

Hans Musso und Dietrich Döpp

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

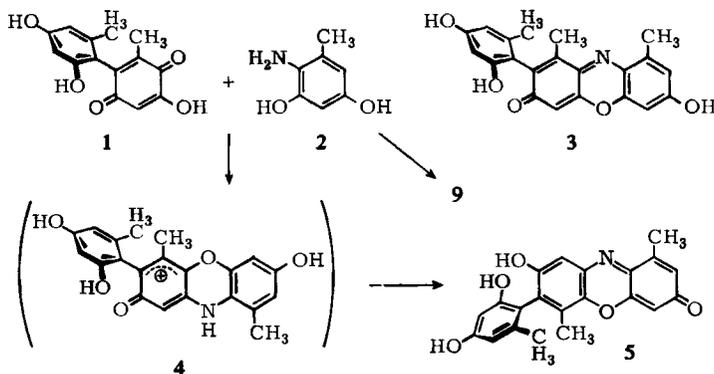
## Synthese und Lichtabsorption von 8-Hydroxy-phenoxazonen-(3)<sup>2)</sup>

Aus den Chemischen Instituten der Universität Marburg und der Ruhr-Universität Bochum<sup>3)</sup>

(Eingegangen am 5. November 1965)

8-Hydroxy-phenoxazon-(3) (19) und dessen 1.7-Dimethylderivat (10) werden auf zwei unabhängigen Wegen dargestellt. Die Elektronenspektren mit auffallend langwellig liegenden Banden bestätigen den früher für  $\psi$ - $\alpha$ -Hydroxy-orcein angenommenen 8-Hydroxy-phenoxazon-(3)-Chromophor.

Um die Konstitution des  $\alpha$ -Hydroxy-orceins 3 durch eine eindeutige Synthese zu beweisen, wurde das Hydroxy-chinon 1 mit 2-Amino-orcin (2) in Eisessig kondensiert. Aus dem komplexen Reaktionsgemisch konnten jedoch nur 13% 3 isoliert werden; als Hauptprodukte erhielt man  $\psi$ - $\alpha$ -Hydroxy-orcein 5 (38%) und 7-Hydroxy-1.9-dimethyl-phenoxazon-(3) (9) (30%)<sup>4)</sup>.



Während 9 durch Oxydation von 2 gebildet wird, kann die Entstehung von 5 durch einen nucleophilen Angriff der Aminogruppe von 2 auf das die Hydroxygruppe tragende C-Atom des Chinons und über das Zwischenprodukt 4 gedeutet werden. Die Konstitution von 5 wurde vorwiegend aus den spektroskopischen Daten abgeleitet, wobei es zunächst überraschte, daß 5 als Derivat des bisher noch unbekannt

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: H. Musso, D. Döpp und J. Kuhls, Chem. Ber. 98, 3937 (1965).

<sup>2)</sup> Im Gegensatz zu den früheren Mitteilungen wird jetzt die Bezifferung der Atome im Phenoxazin nach dem Ring Index 1960 (Nr. 3290) vorgenommen.

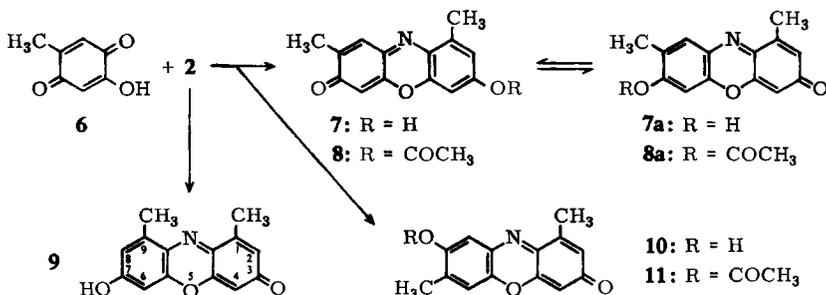
<sup>3)</sup> Derzeitige Anschrift: Chemisches Institut der Universität Marburg, Bahnhofstraße 7.

<sup>4)</sup> H. Musso und H. Beecken, Chem. Ber. 94, 585 (1961).

8-Hydroxy-phenoxazons vor allem in der grünen, alkalischen Lösung (665 m $\mu$ ) längerwellig absorbiert als das Anion entsprechender 7-Hydroxyverbindungen, z. B. **3** (564 m $\mu$ )<sup>4</sup>.

In der vorliegenden Mitteilung wird über die Synthese von zwei einfacheren 8-Hydroxy-phenoxazon-Modellen berichtet, deren Spektren den angenommenen Chromophor in **5** bestätigen sollen.

Setzt man 2-Amino-orcin (**2**) analog mit 5-Hydroxy-toluchinon (**6**) um, so enthält das Reaktionsgemisch nach dem Dünnschichtchromatogramm mindestens 12 Komponenten. Nur durch präparative Schichtchromatographie gelingt es, die drei Hauptbestandteile analysenrein abzutrennen; das sind mit 25% 7-Hydroxy-2.9-dimethyl-phenoxazon-(3) (**7**  $\rightleftharpoons$  **7a**)<sup>5</sup>, mit 8% 8-Hydroxy-1.7-dimethyl-phenoxazon-(3) (**10**) und mit etwa 12% eine bisher nicht aufgeklärte Verbindung, bei der es sich nach den Spektren auch um ein 7-Hydroxy-phenoxazon handeln muß.



Unter den Nebenkomponenten läßt sich 7-Hydroxy-1.9-dimethyl-phenoxazon-(3) (**9**) identifizieren, das auch bei der Autoxydation von **2** in Eisessig als Hauptprodukt entsteht und dessen Bildung man wie bei der Synthese des  $\alpha$ -Hydroxy-orceins **3** erklären kann<sup>4</sup>).

7-Hydroxy-2.9-dimethyl-phenoxazon-(3) (**7**) dürfte in Lösung im Gemisch mit seinem 1.8-Dimethyl-Tautomeren **7a** vorliegen. Die Acetylierung liefert wie bei **3**<sup>6</sup> zwei isomere Acetate, die sich chromatographisch trennen lassen. Dem in größerer Menge gebildeten, gelben Acetat muß Formel **8** zugeordnet werden, denn hier ist die erste Phenoxazonbande<sup>7</sup>) im IR-Spektrum bei 1649/cm weniger intensiv als beim zweiten, orangegelben Acetat, dem somit Formel **8a** zukommt (Abbild. 1). Früher wurde bereits an zahlreichen Beispielen gezeigt<sup>4,6</sup>), daß die erste der drei für Phenoxazone charakteristischen Banden im IR-Spektrum nur schwach ausgeprägt ist, wenn wie bei **8** die 2-Stellung neben der Carbonylgruppe einen Substituenten trägt, während sie bei Phenoxazonen mit freier 2-Stellung, wie z. B. **8a**, fast ebenso intensiv ist wie die 2. und 3. Phenoxazonbande. Auch die charakteristischen Unterschiede in den Elektroenspektren von **8** und **8a** bestätigen die Zuordnung (Abbild. 2)<sup>8</sup>).

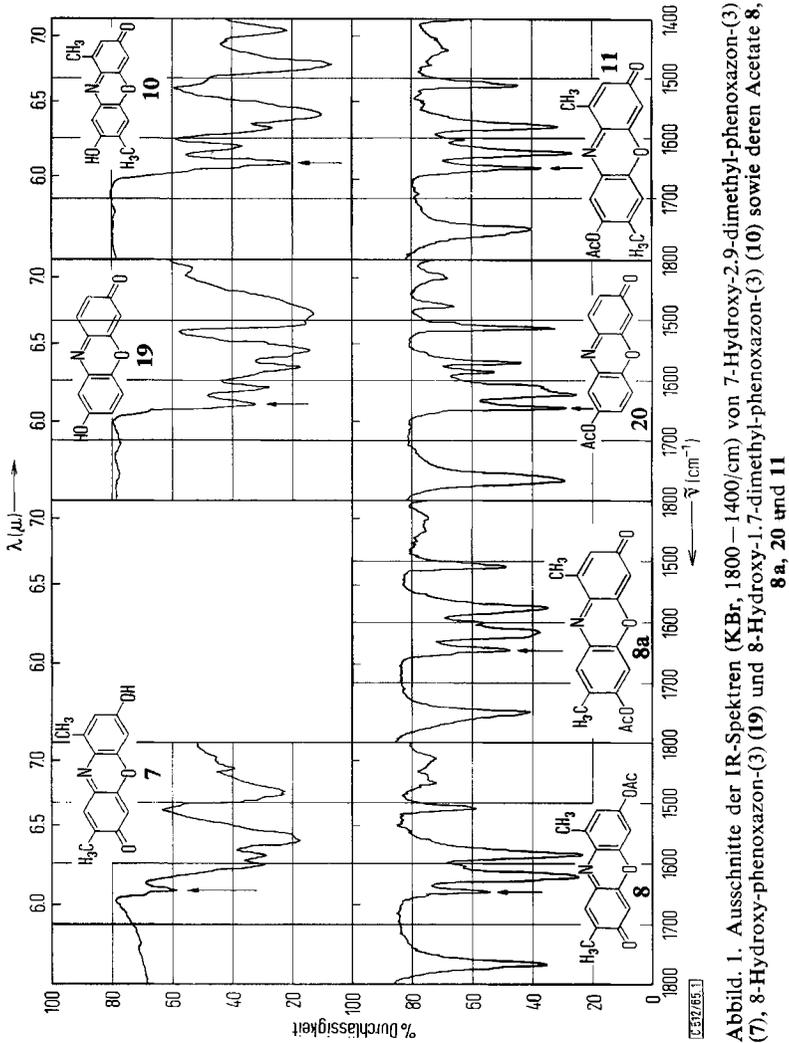
<sup>5</sup>) **7** wurde bereits von *H. Beecken*, Dissertat., Univ. Göttingen 1960, auf dem gleichen Wege erhalten.

<sup>6</sup>) *H. Musso* und *H. Krämer*, Chem. Ber. **91**, 2001 (1958).

<sup>7</sup>) *H. Musso* und *H.-G. Matthies*, Chem. Ber. **90**, 1814 (1957).

<sup>8</sup>) Vgl. dazu Abbild. 1 und 2 mit Abbild. 1 in l. c.<sup>6</sup>).

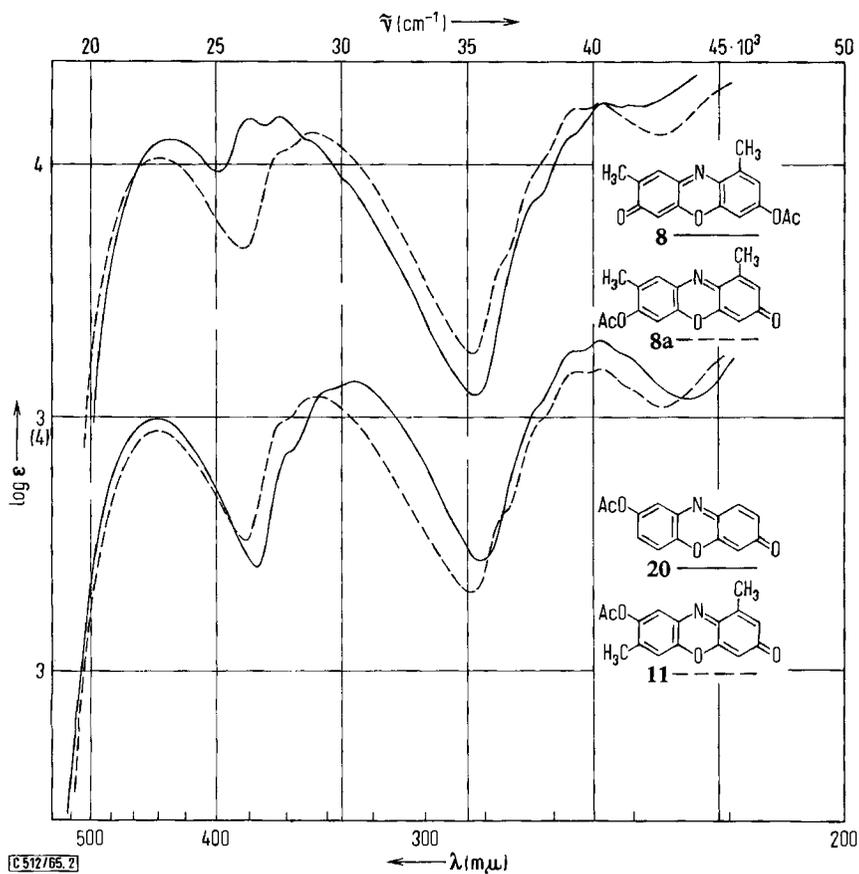
Die Synthese des 8-Hydroxy-phenoxazons-(3) (**19**) gelingt auf folgendem unabhängigen Wege: Amino-resorcin-dimethyläther **14** wird mit *p*-Benzochinon (**12**) zum Anilinochinon **15** umgesetzt, das sich mit Zinkstaub zum Hydrochinon **17** reduzieren



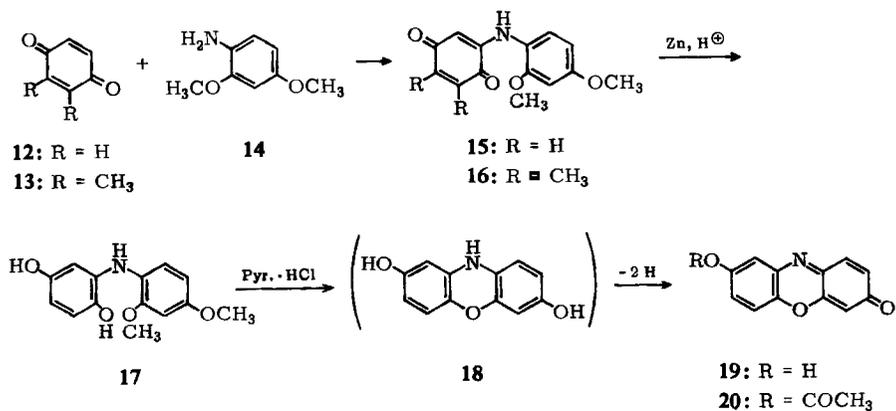
Abbild. 1. Ausschnitte der IR-Spektren (KBr, 1800–1400/cm) von 7-Hydroxy-2,9-dimethyl-phenoxazon-(3) (**7**), 8-Hydroxy-phenoxazon-(3) (**19**) und 8-Hydroxy-1,7-dimethyl-phenoxazon-(3) (**10**) sowie deren Acetate **8**, **8a**, **20** und **11**

läßt. Erhitzt man **17** mit Pyridiniumchlorid, so erfolgt Ätherspaltung und Ringschluß<sup>9)</sup> zum 2,7-Dihydroxy-phenoxazin (**18**), das nicht isoliert, sondern gleich mit Benzochinon zum 8-Hydroxy-phenoxazon-(3) (**19**) oxydiert wird. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das gegen Säure und Alkali empfindliche **19** als Acetat **20** abgetrennt und nach Hydrolyse rein erhalten.

<sup>9)</sup> H. Beecken und H. Musso, Chem. Ber. **94**, 601 (1961).



Abbild. 2. Elektronenspektren der Acetate 8, 8a, 20 und 11 in Cyclohexan



Es gelang bisher nicht, aus dem durch Reaktion von **13** mit **14** erhaltenen **16** analog das 6.7-Dimethylderivat von **19** darzustellen. Auch mißglückten viele Versuche, die *N*-Acetylverbindung von **14** mit Jod-hydrochinon-dimethyläther zum 2.4.2'.5'-Tetramethoxy-diphenylamin-*N*-acetat umzusetzen.

Tab. 1. Charakteristische IR-Banden der Phenoxazone in KBr (cm<sup>-1</sup>)

-phenoxazon-(3)	OH	COCH <sub>3</sub>	Phenoxazon- banden	weitere Banden
7-Hydroxy- 2.9-dimethyl- (7)	3250	—	1653s 1649 <b>1606</b> <b>1591 1567</b> br 1505s	<b>1488</b> br 1446 1376 (1353) <b>1308</b> 1287 <b>1257</b> (1214) (1203) 1165 (1145) 1114 (1032) 998 887 865 844 (828)(763)705 692br 656 600
7-Acetoxy- 2.9-dimethyl- (8)		<b>1770</b>	1654s 1649 <b>1624</b> (1606) <b>1587</b> 1510	(1468) (1426) 1371 (1356) <b>1304</b> 1256 <b>1188 1169</b> (1138) <b>1110</b> (1054) 1017 (974) 895 880 (863) 841 813 (760) (706) 694 (608) (582) (553)
7-Acetoxy- 1.8-dimethyl- (8a)		<b>1751</b>	1654s <b>1649 1618</b> 1603 <b>1579 1511</b>	(1454) (1430) 1400 1371 (1335) 1314 1272 <b>1214</b> <b>1192</b> 1169s <b>1110</b> (1060) (1039) 1013 (988) 911 895 886 (877) (863) 843 (812) (765) (706) (694) (600)
8-Hydroxy- (19)	3150— 2500	—	1654s <b>1642 1613</b> <b>1580 1560 1553</b> 1509	<b>1491</b> br (1417) 1376s <b>1366</b> (1329) <b>1306</b> 1277 <b>1263</b> 1242 1201 1178 1160 1126 1117 (970) (928) 883 <b>865</b> 824 785 717 (660) (607) (577)
8-Acetoxy- (20)	—	<b>1770</b>	1654s <b>1648 1625</b> 1613 1588 <b>1573</b> <b>1516</b>	1479 1433 (1402) 1369s <b>1364</b> 1313 1273 <b>1256 1195</b> 1176 <b>1148</b> 1124 1111 (1035) 1010 975 (922) <b>902</b> (882) <b>865</b> (840) 830 (816) (779) (725) (712) (680) (640) (594) 592
8-Hydroxy- 1.7-dimethyl- (10)	3100— 2550	—	1654s <b>1642</b> 1614 <b>1583 1562</b> br 1505s	<b>1477 1422</b> 1376 1370 1346 1340 <b>1280 1223 1200</b> (1174) 1120 (1060) (1026) (1004) (984) <b>942 877 869</b> 830 811 762 741 644 597 567
8-Acetoxy- 1.7-dimethyl- (11)	—	<b>1749</b>	1654s <b>1650 1622</b> (1602) <b>1581 1511</b>	(1478) 1454br 1400 <b>1369</b> (1336) 1314 <b>1269 1213</b> <b>1203 1191</b> 1155 <b>1111</b> 1062 (1041) 1010 (986) (932) 914 902 878 846 (766) (725) (692)

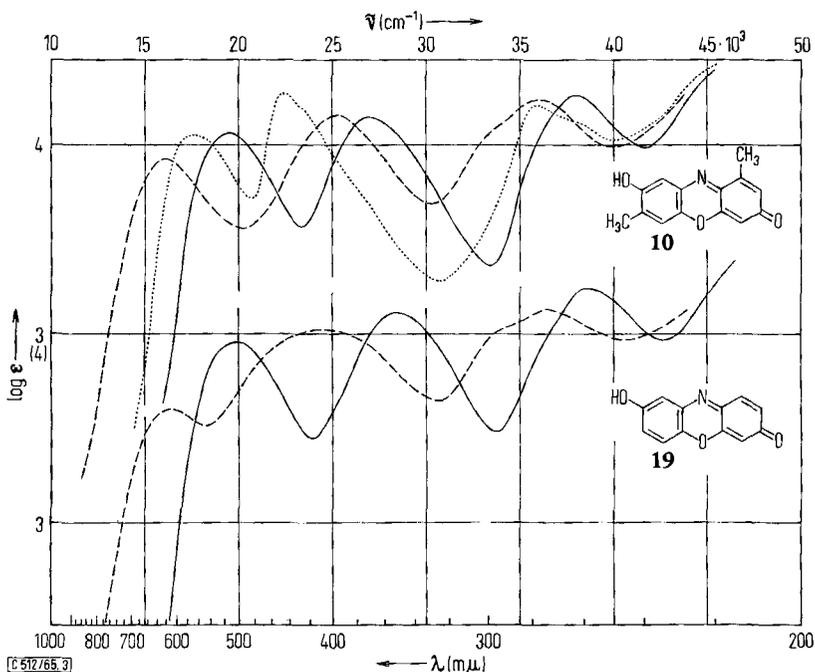
s = Schulter, br = breit, starke Banden halbfett, (schwache Banden).

Die Schwingungsspektren aller hier neu dargestellten 7- und 8-Hydroxy-phenoxazone-(3) und deren Acetate zeigen die für Phenoxazone charakteristischen Banden<sup>7)</sup> (Abbild. 1, Tab. 1); das gleiche gilt für die Elektronenspektren aller Acetate (Abbild. 2, Tab. 2). Es ist auffallend und typisch, daß die 8-Hydroxy-phenoxazone im Gegen-

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

-phenoxazon-(3)	Methanol			0.2 n methanol. HCl			0.2 n methanol. KOH			
7-Hydroxy- 2.9-dimethyl- (7)	255 (14.7)	281 s (6.0)	473 *) (25.0)	223 (32.4)	261 (22.2)	510 (47.5)	240 (26.2)	296 (8.6)	580 (74.0)	
8-Hydroxy- (19)	259 (17.2)	352 (12.7)	504 (9.05)	Zers.			274 (13.3)	410 (10.5)	610 (4.2)	
8-Hydroxy- 1.7-dimethyl- (10)	263 (18.0)	370 (14.1)	512 (11.4)	278 (16.3)	445 (18.6)	563 (11.2)	277 (17.4)	395 (14.4)	623 (8.3)	
$\psi$ - $\alpha$ -Hydroxy- orcein (5) <sup>4)</sup>	263 (19.7)	378 (14.0)	520 (12.1)	283 (24.3)	447 (17.9)	592 (12.9)	281 (19.4)	297 (19.9)	422 (15.4)	665 (11.4)
Cyclohexan										
7-Acetoxy 2.9-dimethyl- (8)	248 (17.4)	255 s (13.3)	264 s (7.3)			345 s	362 (15.4)	378 (15.2)	429 (12.5)	
7-Acetoxy- 1.8-dimethyl- (8a)	248 (17.4)	255 s (16.7)	264 s (10.0)	274 s (4.3)		345 (13.5)	360 s (11.6)		440 (10.5)	
8-Acetoxy- (20)	247 (19.8)	254 s (18.1)	265 s (11.2)		327 (13.8)	339 s (12.8)	358 s (7.2)		444 (9.7)	
8-Acetoxy- 1.7-dimethyl- (11)	248 (15.6)	254 s (15.0)	263 s (9.7)	274 s (4.2)		345 (12.2)	360 s (9.8)		442 (8.8)	
$\psi$ - $\alpha$ -Hydroxy- orceinacetat	246 (22.0)	255 s (20.5)				343 s (14.6)	355 (16.1)	372 (12.5)	449 (9.8)	

s = Schulter. \*) mit einer Spur Essigsäure versetzt.



Abbild. 3. Elektronenspektren von 8-Hydroxy-1.7-dimethyl-phenoxazon-(3) (10) und 8-Hydroxy-phenoxazon-(3) (19) in Methanol —; in 0.2 n methanol. KOH - - -; in 0.2 n methanol. HCl .....

satz zu den 7-Hydroxyverbindungen (z. B. 7 und 9) in Lösung sowie auf der Dünnschichtplatte nicht fluoreszieren und in neutraler, saurer und besonders in alkalischer Lösung längerwellig absorbieren als diese (Abbild. 3, Tab. 2).

Da die Spektren beider 8-Hydroxy-phenoxazone-(3) 10 und 19 mit denen des  $\psi$ - $\alpha$ -Hydroxy-orceins 5 übereinstimmen, ist die früher angenommene 8-Stellung der Hydroxygruppe am Chromophor von 5 bestätigt (vgl. Abbild. 2 und 3 mit Abbild. 3 in l. c.<sup>4)</sup>).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik danken wir für die Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche

Schmp., soweit nicht anders vermerkt: Kofler-Heiztischmikroskop, korrigiert; IR-Spektren: Perkin-Elmer 421; UV-Spektren: Zeiss PMQ II.

*Kondensation von 5-Hydroxy-toluchinon-(1.4) (6) mit 2-Amino-orcin (2):* Zu einer 50° warmen Lösung von 770 mg wasserfreiem Natriumacetat in 50 ccm Eisessig gab man 1.980 g 2-Amino-orcin-hydrochlorid-dihydrat<sup>10)</sup> und eine Lösung von 1.295 g 6 in 60 ccm Eisessig und rührte 3 Stdn. bei 50–60°. Der i. Vak. erhaltene Abdampfrückstand wurde in 250 ccm Methanol/Chloroform (1:1) aufgenommen und die Lösung filtriert.

*Plattenchromatographische Trennung<sup>11)</sup>:* Je 140 ccm einer Suspension von 500 g Kieselgel PF<sub>254</sub> (Merck) in 1250 ccm Wasser wurden auf 48 × 20-cm-Glasplatten gegossen und die luft-trockenen Platten 3 Stdn. bei 140° aktiviert; Schichtdicke 1.4 mm. Je 2 ccm der oben erhaltenen Lösung trug man auf 25 Platten auf und entwickelte die Chromatogramme einmal mit Chloroform/Methanol (10:1), wobei das Reaktionsgemisch in 12 Zonen getrennt wurde:

Zone	R <sub>F</sub> -Wert	Menge	Farbe	Farbe in alkal. Lösung	Substanz
a	0.95	wenig	gelb	—	verworfen
b	0.90	wenig	orange	—	verworfen
c	0.85	Spur	grau	—	verworfen
d	0.79	wenig	rot	grün	vermutlich ein 8-Hydroxy-phenoxazon
e	0.70	viel	rot	grün	8-Hydroxy-1.7-dimethyl-phenoxazon-(3) (10)
f	0.60	Spur	grau	—	verworfen
g	0.53	viel	orangerot	rotviolett, fluoreszier.	7-Hydroxy-2.9-dimethyl-phenoxazon-(3) (7)
h	0.46	wenig	orange	rotviolett, fluoreszier.	7-Hydroxy-1.9-dimethyl-phenoxazon-(3) (9)
i	0.37	wenig	rot	rotviolett, fluoreszier.	vermutlich ein 7-Hydroxy-phenoxazon
j	0.26	viel	violett	blauviolett	vermutlich ein 7-Hydroxy-phenoxazon
k	0.16	mittel	violett	blauviolett	
l	0.00	mittel	dunkel violett-braun	blauviolett	

<sup>10)</sup> F. Henrich, Mh. Chem. 18, 150 (1897).

<sup>11)</sup> In Anlehnung an H. Halpaap, Chemie-Ing.-Techn. 35, 488 (1963).

Die Hauptzonen e, g und j kratzte man quantitativ aus den Platten und suspendierte sie in Methanol, wobei man außer bei Zone e wenig Eisessig bis zum Farbumschlag nach Orange zutropfte. Darauf gab man reichlich Chloroform zu und versetzte mit Wasser, bis sich die Phasen trennten. Die tieffarbige Chloroformlösung wurde im Scheidetrichter von der fast farblosen Kieselgel-Wasser-Suspension abgetrennt, die nochmals mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Die vereinigten Auszüge wusch man 2mal mit Wasser und dampfte sie auf kleine Volumina ab.

*8-Hydroxy-1.7-dimethyl-phenoxazon-(3)* (**10**): Aus der Lösung von Zone e fielen beim Einengen 35.8 mg (7.9%) dunkelrote Kristalle, die man aus viel Methanol umkristallisieren kann; sie verkohlen ab 300°, ohne bis 350° zu schmelzen, und wurden zur Analyse bei 200° i. Hochvak. sublimiert.

$C_{14}H_{11}NO_3$  (241.2) Ber. C 69.70 H 4.59 N 5.80 Gef. C 69.59 H 4.60 N 5.85

*8-Acetoxy-1.7-dimethyl-phenoxazon-(3)* (**11**): 21.8 mg rohes **10** gaben in 3 ccm Pyridin/Acetanhydrid (1:1) nach 3 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemperatur und Plattenchromatographie des Abdampfrückstandes mit Benzol/Essigester (10:1) eine intensive, orangegelbe Zone, die nach dem Ausschaben mit Essigester eluiert wurde. Nach Sublimation des Abdampfrückstandes bei 160° i. Hochvak. erhielt man 6.1 mg (24%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 237–240° (Zers.).

$C_{16}H_{13}NO_4$  (283.3) Ber. C 67.84 H 4.63 Gef. C 67.87 H 4.65

*7-Hydroxy-2.9-dimethyl-phenoxazon-(3)* (**7**): Beim Einengen der Lösung von Zone g resultierten 111.6 mg (24.7%) rote Kristalle, die ab 310° verkohlen, ohne bis 350° zu schmelzen, und zur Analyse bei 180° i. Hochvak. sublimiert wurden.

$C_{14}H_{11}NO_3$  (241.2) Ber. C 69.70 H 4.59 N 5.80 Gef. C 69.79 H 4.72 N 5.32

Nach einer Reaktionszeit von 6 Stdn. bei 70° wurde **7** zu über 50% erhalten<sup>5</sup>).

*7-Acetoxy-2.9-dimethyl-phenoxazon-(3)* (**8**): 39.2 mg **7** acetylierte man wie **10** und erhielt bei der Chromatographie des Produktes an einer 48×20-cm-Kieselgelplatte mit 4% Essigester enthaltendem Benzol zwei Zonen mit den  $R_F$ -Werten 0.34 (gelb, intensiv) und 0.17 (orange, schwächer). Die herausgekratzenen Zonen eluierte man mit Essigester und sublimierte die Abdampfrückstände bei 140° i. Hochvak. Aus der schneller wandernden Zone erhielt man 17.0 mg (37%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 215–217° (Zers. und Bildung roter Dämpfe).

$C_{16}H_{13}NO_4$  (283.3) Ber. C 67.84 H 4.63 N 4.95 Gef. C 68.19 H 4.70 N 5.18

*7-Acetoxy-1.8-dimethyl-phenoxazon-(3)* (**8a**): Die langsamere Zone ergab 6.5 mg (14%) orangefarbene Kristalle, die bei 193–201° unter Zers. und Bildung violetter Dämpfe schmelzen. Zum Unterschied im IR- und UV-Spektrum s. Tab. 1 und 2 sowie Abbild. 1 und 2.

*7-Hydroxy-1.9-dimethyl-phenoxazon-(3)* (**9**) wurde in Zone h qualitativ nachgewiesen und durch Vergleich der  $R_F$ -Werte und in einem Mischchromatogramm identifiziert. **9** entsteht als Hauptprodukt, wenn man durch eine Lösung von 500 mg *2-Hydrochlorid-dihydrat* und 200 mg wasserfreiem Natriumacetat in 50 ccm Eisessig 6 Stdn. bei 50–60° Luft leitet; dabei werden in geringer Menge noch **7** weitere Substanzen gebildet, von denen eine mit Zone i ( $R_F$  0.37) identifiziert werden konnte.

Zone j ergab analog 55.8 mg braunrote Kristalle, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne bis 350° zu schmelzen. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert und bei 200° i. Hochvak. getrocknet.

Gef. C 68.93 H 4.28 N 5.47

IR (KBr): 3400 br, 1652 sh, 1646, 1609 br, 1574 br, 1510, 1504, 1462 br, 1377, 1313, 1301, 1289, 1252, (1206), 1188, 1140, 1122, 1098, (1074), 999, 883, 847/cm.

UV,  $\lambda_{\max}$  in  $\mu$  (spez. Extinktion, bez. auf 1.0 g/l): in Methanol 258 (45), 487 (65); 0.2 n methanol. HCl 225 (83), 260 (55), 525 (91); 0.2 n methanol. KOH 241 (87), 299 (29), 543 (120), 600 (155).

*Acetylverbindung*: Orangefarbene Kristalle (Chloroform/Cyclohexan), Schmp. 163—165°.

IR (KBr): 1769, 1652 sh, 1644, 1617, 1595, 1579, 1510, 1467, 1422 br, 1368, (1347), 1321, 1299, (1264), 1221 sh, 1184 br, 1153, 1126, 1109, 1088, 1051, 1016, 989, 898 br, 853 br, 796, 751, 695/cm.

2-[2.4-Dimethoxy-anilino]-benzochinon-(1.4) (15): Eine eiskalte Lösung von 3.89 g *Benzo-chinon* (12) in 100 ccm Methanol und 300 ccm Wasser versetzte man mit einer gekühlten Lösung von 2.77 g 4-Amino-resorcin-dimethyläther (14) in 20 ccm 5-proz. Essigsäure. Alsbald fielen dunkle Nadeln aus. Nach 3 Tagen bei 0° erhielt man 4.50 g (95 %) blauschwarze Kristalle, die, aus Ligroin umkristallisiert, bei 119—120° (Zers.) schmolzen. Zur Analyse wurde nochmals aus Cyclohexan umkristallisiert und bei 70° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{14}H_{13}NO_4$  (259.3) Ber. C 64.86 H 5.05 N 5.40 Gef. C 64.86 H 5.11 N 5.67

IR (KBr): NH 3320, C=O 1673, 1631/cm.

UV,  $\lambda_{\max}$  in  $\mu$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) in Cyclohexan: 260 (15.8), 330 (1.5), 523 (3.8).

5-[2.4-Dimethoxy-anilino]-2.3-dimethyl-benzochinon-(1.4) (16): Aus 2.72 g 2.3-Dimethyl-benzochinon (13) in 250 ccm 50-proz. Methanol und 1.53 g 14 erhielt man analog 2.04 g (71 %) verfilzte dunkelblaue Nadeln vom Schmp. 139—140°, die zur Analyse aus Petroläther (60—70°) umkristallisiert und bei 70° i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{16}H_{17}NO_4$  (287.3) Ber. C 66.88 H 5.96 N 4.88 Gef. C 67.13 H 6.19 N 5.05

IR (KBr): NH 3320, C=O 1660, 1644/cm.

8-Acetoxy-phenoxazon-(3) (20): Eine Lösung von 4.40 g rohem 15 in 50 ccm *Eisessig* schüttelte man mit 20 g *Zinkstaub* bis zur Entfärbung, filtrierte und dampfte die Lösung i. Vak. zur Trockne ab. Den Rückstand (17) erhitzte man rasch mit 25 g *Pyridinhydrochlorid* auf 230° und steigerte die Temperatur in einer Stde. auf 245°. Die Lösung der erkalteten Schmelze in 300 ccm Wasser versetzte man mit einer Lösung von 1.50 g *Benzo-chinon* (12) in 30 ccm Äthanol, filtrierte rasch von dunklen polymeren Produkten ab und extrahierte das Filtrat erschöpfend mit Essigester. Den Eindampfrückstand des roten Extraktes (19) acetylierte man in 25 ccm *Pyridin/Acetanhydrid* (1:1) und dampfte die Lösung nach 3 Stdn. i. Vak. zur Trockne ab. Den Rückstand chromatographierte man an Kieselgel (35 × 4.5 cm) mit Benzol/Essigester (10:1), wobei zuerst eine schmutzig rote, eine schwach gelbe und eine kräftig rote Zone (110 mg roter Lack) eluiert und verworfen wurden. Die nun folgende orangefarbene Zone lieferte aus Chloroform/Cyclohexan 149 mg (4.1 %) orange-gelbe Kristalle, die nach Sublimation bei 160° i. Hochvak. bei 228—230° unter Dunkelfärbung schmolzen.

$C_{14}H_9NO_4$  (255.2) Ber. C 65.88 H 3.55 N 5.49 Gef. C 65.90 H 3.58 N 5.60

8-Hydroxy-phenoxazon-(3) (19): Zu einer Lösung von 48.5 mg 20 in 20 ccm Methanol gab man bei 0° 5 ccm 2 n methanol. KOH und 15 g Eis. Die rote Farbe schlug sofort nach Blaugrün um. Nach 4 Min. Stehenlassen bei 0° säuerte man mit 2 ccm Eisessig an, worauf nach wenigen Min. 26.0 mg (64 %) dunkle Kristalle ausfielen, die bei 320° z. T. sublimieren und verkohlen, aber bei 350° nicht schmelzen. Zur Analyse sublimierte man bei 200° i. Hochvak.

$C_{12}H_7NO_3$  (213.2) Ber. C 67.60 H 3.31 N 6.57 Gef. C 67.86 H 3.50 N 6.59

[512/65]