

**652. Ferdinand Henrich und Paul Roters:
Über Orcin-monomethyläther und über ein Oxydationsprodukt
des Amidoorcin-monomethyläthers,**



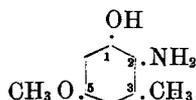
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. November 1908.)

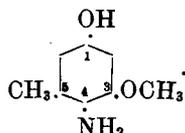
Der Orcinmonomethyläther wurde früher von dem einen von uns rein dargestellt, aber seither nur in flüssigem Zustande erhalten¹⁾. Es gelang uns kürzlich, ihn in fester Form abzuscheiden und zu charakterisieren.

Schon mehrfach hat der eine von uns an dieser und anderer Stelle über Oxydationsprodukte des Amidoorcins und seiner Derivate berichtet. Dabei interessierte vorzugsweise die Oxydation in alkalischer Lösung, die sich hier bei Gegenwart von Luft von selbst vollzieht. Entstehen doch auf diese Weise aus Amidoorcin Farbstoffe, die denen des Lackmus und der Orseille sehr ähnlich sind²⁾.

Über die Oxydation des Amidoorcin-monomethyläthers der Konstitution:



habe ich bereits früher Mitteilung gemacht³⁾. Es zeigte sich, daß hierbei Methylalkohol und Wasser abgespalten werden. Analysen und Verhalten stimmten am besten auf ein Phenoxazonderivat. Es war nun von großem Interesse, den analogen Oxydationsverlauf bei dem isomeren Amidoorcin-monomethyläther zu studieren, der Hydroxyl- und Amidogruppe in *p*-Stellung enthält:



Diesen Äther gewann der eine von uns in Gemeinschaft mit G. Nachtigall⁴⁾ aus dem nicht mit Wasserdämpfen flüchtigen Ni-

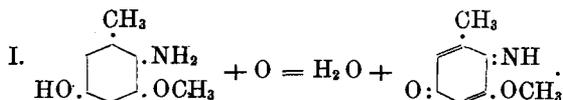
¹⁾ Monatshefte f. Chem. **1897**, 175; diese Berichte **36**, 889 [1903].

²⁾ Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie **1902**, 595, 599; diese Berichte **37**, 1416 [1904].

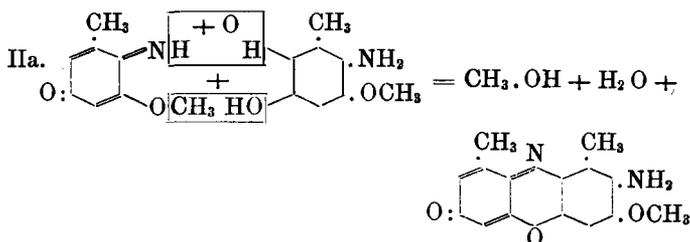
³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **70**, 365 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte **36**, 894 [1903].

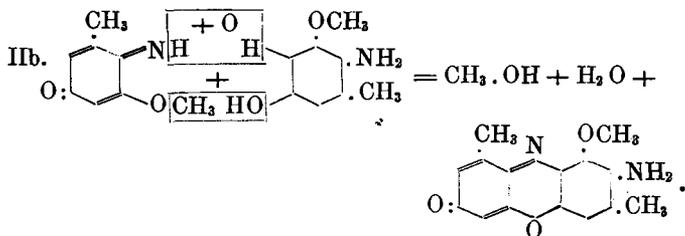
trierungsprodukt des Orcinmonomethyläthers durch Reduktion. Auch dieser Äther spaltet bei der Oxydation in alkalischer Lösung Methanol und Wasser aus zwei seiner Moleküle ab und gibt einen Körper, dessen Eigenschaften, soweit sie bis jetzt untersucht sind, ebenfalls gut auf ein Phenoxazonderivat stimmen. Wir interpretieren den Vorgang zunächst durch folgende Gleichungen:



Dies Chinonimid oxydiert sich nun sofort mit einem zweiten Molekül Amidoorcinaether nach einer der folgenden Gleichungen:

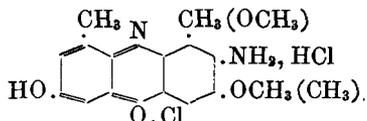


oder:



Auf diese Formeln stimmen die Analysen und die Methoxylbestimmungen. Die Amidogruppe ließ sich durch ein Acetylderivat und dadurch nachweisen, daß sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure Stickstoff abspaltete, wobei ein in Alkali löslicher Körper entsteht.

Mit konzentrierter Salzsäure gibt der Amidophenoxazinäther zunächst ein grünschimmerndes Salz, das zwei Moleküle Salzsäure enthält. Vermutlich liegt hier ein Oxoniumsalz der Formel:



vor. Beim Stehen an der Luft verliert dies Salz allmählich ein Molekül Salzsäure.

Die Abspaltung der Methoxylgruppe aus dem Phenoxazinkörper gelang mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung. Das Verseifungsprodukt gibt eine rote, alkalische Lösung, die in der Farbe gänzlich verschieden ist von analogen Lösungen des Lackmus und der Orseille.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Orcin-monomethyläther. Die Verbindung wurde nach der früher gegebenen Vorschrift¹⁾ hergestellt. Diesmal wurde nach dreimaliger Destillation die Fraktion vom Sdp. 256—260° fest²⁾. Auf Ton gestrichen, verlor sie die öligen Bestandteile und ließ sich dann aus einem Gemisch von 1 Teil Benzol und 9 Teilen Ligroin umkrystallisieren. Nach dreimaliger Krystallisation blieb der Schmelzpunkt konstant bei 63°. Die Analyse stimmte auf Orcin-monomethyläther, so daß dieser Körper, der bisher nur ölig erhalten wurde, nunmehr in ganz reinem Zustand vorliegt.

0.2306 g Sbst.: 0.5862 g CO₂, 0.1500 g H₂O. — 0.2326 g Sbst.: 0.3698 g AgJ.

C₈H₁₀O₂. Ber. C 69.56, H 7.24, OCH₃ 22.46.
Gef. » 69.33, » 7.29, » 20.01.

Der Orcin-monomethyläther ist, wie zu erwarten, schwerer löslich in Wasser als Orcin, und die meisten seiner Reaktionen sind denen des Orcins ähnlich, aber weniger intensiv. Eisenchloridlösung färbt eine wäßrige Lösung des Äthers schwach blau, eine Orcinlösung gleicher Konzentration viel intensiver blau. — Chlorkalklösung gibt in wäßriger Flüssigkeit zuerst eine rötliche Färbung, die gleich darauf intensiv gelb wird und bald in eine Trübung der Flüssigkeit übergeht. Wäßrige Orcinlösung wird mit Chlorkalklösung dunkler rot, dann, wenn auch langsamer, gelb, und die Trübung der Flüssigkeit tritt erst nach längerer Zeit ein. — Bromwasser gibt mit wäßriger Orcinätherlösung sofort einen weißen Niederschlag. Gleich konzentrierte, wäßrige Orcinlösung scheidet mit dem gleichen Reagens einen mehr gelben Niederschlag aus.

Beim Erhitzen mit Chloroform und alkoholischem Kali gibt der Äther eine ähnliche Reaktion wie sein Grundkörper. — Ammoniakalische Silberlösung trübt sich mit einer wäßrigen Lösung des Orcin-monomethyläthers erst nach einiger Zeit, mit wäßriger Orcinlösung dagegen nach wenigen Minuten und wird bald schwarz.

Dibrom-orcin-monomethyläther. 1 Teil Orcin-monomethyläther wurde in 10 Teilen Schwefelkohlentoff gelöst und diese Lösung so

¹⁾ Diese Berichte 36, 889 [1903].

²⁾ Orcin, das zum Vergleich aus dem gleichen Fraktionierkolben destilliert wurde, siedete bei demselben Barometerstand bei 283°.

lange mit Brom versetzt, als noch Entfärbung stattfand. Beim Verdunsten dieser Lösung schied sich alsbald ein Körper ab, der nach öfterem Umkrystallisieren konstant bei 113° schmolz. Die Analyse zeigte, daß es Dibrom-*orcin*-monomethyläther ist.

0.2630 g Sbst.: 0.2762 g CO_2 , 0.0552 g H_2O . — 0.1972 g Sbst.: 0.2520 g AgBr. — 0.2100 g Sbst.: 0.2650 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. C 32.65, H 2.72, Br 53.74.

Gef. » 31.92, » 2.62, » 54.30, 53.70.

Die weißen Nadelchen des Äthers lösen sich sehr leicht in Chloroform, Äther, Benzol und Alkohol, leicht in Eisessig, schwer in Wasser. Beim längeren Stehen färben sie sich rötlich.

Oxydation des 1-Oxy-3-methyl-4-amido-5-methoxybenzols (*Amido-orcin*monomethyläther aus nicht mit Wasserdämpfen flüchtigem Mononitro-*orcin*monomethyläther).

3 g salzsaurer Amidoäther wurden in 120 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert und durch Eis gekühlt. Dazu wurden 2.2 g Ätzkali (2 Mol.), in 6 ccm Wasser gelöst, gegeben. Die Lösung oxydierte sich unter Dunkelfärbung und schied allmählich an ihrer Oberfläche eine dunkle Haut ab, die stets zerstört wurde. Nach viertägigem Stehen wurde abgesaugt und der Niederschlag gewaschen und getrocknet. Es blieben so 1.4 g Oxydationsprodukte. Das Filtrat enthielt noch ein zweites Oxydationsprodukt, das beim Ansäuern ausfiel und seiner geringen Menge wegen nicht aufgeklärt werden konnte. Das Hauptreaktionsprodukt ließ sich aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisieren und lieferte oft zwei Sorten von Krystallen: neben feinen, filzartig verwachsenen Nadeln, rechteckige oder sechseckige Tafeln von roter Farbe. Zuweilen sind nur die einen, zuweilen die anderen da, häufig ein Gemisch beider. Beide Arten von Krystallen haben den gleichen Schmelzpunkt von $258\text{--}260^{\circ}$ (unkorr.), wobei bei 255° Dunkelfärbung eintrat. Die Analyse stimmte auf die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ und zeigte, daß bei Zusammentritt zweier Moleküle eine Methoxygruppe abgespalten worden war.

0.2832 g Sbst.: 0.6890 g CO_2 , 0.1282 g H_2O . — 0.1638 g Sbst.: 0.3990 g CO_2 , 0.0812 g H_2O . — 0.1444 g Sbst.: 13.6 ccm N (19° , 741 mm). — 0.1878 g Sbst.: 0.1626 g AgJ. — 0.2484 g Sbst.: 0.2053 g AgJ.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 66.60, H 5.20, N 10.40, OCH_3 11.49.

Gef. » 66.35, 66.43, » 5.07, 5.56, » 10.56, » 11.44, 10.91.

Das 2-Amido-1.8-dimethyl-3-methoxy-phenoxazon resp. 2-Amido-3.8-dimethyl-1-methoxy-phenoxazon ist in Alkohol und Essigäther in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich und krystallisiert beim Abkühlen dieser Lösungen leicht aus. Benzol löst in der Kälte schwer, in der Hitze etwas leichter. Äther und Ligroin lösen in der Kälte und Wärme nur wenig auf. Verdünnte Säuren nehmen den Körper

in der Kälte leicht und orangefarbig auf und scheiden ihn auch auf Zusatz von Alkali wieder ab. Auch konzentrierte Mineralsäuren lösen mit Orangefarbe. Die konzentriert-salzsäure Lösung scheidet ein grünschimmerndes Chlorhydrat ab.

Das Chlorhydrat des Phenoxazinkörpers. Erwärmt man den Amidophenoxazinäther mit der zehnfachen Menge konzentrierter wäßriger Salzsäure und läßt die Lösung stehen, so scheiden sich beim Erkalten goldglänzende Blättchen ab, die beim längeren Liegen an der Luft allmählich in stahlblaue Krystalle übergehen. Eine Analyse des goldglänzenden Chlorhydrats ergab, daß es zwei Moleküle Salzsäure enthält.

0.1246 g Sbst.: 0.1039 g AgCl.

$C_{15}H_{14}O_2N_2 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 20.70. Gef. Cl 20.60.

Abspaltung der Methoxylgruppe. 0.3 g Phenoxazinkörper wurden in 10 ccm Eisessig gelöst. Zur kochenden Lösung kamen 3 ccm konzentrierte wäßrige Bromwasserstoffsäure ($d = 1.38$), und das Ganze wurde $\frac{3}{4}$ Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde in viel Wasser gegossen, die ausfallenden Flocken abgesaugt und gewaschen. Sie lösen sich in Alkali mit roter Farbe, die beim längeren Stehen oder Kochen der alkalischen Lösung verblaßt. Zur genaueren Untersuchung genügte das vorhandene Material nicht.

Acetylderivat des Phenoxazinkörpers. 0.5 g Phenoxazinkörper wurden in wenig Eisessig durch Kochen gelöst, mit 10 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und aufgekocht. Hierbei tritt alsbald eine Farbenänderung von tiefdunkelrot in hellorange ein. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Allmählich schied sich eine krystallinische Masse ab. Nach dem Erkalten wurde sie abgesaugt und aus Essigsäureanhydrid, dem einige Tropfen Eisessig zugesetzt waren, umkrystallisiert. So entstand ein hochrotes Pulver vom Schmp. 256° . Die Analyse von Hrn. Wolter zeigte, daß ein Monoacetylderivat entstanden war.

0.1808 g Sbst.: 0.4316 g CO_2 , 0.0824 g H_2O . — 0.1512 g Sbst.: 0.3620 g CO_2 , 0.0682 g H_2O .

$C_{17}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 65.40, H 5.10,
Gef. » 65.10, 65.30, » 5.10, 5.06.

Das Acetylderivat des Amido-methoxy-dimethyl-phenoxazons ist in kaltem Alkohol und Essigäther sehr schwer, in den heißen Lösungsmitteln schwer löslich. Benzol und Äther lösen in der Kälte und Wärme schwer. Eisessig nimmt das Acetylderivat in der Kälte ziemlich leicht, in der Wärme sehr leicht auf. Außer aus Essigsäureanhydrid läßt sich die Verbindung auch aus Amylacetat umkrystallisieren. — Kalte, verdünnte Schwefelsäure löst kaum, heiße leichter, wobei die Flüssigkeit sich rot färbt. In konzentrierter Salzsäure ist der Körper momentan mit dunkelroter Farbe löslich, in konzentrierter Schwefelsäure mit Orangefarbe.