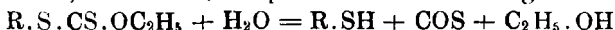


kohlensäureester des Thiazinmercaptans ist, wog 2 g; die Krystallisationsversuche blieben erfolglos.

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.

angesäuerte Methylenblaulösungen wurden identische Methylengrün-Producte erhalten. Als bester Ansatz für die Gewinnung des Körpers hat sich folgender erwiesen.

5 g Methylenblau, gelöst in 250 ccm Wasser, und 50 ccm einer 16.7-procentigen Natriumnitritlösung werden zwischen 0° und +10° mit 50 ccm Salpetersäure von 36° B \acute{e} . versetzt. Nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird das Nitrat des Methylengrüns, schön krystallisirt, gewonnen. Zur besseren Charakterisirung wurden reine Salze, das Nitrat und das Bromhydrat, dargestellt.

Das reine Nitrat wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Rohproductes unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure gewonnen.

Das Nitrat enthält kein Krystallwasser.

a) 0.2666 g Sbst.: 0.1592 g BaSO $_4$. — b) 0.2996 g Sbst.: 0.1823 g BaSO $_4$.
— 0.1729 g Sbst.: 27.8 ccm N (18°, 720.0 mm).

$C_{16}H_{17}N_4O_2S(NO_3)$. Ber. S 8.19, N 17.93.
Gef. » 8.23, 8.35, » 17.54.

Das Bromhydrat wird aus dem Nitrat mit Hilfe von Bromkalium und Umkrystallisiren unter Zusatz von verdünnter, farbloser Bromwasserstoffsäure gewonnen.

0.3451 g Sbst.: 0.1829 g BaSO $_4$. — 0.1293 g Sbst.: 15.25 ccm N (18.8°, 720.1 mm). — 0.3135 g Sbst.: 0.1360 g AgBr — 0.3326 g Sbst.: 0.0976 g Krystallwasser.

$C_{16}H_{17}N_4O_2SBr + 2 H_2O$. Ber. S 7.20, N 12.61, Br 17.95, H $_2$ O 8.09.
Gef. » 7.19, » 12.80, » 18.45, » 8.29.

Zur definitiven Entscheidung, ob ein Nitro- oder Nitroso-Derivat vorliegt, wurde die Wasserstoffmenge bestimmt, die bei der Reduction aufgenommen wird. Der Farbstoff wurde mit einer bekannten, überschüssigen Zinnmenge reducirt, deren Reductionswerth genau bestimmt war, und der entwickelte Wasserstoff gemessen.

0.1 g Bromhydrat als Nitrosokörper braucht theoretisch 17.08 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm).

0.1 g Bromhydrat als Nitrokörper braucht theoretisch 21.88 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm).

Bei den Versuchen brauchte:

1. 0.1 g Bromhydrat (wasserfrei): 21.57 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm).
2. 0.1 g Bromhydrat (wasserfrei): 20.66 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm).

Somit ist Methylengrün als Nitromethylenblau nachgewiesen.

Ueber die Reductionsproducte des Methylengrüns, sowie über weitere Einwirkungsproducte von Salpetersäure auf Methylenblau sind Untersuchungen im Gange.

Aehnliche Versuche in der Reihe der äthylirten und benzylirten Thionine sind in diesem Laboratorium in Angriff genommen; über deren Resultate wird seiner Zeit an anderer Stelle Bericht erstattet werden.

Zürich, 3. März 1906. Technisch-chemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnicums.

149. R. Kremann: Ueber Molekularverbindungen von Nitrokörpern mit Aminen.

[Bemerkung zur Arbeit der Hrn. Noelting und Sommerhoff.]

(Eingegangen am 5. März 1906.)

Vor kurzem haben die HHrn. Noelting und Sommerhoff untersucht¹⁾, ob die von Hepp zuerst beobachtete Eigenschaft des symmetrischen Trinitrotoluols und Trinitrobenzols, mit aromatischen Aminen gefärbte Doppelverbindungen zu geben, wenn das Gemisch der beiden Componenten in alkoholischer Lösung am Wasserbade erwärmt wird, einer Verallgemeinerung fähig wäre. Zu diesem Zwecke liessen die genannten Autoren eine Reihe von Homologen und Substitutionsproducten des Anilins, sowie auch Diamin-, Diphenylamin- und Chinolin-Basen, auf Trinitrobenzol und Toluol, in Lösungen von Alkohol oder Aceton, sowie auch in einigen Fällen ohne Einwirkung eines Lösungsmittels auf einander einwirken und erhielten auf diesem Wege eine Reihe wohldefinirter Molekularverbindungen. Anologe Versuche mit Trinitro-m-xylol, Trinitromesitylen und Trinitrobutylxylol blieben nach genannten Autoren erfolglos.

Auch gelang es den Verfassern nicht, mit Anilin und Nitrobenzol, *p*-Nitrotoluol und *m*-Dinitrobenzol feste Doppelverbindungen zu isoliren. Sie schlossen jedoch aus dem Umstande, dass diese genannten Nitrokörper, mit frisch destillirtem, farblosen Anilin zusammengebracht, intensive Rothfärbung gaben, auf die Möglichkeit von Verbindungen zwischen genannten Körpern; diese müsten jedoch sehr labil sein, da die durch Bildung einer Verbindung hervorgerufene Rothfärbung auf Zusatz von Alkohol verschwindet.

Ich habe seit einiger Zeit unter anderem das Studium der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Aminen und Polynitroderivaten zum Gegenstand meiner Arbeiten gemacht, was die HHrn. Noelting und Sommerhoff bei ihren sonst ausführlichen Literaturangaben wahrscheinlich

¹⁾ Diese Berichte **39**, 76 [1906].