

416. Emil Fischer: Bildung von Methylenblau als Reaktion auf Schwefelwasserstoff.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Versetzt man eine saure Lösung von *p*-Amidodimethylanilin mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, so entsteht bekanntlich das von H. Caro entdeckte Methylenblau.

Die Bildung dieses schönen Farbstoffs erfolgt so leicht und sicher, dass es nahe lag, dieselbe für den analytischen Nachweis des Schwefelwasserstoffes zu empfehlen. Ich theilte diese Absicht Hrn. Caro mit und erhielt von ihm die Antwort, dass er bereits die Empfindlichkeit der Reaktion für andere Zwecke geprüft habe. Gleichzeitig stellte er mir seine Resultate zur Verfügung, mit der Ermächtigung, dieselben zu veröffentlichen.

Ich habe seine Versuche wiederholt und kann die Probe als äusserst genau empfehlen.

Handelt es sich um den Nachweis von sehr wenig Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung, so versetzt man dieselbe zunächst mit ungefähr $\frac{1}{50}$ Volumen rauchender Salzsäure, fügt einige Körnchen von schwefelsaurem *p*-Amidodimethylanilin, und sobald letztere gelöst sind, noch 1—2 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung zu. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff färbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit rein blau.

Der Zusatz der vielen Salzsäure hat den Zweck, die Bildung des rothen Farbstoffs zu verhindern, der durch Amidodimethylanilin allein, durch Eisenchlorid in neutraler oder schwach saurer Lösung entsteht. Die Empfindlichkeit der Reaktion und ein Vergleich mit der gewöhnlichen Bleiprobe ergibt sich aus folgenden Versuchen:

1. 1 L destillirtes Wasser, welches 0.00009 g Schwefelwasserstoff enthielt, wurde mit 20 ccm rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1.19), einigen Körnchen schwefelsaurem *p*-Amidodimethylanilin (etwa 5 mg) und 2 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung bei Zimmertemperatur versetzt. Nach einigen Minuten begann die Farbstoffbildung und erreichte nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde das Maximum. Die Flüssigkeit hatte eine starke, reinblaue Farbe angenommen und behielt dieselbe tagelang.

Dieselbe Menge Wasser mit ebenso viel Schwefelwasserstoff, aber ohne Salzsäure, zeigte auf Zusatz von einigen Tropfen Bleiacetatlösung eine sehr schwache Braunfärbung, die kaum mehr als sichere Reaktion gelten konnte.

Bei Gegenwart von freier Salzsäure blieb diese Färbung vollständig aus.

2. 1 L Wasser, welches nur 0.0000182 g Schwefelwasserstoff enthielt und sich in einem Becherglas von 1 $\frac{1}{2}$ L Inhalt befand, wurde mit der gleichen Menge Salzsäure, Amidodimethylanilin und 1 Tropfen derselben Eisenchloridlösung versetzt.

Nach $\frac{1}{2}$ Stunde zeigte die Flüssigkeit, wenn man das Glas auf weisses Papier stellte und von oben hineinsah, eine noch sehr deutliche, reinblaue Färbung, die ebenfalls tagelang anhielt. Bleiacetat giebt bei derselben Verdünnung mit Schwefelwasserstoff auch bei Abwesenheit von freier Säure keine Reaktion. Dasselbe gilt für das Nitroprussidnatrium.

Die Bildung des Methylenblaus ist demnach die empfindlichste und namentlich die sicherste Reaktion zum Nachweis des Schwefelwasserstoffs in neutraler oder saurer, wässriger Lösung.

Das für die Probe nothwendige *p*-Amidodimethylanilin lässt sich, wie bekannt, aus dem Nitroso- oder Nitrodimethylanilin gewinnen.

Bequemer ist es jedoch, dasselbe aus dem käuflichen Helianthin oder Orange III, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{N}=\text{N} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, darzustellen. Der Farbstoff zerfällt, ähnlich den meisten Azofarbstoffen, bei der Reduktion in Sulfanilsäure und *p*-Amidodimethylanilin. Diese Reduktion erfolgt beim Kochen mit Salzsäure und Zinkstaub, mit Alkalien und Zinkstaub oder noch leichter bei der Behandlung mit Schwefelammonium. Die Anwendung des letzteren ist für die Darstellung der Base vorzuziehen.

Fein zerriebenes Helianthin wird mit etwa 5 Theilen Wasser und einem Ueberschuss von Schwefelammon (je nach der Stärke der Lösung 2—4 Theilen) übergossen und das kalte Gemisch öfters umgeschüttelt. Der Farbstoff geht dabei vollständig in Lösung und nach 24 Stunden ist die Orangefarbe verschwunden und die Reduktion beendet.

Rascher und ebenso glatt verläuft die Spaltung in Sulfanilsäure und Amidodimethylanilin beim Erwärmen auf dem Wasserbade. 10 g Helianthin werden hier in 10—15 Minuten vollständig reducirt.

Zur Isolirung des Amidodimethylanilins wird die Lösung mit Aether extrahirt. Dem letzteren entzieht man das mitgelöste Schwefelammon durch Schütteln mit wenig in Wasser aufgeschlämmtem Bleiweiss, filtrirt und versetzt die Aetherlösung vorsichtig mit einer ätherischen Lösung von concentrirter Schwefelsäure. Dabei scheidet sich das neutrale Sulfat des Amidodimethylanilins als fast farblose, breiige Masse ab. Ueberschuss an Schwefelsäure ist zu vermeiden, weil sonst das schlecht krystallisirende, saure Salz entsteht.

Jetzt wird der Aether abgegossen, resp. filtrirt, und das Salz mit 4—5 Theilen absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich dasselbe in feine, weisse Nadeln umgewandelt hat. Dieselben werden nach dem Erkalten filtrirt, mit Alkohol gewaschen, abgepresst und auf dem Wasserbade getrocknet.

Dieses Präparat hält sich in verschlossenen Gefässen ganz unverändert, löst sich in Wasser mit sehr schwach brauner Farbe und ist für die beschriebene Schwefelwasserstoffprobe rein genug.

417. Emil Fischer: Ueber das Diacetonamin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Bei der Darstellung von Diacetonamin aus aldehydhaltigem Aceton beobachtete Heintz¹⁾ die Bildung einer Base $C_8H_{15}NO$, welche er Vinyl-diacetonamin nannte. Dieselbe Verbindung erhielt er später durch Einwirkung von Acetaldehyd auf oxalsaures Diacetonamin.

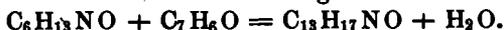
Heintz hat die Base nicht weiter untersucht, hält es aber nach der Bildungsweise für wahrscheinlich,²⁾ dass sie das niedere Homologe des Triacetonamins sei. Seine Vermuthung wird durch meine Beobachtungen bestätigt. Mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung reducirt, wird die Base in ein Alkamin verwandelt und das Letztere liefert mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade eine leicht flüchtige Base, welche nach allen Eigenschaften ein Homologes des von mir kürzlich beschriebenen Triacetonins³⁾ ist. Ich werde später auf diese Verbindungen zurückkommen.

Bei dieser Gelegenheit habe ich weiter gefunden, dass ebenso wie der Acetaldehyd auch andere Fette und aromatische Aldehyde sich mit dem Diacetonamin zu Basen vereinigen, welche sämmtlich die Umwandlungen des Triacetonamins zeigen.

Auf diesem Wege ist es also möglich, zahllose Homologe des Oxypiperidins und Piperidins zu gewinnen.

Ausführlicher untersucht wurde zunächst die Verbindung des Diacetonamins mit dem Bittermandelöl.

Dieselbe entsteht nach der Gleichung:



Ich nenne sie

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 214.

²⁾ ibid. 191. 124.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1604.