

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

95. Jahrg. Nr. 12

S. 2831—3134

HANS MUSSO und DIETER MAASSEN

Über Orceinfarbstoffe, XVI¹⁾

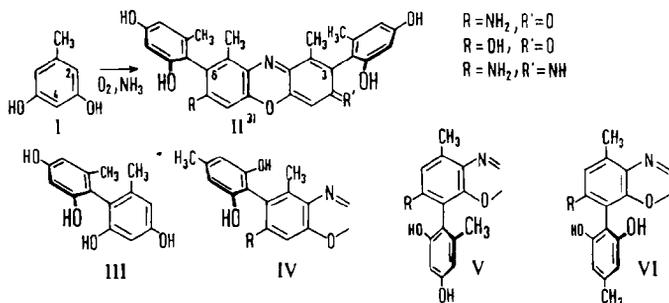
Die Autoxydation von Resorcinderivaten, insbesondere des 4.5-Dimethyl-resorcins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 1. Juni 1962)

Die Autoxydationsprodukte von methylsubstituierten Resorcinderivaten zeigen an, daß im Orcein über die bisher isolierten vierzehn Komponenten keine weiteren Phenoxazonfarbstoffe vorkommen. Bei der Autoxydation von 4.5-Dimethyl-resorcins in wäbr. Ammoniak entsteht 7-Hydroxy-3.4.5.6-tetramethylphenoxazon-(2).

Behandelt man Flechten, die Orsellinsäure-Depside enthalten (*Roccella*-, *Lecanora*- und *Variolaria*-Arten) mit Harn oder wäßrigem Ammoniak und Luft, so erhält man Orcein, einen tief violetten Farbstoff. Dabei werden zunächst die farblosen Orsellinsäure-Depside zu Orcin (I) abgebaut, das dann unter Einbau des Ammoniaks zu einem komplizierten Gemisch von Phenoxazonfarbstoffen oxydiert wird. Dieses Gemisch, das man auch aus reinem Orcin, Ammoniak und Luft herstellen kann, ließ sich in vierzehn farbige Komponenten zerlegen²⁾, deren Konstitutionsermittlung zu Formeln vom Typ II³⁾ führte.



1) XV. Mitteil.: H. BEECKEN, U. v. GIZYCKI, E.-M. GOTTSCHALK, H. KRÄMER, D. MAASSEN, H. G. MATTHIES, H. MUSSO, C. RATHJEN und U. I. ZÄHORSZKY, *Angew. Chem.* **73**, 665 [1961].

2) H. MUSSO, *Chem. Ber.* **89**, 1659 [1956].

3) Hier sind nicht alle Formeln aufgeführt. Einzelheiten siehe: H. MUSSO und H. BEECKEN, *Chem. Ber.* **90**, 2190 [1957]; H. MUSSO und H. KRÄMER, *Chem. Ber.* **91**, 2001 [1958]; H. MUSSO, H.-G. MATTHIES, H. KRÄMER und P. HOCKS, *Chem. Ber.* **93**, 1782 [1960].

In allen Orceinfarbstoffen müssen nach den Ergebnissen der Konstitutionsermittlung die seitenständigen Orcinreste am Chromophor in *o*-Stellung zu den Methylgruppen verknüpft sein (2-Stellung in I, 3- und 6-Stellung in II), was inzwischen durch die Synthese fast aller Orceinfarbstoffe aus 4.6.4'.6'-Tetrahydroxy-2.2'-dimethylbiphenyl (III) bestätigt werden konnte¹⁾. Da zu Beginn dieser Untersuchungen der Bildungsmechanismus der Farbstoffe noch unbekannt war, gab es keinen Hinweis, wieviele Farbstoffe aus Orcin unter den angegebenen Bedingungen entstehen können. Es waren auch Verbindungen denkbar, bei denen die seitenständigen Orcinreste an anderen Stellen am Chromophor gebunden sind, wie es die Formeln IV, V und VI angeben.

Bei der chromatographischen Trennung des Orceins wurden alle Mutterlaugen und Nebenfraktionen nach weiteren Komponenten durchsucht; trotz großer Sorgfalt konnten aber keine neuen Verbindungen gefunden werden, was natürlich kein Beweis dafür ist, daß sie nicht vorhanden sind. Um zu prüfen, ob im Orcein über die bisher isolierten Komponenten hinaus noch weitere enthalten sind -- oder anders gesagt, ob aus Orcin, Ammoniak und Luft auch anders verknüpfte Farbstoffe (IV, V und VI) entstehen können -- wurde die Autoxydation von verschiedenen Methylderivaten des Resorcins studiert.

Die vorliegende Arbeit faßt am Anfang die Ergebnisse dieser Versuche kurz zusammen und berichtet anschließend ausführlich über die Autoxydationsprodukte des 4.5-Dimethyl-resorcins.

DIE AUTOXYDATION VON RESORCINDERIVATEN

Resorcin (VII) liefert in wäßrigem Kaliumhydroxyd an der Luft bei Raumtemperatur eine dunkelbraune Lösung, aus der kein stabiles Chinon isoliert werden kann; chromatographisch lassen sich mehrere unbeständige, fluoreszierende Produkte nachweisen. In wäßrigem Ammoniak dagegen erhält man eine tiefblaue Lösung, aus der zwei kristallisierte Farbstoffe gewonnen werden. Das Hauptprodukt erweist sich als ein 7-Hydroxy-phenoxazon-(2) der Formel VIII, die zweite Komponente als die entsprechende 7-Aminoverbindung IX^{4,5)}. Aus 2-Methyl-resorcin (X) entstehen analog die Farbstoffe XI und XII⁵⁾.

Orcin (5-Methyl-resorcin, I) wird in alkalischer Lösung zu den dimeren Chinonen XIII und XIV oxydiert⁶⁾; in Gegenwart von Ammoniak entstehen die Orceinfarbstoffe II.

2.5-Dimethyl-resorcin (XVII) liefert bei der Autoxydation dem Orcin analoge Produkte; in wäßrigem Kaliumhydroxyd die dimeren Chinone XV und XVI, mit Ammoniak ebenfalls ein Gemisch von 7-Hydroxy- und 7-Amino-phenoxazonen und 7-Amino-phenoxazinen XVIII⁷⁾.

Aus 4.5-Dimethyl-resorcin (XIX) kann in Kaliumhydroxyd keine stabile Verbindung, in Ammoniak in geringer Menge 7-Hydroxy-3.4.5.6-tetramethyl-phenoxazon-(2) (XX) isoliert werden.

4) H. MUSSO, I. SEEGER und U. I. ZÁHORSZKY, *Angew. Chem.* **73**, 434 [1961].

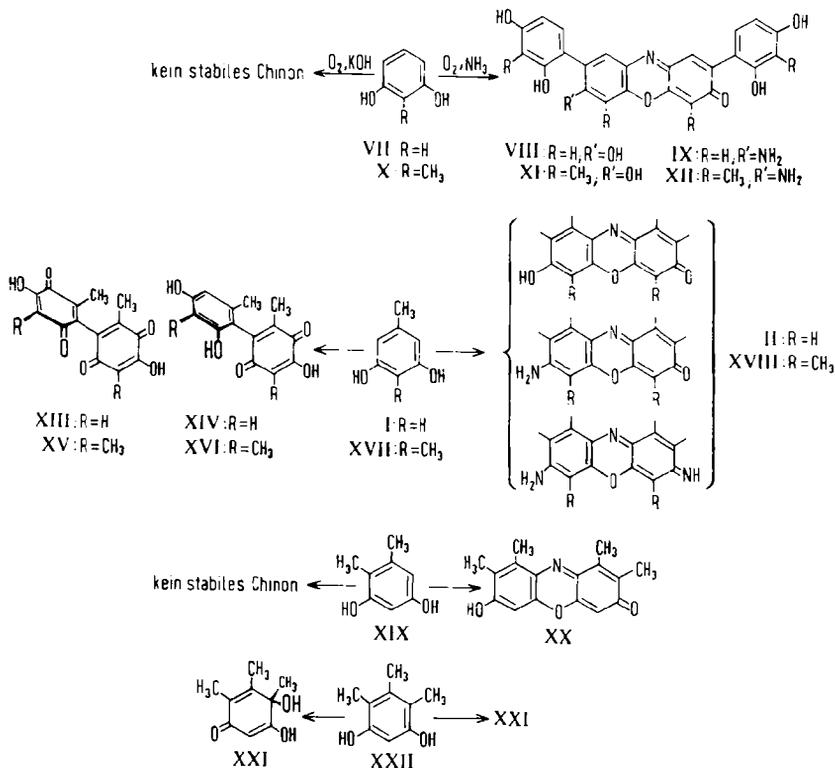
5) H. MUSSO, U. I. ZÁHORSZKY, D. MAASSEN und I. SEEGER, unveröffentlicht.

6) H. MUSSO, *Chem. Ber.* **91**, 349 [1958].

7) H. MUSSO und C. RATHJEN, unveröffentlicht.

4.5.6-Trimethyl-resorcin (XXII) reagiert bei der Autoxydation nicht mit Ammoniak, denn sowohl in wäßrigem Kaliumhydroxyd wie in Ammoniak entsteht mit guter Ausbeute das relativ stark saure Chinol XXI⁸⁾.

Diese Versuche zeigen, daß stabile dimere Chinone und Phenoxazonderivate mit seitenständigen aromatischen Resten nur aus solchen Resorcinderivaten gebildet werden, in denen beide *p*-Stellungen zu den Hydroxygruppen frei sind. Eine Verknüpfung der aromatischen Reste erfolgt also nicht zwischen den Hydroxygruppen, auch dann



nicht, wenn alle anderen Stellen, wie im 4.5.6-Trimethyl-resorcin (XXII) besetzt sind. Damit ist gezeigt, daß bei der Autoxydation des Orcins (I) Farbstoffe der Typen IV, V und VI nicht gebildet werden, und eine Sicherheit dafür gegeben, daß bei der chromatographischen Auftrennung des Orceins keine Komponenten übersehen wurden.

4.5-DIMETHYL-RESORCIN

Eine Lösung von 4.5-Dimethyl-resorcin (XIX) in konzentriertem Ammoniak wird an der Luft zunächst rot, nach drei Tagen tief rotviolett und scheidet dann in geringer Menge einen rotbraunen Farbstoff aus. Nach vierzehn Tagen enthält die Lösung noch recht viel Ausgangsmaterial und neben sehr geringen Mengen brauner Produkte 0.4% d. Th. eines in alkoholischer Lösung intensiv rot fluoreszierenden Farbstoffes,

⁸⁾ H. MUSSO, D. MAASSEN und D. BORMANN, Chem. Ber. 95, 2837 [1962], nachstehend.

Absorptionsbanden der 7-Hydroxy-phenoxazon-(2)

Elektronenspektren λ_{\max} in $m\mu$ ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)	in Methanol		in 0,2 <i>n</i> methanol. HCl		in 0,2 <i>n</i> methanol. KOH		Acetyl-derivate in Methanol						
	λ_{\max}	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	λ_{\max}	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	λ_{\max}	$\epsilon \cdot 10^{-3}$							
7-Hydroxy-phenoxazon-(2)	224 (14.9)	250s (10.1)	478 (10.1)	220 (22.6)	257 (16.6)	508 (44.0)	240 (27.9)	297 (7.8)	574 (78.5)	247 (15.7)	355 (11.3)	445 (12.3)	
7-Hydroxy-4,5-dimethyl- phenoxazon-(2)	224 (22.9)	250s (18.2)	478 (18.2)	225 (23.4)	262 (20.7)	510 (42.6)	242 (25.3)	295 (7.7)	573 (77.5)	217 (26.3)	256 (17.0)	379 (14.2)	450 (11.8)
7-Hydroxy-3,4,5,6-tetra- methyl-phenoxazon-(2) (XX)	212 (83.7)	261 (13.3)	481 (21.3)	225 (35.8)	268 (24.5)	515 (45.8)	236 (29.1)	293 (8.2)	580 (83.5)	220 (31.1)	248 (17.2)	383 (18.0)	451 (10.3)

IR-Spektren in Kaliumbromid
 $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}

	OH		Phenoxazon-Banden		COCH ₃		Acetyl-derivate Phenoxazon-Banden					
	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$				
7-Hydroxy-phenoxazon-(2)	3030—2564	1658	1616	1600	1580	1550	1773	1653	1634	1603	1587	1577
7-Hydroxy-4,5-dimethyl- phenoxazon-(2)	3030—2564	1650	1605	1587	1546		1770	1656	1623			1582
7-Hydroxy-3,4,5,6-tetra- methyl-phenoxazon-(2) (XX)	3300—2300	1645	1623	1563s	1543		1776	1653	1613			1590

der sich auch aus dem rotbraunen Niederschlag im Hochvak. heraussublimieren läßt. Das IR-Spektrum zeigt Hydroxygruppen (3300—2300/cm) und die für Phenoxazone charakteristischen Banden (1645, 1623, 1543/cm) an⁹⁾. Seine rotorange alkoholische Lösung wird beim Zusatz starker Säuren rot, und mit Alkali schlägt die Farbe nach Tiefblauviolett um. Die Elektronenspektren stimmen in neutraler, saurer und alkalischer Lösung in der Bandenlage und Intensität mit den Spektren von 7-Hydroxy- und 7-Hydroxy-4.5-dimethyl-phenoxazon-(2) überein (Tabelle). Das gelbe Acetyl-derivat dieser Verbindung zeigt im Schwingungs- und Elektronenspektrum ebenfalls die Banden für 7-Acetoxy-phenoxazone-(2)⁹⁾. Demnach muß es sich bei dem Autoxydationsprodukt von XIX um 7-Hydroxy-3.4.5.6-tetramethyl-phenoxazon-(2) (XX) handeln, was durch die Analysenzahlen bestätigt wird.

In kleiner Menge (0.1% d. Th.) konnte noch ein zweiter Phenoxazonfarbstoff als kristallisiertes rotes Acetat isoliert werden, das sich mit Alkali zu einem 7-Hydroxy-phenoxazon-(2) (λ_{\max} 576 m μ in 0.2*n* methanol. KOH) verseifen ließ.

Eine Lösung von XIX in wäßrigem Kaliumhydroxyd färbt sich an der Luft in drei Tagen dunkelbraun, nach vierzehn Tagen erkennt man darin außer dem Ausgangsmaterial kein Produkt, daß bei der Chromatographie eine definierte Zone liefert. Wäre ein stabiles dimeres Phenol oder Chinon auch nur in Spuren entstanden, so hätte man es finden müssen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK danken wir für die Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

IR-Spektren: Perkin-Elmer 21; Sichtbare- und UV-Spektren; Zeiß MPQ II. Alle Schmp. wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind korrigiert.

4.5-Di- und 4.5.6-Trimethyl-resorcin (XIX) und (XXII) wurden nach O. SIMON¹⁰⁾ aus Metylen-bisorcin¹¹⁾ dargestellt und durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol und anschließend aus Wasser so lange gereinigt, bis sie im Papierchromatogramm keine gegenseitige Verunreinigung und kein Orcin mehr erkennen ließen. XIX: Schmp. 137—138° (Lit.¹⁰⁾: 136—137°), Ausb. 18% d. Th.; XXII: Schmp. 163—165° (Lit.¹¹⁾: 163—164°), Ausb. 3% d. Th.

Die papierchromatographische Analyse der Autoxydationsansätze wurde mit Ringchromatogrammen im System Aceton(7)/Benzol(4)/Dibutyläther(5)/Eisessig(2)/Wasser(5) durchgeführt. Nach dem Auftragen der Substanz besprühte man das Papier gleichmäßig mit der unteren Phase und benutzte die obere als mobile Phase. Entwickelt wurde mit diazotierter Sulfanilsäure. In diesem System zeigten die Verbindungen folgende R_F -Werte: Orcin (I) 0.50; 4.5-Dimethyl-resorcin (XIX) 0.65; 4.5.6-Trimethyl-resorcin (XXII) 0.92.

Autoxydation von 4.5-Dimethyl-resorcin (XIX): Eine Lösung von 7.6 g XIX in 20 ccm konz. wäßr. Ammoniak wurde 6 Wochen an der Luft stehengelassen, wobei sich die Lösung tiefviolett färbte und 135 mg einer braunen Substanz ausfielen. Die Sublimation des Niederschlages i. Hochvak. bis 220° ergab 3 mg (0.04% d. Th.) des Phenoxazons (XX), das oberhalb von 350° unter Braunfärbung und Zers. schmolz. Die angesäuerte Lösung wurde erschöpfend mit *n*-Butanol ausgeschüttelt, die Butanollösung neutral gewaschen und i. Vak. abgedampft. Die Lösung des schmierigen, braunroten Rückstandes (6.6 g) in 15 ccm Pyridin und

⁹⁾ H. MUSSO und H.-G. MATTHIES, Chem. Ber. 90, 1814 [1957].

¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 329, 301 [1903].

¹¹⁾ R. MÖHLAU und P. KOCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2887 [1894].

15 ccm Acetanhydrid dampfte man nach 2stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur i. Vak. ab und chromatographierte in Benzol an Kieselgel. Mit Benzol/Chloroform (1 : 2) wurde eine schnellwandernde orange-gelbe Zone eluiert, die nach Abdampfen des Lösungsmittels ein Gemisch eines gelben Öls und orangegelber uneinheitlicher Kristalle ergab. Durch Kristallisation aus Benzol/Cyclohexan trennte man zunächst das Öl von dem Farbstoff. Ein Teil des Öls wurde in Kalilauge unter Stickstoff verseift, wobei man das Ausgangsphenol XIX (50% d. Th.) zurückerhielt. Die Kristalle wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol/Chloroform in gelbe und rote Nadeln getrennt.

Vom leichter löslichen gelben Acetat erhielt man 29.7 mg (0.35% d. Th.) vom Schmp. 258–260°, dessen Analyse und Spektren auf das *O*-Acetat von XX passen. Zur Analyse wurde bei 100° 1 Stde. i. Hochvak. getrocknet.

$C_{18}H_{17}NO_4$ (311.3) Ber. C 69.44 H 5.50 N 4.50 $COCH_3$ 13.8

Gef. C 69.90 H 5.46 N 4.65 $COCH_3$ 13.6

Vom schwerer löslichen roten Acetat, das sich beim Erwärmen um 340° zersetzte, ohne zu schmelzen, wurden 10.2 mg erhalten und zur Analyse 1 Stde. bei 80° i. Hochvak. getrocknet.

Gef. C 72.30 H 5.53 N 1.84

IR-Banden in Kaliumbromid: 1763, 1656, 1605, 1585/cm. UV-Banden in Methanol: 225 $m\mu$ ($\epsilon = 48.8 \cdot 10^3$), 245 ($48.0 \cdot 10^3$), 454 ($27.9 \cdot 10^3$); nach Hydrolyse in 0.2*n* KOH: 576 $m\mu$.