

## HANS MUSSO und PETER WAGER

Phenoxazine, V<sup>1)</sup>

## Neue Synthesen für 7-Amino-phenoxazone-(2)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 10. März 1961)

Die Kondensation von Chinon-dichlor-diimiden mit Resorcinderivaten nach R. NIETZKI und H. MAECKLER zu 7-Amino-phenoxazonen-(2) ist zur Darstellung dieser Verbindungen wenig geeignet, da die Halogenverbindungen das eingesetzte Phenol und das gebildete Phenoxazon chlorieren. — Es werden drei neue Synthesen für 7-Amino-phenoxazone-(2) beschrieben: 1. Die saure Hydrolyse von 7-Amino-phenoxazimen-(2); 2. Die Oxydation von 2-Nitro-phenoxazinen zu 7-Nitro-phenoxazonen-(2) und anschließende Reduktion; 3. Der entmethylierende Ringschluß von 4-Amino-2.2'.4'-trimethoxy-diphenylamin-Derivaten mit Pyridiniumchlorid zu 2-Hydroxy-7-amino-phenoxazinen, deren Oxydation zu 7-Amino-phenoxazonen-(2) führt.

Bei der Konstitutionsaufklärung der Orceinfarbstoffe<sup>2,3)</sup> war es notwendig, 7-Amino-4.5-dimethyl-phenoxazon-(2) (XII) und die Acetamino-Verbindung zum spektroskopischen Vergleich darzustellen. In der Literatur war nur die Synthese des 7-Amino- und 7-Amino-4-methyl-phenoxazons-(2) (IV und V) durch Kondensation von Benzochinon-dichlor-diimid (I) mit Resorcin (II) und Orcin (III) in alkoholischer Lösung von R. NIETZKI und H. MAECKLER<sup>4)</sup> beschrieben worden. Bei der analogen Kondensation von Toluchinon-dichlor-diimid (IX) mit Orcin (III) waren je nach Orientierung des Toluchinon-dichlor-diimids (IX) bei dieser Reaktion drei Produkte (X, XII und XIV) zu erwarten, die sich in der Stellung (5, 6 oder 8) der zweiten Methylgruppe unterscheiden. Nach Vorversuchen von H.-G. MATTHIES<sup>5)</sup> ließ sich das Kondensationsprodukt aus IX und III durch Verteilungschromatographie an Cellulosepulver im System Aceton/Dibutyläther/Butanol/Eisessig/Wasser (9:5:2:2:5) auch in drei Zonen trennen, doch konnten die Produkte von R. NIETZKI und H. MAECKLER ebenfalls chromatographisch jeweils in zwei Zonen zerlegt werden, obwohl hier wegen der Abwesenheit einer Methylgruppe in I einheitliche Farbstoffe zu erwarten waren. Aus diesem Grunde wurde die Kondensation von Chinon-dichlor-diimiden mit Resorcinderivaten erneut studiert, und nach neuen Synthesen gesucht, die in guter Ausbeute zu einheitlichen 7-Amino-phenoxazonen-(2) mit eindeutiger Stellung der Substituenten führen.

<sup>1)</sup> IV. Mittel.: H. BEECKEN und H. MUSSO, Chem. Ber. **94**, 601 [1961].

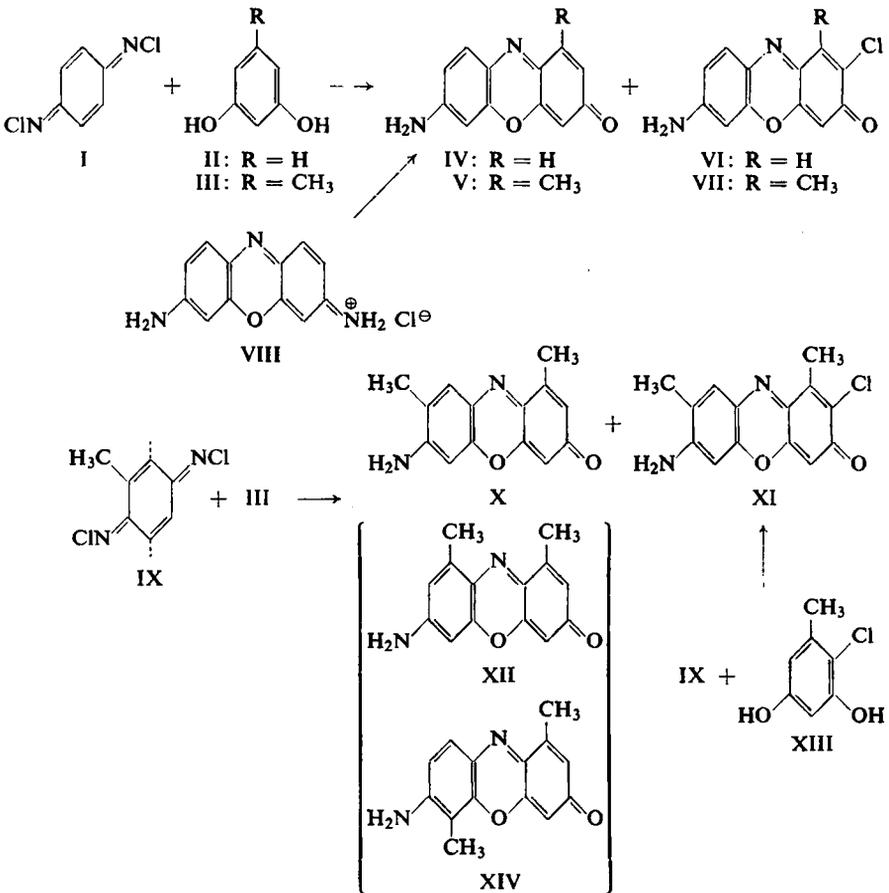
<sup>2)</sup> H. MUSSO und H.-G. MATTHIES, Chem. Ber. **90**, 1814 [1957].

<sup>3)</sup> H. MUSSO und H. BEECKEN, Chem. Ber. **90**, 2190 [1957].

<sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 718 [1890].

<sup>5)</sup> Dissertat. Univ. Göttingen 1959.

Bei der Kondensation äquimolarer Mengen von Benzochinon-dichlor-diimid (I) mit Resorcin (II) bzw. Orcin (III) entstehen jeweils zwei rotviolette, stark hellrot fluoreszierende Farbstoffe zu etwa gleichen Teilen; mit einem Überschuß an I über-



wiegt die im oben genannten System an der Säule schneller wandernde, etwas tiefer gefärbte Komponente. Kondensiert man mit einem Überschuß an Phenol, so bildet jeweils die langsamer wandernde Zone das Hauptprodukt. Aus den langsam wandernden Zonen isoliert man in geringer Ausbeute die gut kristallisierten Farbstoffe, deren Analysen auf die Formeln IV und V passen. Die schnellwandernden Zonen enthalten Farbstoffe mit je einem Atom Chlor, das aus weiter unten angeführten Gründen entsprechend Formel VI und VII in 3-Stellung formuliert wird.

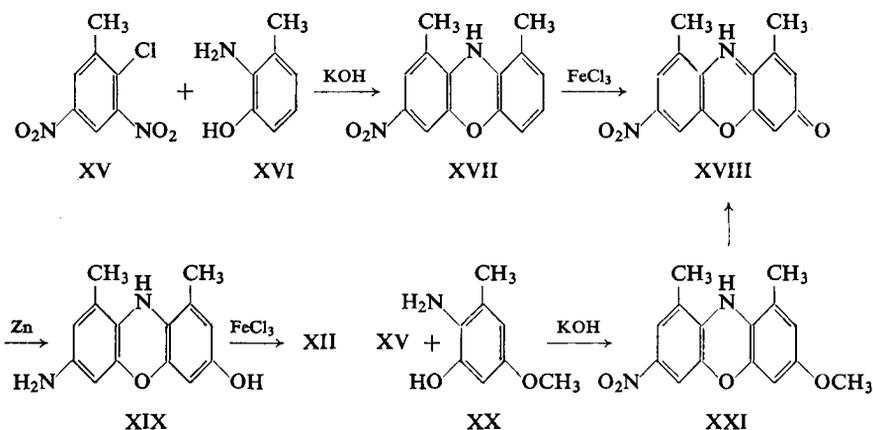
7-Amino-phenoxazon-(2) (IV) erhält man ebenfalls bei der Hydrolyse von 7-Amino-phenoxazim-(2) (VIII) in 60-proz. Schwefelsäure oder Perchlorsäure bei 120°, doch muß das Rohprodukt auch hierbei chromatographisch gereinigt werden.

Im rohen Kondensationsprodukt von Toluchinon-dichlor-diimid (IX) mit Orcin (III) erkennt man neben den beiden Hauptzonen (X und XI), deren Mengenverhältnis

sich wie oben variieren läßt, stets noch eine dritte, schwache noch schneller wandernde, von der zweiten nicht vollständig getrennte Zone, aus der ein unreines Produkt mit mehr als einem Chloratom isoliert werden kann. Um die Stellung der Cl-Atome in den Farbstoffen VI, VII und XI zu beweisen, wurde IX mit 2-Chlor-orcin (XIII) kondensiert. Dabei entsteht nur ein Farbstoff, der in allen Eigenschaften (UV, IR) mit dem schneller wandernden Hauptprodukt XI aus der Kondensation von IX und III identisch ist. Ferner erhält man die chlorhaltigen Farbstoffe VI, VII und XI, wenn man die chlorfreien 7-Amino-phenoxazon-(2) IV, V und X mit Chinon-dichlor-diimid (IX) in Alkohol kocht. Durch katalytische Hydrierung in Alkohol in Gegenwart von Triäthylamin über Platinoxid lassen sich VI, VII und XI wieder zu IV, V und X enthalogenieren.

Die Stellung der zweiten Methylgruppe in den Produkten aus der Kondensation von IX und III (Formel X, XII oder XIV) erkennt man beim Vergleich mit den Verbindungen X und XII, die auf einem anderen, für die Stellung der Methylgruppen eindeutigem Wege dargestellt wurden. Das chlorfreie Kondensationsprodukt unterscheidet sich vor allem im langwelligen Teil des IR-Spektrums und im Debye-Scherrer-Diagramm deutlich vom 7-Amino-4.5-dimethyl-phenoxazon-(2) (XII), stimmt aber in allen Einzelheiten mit 7-Amino-4.6-dimethyl-phenoxazon-(2) (X) überein. Toluchinon-dichlor-diimid (IX) kondensiert also ausschließlich an den Stellen, die am wenigsten durch die Methylgruppe sterisch behindert werden.

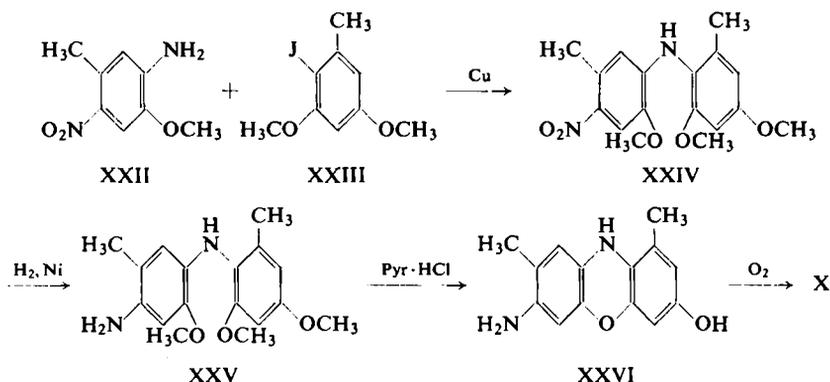
Die Synthese des 7-Amino-4.5-dimethyl-phenoxazons-(2) (XII) beginnt mit der TURPIN-Reaktion<sup>6)</sup> zwischen 2-Chlor-3.5-dinitro-toluol (XV) und 2-Amino-3-hydroxy-toluol (XVI) zum 2-Nitro-4.5-dimethyl-phenoxazin (XVII). Oxydiert man XVII mit Eisen(III)-chlorid in Eisessig, so erhält man 7-Nitro-4.5-dimethyl-phenoxazon-(2) (XVIII). Die Reduktion von XVIII gelingt leicht mit Zinkstaub in Eisessig; und es ist nicht notwendig, das luftempfindliche, farblose 7-Amino-2-hydroxy-4.5-dimethyl-phenoxazin (XIX) zu isolieren, denn bei der Oxydation von XIX mit Eisen(III)-



<sup>6)</sup> G. S. TURPIN, J. chem. Soc. [London] 59, 720 [1891]; F. ULLMANN, Liebigs Ann. Chem. 366, 79 [1908]; F. ULLMANN und S. M. SANÉ, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 3730 [1911].

chlorid in der gleichen Lösung erhält man XII in guter Ausbeute. Daß bei der Oxydation von XVII der Sauerstoff in 2-Stellung eingeführt wird (XVIII), zeigt die Kondensation von XV mit 2-Amino-3-hydroxy-5-methoxy-toluol (XX) zum 7-Nitro-2-methoxy-4.5-dimethyl-phenoxazin (XXI), dessen Ätherspaltung mit Pyridiniumchlorid nach Oxydation der Leukoverbindung ebenfalls, aber in geringerer Ausbeute zu XVIII führt. Versucht man die Ätherspaltung von XXI mit Bromwasserstoff in Eisessig, so entsteht kein XVIII, sondern als Hauptprodukt eine rote bromhaltige Verbindung vom Schmp. 252–256° (Zers.).

Bei der Darstellung des 7-Amino-4.6-dimethyl-phenoxazons-(2) (X) folgte man der vor kurzem beschriebenen neuen Phenoxazonsynthese<sup>1)</sup> und kondensierte 2-Nitro-5-amino-4-methoxy-toluol (XXII) und 2-Jod-3.5-dimethoxy-toluol (XXIII) mit Kupferpulver in Nitrobenzol zum 4-Nitro-2.2'.4'-trimethoxy-5.6'-dimethyl-diphenylamin (XXIV). Dann mußte zuerst die Nitrogruppe in XXIV zum Amin XXV reduziert werden, denn die Ätherspaltung mit Pyridiniumchlorid führte bei XXIV zur vollständigen Zersetzung. Erhitzen desamins XXV mit Pyridiniumchlorid und Luftoxydation der nicht isolierten Leukoverbindung XXVI führten in befriedigender Ausbeute zu X.



Obwohl die TURPIN-Reaktion<sup>6)</sup> zwischen XV und XVI sowie allen in der Stellung der Methylgruppe Isomeren von XVI zu den entsprechenden 2-Nitro-phenoxazinen (z. B. XVII) gelingt, bleibt die Reaktion beim 2.4-Dinitro-5-chlor-toluol, dem Isomeren von XV, mit XVI auf der Stufe des 2.4-Dinitro-2'-hydroxy-5.6'-dimethyldiphenylamins stehen, wie es O. L. BRADY und C. WALLER<sup>7)</sup> bereits feststellten.

Alle hier beschriebenen 7-Amino-phenoxazone-(2) lösen sich in Methanol mit rotvioletter Farbe und intensiver roter Fluoreszenz; in verd. Säure wird ihr längstwelliges Absorptionsmaximum um 560 m $\mu$  kurzwellig nach 515 m $\mu$  verschoben (Tab., vgl. l. c.<sup>2)</sup>). Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer bzw. unlöslich, sublimieren im Hochvakuum ab 150° langsam und geben häufig schwankende Analysenwerte, da sie Lösungsmittel einschließen und schwer verbrennbar sind. Sie zeigen wie ihre Acetylverbindungen beim Erhitzen keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich zwischen 250 und 350°, ohne daß eine deutliche Änderung der Kristall-

<sup>7)</sup> J. chem. Soc. [London] 1930, 1218.

Absorptionsmaxima der 7-Amino-phenoxazone-(2),  $\lambda$  in m $\mu$ . ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ )

	Methanol					0.2 n methanol. HCl						
	$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$		
7-Amino-phenoxazon-(2) (IV)	241 (28.8)	263s (10.6)	289 (5.5)	351 (1.3)	542s (40.7)	558 (41.4)	227 (25.9)	260 (15.4)	284 (7.5)	325 (1.6)	515 (38.1)	539s (30.0)
7-Amino-4-methyl-phenoxazon-(2) (V)	242 (25.5)	265s (10.7)	295s (4.7)	354 (1.6)	535 (37.9)	550s (36.3)	230 (22.9)	263 (15.4)	283s (7.5)	340 (1.6)	519 (37.8)	546 (32.8)
7-Amino-4,5-dimethyl-phenoxazon-(2) (XII)	243 (30.5)	265s (13.5)	292 (6.7)	334 (2.0)	540s (45.0)	558 (48.2)	229 (32.6)	265 (20.5)	283s (14.0)	344 (4.0)	515 (39.1)	538s (32.9)
7-Amino-4,6-dimethyl-phenoxazon-(2) (X)	241 (27.8)	265s (12.0)	292s (6.0)	333 (2.2)	540s (40.6)	561 (42.4)	229 (30.7)	246 (18.5)	283s (9.0)	342 (2.8)	516 (38.6)	540 (33.6)
7-Amino-3-chlor-phenoxazon-(2) (VI)*)	242	268	295	335s	548s	566	225	267	286s	430s	517	543s
7-Amino-3-chlor-4-methyl-phenoxazon-(2) (VII)*)	242	267	290s	341	544s	557	229	268	286s		518	545s
7-Amino-3-chlor-4,6-dimethyl-phenoxazon-(2) (XI)	237 (28.5)	270s (10.8)	289 (6.8)	340 (1.9)	548s (42.9)	569 (48.6)	230 (31.7)	269 (16.9)	288s (7.9)	348s (1.2)	520 (33.4)	543s (28.6)
7-Acetamino-phenoxazon-(2)	240 (29.9)	263s (15.0)		408s (10.8)	471 (21.8)							
7-Acetamino-4-methyl-phenoxazon-(2)	240 (25.6)	263s (14.3)		408s (11.0)	467 (18.1)							
7-Acetamino-4,5-dimethyl-phenoxazon-(2)	241 (25.9)	265s (16.4)		412s (13.9)	472 (20.8)							
7-Acetamino-4,6-dimethyl-phenoxazon-(2)	241 (24.5)	266s (17.8)		408s (12.4)	472 (18.2)							
7-Acetamino-3-chlor-4-methyl-phenoxazon-(2)	239 (24.5)	263s (14.0)		410s (12.6)	474 (18.0)							
7-Acetamino-3-chlor-4,6-dimethyl-phenoxazon-(2)	233 (23.0)	266s (15.8)		407 (12.5)	485 (16.4)							

\* ) nicht vollständig gelöst; s = Schulter  
Die langwelligen Maxima erstrecken sich über 2–8 m $\mu$ .

form beobachtet werden kann. Da ihre Elektronenspektren<sup>8)</sup> sehr ähnlich sind, werden sie am besten durch die IR-Spektren<sup>\*)</sup> oder Debye-Scherrer-Diagramme charakterisiert. Es sei hervorgehoben, daß die für Phenoxazone typischen IR-Banden<sup>2)</sup> um 1650, 1600 und 1550/cm deutlich zu sehen sind, und daß sich die primären Aminogruppen durch die gut aufgelösten asymmetrischen und symmetrischen N—H-Valenzschwingungen bei 3330/cm und 3200/cm zu erkennen geben.

Herrn Priv. Doz. Dr. G. GATTOW danken wir für die Aufnahme der Debye-Scherrer-Diagramme, den Herren W. LENK, K. H. SCHULMEYER und M. SPRINGORUM für die Messung der Spektren. Diese Arbeit wurde mit Mitteln der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE ausgeführt und durch Chemikalienlieferungen von den FARBENFABRIKEN BAYER und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK unterstützt, wofür wir ebenfalls danken.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

IR-Spektren: Perkin-Elmer 21 in Kaliumbromid. Elektronenspektren: Zeiß PMQ11. Schmp. wurden unter dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind korrigiert. Zur Chromatographie diente zuerst mit 2*n* HCl und dann mit dest. Wasser neutralgewaschenes Kieselgel, das bei 120° mehrere Stdn. aktiviert wurde. Cellulosepulver: Schleicher & Schüll Nr. 123, gewaschen. Die Acetylbestimmungen wurden durch Verseifen mit konz. Schwefelsäure (2 Stdn., 130°) ausgeführt.

*7-Amino-phenoxazon-(2) (IV):* a) Eine Lösung von 495 mg *7-Amino-phenoxazin-(2)-hydrochlorid*<sup>8a)</sup> (VIII) in 45 ccm konz. Schwefelsäure wurde mit 35 ccm Wasser vorsichtig so verdünnt, daß die Temperatur 100° nicht überschritt, und 1 Stde. auf 120° erwärmt. Nach Abkühlen goß man in 750 ccm Wasser, extrahierte die Lösung über 3 Stufen mit Butanol, wusch die intensiv rot fluoreszierenden Butanollösungen mit Wasser neutral und verdampfte sie i. Vak. zur Trockne. Der Rückstand (122 mg) wurde mit Methanol an Kieselgel chromatographiert, wobei das Hauptprodukt die Säule nach einem gelben Vorlauf als rote Zone verließ und blaue Verunreinigungen hängen blieben. Der i. Vak. erhaltene Verdampfungsrückstand des Eluates lieferte aus heißem Methanol 53 mg (10.5% d. Th.) dunkelbraune Nadelbüschel mit grauem Metallganz, die 15.3% Kieselsäure enthielten (0.5 Mol. SiO<sub>2</sub>: ber. 15.2%). Bei der Sublimation von 39 mg i. Hochvak. um 140° gingen in 48 Stdn. 25.8 mg schwarzbraune Kristalle mit grünlichem Glanz über, die sich um 290° zersetzten, ohne zu schmelzen.



Bei der Hydrolyse in 60-proz. Perchlorsäure bei 100° erhielt man in 2 Stdn. das gleiche Produkt mit derselben Ausbeute.

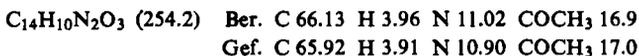
*7-Acetamino-phenoxazon-(2):* 100 mg kieselensäurehaltiges Rohprodukt von IV wurden in 30 ccm trockenem Pyridin heiß gelöst; man versetzte die kalte Lösung mit 20 ccm *Acetanhydrid* und verdampfte i. Vak., nachdem die rote Fluoreszenz verschwunden war. Den Rückstand chromatographierte man mit warmem Essigester an Kieselgel, wobei die rotbraune

\*) Die IR-Spektren der *7-Amino-phenoxazon-(2)* sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie (Weinheim/Bergstr.), referiert werden.

8) Die früher<sup>2)</sup> für *7-Amino-4-methyl-phenoxazon-(2)* angegebenen Banden stammten von einem durch die 3-Chlor-Verbindung verunreinigten Präparat. Die damals aus den Spektren gezogenen Schlüsse über die Konstitution der Orceinfarbstoffe werden aber durch die geringen Unterschiede nicht beeinflusst.

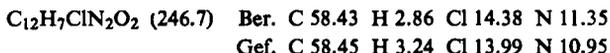
8a) F. KEHRMANN und A. SAAGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 475 [1903].

Hauptzone von einem gelben Vorlauf abgetrennt wurde. Beim Eindampfen des Eluates i. Vak. auf 5 ccm schieden sich 48.5 mg (47% d. Th.) kleine dunkelrote Kristalle ab, die ab 300° sublimierten und sich um 345° zersetzen, ohne zu schmelzen. Sie wurden bei 150° i. Hochvak. getrocknet.



*7-Amino-phenoxazon-(2) (IV)*: b) Zu einer Lösung von 175 mg *Benzochinon-dichlor-diimid* (I) in 5 ccm Äthanol gab man bei 75° eine Lösung von 110 mg (1 Mol.) *Resorcin* (II) in 3 ccm Äthanol und hielt die langsam rot werdende Lösung 4 Stdn. bei 72–75°. Beim Verdünnen mit 100 ccm Wasser und 3 ccm konz. Ammoniak fiel die Hauptmenge des Farbstoffes in feinen Flocken aus. Nach Extraktion der Mutterlauge mit Butanol erhielt man insgesamt 140 mg. 480 mg Rohfarbstoff zog man erschöpfend mit der Oberphase des Systems Aceton/Dibutyläther/Butanol/Eisessig/Wasser (9:5:2:2:5) aus, 390 mg unlöslicher Rückstand wurden verworfen, die rote Lösung trennte man an 4 Cellulosepulversäulen (4 × 40 cm) in zwei Zonen, die nach dem Herausdrücken und Zerschneiden der Säulen mit Butanol extrahiert wurden. Nach dem Abdampfen der mit Wasser gewaschenen Butanolphase lieferte die langsam wandernde Zone A beim Abdampfen i. Vak. 34.3 mg, die in möglichst wenig siedender 2*n* HCl gelöst wurden. Beim vorsichtigen Neutralisieren der heißen Lösung mit verd. Ammoniak fielen 11.8 mg (1.6% d. Th.) metallisch glänzende schwarzbraune Nadelbüschel aus, von denen in 72 Stdn. i. Hochvak. bei 150° 8 mg übersublimierten. Das kristallisierte Sublimat stimmte chromatographisch sowie im IR- und UV-Spektrum mit dem nach a) gewonnenen Präparat überein.

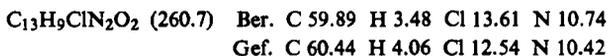
*7-Amino-3-chlor-phenoxazon-(2) (VI)*: Aus den Butanolextrakten der schnell wandernden Zone B fielen nach dem Einengen auf 4–5 ccm 29 mg blauschwarze Kristallaggregate aus, die eingeeengte Mutterlauge ergab noch 22.6 mg amorphes Material, zusammen 6.1% d. Th. Zur Analyse wurde die erste Fraktion bei 110° i. Hochvak. getrocknet.



*7-Amino-4-methyl-phenoxazon-(2) (V)*: 1.75 g *Benzochinon-dichlor-diimid* (I) und 1.42 g *Orcin-hydrat* (III) ergaben bei analoger Kondensation in 45 ccm Äthanol 1.48 g Rohfarbstoff<sup>9)</sup>, von dem 1.0 g an 6 Cellulosepulversäulen in die Zonen A und B zerlegt wurde. Aus dem eingeeengten Butanolextrakt der langsamer wandernden Zone A erhielt man nach Aufarbeiten der Mutterlauge 206.4 mg (13.5% d. Th.) grünlich schillernde, braunviolette Plättchen. 150 mg davon lieferten beim Lösen in heißer 2*n* HCl und Fällern mit 2*n* NH<sub>3</sub> 143 mg feine braunviolette Nadeln. Von 23.5 mg sublimierten bei 150° i. Hochvak. in 190 Stdn. 14.5 mg.



*7-Amino-3-chlor-4-methyl-phenoxazon-(2) (VII)*: Aus der schnell wandernden Zone B erhielt man analog 82.8 mg (4.7% d. Th.) violette Nadeln mit grünlichem Glanz, die i. Hochvak. sehr langsam bei 150° unzersetzt sublimierten. Zur Analyse wurde die erste Fraktion nochmals aus Butanol umkristallisiert und bei 120° i. Hochvak. getrocknet.



<sup>9)</sup> Durch häufiges Umkristallisieren gelang es nicht, eine Komponente wesentlich anzureichern, geschweige denn ein chlorfreies Präparat zu erhalten. Es ist fraglich, ob R. NIETZKI und H. MAECKLER, l. c.<sup>4)</sup>, ein chromatographisch reines Präparat in Händen hatten.

*7-Acetamino-4-methyl-phenoxazon-(2)*: Die heiÙe Lösung von 125 mg V in 10 ccm Pyridin wurde schnell gekühlt und mit 10 ccm *Acetanhydrid* versetzt. Nach 5 Stdn. dampfte man i. Vak. ab und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel mit Chloroform/Essigester (1:1). Aus dem Eluat der orangebraunen Hauptzone kristallisierten beim Einengen i. Vak. 55.5 mg (37.5% d. Th.) kurze rotbraune Nadeln, die zur Analyse bei 110° i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{15}H_{12}N_2O_3$  (268.3) Ber. C 67.15 H 4.51 N 10.44 COCH<sub>3</sub> 16.0  
Gef. C 67.12 H 4.58 N 10.10 COCH<sub>3</sub> 16.2

*7-Acetamino-3-chlor-4-methyl-phenoxazon-(2)*: Bei der analogen Acetylierung von 17.8 mg VII erhielt man aus der Reaktionslösung kleine rotbraune, hantelförmige Kristalle, deren Menge sich beim Einengen i. Vak. und nach Zusatz von Benzol auf 7.7 mg (37% d. Th.) vermehrte. Zur Analyse wurde bei 120° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{15}H_{11}ClN_2O_3$  (302.7) Ber. COCH<sub>3</sub> 14.1 Gef. COCH<sub>3</sub> 14.6

*7-Amino-4.6-dimethyl-phenoxazon-(2) (X)*: Die Kondensation von 570 mg *Toluchinon-dichlor-diimid* (IX) mit 420 mg *Orcin-hydrat* (III) in 30 ccm Äthanol ergab 590 mg schwarzbraunes Rohprodukt. 2 g Rohprodukt zog man mit 500 ccm Oberphase aus, wobei 500 mg, in denen sich die Zone B etwas angereichert hatte, ungelöst blieben. Nach der Chromatographie an 6 Cellulosepulversäulen wurden 3 Zonen herausgeschnitten.

Aus der eingeeengten Butanollösung der Zone A erhielt man nach Aufarbeitung der Mutterlaugen 213.3 mg (8.9% d. Th.) violettbraune Nadeln mit olivgrünem Glanz. Zur Analyse kristallisierte man die beste Fraktion durch Lösen in 2*n* HCl und Fällen mit Ammoniak um und sublimierte 31.3 mg bei 160–170° i. Hochvak.; in 70 Stdn. gingen 25.0 mg braunviolette Kristalle über.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$  (240.3) Ber. C 69.99 H 5.03 N 11.66  
Gef. C 69.92 H 5.08 N 11.48 Mol.-Gew. 251<sup>9a)</sup>

*7-Amino-3-chlor-4.6-dimethyl-phenoxazon-(2) (XI)*: Aus der Zone B erhielt man analog 266 mg (9.7% d. Th.) spitze Kristalle, die zur Analyse aus Butanol umkristallisiert und wie X i. Hochvak. sublimiert wurden.

$C_{14}H_{11}ClN_2O_2$  (274.7) Ber. C 61.21 H 4.03 Cl 12.90 N 10.20  
Gef. C 61.64 H 4.09 Cl 12.70 N 9.50 Mol.-Gew. 279<sup>9a)</sup>

Die Zone C ergab nur 20 mg eines amorphen Produktes, das sich ab 220° unter teilweisem Schmelzen zersetzte, viel von der Zone B und etwas mehr als 1 Atom Chlor enthielt. Gef. Cl 14.20.

*7-Acetamino-4.6-dimethyl-phenoxazon-(2)*: 133 mg X lieferten bei der Acetylierung wie bei V 24.4 mg (15.5% d. Th.) kleine rotbraune Kristalle, die sich ab 320° dunkel färbten und zur Analyse bei 135° i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{16}H_{14}N_2O_3$  (282.3) Ber. C 68.07 H 5.00 N 9.92 COCH<sub>3</sub> 15.3  
Gef. C 68.22 H 5.12 N 9.87 COCH<sub>3</sub> 14.8

*7-Acetamino-3-chlor-4.6-dimethyl-phenoxazon-(2)*: Aus 160 mg Mutterlaugenfraktion von XI erhielt man analog 23.5 mg (12.8% d. Th.) rotbraune feine Nadeln, die zur Analyse bei 120° i. Hochvak. getrocknet wurden und sich ab 280° unter teilweisem Schmelzen zersetzten.

$C_{16}H_{13}ClN_2O_3$  (316.8) Ber. C 60.66 H 4.13 Cl 11.20 N 8.84 COCH<sub>3</sub> 13.6  
Gef. C 60.34 H 4.12 Cl 11.70 N 8.64 COCH<sub>3</sub> 13.4

<sup>9a)</sup> Katalyt. Hydrierung in Eisessig über Pd/BaSO<sub>4</sub>.

*2-Amino-3-hydroxy-toluol (XVI)*: *m*-Kresol wurde nach H. H. HODGSON und H. G. BEARD<sup>10</sup>) nitriert. Das halbste Wasserampfdestillat fraktionierte man bei 12 Torr, wobei der Vorlauf (104–106°) verworfen wurde und die Hauptfraktion (113–114°) bei Raumtemperatur fast vollständig erstarrte (35% d. Th.). Diese wurde mit der halben Gewichtsmenge Raney-Nickel in 10 Teilen Methanol hydriert. Nach Aufnahme der ber. Wasserstoffmenge in 0.5 Stdn. verdampfte man die vom Katalysator abgesaugte Lösung i. Vak. zur Trockne und kristallisierte den hellbraunen krist. Rückstand aus Benzol um (76% d. Th.). Dieses schwach gelbliche Produkt vom Schmp. 149–151° enthält noch wenige Prozente 4-Amino-3-hydroxy-toluol, die durch wiederholtes Umkristallisieren entfernt wurden; dabei stieg der Schmp. auf 151°.

*2-Nitro-4.5-dimethyl-phenoxazin (XVII)*: Eine Lösung von 2.42 g XVI und 4.32 g 2-Chlor-3.5-dinitro-toluol (XV) in 120 ccm 2*n* CH<sub>3</sub>COONa und 200 ccm Äthanol wurde 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, nach Zusatz von 150 ccm 2*n* NaOH weitere 30 Min. gekocht und nun die Hauptmenge des Äthanol abdestilliert. Aus dem in der Kälte abgeschiedenen Rohprodukt erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel mit Benzol und Umkristallisieren aus Benzol 952 mg (18.6% d. Th.) dunkelrote Kristalle vom Schmp. 184–185° (Zers.), die zur Analyse bei 130° i. Hochvak. sublimiert wurden.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (256.3) Ber. C 65.62 H 4.72 N 10.93 Gef. C 65.88 H 4.75 N 10.62

*2-Nitro-4.6-dimethyl-phenoxazin*: Aus 3-Amino-4-hydroxy-toluol und XV dargestellt, dunkelbraune Kristalle aus Benzol vom Schmp. 263–265° (Zers.) (23% d. Th.). Zur Analyse bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

Gef. C 65.81 H 4.59 N 10.62

*2-Nitro-4.7-dimethyl-phenoxazin*: Aus 4-Amino-3-hydroxy-toluol und XV dargestellt, dunkelrote, flache Stäbchen aus Benzol vom Schmp. 242–243° (Zers.) (19% d. Th.). Zur Analyse bei 80° i. Hochvak. getrocknet.

Gef. C 65.59 H 4.60 N 10.76

*2-Nitro-4.8-dimethyl-phenoxazin*: Aus 3-Amino-2-hydroxy-toluol und XV dargestellt, dunkelbraune Kristalle aus Benzol vom Schmp. 250° (Zers.) (16.3% d. Th.). Zur Analyse bei 120° i. Hochvak. getrocknet.

Gef. C 65.59 H 4.76 N 10.52

*7-Nitro-2-methoxy-4.5-dimethyl-phenoxazin (XXI)*: Aus 2-Amino-3-hydroxy-5-methoxy-toluol (XX)<sup>11</sup>) und XV dargestellt, braune Nadeln aus Benzol vom Schmp. 218–223° (Zers.) (8.6% d. Th.). Zur Analyse bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (286.3) Ber. C 62.93 H 4.93 N 9.79 Gef. C 63.28 H 5.11 N 9.49

*7-Nitro-4.5-dimethyl-phenoxazon-(2) (XVIII)*: a) Eine warme Lösung von 512 mg XVII in 50 ccm Eisessig versetzte man mit 5.4 g Eisen(III)-chlorid-hexahydrat in 20 ccm Eisessig, erwärmte 15 Min. auf dem Wasserbad und goß in 2 l kochendes Wasser. Nach dem Abkühlen und Absaugen der graubraunen Kristalle chromatographierte man diese mit Benzol an Kieselgel, wobei die rotbraune Hauptzone mit Benzol/Chloroform (2:1) eluiert wurde. Abdampfen des Eluates i. Vak. und Kristallisation aus Benzol ergaben 389 mg (74% d. Th.) rotbraune Kristalle, die bei der Sublimation i. Hochvak. bei 150° als orangebraune Nadeln vom Schmp. 247–248° (Zers.) übergangen.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (270.2) Ber. C 62.22 H 3.73 N 10.37 Gef. C 62.26 H 3.62 N 10.29

<sup>10</sup>) J. chem. Soc. [London] 127, 498 [1925].

<sup>11</sup>) H. MUSSO und H. BEECKEN, Chem. Ber. 94, 597 [1961].

b) 2.8 mg *XXI* erhitzte man mit 250 mg Pyridiniumchlorid 15 Min. auf 170° und erhielt aus dem Benzolextrakt der mit Wasser aufgenommenen Schmelze bei der Chromatographie an Kieselgel etwa 1 mg Ausgangsmaterial und aus der zweiten, langsamer wandernden Zone 0.3 mg *XVIII*.

*7-Amino-4.5-dimethyl-phinoxazon-(2) (XII)*: Eine siedende Lösung von 270 mg *XVIII* in 20 ccm Eisessig versetzte man portionsweise bis zur Entfärbung mit etwa 1 g Zinkstaub, kochte noch 15 Min. und filtrierte heiß vom Zinkstaub. Nach Auswaschen des Filters mit Eisessig und Methanol oxydierte man die an der Luft rotviolett werdenden vereinigten Filtrate mit 540 mg Eisen(III)-chlorid-hexahydrat in Wasser, wonach der Farbstoff auskristallisierte. Er wurde in Methanol/2*n* HCl (1:2) heiß gelöst und die Lösung heiß vorsichtig mit 2*n* NH<sub>3</sub> neutralisiert, wobei 206.5 mg (86% d. Th.) feine violettschwarze Nadeln erhalten wurden. Zur Analyse sublimierte man von 150–180° i. Hochvak.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (240.3) Ber. C 69.99 H 5.03 N 11.66 Gef. C 70.17 H 5.18 N 11.53

*7-Acetamino-4.5-dimethyl-phinoxazon-(2)*: Eine Lösung von 72 mg *XII* in 10 ccm Pyridin versetzte man kalt mit 10 ccm *Acetanhydrid* und verdampfte die Lösung nach 2 Stdn. i. Vak. zur Trockne. Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel mit Essigester und Einengen des Eluates bei 40° 72 mg (85% d. Th.) kleine rotbraune Kristalle, die zur Analyse bei 130° i. Hochvak. getrocknet wurden.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (282.3) Ber. C 68.07 H 5.00 N 9.92 COCH<sub>3</sub> 15.3

Gef. C 67.46 H 5.05 N 9.85 COCH<sub>3</sub> 15.4

*2.4-Dinitro-2'-hydroxy-5.6'-dimethyl-diphenylamin*: 4.33 g *2.4-Dinitro-5-chlor-toluol* und 2.40 g *XVI* wurden wie bei *XVII* umgesetzt. Den schlecht filtrierbaren Niederschlag und die noch alkalische Reaktionslösung extrahierte man erschöpfend mit Benzol und Äther. Den Abdampfrückstand der vereinigten Auszüge chromatographierte man mit Benzol an Kieselgel, wobei die an der Säule rotbraune Hauptzone eluiert wurde. Nach dem Abdampfen des Eluates (1 g) erhielt man durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol und Methanol zwei Verbindungen. 571 mg (9.7% d. Th.) tiefgelbe derbe Kristalle vom Schmp. 181–183° (Lit. 7): 173°), die in heißem Methanol leicht, in heißem Benzol schwer löslich waren und zur Analyse bei 80° i. Hochvak. getrocknet wurden.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (303.3) Ber. C 55.44 H 4.32 N 13.86 Gef. C 55.17 H 4.31 N 13.59

Ferner erhielt man 248 mg (10.6% d. Th.) violettbraune flache Nadeln vom Schmp. 235°, die sich in heißem Benzol gut und in heißem Methanol schwer lösten, mit *3-Amino-4.5-dimethyl-phinoxazon-(2)*, einem Autoxydationsprodukt des *2-Amino-3-hydroxy-toluols*, identisch waren und zur Analyse bei 100° i. Hochvak. getrocknet wurden.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (240.3) Ber. C 69.99 H 5.03 N 11.66 Gef. C 70.18 H 5.00 N 11.70

*N-Acetyl-2.4-dinitro-2'-acetoxo-5.6'-dimethyl-diphenylamin*: Behandlung des obigen Diphenylamins mit Pyridin-*Acetanhydrid* ergab aus Benzol/Cyclohexan hellgelbe Nadeln vom Schmp. 154° in 75% d. Th., die zur Analyse i. Hochvak. bei 80° getrocknet wurden.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (387.3) Ber. C 55.81 H 4.42 N 10.85 COCH<sub>3</sub> 22.2

Gef. C 56.24 H 4.40 N 10.79 COCH<sub>3</sub> 22.5

*4-Nitro-2.2'.4'-trimethoxy-5.6'-dimethyl-diphenylamin (XXIV)*: 0.655 g *2-Nitro-5-amino-4-methoxy-toluol (XXII)* und 1.112 g *2-Jod-orscin-dimethyläther (XXIII)* wurden mit 0.550 g trockenem Kaliumcarbonat, 40 mg aktiviertem Kupferpulver, je 1 Spatelspitze Kupfer(I)-chlorid, Quecksilber(II)-jodid und Kaliumjodid in 4 ccm Nitrobenzol unter Rückfluß und unter Stickstoff gekocht, bis nach 1.75 Stdn. die Kohlendioxydentwicklung nachließ. Nach dem Abtreiben des Nitrobenzols mit Wasserdampf entfernte man aus dem braunen, krümeligen

Reaktionsprodukt nicht umgesetztes XXII durch Waschen mit heißem Wasser und chromatographierte den getrockneten Rückstand mit Benzol an einer kurzen Kieselgelsäule. Aus dem stark eingeeengten gelben Eluat erhielt man nach Zusatz von Cyclohexan 0.892 g (74.6% d. Th.) goldgelbe Kristalle vom Schmp. 174–177°, die nach Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan und Sublimation i. Hochvak. zwischen 140 und 150° bei 177° schmolzen.

$C_{17}H_{20}N_2O_5$  (332.4) Ber. C 61.43 H 6.07 N 8.43  $OCH_3$  28.05  
Gef. C 61.73 H 6.00 N 8.46  $OCH_3$  28.00

*4-Amino-2.2'.4'-trimethoxy-5.6'-dimethyl-diphenylamin (XXV)*: Bei der Hydrierung von 1.500 g XXIV in 125 ccm Methanol über 5 g Raney-Nickel wurde in 0.5 Stdn. die berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen, und man erhielt nach Eindampfen der Lösung i. Vak. 1.360 g (100% d. Th.) eines hellbraunen Kristallpulvers vom Schmp. 150–157°, das zur weiteren Synthese nicht gereinigt zu werden brauchte. Zur Analyse wurde eine Probe zweimal aus Benzol umkristallisiert und bei 140° i. Hochvak. sublimiert, wobei farblose Kristalle vom Schmp. 157–160° erhalten wurden.

$C_{17}H_{22}N_2O_3$  (302.4) Ber. C 67.52 H 7.33 N 9.27  $OCH_3$  30.80  
Gef. C 67.84 H 7.34 N 9.16  $OCH_3$  28.00

*4-Acetamino-2.2'.4'-trimethoxy-5.6'-dimethyl-diphenylamin-acetat*: 136 mg rohes XXV kochte man 45 Min. mit 10 ccm Acetanhydrid und etwas Natriumacetat und erhielt nach Abdampfen des Acetanhydrids i. Vak., Chromatographie des Rückstandes in Benzol an Kieselgel, Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan und Sublimation bei 120° i. Hochvak. in 50% d. Th. farblose Kristalle vom Schmp. 138–141°.

$C_{21}H_{26}N_2O_5$  (386.4) Ber. C 65.27 H 6.78 N 7.25  $COCH_3$  22.3  
Gef. C 65.57 H 6.62 N 7.29  $COCH_3$  21.9

*7-Amino-4.6-dimethyl-phenoxazon-(2) (X)*: Eine Mischung von 1.000 g XXV und 20 g Pyridiniumchlorid erhitzte man 30 Min. unter Stickstoff auf 180°, zuletzt auf 200°, und nahm die beim Abkühlen erstarrte braunviolette Schmelze in 100 ccm Wasser auf. Nachdem man durch die schwach saure Lösung 30 Min. Luft gesaugt hatte, versetzte man sie mit konz. Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion und schüttelte den Farbstoff erschöpfend mit Butanol aus. Aus der mit Wasser neutralgewaschenen, kräftig rot fluoreszierenden Butanolphase isolierte man nach Abdampfen i. Vak. zur Trockne und Lösen des Rückstandes in heißer, 20% Methanol enthaltender 2*n* HCl beim Abdampfen des Methanols und vorsichtigem Neutralisieren mit Ammoniak 47.2% d. Th. feine violettschwarze Nadeln. Eine bei 150–180° i. Hochvak. sublimierte Probe stimmte im Elektronen- und Schwingungsspektrum, sowie im Debye-Scherrer-Diagramm mit dem oben beschriebenen Präparat überein.