

**Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der
Universität Berlin.**

Mitgeteilt von H. Thoms.

**Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf
Phloroglucintrimethyläther.**

Von C. Mannich.

(Eingegangen den 22. VII. 1904.)

Zur Ergänzung der bisher aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin hervorgegangenen Arbeiten über die Phenoläther, hatte ich es auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Thoms hin übernommen, die Einwirkung von Salpetersäure auf den Phloroglucintrimethyläther zu studieren. Daß zwischen diesen beiden Körpern eine eigentümliche und wahrscheinlich komplizierte Reaktion verlaufen müsse, war nach den in der Literatur zu findenden Angaben ohne weiteres klar.

Die ersten, die das merkwürdige Verhalten des Phloroglucintrimethyläthers gegen Salpetersäure beobachteten, waren Jul. Jobst und O. Hesse¹⁾. Es gelang ihnen, aus Phloroglucintrimethyläther (von Jobst und Hesse Hydrocoton genannt) beim Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure einen in kupferglänzenden Blättchen krystallisierenden Körper zu erhalten, der sich mit königsblauer Farbe in Wasser, Alkohol, konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure löste. Auf Grund der Bildungsweise und einer Analyse erblickten Jobst und Hesse in dem Reaktionsprodukt ein nitriertes Chinon, dem sie die Formel $C_{18}H_{20}(NO_2)_2O_6$ zuschrieben und den Namen Dinitrocoton beileigten.

Weiterhin hat W. Will²⁾ aus konzentrierter Salpetersäure und Phloroglucintrimethyläther denselben blauen Farbstoff erhalten und kurz beschrieben. Seine Auffassung über die chemische Natur dieses Körpers ist indessen eine ganz andere; er gibt an, daß der Farbstoff „sich als das salpetersaure Salz einer farblosen Base erweist, die aus dem Nitrat durch Zusatz von Alkali als ein farbloser, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten wird. Sie löst sich wieder in kalten Säuren mit intensiv blauer Farbe, welche beim Kochen in Rot umschlägt, indem sich gleichzeitig ein Niederschlag von rötlich gefärbten Krystallen bildet“. Nähere Mitteilungen über die chemische Natur dieses Körpers, die Will ankündigte, sind nicht erfolgt.

Dieser Ansicht von Will widerspricht O. Hesse³⁾ in einer späteren Arbeit. Er betrachtet den blauen Farbstoff — sein früheres Dinitrocoton —

¹⁾ Annalen d. Chemie 199, S. 47.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 603.

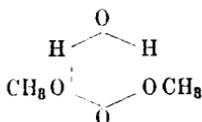
³⁾ Annalen d. Chemie 276, S. 338.

indessen nicht mehr als ein nitriertes Chinon, sondern als ein Hexamethyldinitrodiphloroglucin, das sich „ohne Zweifel vom Diphloroglucin $C_{12}H_{10}O_6$ ableitet“. Wegen allzu großer Zersetzlichkeit des Körpers hat Hesse von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Wie man sieht, sind diese Angaben recht verworren. In Beilstein's Handbuch ist daher weder die Auffassung von Jobst und Hesse, noch die von Will aufgenommen; vielmehr findet sich der blaue Farbstoff dort als Trimethyläther des Nitrophloroglucins, $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_3$, beschrieben, eine Anschauung, die keiner der Autoren je ausgesprochen hat, und die mit Bestimmtheit als falsch bezeichnet werden kann.

Wer alle diese Hypothesen über die chemische Natur des blauen Farbstoffes kritisch betrachtet, wird finden, daß sie sämtlich im höchsten Grade unwahrscheinlich sind. Nitrierte Chinone sind überhaupt nicht bekannt, ebensowenig kennt man Nitrokörper, die sich mit blauer Farbe in Wasser lösen. Noch merkwürdiger erscheint die Auffassung von Will, daß sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf einen neutralen Phenoläther eine Base bilden soll. Und doch hat Will im wesentlichen das Richtige getroffen: der blaue Farbstoff ist in der Tat ein salpetersaures Salz.

Uebergießt man Phloroglucintrimethyläther mit verdünnter Salpetersäure, so tritt eine prächtig blaue Färbung auf. Erwärmt man dann auf $50-60^\circ$, so verschwindet die tiefblaue Färbung innerhalb 1-2 Stunden und macht einer rotviolettten Platz. Kühlt man nun ab, so scheidet sich ein gut krystallisierter Körper ab, der nach der Reinigung bei 249° schmilzt und sich als das bereits öfters auf anderen Wegen erhaltene Dimethoxychinon $C_6H_2O_4$



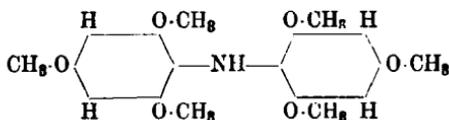
erweist. Dieses Chinon ist das Endprodukt der Einwirkung von Salpetersäure auf Phloroglucintrimethyläther, ein Resultat, das weiter nicht überraschend ist.

So leicht es gelingt, dieses Chinon zu fassen und zu charakterisieren, ebenso schwierig ist es, einen Einblick in die Konstitution des als Zwischenprodukt auftretenden blauen Farbstoffes zu gewinnen. Zwar ist der Körper leicht in ausgezeichnete Ausbeute erhältlich; indessen ist er, wie bereits O. Hesse angibt, äußerst unbeständig, namentlich in Lösung, so daß an eine Reinigung durch Umkrystallisieren nicht gedacht werden kann. Die Lösungen, besonders wässrige,

scheiden unter Umschlag der Farbe in Rot nach kurzer Zeit reichliche Mengen Dimethoxychinon ab. Das Filtrat davon bildet eine stark sauer reagierende Flüssigkeit, aus der sich nichts isolieren ließ. Unter diesen Umständen ist den Analysen dieses blauen Farbstoffes ein erheblicher Wert nicht beizumessen. Es war folglich zu versuchen, irgendwelche Derivate zu gewinnen, die sich zu einer eingehenden Untersuchung besser eignen.

Der Farbstoff trägt den Charakter eines salpetersauren Salzes. Es lassen sich daraus durch Alkalien zwei basische Körper gewinnen, allerdings nicht ohne technische Schwierigkeiten. Von diesen Basen erhält man die eine durch Zusatz von alkoholischer Kalilauge; sie bildet sehr zersetzliche, in reinem Zustande schön rot gefärbte Krystallnadeln, die sich in verdünnten Säuren mit blauer, bald in Rot umschlagender Farbe lösen und der Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_6 + C_2H_5 \cdot OH$ entsprechen. Mit Salpetersäure entsteht ein Salz, das dem aus Phloroglucintrimethyläther und Salpetersäure entstehenden Farbstoff völlig ähnlich ist. Dieser Farbstoff dürfte daher in der Hauptsache aus einem Nitrat der Base $C_{18}H_{21}NO_6$ bestehen. — Die zweite Base wird gewonnen, wenn man die Lösung des blauen Farbstoffes mit konzentrierter wässriger Kalilauge versetzt. Nach zwei Tagen haben sich dann große Krystalle abgeschieden, die nach dem Reinigen bei $131-132^\circ$ schmelzen und der Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_5$ entsprechen. Diese Base löst sich in verdünnten Säuren farblos auf und färbt sich nur mit konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure blau. Aus weiter unten zu erörternden Gründen ist anzunehmen, daß diese Base aus der vorigen durch Spaltung entstanden ist, und daß ihr die Konstitution eines Pentamethoxydiphenylamins zukommt.

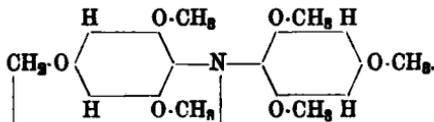
Weit leichter und in erheblich besserer Ausbeute gelingt die Darstellung einer dritten Base. Der blaue Farbstoff läßt sich nämlich, auch in stark salpetersaurer Lösung, durch schweflige Säure sehr leicht reduzieren. Versetzt man, nachdem die blaue Farbe vollständig verschwunden ist, mit Ammoniak, so fällt eine schön krystallisierende Leukobase aus, die nach der Reinigung bei 142° schmilzt und bei der Analyse Zahlen liefert, die auf die Formel $C_{18}H_{28}NO_6$ stimmen. Diese Leukobase glaube ich mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit als ein Hexamethoxydiphenylamin:



bezeichnen zu dürfen. Die Aufstellung dieser Konstitutionsformel gründet sich, abgesehen von den Analysenzahlen, 1. auf den Nachweis von 6 Methoxygruppen (nach Zeisel bestimmt); 2. auf den Nachweis des sekundären Charakters der Base durch Darstellung eines Nitrosamins; 3. auf das Verhalten bei der Oxydation, die sehr glatt zum Dimethoxychinon führt. Auch der sehr schwach basische Charakter der Verbindung, der so wenig entwickelt ist, daß bei genügender Konzentration sogar aus mineralaurer Lösung die freie Base auskrystallisiert, paßt gut auf ein Diphenylaminderivat.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Leukobase, $C_{18}H_{28}NO_6$, mit derjenigen der roten Base, $C_{18}H_{21}NO_6 + C_2H_5 \cdot OH$, die durch alkoholische Kalilauge aus dem Farbstoff erhalten wird, so findet man eine Differenz von zwei Wasserstoffatomen, also das normale Verhältnis zwischen Farbbase und Leukobase. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß diese beiden Basen in engster Beziehung zu einander stehen. Versucht man für die Farbbase eine Konstitutionsformel aufzustellen, indem man der Leukobase, dem Hexamethoxydiphenylamin, zwei Atome Wasserstoff entzieht, so stößt man auf erhebliche Schwierigkeiten. Der Farbstoffcharakter der Base, ihre Neigung, unter Bildung eines Chinons zu zerfallen, sind gewiß triftige Gründe, sie den Indophenolen an die Seite zu stellen. Indessen ist es nicht möglich, wenigstens nicht ohne eine Methoxygruppe preiszugeben, in das Molekül des Hexamethoxydiphenylamins eine chinoide Bindung, wie sie in den Indophenolen enthalten ist, hineinzubringen, ohne daß ein gezwungen aussehendes Formelbild entsteht. Es sind nun in der Tat Gründe vorhanden, daß in dem Farbstoff eine Methoxygruppe verändert ist, und daß diese erst bei der Reduktion wieder hergestellt wird. Die rote Farbbase, $C_{18}H_{21}NO_6 + C_2H_5 \cdot OH$, liefert nämlich bei der Methoxybestimmung nach Zeisel auf ein Molekül nur 6 Moleküle Jodsilber. Da von diesen eins auf die Rechnung des aus dem Krystallalkohol entstehenden Jodäthyls zu setzen ist, so werden durch die Methoxybestimmung tatsächlich nur 5 OCH_3 -Gruppen in der Farbbase gefunden. Für die Anwesenheit von nur 5 Methoxygruppen in der Farbbase spricht auch die bereits oben erwähnte Bildung eines Pentamethoxydiphenylamins aus dem Farbstoff und starker Kalilauge. Wären in dem blauen Farbstoff 6 unveränderte Methoxygruppen enthalten, wie sie in der durch schweflige Säure entstehenden Leukobase nachweisbar sind, so wäre die Entstehung eines Körpers mit nur 5 Methoxygruppen durch Behandlung mit Kalilauge nicht zu erklären. Die angeführten Gründe und einige weitere Anzeichen deuten darauf hin, daß beim Uebergang der Leukobase in die Farbbase eine der Methoxygruppen in Mitleidenschaft gezogen wird. Von den Formeln, die sich dann

aufstellen lassen, scheint mir die folgende am besten mit den beobachteten Reaktionen in Einklang zu stehen:



Diese Formel erinnert in vieler Hinsicht an die alte Superoxydformel für Chinone und Chinonimide; sie unterscheidet sich von dieser dadurch, daß die beiden in p-Stellung zu einander befindlichen Substituenten nicht direkt, sondern mit Hilfe einer CH_2 -Gruppe an einander gebunden sind. Obgleich diese Formel, da ähnliche Fälle nicht bekannt sind, hier keineswegs als sicher hingestellt werden soll, so erklärt sie doch immerhin die folgenden Beobachtungen: 1. daß in der Farbbase nur 5 Methoxygruppen nachweisbar sind, 2. daß durch Reduktion ihres Nitrats eine Leukobase mit 6 Methoxygruppen entsteht, 3. daß durch starke Kalilauge ein Pentamethoxydiphenylamin entsteht (durch Aufnahme von H_2O und Abspaltung von Ameisensäure). Endlich steht auch der leichte Zerfall in Dimethoxychinon in guter Übereinstimmung mit dem Formelbilde.

Einige Versuche, durch Synthese zur Leukobase $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{NO}_6$, dem Hexamethoxydiphenylamin, zu gelangen, haben den gewünschten Erfolg bisher nicht gehabt. Der erste Weg, vom Nitrochloroglucin ausgehend, erwies sich als ungangbar, da sich das Nitrochloroglucin nicht in glatter Weise in seinen Trimethyläther überführen ließ. Das durch Reduktion des Nitrochloroglucins entstehende, bisher nicht bekannte Aminophloroglucin, war, wie vorausszusehen, zu zersetzlich, um als Ausgangsmaterial für die Synthese eines Diphenylaminderivates dienen zu können. Auch vom symmetrischen Hexanitrodiphenylamin aus, das leicht durch Nitrieren des Diphenylamins zu erhalten ist, wurden einige synthetische Versuche unternommen, gleichfalls ohne den gewünschten Erfolg.

Darstellung des Phloroglucintrimethyläthers.

Bei der Methylierung des Phloroglucins mit Jodmethyl und Alkali entstehen bekanntlich nicht die normalen Aether, es werden vielmehr Pseudoäther gebildet, indem die Methylreste — bis zu sechs — direkt an die Kohlenstoffatome des Benzolkernes treten; das Phloroglucin reagiert also nach der sekundären (Keto-) Form. Diese letztere scheint in alkalischer Lösung überhaupt die begünstigte Konfiguration für das Phloroglucin zu sein, wofür als weitere Beweise die Entstehung eines Trioxims in alkalischer Lösung und die Reduktion zu Cyclo-

hexantriol durch Natriumamalgam, also ein alkalisches Reduktionsmittel, dienen mögen. Auch die Bildung des Phloramins mit Ammoniak, das man mit Baeyer¹⁾ wohl richtiger von der Ketoform ableitet, spricht für diese Auffassung. In saurer Lösung kommt dem Phloroglucin hingegen die tertiäre Form zu. So konnte Will²⁾ durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Phloroglucin in Methylalkohol den Dimethyläther erhalten, und Herzig und Kaserer³⁾ zeigten weiter, daß dabei auch der normale Trimethyläther sich bildet. Wenn neuerdings Kaufler⁴⁾ dargetan hat, daß das Phloroglucin gegenüber Benzylchlorid und Säurechloriden auch in alkalischer Lösung nach der Phenolform reagiert, so ist das ein Beweis dafür, daß die eben ausgesprochene Ansicht nur für ganz neutrale Radikale zutrifft, und daß der Charakter des einzuführenden Substituenten von noch größerem Einflusse auf die Konfiguration des Phloroglucins ist, als die Reaktion des Lösungsmittels. Selbst mit einem Radikal von so schwach saurer Natur, wie es der Benzylrest ist, verträgt sich die Ketoform des Phloroglucins nicht mehr. Gegenüber völlig neutralen Radikalen, wie Methyl und Aethyl, verhält sich das Phloroglucin in saurer Lösung wie ein Phenol, in alkalischer Lösung wie ein Triketon. Bei der Einführung basischer Radikale ist die Ketoform, bei der Einführung saurer Radikale die Enolform die bevorzugte Konfiguration. Nach Kaufler reagiert ferner das Phloroglucin um so eher nach der tertiären Form, je größer das einzuführende Radikal ist.

Das Verfahren von Will⁵⁾ zur Darstellung des Phloroglucintrimethyläthers gibt, wie auch von anderer Seite⁶⁾ konstatiert ist, sehr schlechte Ausbeuten. Bei dem hohen Werte des Phloroglucins habe ich mich bemüht, eine geeignetere Methode auszuarbeiten. Nach folgendem Verfahren erhält man aus Phloroglucin den Trimethyläther in einer Ausbeute von 55—65% der Theorie:

Man mischt 50 g Methylalkohol mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure, gibt 20 g Phloroglucin hinzu und kocht 5 Stunden lang am Rückflußkühler. Dann setzt man 100 ccm Wasser hinzu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, bis die Hauptmenge des Methylalkohols vertrieben ist. Nun schüttelt man dreimal mit Aether aus, destilliert den Aether ab und gibt zu dem Rückstand 100 g 40%ige

1) Ber. d. d. chem. Ges. 19, S. 163.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 603.

3) Monatsh. f. Chem. 21, S. 876.

4) Monatsh. f. Chem. 21, S. 1003.

5) Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 603.

6) P. Friedländer und L. C. Schnell, Ber. d. d. chem. Ges. 30, S. 2151.

Kalilauge. Zu der Mischung setzt man dann unter Umschütteln in kleinen Portionen 60 g Methylsulfat. Unter beträchtlicher Erwärmung vollzieht sich die Bildung des Trimethyläthers, der sich auf der Oberfläche als ölige, beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit abscheidet. Man treibt mit Wasserdämpfen über, wobei der Körper leicht im Kühler erstarrt, stellt das Destillat in Eis und saugt nach einigen Stunden ab. Ausbeute 12—13 g. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther erhält man lange, bei 52° schmelzende, weiße Nadeln.

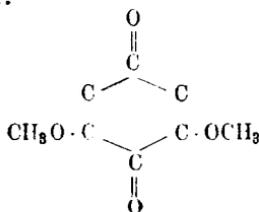
Einwirkung von Salpetersäure auf Phloroglucintrimethyläther.

1 g Phloroglucintrimethyläther wurde mit 15 g 10%iger Salpetersäure bei 50—60° geschüttelt. Als nach 1—2 Stunden die anfangs auftretende prächtig blaue Farbe verschwunden war, wurde abgekühlt und von den ausgeschiedenen Krystallen abgesaugt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden lange, gelbbraune Nadeln erhalten, die bei 249° schmolzen und sich als stickstofffrei erwiesen. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,1183 g Substanz lieferten 0,2474 g CO₂ und 0,0531 g H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₈ O ₄ :	Gefunden:
C: 57,12	57,04%
H: 4,81	5,03 „

Der Körper erweist sich also als das bereits bekannte Dimethoxychinon der Konstitution:



Die Darstellung des bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phloroglucintrimethyläther intermediär entstehenden blauen Farbstoffes wird zweckmäßig auf folgende Art vorgenommen:

4 cem 33%ige Salpetersäure werden auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade vorgewärmt. Man gibt dann 0,5 g Phloroglucintrimethyläther hinzu und erwärmt noch einige Augenblicke, bis der Aether geschmolzen ist. Dann nimmt man sofort vom Wasserbade und rührt kräftig mit dem Glasstabe, bis die Masse zu krystallisieren beginnt. Nachdem man noch kurze Zeit hat erkalten lassen, saugt man ab, wäscht mit Wasser und trocknet möglichst rasch ohne Anwendung von Wärme im Vakuumexsiccator. Hat man zu lange erwärmt oder

nicht rasch genug gearbeitet, so ist dem Reaktionsprodukt bereits sichtlich Dimethoxychinon beigemischt. Es ist daher zu empfehlen, nicht größere Mengen als 0,5 g Trimethyläther auf einmal zu verarbeiten. Die Reaktion verläuft so rasch, daß man in einer Stunde bequem zehnmal 0,5 g verarbeiten kann. Ausbeute etwa 0,55 g Farbstoff.

Der blaue Farbstoff löst sich in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, Essigäther, Aether und Chloroform. Er ist unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösungen sind unbeständig; besonders wässrige Lösungen entfärben sich nach einiger Zeit, fast momentan beim Aufkochen, unter Abscheidung von Dimethoxychinon. Neben diesem konnte ein anderes festes Zersetzungsprodukt niemals aufgefunden werden. Die vom ausgeschiedenen Chinon abfiltrierte Flüssigkeit reagiert stark sauer, es läßt sich in ihr Salpetersäure nachweisen.

Erhitzt man den Farbstoff, so tritt bald eine lebhafte Verpuffung ein, wobei reichliche Mengen saurer Dämpfe entweichen. Der Rückstand, nach dem Trocknen etwa 70% des angewandten Farbstoffs, besteht wieder aus Dimethoxychinon.

Jobst und Hesse haben den Farbstoff bereits früher analysiert und darin gefunden:

C: 50,7%
H: 5,2 „

Aehnliche Zahlen habe ich nie erhalten können, sondern im Durchschnitt aus mehreren Analysen gefunden:

C: 48,4%
H: 5,1 „
N: 7,0 „

Da man keinerlei Garantien für die Reinheit des Körpers hat, so ist diesen Zahlen ein besonderer Wert nicht beizumessen.

Reduktion des Farbstoffs mit schwefliger Säure.

Trägt man den zerriebenen Farbstoff in kleinen Portionen in wässrige schweflige Säure ein, oder setzt man zu einer Lösung desselben schweflige Säure hinzu, so verschwindet die blaue Farbe rasch. Hat man in sehr konzentrierter Lösung gearbeitet, so krystallisiert ein Teil des Reaktionsproduktes heraus; anderenfalls filtriert man einige harzige Klumpen, in denen ein nicht näher untersuchter, krystallisierender Körper enthalten ist, ab und fällt die Leukobase durch Zusatz von Ammoniak aus. Die Base läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren, ist aber schwer ganz weiß zu erhalten.

Sie schmilzt bei 142° und färbt sich nicht mit verdünnten Säuren, wohl aber mit konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure. Bei der Analyse wurden folgende Werte gefunden:

1.	0,1487 g Substanz lieferten	0,3363 g CO ₂ und	0,0907 g H ₂ O.
2.	0,1135 " " "	0,2586 " " "	0,0694 " "
3.	0,1535 " " "	0,3492 " " "	0,0904 " "
4.	0,1745 " " "	0,3937 " " "	0,1038 " "
5.	0,2186 " " "	7,6 ccm N, bei 21° und	765 mm gemessen.
6.	0,1327 " " "	4,6 " " "	16° " 768 " Druck gemessen.

messen.

Berechnet für	Gefunden;					
C ₁₈ H ₂₈ NO ₆ :	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C: 61,84	61,68	62,14	62,04	61,53%	—	—
H: 6,65	6,84	6,85	6,60	6,67 "	—	—
N: 4,02	—	—	—	—	3,99	4,08%.

Zwei Methoxylbestimmungen nach Zeisel ergaben folgende Zahlen¹⁾:

1.	0,1520 g Substanz lieferten	0,5971 g AgJ.
2.	0,1891 " " "	0,7412 " "

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₈ H ₂₈ NO ₆ :		1.	2.
6 OCH ₃ :	53,30% OCH ₃	51,92	51,81%
5 OCH ₃ :	44,42 " "	—	—

Nach diesen Methoxylbestimmungen läßt sich die Formel C₁₈H₂₈NO₆ also auflösen in C₁₂H₅(OCH₃)₆N.

Um über die Funktion des Stickstoffs in der Base Aufschluß zu erhalten, wurde ihr Verhalten gegen salpetrige Säure studiert.

1 g der Base wurde in 40 g 5%iger Schwefelsäure gelöst, und die auf 0° abgekühlte Lösung mit einer gleichfalls eiskalten Lösung von 1 g Natriumnitrit versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach blau und scheidet einen reichlichen weißen Niederschlag ab. Dieser wurde gesammelt, ausgewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so farblose Nadeln erhalten, die unter Zersetzung bei 193° schmolzen und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

¹⁾ Die Bestimmungen ergaben 1,5% Methoxyl zu wenig. Läßt man den Kohlensäurestrom recht langsam gehen, so findet man noch ca. 0,5% Methoxyl weniger. Wenn schon ein Zweifel nicht bestehen kann, für welche Formel man sich zu entscheiden hat, so sei doch darauf hingewiesen, daß gerade mehrfach alkylierte Phloroglucinderivate häufig bei der Alkoxybestimmung zu niedrige Werte liefern. Vergl. Kaufler, Monatsb. f. Chem. 21, S. 995.

1. 0,1447 g Substanz lieferten 0,3034 g CO₂ und 0,0748 g H₂O.
 2. 0,1425 " " " 9,3 ccm N, bei 24° und 760 mm gemessen.

Berechnet für	Gefunden:	
C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O ₇ :	1.	2.
C: 57,10	57,18%	—
H: 5,87	5,80 "	—
N: 7,42	—	7,32%

Der Körper muß seiner Bildungsweise und seinem Verhalten nach als ein Nitrosamin angesprochen werden. Seine Konstitution läßt sich durch die Formel C₁₂H₄(OCH₃)₆N·NO zum Ausdruck bringen, die der zu Grunde liegenden sekundären Base durch C₁₂H₄(OCH₃)₆·NH. Die zwölf Kohlenstoffatome, über deren Bindungsweise diese Formel noch nichts aussagt, sind in Gestalt zweier Benzolringe im Molekül enthalten, wie sich aus dem Verhalten bei der Oxydation ergibt. Durch einmaliges Aufkochen mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung entsteht sehr glatt Dimethoxychinon. Bei einem quantitativ angelegten Versuche wurden z. B. 85% vom Gewicht der angewandten Base an Chinon erhalten. Eine so hohe Ausbeute ist natürlich nur dann möglich, wenn ein Molekül der Base C₁₂H₄(OCH₃)₆·NH zwei Moleküle des Chinons C₆H₂(OCH₃)₂·O₂ liefert. In der Base müssen also zwei Benzolringe enthalten sein, womit die Bildungsart aller im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome bestimmt ist. Da die Methoxygruppen in derselben Weise angeordnet sein werden, wie in dem Ausgangsmaterial, dem Phloroglucintrimethyläther, so hat man die Formel C₁₈H₂₃NO₆ aufzulösen in C₆H₃(OCH₃)₃·NH·C₆H₂(OCH₃)₂ (aufgelöst s. S. 503).

Einwirkung von Alkalien auf den blauen Farbstoff.

Versetzt man eine Lösung des Farbstoffs mit Alkalien, so tritt sofort Entfärbung ein, indem sich eine braune Flüssigkeit bildet, aus der sich bei genügender Konzentration ein braunes, zähes Oel abscheidet. Säuert man gleich nach dem Alkalizusatz wieder an, so färbt sich die Flüssigkeit blau; läßt man die alkalische Lösung erst einige Zeit stehen, so wird durch Säurezusatz keine Blaufärbung mehr hervorgerufen.

W. Will¹⁾ hat früher angegeben, daß aus dem Farbstoff auf Zusatz von Alkali eine farblose, in Wasser unlösliche Base ausfällt, die sich in kalten Säuren wieder mit intensiv blauer Farbe löst. Trotz vielfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen habe ich einen derartigen Körper nicht erhalten können. Indessen ist es gelungen, zwei andere Basen zu isolieren, von denen die eine rot gefärbt ist und sich in verdünnten Säuren mit blauer Farbe löst, die andere farblos ist und sich in verdünnten Säuren farblos löst.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 603.

Die Darstellung der roten Base ist ziemlich schwierig; die besten Erfolge wurden noch nach dem folgenden Verfahren erzielt:

1 g des blauen Farbstoffs wird mit 7,5 ccm 4%iger alkoholischer Kalilauge so lange verrieben, bis alle blauen Stellen verschwunden sind. Man setzt dann in kleinen Portionen Wasser hinzu und reibt sehr stark mit dem Glasstabe. Tritt nicht in kürzester Zeit Krystallisation ein, so darf man den Versuch als mißlungen betrachten, es wird sich dann auf weiteren Wasserzusatz nur eine zähe Schmiere ausscheiden. Bei günstigem Verlauf erhält man nach kurzer Zeit einen Krystallbrei, den man mit etwas Wasser verdünnt und in Eis stellt. Nach einigen Stunden wird abgesaugt, ausgewaschen und möglichst rasch getrocknet. Man erhält so, nicht selten in recht guter Ausbeute, eine braune Krystallmasse. Große Verluste entstehen immer beim Umkrystallisieren, wozu etwa die 30fache Menge absoluten Alkohols verwandt wurde. Bei der zweiten oder dritten Krystallisation erhält man lange, prächtig rot gefärbte Nadeln, die in reinem Zustande auch nicht mehr so zersetzlich sind.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind nachstehend aufgeführt:

1. 0,1250 g Substanz lieferten 0,2789 g CO₂ und 0,0773 g H₂O.
2. 0,1515 " " " 0,3383 " " " 0,0900 " "
3. 0,1347 " " " 0,3001 " " " 0,0794 " "
4. 0,1366 " " " 4,6 ccm N, bei 22° und 760 mm Druck.
5. 0,1439 " " verloren beim Trocknen im Kohlensäurestrome bei 110° 0,0162 g.

Berechnet für		Gefunden:				
C ₁₈ H ₂₁ NO ₆ + C ₂ H ₅ ·OH:		1.	2.	3.	4.	5.
C:	61,03	61,05	60,90	60,76 %	—	—
H:	6,92	6,93	6,66	6,61 "	—	—
N:	3,57	—	—	—	3,82 %	—
C ₂ H ₅ ·OH:	11,71	—	—	—	—	11,33 %.

Bei zwei Methoxylbestimmungen nach Zeisel wurden folgende Werte gefunden:

1. 0,1557 g Substanz lieferten 0,5509 g AgJ, statt 0,5578 g AgJ, die theoretisch bei Gegenwart von 5 Methoxylgruppen und 1 Molekül Krystallalkohol zu erwarten waren.

2. 0,1511 g Substanz lieferten 0,5341 g AgJ, statt 0,5413 g AgJ.

Der Krystallalkohol wurde durch folgenden besonderen Versuch nachgewiesen: 0,1439 g der roten Base wurden drei Stunden lang im Kohlensäurestrom auf 110° erhitzt. Die entweichende Kohlensäure, die den ausgetriebenen Alkohol mit fortführte, wurde durch ein auf 0° abgekühltes Reagensglas geleitet, das 1 ccm Wasser enthielt. Bei Beendigung des Versuchs war die Base mißfarbig geworden und hatte 0,0162 g, gleich 11,33 %, an Gewicht verloren. In dem vorgelegten

Wasser wurde mittels der Lieben'schen Probe Aethylalkohol durch die Bildung von Jodoformkrystallen mit Sicherheit erkannt. 1 ccm eines 1,5%igen Alkohols gab eine etwa ebenso starke Jodoformreaktion.

Ueber die mutmaßliche Konstitution der Base sind oben nähere Angaben gemacht worden.

Beim Uebergießen mit verdünnten Säuren tritt sofort eine prächtig blaue Färbung auf. Nach kurzem Erwärmen mit 33%iger Salpetersäure scheiden sich im Verlauf einiger Minuten kupferglänzende Krystalle ab, die sich in Wasser mit blauer Farbe lösen und ohne Zweifel ein Nitrat der Base darstellen. Dieses Salz zeigt die größte Aehnlichkeit mit dem aus Phloroglucintrimethyläther und Salpetersäure entstehenden, in kupferglänzenden Blättchen krystallisierenden blauen Farbstoff; ich glaube daher, daß dieser Farbstoff in der Hauptsache aus dem salpetersauren Salz der soeben beschriebenen Base $C_{18}H_{21}NO_6$ besteht.

Die Gewinnung einer zweiten Base durch Kalilauge geschah auf folgende Art:

2 g des blauen Farbstoffes wurden mit 10 g Alkohol und 10 g Wasser verrieben und dann 20 g 50%ige Kalilauge zugesetzt. Nach Verlauf von zwei Tagen hatten sich 0,6 g dunkel gefärbter Krystalle abgeschieden, die sich mit verdünnten Säuren nicht mehr blau färbten, wohl aber mit konzentrierter Schwefelsäure. Nach häufigem Umkrystallisieren wurde die Base fast weiß erhalten mit dem Schmelzpunkte $131-133^{\circ}$. Dem Aeußeren und ihrem Verhalten nach hat sie mit der aus dem blauen Farbstoffe durch Reduktion mit schwefliger Säure entstehenden Leukobase $C_{18}H_{23}NO_6$ große Aehnlichkeit; so liefert sie mit Natriumnitrit in eiskalter schwefelsaurer Lösung ein weißes Nitrosamin. Da sie sich von der oben als Hexamethoxydiphenylamin gekennzeichneten Base $C_{18}H_{23}NO_6$ in der Zusammensetzung um OCH_3 unterscheidet, so liegt die Vermutung nahe, daß in dieser Base ein Pentamethoxydiphenylamin vorliegt, welches infolge der langen Berührung mit der starken Kalilauge durch Spaltung aus der Farbbase $C_{18}H_{21}NO_6$ entstanden ist.

Die bei der Analyse erhaltenen Werte sind die folgenden:

1. 0,1179 g Substanz lieferten 0,2754 g CO_2 und 0,0718 g H_2O .
2. 0,1827 " " " 6,9 ccm N, bei 18° und 756 mm.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{17}H_{21}NO_5$:	1.	2.
C: 63,91	63,71 %	—
H: 6,64	6,83 "	—
N: 4,40	—	4,34 %.