

455. R. Gnehm und F. Kaufler: Zur Kenntniss des  
Immedialreinblaus. II.

(Eingegangen am 19. Juli 1904.)

In unserer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir einen Körper beschrieben, der durch Bromirung des Immedialreinblaus entsteht, und ihn auf Grund der Analysen und des chemischen Verhaltens als Tetrabromdimethylamidothiazon angesprochen.

Inzwischen ist es gelungen, den genannten Körper auf anderem Wege, durch Bromirung des Dimethylamidothiazons, des Bernthsen'schen Methylenvioletts, zu gewinnen, sodass seine Constitution vollkommen erwiesen ist.

Die Darstellung des Methylenvioletts geschah nach dem von Bernthsen angegebenen Verfahren aus Methylenblau mit Silberoxyd<sup>2)</sup>, mit der kleinen Abänderung, dass das Rohproduct nach zweimaligem Auskochen mit Alkohol aus Anisol umkrystallisirt wurde, wodurch allzugrosse Flüssigkeitsmengen vermieden werden konnten.

Nach einer grösseren Anzahl von Versuchen, die schwer zu entwirrende Gemische von verschiedenen Bromirungsproducten ergeben hatten, wurde folgendes Verfahren als zweckmässig befunden.

1 g krystallisirtes Methylenviolett und 3 g Kaliumbromat werden fein gepulvert, gemischt und mit 10 ccm Wasser in ein Einschmelzrohr gebracht, in einem Reagensglas 3 g 33-procentige Bromwasserstoffsäure hinzugefügt und im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 125—135° erhitzt. Die so erhaltene, dunkle, krystallinische Masse wird filtrirt, gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet, gepulvert und mit Alkohol ausgekocht, um die niederen Bromirungsproducte zu entfernen. Das Auskochen muss so lange fortgesetzt werden, bis sich die violettrothe Farbe des Auszuges nicht mehr ändert. Nuncmehr wird abermals getrocknet und mit Anisol (je 100 ccm) erschöpfend extrahirt. Beim Erkalten des ersten Auszuges scheiden sich dunkelviolette Kryställchen aus; die späteren Auszüge liefern durch Einengen mehr davon.

An krystallisirtem Product werden so 0.9—1 g erhalten (40—45 pCt. der Theorie); ein Theil des Methylenvioletts verkohlt bei der Bromirung; in den letzten Mutterlaugen sind noch ziemlich erhebliche Mengen des Bromirungsproductes enthalten, die jedoch nicht krystallisirt erhalten werden konnten.

Zur weiteren Reinigung wurde aus Nitrobenzol umkrystallisirt, wobei an reinem Product 0.7 g erhalten wurden. Die Analyse ergab Zahlen, die auf ein Tetrabromderivat stimmen.

0.1386 g Sbst.: 0.0538 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1307 g Sbst.: 0.0543 g BaSO<sub>4</sub>. —  
0.0930 g Sbst.: 46 ccm N (20°, 718 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>SBr<sub>4</sub>. Ber. S 5.60, N 4.91.

Gef. » 5.33, 5.70, » 5.45.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2617 [1904].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 230, 170 [1885].

Da es nicht gelang, charakteristische Derivate zum Zwecke der Vergleichung des hier beschriebenen Körpers mit dem Bromirungsproducte aus dem Schwefelfarbstoff herzustellen, wurden Farbenreactionen und eine spectroscopische Untersuchung<sup>1)</sup> in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen. Wenngleich in Folge der breiten Absorptionsstreifen keine sehr exacten Messungen gemacht werden konnten, ergab sich doch eine vollständige Uebereinstimmung beider Producte, sodass an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist.

Nachstehende Tabelle enthält die Resultate der spectroscopischen Untersuchung.

Lösungsmittel	Tetrabrommethylviolett		Bromproduct aus Immedialreinblau	
	Farbe	Absorptionsstreifen	Farbe	Absorptionsstreifen
Toluol	roth	schw. Str. 580 br. Band 536 Sch. rechts	roth	schw. Str. 579 br. Band 536 Sch. rechts
Anisol	roth	Str. 585 Band 545	roth	Str. 584 Band 542
Nitrobenzol	roth	Str. 590 br. Band 557	roth	Str. 588 br. Band 558
conc. Schwefelsäure	blau	br. Band 612 Abs. in Roth	blau	br. Band 616 Abs. in Roth
Eisessig	rothviolett	H. 551 Nb. 596	rothviolett	H. 550 Nb. 594
Eisessig + conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	violett	H. 605 Nb. 560	violett	H. 605 Nb. 560
Amylalkohol	roth	D.-Str. { 600 557	roth	D.-Str. { 599 555
Amylalkohol + Alkohol-Kali	blauviolett rothe Fluorescenz	verw. { 625 D.-Str. { 580	blauviolett rothe Fluorescenz	verw. { 620 D.-Str. { 581

Abkürzungen: Str. = Streifen, br. = breit, schw. = schwach, Sch. = Schatten, verw. = verwaschen, Abs. = Absorption, H. = Hauptstreifen, Nb. = Nebenstreifen, D.-Str. = Doppelstreifen.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des eidg. Polytechnicums, 16. Juli 1904.

<sup>1)</sup> Formánek, Spectralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe [1900].