

die Zersetzung der Cellulose sich schneller und glatter vollzieht. Die Flüssigkeit enthält aber einen grossen Theil des Stickstoffs der Nitrocellulose in Form von Nitrit, das nun beim Ansäuern der Lösung der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd unterliegt. Auf diese Weise ist es also möglich, den Gesammt-Stickstoff der Nitrocellulose in der ursprünglichen Form zu fassen und mittels Nitron zur Wägung zu bringen. Die genaueren Daten über die Ausführung und die Resultate derartiger Analysen werden a. a. O. mitgetheilt.

213. F. Kehrmann: Ueber Methylen-Azur-

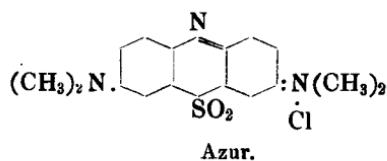
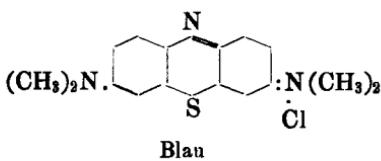
[Gemeinsam mit A. Duttenhöfer bearbeitet.]

(Eingegangen am 4. April 1906.)

Unter den Zersetzungsp producten der Methylenblau-Base, welche entweder durch gleichzeitige Einwirkung von Aetzalkalien und Luft<sup>1)</sup> oder durch Behandeln mit Silberoxyd<sup>2)</sup> entstehen, fand A. Berthsen einen eigenthümlichen blauen Farbstoff von stark basischem Charakter, welchem er, wohl mit Rücksicht einertheils auf seine Nuance, anderntheils auf seine Zugehörigkeit zur Methylenblau-Familie, den Namen »Methylen-Azur« gab.

Gleichzeitig mit Azur entstehen immer einerseits Leuko-Methylen blau, andererseits Methylen-Violett. Es gelang dem Entdecker, den neuen Farbstoff von seinen beiden Begleitern mittels eines ziemlich umständlichen Verfahrens annähernd zu trennen und in Form seines Jodids zu analysiren.

Aus den erhaltenen Resultaten zog er den Schluss, dass sich die Substanz von Methylenblau durch einen Mehrgehalt von zwei Atomen Sauerstoff unterscheide. Die einfachste und damals auch plausibelste Erklärung hierfür war auf die Annahme basirt, dass sich die beiden Sauerstoffatome an den zweiwerthigen Schwefel des Blaus angelagert und denselben so in die Sulfon-Gruppe verwandelt hätten. Die beiden folgenden Formel-Bilder geben die damals von Bernthsen als wahrscheinlich angesehenen Beziehungen des Blaus zum Azur wieder.

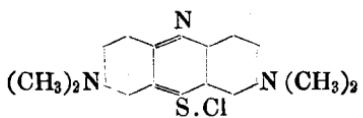


<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 230, 169.

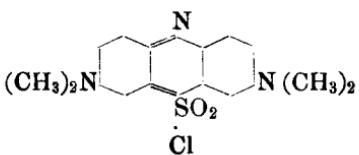
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 230, 170 [1885].

Das Azur ist nun neuerdings dadurch in den Vordergrund des Interesses gerückt worden, dass zuerst Fischer und Hepp<sup>1)</sup> und, deren Beispiel folgend, nachher auch A. Hantzsch<sup>2)</sup> in der Existenz und den Eigenschaften dieses Körpers einen besonders überzeugenden Beweis gegen die Richtigkeit meiner Thionium-Formeln des Methylenblaus und der Thionin-Farbstoffe überhaupt erblickt haben.

Indem die Genannten die Thionium-Theorie auf das Azur anwenden, erhalten sie für Blau und Azur die folgenden Formeln:



Blau (nach Kehrmann)



Azur (nach Fischer, Hepp<sup>3)</sup> und Hantzsch).

Danach wäre in dem Azur 8-werthiger Schwefel vorhanden. Es liegt auf der Hand, dass dies höchst unwahrscheinlich ist, und man müsste, falls der Körper wirklich die von Bernthsen vermutungsweise gegebene Constitution hätte, unbedingt auf die Anwendung der Thionium-Formel auf diesen Fall Verzicht leisten.

Im Gegensatz zu den genannten Forschern ist mir die Sulfon-Formel schon seit längerer Zeit unwahrscheinlich vorgekommen, und zwar mit Rücksicht auf die Entstehungsbedingungen des Azurs. Bisher ist meines Wissens kein Beispiel dafür bekannt, dass sich organische Sulfide der Form  $R_2:S$  durch Einwirkung von Luft und wässrigen Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur in Sulfone  $R_2:SO_2$  verwandeln liessen.

Auf der anderen Seite hatte ich gefunden, dass sich Resorufin in alkalischer Lösung durch Luft-Sauerstoff zu Resazurin oxydirt. Ich habe daher eine Zeit lang geglaubt, dass in dem Azur vielleicht ein Analogon des letzteren Körpers vorliegen könne, füge aber gleich hinzu, dass sich diese Vermuthung nicht bestätigt hat.

Das Studium des Azurs, welches ich im Einverständniß mit Hrn. Bernthsen<sup>4)</sup> aufgenommen habe, hat vielmehr zu einem ganz anderen Resultat geführt.

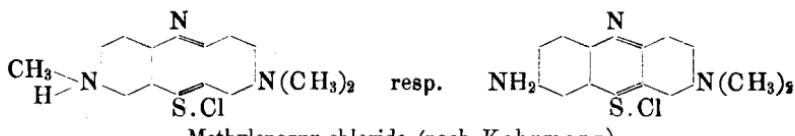
<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3435 [1905]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 156 [1906].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 3438 [1905]. Dort bin ich selbst, wohl nur aus Versehen, als Autor dieser Methylenazur-Formel genannt. Ich bemerke daher hier zur Verhütung von möglichen Missverständnissen, dass diese Formel niemals von mir, sondern nur von den Hrn. Fischer und Hepp, sowie von Hantzsch discutirt worden ist.

<sup>4)</sup> Hr. A. Bernthsen hat die Untersuchung durch Ueberlassung einer beträchtlichen Quantität reinen Methylenblauchlorids wesentlich gefördert, wofür ihm auch an dieser Stelle bester Dank gebührt.

Die Wirkung der Oxydationsmittel auf Methylenblau resp. die Selbstoxydation dieses Körpers besteht in einer theilweisen Entfernung der an Stickstoff gebundenen Methyl-Gruppen, welche durch Wasserstoff ersetzt werden. Es bildet sich jedenfalls zuerst Trimethylthionin, welches sich jedoch, besonders bei Gegenwart von Aetznatron, theilweise weiter oxydiert und in unsymmetrisches Dimethylthionin übergeht. Beide Farbstoffe wurden in Gestalt ihrer Chloride rein erhalten und mit synthetisch dargestellten Präparaten identifiziert. Andere Abbau-Producte konnten bisher im Methylenazur nicht nachgewiesen werden. Es bleibt daher vor der Hand fraglich, ob die Reaction noch weiter gehen und bis zum Monomethylthionin resp. bis zum Thionin selbst fortschreiten kann.

Die hier mitgetheilten Ergebnisse lassen die Discussion der Frage nach dem 8-werthigen Schwefel als gegenstandslos erscheinen, da nichts im Weg steht, den beiden Azuren, genau wie dem Methylenblau, die *o*-chinoïden Azthionium-Formeln zu ertheilen.



Die Bildung des Azurs aus dem Methylenblau durch partielle oxydative Entfernung von Methylgruppen aus tertiären Aminresten ist nicht ohne Analogien. Die Entstehung von Methylviolett aus Dimethylanilin und vielleicht auch die Darstellung des Acridin-Roths, eines Oxydationsproductes des Pyronins, beruhen theilweise auf dem gleichen Vorgang<sup>1)</sup>. Schliesslich gehört wohl auch die Bildung der sogenannten Cyanine<sup>2)</sup> aus den Farbstoffen der Patentblau-Gruppe hierher.

### Experimenteller Theil.

#### Kapitel I.

##### A. Reindarstellung des Methylen-Azurs, welches durch Einwirkung von Luft und Natronlauge aus Methylenblau entsteht.

Wie bereits Bernthsen gefunden hat, entsteht Azur in beträchtlichen Mengen, wenn man die Base des Methylenblaus in alkalischer Lösung der freiwilligen Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur überlässt. Wir haben diese Bildungsweise benutzt, um den Körper in

<sup>1)</sup> R. Nietzki, Chemie der organ. Farbst., 5. Aufl., S. 133.

<sup>2)</sup> Der Name ist unglücklich gewählt, da derselbe schon für eine andere Klasse von Farbstoffen vergeben war.

grösseren Mengen darzustellen. Es ist uns gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, welches eine sichere Trennung des Azurs von seinen Begleitern Methylenviolett und Methylenblau gestattet.

10 g Methylenblauchlorid wurden in 1 L Wasser unter Erwärmung gelöst, abgekühlt, mit 10 ccm 40-prozentiger Natronlauge versetzt, umgeschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde während  $\frac{1}{2}$  Stunde Luft hindurchgesaugt, um das gebildete Leukoblau zu oxydiren, nochmals 5 ccm Lauge hinzugefügt und wieder 12 Stunden stehen gelassen. Man thut gut, den Kolben zeitweise umzuschütteln.

Nun wurde mit Essigsäure schwach sauer gemacht, auf  $1\frac{1}{2}$  L verdünnt, auf  $40-50^\circ$  erwärmt (wenn nötig filtrirt und das Filter mit Wasser nachgewaschen) und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, so lange dieses noch fuchsinothe Farbe und ziegelrothe Fluorescenz zeigte. Hierdurch wurde Methylenviolett völlig entfernt.

Hierauf wurde mit verdünnter Natronlauge stark alkalisch gemacht und von neuem mit Chloroform extrahirt. Dasselbe nahm jetzt die Base des Azurs mit intensiv rother Farbe auf. Diese Lösung fluoresciret nicht. Im Wasser blieb Methylenblau gelöst.

Die das Azur enthaltenden vereinigten Chloroform-Auszüge schüttelte man mit je 50 ccm Wasser und einigen Tropfen Eisessig zwei Mal aus, verjagte die gelöste Spur Chloroform durch einen Luftstrom, filtrirte und versetzte die violettblaue, wässrige Lösung des Azur-Acetates tropfenweise mit concentrirter Salzsäure, bis eine Ausscheidung sichtbar wurde. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur hatte sich das Chlorid des Azurs fast völlig in bräunlichen, schwach metallgrün glänzenden Nadelchen ausgeschieden.

Man saugte ab und krystallisierte noch zweimal in gleicher Weise durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure um. Durch das wiederholte Umlösen werden Spuren von Trimethylthionin, die wahrscheinlich<sup>1)</sup> vorhanden sind, schliesslich völlig entfernt.

B. Reindarstellung des Methylen-Azurs aus Azur-Jodid, welches mit Hülfe von Silberoxyd aus Methylenblau nach dem von Bernthsen ausgearbeiteten Verfahren erhalten worden war.

Als Ausgangsmaterial diente ein mir von Hrn. Hofrath Bernthsen in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestelltes Präparat im Gewicht von ungefähr 1 g. Dasselbe wurde mit heissem Wasser mehrmals ausgezogen, wobei eine geringe Menge unlöslicher Substanz zurückblieb, die Lösung abgekühlt, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. In der wässrig-alkalischen Flüssigkeit blieb Methylenblau zurück. Die Chloroform-Lösung gab an wenig

---

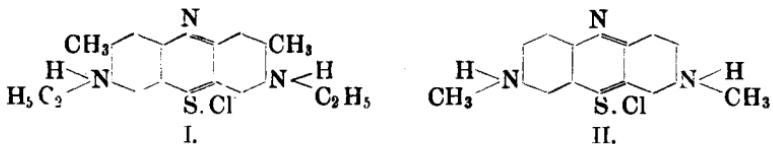
<sup>1)</sup> Vergl. Kapitel II.

essigsäures Wasser alles Azur ab, während etwas Methylenviolett im Chloroform verblieb. Die erhaltene, tief violettblaue Azur-Lösung schied mit wenig Salzsäure zunächst nichts ab, wohl aber auf Zusatz von etwas reinem, gepulvertem Chlornatrium. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt. Das Product bestand aus metallgrünen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadelchen. Die Prüfung ergab Abwesenheit von Methylen-Blau und -Violett. Der Körper schien jedoch mit dem nach Abschnitt A erhaltenen Azurchlorid nicht identisch zu sein, da er leichter löslich war, anders aussah und mit concentrirter Schwefelsäure eine mehr blaugrüne Lösung gab wie Product A.

## Kapitel II.

### Synthese der beiden Methylen-Azuren.

Auf die Vermuthung, dass in den beiden Azur-Proben secundäre oder vielleicht primäre Thionin-Derivate vorliegen könnten, brachte mich die Beobachtung der auffallenden Aehnlichkeit eines secundären Thionins, des sog. Neumethylenblaus N von Cassella & Co. mit diesen Producten. Neumethylenblau N zeigt sämmtliche auch für Azur charakteristische Reactionen. Die kalte, concentrirte, wässrige Lösung ist violettblau, und ihre Nuance schlägt durch Verdünnen mit Wasser sowie durch Erhitzen, ferner auch auf Zusatz von viel Salzsäure nach grünlichblau um. Natronlauge fällt aus der wässrigen Lösung die Base, welche von Aether oder Chloroform unter Entfärbung der wässrigen Schicht mit tiefrother Farbe ohne Fluorescenz aufgenommen wird. Neumethylenblau N besitzt die folgende Constitution I:



Um meine Vermuthung zu prüfen, habe ich es daher, gemeinsam mit Hrn. A. Dattenhöfer, unternommen, die verschiedenen, in Betracht kommenden, methylirten Thionine darzustellen und mit Azur zu vergleichen.

Zuerst stellten wir uns symmetrisches Dimethylthionin (II) nach dem Schwefelwasserstoff Verfahren dar. Dessen Chlorid war aber, bei sonstiger Aehnlichkeit, in Wasser schwer löslich und fluorescierte in alkoholischer Lösung ziemlich stark, sodass Identität mit dem Azur ausgeschlossen erschien.

In zweiter Linie bereiteten wir Trimethylthioninchlorid nach dem Thiosulfat-Verfahren. Dieses bildet in kaltem Wasser sehr leicht lösliche, metallgrüne Nadelchen, welche in allen Eigenschaften mit der

Azur-Probe B (siehe weiter oben)<sup>1)</sup> übereinstimmten, sodass an der Identität nicht zu zweifeln war. Hingegen zeigte es deutlich erkennbare Verschiedenheit von Methylenazur A. Letzteres ergab sich hingegen schliesslich als völlig identisch mit unsymmetrischem Dimethylthioninchlorid, welches wir uns synthetisch durch Einwirkung von Dimethylamin auf Monoamino-phenazthionumchlorid dargestellt hatten. Es erübrigt sich, an dieser Stelle auf Einzelheiten einzugehen, da die drei mit Azur verglichenen Farbstoffe schon bekannt sind.

Das Chlorid des unsymmetrischen Dimethylthionins ist genau wie Methylenazur A in Wasser leicht löslich, wird aber aus dieser Lösung schon durch wenig Salzsäure in ebensolchen Nadelchen wie dieses, und ebenfalls ziemlich vollständig gefällt. Die Lösungen beider Chloride in kalter, concentrirter Schwefelsäure sind grün mit besonders in dünner Schicht deutlich sichtbarem Gelbstich. Auch die Farben der sauren und neutralen, wässrigen oder alkoholischen Lösungen sind in allen Graden der Concentration völlig gleich. Hierzu kommt der Umstand, dass es leicht gelingt, die Amido-Gruppe in saurer Lösung zu diazotiren und den Diazokörper mit ammoniakalischer R-Salz-Lösung zu kuppeln. Die gebildete Farbsäure scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure zu der kalten Salzlösung in Gestalt rother Flocken aus, die sich in reinem Wasser mit rein blauer Farbe leicht lösen.

Auf die früher mit Methylenazur-Jodid erhaltenen Analysen-Resultate einzugehen, ist wohl unnötig geworden, da noch keine einheitlichen Farbstoffe vorgelegen haben, sondern offenbar Mischungen von Tetra-, Tri- und Di-Methylthionin in verschiedenen Verhältnissen. Ob man ein Azur erhält, das der Hauptsache nach aus Trimethylthionin, oder aber ein solches, das aus Dimethylthionin besteht, hängt ganz davon ab, wie man bei der Darstellung und Reinigung verfährt. Krystallisiert man z. B. ein Gemisch beider Chloride wiederholt um, so erhält man schliesslich fast reines Dimethyl-Derivat, da das andere, weit leichter lösliche in den Mutterlaugen bleibt. Es ist daher mehr als wahrscheinlich, dass immer beide Farbstoffe neben einander vorkommen werden, wenn auch in verschiedenen Mengenverhältnissen.

Genf, 28. März 1906. Universitätslaboratorium.

---

<sup>1)</sup> Es zeigte sich später, dass dieselbe noch etwas *as*-Dimethylthionin enthielt.

---