetzen bei 0° mit 10 Tln. H_2SO_4 (66° Bé.), verdünnt mit dem gleichen Gewicht Wasser. Nach mehrtägigem Stehen, während dessen die Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt worden war, konnten 4,3 g methylenblaufreies Methylengrün als braun-violettes Pulver gewonnen werden.

Wie weitere Versuche gezeigt haben, erfolgt die Methylengrünbildung noch bei bedeutend geringerer Säuremenge (3,5 Tle. H_2SO_4 auf 1 Tl. Methylenblau).

Das Methylengrün kann in besser ausgebildeten Kristallen erhalten werden, wenn die Schwefelsäure durch Salpetersäure ersetzt wird. Die Nitritmenge läßt sich ohne Einfluß auf das entstehende Produkt oder die Umwandlungsdauer von 1,5 bis 3 Tln., auf 1 Tl. Blau, variieren. Als günstige Konzentration hat sich eine Lösung von 1 Tl. Methylenblau in 50 Tln. Wasser erwiesen. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen ist die Abscheidung des Grüns, die sich wegen der leichten Verharzung nicht durch Eindampfen erzielen läßt, sehr gering. Es ist vorteilhaft, auf die mit NaNO_2 versetzte Methylenblaulösung die Säure zunächst bei niedriger Temperatur (0° — 10°) und

¹⁾ D. R. P. 38979 (1886).

²⁾ Für sämtliche Versuche diente als Ausgangsmaterial das „Methylenblau konzentr. zinkfrei.“

dann bei gewöhnlicher Temperatur einwirken zu lassen. Gelegentliches schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad ist in einzelnen Fällen günstig. Für völlige Umwandlung des Blaus in Grün sind bei Anwendung von Nitrit und Schwefelsäure oder Salpetersäure 2—3 Tage nötig.

Die Hauptmenge des für die vorliegende Arbeit nötigen Methylengrüns wurde nach folgendem Ansatz dargestellt.

Eine Lösung von 20 g Methylenblau in 1 l Wasser wird mit 200 ccm einer Natriumnitritlösung (entsprechend 37 g NaNO_2) versetzt und auf 0° abgekühlt, wobei das Methylenblau fast quantitativ als kristallinischer, violettblauer Niederschlag, wahrscheinlich als Nitrit, ausfällt. Dazu läßt man 200 ccm Salpetersäure von 36° Bé zufließen, wobei man die Temperatur nie über 5° — 8° steigen läßt. Dadurch läßt sich die Entwicklung von nitrosen Dämpfen auf ein Minimum einschränken. Die Umwandlung in Methylengrün vollzieht sich beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur in 2 Tagen; es fällt in Form bronzeglänzender, z. T. 2—3 mm langer, gut ausgebildeter Nadelchen aus. Die durchschnittliche Ausbeute beträgt 57—62 %, wobei der Dextringehalt des Methylenblaus nicht berücksichtigt ist. Mit ganz reinem Methylenblaulorhydrat steigt die Ausbeute auf 80 %.

Aus den tief stahlblau gefärbten Mutterlaugen läßt sich durch Zusatz von Salzen nichts mehr gewinnen. Nach wochenlangem Stehen scheiden sich geringe Mengen grünschimmernder, verfilzter Nadelchen ab, die sich in Wasser ziemlich schwer mit roter (im durchfallenden Licht), bzw. stumpfviolett-blauer Farbe (im reflektierten Licht) lösen. Dieser Körper scheint das Produkt einer tiefergehenden Einwirkung von Salpetersäure auf Methylenblau zu sein; er ist vielleicht eine Zwischenstufe zu dem später beschriebenen Dinitrodimethylthionin (s. unten). Statt mit Nitrit zu arbeiten, kann man eine mit Salpeter- oder Schwefelsäure angesäuerte 2 prozent Methylenblaulösung durch Einleiten von N_2O_3 oder NO_2 in Grün überführen. Bei der Anwendung von NO_2 kann der Säurezusatz zum Methylenblau unterbleiben.

Ferner läßt sich Methylenblau im Laufe eines Tages in Methylengrün überführen, wenn man es in methyl- oder äthyl-

alkoholischer Lösung mit HNO_3 ausäuert und die gleiche Menge Amylnitrit zusetzt.

Die nach den angeführten Methoden erhaltenen Produkte zeigen alle dieselben Eigenschaften und Reaktionen.

Das reine Methylengrün stellt ein kristallinisches, dunkelgrünes, metallglänzendes Pulver dar, das sich in Wasser, schwerer in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform mit bläulich grüner Farbe löst. Charakteristisch ist der ausgeprägte Dichroismus seiner Lösungen (grün und bordeauxrot). Methylengrün unterscheidet sich von Methylenblau hauptsächlich durch sein Verhalten gegen NH_3 und NaOH . Während eine Lösung von Methylenblau mit NH_3 (spez. Gew. 0,91) keine Veränderung zeigt, entfärbt sich Methylengrün in der Kälte rasch und fast vollständig unter Abscheidung violettbrauner Flocken. Die Lösung färbt sich beim Erwärmen unter teilweisem Verschwinden des Niederschlages violett. Ist das Grün noch mit Blau vermischt, so findet auf Zusatz von NH_3 keine völlige Entfärbung statt. (Diese Reaktion ermöglicht es, den Übergang des Blaus in Grün zu verfolgen.) Sodalösung wirkt ähnlich wie NH_3 , nur langsamer. Methylengrün entfärbt sich auf Zusatz von kalter, 10 prozent. NaOH sofort unter Abscheidung violettbrauner Flocken, die sich beim Erwärmen klar violettrot lösen, während Methylenblaulösungen unter gleichen Bedingungen erst nach ca. 16 Stunden unter Bildung eines braunen Niederschlages entfärbt werden. Natriumacetat reagiert nicht mit Methylengrün. H_2SO_4 von 66°Bé. , HNO_3 (spez. Gew. 1,4) und konz. HCl bilden mit Methylengrün olivgrüne Lösungen, die auf Wasserzusatz z. T. wieder blaugrün werden. Eine salzsaure Lösung von SnCl_2 bewirkt sofortige Entfärbung. Aus Methylengrünlösungen fällt auf Zusatz von KJ oder HJ das in Wasser sehr schwer lösliche Jodhydrat aus, das unter dem Mikroskop schwarzblaue Nadelchen mit violett durchscheinenden Kanten zeigt. In Alkohol ist es etwas leichter löslich. K_2CrO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ fallen das in Wasser fast unlösliche Chromat als violette Flocken aus. Aus nicht zu verdünnten Methylengrünlösungen kristallisiert auf Zusatz von HgCl_2 das HgCl_2 -Doppelsalz in wohl ausgebildeten, flachen, durchscheinenden, federförmig angeordneten Nadeln aus. Bei längerem Erwärmen

der wäßrigen Methylengrünlösungen geht die grüne Nuance in ein Stahlblau über. Vielleicht werden dabei Methylgruppen abgespalten.

Methylengrünnitrat,

Das schön kristallisierte, zum größten Teil aus Nitrat bestehende Rohprodukt wird durch zweimaliges Umkristallisieren aus der 30fachen Menge Wassers von 40°—50° unter Zusatz von je 5 ccm HNO₃ (spez. Gew. 1,18) (auf 2 g Farbstoff) gereinigt, die Kristalle mit etwas Alkohol und Äther gewaschen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium im Vakuum analysiert.

Das Nitrat enthält kein Kristallwasser.

1. 0,2666 g Substanz gaben 0,1597 g BaSO₄.
2. 0,2996 g Substanz gaben 0,1823 g BaSO₄.
3. 0,1729 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 27,8 ccm N bei 18° und 720 mm Druck.
4. 0,1079 g Substanz gaben, mit einer Mischung von CuO und PbCrO₄ verbrannt, 17,9 ccm N bei 24,2° und 726,2 mm Druck.

Berechnet für

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
S	8,19	8,23	8,35	— %
N	17,90	—	—	17,54 17,70 „

Da zur Konstitutionsermittlung, besonders zur quantitativen Reduktion, ein Salz mit sauerstoff- und stickstofffreiem Anion benötigt wurde, und die Halogensalze der Thiazinfarbstoffe im allgemeinen durch gutes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet sind, wurde das

Bromhydrat,

dargestellt. 5 g Grünrohprodukt wurden 1:35 in Wasser von 50°—60° gelöst, die Lösung filtriert und mit 5 g KBr in konzentrierter Lösung versetzt. Die ausgefallenen Kristalle

wurden zweimal aus Wasser, unter Zusatz von verdünnter, farbloser Bromwasserstoffsäure, zuletzt aus reinem Wasser umkristallisiert, die Kristalle nach dem Waschen mit Eiswasser lufttrocken zur Analyse verwendet. (Das Bromhydrat verwittert im Vakuumexsikkator über CaCl_2). Das Bromhydrat stellt, wie das Nitrat, ein olivgrünes, schwach metallglänzendes Pulver dar, das, wie durch das Mikroskop zu erkennen, aus kurzen Prismen besteht.

1. 0,3326 g lufttrockene Substanz gaben nach je dreistündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad bei 35–40 mm 0,0276 g Wasser ab.

2. 0,1293 g, mit CuO und PbCrO_4 verbrannt, gaben 15,2 ccm N bei 18,8° und 720,1 mm.

3. 0,3454 g Substanz ergaben 0,1809 g BaSO_4 .

4. 0,3135 g Substanz ergaben 0,1360 AgBr.

Berechnet für		Gefunden:			
$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_2\text{SBr} + 2\text{H}_2\text{O}$:		1.	2.	3.	4.
H_2O	8,09	8,29	—	—	— %
N	12,59	—	12,80	—	— "
S	7,21	—	—	7,19	— "
Br	17,96	—	—	—	18,45 „.

Die Prüfung auf eine allfällig vorhandene NO-Gruppe (durch Erwärmen des reinen Farbstoffes in alkoholischer Lösung mit Anilin und in wäßriger Lösung mit Anilinchlorhydrat oder durch Behandlung mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure) ergab ein negatives Resultat.

Der Beweis für die Anwesenheit einer NO_2 -Gruppe im Methylengrün konnte durch quantitative Reduktionsversuche unter Anwendung von Zinn und Salzsäure erbracht werden. Zu diesem Zwecke wurde der Farbstoff in einem Kölbchen (s. umstehende Skizze) mit ca. 20 ccm 15–20 prozent. Salzsäure, der zur leichteren Lösung des Zinns 1 ccm einer ganz verdünnten H_2PtCl_6 -Lösung (1 ccm 10 prozent. Lösung auf 100 ccm verdünnt) beigefügt war, übergossen. Nach Verdrängung der Luft mittelst luftfreier Kohlensäure, gelangte durch eine Fallvorrichtung das Zinn, dessen Reduktionswert genau bestimmt worden war, ins Gefäß, und zwar in solcher Menge, daß der Vorgang gemäß der Gleichung:

verlaufen mußte. Der entwickelte Wasserstoff wurde in einem Azotometer über 40 prozent. Kalilauge aufgefangen. — Die Reduktion nahm jeweils ca. 2 Stunden in Anspruch.

1 g des verwendeten Zinns entwickelt im Mittel aus einer Reihe von Versuchen: 190,24 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm).

$C_{18}H_{17}N_3(NO)SBr$ braucht zur vollständigen Reduktion 3. H_2 oder 0,1 g Farbstoff (wasserfrei) braucht als Nitrosokörper theoretisch 17,08 ccm H.

$C_{18}H_{17}N_3(NO_2)SBr$ braucht zur vollständigen Reduktion 4. H_2 oder 0,1 g Farbstoff (wasserfrei) braucht als Nitrokörper theoretisch 21,88 ccm H.

I. Versuche mit im Vakuumexsikkator getrocknetem Bromhydrat mit 2,96 % Wassergehalt.

1. Angewandt 0,1017 g Farbstoff und 0,2572 g Sn, entsprechend 48,92 ccm H (0°, 760 mm).

Überschüssiger Wasserstoff:

- 33,8 ccm H bei 25,3° und 730,3 mm = 28,63 ccm H (0°, 760 mm).
Zur Reduktion verbraucht = 20,29 ccm H (0°, 760 mm).

2. Angewandt 0,1027 g Farbstoff und 0,2572 g Sn, entsprechend 48,92 ccm H (0°, 760 mm).

Überschüssiger Wasserstoff:

- 33,1 ccm H bei 25° und 729,3 mm = 28,16 ccm H (0°, 760 mm).
Zur Reduktion verbraucht = 20,76 ccm H (0°, 760 mm).

Also wurden verbraucht für 0,1 g wasserfreien Farbstoff:

1. 20,57 ccm H, 2. 20,83 ccm H.

II. Versuche mit lufttrockenem Bromhydrat mit 8,29 %
Wassergehalt.

1. Angewandt 0,1015 g Farbstoff und 0,2504 g Sn, entsprechend
47,64 ccm H (0°, 760 mm).

Überschüssiger Wasserstoff:

32,6 ccm H bei 17,6° u. 720,6 mm = 27,56 ccm H (0°, 760 mm).

Zur Reduktion verbraucht: 20,08 ccm H (0°, 760 mm).

2. Angewandt 0,1169 g Farbstoff und 0,2512 g Sn, entsprechend
47,79 ccm H (0°, 760 mm).

Überschüssiger Wasserstoff:

29,2 ccm H bei 18° und 726,8 mm = 25,64 ccm H (0°, 760 mm).

Zur Reduktion verbraucht: 22,15 ccm H (0°, 760 mm).

Also wurden verbraucht für 0,1 g wasserfreien Farbstoff:

1. 21,57 ccm H, 2. 20,66 ccm H.

Die gefundenen Werte stimmen auf ein Nitroderivat.
(Der etwas zu niedrige Reduktionswert rührt wohl daher, daß
es nie gelingt, völlig luftfreie CO₂ zu bekommen.)

Um die Stellung der NO₂-Gruppe zu bestimmen,
wurde versucht, das Methylengrün durch gemeinsame Oxydation
von Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure und o-, bzw.
m-Nitrodimethylanilin zu gewinnen, doch ohne Erfolg.

Versuche zur Darstellung des Methylengrüns mit
Salpetersäure führten zu wenig befriedigenden Resultaten.
Eine 11 prozent. Salpetersäure, wie sie bei der Darstellung
des Methylengrüns mit NaNO₂ gebraucht wurde (s. oben), wirkt
auf Methylenblau, selbst nach 2—3 Tagen, nicht ein. In
essigsaurer Lösung¹⁾ gelingt die Nitrierung mit Salpeter-
säure von 36° Bé. bei ca. 80°—82°; doch sind die Ausbeuten
gering und die Reinigung schwierig. Versuche nach den An-
gaben des D. R. P. 59220 (für Nitrierung von Fuchsin und
Methylviolett) lehrten, daß sich auch bei der Nitrierung in
schwefelsaurer Lösung Methylengrün bildet, aber in so stark
verunreinigtem Zustande, daß die Isolierung nicht gelingt; die
Reaktion geht ohne Zweifel zum Teil weiter. Auch die An-
wendung von NaNO₂ und FeCl₃ nach Matuschek²⁾ hatte
keinen Erfolg.

¹⁾ Grandmougin u. Walder, Z. f. Farbenindustrie, 5. Jahrg. S. 286.

²⁾ Chem. Ztg. 1905, 115.

Amidomethylenblau.

Zur Darstellung des Amidomethylenblaus wurde das Methylengrünbromhydrat verwendet. Am besten reduziert man mit Zinkstaub und Essigsäure. Wird mit Zinn oder Zink und einer Mineralsäure reduziert, so scheiden sich immer ölige Produkte ab, die zwar durch viel heißes Wasser in Lösung gebracht werden können, bei der Oxydation mit Eisenchlorid aber wieder ausfallen, sich der Oxydation entziehen und das ganze Produkt verschmieren.

Obschon sich die Reduktionsflüssigkeit beim Stehen an der Luft rasch bläut, geht die Oxydation zum Farbstoff mit Luftsauerstoff doch sehr langsam von statten. Am besten oxydiert man mit Eisenchlorid, das in berechneter Menge, in verdünnter Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur angewendet wird.

15 g Methylengrünbromhydrat, gelöst in einem Liter Wasser, werden mit 75 ccm 50 prozent. Essigsäure, unter fortwährendem Umrühren portionsweise mit Zinkstaub versetzt, bis sich die Lösung entfärbt hat. Es sind hierfür, je nach der Beschaffenheit des Zinkstaubs, 42—50 g nötig. Ist dieser Punkt erreicht, so wird vom überschüssigen Zinkschlamm, der noch vom Leukokörper enthält, abfiltriert, der Rückstand mit verdünnter Essigsäure ausgekocht und die vereinigten Filtrate mit der berechneten Menge sublimierten Eisenchlorids (22,2 g in 5—7 prozent. Lösung) oxydiert. Durch langsamen Zusatz von Bromkalium fällt das kristallinische Bromhydrat fast quantitativ aus. Die Ausbeute beträgt 12—14,5 g. Das noch etwas zinkhaltige Produkt wird durch einmaliges Umfällen mit KBr zinkfrei gewonnen. Die Ausbeuten sind am günstigsten, wenn man nicht zu große Mengen, also nicht mehr als 10—15 g Grün auf einmal, reduziert. Zur Darstellung des reinen

Bromhydrats,

wurde das zinkfreie Rohprodukt in heißem Wasser (1:30) gelöst, die Lösung filtriert und, auf je 2 g (Rohprodukt), mit

12 ccm 20 prozent. KBr-Lösung versetzt. Die erhaltenen Kristalle wurden nochmals aus Wasser unter Zusatz von etwas Bromkaliumlösung umkristallisiert. Das Amidomethylenblaubromhydrat kristallisiert sehr langsam in olivengrünen messingglänzenden Kristallen aus, die mit 70 prozent., dann 95 prozent. Alkohol, zuletzt mit Äther gewaschen und lufttrocken zur Analyse verwendet wurden.

1. 0,2622 g, im siedenden Wasserbad bei 40 mm zu konstantem Gewicht erhitzt, ergaben 0,0236 g H_2O .
2. 0,1214 g Substanz, mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt, ergaben 14,8 ccm N bei $17,5^\circ$ und 722,3 mm.
3. 0,2583 g Substanz, mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt, ergaben 32,0 ccm N bei $17,5^\circ$ und 713 mm.
4. 0,1442 g Substanz, mit CuO verbrannt, ergaben 17,2 ccm N bei $17,5^\circ$ und 717,5 mm.
5. 0,2748 g Substanz ergaben 0,1559 g $BaSO_4$.
6. 0,3450 g Substanz ergaben 0,1558 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:					
$C_{16}H_{19}N_4SBr + 2H_2O$:		1.	2.	3.	4.	5.	6.
H_2O	8,68	9,00	—	—	—	—	— %
N	13,50	—	13,37	13,44	13,08	—	— „
S	7,72	—	—	—	—	7,79	— „
Br	19,26	—	—	—	—	—	19,21 „

Auch hier zeigte sich, wie beim Methylengrün, daß die Stickstoffbestimmungen mit Kupferoxyd — ohne Zusatz an $PbCrO_4$ — immer zu niedrige Werte ergeben. Deshalb wurden alle weiteren mit Hilfe eines Gemisches von CuO mit $PbCrO_4$ ausgeführt. Die gleiche Beobachtung machten auch Gnehm und Schröter¹⁾ anlässlich der Analyse des Amidoleukomethylenblaus.

Wie beim Methylengrün, so fällt aus Amidomethylenblaulösungen auf Zusatz von KJ das schwer lösliche

Jodhydrat,

als mattolivgrünes Kristallpulver aus, das, aus viel heißem Wasser umkristallisiert, unter dem Mikroskop lange, dünne, violettdurchscheinende Nadelchen darstellt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 73, 18.

1. 0,3994 g Substanz, im siedenden Wasserbad bei 40 mm zu konstantem Gewicht gebracht, ergaben 0,0239 g Wasser.
2. 0,1102 g Substanz ergaben 12,2 ccm N bei 16,7° und 720 mm.
3. 0,3027 g Substanz ergaben 0,1595 g BaSO₄ und 0,1565 g AgJ.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₁₆ H ₁₉ N ₄ SJ + 1 1/2 H ₂ O:	1.	2.	3.
H ₂ O	5,96	5,98	—	— %
N	12,37	—	12,15	— „
S	7,07	—	—	7,24 „
J	28,01	—	—	27,95 „

Das Amidomethylenblau löst sich in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Eisessig, schwerer in Aceton und Chloroform, und ist unlöslich in Äther. Die Lösungen sind konzentriert violettstichigblau, verdünnt reinblau, wie Methylenblaulösungen, und zeigen, wie diese, schwachrote Fluorescenz. Amidomethylenblau färbt Seide und tannierte Baumwolle etwas kräftiger und violettstichiger als Methylenblau.

Mit konzentrierter H₂SO₄ geht die Farbe unter Vertiefung in Violett und dann in Olivgrün über; Verdünnen mit Wasser stellt die ursprüngliche Nuance wieder her. HNO₃ (spez. Gew. 1,4) erzeugt ein Grauviolett und weiter eine dichroitische Lösung. Mit konzentrierter HCl wird die Lösung tief violett. Mit 10 Prozent. NaOH werden Amidomethylenblaulösungen zunächst violett, bei längerem Stehen scheidet sich unter fast völliger Entfärbung ein violettbrauner Niederschlag aus. NH₃ wirkt ähnlich, nur langsamer. Eine salzsaure Lösung von SnCl₂ entfärbt sofort. K₂Cr₂O₇ fällt quantitativ das Chromat als blauschwarzen Niederschlag aus. HgCl₂ bewirkt erst bei wesentlich größerer Konzentration als beim Methylenblau eine violette Fällung, die aber im Gegensatz zu den meisten anderen hier beschriebenen Thiazinen nicht quantitativ ist.

Die wäßrige und äthylalkoholische Lösung zeigt im Spektroskop starke Absorption in der linken Seite des Spektrums; die amyalkoholische Lösung weist einen Hauptstreifen mit $\lambda = 647,5$ und einen undeutlichen Nebenstreifen mit $\lambda = 578$ auf. Diazotierung von Amidomethylenblau und Versuche zum Ersatz der NH₂-Gruppe durch andere Atome und Atomgruppen.

Das Amidomethylenblau wurde in Form des Bromhydrates stets in wäßriger, ziemlich verdünnter Lösung (1:70) angewendet,

diese mit 3 Grammäquivalent Schwefelsäure (als 10 prozent. Säure) angesäuert und mit 1 Mol. Natriumnitrit (10 g zu 50 ccm gelöst) diazotiert. Dabei geht die blaue Farbe in ein graustichiges Violett über. Diese Diazolösung ist sehr unbeständig; sie entwickelt bei kürzerem Stehen, selbst bei niedriger Temperatur, Stickstoff, wobei die Farbe durch Bildung von Oxy-methylenblau usw. nach Blau zurückgeht. Daher haben nur rasch verlaufende Reaktionen Aussicht auf Erfolg. Versuche, nach Hantzsch und Jochum¹⁾ mit Amylnitrit in Eisessiglösung zu diazotieren, mußten, der zu geringen Löslichkeit in kaltem Eisessig wegen, aufgegeben werden.

Versuche zur Darstellung von Thiazinazofarbstoffen.

1. Mit R-Salz.

Läßt man diazotiertes Amidomethylenblau in ammoniakalische R-Salzlösung einfließen, so schlägt die Farbe sofort in ein tiefes Grauviolett um und eine geringe Stickstoffentwicklung setzt ein. Der sehr leicht lösliche Azofarbstoff läßt sich nicht abscheiden; auf Zusatz von viel Na_2SO_4 fällt nur ein geringer, stark mit blauen Zersetzungsprodukten (Oxymethylenblau?) vermischter dunkler Niederschlag aus. Das Verhalten des Farbstoffgemisches läßt sich auf färberischem Wege feststellen. Tannierte Baumwolle und Seide (letztere auch in essigsauerm Bad) ziehen den blauen basischen Thiazinazofarbstoff aus, der violette Azofarbstoff bleibt im Bade gelöst. Seide und Wolle ziehen aus schwefelsauerm Bad den violetten Azofarbstoff aus, während der blaue Thiazinazofarbstoff im Bade zurückbleibt. Der durch Kuppeln mit R-Salz erhaltene Thiazinazofarbstoff verhält sich also als Säure-Farbstoff.

2. Mit β -Naphtol.

Verschiedene Versuche zur Isolierung dieses Kupplungsproduktes mißlingen. Das β -Naphtol wurde in Alkohol gelöst und die Kupplung wegen der Alkaliempfindlichkeit der Thiazine bei Gegenwart von Ammoniak vorgenommen, nachdem die freie Mineralsäure der Diazolösung durch die berechnete Menge Soda neutralisiert worden war. Der Azofarbstoff, der

¹⁾ Ber. 34, 3338 (1901).

sich schwer mit trüb violettblauer Farbe in Wasser und mit prächtig rotvioletter in konzentrierter H_2SO_4 löst, fällt bald harzig, bald schlammig aus; alle Reinigungsversuche blieben erfolglos.

Auch mit Dimethylanilin in essigsaurer Lösung scheint sich ein grünblauer Azofarbstoff zu bilden; doch schlugen die Versuche zu seiner Abscheidung und Reinigung ebenfalls fehl.

Jodmethylenblau,

Leicht und in guter Ausbeute gelingt es, die Diazogruppe mit Hilfe von Jodkalium durch Jod zu ersetzen.

Die Diazolösung aus 5 g Amidomethylenblau wird in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 5 g (= 3 Mol.) KJ einfließen gelassen. Sofort entweicht unter starkem Schäumen Stickstoff. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich ein dunkelbraunviolett Pulver ab, das schwer in Wasser, etwas besser in Alkohol löslich ist. Zur Reinigung wird das Jodmethylenblaujodhydrat zweimal aus sehr viel siedendem 95 prozent. Alkohol umkristallisiert und dadurch als braunviolett Pulver gewonnen, das, unter dem Mikroskop betrachtet, violettdurchschimmernde Nadelchen darstellt.

1. 0,2594 g Substanz, bei 70° – 72° und 15–30 mm zu konstantem Gewicht gebracht, verloren 0,0035 g.

(Dieser Gewichtsverlust wurde als Wasser berechnet, da die Substanz aus wasserhaltigem Alkohol umkristallisiert wurde.)

2. 0,1110 g Substanz gaben 8,1 ccm N bei $24,2^\circ$ und 728,3 mm.
3. 0,2817 g Substanz gaben 0,1230 g BaSO_4 und 0,2415 g AgJ.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{JN}_3\text{SJ} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$:	1.	2.	3.
H_2O	1,65	1,35	—	— %
N	7,70	—	7,71	— „
S	5,87	—	—	6,00 „
J	46,49	—	—	46,34 „.

Jodmethylenblau löst sich sehr schwer in heißem Wasser, etwas leichter in heißem Alkohol und Aceton, ferner in

Methyl- und Amylalkohol, Eisessig und Chloroform. Alle Lösungen haben die gleiche Nuance und schwachrote Fluorescenz, ähnlich den Methylenblaulösungen; ebenso zeigen die Färbungen auf Seide und tannierter Baumwolle keine Unterschiede. Mit konz. H_2SO_4 und konz. HCl geht die blaue Farbe über ein graustichiges Blau in Olivgrün über; Wasserzusatz regeneriert die ursprüngliche Farbe. Mit HNO_3 (1,4 sp. Gew.) erhält man ein Rotviolett und weiter ein Stahlblau. Durch 10 Prozent. NaOH entsteht nach kurzer Zeit ein violettbrauner Niederschlag in rotviolett gefärbter Lösung; NH_3 (0,91) wirkt ähnlich, nur bleibt die Lösung blau. SnCl_2 entfärbt sofort. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ fällt aus verdünntesten Lösungen das Chromat aus, ebenso fällt HgCl_2 aus ganz verdünnten Lösungen quantitativ das HgCl_2 -Doppelsalz als blauviolette Flocken.

Die wäßrige Lösung zeigt im Spektroskop einen Hauptstreifen ($\lambda = 661,4$) und einen Nebestreifen ($\lambda = 610,9$), die auf Zusatz von NH_3 unverändert bleiben, durch KOH aber verschwinden. — In Alkohol zeigt sich ein breiter Hauptstreifen ($\lambda = 659,2$) und ein schwacher Nebestreifen ($\lambda = 610,2$). In Amylalkohol sind diese etwas verschoben (Hauptstreifen 652,6, Nebestreifen 603,9).

Versuch zur Darstellung von Brommethylenblau.

5 g Amidomethylenblau werden diazotiert und zu einer abgekühlten, klaren Lösung von 3,5 g (= 1 Mol.) Cu_2Br_2 in KBr , unter Zusatz von HBr , gegeben. Nach kurzem Stehen wird auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich ein braunviolettes, kupferhaltiges Pulver aus (5,5 g), von dem nach erschöpfendem Ausziehen mit heißem Wasser noch 4,5 g hinterbleiben. Zur Entfernung des Kupfers reduziert man mit Essigsäure und Zinkstaub, filtriert vom Kupfer usw. ab, oxydiert mit FeCl_3 (mit KCNS als Indikator), und salzt zur Darstellung des Bromhydrats mit KBr aus. Das zweimal unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure umkristallisierte Produkt zeigt in wäßriger Lösung die Nuance und die schwachrote Fluorescenz des Methylenblaus. Mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ fällt quantitativ das Chromat aus, das nach vollständigem Auswaschen nur schwache Halogenreaktion gibt.

Es scheint also kein Halogen in den Kern getreten zu sein, was auch durch die quantitative Analyse bestätigt wird.

Versuche zum Ersatz der NH_2 -Gruppe durch die SH- bzw. S_2 -Gruppe.

1. Mit Kaliumxanthogenat nach Leuckart.

5 g Amidomethylenblau werden diazotiert und in eine auf 0° gekühlte Lösung von 3—4 Mol. Kaliumxanthogenat, gelöst in der 20—25 fachen Menge Wasser, einfließen gelassen. Zunächst scheiden sich grüne Flocken aus, die unter Stickstoffentwicklung rasch in ein schwarzgrünes Harz übergehen. Die schwachblaue Lösung entfärbt sich durch das im Überschuß angewendete Xanthogenat. Das Harz wird wiederholt mit heißem Wasser gewaschen, in ca. 100 ccm 60—70 prozent. Schwefelsäure gelöst und die braune Lösung bis zum Verschwinden des intensiven COS-ähnlichen Geruches auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich reichlich Schwefel ausscheidet und die Farbe in Olive, und beim Verdünnen mit viel Wasser, in ein lichtiges Blau übergeht, das sich bei längerem Durchleiten von Luft vertieft. Dabei scheidet sich ein geringer, stark mit Schwefel vermischter, aschenhaltiger Niederschlag aus, der sich in Na_2S nur zum geringsten Teil löst. Durch Neutralisation des Filtrates mit Soda fällt weiter nichts aus. Versetzt man es mit Na_2S , so fallen unter Entfärbung graue Flocken aus. Wird Baumwolle darin längere Zeit erwärmt, ausgerungen und verhängt, so färbt sie sich ziemlich stark, aber etwas trüb blau an. Die Färbung ist ziemlich wasserrecht, wird aber durch Behandeln mit Seife vollständig abgezogen. Das Einwirkungsprodukt von Xanthogenat auf diazotiertes Amidomethylenblau ist also in Na_2S fast unlöslich und weicht darin und in der geringen Echtheit seiner Färbung von den typischen Schwefelfarbstoffeigenschaften ab. In dem grau-grünen Harz liegt wahrscheinlich nur der Leukokörper eines durch Zersetzung der Diazoverbindung gebildeten Thiazins vor.

2. Mit alkoholischem K_2S nach Klason.¹⁾

2 g Amidomethylenblau werden diazotiert und bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Lösung von 2,1 g (= 4 Mol.)

¹⁾ Ber. 20, 350 (1887).

K_2S (Kahlbaum) in ca. 100 ccm Alkohol gegeben. Unter Stickstoffentwicklung fällt ein graugrüner Niederschlag aus. Man erwärmt auf dem Wasserbad, bis der Alkohol verjagt ist, wobei Entfärbung eintritt. Bei längerem Stehen färbt sich die Lösung violettblau unter Abscheidung eines amorphen Körpers. Er löst sich violettblau in Alkohol und rot in Anisol. Die Lösung in konzentrierter H_2SO_4 ist braun und wird beim Verdünnen mit Wasser blau. Wahrscheinlich ist durch das alkalisch reagierende K_2S ein Derivat des Methylen-violetts entstanden, vermischt mit anderen thiazinähnlichen Farbstoffen. Durch Na_2S wird das Reaktionsprodukt, zum Unterschied von den Schwefelfarben, schon in der Kälte glatt reduziert, geht auch in der Hitze kaum in Lösung und läßt sich durch Na_2S -Lösung, wie das Methylenblau, auf die Faser bringen; die Farbe wird schon durch heißes Wasser vollständig abgezogen.

3. Mit Cupronatriumthiosulfat nach Börnstein.¹⁾

5 g Amidomethylenblau werden diazotiert, die Diazolösung mit 0,75 g Soda neutralisiert und bei 0° in eine Lösung von 3 g (= 1 Mol.) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und 18 g (= 6 Mol.) $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ einfließen gelassen. Unter Stickstoffentwicklung und fast völliger Entfärbung scheiden sich weiche, metallglänzende Klumpen aus. Dieses schwer lösliche Produkt wird mit Wasser und zuletzt mit ganz verdünnter Salzsäure gewaschen; es ist kupferhaltig. Durch Reduktion mit Zink und Essigsäure und nachherige Oxydation wird ein Farbstoff erhalten, der sich in Wasser, Alkohol usw. wie Methylenblau löst, von Na_2S schon in der Kälte glatt reduziert wird und keine der typischen Schwefelfarbstoffeigenschaften aufweist.

Da bei den meisten dieser Diazoreaktionen die Bildung von

Oxymethylenblau

nahe lag, wurde dessen Isolierung versucht.

5 g Amidomethylenblau wurden, nach Ansäuern mit ca. 2 Mol. H_2SO_4 , diazotiert und zunächst auf dem Wasserbad, dann auf freiem Feuer, bis zum Aufhören der Stickstoff-

¹⁾ Ber. 34, 3968 (1901).

entwicklung erwärmt. Durch Zusatz von Jodkalium fiel ein matt olivgrünes Kristallpulver aus, das nochmals aus viel heißem Wasser, unter Zusatz von etwas Jodkaliumlösung, umkristallisiert wurde. Durch Wiederholung der Operation wurde eine rotbraune, schlammige Masse erhalten.

Wie im theoretischen Teil angedeutet, stimmen die Analysenresultate der luftgetrockneten Substanz annähernd auf einen Körper von folgender Zusammensetzung:

1. 0,1187 g Substanz gaben 9,6 ccm N bei 16° und 710,3 mm.
2. 0,3009 g Substanz gaben 0,1487 g BaSO₄ und 0,2267 g AgJ.
3. 0,3075 g Substanz gaben 0,1508 g BaSO₄ und 0,2327 g AgJ.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₂₈ H ₂₉ N ₆ S ₂ O ₂ J ₃ :	1.	2.	3.
N	9,07	8,78	—	— %
S	6,92	—	6,73	6,79 „
6	41,12	—	40,73	40,90 „.

Die Substanz löst sich in Wasser, Alkohol, Eisessig mit der blauen Farbe und der schwachroten Fluoreszenz der beschriebenen blauen Thiazine, und färbt Seide und tannierte Baumwolle etwas violettstichiger als Methylenblau. Mit konzentrierter H₂SO₄ und konzentrierter HCl geht die blaue Farbe über Graublau in Grün über; Wasserzusatz stellt die blaue Farbe wieder her. HNO₃ (spez. Gew. 1,4) erzeugt ein trübes Violettblau. NH₃ bewirkt nach mehreren Stunden einen flockigen violetten Niederschlag; 10 prozent. NaOH entfärbt vollständig. SnCl₂ reduziert sofort. HgCl₂ fällt das HgCl₂-Doppelsalz in blauen Flocken, K₂Cr₂O₇ das Chromat.

Die wäßrige Lösung weist im Spektroskop verschwommene Streifen auf. (Hauptstreifen $\lambda = 664$, Nebestreifen $\lambda = 605$.) Letzterer verblaßt durch NH₃ und KOH. Die Lösung in Äthyl- und Amylalkohol zeigt einen verschwommenen Streifen mit $\lambda = 655$ und breitem Schatten rechts.

Einwirkung von Brom auf Methylenblau.

Versetzt man eine Lösung von gereinigtem Methylenblau-chlorhydrat in Eisessig mit 1 Mol. Brom, ebenfalls in Eisessig

gelöst, so fällt sofort ein dicker Kristallbrei aus. Das Brom wird augenblicklich absorbiert und es tritt reichlich Bromwasserstoff auf. Nach einiger Zeit wird abgenutscht und das Kristallpulver mehrmals aus heißem Wasser unter Zusatz von KBr, bezw. HBr, umkristallisiert. Es resultiert ein in braun-violetten Nadelchen kristallisierendes Produkt, das aber kein einheitlicher Körper ist.

Die Substanz gleicht nach Löslichkeit, Farbe der Lösung und färbereischen Eigenschaften dem Methylenblau; auch im Verhalten gegen konzentrierte Säuren, NH_3 , NaOH , SnCl_2 , HgCl_2 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ist kein Unterschied zu konstatieren.

Spektroskopisch zeigen die Produkte verschiedener Versuche gleiche Erscheinungen. In wäßriger Lösung liegt der Hauptstreifen bei $\lambda = 664$, der etwas verschwommene Nebestreifen bei $\lambda = 606$. Letzterer verblaßt auf Zusatz von NH_3 und KOH . In äthyl- und amylalkoholischer Lösung zeigt sich ein breiter Hauptstreifen ($\lambda = 653,6$) mit schwachem, breitem Nebestreifen ($\lambda = \text{ca. } 606$).

Dinitrodimethylthionin.

Zu dessen Darstellung hat sich unter zahlreichen Versuchen die folgende Arbeitsweise am besten bewährt. 20 g Methylenblau werden mit 100 ccm Essigsäure von 50% und 150 ccm HNO_3 von 36° Bé. auf dem Wasserbad erwärmt (80°—82°), wobei sich zunächst Methylengrün bildet. Die Flüssigkeit färbt sich darauf blaurot-dichroitisch unter starker Entwicklung nitroser Dämpfe, die nach ca. 2 Stunden nachläßt. Nach dem Erkalten scheiden sich rotbraune, kupferglänzende oder grünschillernde Nadeln in einer Ausbeute von 6,5—7 g ab.

Aus den dichroitischen Mutterlaugen läßt sich weder durch Konzentrieren, noch durch Verdünnen ein einheitliches Produkt gewinnen.

Der gleiche Körper läßt sich auf die beschriebene Weise auch aus Methylengrün darstellen.

Zur Reinigung eignet sich, wie sich aus vielen vergeblichen Versuchen herausgestellt hat, am besten 25prozent. Essigsäure. In anderen Lösungsmitteln (Wasser, Methyl-

und Äthylalkohol) ist der Körper äußerst schwer löslich. Das fein pulverisierte Rohprodukt wird zur Vermeidung von Knollenbildung in kleinen Portionen in die 60fache Menge siedender 25prozent. Essigsäure eingetragen, die zur Vermeidung der sehr leicht eintretenden hydrolytischen Spaltung mit etwas verdünnter HNO_3 versetzt wird. Nach eingetretener Lösung wird abfiltriert und verdünnte Salpetersäure (sp. Gew. 1,18) zugesetzt (auf 1 g Farbstoff 6 ccm Säure). Das

Nitrat,

kristallisiert in olivbraunen Nadelchen. Es wurde vakuumtrocken analysiert.

Das vakuumtrockene Produkt enthält kein Kristallwasser.

1. 0,1646 g Substanz gaben 0,2476 g CO_2 und 0,0497 g H_2O .
2. 0,0933 g Substanz gaben 16,9 ccm N bei $16,2^\circ$ und 732,7 mm.
3. 0,1055 g Substanz gaben 19,7 ccm N bei $16,3^\circ$ und 729,3 mm.
4. 0,2147 g Substanz gaben 0,1194 g BaSO_4 .
5. 0,3391 g Substanz gaben 0,1883 g BaSO_4 .

	Berechnet für	Gefunden:				
	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_4\text{SNO}_3$:	1.	2.	3.	4.	5.
C	41,15	41,02	—	—	—	°/o
H	2,96	3,35	—	—	—	„
N	20,59	—	20,74	20,91	—	„
S	7,85	—	—	—	7,64	7,63 „.

Die Methylbestimmung wurde nach der Methode von J. Herzig und Hans Meyer¹⁾ ausgeführt. Da bei schwefelhaltigen Substanzen erfahrungsgemäß durch Bildung von Mercaptanen Jodalkyl der Bestimmung entzogen wird, so stimmen die erhaltenen Resultate genügend auf die Anwesenheit zweier Methylgruppen.

0,1960 g Substanz ergaben 0,1867 g AgJ.

	Berechnet für 2 Methylgruppen:	Gefunden:
CH_3	7,36	6,1.

¹⁾ Ber. 27, 319 (1894); Wien. Mon. 15, 613 (1894); 16, 599 (1895); 18, 379 (1897).

Dinitrodimethylthioninbromhydrat,

Für die Darstellung des Bromhydrates löst man das feingepulverte Rohprodukt im Verhältnis von 1:60 in heißer 25prozent. Essigsäure und filtriert die Lösung in eine konzentrierte Lösung vom Bromkalium. Die ausfallenden Kristalle werden nochmals aus 25prozent. Essigsäure umkristallisiert, die mit einigen Kubikzentimetern farbloser Bromwasserstoffsäure versetzt ist. Wie die Brombestimmung zeigt, läßt sich trotzdem die Hydrolyse nicht völlig hintanhaltend. Das Bromhydrat kristallisiert in flachen, olivbraunen Nadelchen und wurde lufttrocken analysiert.

1. 0,9702 g Substanz, bei 95° und 60—70 mm zu konstantem Gewicht erhitzt, verloren 0,0278 g H₂O.
2. 0,1015 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 20,3° und 714 mm.
3. 0,2976 g Substanz gaben 0,1524 g BaSO₄ und 0,1143 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₁₄ H ₁₂ N ₆ O ₄ SBr + 2H ₂ O:	1.	2.	3.
H ₂ O	7,79	7,51	—	— %
N	15,16	—	15,26	— „
S	6,94	—	—	7,02 „
Br	17,30	—	—	16,34 „

Die Versuche, den Sauerstoff wie beim Methylengrün durch quantitative Reduktion zu bestimmen, scheiterten vollständig an der zu geringen Löslichkeit des Bromhydrats in 20prozent. HCl. Auch ein Zusatz von Essigsäure gab kein besseres Resultat.

Verhalten des Dinitrodimethylthionins.

Der Farbstoff ist in Wasser sehr schwer löslich mit blaurot-dichroitischer Farbe ohne Fluoreszenz, auch sehr schwer in Methyl- und Äthylalkohol mit gleicher Farbe und prächtig zinnoberroter Fluoreszenz. Viel leichter löst er sich in Essigsäure mit gleicher Farbe und Fluoreszenz. Auch die Acetonlösung fluoresziert. Er ist fast unlöslich in Amyl-

alkohol und vollständig unlöslich in Chloroform. In Äther löst sich die stets spurenweise vorhandene Base mit hellbrauner Farbe. Mit Anilin geht er in blutroter Farbe in Lösung, die nachher in Braun übergeht. Der Körper löst sich als Thioninderivat smaragdgrün in konzentrierter H_2SO_4 ; durch Verdünnen entsteht die ursprüngliche Nuance wieder. HNO_3 (sp. Gew. 1,4) bewirkt einen Farbumschlag nach Violett. Mit konzentrierter HCl geht die Farbe in Stahlblau, dann in Grünblau über; beim Verdünnen tritt die blaurote Farbe wieder auf. Aus der wäßrigen Lösung fällt auf NH_3 -Zusatz die braune Base aus, während die alkoholische Lösung mit NH_3 nur braune Farbe annimmt. Die Base löst sich vollständig in Äther mit brauner Farbe; durch Schütteln mit Säure wird das blaurote Farbstoffsalz regeneriert. 10 prozent. NaOH fällt in der Kälte und beim Erwärmen die Base aus; durch Zusatz von HCl wird die ursprüngliche Farbe wieder erhalten. Die Base löst sich nach längerem Erhitzen der Flüssigkeit kaum mehr in Äther. Da die zwei Nitrogruppen die Basizität stark herabsetzen, so entstehen beim Umkristallisieren aus 25 prozent. Essigsäure ohne Mineralsäurezusatz beträchtliche Mengen der darin unlöslichen amorphen Base. Beim Erhitzen zersetzt sich der Farbstoff unter heftiger Verpuffung, desgleichen das Nitrat (ziemlich scharf bei 240°). Das Dinitrodimethylthionin färbt Seide und tannierte Baumwolle kräftig mit braunstichig violetter Farbe an. Die wäßrige Lösung zeigt im Spektroskop einen starken, nach rechts auslaufenden Absorptionsstreifen im Gelbgrün mit $\lambda = 569$. Die alkoholische Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen mit $\lambda = 571$ neben einem breiten Band im Blau, das durch Zugabe von NH_3 verstärkt wird, während der Streifen 571 verschwindet.

Diamidodimethylthionin.

Zur Darstellung dieses Farbstoffs wurde das Nitrat des blauroten Körpers in der 50fachen Menge heißen Eisessigs, mit $\frac{1}{6}$ seines Volumens Wasser versetzt, gelöst, und bis zur Entfärbung Zinkstaub in kleinen Portionen zugegeben. Beim Erkalten scheidet sich der in Wasser sehr leicht lösliche und

sehr leicht oxydable Leukokörper aus. Man filtriert vom überschüssigen Zinkstaub ab, wäscht mit Wasser gut nach, oxydiert die Lösung des Leukokörpers mit einer kalten, 5 prozent. FeCl_3 -Lösung (mit Rhodankalium als Indikator) und salzt die blaugrüne Flüssigkeit mit Bromkalium aus. Das amorphe Farbstoffbromhydrat ließ sich ebensowenig wie das Jodhydrat in kristallisierter Form gewinnen.

Das blauschwarze amorphe Pulver löst sich in Wasser, Alkohol, Eisessig mit blaugrüner Farbe und zieht grün auf Seide und tannierte Baumwolle. Konzentrierte H_2SO_4 bewirkt einen Umschlag der Farbe über Graugrün nach Braun; durch Verdünnen erhält man die blaugrüne Farbe wieder. Konzentrierte HCl macht zunächst grün, dann tritt Entfärbung ein. Durch HNO_3 (spez. Gew. 1,4) färbt sich die Farbstofflösung gelbgrün. SnCl_2 in salzsaurer Lösung reduziert sofort. NH_3 und 10 prozent. NaOH erzeugen unter Entfärbung violette Niederschläge. HgCl_2 fällt quantitativ in blauen Flocken das HgCl_2 -Doppelsalz.

Im Spektroskop zeigt die wäßrige, äthyl- und amyloalkoholische Lösung Absorption in der linken Seite des Spektrums; keine Streifen.