© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

V. Section für Physik und Chemie.

Erste Sitzung am 6. März 1884. Vorsitzender: Professor Dr. W. Hempel.

Prof. Dr. G. Neubert spricht über die Dämmerungserscheinungen am Ende des Jahres 1883 und Anfang 1884. (S. Abhandl. III. S. 83.)

Zweite Sitzung am 8. Mai 1884. Vorsitzender: Professor Dr. W. Hempel.

Dr. R. Möhlau behandelt in seinem durch Experimente erläuterten Vortrage einige Untersuchungen, die von ihm in der Absicht angestellt worden sind, die Constitution des im Jahre 1877 von Caro[1]) entdeckten und in die Technik eingeführten Methylenblau aufzuklären.

I. Methylenblau.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Farbstoffes bildet das Dimethylanilin $C_6 H_5 . N (CH_3)_2$. Dasselbe wird in salzsaurer Lösung mit der äquivalenten Menge salpetrigsauren Natrons behandelt und dadurch in salzsaures Paranitrosodimethylanilin übergeführt.

$$C_6 H_5 . N (CH_3)_2 . H Cl + Na NO_2 + HCl = NO . C_6 H_4 . N (CH_3)_2 . HCl + Na Cl + H_2O.$$

Nach den Erfahrungen des Vortragenden ist es nun für den Grossbetrieb zweckmässig, die Umwandlung des gelben salzsauren Nitrosodimethylanilins in das farblose salzsaure Amidodimethylanilin oder Dimethylparaphenylendiamin mittelst Zinkstaub zu bewerkstelligen:

$$NO . C_6 H_4 . N (CH_3)_2 . HCl + Zn_2 + 5 HCl = NH_2 . C_6 H_4 . N (CH_3)_2 . 2 HCl + 2 Zn Cl_2 + H_2O,$$

dann erst die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu sättigen und mit einer Eisenchloridlösung bis zum Verschwinden des Geruches nach diesem Gase zu oxydiren. Durch diese Operationsweise wird der Farbstoff sofort als

[1]) D. R. P. 1886 der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

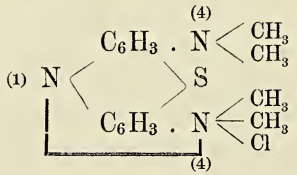
Chlorzinkverbindung niedergeschlagen. Zu seiner Reindarstellung, insbesondere Trennung von beigemengtem Schwefel empfiehlt es sich ferner, das in dem Niederschlag enthaltene Methylenblau durch Zinkstaub in das in Wasser leicht lösliche Chlorzinkdoppelsalz seines Leukokörpers, des Methylenweiss, zu verwandeln, die Verunreinigungen durch Filtration zu entfernen und in dem Filtrat durch erneute Behandlung mit Eisenchlorid den Farbstoff zu regeneriren. Die eben erwähnte Chlorzinkverbindung des Methylenweiss lässt sich in Form farbloser Prismen isoliren. Ihre Analyse führte zu der Formel $C_{16}H_{19}N_3S \,.\, 2\,HCl + ZnCl_2$, woraus sich für das Methylenweiss die Formel $C_{16}H_{19}N_3S$ ergiebt.

Bei dem Uebergang von Dimethylparaphenylendiamin in Methylenweiss — denn dies ist das primäre, das Methylenblau das secundäre Product der Reaction — müssen demnach zwei Moleküle Dimethylparaphenylendiamin unter Verlust eines sich in Form von Ammoniak abspaltenden Atoms Stickstoff und von fünf Wasserstoffatomen, von denen drei mit dem Stickstoff das Ammoniakmolekül bilden, die beiden anderen aber, deren Stelle durch das gleichwerthige Schwefelatom ersetzt wird, als Wasser austreten, das Material zu dem Methylenweissmolekül liefern, wie dies die Gleichung veranschaulicht

$$\underbrace{2\,C_8H_{12}N_2}_{\text{Dimethylparaphenylendiamin}} + H_2S + O_2 = \underbrace{C_{16}H_{19}N_3S}_{\text{Methylenweiss}} + NH_3 + 2\,H_2O.$$

Die Thatsache, dass die bei der Darstellung des Methylenblau nach dessen Abscheidung restirenden Ablaufwässer reichliche Mengen von Salmiak enthalten, bestätigt diese Ansicht[1]). Inzwischen haben die schönen Untersuchungen Bernthsen's, auf die hier nur verwiesen werden kann[2]), auch ein helleres Licht über die atomistischen Verhältnisse des Methylenweiss- und des Methylenblaumoleküls verbreitet.

Das Methylenweiss erscheint demnach als ein Abkömmling des Thiodiphenylamins, nämlich als Tetramethyldiparamidothiodiphenylamin, das Methylenblau der Technik aber als die Chlorzinkverbindung einer Ammoniumbase:



II. Rubifuscin.

War die bezüglich der Bildung des Methylenweiss und des Methylenblau gezogene Schlussfolgerung richtig, so lag die Möglichkeit vor, dass

[1]) R. Möhlau, Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft XVI, 2728.

[2]) Bernthsen, Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft XVI, 2896. XVII, 611.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

die Synthese des letzteren Körpers auch in anderer Weise ausführbar sei, wenn es z. B. gelang, das Nitrosodimethylanilin mit dem Dimethylanilin zu einer sauerstofffreien neuen Verbindung zu verknüpfen und in diese alsdann ein Schwefelatom einzuführen.

Diesem Gedankengange folgend, untersuchte Vortragender die Einwirkung des salzsauren Nitrosodimethylanilins auf das Dimethylanilin in Gegenwart concentrirter Salzsäure und gelangte auf Grund einer im Sinne der Gleichung

$$NO \,.\, C_6H_4 \,.\, N(CH_3)_2 \,.\, HCl + C_6H_5 \,.\, N(CH_3)_2 \,.\, HCl = C_{16}H_{19}N_3 \,.\, 2\,HCl + H_2O$$

verlaufenden Reaction zu einem in braunrothen Prismen krystallisirenden Farbstoff, welcher die tannirte Baumwollfaser in dem Tone der Terracotta anfärbt. Diesem Farbstoff, in welchem Vortragender den Repräsentanten einer neuen Gruppe erblickt und welchen derselbe mit dem Namen Rubifuscin belegt, liegt eine Base von der Zusammensetzung $C_{16}H_{19}N_3$ zu Grunde, welcher aus mehreren Gründen die Structurformel

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} \overset{(1)}{N} - C_6H_3 \\ \qquad\qquad\quad > CH_2 \\ \underset{(4)}{N} - C_6H_4 \,.\, \underset{(1)}{N}(CH_3)_2 \end{array} \right.$$

zukommt.

In verdünnter salzsaurer Lösung der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes und darauf folgender Oxydation mittelst Eisenchlorids unterworfen, liefert der Körper Methylenblau. Die Entstehung des letzteren ist jedoch nicht als eine directe Synthese aus dem Rubifuscin aufzufassen, sondern als bedingt durch das Auftreten des bei der Reduction des Rubifuscins neben Dimethylanilin sich bildenden Dimethylparaphenylendiamins.

$$\underbrace{C_{16}H_{19}N_3}_{\text{Rubifuscin}} + 2\,H_2 = \underbrace{C_8H_{12}N_2}_{\text{Dimethylparaphenylendiamin}} + \underbrace{C_8H_{11}N}_{\text{Dimethylanilin}}$$

Dieser Umstand liefert für obige Formel des Rubifuscins ein schwer wiegendes Argument.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte und Abhandlungen der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft Isis in Dresden

Jahr/Year: 1884

Band/Volume: 1884

Autor(en)/Author(s): Hempel Walther Matthias

Artikel/Article: V. Section für Physik und Chemie 33-35