

## CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT

94. Jahrg. Nr. 10

S. 2585–2816

HANS MUSSO und SVEN-PETER MANNSFELD

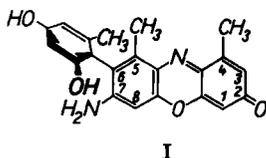
Über Orceinfarbstoffe, XIII<sup>1)</sup>Synthese und Acetylierungsgeschwindigkeit des  
Iso- $\alpha$ -amino-orceins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

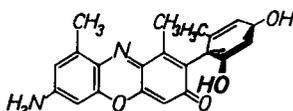
(Eingegangen am 10. März 1961)

Durch Kondensation von Toluchinon-dichlor-diimid (VII) mit 4.6.4'.6'-Tetrahydroxy-bitolyl-(2.2') (VIII) wird Iso- $\alpha$ -amino-orcein (IX) dargestellt. Der Vergleich mit  $\alpha$ -Amino-orcein bestätigt die früher für  $\alpha$ -Amino-orcein aufgestellte Formel I.

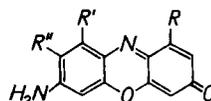
Bei der Konstitutionsaufklärung des  $\alpha$ -Amino-orceins<sup>2)</sup> wurde zwischen den Formeln I und II zu Gunsten der Formel I mit dem Orcinrest in 6-Stellung entschieden, da sich  $\alpha$ -Amino-orcein an der Aminogruppe mit Pyridin/Acetanhydrid etwa hundertmal schneller acetylieren ließ als 7-Amino-4-methyl-phenoxazon-(2) (III). Die sehr leicht acetylierbare Hydroxygruppe am Orcinrest sollte die Acetylierung der in I räumlich sehr nahe stehenden Aminogruppe durch eine Transacetylierung beschleunigen. In einer Verbindung der Formel II mit dem Orcinrest in 3-Stellung sollte das nicht möglich sein.



I



II

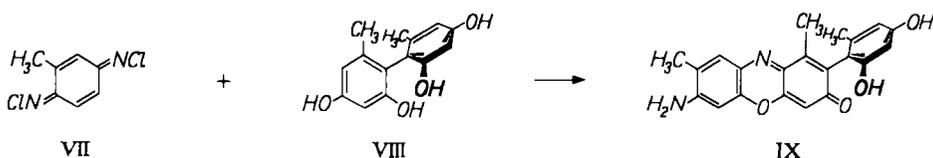
III:  $R = \text{CH}_3$ ;  $R', R'' = \text{H}$ IV:  $R, R', R'' = \text{H}$ V:  $R, R' = \text{CH}_3$ ;  $R'' = \text{H}$ VI:  $R, R'' = \text{CH}_3$ ;  $R' = \text{H}$ 

1) XII. Mitteil.: H. MUSSO und H. BEECKEN, Chem. Ber. 94, 585 [1961].

2) H. MUSSO und H. BEECKEN, Chem. Ber. 90, 2190 [1957].

Um diese Zuordnung zu überprüfen, wurde durch Kondensation von Toluchinodichlor-diimid (VII) und 4.6.4'.6'-Tetrahydroxy-bitolyl-(2.2')<sup>3)</sup> (VIII) ein Iso- $\alpha$ -amino-orcein IX dargestellt, in dem der seitenständige Orcinrest die 3-Stellung und nach den Ergebnissen einer vorhergehenden Arbeit<sup>4)</sup> die zweite Methylgruppe die 6-Stellung einnehmen.

Dieser Farbstoff IX wandert bei der Chromatographie an Cellulosepulver im System Butanol/Phosphatpuffer pH 12,0 etwas langsamer und mit Aceton/Dibutyl-äther/Butanol/Eisessig/Wasser (9 : 5 : 2 : 2 : 5) etwas schneller als  $\alpha$ -Amino-orcein I und unterscheidet sich vor allem im Schwingungsspektrum des Acetates charakteristisch von  $\alpha$ -Amino-orcein-acetat. Die Carbonylbande bei  $6.06\mu$  ( $1650/\text{cm}$ ) ist wenig intensiv (Abbild. 1), wie es bisher bei allen Phenoxazonfarbstoffen gefunden



wurde, die neben der Carbonylgruppe in 3-Stellung substituiert sind<sup>5,6)</sup>. Im Acetat des  $\alpha$ -Amino-orceins ist die Carbonylbande viel intensiver, was anzeigt, daß im  $\alpha$ -Amino-orcein in 3-Stellung Wasserstoff und der Orcinrest, wie in Formel I, in 6-Stellung stehen muß. Außerdem erkennt man bei Iso- $\alpha$ -amino-orcein IX, wie bei allen nur durch Methylgruppen und Chlor substituierten 7-Amino-phenoxazonen, in den IR-Spektren um  $3\mu$  ( $3333/\text{cm}$ ) deutlich zwei Banden, die man der asymmetrischen und symmetrischen N-H-Valenzschwingung der nicht intramolekular assoziierten primären Aminogruppe zuordnen muß<sup>4)</sup>, während bei  $\alpha$ -Amino-orcein (I) durch die Assoziation mit der Hydroxygruppe des nachbarständigen Orcinrestes nur eine verwaschene Bande zu erkennen ist (Abbild.).

Daß die eine Methylgruppe bei IX in 6-Stellung und nicht, wie bei II, in 5-Stellung steht, beeinträchtigt diesen Vergleich nicht, denn an Hand von 7-Amino-4.5- und -4.6-dimethyl-phenoxazon-(2)<sup>4)</sup> (V und VI) kann gezeigt werden, daß die unterschiedliche Stellung dieser Methylgruppen das chromatographische Verhalten in diesen Systemen und die Lichtabsorption nicht beeinflusst.

Außerdem wurden die Verbindungen I, III bis VI und IX sowie  $\beta$ - und  $\gamma$ -Amino-orcein<sup>2)</sup> in ihrer Acetylierungsgeschwindigkeit verglichen. Die sorgfältig und frisch i. Hochvak. getrockneten Präparate unterscheiden sich darin viel weniger, als es nach den ersten orientierenden Versuchen<sup>2)</sup> anzunehmen war (Tab. 1). Nach den jetzigen Messungen werden die Farbstoffe mit einem Orcinrest in 6-Stellung neben der Aminogruppe sogar etwas langsamer acetyliert als die Modellverbindungen. Feuchtigkeits-

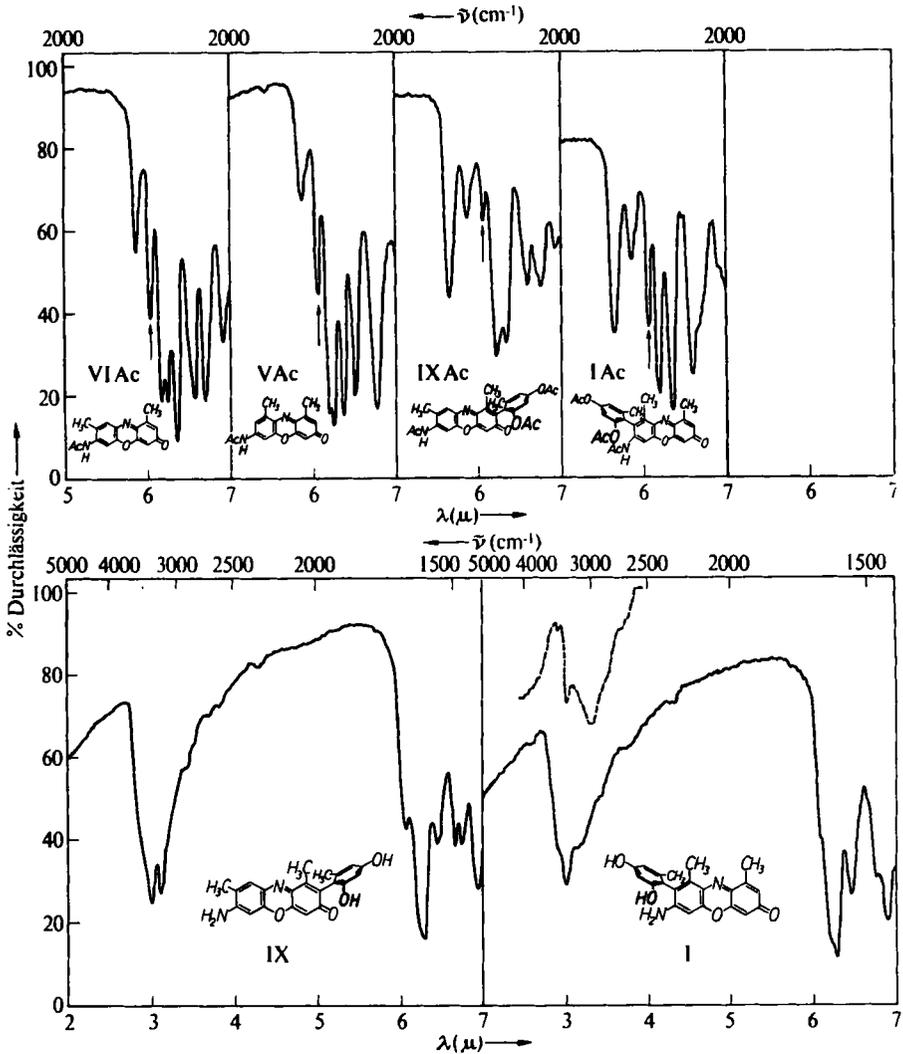
3) H. Musso, Chem. Ber. **91**, 349 [1958].

4) H. Musso und P. Wager, Chem. Ber. **94**, 2551 [1961].

5) H. Musso und H. Krämer, Chem. Ber. **91**, 2001 [1958].

6) H. Becken und H. Musso, Chem. Ber. **94**, 601 [1961].

spuren in den nicht oder nur bei Raumtemperatur über Diphosphorpentoxid im Exsikkator getrockneten Präparaten erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu zwei Zehnerpotenzen.



Ausschnitte der IR-Spektren der Acetate von 7-Amino-4,5- und -4,6-dimethyl-phenoxazon-(2) (V und VI),  $\alpha$ -Amino-orcein (I) und Iso- $\alpha$ -amino-orcein (IX) von 5 bis 7  $\mu$  und von I und IX von 2 bis 7  $\mu$  in Kaliumbromid, ----- in Hostafionöl. Die IR-Spektren von V und VI sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie (Weinheim/Bergstr.) referiert werden

Diese Versuche zeigen also, daß die erste Zuordnung von Formel I für  $\alpha$ -Amino-orcein zutrifft, daß ein Farbstoff der Formel II im Orcein nicht enthalten ist, daß aber

die früheren Beobachtungen, die zuerst zu dieser Zuordnung geführt haben, eine Entscheidung zwischen den Formeln I und II nicht zulassen.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten der Acetylierung von 7-Amino-phenoxazonen-(2) ( $10^{-5} m$ ) in Pyridin mit Acetanhydrid ( $2.5 \cdot 10^{-2} m$ )

	$k \cdot 10^3 [\text{min}^{-1}]$
7-Amino-phenoxazon-(2)	5.1
7-Amino-4-methyl-phenoxazon-(2)	1.9
7-Amino-4.5-dimethyl-phenoxazon-(2)	3.0
7-Amino-4.6-dimethyl-phenoxazon-(2)	7.9
$\alpha$ -Amino-orcein	1.3
Iso- $\alpha$ -amino-orcein	5.5
$\chi$ -Chlor-iso- $\alpha$ -amino-orcein	3.7
$\beta$ -Amino-orcein	0.8
$\gamma$ -Amino-orcein	0.8

Neben Iso- $\alpha$ -amino-orcein IX entstanden bei der Kondensation von VII und VIII drei weitere Farbstoffe, von denen die stärkste Komponente als Chlorderivat von IX identifiziert wurde, denn sie läßt sich bei der katalytischen Hydrierung über Platin-oxyd in Gegenwart von Trimethylamin zu IX enthalogenieren und IX kann durch Kochen mit Toluchinon-dichlor-diimid in Äthanol wieder in das Chlorderivat übergeführt werden (vgl. hierzu l. c.<sup>4)</sup>).

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Kondensation von 4.6.4'.6'-Tetrahydroxy-bitolyl-(2.2') (VIII) mit Toluchinon-dichlor-diimid (VII):* Eine Lösung von 772 mg VIII und 653 mg VII in 25 ccm absol. Äthanol wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und i. Vak. zur Trockne abgedampft. Die schwarzvioletten Rückstände dieses und eines zweiten Ansatzes (318 mg VIII und 245 mg VII) zog man gemeinsam mit 900 ccm Oberphase des Systems Aceton/Dibutyläther/Butanol/Eisessig/Wasser (9:5:2:2:5) durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade aus und chromatographierte die abgekühlte und filtrierte Lösung an 21  $4 \times 50$ -cm-Cellulosepulversäulen, wobei sich das Gemisch in vier Zonen trennte. Durch Aufnehmen der herausgeschnittenen Zonen mit Butanol/Wasser, Neutralwaschen der Butanolphase und Verdampfen i. Vak. erhielt man

Zone A 92.7 mg (9.1%)  $R_D = 0.38$

Zone B 116.0 mg (11.2%)  $R_D = 0.51$

Zone C 142.7 mg (13.9%)  $R_D = 0.69$

Zone D 232.3 mg (22.9%)  $R_D = 1.00$

Kondensiert man mit einem fünfmolaren Überschuß an VIII, so überwiegen die Zonen A und C, beim fünffachen Überschuß von VII fehlt Zone A, Zone C ist nur schwach vorhanden und die Zonen B und D überwiegen stark.

*Iso- $\alpha$ -amino-orcein (IX):* Beim zweimaligen Umkristallisieren der Zone A aus siedendem Methanol im Extraktionsapparat erhielt man 14.8 mg IX in schillernden, violetten Blätt-

chen, die beim langsamen Erwärmen bis 350° nicht schmolzen, sondern sich langsam zersetzen und zur Analyse bei 150° i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{21}H_{18}N_2O_4$  (362.4) Ber. C 69.60 H 5.00 N 7.73 Gef. C 69.10 H 5.28 N 7.63

*x-Chlor-iso- $\alpha$ -amino-orcein*: Aus Zone B isolierte man wie bei Zone A 27.4 mg schillernde, violette Blättchen, in denen das Chlor nur qualitativ nachgewiesen wurde, und die man ebenfalls bei 150° i. Hochvak. zur Analyse trocknete.

$C_{21}H_{17}ClN_2O_4$  (396.8) Ber. C 63.56 H 4.32 N 7.06 Gef. C 63.30 H 4.90 N 6.73

*Iso- $\alpha$ -amino-orcein-acetat*: Eine Lösung von 72.3 mg rohem IX aus der Mutterlauge der analysierten Probe in 3 ccm Pyridin und 3 ccm *Acetanhydrid* verdampfte man nach 3 Stdn. i. Vak. Den Rückstand chromatographierte man mit Benzol an neutralem Kieselgel (40 Min. bei 100° aktiviert). Beim Nachwaschen mit Chloroform und Chloroform/Essigester (7 : 3) eluierte man nach einer rotbraunen Vorzone (7 mg) die hellrote Zone des Acetates (40 mg), aus der nach erneuter Chromatographie und Kristallisation aus Benzol/Cyclohexan 8.2 mg rote Kristalle vom Schmp. 191–193° erhalten wurden. Zur Analyse trocknete man 3 Stdn. bei 90° i. Hochvak.

$C_{27}H_{24}N_2O_7$  (488.5) Ber. N 5.74 Gef. N 5.57

*x-Chlor-iso- $\alpha$ -amino-orcein-acetat*: 88.6 mg aus der Mutterlauge der Zone B wurden analog acetyliert und lieferten nach einmaliger Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Chloroform (10 : 1) und Kristallisation der Hauptzone (43 mg) aus Benzol/Cyclohexan 8.9 mg rote Nadeln vom Schmp. 247–249°, die zur Analyse bei 90° 3 Stdn. i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{27}H_{23}ClN_2O_7$  (522.9) Ber. N 5.36 Gef. N 5.34

Zur weiteren Charakterisierung seien die Absorptionsmaxima dieser Verbindungen in Tab. 2 angegeben.

Tab. 2. Elektronenspektren  $\lambda_{\max}$  in  $m\mu$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ )

	Methanol		0.2 n HCl		in Methanol		0.2 n KOH				
Iso- $\alpha$ -amino-orcein (IX)	231 (34.6)	284s (9.6)	534 (40.5)	231 (38.5)	269 (18.2)	285s (14.7)	525 (38.9)	554 (38.7)	226 (40.0)	292 (11.0)	525 (37.0)
x-Chlor-iso- $\alpha$ -amino-orcein	231 (34.0)	284s (10.0)	538 (42.0)	232 (42.0)	267 (20.0)	285s (15.5)	525 (41.0)	551 (40.0)	226 (44.0)	301 (11.0)	529 (37.0)
Iso- $\alpha$ -amino-orcein-acetat	235 (26.3)	265s (16.0)	404 (13.9)	473 (17.5)							
x-Chlor-iso- $\alpha$ -amino-orcein-acetat	235 (27.0)	265s (16.8)	394 (14.6)	477 (18.7)							

*Messung der Acetylierungsgeschwindigkeiten*: Da sich die Elektronenspektren der 7-Aminophenoxazone-(2) von den Spektren ihrer Acetate charakteristisch unterscheiden, wurden die Acetylierungsgeschwindigkeiten spektroskopisch an der Abnahme der längstwelligsten Bande um 520  $m\mu$  mit der Zeit gemessen.

3 ccm etwa  $10^{-5}m$  Lösungen der 3 Stdn. bei 150° i. Hochvak. getrockneten Farbstoffe in frisch über Bariumoxyd absolutiertem und destilliertem Pyridin wurden in 1-cm-Quarzküvetten pipettiert und das sichtbare Spektrum mit dem selbstregistrierenden Zeiss-Spektrographen RPQ 20 AV aufgenommen. Dann fügte man 10 mg frisch über Natrium i. Vak. destilliertes Acetanhydrid hinzu und nahm nach dem Umschütteln zunächst alle 2 Min., später in größeren Abständen das Spektrum auf. Aus dem ersten Drittel des Reaktionsverlaufes wurde dann die Geschwindigkeitskonstante für eine pseudomonomolekulare Reaktion berechnet. Die Temperatur betrug  $25 \pm 1^\circ$ , der Meßfehler  $\pm 50\%$ .