

HANS MUSSO und CLAUS RATHJEN

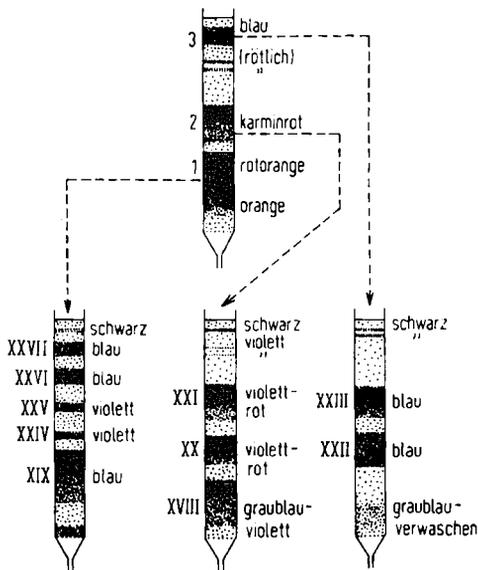
Über Orceinfarbstoffe, XX¹⁾Die Autoxydationsprodukte des 2.5-Dimethyl-resorcins
in Ammoniak und Kalilauge

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 24. Dezember 1962)

Bei der Autoxydation des 2.5-Dimethyl-resorcins in Ammoniak entstehen analoge Farbstoffe wie aus Orcin. In Kaliumhydroxyd isoliert man neben dem dimeren Mono- und Dichinon noch ein trimeres Dichinon, das beim Orcin nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Die Autoxydation erfolgt beim 2.5-Dimethyl-resorcin schneller und liefert die höher oxydierten Produkte, die stabiler sind als die aus Orcin, in besserer Ausbeute.

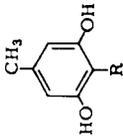
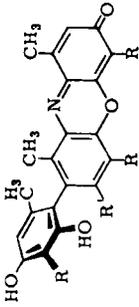
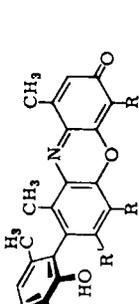
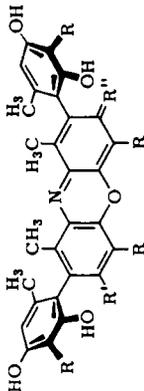
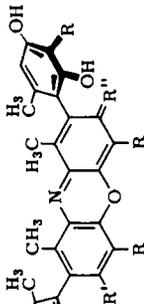
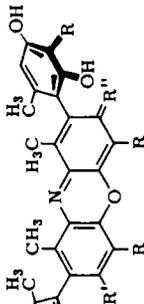
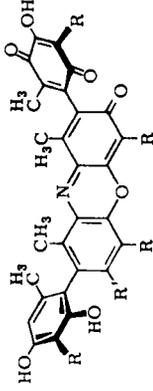
Bei der Autoxydation von Orcin in wäßrigem Ammoniak entstehen die Orceinfarbstoffe II–XIII, dabei werden die NebenkompONENTEN X–XIII durch Oxydation der Hauptkomponenten VI und VII an den seitenständigen Orcinresten gebildet. In wäßriger Kalilauge isoliert man aus Orcin die beiden dimeren Chinone XIV und XV. Die Frage, ob bei der Trennung des Orceins alle darin enthaltenen Komponenten



Abbild. 1. Trennung des Xylorceins in die Komponenten durch Verteilungschromatographie an Cellulosepulver. Lösungsmittelsysteme A (oben) und B (unten), siehe Text

¹⁾ XIX. Mittell.: H. MUSSO und U. I. ZÁHORSZKY, Chem. Ber. 96, 1588 [1963], vorstehend.
²⁾ H. MUSSO und D. MAASSEN, Chem. Ber. 95, 2831 [1962].

Tab. 1. Vergleich der Farbstoffe aus Orcin (I) und *p*-Xylorkein (XVII)

| |  | <i>Orcine</i> R = H aus Orcin I: R = H | %*) | <i>Xylorkein</i> R = CH ₃ aus <i>p</i> -Xylorcin XVII: R = CH ₃ | %*) |
|--|---|---|------------|--|------------|
| |  | α -Amino-orcein II: R' = NH ₂ | 10 | α -Amino-xylorkein XVIII: R' = NH ₂ | 2.1 |
| |  | α -Hydroxy-orcein III: R' = OH | 10 | α -Hydroxy-xylorkein XIX: R' = OH | 2.9 |
| |  | β - und γ -Amino-orcein (**) IV und V: R' = NH ₂ ; R'' = O | 6 | β - und γ -Amino-xylorkein (**) XX und XXI: R' = NH ₂ ; R'' = O | 5.5 8.0 |
| |  | β - und γ -Hydroxy-orcein VI und VII: R' = OH; R'' = O | 15 | | |
| |  | β - und γ -Amino-orcein VIII und IX: R' = NH ₂ ; R'' = NH | 4 | β - und γ -Amino-xylorkein XXII und XXIII: R' = NH ₂ ; R'' = NH | 4.2 6.0 |
| |  | β - und γ -Hydroxy-orcein-monochinon X und XI: R' = OH | 1-2 1-2 | β - und γ -Amino-xylorkein-monochinon XXIV und XXV: R' = NH ₂ | 1.7 2.4 |

| | | | |
|--|---|--------------------|--------------------|
| | <p>β- und γ-Hydroxy-xylocein-dichinon XXVI und XXVII: R' = OH</p> | <p>1-2 1-2</p> | <p>5.5 6.0</p> |
| | <p>dimeres Monochinon XIV</p> | <p>90</p> | <p>73</p> |
| | <p>dimeres Dichinon XV</p> | <p>10</p> | <p>25</p> |
| | <p>trimeres Dichinon XVI</p> | <p>?</p> | <p>2</p> |

e) Die Prozentgehalte beziehen sich auf den Rohfarbstoff, nicht auf eingesetztes I bzw. XVII.
 **) Bei den β-Komponenten stehen die o-Hydroxygruppen an den Seitenresten *trans* zur Phenoxazonebene, bei den γ-Komponenten *cis*.

Tab. 2. Absorptionsbanden der Xyloraine im Elektronenspektrum; λ_{\max} in $m\mu$ ($e \cdot 10^{-3}$)

| | in Methanol + 0.1% Eisessig*) | | in 0.2 <i>n</i> methanol. HCl | | in 0.2 <i>n</i> methanol. NaOH | |
|--|---|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------------------|--|
| | λ_{\max} | ϵ | λ_{\max} | ϵ | λ_{\max} | ϵ |
| α -Hydroxy-xylorcin (XIX) | 470-472 (19.5) | 264-265 230s (19.5) (30.0) | 516-518 (29.4) | 274-276 230s (25.2) (31.0) | 594 (56.7) | 330s (47.0) 290-295s (11.6) 245-248 (28.5) |
| β -Hydroxy-xylorcin-dichinon (XXVI) | 484-486 440s (23.4) (20.5) | 264-265 (36.0) | 520 (36.0) | 274-275 230s (40.1) (37.0) | 603 (100.0) | 265s (33.6) 245-248 (45.5) |
| γ -Hydroxy-xylorcin-dichinon (XXVII) | 484-486 440s (22.6) (20.0) | 264-265 (36.9) | 520 (35.8) | 273-274 230s (39.8) (36.5) | 603 (100.0) | 265s (32.5) 245-248 (42.5) |
| Phenazin von β -Hydroxy-xylorcin-dichinon | 440-450 367-368 270 (25.0) (19.5) (130.1) | | 505 (28.5) | 276 (95.0) | 608 (100.0) | 377 (14.7) 298 (99.5) 244 (63.0) |
| Phenazin von γ -Hydroxy-xylorcin-dichinon | 440-450 367-368 270 (25.5) (19.7) (129.0) | | 505 (28.7) | 276 (91.0) | 608 (101.6) | 377 (14.8) 298 (100.5) 244 (62.4) |
| α -Amino-xylorcin (XVIII) | 573 295s (46.3) (11.0) | 270-274 250s (36.0) (31.0) | 570s (37.5) | 542-543 276 (42.0) (32.0) | 235s (40.0) | 592-594 (53.9) 300s (16.0) 245s (41.0) |
| β -Amino-xylorcin (XX) | 539 (41.0) | 272s 245s (24.5) (35.0) | 560-562s (35.0) | 535-537 285s (41.0) (27.0) | 276 547 (40.6) | 280-285 (22.0) 242-244s (42.5) |
| γ -Amino-xylorcin (XXI) | 539 (40.5) | 272s 245s (25.0) (35.5) | 560-562s (34.0) | 535-537 285s (41.3) (26.5) | 275 547 (32.0) | 280-285 (22.0) 242-245s (43.0) |
| β -Amino-xylorcin-monochinon (XXIV) | 548-552 (44.0) | 272 (35.0) | 560-562s 532 (26.0) (38.0) | 275 558-562 (41.0) (46.1) | 275 (41.0) | 280-285 (22.5) 242-244 (46.0) |
| γ -Amino-xylorcin-monochinon (XXV) | 548-552 (44.2) | 272 (34.0) | 560-562s 532 (25.5) (38.4) | 275 558-562 (43.5) (46.5) | 275 (43.5) | 280-285 (22.5) 242-244 (47.1) |
| β -Amino-xylorcin (XXII) | 602 (90.7) | 296 (46.6) (17.4) (32.3) | 602 (90.7) | 296 (18.0) (46.6) | 275 602s (32.3) | 495-500 (30.0) 290-295s (21.8) |
| γ -Amino-xylorcin (XXIII) | 602 (90.0) | 296 (46.1) (18.1) (31.0) | 602 (90.0) | 296 (18.7) (46.1) | 274 602s (31.1) | 495-500 (30.2) 290-295s (22.4) |

Tab. 2 (Fortsetzung)

| | λ_{\max} in Methanol | | λ_{\max} in Cyclohexan | | |
|---|------------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------|
| α -Hydroxy-xylorcinacetat A, (XIX-Ac-A) Schmp. 234–237° | 454–456 9.3 | 386 (12.4) | 368 (14.5) | 352–354s (13.2) | 258–260 (23.4) |
| α -Hydroxy-xylorcinacetat B, (XIX-Ac-B) Schmp. 222–225° | 445–447 (8.3) | 388 (15.4) | 370–372 (16.5) | | 258 250 (17.5) (17.5) |
| β -Hydroxy-xylorcin-dichinon-acetat (XXVI-Ac) | 455–460 (10.2) | 384–388s (15.9) | 370–372 (18.9) | | 260–262 (49.8) |
| γ -Hydroxy-xylorcin-dichinon-acetat (XXVII-Ac) | 455–460 (10.4) | 384–388s (16.1) | 370–372 (19.0) | | 260–262 (49.2) |
| β -Hydroxy-xylorcin-phenazin-acetat | 450–455 (11.2) | 394s (30.0) | 368–370 (46.3) | | 261–262 (135.2) |
| γ -Hydroxy-xylorcin-phenazin-acetat | 450–455 (11.0) | 394s (29.0) | 368–370 (45.1) | | 261–262 (134.0) |
| α -Amino-xylorcinacetat (XVIII-Ac) | 480 (7.1) | 396–398 (10.7) | 266–268 (15.5) | 395–397s (11.3) | 264 (15.8) |
| β -Amino-xylorcinacetat (XX-Ac) | 480 (10.0) | 395–397 (17.8) | 266–268 (23.8) | 381–383 (18.5) | 263–265 (24.1) |
| γ -Amino-xylorcinacetat (XXI-Ac) | 480 (9.9) | 395–397 (17.5) | 266–268 (23.4) | 381–383 (18.2) | 263–265 (23.6) |
| β -Amino-xylorcin-monochinon-acetat (XXIV-Ac) | | 470 (7.3) | | 380–385 (12.6) | 258–262 (30.4) |
| γ -Amino-xylorcin-monochinon-acetat (XXV-Ac) | | 470 (7.2) | | 380–385 (12.4) | 258–262 (30.1) |

s = Schulter.

*) Bei dem γ -Hydroxy-phenoxazonen wurde etwas Eisessig zugesetzt, um die Dissoziation zurückzuführen.

gefunden wurden, machte es erforderlich, die Autoxydation verschiedener methyl-substituierter Resorcinderivate aufzuklären²⁾. Deshalb werden in der vorliegenden Arbeit alle Verbindungen, die bei der Oxydation von 2.5-Dimethyl-resorcin (XVII, β -Orcin, *p*-Xylorcin) mit Luftsauerstoff in Ammoniak und Kalilauge entstehen, mit denen aus Orcin verglichen.

Läßt man eine Lösung von *p*-Xylorcin (XVIII) in wäßrigem Ammoniak an der Luft stehen, so erhält man nach einigen Tagen wie beim Orcin³⁾, nur schneller, einen tief blauviolettten Farbstoff, der sich durch Verteilungschromatographie an Cellulosepulver zuerst im System A (Benzol/Butanol/Eisessig/Wasser 5:1:2.6:5) und dann im System B (Butanol/0.2*n* Phosphatpuffer pH 12.8) in 10 reine Komponenten trennen läßt (Abbild. 1).

Bis auf die beiden blauen Farbstoffe XXII und XXIII konnten alle Komponenten kristallisiert erhalten werden. An ihrer Farbe und den Farbumschlägen mit Säure und Alkali erkennt man, daß auch hier drei Gruppen von Verbindungen vorliegen, die jeweils Derivate des 7-Amino- und 7-Hydroxy-phenoxazons-(2) sowie des 7-Amino-phenoxazims-(2) sein müssen. Die Konstitutionsermittlung gründet sich im einzelnen wie bei den Orceinfarbstoffen³⁾ auf die Elementaranalysen, die Elektronen- und Schwingungsspektren der Farbstoffe sowie ihrer Acetylderivate (Tabb. 2 und 3) und führt zu den Formeln XVIII–XXVII, die in Tab. 1 den Farbstoffen aus Orcin gegenübergestellt sind.

In den α -Komponenten XVIII, XIX sowie den β - und γ -Amino-Komponenten XX–XXIII entsprechen die Xylorceinfarbstoffe den Orceinen, man erkennt aber folgende charakteristische Unterschiede:

1. Findet man bei den β - und γ -Amino-xylorceinen XX und XXI auch die Komponenten, bei denen einer der beiden seitenständigen *p*-Xylorcinreste zum Chinon oxydiert ist (XXIV und XXV), deren Analoge bei den Orceinen nicht vorkommen. Es gibt noch keinen Beweis dafür, welcher der beiden Reste oxydiert vorliegt. Man hat aber einen guten Grund anzunehmen, daß es derjenige ist, der in 3-Stellung neben dem Carbonylsauerstoff steht. Würde der *p*-Xylorcinrest in 6-Stellung neben der Aminogruppe ebenso schnell oxydiert wie der in 3-Stellung, so sollte man auch die entsprechenden Komponenten finden, bei denen dieser Rest oder beide als Chinone vorliegen, also vier bzw. sechs Nebenkomponten von XX und XXI und nicht nur zwei. Es ist sonst nicht einzusehen, warum man bei den blauen Komponenten XXII und XXIII nicht auch die entsprechenden Chinone findet, die man in den IR-Spektren leicht an der Chinoncarbonylbande bei 1667/cm erkennen kann. In *o*-Stellung zum Stickstoff wird der seitenständige Rest also durch den Luftsauerstoff nicht angegriffen.

2. Bei den Orceinen gehören die β - und γ -Hydroxy-Verbindungen VI und VII zu den Hauptkomponenten, und ihre Oxydationsprodukte X–XIII treten nur in geringer Menge auf. Bei den Xylorceinen fehlen die entsprechenden Komponenten zu VI und VII sowie X und XI, man findet nur die beiden β - und γ -Hydroxy-Komponenten XXVI und XXVII, bei denen beide seitenständigen Reste chinoid sind. Der Nachweis

³⁾ Zusammenfassung: H. BEECKEN, U. v. GIZYCKI, E.-M. GOTTSCHALK, H. KRÄMER, D. MAASSEN, H.-G. MATTHIES, H. MUSSO, C. RATHJEN und U. I. ZÁHORSZKY, *Angew. Chem.* 73, 665 [1961].

Tab. 3. Absorptionsbanden der Xylorceine im IR-Spektrum in Kaliumbromid $\bar{\nu}/\text{cm}$

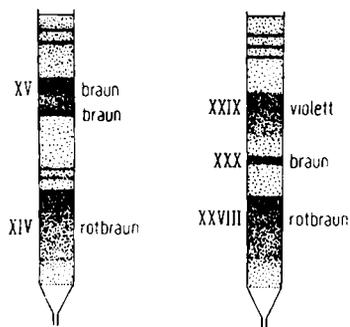
| | | | | | | | | | | |
|--|------|------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|
| α -Hydroxy-xylorkein (XIX) | 3300 | 2941 | 1653 | 1610 | 1497 | 1429 | 1379 | 1325 | 1111 | 1093 |
| α -Hydroxy-xylorkein-acetat A, (XIX-Ac-A) | 2941 | 1770 | 1653 | 1623 | 1582 | 1522 | 1379 | 1340 | 1199 | |
| α -Hydroxy-xylorkein-acetat B, (XIX-Ac-B) | 2941 | 1773 | 1656s | 1610 | 1502 | 1425 | 1376 | 1305 | 1202 | |
| β -Hydroxy-xylorkein-dichinon (XXVI) | 3401 | 2915 | 1664 | 1639 | 1495 | 1460 | 1374 | 1302 | | |
| β -Hydroxy-xylorkein-dichinon-acetat (XXVI-Ac) | 2907 | 1779 | 1667 | 1613 | 1513 | 1431 | 1370 | 1328 | 1294 | 1183 |
| γ -Hydroxy-xylorkein-dichinon (XXVII) | 3390 | 2907 | 1664 | 1642 | 1502 | 1462 | 1389 | 1374 | 1299 | |
| γ -Hydroxy-xylorkein-dichinon-acetat (XXVII-Ac) | 2907 | 1773 | 1667 | 1608 | 1513 | 1429 | 1385 | 1368 | 1333 | 1290 |
| β -Hydroxy-xylorkein-phenazin-acetat | 2933 | 1783 | 1656s | 1626 | 1527 | 1460 | 1379 | 1350 | 1284 | 1198 |
| γ -Hydroxy-xylorkein-phenazin-acetat | 2933 | 1776 | 1656s | 1626 | 1527 | 1460 | 1377 | 1350 | 1284 | 1198 |
| α -Amino-xylorkein (XVIII) | 3401 | 2941 | 1653 | 1626s | 1497 | 1462 | 1377 | 1335 | 1271 | 1250 |
| α -Amino-xylorkeinacetat (XVIII-Ac) | 3425 | 2941 | 1661 | 1616 | 1508 | 1460 | 1377 | 1339 | 1200 | |
| β -Amino-xylorkein (XX) | 3344 | 2907 | 1653 | 1605 | 1488 | 1445 | 1370 | 1326 | 1276 | 1235 |
| β -Amino-xylorkeinacetat (XX-Ac) | 3390 | 2915 | 1767 | 1701 | 1499 | 1445 | 1362 | 1328 | 1297 | 1190 |
| γ -Amino-xylorkein (XXI) | 3344 | 2907 | 1653 | 1605 | 1486 | 1445 | 1368 | 1325 | 1232 | |
| γ -Amino-xylorkeinacetat (XXI-Ac) | 3390 | 2915 | 1767 | 1698 | 1499 | 1451 | 1364 | 1328 | 1193 | |
| β -Amino-xylorkein-mono-chinon (XXIV) | 3378 | 2933 | 1653s | 1629 | 1499 | 1456 | 1379 | 1340 | 1297 | 1182 |
| γ -Amino-xylorkein-mono-chinon (XXV) | 3378 | 2933 | 1653s | 1626 | 1497 | 1456 | 1379 | 1342 | 1297 | 1182 |
| β -Amino-xylorkein-mono-chinon-acetat (XXIV-Ac) | 3448 | 2933 | 1773 | 1704 | 1513 | 1460 | 1374 | 1337 | 1290 | 1248 |
| γ -Amino-xylorkein-mono-chinon-acetat (XXV-Ac) | 3436 | 2933 | 1773 | 1704 | 1513 | 1460 | 1376 | 1337 | 1292 | 1250 |
| β -Amino-xylorkeinmin (XXII) | 3390 | 2941 | 1653 | 1626 | 1479 | 1479 | 1379s | 1351 | 1290 | 1229 |
| γ -Amino-xylorkeinmin (XXIII) | 3378 | 2941 | 1653 | 1626 | 1479 | 1479 | 1379s | 1351 | 1290 | 1229 |

hierfür wurde IR-spektroskopisch an der Bande bei 1667/cm und durch Darstellung der Phenazinderivate erbracht.

Diese beiden Unterschiede zeigen eindrucksvoll, daß die seitenständigen *p*-Xylorcinreste leichter und schneller oxydiert werden und im Xylorcein die höher oxydierten Produkte in besserer Ausbeute gebildet werden als aus Orcin (I) (vgl. die Prozentgehalte in Tab. 1).

Auch bei den Xylorceinen wurde versucht, die β - und γ -Komponenten, die sich lediglich durch die *cis*- bzw. *trans*-Stellung der *o*-Hydroxygruppen an den *p*-Xylorcinresten in 3- und 6-Stellung zur Phenoxazonebene unterscheiden, thermisch jeweils in ein Gemisch aus gleichen Teilen beider zu isomerisieren. Bei den Hydroxy-xylorceindichinonen XXVI und XXVII war die Umwandlung nach einer Stde. bei 185° gut zu erkennen, bei den Aminoverbindungen XX und XXI wegen der beginnenden Zersetzung gerade noch nachweisbar. Durch den Stützeffekt der zusätzlichen Methylgruppe erfordert diese Isomerisierung bei den Xylorceinen eine höhere Aktivierungsenergie als bei den Orceinen. In Analogie zu den Orceinfarbstoffen, bei denen es bewiesen ist³⁾, wird auch hier den β -Komponenten die *trans*- und den γ -Komponenten die *cis*-Konfiguration in bezug auf die *o*-Hydroxygruppen zugeordnet.

Bei der Autoxydation von *p*-Xylorcin (XVII) in wäßrigem Kaliumhydroxyd isoliert man die Chinone XXVIII und XXIX, die als Acetate, Leukoacetate, Phenazine und deren Acetate charakterisiert werden. Auch hier erfolgt die Oxydation schneller als beim Orcin (I), und das Dichinon entsteht in größerer Menge (Abbild. 2). Diese Verbindungen sind aber vor allem in alkalischer Lösung beständiger als die Chinone XIV und XV aus Orcin (I).

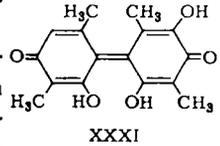


Abbild. 2
Chromatographische Analyse der Autoxydation von Orcin (I) (links) und *p*-Xylorcin (XVII) (rechts) in Kalilauge an Cellulosepulver im System Butanol/0.2 *m* Phosphatpuffer pH 7.00

Daneben konnte noch eine dritte, bei der Chromatographie zwischen XXVIII und XXIX wandernde Komponente mit 2% aus dem rohen Chinongemisch kristallisiert erhalten werden. Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung bestätigen die trimere Formel $C_{24}H_{22}O_8$. Die potentiometrische Titration zeigt zwei saure Hydroxychinon-Hydroxylgruppen an. Die reduzierende Acetylierung ergibt eine farblose Oktaacetylverbindung. Mit diesen Befunden ist nur die Formel XXX für dieses trimere Dichinon vereinbar. Obwohl bei XXX *cis-trans*-Isomere möglich sind, war bisher nur *ein* Isomeres im rohen Chinongemisch zu finden.

Aus Orcein konnte bisher ein analoges trimeres Produkt XVI nicht rein abgetrennt werden. H. KRÄMER⁴⁾ isolierte aus dem rohen Chinongemisch eine bei der Chromatographie analog wandernde amorphe unreine Fraktion, die bisher nicht aufgeklärt werden konnte.

Es muß erwähnt werden, daß bereits F. HENRICH⁵⁾ und später T. PAVOLINI⁶⁾ und ihre Mitarbeiter diese Chinone aus *p*-Xylorcin in Händen hatten und dafür ebene Diphenochinonformeln XXXI diskutiert haben. Eine ebene Struktur ist aber aus sterischen Gründen nicht möglich, wie für die Chinone aus Orcin XIV und XV bereits erwiesen⁷⁾. Die UV- und IR-Spektren (Tab. 4 und 5) zeigen eindeutig, daß ein Benzochinon und kein Diphenochinonsystem vorliegt.



Tab. 4. Absorptionsbanden der Chinone im Elektronenspektrum; λ_{\max} in $m\mu$ ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)

| | in 0.2 <i>n</i> methanol. NaOH | | in Dioxan | | in Methanol | |
|------------------------------|-----------------------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|---------------|
| Dimeres Monochinon XXVIII | 485 (2.7) | 280 (13.7) | 384—386 (1.5) | 270 (17.2) | 388—390 (1.4) | 273 (17.4) |
| Trimeres Dichinon XXX | 485 (5.2) | 280 (25.1) | 380—382 (2.9) | 270 (33.0) | 382—388 (2.7) | 270 (33.0) |
| Dimeres Dichinon XXIX | 531—534 (3.5) | 278 (18.4) | 400—404 (1.6) | 270 (25.6) | 408—410 (1.6) | 270 (24.7) |

p-Xylorcin (XVII) wird durch den Luftsauerstoff schneller angegriffen als Orcin (I); die hierbei gebildeten chinoiden Oxydationsprodukte XXVIII und XIX sind aber stabiler als XIV und XV aus Orcin. Dies kann man folgendermaßen erklären: Das Oxydationsmittel greift das Anion der Resorcinderivate elektrophil an, und dies muß durch einen schwach elektronenliefernden Substituenten, hier die Methylgruppe in 2-Stellung, erleichtert werden. Dementsprechend wird nach G. E. PENKETH⁸⁾ das polarographisch bestimmte Redoxpotential eines Phenols durch eine *o*-Methylgruppe um 70 mV erniedrigt. Die Zersetzung eines Chinons dürfte allgemein mit einer nucleophilen 1.4-Addition beginnen, jedenfalls ist das für Benzochinon durch OH-Ionen von M. EIGEN und P. MATTHIES⁹⁾ überzeugend nachgewiesen worden. Diese Reaktion wird natürlich durch die zusätzliche Methylgruppe in XXIV—XXX elektronisch behindert. Außerdem besetzt diese Methylgruppe die letzte freie Stelle, an der bei diesen Chinonen eine 1.4-Addition stattfinden könnte.

Frau H. HESSE danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren, Herrn D. MAASSEN für die Molekulargewichtsbestimmungen, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für die finanzielle Unterstützung.

4) Dissertat. Univ. Göttingen 1959.

5) F. HENRICH, W. SCHMIDT und F. ROSSTEUTSCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 483 [1915]; F. HENRICH, ebenda **71**, 2049 [1938].

6) T. PAVOLINI, F. GAMBARIN, F. GRINZATO und G. FRANCESCONI, Gazz. chim. ital. **88**, 1215 [1958].

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

8) J. appl. Chem. **7**, 512 [1957].

9) Chem. Ber. **94**, 3309 [1961].

Tab. 5. Absorptionsbanden der Chinone

| | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|
| Dimeres Monochinon XXVIII | 3413 | 2967 | 1661 | 1626 | 1506 | 1458 |
| Acetat des dimeren Monochinons | | 2941 | 1776 | 1672 | 1631 | 1531 |
| Leukoacetat des dimeren Monochinons | | 2924 | 1767 | 1623 | 1575 | 1460 |
| Phenazin des dimeren Monochinons | 3460 | 2915 | | 1592 | 1536 | 1458 |
| Phenazinacetat des dimeren Monochinons | | 2924 | 1767 | 1623 | 1577 | 1529 |
| Trimeres Dichinon XXX | 3448 | 2899 | | 1675 | 1645 | 1587 |
| Leukoacetat des trimeren Dichinons | | 2915 | 1773 | | 1626 | 1458 |
| Dimeres Dichinon XXIX | 3401 | 2985 | | 1679 | 1629 | 1449 |
| Acetat des dimeren Dichinons | | 2941 | 1779 | 1667 | 1610 | 1437 |
| Leukoacetat des dimeren Dichinons | | 2933 | 1770 | 1626 | | 1464 |
| Phenazin des dimeren Dichinons | 3448 | 2907 | | 1626 | 1600 | 1527 |
| Phenazinacetat des dimeren Dichinons | | 2907 | 1767 | 1631 | 1527 | 1471 |

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmp. der Xylorceinkomponenten wurden durch Einwerfen von Schmelzpunkt-kapillaren in einen vorgeheizten Schmp.-Apparat nach LINSTRÖM bestimmt und als Schmp. (Zers.) die niedrigste Temperatur angegeben, bei der sich die Substanz wenige Sekunden nach dem Einwerfen unter Aufschäumen zersetzte. Sämtliche Schmp. der anderen Substanzen sind mit dem KOFER-Heizmikroskop bestimmt und korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer, Modell 21, und teilweise mit dem Beckman IR 4, die UV- und sichtbaren Spektren mit dem Zeiss-Spektralphotometer M 4 Q II, die Molekulargewichte mit einem Osmometer der Firma Mechrolab 301 A in Tetrahydrofuran gemessen. Zur Analyse wurden alle Präparate, wenn nicht anders vermerkt, bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

Autoxydation von β -Orcin in Ammoniak

Eine Lösung von 14 g β -Orcin¹⁰⁾ (XVII) in 140 ccm konz. Ammoniak wurde in einem 300-ccm-Weithals-Erlenmeyerkolben an der Luft bei Raumtemperatur aufbewahrt und täglich umgerührt, wobei sie gleichzeitig einige Minuten lang mit gasförmigem Ammoniak gesättigt wurde. Nach 25 Tagen wurde der entstandene blauviolette Brei im Exsikkator i. Vak. über konz. Schwefelsäure eingengt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es wurden 16.8 g Xylorcein als violett-schwarzes, amorphes Pulver gewonnen.

Präparative Trennung des Xylorceins

Erste Trennung im System A: 16.8 g pulverisiertes Xylorcein wurden dreimal bei etwa 70° mit der Oberphase des Systems A (Benzol/Butanol/Eisessig/Wasser 5:1:2.6:5) extrahiert,

Tab. 6. Ausbeuten nach der 1. Trennung

| Zone | Farbe auf der Säule | Ausb. in g | Ausb. in %, auf eingesetztes Xylorcein bezogen | Ausb. in %, auf die Summe der 3 Zonen bezogen |
|-----------|---------------------|------------|--|---|
| 3 | blau | 2.2 | 13.1 | 15.3 |
| 2 | karminrot | 3.6 | 21.2 | 25.0 |
| 1 | orange | 8.6 | 51.2 | 59.7 |
| Rückstand | — | 3.0 | 17.8 | — |

¹⁰⁾ W. B. WHALLEY, J. chem. Soc. [London] 1949, 3278; A. SONN, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 926 [1916]; ST. PFAU, Helv. chim. Acta 9, 650 [1926].

im IR-Spektrum in Kaliumbromid $\bar{\nu}/\text{cm}$

| | | | | | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1391 | 1385 | 1361 | 1325 | 1305 | 1280 | 1236 | 1203 | 1142 | 1095 | 1042 | 985 | 948 | 851 |
| 1492 | 1439 | 1379 | 1299 | 1272 | 1198 | 1129 | 1100 | 1078 | 1053 | 1016 | 975 | 954 | 909 |
| 1431 | 1406 | 1374 | 1292 | 1267 | 1202 | 1172 | 1075 | 1016 | 934 | | | | 909 |
| 1403 | 1370 | 1351 | 1326 | 1311 | 1250 | 1206 | 1167 | 1129 | 1104 | 1054 | 1001 | 958 | 931 |
| 1458 | 1439 | 1397 | 1370 | 1307 | 1284 | 1200 | 1121 | 1099 | 1078 | 1044 | 1018 | 1009 | 958 |
| 1403 | 1385 | 1366 | 1307 | 1252 | | | 1111 | 1042 | 994 | 966 | 914 | 881 | 840 |
| | | 1372 | 1298 | 1274 | | 1195 | 1075 | 1047 | 1018 | 934 | 870 | 786 | |
| 1399 | 1364 | 1342 | 1276 | 1196 | | 1142 | 1059 | 1037 | 985 | 850 | | 761 | |
| 1377 | 1342 | 1295 | 1236 | 1182 | | 1117 | 1068 | 1015 | 965 | 935 | 909 | 880 | 855 |
| 1432 | 1379 | 1314 | 1274 | 1198 | 1109 | | 1079 | 1048 | 1013 | 939 | 896 | 870 | 862 |
| 1399 | 1368 | 1333 | 1316 | 1295 | 1250 | 1227 | 1205 | 1186 | 1141 | 1112 | 1075 | 1040 | 1002 |
| 1391 | 1370 | 1333 | 1302 | 1275 | 1190 | 1163 | 1136 | 1111 | 1085 | 1047 | 1020 | 953 | 930 |

wobei 3 g ungelöst blieben. Die rote Lösung chromatographierte man bei einem Überdruck von etwa 100 Torr an 30 Cellulosepulversäulen (4×60 cm). Nach 5 Stdn. war das Gemisch auf jeder Säule in 3 Zonen aufgeteilt, die durch Herausstoßen und Zerschneiden der Säulen wie üblich¹¹⁾ isoliert wurden.

Daß die Summe der Zonen 1, 2, 3 und der Rückstand mehr als 100% beträgt, ist auf lösliche Anteile im Cellulosepulver zurückzuführen.

Zweite Trennung im System B

Zone 1: 1.8 g der Zone 1 wurden an 32 Cellulosepulversäulen (4×40 cm) im System B (n-Butanol/Phosphatpuffer pH 12.8) chromatographiert, wobei nach 4 Stdn. bei einem Überdruck von 80–100 Torr 5 deutliche Zonen entstanden. Die Farbstoffe aus diesen wie üblich¹¹⁾ aufgearbeiteten Zonen wurden über Phosphorpentoxid i. Vak. getrocknet und als schwarzviolette Pulver erhalten (Numerierung s. Abbild. 1). Die sehr schwache verwaschene, graublau Zone am unteren Säulenende und der schwarzgefärbte Säulenkopf wurden verworfen.

Tab. 7. Ausbeuten nach der 2. Trennung

| Zone | Farbe auf der Säule | in g | in %, bez. auf eingesetztes Xylorcein | Ausb. | |
|----------------------|---------------------|------|---------------------------------------|--|---|
| | | | | in % der jeweils eingesetzten Zone 1, 2 bzw. 3 | in % der im System B aufgetrennten und isolierten Zonen 5, 3 bzw. 2 |
| 1 ₅ XXVII | blau | 0.94 | 6.0 | 11.7 | 32.5 |
| 1 ₄ XXVI | blau | 0.85 | 5.5 | 10.6 | 29.5 |
| 1 ₃ XXV | violett | 0.38 | 2.4 | 4.7 | 13.1 |
| 1 ₂ XXIV | violett | 0.26 | 1.7 | 3.2 | 9.0 |
| 1 ₁ XIX | blau | 0.46 | 2.9 | 5.7 | 15.9 |
| 2 ₃ XXI | violettrot | 1.30 | 8.0 | 37.1 | 51.0 |
| 2 ₂ XX | violettrot | 0.90 | 5.5 | 25.7 | 35.3 |
| 2 ₁ XVIII | graublauviolett | 0.35 | 2.1 | 10.0 | 13.7 |
| 3 ₂ XXIII | blau | 0.25 | 3.0 | 23.0 | 42.0 |
| 3 ₁ XXII | blau | 0.35 | 4.2 | 32.0 | 58.0 |

¹¹⁾ H. Musso, Chem. Ber. 89, 1659 [1956].

Zone 2: 3.5 g der Zone wurden an 14 Cellulosepulversäulen (4×35 cm) im System B chromatographiert. Es trat nach etwa 2–3 Stdn. bei 120 Torr Überdruck eine Auftrennung in 3 Hauptzonen ein. Die braunschwarze Kopfzone sowie 2 darunter befindliche, noch gerade sichtbare violette Zonen wurden nicht aufgearbeitet.

Zone 3: 1.1 g der Zone 3 wurden an 5 Cellulosepulversäulen (4×30 cm) im System B getrennt. Die beiden blauen Hauptzonen wurden isoliert, die verwaschene, blaugraue Vorzone am unteren Säulenende und die 2 schwarzen Kopfzonen verwarf man. Die Chromatographie mußte sehr schnell bei einem Überdruck von 150–200 Torr vorgenommen werden, da bei längerer Einwirkung des alkalischen Puffers auf die Zone 3 Zersetzung unter Entfärbung eintrat.

Reindarstellung und Identifizierung der Xylorceinkomponenten

***α*-Hydroxy-xylorcein (XIX):** 460 mg der Rohfraktion XIX wurden an nicht aktiviertem Kieselgel in Essigester chromatographiert. Aus der mit Essigester durchgewaschenen und i. Vak. eingedampften roten Hauptzone erhielt man nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Chloroform 70 mg einer rotbraunen Substanz, die größtenteils kristallisiert war. Schmp. 340° (Zers.). Zur Analyse wurde bei 150° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{24}H_{23}NO_5$ (405.4) Ber. C 71.09 H 5.72 N 3.46 Gef. C 69.00 H 5.75 N 3.46

***α*-Hydroxy-xylorcein-acetate (XIX-Ac, A und B):** Eine Lösung von 50 mg reinem XIX in 5 ccm trockenem Pyridin wurde mit 5 ccm reinem *Acetanhydrid* bei Raumtemperatur versetzt, wobei die Farbe, wie bei allen Hydroxy-xylorceinen, augenblicklich von Rot nach Braunorange umschlug. 24 Stdn. später wurde die Lösung i. Vak. abgedampft, und der Rückstand an Kieselgel (20 Min. bei 120° aktiviert) in Benzol/Essigester (10:1) chromatographiert, wobei sich zwei rote Hauptzonen bildeten. Zwei weitere sehr schwache, schnell wandernde orangefarbene Vorzonen und der schwarze Säulenkopf wurden nicht aufgearbeitet. Aus dem i. Vak. eingedampften Eluat der langsamer laufenden Hauptzone konnte man nach erneuter Chromatographie und Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan 26 mg (40% d. Th.) derbe, keilförmige, rote Kristalle (*XIX-Ac-B*) vom Schmp. 222–225° (Zers.) gewinnen. Aus der schneller wandernden schwächeren Zone erhielt man analog 7 mg (11% d. Th.) feine gelbe Nadeln (*XIX-Ac-A*), die bei 234–237° (Zers.) schmolzen.

$C_{30}H_{29}NO_8$ (531.5) Ber. C 67.78 H 5.50 N 2.64 CH_3CO 24.3

XIX-Ac-A Gef. CH_3CO 24.7

XIX-Ac-B Gef. C 68.35 H 5.48 N 2.64 CH_3CO 24.3

***β*-Hydroxy-xylorcein-dichinon (XXVI):** 500 mg rohes XXVI wurden mit der fünffachen Menge reinem Seesand vermischt und im Soxhlet mit 10 ccm Chloroform und 0.5 ccm Methanol extrahiert. Aus dem eingeengten Extrakt fiel eine braunrote, größtenteils kristallisierte Substanz aus, die nach Umkristallisieren aus Methanol/Chloroform 216 mg rotbraune Kristalle vom Schmp. 280° (Zers.) lieferte. Aus der Mutterlauge konnte man noch 52 mg gewinnen. Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 150° getrocknet.

$C_{32}H_{27}NO_9$ (569.5) Ber. C 67.48 H 4.78 N 2.46

Gef. C 67.50, 68.36 H 5.14, 4.81 N 2.37, 2.50

***β*-Hydroxy-xylorcein-dichinon-acetat (XXVI-Ac):** Eine Lösung von 100 mg XXVI in 5 ccm Pyridin und 5 ccm *Acetanhydrid* wurde nach einem Tag i. Vak. eingedampft und der Rückstand an Kieselgel in Chloroform mit steigenden Mengen Essigester chromatographiert. Die eluierte rotbraune Hauptzone wurde i. Vak. abgedampft und nochmals in Benzol an

Gips (30 Min. bei 100° aktiviert) chromatographisch gereinigt. Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan ergab 15.9 mg (13% d. Th.) orangefarbenes Acetat vom Schmp. 240° (Zers.).

$C_{38}H_{33}NO_{12}$ (695.6) Ber. C 65.60 H 4.78 N 2.01 CH_3CO 18.6

*¹⁾ Alkalisch verseift.

Gef. C 65.89 H 5.06 N 2.04 CH_3CO 18.0 *

Phenazinderivat von XXVI und dessen Acetat (XXVI-Phenazin-acetat): Zu einer Lösung von 52 mg XXVI in 20 ccm Äthanol wurde eine Lösung von 250 mg *o*-Phenylendiamin in 10 ccm Eisessig gegeben. Nach 5stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad wurde die Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand in Pyridin aufgenommen. Der nach dem Abdestillieren des Pyridins i. Vak. zurückbleibende, jetzt leicht lösliche Lack wurde an Cellulosepulver im System B chromatographiert. Da das Phenazinderivat nicht kristallisierte, wurde es lediglich durch die UV-Spektren (Tab. 2) und als Acetylderivat charakterisiert. Das wie oben erhaltene Rohacetat wurde an Kieselgel in Chloroform/Essigester (1:1) chromatographiert und ergab nach Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan 20 mg (32% d. Th.) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 231–233° (Zers.).

$C_{50}H_{41}N_5O_8$ (839.9) Ber. C 71.50 H 4.92 N 8.34 CH_3CO 15.4

Gef. C 71.65 H 5.10 N 8.29 CH_3CO 15.7

γ -Hydroxy-xylorkein-dichinon (XXVII): 850 mg rohes XXVII wurden, wie bei XXVI, im Soxhlet extrahiert und der eingeengte Extrakt mit wenig heißem Benzol versetzt. Nach einigen Stdn. erhielt man eine nicht kristallisierte erste Fraktion und nach längerem Stehenlassen 257 mg rotbraune Kristalle vom Schmp. 280° (Zers.).

$C_{32}H_{27}NO_9$ (569.5) Ber. C 67.48 H 4.78 N 2.46 Gef. C 67.19 H 4.98 N 2.37

γ -Hydroxy-xylorkein-dichinon-acetat (XXVII-Ac): 43 mg XXVII ergaben mit Pyridin/Acetanhydrid in 24 Stdn. bei Raumtemperatur nach Abdampfen i. Vak., Chromatographie in Benzol an Gips und Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan 21 mg (40% d. Th.) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 239–242° (Zers.). Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 150° getrocknet.

$C_{38}H_{33}NO_{12}$ (695.6) Ber. C 65.60 H 4.78 N 2.01 CH_3CO 18.6

*¹⁾ Alkalisch verseift.

Gef. C 66.20 H 4.81 N 2.02 CH_3CO 18.0 *

Phenazinderivat von XXVII und dessen Acetat (XXVII-Phenazin-acetat): 77 mg XXVII wurden wie oben mit *o*-Phenylendiamin zum Phenazinderivat umgesetzt, das man analog chromatographisch reinigte und acetylierte. Das Acetat wurde an Kieselgel in Essigester/Chloroform (1:1) chromatographiert und ergab aus Benzol/Cyclohexan 16.5 mg (15% d. Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 213–217° (Zers.).

$C_{50}H_{41}N_5O_8$ (839.9) Ber. C 71.50 H 4.92 N 8.34 CH_3CO 15.4

Gef. C 71.12 H 5.20 N 7.84 CH_3CO 16.0

α -Amino-xylorkein, XVIII: 340 mg rohes XVIII wurden mit reinem Seesand vermischt und mit 0.5 ccm Methanol und 20 ccm Essigester im Soxhlet extrahiert. Den eingedampften Extrakt chromatographierte man in Essigester an Kieselgel. Beim Eindampfen des Eluates der roten Zone i. Vak. entstand an der Kolbenwand ein unlöslicher brauner Belag, von dem abfiltriert wurde. Aus Methanol/Chloroform erhielt man neben amorphen Produkten nur 12 mg dünne, rote Stäbchen vom Schmp. 370° (Zers.). Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 150° getrocknet.

$C_{24}H_{24}N_2O_4$ (404.4) Ber. C 71.27 H 5.98 N 6.93 Gef. C 68.25 H 5.91 N 6.30

α -Amino-xylorkein-acetat (XVIII-Ac): 120 mg XVIII (aus der Mutterlauge) wurden in Acetanhydrid mit einer Spatelspitze wasserfreiem Natriumacetat 20 Min. gekocht. Das Roh-

acetat chromatographierte man in Chloroform/Essigester (2:1 bis 1:1) an Kieselgel und danach an Gips (30 Min. bei 120° aktiviert) in Benzol. Aus der gelborangefarbenen Hauptzone konnten 10.5 mg (7% d. Th.) rote Kristalle vom Schmp. 160–163° (Zers.) gewonnen werden.

$C_{30}H_{30}N_2O_7$ (530.6) Ber. C 67.90 H 5.70 N 5.28 CH_3CO 24.3
Gef. C 67.60 H 6.00 N 4.70 CH_3CO 26.0

β-Amino-xylorkein (XX): 850 mg rohes XX wurden in wenig Aceton gelöst und warmes Chloroform zugesetzt. Nach einem Tag kristallisierten 237 mg in grünschwarz glänzenden, gut ausgebildeten Stäben vom Schmp. 300° (Zers.).

$C_{32}H_{32}N_2O_6$ (540.6) Ber. C 71.09 H 5.97 N 5.18 Gef. C 70.83 H 6.00 N 4.83

β-Amino-xylorkein-acetat (XX-Ac): 139 mg XX wurden wie bei XVIII acetyliert. Das Acetat chromatographierte man an Kieselgel mit Chloroform/Essigester (1:1) und gewann aus der roten Hauptzone aus Benzol/Cyclohexan 34 mg (18% d. Th.) rote Stäbchen vom Schmp. 165–170° (Zers.).

$C_{42}H_{42}N_2O_{11}$ (750.8) Ber. C 67.19 H 5.64 N 3.73 CH_3CO 28.7
Gef. C 66.79 H 5.82 N 3.88 CH_3CO 29.0

γ-Amino-xylorkein XXI: 1.2 g rohes XXI lieferte aus Aceton/Chloroform 327 mg grünschwarz glänzende Stäbchen vom Schmp. 350° (Zers.). Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 150° getrocknet.

$C_{32}H_{32}N_2O_6$ (540.6) Ber. C 71.09 H 5.97 N 5.18 Gef. C 70.59 H 5.85 N 5.07

γ-Amino-xylorkein-acetat (XXI-Ac): 96 mg XXI wurden durch Kochen in *Acetanhydrid*/Natriumacetat acetyliert und an Gips (30 Min. bei 120° aktiviert) in Benzol chromatographiert. Aus dem Eluat der orangefarbenen Hauptzone konnten aus Benzol/Cyclohexan 21 mg (16% d. Th.) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 172–175° (Zers.) gewonnen werden.

$C_{42}H_{42}N_2O_{11}$ (750.8) Ber. C 67.19 H 5.64 N 3.73 CH_3CO 28.7
Gef. C 66.88 H 5.77 N 3.88 CH_3CO 31.6, 26.3

β-Amino-xylorkein-monochinon (XXIV): 260 mg rohes XXIV wurden in Essigester an nicht aktiviertem Kieselgel chromatographiert. Das Eluat der roten Hauptzone wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Methanol/Chloroform umkristallisiert. Nach 24 Stdn. fielen 50 mg grünschwarze glänzende Kristalle vom Schmp. 350° (Zers.) aus. Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 150° getrocknet.

$C_{32}H_{30}N_2O_7$ (554.6) Ber. C 69.30 H 5.45 N 5.05 Gef. C 69.06 H 5.40 N 4.90

β-Amino-xylorkein-monochinon-acetat (XXIV-Ac): 30 mg XXIV lieferten mit Pyridin/*Acetanhydrid* in 3 Tagen bei Raumtemperatur (Farbumschlag von tief Rot nach Rotbraun) nach Abdampfen i. Vak., Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:2) und Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan 13 mg (33% d. Th.) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 164–167° (Zers.).

$C_{40}H_{38}N_2O_{11}$ (722.9) Ber. C 66.45 H 5.30 N 3.89 CH_3CO 23.8
Gef. C 66.00 H 5.40 N 3.57 CH_3CO 24.4

γ-Amino-xylorkein-monochinon (XXV): 380 mg rohes XXV ergaben aus Methanol/Chloroform 98 mg gut ausgebildete grünschwarze Nadeln vom Schmp. 350° (Zers.). Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 150° getrocknet.

$C_{32}H_{30}N_2O_7$ (554.6) Ber. C 69.30 H 5.45 N 5.05 Gef. C 69.03 H 5.53 N 5.01

γ-Amino-xylorkein-monochinon-acetat (XXV-Ac): 55 mg XXV wurden wie XXIV acetyliert und aufgearbeitet. Aus Benzol/Cyclohexan erhielt man 13.9 mg (20% d. Th.) rotorangefarbene Kristalle vom Schmp. 172–175° (Zers.).

$C_{40}H_{38}N_2O_{11}$ (722.9) Ber. C 66.45 H 5.30 N 3.89 CH_3CO 23.8
Gef. C 65.81 H 5.78 N 3.51 CH_3CO 23.9

β- und γ-Amino-xylorkein (XXII und XXIII): 160 mg rohes XXII bzw. 120 mg XXIII wurden in wenigen ccm Methanol gelöst und mit Benzol ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren der ausgefallenen Farbstoffe wurden sie als blaue amorphe Pulver zur Analyse i. Hochvak. bei 100° getrocknet. Beide Komponenten kristallisierten nicht und schmolzen nicht beim langsamen Erwärmen unter dem KOFLER-Heizmikroskop bis 340°, zersetzten sich aber unter Aufschäumen beim Einwerfen in den auf 240° vorgeheizten Block.

Als Sulfat $C_{32}H_{33}N_3O_5 \cdot \frac{1}{2}H_2SO_4$ (588.6)
Ber. C 65.29 H 5.82 N 7.14 S 2.72

Als Sulfat mit 1 Mol. Methanol $C_{32}H_{33}N_3O_5 \cdot \frac{1}{2}H_2SO_4 \cdot CH_3OH$ (620.7)
Ber. C 63.85 H 6.17 N 6.77 S 2.58

β-Amino-xylorkein Gef. C 64.49 H 5.93 N 6.51 S 1.5
γ-Amino-xylorkein Gef. C 64.64 H 5.85 N 6.43 S 0.26

Thermische Isomerisierung der Xylorkein-komponenten: 1 mg reines *β-* und *γ-Hydroxy-xylorkein-dichinon* wurden je für sich in kleinen Reagenzgläsern in 1 ccm frisch dest. Glycerin unter Stickstoff i. Vak. eingeschmolzen und im Glycerinbad auf 185° erwärmt. Nach 1 Stde. wurden die Lösungen zwischen Butanol/Wasser verteilt, die rot gefärbten Butanolphasen i. Vak. eingedampft und die Farbstoffe an kleinen Cellulosepulversäulen im System B chromatographiert. Man konnte deutlich sehen, daß die beiden Farbstoffe etwa zur Hälfte isomerisiert waren. Wenig schwarze Zersetzungsprodukte blieben am Säulenkopf hängen.

β- und γ-Amino-xylorkein färbten sich aber innerhalb einer Stde. beim Erhitzen auf 200° rotbraun. Wegen starker Zersetzung war chromatographisch eine Isomerisierung nur schwach zu erkennen. Erhitzte man die Glycerinlösungen $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 200°, so waren nur noch braunschwarze Zersetzungsprodukte vorhanden.

Autoxydation von β-Orcin in Kaliumhydroxyd

Eine Lösung von 10 g *β-Orcin* und 8.6 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Wasser wurde in einer offenen Schale bei Raumtemperatur stengelassen. Nach 5 Tagen wurde das violettbraune Reaktionsgemisch mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Butanol extrahiert. Die Butanollösung wurde neutralgewaschen und i. Vak. abgedampft, wobei 8.6 g einer dunkelbraunen Masse anfielen.

Trennung des Chinongemisches: Eine Lösung von 8.6 g in 100 ccm Oberphase des Systems n-Butanol/0.2m Phosphatpuffer pH 7.0 wurde an 4 Cellulosepulversäulen (4 × 60 cm) aufgetrennt (Abbild. 2). Die schnellwandernde braune Hauptzone am unteren Säulenende enthielt XXVIII und die violette in der Säulenmitte XXIX. Dazwischen befand sich noch eine schwächere, braune Zone XXX. Drei gerade noch sichtbare violette Zonen am oberen Säulenende wurden verworfen. Die Zonen XXVIII, XXIX und XXX wurden herausgeschnitten und wie üblich⁷⁾ aufgearbeitet. Die beiden braunen Zonen XXVIII und XXX wurden nochmals in der gleichen Weise an Cellulosepulver chromatographiert, um geringe Mengen der jeweils benachbarten Zone abzutrennen. Nach der Aufarbeitung wurden die 3 Fraktionen über konz. Schwefelsäure i. Vak. getrocknet. Ausbeuten: 3.5 g Zone XXVIII, 150 mg Zone XXX und 1.8 g Zone XXIX.

Dimeres Monochinon, 6-Hydroxy-2.5-dimethyl-3-[4.6-dihydroxy-2.5-dimethyl-phenyl]-benzochinon-(1.4) (XXVIII): Durch Umkristallisieren des braunen Rückstandes der Zone XXVIII aus Methanol erhielt man 2.2 g (21% d. Th.; 73% des Chinongemisches) derbe rotbraune Kristalle, die nach erneutem Umkristallisieren aus Methanol/Chloroform rote Stäbchen vom Schmp. 223—224° ergaben. Zur Analyse wurde bei 160° i. Hochvak. sublimiert, wobei alles unzersezt übergang.

$C_{16}H_{16}O_5$ (288.3) Ber. C 66.66 H 5.59 Gef. C 66.66 H 5.66

Mol.-Gew. 286 (Osmometer); 284 (Titration in 50-proz. Methanol; pK 6.55).

Acetat des dimeren Monochinons, 6-Acetoxy-2.5-dimethyl-3-[4.6-diacetoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-benzochinon-(1.4): Eine Lösung von 195 mg XXVIII in 5 ccm Pyridin und 5 ccm Acetanhydrid wurde nach 30 Min. i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand an Kieselgel (20 Min. bei 120° aktiviert) mit Chloroform chromatographiert. Die gelbe Hauptzone wurde i. Vak. eingedampft. Aus dem Rückstand erhielt man aus Benzol/Cyclohexan 197 mg (70% d. Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 156—157°.

$C_{22}H_{22}O_8$ (414.4) Ber. C 63.76 H 5.35 CH_3CO 31.2 Gef. C 63.96 H 5.18 CH_3CO 31.2

Leukoacetat des dimeren Monochinons, 3.4.6.4'.6'-Pentaacetoxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-bi-phenyl: Eine Lösung von 245 mg XXVIII in 5 ccm Acetanhydrid wurde mit einer Spatelspitze Natriumacetat 5 Min. gekocht, während man kleine Portionen Zinkstaub hinzufügte. Nach dem Abdampfen des Acetanhydrids i. Vak. wurde mit Benzol aufgenommen und die Lösung filtriert. Aus dem eingedampften Filtrat erhielt man aus Benzol/Cyclohexan 380 mg (89% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 182—183°.

$C_{26}H_{28}O_{10}$ (500.5) Ber. C 62.39 H 5.64 CH_3CO 43.0 Gef. C 62.56 H 5.42 CH_3CO 43.1

Phenazin des dimeren Monochinons, 3-Hydroxy-1.4-dimethyl-2-[4.6-dihydroxy-2.5-dimethyl-phenyl]-phenazin: Eine Lösung von 175 mg XXVIII und 200 mg *o*-Phenylendiamin in 4 ccm Eisessig wurde 1½ Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die dunkelrote Lösung dampfte man i. Vak. zur Trockne ein und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel (20 Min. bei 120° aktiviert) in Chloroform. Aus der roten Hauptzone erhielt man nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol 150 mg (69% d. Th.) gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 259—260°.

$C_{22}H_{20}N_2O_3$ (360.4) Ber. C 73.31 H 5.58 N 7.77 Gef. C 73.10 H 5.71 N 7.72

Phenazinacetat des dimeren Monochinons, 3-Acetoxy-1.4-dimethyl-2-[4.6-diacetoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-phenazin: 120 mg *dimeres Monochinon-phenazin* wurden in 5 ccm Pyridin mit 5 ccm Acetanhydrid acetyliert, wobei die Farbe von Rot nach Gelb umschlug. Den i. Vak. eingedampften Rückstand chromatographierte man in Chloroform an Kieselgel (20 Min. bei 120° aktiviert). Aus dem Rückstand der eluierten und i. Vak. eingedampften Hauptzone erhielt man aus Äthanol 118 mg (73% d. Th.) gelbbraune Kristalle vom Schmp. 200—202°.

$C_{28}H_{26}N_2O_6$ (486.5) Ber. C 69.12 H 5.39 N 5.76 CH_3CO 26.5
Gef. C 69.41 H 5.30 N 5.92 CH_3CO 26.3

Trimeres Dichinon, 2.5-Dimethyl-4.6-bis-[4-hydroxy-3.6-dioxo-2.5-dimethyl- $\Delta^{1.4}$ -cyclohexadienyl]-resorcin (XXX): Aus dem Rückstand der Zone XXX kristallisierten aus Methanol 60 mg (0.6% d. Th.; 2% des Chinongemisches) in orangefarbenen feinen Stäbchen vom Schmp. 282—283°, die zur Analyse bei 100° i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{24}H_{22}O_8$ (438.4) Ber. C 65.74 H 5.06 Gef. C 65.94 H 5.08

Mol.-Gew.: 430 (Osmometer); 444, 454 (Titration in 50-proz. Methanol; pK 6.80).

Leukoacetat des trimeren Dichinons, 3.5-Diacetoxy-2.6-bis-[3.4.6-triacetoxy-2.5-dimethylphenyl]-p-xylol: Eine Lösung von 14.4 mg XXX in 5 ccm *Acetanhydrid* wurde mit einer Spatelspitze Natriumacetat 5 Min. gekocht, wobei man mehrmals *Zinkstaub* in kleinen Portionen hinzufügte. Nach dem Eindampfen der farblosen Lösung i. Vak. wurde in Chloroform aufgenommen, filtriert und an Kieselgel (20 Min. bei 120° aktiviert) mit Chloroform chromatographiert. Aus dem i. Vak. eingedampften Eluat erhielt man aus Benzol/Cyclohexan 13.2 mg (52% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 204—205°.

$C_{40}H_{42}O_{16}$ (778.7) Ber. C 61.69 H 5.44 CH_3CO 44.2
Gef. C 61.83 H 5.50 CH_3CO 42.5

Dimeres Dichinon, 4.4'-Dihydroxy-3.6.3'.6'-tetramethyl-biphenyl-dichinon-(2.5.2'.5') (XXIX): Aus dem Rohprodukt der Zone XXIX wurden aus Methanol 752 mg (7% d. Th.; 25% des Chinongemisches) in orangegelben Rhomben gewonnen, die nach erneutem Umkristallisieren aus Methanol bei 208—210° schmolzen. Für die Analyse wurde bei 170° i. Hochvak. sublimiert.

$C_{16}H_{14}O_6$ (302.3) Ber. C 63.57 H 4.67 Gef. C 63.76 H 4.72

Mol.-Gew. 306 (Titration in 50-proz. Methanol); pK 6.10.

Acetat des dimeren Dichinons, 4.4'-Diacetoxy-3.6.3'.6'-tetramethyl-biphenyl-dichinon-(2.5.2'.5'): Die orangegelbe Lösung von 113 mg XXIX und 5 ccm *Acetanhydrid* wurde mit einer Spatelspitze wasserfreiem Natriumacetat 3 Min. gekocht, wobei die Farbe nach Zitronengelb umschlug. Man dampfte sofort i. Vak. ab und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel (45 Min. bei 120° aktiviert) mit Chloroform. Aus der eluierten und i. Vak. eingedampften gelbgrünen Hauptzone erhielt man aus Benzol/Cyclohexan 109 mg (76% d. Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 142—143°.

$C_{20}H_{18}O_8$ (386.3) Ber. C 62.17 H 4.70 CH_3CO 22.3 Gef. C 62.36 H 4.73 CH_3CO 23.0

Leukoacetat des dimeren Dichinons, 3.4.6.3'.4'.6'-Hexaacetoxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-biphenyl: 86 mg XXIX wurden wie XXVIII reduzierend acetyliert. Nach dem Abdampfen des Acetanhydrids i. Vak. wurde der farblose Rückstand mit Benzol aufgenommen und die Lösung filtriert. Aus dem eingedampften Filtrat erhielt man aus Benzol/Cyclohexan 126 mg (79% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 188—190°.

$H_{28}C_{30}O_{12}$ (585.5) Ber. C 60.21 H 5.41 CH_3CO 46.2 Gef. C 60.70 H 5.23 CH_3CO 44.6

Phenazin des dimeren Dichinons, 3.3'-Dihydroxy-1.4.1'.4'-tetramethyl-biphenazin-(2.2'): Eine Lösung von 47 mg XXIX und 150 mg *o*-Phenylendiamin in 5 ccm Eisessig erhitze man 30 Min. auf dem Wasserbad. Nach dem Eindampfen der roten Lösung i. Vak. chromatographierte man den Rückstand in Chloroform an Kieselgel (20 Min. bei 120° aktiviert). Aus der roten Hauptzone isolierte man nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol 20 mg (28% d. Th.) schwarzblaue Nadeln vom Schmp. 229—231°.

$C_{28}H_{22}N_4O_2$ (446.5) Ber. C 75.32 H 4.97 N 12.55 Gef. C 74.75 H 5.39 N 12.43

Phenazinacetat des dimeren Dichinons, 3.3'-Diacetoxy-1.4.1'.4'-tetramethyl-biphenazin-(2.2'): 200 mg *dimeres Dichinon-phenazin* wurden in 3 ccm Pyridin mit 5 ccm *Acetanhydrid* acetyliert. Die Lösung wurde sofort i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand an Kieselgel (20 Min. bei 120° aktiviert) in Chloroform chromatographiert. Aus dem Eluat der gelben Hauptzone erhielt man nach dem Eindampfen i. Vak. und Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan 94 mg (40% d. Th.) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 299—300°, die zur Analyse bei 150° i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{32}H_{26}N_4O_4$ (530.6) Ber. C 72.44 H 4.94 N 10.56 CH_3CO 16.2
Gef. C 72.46 H 4.94 N 10.80 CH_3CO 16.1