

Es krystallisirte aus absolutem Alkohol in schönen, glasartigen Prismen, die bei 150—210° schmolzen und nicht ganz rein erhalten werden konnten.

$C_{26}H_{20}N_4S_2$. Ber. C 69.03, H 4.43, N 12.40, S 14.16.

Gef. » 69.56, » 4.97, » 12.72, » 13.71.

Der Körper ist nicht im Stande, Salze zu bilden.

Berlin C. Chemisches Laboratorium früher Dr. B. Kühn.

147. R. Gnehm und F. Kaufler: Zur Kenntniss der Thiazine.

(Eingegangen am 5. März 1906.)

Im Hinblick auf den festgestellten Zusammenhang zwischen Thiazinen und Schwefelfarbstoffen¹⁾ war zu untersuchen, inwieweit Mercaptane beziehungsweise Disulfide der Thiazinreihe Schwefelfarbstoffcharakter haben. Als Zwischenproduct waren hier zunächst amidirte Thiazine darzustellen, die dann über die Diazoverbindung in Thiazinmercaptane übergeführt werden können. Ein diesbezüglicher Versuch liegt in der Arbeit von Gnehm und Schröter²⁾ vor, in der die Reduction des Methylengrüns zum Amidoleukomethylenblau beschrieben wird.

Ein anderer Weg zur Darstellung von Amidoleukomethylenblau schien durch die Arbeiten von Kehrmann³⁾ vorgezeichnet, nach denen es möglich erschien, dass sich Ammoniak an Methylenblau anlagern könne. Es zeigte sich jedoch, dass bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak die Reaction in anderem Sinne verlief, indem eine $N(CH_3)_2$ -Gruppe durch NH_2 ersetzt wurde, somit ein asymmetrisches Dimethylthionin — in Folge der reducirenden Wirkung des alkoholischen Ammoniaks als Leukokörper — entstand.

5 g Methylenblau-Chlorhydrat (zinkfrei) wurden mit 20—30 ccm gesättigten alkoholischen Ammoniaks 4 Stunden im Rohr auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Farbstoff in eine hellbraune Krystallmasse übergegangen, die sich beim Oeffnen des Rohres ungemein rasch blau färbte. Die Flüssigkeit wurde nunmehr auf dem Wasserbade abgedampft, die im Rohr verbleibende Masse ebenfalls durch Einstellen in ein Wasserbad getrocknet, beide Rückstände mit heisser, sehr verdünnter Salzsäure aufgenommen, vereinigt

¹⁾ Gnehm und Kaufler, diese Berichte **37**, 2617, 3032 [1904].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **73**, 1 [1906].

³⁾ Kehrmann, Ann. d. Chem. **322**, 1 [1902]. Diese Berichte **33**, 3294 [1900].

und so lange in der Wärme Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die blaue Farbe in graubraun umgeschlagen war; hierauf wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Benzol gut durchgeschüttelt und abermals Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung eingeleitet. Die Benzollösung wird mehrfach mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, im Schwefelwasserstoffstrom abdestillirt und der Rückstand zweimal aus hochsiedendem Ligoïn umkrystallisirt, das erste Mal im Schwefelwasserstoffstrom, das zweite Mal in einer Wasserstoffatmosphäre, wobei die Lösungen nie mit der Luft in Berührung kamen, sondern durch heberförmige Röhren und Filter mittels des Gasdruckes aus einen Kolben in den anderen übergeführt wurden,

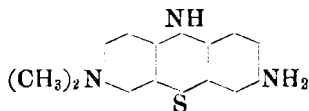
Beim Abkühlen des Ligoïns hinterbleibt der Leukokörper in grünlichen Nadeln, die im Wasserstoffstrom mit Petroläther gewaschen und darauf getrocknet werden. In diesem Zustande ist die Substanz etwas weniger oxydabel, sodass bei schnellem Arbeiten nur minimale Blaufärbung eintritt. Die Substanz beginnt bei 150° sich zu verfärben und schmilzt unscharf bei 160° ; sie ist in Benzol und Toluol sehr leicht, in heissem Ligoïn mässig, in kaltem wenig, in Petroläther sehr schwer löslich. In Folge ihrer Darstellung scheint ihr eine Spur Schwefel anzuhaften.

0.0780 g Sbst.: 11.8 ccm N (16° , 711 mm). — 0.0756 g Sbst.: 0.0718 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$. Ber. N 16.39, S 12.46.

Gef. » 16.50, » 13.00, 13.08.

Es ist also ein asymm. Dimethyl-leukothionin entstanden.



Um den entsprechenden Farbstoff darzustellen, wurde zunächst wie zur Herstellung des Leukokörpers verfahren, der Rohrinhalt mit wenig Salzsäure angesäuert und unter gelegentlichem Wasserzusatz auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Oxydation durch den Luftsauerstoff belassen. Hierauf wurde zur Trockene eingedampft, mit siedendem Alkohol, dem einige Tropfen concentrirter Salzsäure zugesetzt waren, extrahirt, wobei ein Theil als schwarze amorphe Masse zurückblieb. Der alkoholische Auszug schied nach dem Erkalten sehr langsam eine dunkelblaue, krystallinische Masse aus, die zum zweiten Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute beträgt bis zu 60 pCt.

Der Farbstoff ist in Wasser sehr leicht, in Aethyl- und Methyl-Alkohol in der Hitze ziemlich stark, in der Kälte mässig löslich; die

Lösungen sind intensiv blau, die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt blauroth. In Amylalkohol ist er in der Hitze wenig löslich, in Aether fast unlöslich. Im Gegensatz zum Methylenblau, dessen wässrige Lösung durch Alkali nur eine geringe Nuancenverschiebung erfährt, wird das asymmetrische Dimethylthionin durch Alkali sofort roth. Zur Analyse wurde im Vacuum bei 100° getrocknet, da der Farbstoff hartnäckig Alkohol zurückhält.

0.1158 g Sbst.: 14.9 ccm N (13°, 735 mm). — 0.1325 g Sbst.: 17.7 ccm N (20°, 740 mm). — 0.1215 g Sbst.: 0.0577 g AgCl. — 0.1482 g Sbst. 0.1211 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄N₃SCl. Ber. N 14.43, S 10.99, Cl 12.15.
Gef. » 14.69, 14.83, » 11.22, » 11.74.

Während der Ausführung dieser Versuche erschien eine Arbeit von Formánek¹⁾, in der die Darstellung des asymm. Dimethylthionins durch gemeinsame Oxydation von *p*-Aminodimethylanilinthiosulfosäure mit Anilinchlorhydrat beschrieben war. Wir haben zum Vergleich den Farbstoff auch nach den Angaben Formánek's dargestellt; ein Vergleich der Absorptionsspectra in wässriger, alkoholischer und amyalkoholischer Lösung ergab vollkommene Identität²⁾.

Einwirkung von Benzylamin auf Methylenblau.

Es war nunmehr zu untersuchen, ob der leichte Austausch der Dimethylamidogruppe gegen die Amidogruppe auch substituirten Amidogruppen gegenüber eintritt, und als Beispiel hierfür die Einwirkung von Benzylamin gewählt. Die Reaction verläuft aber keineswegs glatt: es entstehen grosse Mengen unlöslicher Körper, und an definirtem Producte konnte nur eine ziemlich geringe Menge erhalten werden. Der isolirte Farbstoff ist jedoch kein Analogon des vorhin beschriebenen, sondern ein Anlagerungsproduct des Benzylamins an das Methylenblau im Sinne der von Kehrman eingehend untersuchten Addition von Basen an chinoidé Körper, somit ein Benzylamino-tetramethylthionin.

3 g Methylenblau, 2.5 g Benzylamin und 10 g Alkohol werden im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 130—140° erhitzt; der Inhalt verwandelt sich in eine braungelbe Lösung, die bei Luftzutritt sofort intensiv blau wird. Zur Vertreibung des Benzylamins wird einige Male mit Wasser eingedampft; im Gegensatze zum Versuche mit Ammoniak ist weder beim Oeffnen der Röhre noch beim Eindampfen der Geruch nach Dimethylamin bemerkbar. Während des Eindampfens tritt voll-

¹⁾ Zeitschr. für Farben- u. Textil-Chemie 1905, S. 34.

²⁾ Vgl. Kehrman und Schaposchnikoff, diese Berichte 33, 3294 [1900].

ständige Oxydation zum Farbstoff ein. Der Rückstand wird mit Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure ausgekocht, wobei viel amorphe schwarze Masse zurückbleibt, und der alkoholische Auszug stark eingeeengt; das ausgeschiedene Chlorhydrat ist klebrig und konnte durch Krystallisation nicht gereinigt werden, dagegen gelang die Reinigung des schwer löslichen Jodhydrates.

1 g des rohen Chlorhydrats wurden in 300 ccm Wasser gelöst und 2 g Jodkalium in der Wärme hinzugefügt; beim Abkühlen fällt das Jodhydrat als violettschwarze Masse aus; zur weiteren Reinigung wird in heissem Amylalkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in blavioletten, gequollenen Körnern ab; man löst abermals, wobei wieder ziemlich viel Substanz verloren geht, da sich immer ein unlöslicher Rückstand bildet. Die ausgeschiedene Masse wird bei 105° im Vacuum getrocknet und bildet dann ein violettes, metallisch glänzendes Pulver, dessen Analysen, wenn auch nicht sehr scharf, auf ein Benzylamido-tetramethylthionin-jodid stimmen.

0.1110 g Sbst.: 11.5 ccm N (17°, 711 mm). — 0.1043 g Sbst.: 0.0482 g AgJ. — 0.1166 g Sbst.: 0.0542 g AgJ und 0.0593 BaSO₄.

C₂₃H₂₅N₄SJ. Ber. N 10.88, S 6.21, J 24.57.

Gef. » 11.24, » 6.98, » 25.00, 25 12.

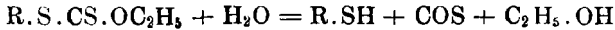
Das Chlorid des Farbstoffes ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, das Jodid viel schwerer. Die Farbe der Lösungen, ebenso wie die Absorptionsspectren sind jenen des Methylenblaus sehr ähnlich; dagegen zeigt sich im Verhalten gegen verdünntes Alkali eine Differenz, indem die Lösung des Benzylamidoderivates sofort violett wird und sich alsbald unter Bildung eines rothvioletten Niederschlages entfärbt, während Methylenblau erst nach längerer Zeit seine Nuance verändert.

Nachdem in der Einwirkung von Ammoniak auf Methylenblau ein Weg zur bequemen Darstellung eines amidirten Thiazins vorlag, wurde versucht, die Amidogruppe nach der Methode von Leuckardt¹⁾ durch den Mercaptanrest zu ersetzen. 2 g Dimethylthionin wurden in 200 g Wasser gelöst, 2.5 ccm concentrirte Salzsäure hinzugefügt, gekühlt und mit 0.5 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, versetzt. Nach ½-stdg. Verweilen in der Kältemischung wurde mit einer Lösung von 5 g xanthogensaurem Kalium in 300 ccm Wasser versetzt, wobei sich ein grüner Niederschlag ausscheidet, der auf dem Wasserbad unter Stickstoffentwicklung in ein violettschwarzes Harz übergeht; man erhitzt 4 Stunden auf dem Wasserbade, filtrirt und trocknet. Die Substanz, die gemäss der Reaction von Leuckardt der Thion-

1) Journ. für prakt. Chem. [2] 41, 179.

kohlensäureester des Thiazinmercaptans ist, wog 2 g; die Krystallisationsversuche blieben erfolglos.

Da infolge der Unbeständigkeit der Thiazine gegen Alkali eine Verseifung durch alkoholisches Kali unthunlich war, wurde die Masse mit 200 ccm 80-proc. Schwefelsäure verrieben und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich, entsprechend der Gleichung



die Entwicklung von Kohlenstoffoxysulfid bemerkbar machte. Nach 4 Stunden hatte dieselbe aufgehört, die Lösung wurde in viel Wasser gegossen, aufgewärmt, filtrirt und der Niederschlag mit viel Wasser gewaschen. Er stellte ein blauschwarzes Pulver dar, dessen Reinigung bisher noch nicht gelungen ist, das aber die typischen Eigenschaften der Schwefelrharbstoffe besitzt, indem es sich zum grossen Theil in Schwefelnatrium löst, wobei sich ein Leukokörper bildet. Wird mit dieser Lösung Baumwolle auf dem Wasserbade erwärmt, ausgewaschen und verhängt, so erhält man ein ziemlich intensives, etwas stumpfes Blau, das vollkommen waschecht ist. Es ist also vorläufig qualitativ festgestellt, dass durch Reactionen, welche eine Einführung von Mercaptan- bzw. Sulfid-Gruppen bewirken, aus amidirten Thiazinen Farbstoffe vom Charakter der blauen Schwefelrharbstoffe entstehen.

Zürich, Techn.-chem. Labor. des eidgen. Polytechnicums.

148. R. Gnehm und E. Walder: Ueber Methylengrün.

(Eingegangen am 5. März 1906.)

In der Verfolgung des Zweckes, im Anschluss an die Arbeiten von Gnehm und Kaufler¹⁾ sowie Gnehm und Schröter²⁾, über die amidirten Thiazine zu Körpern zu gelangen, die den blauen Schwefelrharbstoffen nahe stehen, erschien es zunächst wünschenswerth, über die nitrirten Thiazine nähere Kenntniss zu erlangen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine saure Lösung von Methylengrün entsteht³⁾ ein blaugrüner Körper, das Methylengrün, das als Nitromethylengrün aufgefasst wird, ohne dass hierfür Beweise veröffentlicht worden wären.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit, Stickstoff-Trioxyd und -Dioxyd, sowie Amylnitrit auf mit Schwefelsäure oder Salpetersäure

¹⁾ Diese Berichte 37, 2617, 3032 [1904].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 73, 1 [1906].

³⁾ D. R.-P. 38979.