

Spaltung an der Luft. Beim Stehenlassen gewogener Substanzmengen an der Luft verblieb ein Rückstand von 1.3—1.7%. Dieser Rückstand schmolz bei 101—102°, war also reine Oxalsäure ( $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ ).

Versuche mit Äther und Iso-amyläther: Durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf Äther und Isoamyläther ohne Lösungsmittel sowie in Petroläther wurde auch bei  $-20^\circ$  keine Additionsverbindung erhalten.

Versuche mit anderen Chloriden: Durch Einwirkung von Acetyl-, Benzoyl-, Malonyl-, Fumaryl-, Succinyl-, *symm.* und *asymm.* Phthalyl- und Terephthalylchlorid auf Dioxan wurde keine Additionsverbindung erhalten. Die Umsetzung erfolgte entweder ohne Lösungsmittel bei  $10^\circ$  oder in Petroläther bei  $-10^\circ$ . Bei einer tieferen Temperatur konnte in beiden Fällen nicht gearbeitet werden, da das Dioxan auskristallisiert.

## 6. Heinz Hillemann: Beiträge zur Kenntnis des Phenazins, I. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Phenazin, 1-Methoxy-phenazin und 1-Oxy-phenazin.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Berlin u. Tübingen.]  
(Eingegangen am 29. November 1937.)

Die kürzlich erschienene Veröffentlichung von McIlwain<sup>2)</sup> über Alkylphenazonium-Verbindungen veranlaßt mich, über Versuche in der Reihe des Phenazins und der Methylphenazonium-Verbindungen zu berichten, die sich zum Teil mit den Arbeiten McIlwains berühren. Das erste Ziel meiner bereits vor längerer Zeit begonnenen Versuche war die Beantwortung verschiedener Fragen über die endgültige Struktur des Pyocyanins, nämlich Molekulargröße, Stellung der Methylgruppe und Entscheidung zwischen Chinon- oder Betain-Formel. Die endgültige Bestimmung der Molekülgröße ist bald nach Beginn meiner Arbeiten von anderer Seite<sup>3) 4) 5)</sup> durchgeführt worden. Die Bearbeitung der beiden restlichen Fragen ist in der III. Mitteilung (s. unten) zusammengefaßt.

Von Wrede und Strack<sup>6)</sup>, die die Konstitution des Pyocyanins im wesentlichen aufgeklärt haben, ist auch die erste Synthese dieses Bakterienfarbstoffs durchgeführt worden, nämlich durch Einwirkung von Alkali auf das Additionsprodukt von Dimethylsulfat an 1-Oxyphenazin. Im Zusammenhang mit dieser Synthese hat das Folgende Interesse: Ein Additionsprodukt von Dimethylsulfat an Phenazin ist vor längerer Zeit von Kehrman und Havas<sup>7)</sup> dargestellt worden. Es entsteht als eine in gelben Prismen kristallisierende Verbindung, wenn Phenazin etwa 5 Min. mit Dimethylsulfat auf  $100^\circ$  erhitzt wird. Beim Nacharbeiten dieses Versuches beobachtete ich, daß längere Versuchsdauer oder Anwendung höherer Temperaturen dieses Primärprodukt verändert. Zunächst trat

<sup>1)</sup> II. u. III. Mitteil. siehe unten. Vorgetragen am 16. Februar 1937 in der Tübinger Chem. Gesellschaft. <sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **1937**, 1704.

<sup>3)</sup> E. Friedheim u. L. Michaelis, Journ. biol. Chem. **91**, 355 [1931]; L. Michaelis, Journ. biol. Chem. **92**, 211 [1931].

<sup>4)</sup> B. Elema, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 807 [1931].

<sup>5)</sup> R. Kuhn u. E. Valkó, B. **68**, 1538 [1935].

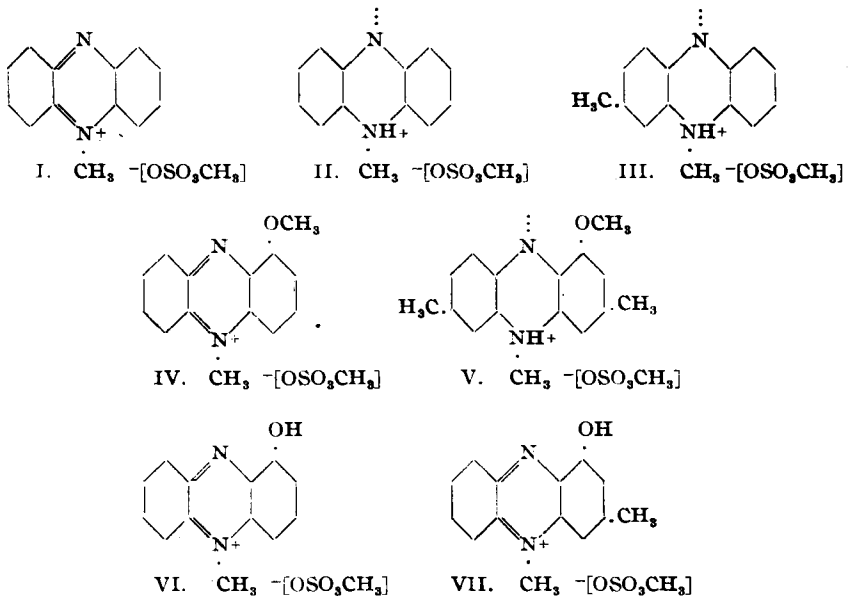
<sup>6)</sup> B. **62**, 2054 [1929].

<sup>7)</sup> B. **46**, 341 [1913].

eine dunkelgrüne Farbe auf. (Sehr langes Erhitzen auf 100° oder höher führte zu weitgehender Zerstörung des Moleküls.) Aus der dunkelgrünen Lösung ließen sich ohne Schwierigkeit tiefgrüne, einheitliche Nadeln isolieren, deren Zersetzungspunkt bei 186—190° liegt. Aus den Arbeiten von Kehrman<sup>7)</sup>, O. Fischer<sup>8)</sup> und Hantzsch<sup>9)</sup> wissen wir, daß die „grünen Phenazoniumsalze“ Chinhydron sind, da ihr Reduktionsäquivalent gleich 1 ist. Die Messungen von L. Michaelis<sup>3)</sup> und B. Elema<sup>4)</sup> an den grünen Pyocyaniniumsalzen bestätigen diese Auffassung.

Zum Vergleich wurde daher ein Chinhydron aus dem gelben Phenazin-methosulfat I dargestellt wie folgt: Die blutrote Lösung von I wurde in Alkohol quantitativ hydriert. Die Lösung färbte sich zunächst schmutzig braun, dann grün. Das Maximum der Grünfärbung lag bei der Aufnahme von einem Atom Wasserstoff. Nach Beendigung der Hydrierung war die Lösung farblos und der Verbrauch an Wasserstoff entsprach genau zwei Atomen.<sup>10)</sup>

Setzt man nun zur farblosen Lösung des hydrierten Phenazinmethosulfats, die stark autoxydabel ist, die alkoholische Lösung der gleichen Menge



von I, so tritt augenblicklich wieder die gleiche Dunkelgrünfärbung auf, welche bei der Aufnahme von einem Atom Wasserstoff entstanden war. Vorsichtige Aufarbeitung unter Stickstoff lieferte grüne einheitliche Krystalle, die nach Analyse und Reduktionsäquivalent einer halbchinoiden Substanz II

<sup>8)</sup> B. 30, 391 [1897].

<sup>9)</sup> B. 49, 511 [1916].

<sup>10)</sup> Bei allen in dieser Mitteilung durchgeführten Bestimmungen des Reduktionsäquivalents wurde diese Methode benutzt, da die Titrationen mit Zinnchlorür, Titanchlorid oder Natriumstannit, wie ich feststellte, hier durch Bildung von Mischfarben keine wirklich exakte und reproduzierbare Messung gestatten.

entsprechen.<sup>11)</sup> Leichter zu isolieren als das Methosulfat ist infolge der geringeren Löslichkeit in allen diesen Fällen das Pikrat, das durch Zugabe der berechneten Menge Pikrinsäure zur konzentrierten dunkelgrünen Lösung quantitativ auskristallisiert.

Nach Schmelzpunkt und Analyse ist der erwähnte, durch längere Einwirkung von Dimethylsulfat auf Phenazin erhaltene dunkelgrüne Körper vom Schmp. 186—190° nicht identisch mit der synthetischen halbchinoiden Verbindung II aus I. Die Analyse zeigt Werte, die einer Dimethylverbindung entsprechen; eine Methylgruppe ist also bei dieser Behandlung an den Kern getreten. Die Analogie zur Bildung von Aposafranin<sup>12)</sup> macht wahrscheinlich, daß diese Methylgruppe in 2-Stellung zum Ammonium-Stickstoff getreten ist (III). Das Reduktionsäquivalent und die tiefe Farbe beweisen ferner, daß der Körper vom Schmp. 186—190° halbchinoid ist.

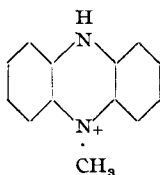
Die Einwirkung von Dimethylsulfat auf 1-Methoxy-phenazin und 1-Oxy-phenazin verläuft ganz analog. Aus 1-Methoxy-phenazin bildet sich bei kurzer Reaktionsdauer das normale Addukt IV; nach längerer Einwirkung wird ein grüner Körper V isoliert, dessen Analyse eindeutig Werte liefert, die den Eintritt von 2 Methylgruppen in die Kerne erkennen lassen. Das Reduktionsäquivalent 1 entspricht wiederum einer halbchinoiden Verbindung. Aus 1-Oxy-phenazin bildet sich zunächst ebenfalls das rote normale Methosulfat VI; bei längerer Reaktion mit Dimethylsulfat folgt auch hier Kernmethylierung.

Die Addition des Dimethylsulfats an das der Methoxy- bzw. Oxy-Gruppe entfernter liegende Stickstoffatom (Formeln IV—VII) wird durch die Ergebnisse der III. Mitteilung<sup>1)</sup> für VI und VII exakt bewiesen, für IV und V durch Analogieschluß wahrscheinlich gemacht. Die Stellung der in den Kern gewanderten Methylgruppe ist bisher, wie bei III, unbewiesen.

Die Reaktion von I mit Alkali führt über Zwischenstufen, die bisher nicht isoliert werden konnten, zum Phenazin (vergl. McIlwain<sup>2)</sup>). Um den Reaktionsgang klarzustellen, wurde eine sehr milde Form der Hydrolyse angewendet, nämlich die Einwirkung von Diazomethan auf die alkoholische, infolge Hydrolyse schwach sauer reagierende Lösung von I. Man erhält auf diesem Wege eine dunkelblaue Lösung, die mit Chloroform extrahierbar ist. Durch vorsichtige Aufarbeitung wurde aus dem Chloroformkonzentrat beim Versetzen mit Petroläther ein blaues Pulver gewonnen, dessen Analysendaten streuten (kein Schmelzpunkt, beim Erhitzen sublimiert Phenazin). Derselbe Versuch führt bei Verbindung VI zum Pyocyanin. Starkes Verdünnen der alkoholischen Lösung von VI läßt ebenfalls schon tiefe Blaufärbung auftreten.

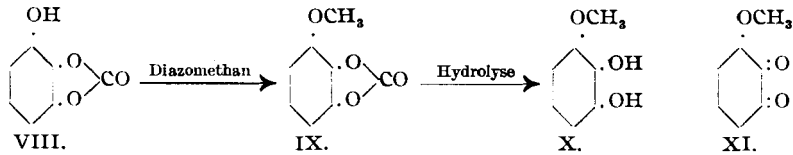
Zum Schluß ist noch auf synthetische Versuche einzugehen, die das Ziel hatten, 1-Methoxy- bzw. 1-Oxy-phenazin mit besseren Ausbeuten dar-

<sup>11)</sup> Es ist bisher nicht entschieden, ob die „halbchinoiden“ Verbindungen des Phenazins als Radikale des 2-wertigen Stickstoffs im Sinne der Formel II oder des 4-wertigen Stickstoffs im Sinne nebenstehender Formel als Aminium-Kation zu formulieren sind; vergl. E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 538 [1928]; L. Michaelis, Chem. Reviews **16**, 243 [1935].



<sup>12)</sup> B. **33**, 395 [1900].

zustellen, als es nach der bisherigen Methode gelingt. Über die vielen negativen Versuche der direkten Synthese wird im Versuchsteil berichtet. Die von Wrede und Strack<sup>6)</sup> erstmals durchgeführte Darstellung dieser Körper beruht auf der Kondensation von 3-Methoxy-*o*-chinon XI mit *o*-Phenylen-



diamin. Der für die Darstellung von 3-Methoxy-*o*-chinon benötigte Pyrogallol-1-methyläther X kann wohl nach den von J. Herzig und J. Pollak<sup>13)</sup> und von Graebe<sup>14)</sup> gemachten Angaben erhalten werden, jedoch mit nur unbefriedigenden Ausbeuten. Viel bessere Ausbeuten liefert folgendes Verfahren, das dem von E. Fischer und K. Freudenberg<sup>15)</sup> bei der partiellen Methylierung der Gallussäure beschrittenen analog ist. Pyrogallol wird nach Einhorn<sup>16)</sup> in VIII übergeführt und dieses mit Diazomethan zu IX methyliert. Hydrolyse durch Erhitzen mit Wasser liefert fast quantitativ X. Als Nebenreaktion tritt bei der Kondensation des aus X durch Dehydrierung mit Bleidioxyd gewonnenen 3-Methoxy-*o*-benzochinons (XI) mit *o*-Phenylendiamin stets 2.3-Diamino-phenazin auf, welches seine Bildung der Dehydrierung von *o*-Phenylendiamin verdankt. Die Anwendung von Borsäure als oxydationshemmendes Kondensationsmittel liefert aber keine besseren Ausbeuten.

Viel größer ist die Bedeutung dieser Nebenreaktion bei der Kondensation von 1-Methoxy-2.3-phenylendiamin und *o*-Benzochinon. Die Oxydationswirkung dieses Chinons übertrifft nämlich die des Methoxy-*o*-chinons ganz bedeutend, so daß bei diesem Kondensationsversuch völlige Zerstörung des Amins eintrat. Frisch dargestelltes feinverteiltes *o*-Chinon vermag sogar an der Luft dünnes Papier zu entzünden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Phenazin und Dimethylsulfat.

1) Phenazin-methosulfat (I): 0.8 g Phenazin wurden nach Kehrman und Havas<sup>7)</sup> in 15 ccm Nitrobenzol, das vorher kurz zum Sieden erhitzt worden war (zur Entfernung von Feuchtigkeit), mit 5 g frisch destilliertem Dimethylsulfat 7 Min. auf 100° erhitzt und dann in Eis abgekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle (Schmp. 155—156°) wurden mit Äther gewaschen, die Mutterlauge mit dem Waschäther gefällt und abgesaugt. Die zweite Fraktion gab ein gelbes Pulver, das aus wenig Alkohol gelbe Prismen vom Schmp. 155° lieferte. Beide Fraktionen ergaben, noch 2-mal in gleicher Weise aus Alkohol umkrystallisiert, flache braune Parallelepiped (in kleinen Aggregaten gelb) vom Schmp. 155—157° (0.48 g).

0.1205 g Sbst.: 0.2417 g CO<sub>2</sub>, 0.0495 g H<sub>2</sub>O. — 0.1470 g Sbst.: 0.1145 g BaSO<sub>4</sub>.  
 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (306). Ber. C 54.9, H 4.6, S 10.4.  
 Gef. „ 54.7, „ 4.6, „ 10.7.

<sup>13)</sup> Monatsh. Chem. **25**, 811 [1904].

<sup>14)</sup> A. **340**, 232 [1905].

<sup>15)</sup> B. **46**, 1120 [1913].

<sup>16)</sup> B. **37**, 106 [1904].

2) 1 g Phenazin wurde ohne Lösungsmittel mit 5 ccm Dimethylsulfat in gleicher Weise wie unter 1) 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Die tiefgrüne Flüssigkeit wurde mit Methanol aufgenommen, von einem kohligen Rückstand abfiltriert, im Vak. eingengt und mit Äther gefällt. Das dunkelgrüne Pulver vom Schmp. 160—170° wurde in gleicher Weise wie oben aus Alkohol umkrystallisiert: Feine dunkelgrüne Nadeln oder in größeren Aggregaten lange schwertförmige Prismen (III), Schmp. 185—186° (unter Zers.). Derselbe Körper bildete sich bei Einwirkung von Dimethylsulfat auf I.

4.500 mg Sbst.: 9.215 mg CO<sub>2</sub>, 2.100 mg H<sub>2</sub>O. — 3.570 mg Sbst.: 0.268 ccm N (21°, 757 mm). — 10.288 mg Sbst.: 7.420 mg BaSO<sub>4</sub>. — 3.450 mg Sbst.: 4.845 mg AgJ (OCH<sub>3</sub> + NCH<sub>3</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (320). Ber. C 56.2, H 5.0, N 8.7, S 10.0, CH<sub>3</sub> (OCH<sub>3</sub>+NCH<sub>3</sub>) 14.1.  
Gef. „ 55.9, „ 5.2, „ 8.7, „ 9.9, „ 11.3.

Reduktionsäquivalent: 944 mg III verbr., in 160 ccm Eisessig gelöst, 38 ccm Wasserstoff (19°, 771 mm); für 1 H-Atom ber. 32 ccm.

3) Parallelversuche mit noch längeren Reaktionszeiten (4 und 18 Stdn.) lieferten neben viel verkohlter Substanz grüne Pulver wechselnder Zusammensetzung, deren Zersetzungstemperatur oberhalb 250° liegt.

4) Reduktionsäquivalent von I: 200 mg I wurden in 40 ccm Alkohol mit 10 mg PtO<sub>2</sub> bei 22° und 771 mm hydriert. Die tief rotbraune Lösung wurde zunächst grün. Max. der Grünfärbung bei 8 ccm Aufnahme (1 Atom H). Die grüne Farbe wurde bei weiterer Aufnahme heller, dann mißfarben, schließlich farblos mit grüngelber Fluoreszenz. Die Wasserstoffaufnahme blieb nach einem Verbrauch von 15 ccm (2 H-Atome) stehen. Die Lösung wurde unter Wasserstoff filtriert und mit einer Auflösung von 200 mg I in 40 ccm Alkohol versetzt. Dabei schlug die Farbe sofort in tiefes Dunkelgrün (II) um. Konzentrieren im Vak. unter Stickstoff und Abköhlen des Konzentrats in Eis-Kochsalz lieferte grüne Nadeln von Schmp. 158°. Mischprobe mit I 158°, aber nicht entscheidend. Daher wurde von dieser synthetischen Molekülverbindung II das Reduktionsäquivalent bestimmt:

200 mg II in 80 ccm Alkohol verbr. bei 22° und 771 mm 7 ccm Wasserstoff bis zur völligen Entfärbung (ber. 7.7 ccm für 1 H-Atom).

5) Einwirkung von Ammoniak auf I: 2.4 g I wurden in 200 ccm Methanol gelöst, mit konz. Ammoniak im Überschuß versetzt, die so entstandene blaue Base in Chloroform aufgenommen und nach dem Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vak. konzentriert. Das Konzentrat bildete beim Versetzen mit Gasolin 1.1 g eines schwarzen Pulvers (Schmp. 80—100°). Die Substanz ließ sich nicht umkrystallisieren. Daher wurde in Chloroform gelöst und mit Gasolin gefällt. Es entstand ein fast schwarzes Pulver, das mit blauer Farbe in Lösung ging und keinen Schmelzpunkt hatte (Zers.).

0.1091 g Sbst.: 0.2997 g CO<sub>2</sub>, 0.0533 g H<sub>2</sub>O. Gef. C 74.9, H 5.5.

6) Die Einwirkung von Alkali auf I liefert ebenfalls eine blaue Base, die mit Chloroform extrahiert werden konnte. Es ließ sich daraus nur Phenazin isolieren.

7) Einwirkung von SO<sub>2</sub> auf I: 2.7 g Phenazin-methosulfat wurden in 10 ccm frisch gesättigter wäßriger SO<sub>2</sub> gelöst und 36 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Die abgeschiedenen Krystalle (1.3 g) wurden auf Ton getrocknet und aus wenig Methanol umkrystallisiert. Beim Abkühlen auf —10° schieden

sich nach längerem Stehenlassen dunkle grüne Krystalle (0.6 g) ab, die von 200° an dunkel werden, aber bei 360° noch nicht geschmolzen sind (vergl. McIlwain<sup>2)</sup>). Keine Aufklärung.

0.1525 g Sbst.: 0.1094 g BaSO<sub>4</sub>.

Gef. S 9.9.

### 1-Methoxy-phenazin und Dimethylsulfat.

1) 1-Methoxy-phenazin-methosulfat (IV): 1 g 1-Methoxy-phenazin wurde in 5 ccm reinstem trockenem Nitrobenzol gelöst und mit 1.1 ccm reinstem Dimethylsulfat versetzt. Dabei schlug die Farbe sofort in Blutrot um. Dann wurde 5 Min. im geschlossenen Röhrchen auf 100° erhitzt und verschlossen über Nacht bei 0° aufbewahrt. Es hatten sich dann 0.5 g braunrote Krystalle (Schmp. 163—167°) abgeschieden, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigester-Alkohol (1:1) in langen roten Nadeln vom Schmp. 171—172° anfielen.

4.820 mg Sbst.: 9.500 mg CO<sub>2</sub>, 2.100 mg H<sub>2</sub>O, 0.010 mg Rest. — 3.188 mg Sbst.: 0.223 ccm N (21°, 757 mm). — 3.060 mg Sbst.: 5.470 mg AgJ (OCH<sub>3</sub> + NCH<sub>3</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S (336). Ber. C 53.57, H 4.7, N 8.3, CH<sub>3</sub> 13.2.

Gef. „ 53.75, „ 4.9, „ 8.1, „ 11.4.

Reduktionsäquivalent: 0.05 g Sbst. verbr. 4 ccm H (15.5°, 768 mm). Ber. für 2 H-Atome 3.7 ccm.

2) 250 mg IV wurden in 20 ccm Alkohol hydriert. Die Rotfärbung war nach Aufnahme von einem H-Atom in ein tiefes Grün übergegangen. Nach Aufnahme von 2 H-Atomen war völlige Entfärbung eingetreten. Es wurde unter Wasserstoff filtriert und mit einer Lösung von 250 mg IV in 20 ccm Alkohol versetzt. Sofort trat dunkelgrüne Farbe auf. Nun wurde eine Lösung von 380 mg Pikrinsäure in 6 ccm Alkohol hinzugefügt und stark gekühlt. Alsbald schieden sich dunkelgrüne Nadeln ab. Größere Krystalle zeigten metallischen Oberflächenglanz. Die Mutterlauge hatte sich braun gefärbt. Die Krystalle wurden über Wasser in der Pistole getrocknet, Schmp. 195—196°, Ausb. 200 mg.

4.533 mg Sbst.: 8.810 mg CO<sub>2</sub>, 1.540 mg H<sub>2</sub>O. — 3.059 mg Sbst.: 0.401 ccm N (22°, 763 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub> (453). Ber. C 52.98, H 3.3, N 15.45.

C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>O<sub>16</sub>N<sub>10</sub> (908). Ber. „ 52.86, „ 3.5, „ 15.42. Gef. C 53.0, H 3.8, N 15.23.

Der Wasserstoffwert zeigt eindeutig Vorliegen einer Molekülverbindung an.

3) Darstellung von V: 1 g 1-Methoxy-phenazin wurde mit 5 ccm reinstem Dimethylsulfat 3 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Es entstand eine tief dunkelrote Lösung, aus der sich beim Abkühlen langsam Krystalle abschieden. 1. Frakt. (Schmp. 160—167°), aus Propanol grüne Krystalle vom Schmp. 168—170° (unt. Zers.). 2. Frakt. (Schmp. 178° unt. Zers.). Da der Schmelzpunkt dieser Fraktion nicht konstant zu erhalten war, wurde sie in das Pikrat übergeführt. Es war identisch mit dem unter 2) bereiteten vom Schmp. 195—196°. Die 1. Fraktion lieferte Analysenwerte, die nur mit der Substitution des Kerns durch 2 Methylgruppen zu vereinbaren sind.

4.542 mg Sbst.: 9.270 mg CO<sub>2</sub>, 2.320 mg H<sub>2</sub>O. — 3.353 mg Sbst.: 0.214 ccm N (21°, 756 mm). — 14.420 mg Sbst.: 9.020 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S (364). Ber. C 55.9, H 5.5, N 7.7, S 8.8.

Gef. „ 55.66, „ 5.7, „ 7.4, „ 8.6.

Da die Substanz tiefgrün ist, muß ihr außerdem Chinhydron-Natur zugesprochen werden, denn die normalen Salze sind rotbraun- bis rot.

#### 1-Oxy-phenazin- und Dimethylsulfat.

1) 1 g 1-Oxy-phenazin wurde nach Wrede und Strack<sup>6)</sup> mit 5 ccm frisch destilliertem Dimethylsulfat 10 Min. auf 100° erhitzt. Es blieb VI.

2) 1 g 1-Oxy-phenazin wurde mit 10 ccm Dimethylsulfat 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen hatten sich an der Wandung derbe Prismen gebildet (A), die mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wurden. Schmp. 155°. Die tief violettrote Mutterlauge wurde mit 10 ccm Alkohol versetzt und 2 Tage bei 0° gehalten. Danach hatten sich schwarzviolette kleine Kryställchen abgeschieden (B), die abgesaugt und wie A behandelt wurden. Schmp. von B ebenfalls 155° (unt. Zers.).

Beide Fraktionen wurden vereinigt (1.06 g) und 2-mal aus Propanol umkrystallisiert. Schmp. 163—165° (VII).

4.920 mg Sbst.: 9.680 mg CO<sub>2</sub>, 2.180 mg H<sub>2</sub>O. — 3.080 mg Sbst.: 0.214 ccm N (23.5°, 756 mm). — 12.184 mg Sbst.: 8.490 mg BaSO<sub>4</sub>. — 3.679 mg Sbst.: 5.025 mg AgJ (OCH<sub>3</sub> + NCH<sub>3</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S (336). Ber. C 53.57, H 4.76, N 8.33, S 9.52, CH<sub>3</sub> 8.8.

Gef. „ 53.66, „ 4.96, „ 7.97, „ 9.57, „ 8.7.

Die berechneten Werte für das 1-Oxy-phenazin-methosulfat sind: C 51.8, H 4.34, N 8.7, S 9.95. Sie differieren also beträchtlich. Auf Grund der Analysenwerte kommt dem Körper Formel VII zu.

Reduktionäquivalent: 100 mg Sbst., in 15 ccm Alkohol gelöst, verbr. bis zur Entfärbung 7.5 ccm H (22°, 759 mm), ber. 7 ccm für 2 H-Atome.

3) Bei 3-stdg. Erhitzen von 600 mg 1-Oxy-phenazin mit 4 ccm Dimethylsulfat wurden Krystalle erhalten, die nach mehrmaligem Waschen mit Methanol und Umkrystallisation aus Propanol metallisch-glänzende, fast schwarze, derbe Prismen bilden, die bis 250° nicht geschmolzen sind und mit dunkelgrüner Farbe in Lösung gehen. Es scheint ein Sulfat vorzuliegen. Bis jetzt nicht identifiziert.

4.860 mg Sbst.: 9.380 mg CO<sub>2</sub>, 2.270 mg H<sub>2</sub>O, 0.010 mg Rest. — 3.006 mg Sbst.: 0.203 ccm N (21.5°, 756 mm). — 9.742 mg Sbst.: 6.455 mg BaSO<sub>4</sub>. — 3.199 mg Sbst.: 4.000 mg AgJ (OCH<sub>3</sub> + NCH<sub>3</sub>).

Es errechnet sich aus diesen Daten ein Atomverhältnis von C<sub>15,1</sub>H<sub>18,3</sub>O<sub>5,4</sub>N<sub>1,9</sub>S.

4) Hydrolyse von VI: 200 mg VI wurden in 30 ccm Methanol gelöst und mit Diazomethan in Äther tropfenweise behandelt, bis die stürmische Gasentwicklung nachgelassen hatte. Dabei ging die dunkel-rotviolette Lösung in ein tiefes und reines Blau über. Es wurde mit Chloroform versetzt, der Alkohol mit Wasser herausgewaschen, die Chloroformlösung mit 5-proz. HCl (2-mal 20 ccm) ausgeschüttelt. Die eine Hälfte wurde mit Goldchlorid, die andere mit Perchlorsäure gefällt. Es entstanden die entspr. Pyocyaninsalze.

200 mg VI wurden in 30 ccm Methanol gelöst und mit 100 ccm Wasser verdünnt. Auch hier trat die blaue Farbe des Pyocyanins auf. Die Hydrolyse wurde durch Zusatz von Natriumacetat vervollständigt. Auf diese Weise vermeidet man die Chloroformextraktion alkalischer Flüssigkeit. Aufarbeitung wie oben. Die rotbraunen Nadeln des Goldsalzes wurden analysiert (Schmp. 177° unter Zers.).

4.590 mg Sbst.: 4.810 mg CO<sub>2</sub>, 0.910 mg H<sub>2</sub>O, 1.600 mg Au. — 2.890 mg Sbst.: 0.122 ccm N (22°, 759 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (548). Ber. C 28.47, H 2.0, N 5.1, Au 35.95.  
Gef. „ 28.58, „ 2.2, „ 4.88, „ 34.86.

### Pyrogallol-1-methyläther (X).

Pyrogallol-methyläther-carbonat (IX): 12 g Pyrogallolcarbonat VIII wurden in 50 ccm absol. Äther gelöst und unter Kühlung nach und nach insgesamt 3 g Diazomethan in Äther (über KOH getrocknet) zugegeben. Ein Teil des Reaktionsprodukts schied sich nach einiger Zeit aus der ätherischen Lösung ab (Schmp. 105—110°). Die ätherische Lösung wurde vorsichtig abgedampft, der Rückstand zeigte, wie die erste Fraktion, den Schmp. 105—110°. Aus Benzin kamen lange prismatische Nadeln, Schmp. 111—113°; Ausbeute fast quantitativ.

0.1096 g Sbst.: 0.2325 g CO<sub>2</sub>, 0.0374 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (166). Ber. C 57.8, H 3.6. Gef. C 57.85, H 3.8.

Pyrogallol-1-methyläther X: 24 g IX wurden mit 300 ccm Wasser bis zur völligen Lösung des festen Körpers zum Sieden erhitzt (30 Min.), dann mit CaCl<sub>2</sub> gesättigt, ausgeäthert und der Ätherrückstand im Vak. destilliert. Sdp.<sub>24</sub> 148—149°, Ausb. 18 g (90%).

Kondensationsversuche mit Pyrogallol-1-methyläther: Als wesentliches Nebenprodukt entsteht bei der Kondensation von XI mit *o*-Phenylendiamin ein rotbrauner Körper und in geringerer Menge ein in Alkali lösliches Oxy-amin. Es sind die Oxydationsprodukte des *o*-Phenylendiamins, nämlich 2,3-Diamino-phenazin und 2-Oxy-3-amino-phenazin. Zur Verhinderung dieser „Oxydationswirkung“ von 3-Methoxy-*o*-benzochinon wurde die Kondensation in Gegenwart von Borsäure vorgenommen, die R. Kuhn und F. Weygand<sup>17)</sup> mit Erfolg bei der Synthese des Lactoflavins verwendet haben und die Dimroth und Faust<sup>18)</sup> als Schutz gegen unerwünschte Oxydation bei Kondensationsreaktionen empfehlen. Dieses Verfahren liefert aber hier keine besseren Ausbeuten.

Versuche, das Bleidioxid durch ein anderes, genau dosierbares Dehydrierungsmittel zu ersetzen, schlugen fehl oder boten keinen Vorteil. Es wurden verwendet: Blei IV-acetat, Chromsäure, *o*-Chinon, Tetrabrom-*o*-chinon, Dibenzoylperoxyd. Die Versuche mit letzterem sollen gelegentlich eingehender studiert werden.

Kondensationsversuch von 1-Methoxy-2,3-phenylendiamin mit *o*-Chinon: 2 g *o*-Chinon wurden mit 4 g 1-Methoxy-2,3-phenylendiamin-dichlorhydrat in 50 ccm Eisessig und in Gegenwart von 2 g Natriumacetat unter Stickstoff in einer Schlenk-Röhre 2 Tage auf der Maschine geschüttelt, 1 Nacht im Thermostaten bei 65° gehalten und aufgearbeitet. Es konnte nichts krystallisiert erhalten werden.

Kondensationsversuch zwischen Nitrobenzol und *o*-Anisidin: 25 g Nitrobenzol, 30 g *o*-Anisidin und 100 g Ätzkali (in rotulis) wurden in Analogie zur Phenazinsynthese von Wohl und Aue<sup>19)</sup> im Ölbad auf 140° erhitzt und die Temperatur innerhalb von 30 Min. auf 160° gesteigert. Oft fand außerordentlich heftige Reaktion statt. Nach dem Abkühlen wurde in Wasser gelöst, mit Wasserdampf nicht verbrauchtes Nitrobenzol und Anisidin abgetrieben, der Rückstand ausgeäthert und aus dem dunklen öligen Äther-Rest nach Destillation im Vak. (Bad bis 220°) ein rotes Öl erhalten, aus dem durch Anreiben mit ein paar Tropfen Alkohol Krystalle isoliert wurden (sehr wenig). Umkrystallisation aus wenig Alkohol lieferte rote Nadeln (Schmp. 40—41°) von 2-Methoxy-azobenzol (Mischprobe). 1-Methoxy-phenazin bildete sich nicht.

<sup>17)</sup> B. 68, 1282 [1935].

<sup>18)</sup> B. 54, 3020 [1921].

<sup>19)</sup> B. 34, 2446 [1901].