

## HANS MUSSO, UWE I. ZÁHORSZKY, DIETER MAASSEN und ILSE SEEGER

### Über Orceinfarbstoffe, XVIII<sup>1)</sup>

## Die Autoxydationsprodukte des Resorcins und 2-Methyl-resorcins in Ammoniak

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen  
und dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 24. Dezember 1962)

Aus der blauen Autoxydationslösung von Resorcin in Ammoniak werden zwei kristallisierte Verbindungen isoliert und als 7-Hydroxy- und 7-Amino-3,6-bis-[2,4-dihydroxy-phenyl]-phenoxazon-(2) (VIII und IX) aufgeklärt. Resorcinblau und der Indikator Lackmoid enthalten die gleichen Farbstoffe. Aus 2-Methyl-resorcin erhält man analog die Farbstoffe X und XI.

Bei der Konstitutionsaufklärung der Orcein- und Lackmusfarbstoffe<sup>2)</sup> war es aus den in der XVI. Mitteilung<sup>1)</sup> geschilderten Überlegungen notwendig, die Autoxydationsprodukte des Resorcins und seiner Methylderivate in wäßrigem Ammoniak und Kaliumhydroxyd kennenzulernen. Diese Mitteilung berichtet nun ausführlich über die Isolierung und Konstitutionsermittlung der Farbstoffe, die bei der Oxydation von Resorcin und 2-Methyl-resorcin mit Luftsauerstoff in Ammoniak entstehen<sup>3)</sup>.

Es ist schon lange bekannt, daß sich Resorcin mit Ammoniak an der Luft bei Raumtemperatur dunkelblau färbt<sup>4)</sup> und daß man diesen Lackmoid<sup>5,6)</sup>, Resoblau<sup>7)</sup> oder Resorcinblau<sup>8,9)</sup> genannten Farbstoff als Indikator benutzen kann, da er mit Säuren wie Lackmus nach Rot umschlägt. Präparate, die als Lackmoid im Handel sind, werden meist schneller durch Oxydation einer ammoniakalischen Resorcinlösung mit Wasserstoffperoxyd<sup>5)</sup> oder durch Verschmelzen von Resorcin mit Nitrit hergestellt<sup>6,8)</sup>. Andere Vorschriften zur Herstellung von Lackmoid, die von Orcin oder  $\beta$ -Orcin ausgehen<sup>10)</sup>, dürften zu Präparaten führen, die in den Hauptkomponenten mit Orcein übereinstimmen.

<sup>1)</sup> XVII. Mittel.: H. MUSSO, D. MAASSEN und D. BORMANN, Chem. Ber. **95**, 2837 [1962]; XVI. Mittel.: H. MUSSO und D. MAASSEN, Chem. Ber. **95**, 2831 [1962].

<sup>2)</sup> Zusammenfassung: H. BEECKEN, E. M. GOTTSCHALK, U. v. GIZYCKI, H. KRÄMER, D. MAASSEN, H.-G. MATTHIES, H. MUSSO, C. RATHJEN und U. I. ZÁHORSZKY, Angew. Chem. **73**, 665 [1961].

<sup>3)</sup> Vorläufige Mittel.: H. MUSSO, I. SEEGER und U. I. ZÁHORSZKY, Angew. Chem. **73**, 434 [1961].

<sup>4)</sup> G. MALIN, Liebigs Ann. Chem. **138**, 76 [1866].

<sup>5)</sup> C. WURSTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2934 [1887].

<sup>6)</sup> M. C. TRAUB und C. HOCK, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 2615 [1884].

<sup>7)</sup> M. TSWETT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **153**, 503 [1910].

<sup>8)</sup> R. BENEDIKT und P. JULIUS, Mh. Chem. **5**, 534 [1884].

<sup>9)</sup> Verschieden davon ist das sog. fluoreszierende Resorcinblau, 1.3.6.8-Tetrabrom-7-hydroxy-phenoxazon-(2); R. NIETZKI, A. DIETZE und H. MÄCKLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 3030 [1889].

<sup>10)</sup> Ullmann Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 7, S. 117, Urban und Schwarzenberg, München-Berlin, 1957.

H. v. LIEBIG<sup>11)</sup> gab für Lackmold als Summenformel  $C_{18}H_{13}NO_7$  an; R. HOTTINGER<sup>12)</sup> zeigte aber, daß es nicht einheitlich ist. Er isolierte daraus die für die Indikatoreigenschaft verantwortliche Komponente Lackmosol und gab dafür in Wasser den  $pK$ -Wert 5.0 und für die alkalische Lösung ein langwelliges Absorptionsmaximum von 580 bis 610  $m\mu$  an. Über die Konstitution dieser Verbindung war bisher nichts bekannt. Da das Herstellungsverfahren dem der Orceinfarbstoffe ähnlich ist, kann man vermuten, daß die aus Resorcin gewonnenen Farbstoffe ebenfalls Phenoxazon-Derivate sind.

Jetzt wurden Bedingungen gefunden, unter denen sich das Resorcinblau während der Autoxydation einer ammoniakalischen Resorcinlösung nach einigen Wochen mit Ausbeuten von 1 bis 2% abscheidet. Häufig wird es dabei in feinen dunkelblauen Nadeln erhalten, die sich durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Essigester in zwei Hauptkomponenten und mehrere Nebenzonen auftrennen lassen. Aus der schneller wandernden roten Hauptzone und der darauf folgenden blauviolettten Zone kann man zwei kristallisierte Farbstoffe mit 60% und 5% des eingesetzten Resorcinblaus isolieren, deren Konstitutionsformeln sich aus folgenden Daten ableiten lassen.

Der rote Farbstoff ist nach der Summenformel  $C_{24}H_{15}NO_7$  aus Resorcin (VI) und Ammoniak im Molverhältnis 4 : 1 gebildet worden. Die rote Farbe (502  $m\mu$ ) seiner schwach sauren alkoholischen Lösung wird beim Zusatz starker Säuren bathochrom

Tab. 1. Absorptionsbanden der Resorceine und ihrer Acetate im sichtbaren und UV-Spektrum (Methanol)  $\lambda$  in  $m\mu$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ )

	neutral	0.2n HCl	0.2n KOH	0.002n KOH
Hydroxy-resorcin (VIII)	216—224s*)	222—224 (37.2)	234—238 (37.6)	208—210s
	260—262 (27.7)	266—276s	286—290 (26.2)	234—238s
	285—288 (22.0)	290—294 (23.8)	310—318 (27.4)	268—272 (27.8)
	380—400s	485—500s	480—510	285—295s
	500—504 (28.2)	526—530 (27.4)	635—640 (35.8)	310—320s
Amino-resorcin (IX)	230—238 (29.8)	224—228 (39.2)	220—224 (42.9)	614—616 (49.4)
	258—262 (30.2)	264—268 (25.1)	230—240s	
	280—295s	286—290 (25.7)	275—295s	
	305—320s	420—460s	316—322 (23.2)	
	584—590 (46.7)	560—566 (35.4)	400—440s	
Hydroxy-resorcin- acetat	208 (44.7)		588—596 (26.4)	
	242—244 (38.8)			
	260—280s			
	380—382 (18.6)			
	444—450 (15.1)			
Amino-resorcin- acetat	208 (75.8)			
	248 (45.0)			
	265—280s			
	410—425s			
	472—476 (16.8)			

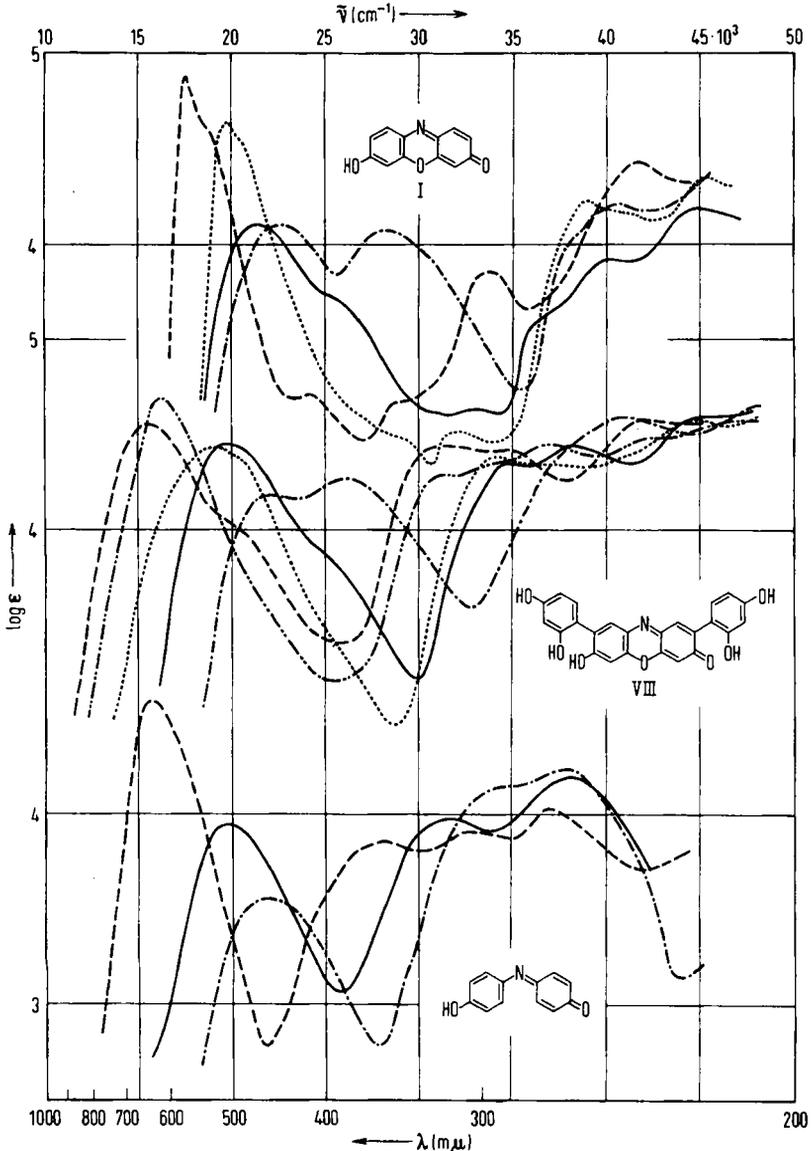
\*) Spur HCl; s = Schulter.

verschoben (528  $m\mu$ ); mit sehr verdünntem Alkali schlägt die Farbe nach Blau um (615  $m\mu$ ), die in konzentrierterem Alkali noch stärker vertieft wird (637  $m\mu$ ). In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe (611  $m\mu$ ). Dieses Farbenspiel

<sup>11)</sup> J. prakt. Chem. [2] 85, 97, 241 [1912].

<sup>12)</sup> Biochem. Z. 65, 177 [1914].

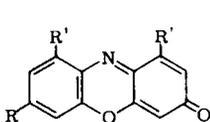
ist reversibel und deutet an, daß je nach dem pH-Wert der Lösung fünf verschieden geladene Teilchen möglich sind. Die Elektronenspektren in neutraler, saurer und alkalischer Lösung (Tab. 1, Abbild. 1) und die IR-Spektren zeigen, daß es sich bei diesem Farbstoff um ein Derivat des 7-Hydroxy-phenoxazons-(2) oder des Phenol-indophenols handeln muß; es gelingt aber an Hand der Spektren nicht, sicher zwischen



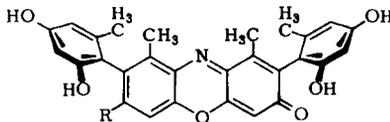
Abbild. 1. Elektronenspektren, oben: 7-Hydroxy-phenoxazon-(2) (I); Mitte: β-Hydroxyresorcin (VIII); unten: Phenol-indophenol; in Methanol mit einer Spur Essig- bzw. Salzsäure ———; in 0.2*n* methanol. HCl - - - - -; in 0.002 *n* methanol. KOH ·····; in 0.2*n* methanol. KOH - · - · -; Acetate in Methanol - · - · -

beiden Chromophoren zu entscheiden<sup>13)</sup>. Die gegenüber den 7-Hydroxy-phenoxazonen I und II verbreiterten und stark langwellig verschobenen Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich des Spektrums scheinen einen Phenol-indophenol-Chromophor anzuzeigen; die Analysen und die Stabilität in saurer Lösung sprechen für das Vorliegen eines Phenoxazons.

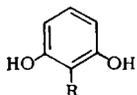
Mit Pyridin/Acetanhydrid erhält man aus dem roten Farbstoff ein kristallisiertes Penta-acetoxy-Derivat  $C_{24}H_{10}NO_7(COCH_3)_5$ , dessen IR-Spektrum bei 1770/cm die Acetoxygruppen und bei 1650, 1625, 1607 und 1573/cm die typischen Banden eines Phenoxazon-Grundgerüsts erkennen läßt<sup>13)</sup>. Das Elektronenspektrum des Acetates stimmt mit dem des 7-Acetoxy-phenoxazons-(2) überein und ist deutlich vom Spektrum des acetylierten Phenol-indophenols verschieden. Somit muß es sich um einen 7-Hydroxy-phenoxazon-Farbstoff handeln, der nach der geringen Intensität der IR-Bande bei 1650/cm<sup>14)</sup> in 3-Stellung einen Substituenten und nach der Summenformel zwei Resorcinreste tragen muß. In Analogie zur Konstitution von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Hydroxy-orcein (IV)<sup>2)</sup> wird der roten Komponente des Resorcinblaus die Formel VIII und die Bezeichnung Hydroxy-resorcein zuerkannt.



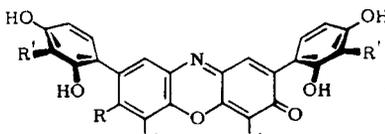
- I: R = OH; R' = H  
 II: R = OH; R' = CH<sub>3</sub>  
 III: R = NH<sub>2</sub>; R' = H oder CH<sub>3</sub>



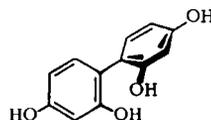
- IV: R = OH  
 V: R = NH<sub>2</sub>



- VI: R = H  
 VII: R = CH<sub>3</sub>



- VIII: R = OH; R' = H  
 IX: R = NH<sub>2</sub>; R' = H  
 X: R = OH; R' = CH<sub>3</sub>  
 XI: R = NH<sub>2</sub>; R' = CH<sub>3</sub>



XII

Oxydiert man 2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-biphenyl (XII) in wäßrigem Ammoniak mit Kaliumnitrosodisulfonat (F.S.), so erhält man als farbiges Hauptprodukt einen roten Farbstoff, der chromatographisch und spektroskopisch mit VIII in allen Einzelheiten übereinstimmt. Damit ist die Verknüpfung der seitenständigen Resorcinreste in VIII bewiesen.

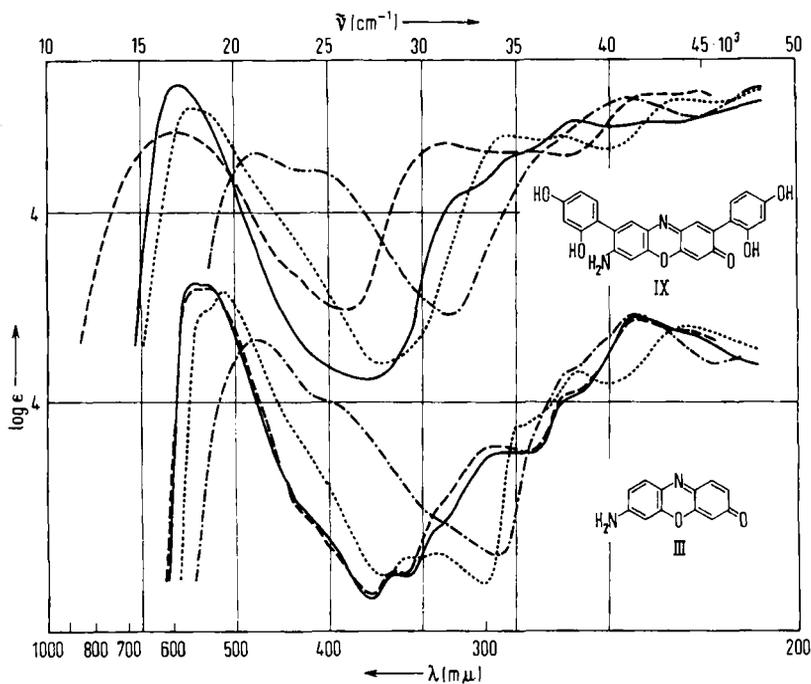
Der zweite, violette Farbstoff,  $C_{24}H_{16}N_2O_6$ , liefert bei der Acetylierung eine rote Mono-acetamino-tetra-acetoxy-Verbindung  $C_{24}H_{11}N_2O_6(COCH_3)_5$ , deren IR-Banden bei 1700, 1645, 1620, 1605 und 1575/cm und Absorption im sichtbaren Spektrum bei 474 m $\mu$  das Vorliegen eines 7-Acetamino-phenoxazons anzeigen (Abbild. 2).

Es handelt sich beim violetten Farbstoff also wie bei den  $\beta$ - und  $\gamma$ -Amino-orceinen (V)<sup>2)</sup> um ein 7-Amino-phenoxazon-(2) der Formel IX, das Amino-resorcein genannt

<sup>13)</sup> H. MUSSO und H.-G. MATTHIES, Chem. Ber. 90, 1814 [1957].

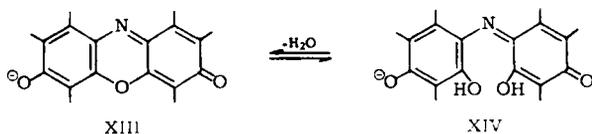
<sup>14)</sup> H. MUSSO und H. BEECKEN, Chem. Ber. 94, 585 [1961].

wird. Von den 7-Amino-phenoxazon-Modellen III und den Amino-orceinen V unterscheidet es sich wiederum darin, daß in neutraler und saurer Lösung die langwelligen Banden im sichtbaren Spektrum verbreitert und langwellig verschoben sind, und daß durch Alkali eine bathochrome Verschiebung eintritt, die sonst bei 7-Amino-phenoxazonen nicht beobachtet wird und deren Ursache geklärt werden muß (Abbild. 2)<sup>15)</sup>.



Abbild. 2. Elektronenspektren, unten: 7-Amino-phenoxazon-(2) (III); oben:  $\beta$ -Amino-resorcin (IX); in Methanol ———; in 0.2n methanol. HCl - - - - -; Acetate in Methanol - · - · - ·; 0.2n methanol. KOH - - - - -

Aus 2-Methyl-resorcin (VII) konnte analog ein kristallisiertes Rohprodukt isoliert werden, das sich ebenfalls in zwei Farbstoffe trennen ließ. Die Analysen und Spektren (Tab. 2) dieser Hydroxy- und Amino-2-methyl-resorcein genannten Farbstoffe sowie ihrer Acetylderivate gestatten es, ihnen die Formeln X und XI zuzuschreiben.



Bei mehreren Phenoxazon-Derivaten ist in alkalischer Lösung eine hydrolytische Öffnung des Phenoxazonringes XIII zum Indophenol-Derivat XIV beobachtet worden, die sich spektroskopisch gut verfolgen läßt<sup>16-18)</sup>. Man muß also prüfen, ob

<sup>15)</sup> H. Musso und U. I. ZÁHORŠKÝ, Chem. Ber. 96, 1588 [1963], nachstehend.

nicht die langwellige Verschiebung der Absorptionsmaxima bei VIII und IX und die Ähnlichkeit mit den Spektren der Indolphenole darauf beruht, daß in Lösung der Phenoxazonring geöffnet wird und sich beim Auskristallisieren oder Acetylieren wieder schließt, oder daß in stark alkalischer Lösung ein Gleichgewicht  $\text{XIII} \rightleftharpoons \text{XIV}$

Tab. 2. Absorptionsbanden der 2-Methyl-resorceine und ihrer Acetate im sichtbaren und UV-Spektrum (Methanol)  $\lambda$  in m $\mu$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ )

	neutral	0.2 n HCl	0.2 n KOH	Spur Alkali
Hydroxy-2-methyl-resorcein (X)	205—207 (56.7)*)	206—208 (52.9)	220—222 (39.7)	205—210 (52.9)
	264—266 (39.4)	264—267 (35.4)	242—246 (35.4)	270—271 (41.8)
	285—288 s	280—290s	305—315 (32.9)	285—295 s
	508 (30.7)	520 (28.8)	525—535s	310—320s
Amino-2-methyl-resorcein (XI)	205—208 (51.8)	205—208 (52.8)	221—222 (42.9)	660 (46.4)
	265 (34.8)	226—232s	282—286 (21.6)	628 (71.0)
	302s	280 (28.8)	310—315 (21.8)	
	592 (44.6)	547 (33.8)	615 (30.1)	
Hydroxy-2-methyl-resorcein-acetat	206—208 (48.1)	564—576s	650s	
	236—242 (33.0)			
	255—265 s			
	381 (19.2)			
Amino-2-methyl-resorcein-acetat	475 (11.1)			
	206—208 (46.1)			
	242—245 (35.1)			
	260—270s			
	388 (19.0)			
	460—470s			
	480 (11.2)			

\*) Spur HCl; s = Schulter.

vorliegt. Die Geschwindigkeit der Ringöffnung ist bei den Modellen I und II in bezug auf die Farbstoff- und Hydroxylionenkonzentration erster Ordnung, und die Reaktion benötigt bei I 30 Min. und bei II mehrere Stunden<sup>18)</sup>, während sich die Verschiebung der Banden im Spektrum von VIII bei jedem pH-Wert auch in schwachem Alkali sofort einstellt und sich dann nicht mehr verändert. Ein Gleichgewicht  $\text{XIII} \rightleftharpoons \text{XIV}$  kann also nicht für die Unterschiede in den Elektronenspektren zwischen den Resorceinfarbstoffen (VIII, IX) und den Orceinfarbstoffen (IV, V) sowie den einfachen Phenoxazonen (I, II, III) verantwortlich sein.

Bei der Autoxydation von Resorcin in wäßrigem Kaliumhydroxyd waren nach den Ergebnissen am Orcin<sup>19)</sup> die Chinone XV und XVI zu erwarten. Alle Versuche, diese Verbindungen in der braunen Autoxydationslösung direkt nachzuweisen oder als stabile Phenazinderivate abzufangen, blieben bisher ergebnislos. Bei der Chromatographie konnten lediglich uncharakteristische braune Zersetzungsprodukte und mehrere im UV-Licht fluoreszierende Zonen erkannt werden.

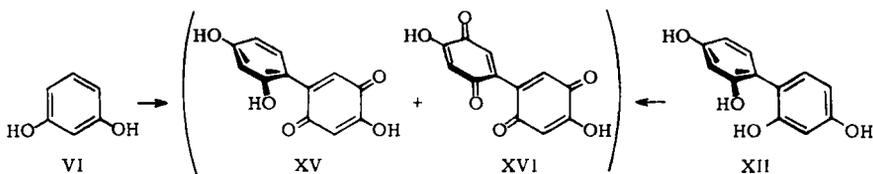
<sup>16)</sup> S. J. ANGYAL, E. BULLOCK, W. G. HANGER, W. C. HOWELL und A. W. JOHNSON, J. chem. Soc. [London] 1957, 1592; E. BULLOCK, XVII. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, München 1959. Kurzreferat Band II, S. 26; Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

<sup>17)</sup> A. BUTENANDT, E. BIEKERT und G. NEUBERT, Liebigs Ann. Chem. 603, 200 [1957].

<sup>18)</sup> E. M. GOTTSCHALK, Diplomarb. Univ. Göttingen 1961.

<sup>19)</sup> H. MUSSO, Chem. Ber. 91, 349 [1958].

Oxydiert man 2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-biphenyl (XII), mit zwei bis vier Moll. Kaliumnitrosodisulfonat nach TEUBER<sup>20)</sup>, so lassen sich bei schnellem Arbeiten zwei amorphe rotbraune Verbindungen als Rohprodukt fassen. Nach der Umsetzung mit *o*-Phenylen-



diamin und anschließender Acetylierung erhält man in geringer Ausbeute kristallisierte Phenazinderivate, deren Analysen und Spektren anzeigen, daß in den Rohprodukten die Chinone XV und XVI vorgelegen haben müssen<sup>21)</sup>.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung. Den Herren DR. W. LENK, M. SPRINGORUM, H. SCHULMEYER und Frau H. HESSE danken wir für die Hilfe beim Messen der Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

IR-Spektren: Perkin-Elmer 21 und Beckman IR 4 in Kaliumbromid; UV-Spektren: Zeiß PMQ II. Alle Schmp. wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind korrigiert. Das Kieselgel zur Chromatographie wurde 45 Min. bei 140° aktiviert.

**Resorcinblau:** Aus einer Lösung von 6 g Resorcin (VI) in 600 ccm Wasser und 0.6 ccm konz. Ammoniak erhielt man beim Stehenlassen an der Luft nach 6 Wochen 150 mg dunkelblaue Nadeln, die sich beim Erhitzen bis 300° zersetzten, ohne zu schmelzen. Eine Lösung von 100 mg in Aceton wurde auf 5 ccm eingeeengt, zuerst mit 100 ccm warmem Essigester und dann mit 300 ccm Benzol verdünnt und auf eine 3 × 50-cm-Kieselgelsäule gegeben. Beim Nachwaschen mit dem genannten Gemisch wurden zuerst alle fluoreszierenden Verunreinigungen (u. a. Resorcin) abgetrennt; danach eluierte man die rote Hauptzone (VIII) mit Benzol/Essigester (1 : 1) und die folgende violette Zone (IX) mit Benzol/Essigester (1 : 2). Es folgten nacheinander eine rote, eine violette und eine zweite rote Zone (zus. 1 mg). Am Kopf der Säule blieben braune Verunreinigungen.

**Hydroxy-resorcin (VIII):** Durch erneutes Chromatographieren an Kieselgel mit Benzol/Essigester (1:1) ließ sich die rote Hauptzone gut von noch anhaftenden Verunreinigungen befreien. Nach dem Eindampfen der filtrierten Lösung erhielt man 59 mg eines dunklen Pulvers mit messingartigem Schimmer. Dreimaliges Umkristallisieren aus 20 ccm Benzol/Aceton (2:1), wobei das Aceton langsam bis zur beginnenden Kristallisation abdestilliert wurde, lieferte 26 mg VIII als kleine dunkle Nadeln oder schräg gekreuzte Stäbchen, die sich beim Erhitzen bis 300° zersetzen, ohne zu schmelzen. Zur Analyse wurde 3 Stdn. i. Hochvak. bei 120° getrocknet.

C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>7</sub> (429.4) Ber. C 67.13 H 3.52 N 3.26 Gef. C 67.33 H 3.80 N 3.12

IR-Banden: 3230, 1600, 1560, 1490, 1428/cm.

**Amino-resorcin (IX):** Aus 1 g Resorcinblau wurden nach zweimaliger Chromatographie an Kieselgel mit Essigester/Benzol (2:1) vom violetten Farbstoff 40 mg als rötlich glänzendes, blauschwarzes Pulver erhalten. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Aceton (2:1)

<sup>20)</sup> H. J. TEUBER und W. RAU, Chem. Ber. **86**, 1036 [1953]; vgl. auch l. c.<sup>14)</sup> und <sup>19)</sup>.

<sup>21)</sup> I. SEEGER, Diplomarb. Univ. Göttingen 1959.

erhielt man 25.2 mg IX als kleine sternförmige Nadelbüschel, die sich beim Erhitzen bis 300° zersetzen, ohne zu schmelzen. Zur Analyse wurde 3 Stdn. i. Hochvak. bei 120° getrocknet.

$C_{24}H_{16}N_2O_6$  (428.4) Ber. C 67.28 H 3.77 N 6.54 Gef. C 67.49 H 3.96 N 6.31

IR-Banden: 3330, 1648, 1615, 1585, 1545, 1495, 1470/cm.

*Hydroxy-resorcinacetat*: 100 mg Resorcinblau wurden in 4 ccm trockenem Pyridin und 4 ccm Acetanhydrid 10 Min. auf 100° erwärmt und die Lösung i. Vak. eingedampft. Auf einer 2 × 50-cm-Kieselgelsäule wurde das Rohprodukt mit Benzol/Chloroform (2:1) chromatographiert, wobei die nach schwachen, orangefarbenen Vorzonen wandernde Hauptzone aufgefangen und eingedampft wurde. Die Kristallisation gelang durch Lösen in 25 ccm Benzol, Zugabe von Cyclohexan in der Hitze bis zur gerade noch verschwindenden Trübung und langsames Abkühlen. Ausb. 81.5 mg (54.5% d. Th.) orangefarbene, sternförmige Kristalldrusen vom Schmp. 142—144°. Zur Analyse wurde 3 Stdn. i. Hochvak. bei 100° getrocknet.

$C_{34}H_{25}NO_{12}$  (639.6) Ber. C 63.85 H 3.94 N 2.19  $CH_3CO$  33.6  
Gef. C 63.75 H 4.06 N 2.29  $CH_3CO$  32.8

IR-Banden: 1770, 1650s, 1625, 1607, 1573, 1492, 1366, 1190/cm.

*Amino-resorcinacetat*: 12 mg IX wurden mit 1 ccm trockenem Pyridin und 1 ccm Acetanhydrid 30 Min. auf 100° erwärmt. Nach Abdampfen i. Vak. chromatographierte man den Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Essigester (5:1). Aus der roten Hauptzone erhielt man nach zweimaliger Umkristallisation aus 1 ccm Benzol und Zugabe von Cyclohexan 4.2 mg (23% d. Th.) rote, körnige Kristalle vom Schmp. 129—131°. Zur Analyse wurde 3 Stdn. bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{34}H_{26}N_2O_{11}$  (638.6) Ber. N 4.39 Gef. N 4.36

IR-Banden: 1770, 1700, 1645s, 1620s, 1605, 1575, 1515, 1492, 1428, 1367, 1193/cm.

*Autoxydation von 2-Methyl-resorcin (VII) in Ammoniak*: Eine Lösung von 15 g VII in 70 ccm konz. wäßr. Ammoniak färbte sich an der Luft zunächst grün und nach einigen Tagen tiefblau. Nach drei Wochen hatten sich 650 mg tiefblaue Nadeln ausgeschieden. Aus der Mutterlauge erhielt man durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure, Abzentrifugieren und Auswaschen des Niederschlages nach dem Trocknen 10.2 g eines fast schwarzen amorphen Pulvers.

Das kristallisierte Produkt wurde in Benzol/Essigester/Aceton (80:20:1) gelöst und mit Benzol/Essigester (4:1) an Kieselgel chromatographiert.

*Hydroxy-2-methyl-resorcin (X)*: Aus der schnell wandernden roten Zone isolierte man durch Abdampfen des Eluates i. Vak. und Umkristallisieren aus Aceton/Benzol dunkle braunrote Nadeln, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne bis 350° zu schmelzen, und die zur Analyse 5 Stdn. bei 150° i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{28}H_{23}NO_7$  (485.5) Ber. C 69.27 H 4.77 N 2.89 Gef. C 68.83 H 4.63 N 2.48

IR-Banden: 3425, 1653 s, 1597, 1582, 1553, 1488, 1465, 1434/cm.

*Amino-2-methyl-resorcin (XI)*: Die langsamer wandernde violette Zone lieferte analog grün schillernde Nadeln, die ebenfalls bis 350° nicht schmolzen und zur Analyse bei 150° i. Hochvak. getrocknet wurden.

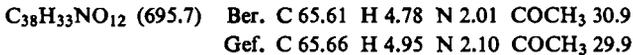
$C_{28}H_{24}N_2O_6$  (484.5) Ber. C 69.40 H 4.99 N 5.78 Gef. C 68.93 H 5.00 N 5.47

IR-Banden: 3333, 1647, 1609, 1592, 1543, 1486, 1453/cm.

Aus 52.5 mg des kristallisierten Rohproduktes erhielt man 32.5 mg X und 18.2 mg XI; aus 99.0 mg des amorphen Niederschlages 6.4 mg X und 4.6 mg XI, wobei die Hauptmenge

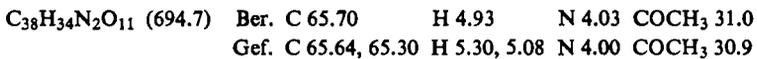
bei der Chromatographie am Säulenkopf hängen blieb. Daraus errechnet man für X und XI Ausbeuten von 4.3 und 2.7% d. Th.

*Hydroxy-2-methyl-resorcin-acetat*: Eine Lösung von 137 mg X in 10 ccm Pyridin und 10 ccm *Acetanhydrid* wurde nach 4 Stdn. bei 20° i. Vak. zur Trockne verdampft und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Essigester (4:1) chromatographiert, wobei nach einem geringen gelben Vorlauf die rotorangefarbene Hauptzone eluiert wurde. Abdampfen i. Vak. (138 mg = 70% d. Th.) und zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan lieferten kleine rote Kristalldrüsen vom Schmp. 140–142°, die zur Analyse 2 Stdn. i. Hochvak. bei 80° getrocknet wurden.



IR-Banden: 1771, 1656s, 1627, 1608, 1587, 1517, 1488. 1374. 1198/cm.

*Amino-2-methyl-resorcin-acetat*: 39 mg XI acetylierte man wie X und erhielt nach der Chromatographie, bei der im gleichen System das Acetat von XI langsamer wandert als das von X, 34 mg (61% d. Th.) Rohprodukt, das zur Analyse zweimal aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert und 2 Stdn. bei 80° i. Hochvak. getrocknet wurde, wobei es in roten Kristalldrüsen vom Schmp. 163–165° anfiel.



IR-Banden: 1767, 1730, 1653, 1626, 1582, 1508, 1488, 1439, 1372, 1194/cm.

*2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-biphenyl (XII)*: Da bei der Ätherspaltung von *2.4.2'.4'-Tetramethoxy-biphenyl*<sup>22)</sup> mit siedender Jodwasserstoffsäure leicht Ringschluß zum 4.4'-Dihydroxydibenzofuran (Schmp. 244°; Lit.<sup>23)</sup>: 242°) erfolgt, wurde mit Pyridiniumchlorid gearbeitet. 3.0 g Tetramethyläther erhitzte man mit 15 g trockenem *Pyridiniumchlorid* zuerst 4.5 Stdn. auf 180°, dann 1 Stde. auf 200° und nahm die erkaltete Schmelze mit verd. Schwefelsäure auf. Durch mehrfaches Ausschütteln mit Essigester, Abdampfen des Extraktes i. Vak. und Umkristallisieren des dunklen Rückstandes (2.20 g) aus wenig 0.1*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden nach Entfärben der Lösung mit Aktivkohle und Aufarbeiten der Mutterlauge 2.00 g (83.4% d. Th.) blaßrosafarbene Nadeln vom Schmp. 226° (Lit.<sup>24)</sup>: 226–227°) gewonnen. Die letzte Mutterlaugefraktion schmolz bei 220°, war aber chromatographisch ebenfalls einheitlich.

<sup>22)</sup> E. SPÄTH und K. GIBIAN, Mh. Chem. 55, 342 [1930].

<sup>23)</sup> Y. ASAHINA und M. AOKI, J. pharmac. Soc. Japan 64, 41 [1944]; C. A. 45, 2928 [1951].

<sup>24)</sup> W. BERGMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1489 [1932].