

## Kondensation von p-Nitrosodimethylanilin mit Resorcinderivaten

Von

**M. Kotouček, M. Martinek und E. Ružička**

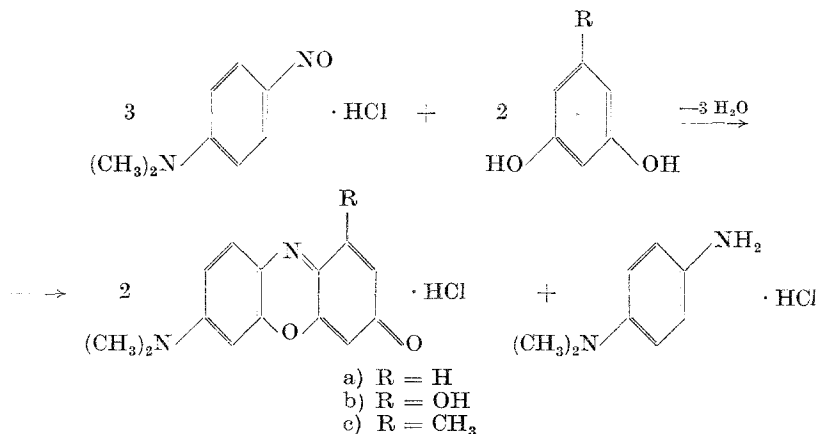
Aus dem Institut für organische, analytische und physikalische Chemie der  
Palacký-Universität Olmütz (Olomouc, ČSSR)

(Eingegangen am 12. Juni 1965)

p-Nitrosodimethylanilin wurde mit Resorcinderivaten zu  
7-Dimethylaminophenoxazonen-(3) kondensiert.

Die erste Synthese von 7-Dimethylaminophenoxazon-(3) (I) wurde von *Möhlau*<sup>1</sup> durchgeführt, welcher 7-Dimethylamino-2-amino-phenoxazon-(3) mittels Isoamylnitrit diazotierte und das entstandene Produkt zersetzte. Bessere Ergebnisse erzielte er durch Einwirkung von Nitrosoresorcin auf Dimethyl-m-aminophenol in konz. Schwefelsäure<sup>1</sup>.

Das Produkt kann man auch durch Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf Resorcin in Essigsäure erhalten; dies ist zwar der einfachste Weg, die Ausbeuten sind aber sehr klein.



<sup>1</sup> *R. Möhlau*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 1064 (1892).

Wir haben die Kondensation von p-Nitrosodimethylanilin mit Phloroglucin auf dem gleichen Weg durchgeführt, die Ausbeute war aber gleichfalls nicht befriedigend. Daher wurden Umsetzungen von Resorcinderivaten mit p-Nitrosodimethylanilin in Äthanol durchgeführt und die entsprechenden Derivate des 7-Dimethylaminophenoxazons-(3) isoliert; die Kondensation wurde mit Resorcin, Phloroglucin und Orcin durchgeführt.

Die Ausbeuten mit Phloroglucin und Orcin bewegen sich um 25—30% Reinprodukt. Bei der Synthese mit Resorcin wurden chromatographisch 7 Stoffe nachgewiesen, von denen drei (darunter auch der gewünschte Stoff) so ähnliche  $R_F$ -Werte besaßen, daß dieser Vorgang praktisch ohne Bedeutung ist.

### Experimenteller Teil

#### 7-Dimethylamino-1-hydroxy-phenoxazon-(3) (II)

11,2 g p-Nitrosodimethylanilin · HCl und 5 g Phloroglucin wurden in 200 ml Äthanol am Wasserbad unter Rückfluß 2 Stdn. erwärmt. Der Inhalt färbte sich blauviolett; der beim Abkühlen entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und die Mutterlauge zur Kristallisation eingeeengt. Beide Produkte wurden zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 31% d. Th.

Der Stoff ist wenig in Benzol, gut in Äthanol, Aceton und  $\text{CHCl}_3$  löslich (rötlichviolett). In konz. Schwefelsäure färbt er sich azurblau, in verd. Säuren rotviolett, in  $\text{NH}_3$  purpurrot, in Lauge karminrot. Der Stoff schmilzt nicht bis 350° C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Ber. N 9,28,  $\text{H}_2\text{O}$  2,99. Gef. N 9,01,  $\text{H}_2\text{O}$  2,71

#### 7-Dimethylamino-1-methyl-phenoxazon-(3) (III)

Darstellung und Reinigung wie vorher. Ausb.: 25%.

Der Stoff ist in Äthanol, Aceton und  $\text{CHCl}_3$  gut löslich mit violetter Färbung, in Benzol weniger (orangerot). Die Lösung in Äthanol, Aceton und  $\text{CHCl}_3$  weist eine hellrote, die Benzollösung eine gelborange Fluoreszenz auf. In konz. Schwefelsäure färbt sich die Verbindung azurblau, in verd. Säuren violetterötlich, in  $\text{NH}_3$  rotviolett, in Alkalihydroxid violett. Der Stoff schmilzt nicht bis 350° C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Ber. N 9,34,  $\text{H}_2\text{O}$  3,00. Gef. N 8,94,  $\text{H}_2\text{O}$  2,88.

#### Chromatographie

|    | $R_F^a$ | $R_F^b$ | $R_F^c$ | $R_F^d$ |
|----|---------|---------|---------|---------|
| I  | 0,44    | 0,70    | 0,43    |         |
| II | 0,75    | 0,83    | 0,87    | 0,47    |

Auf Papier Whatman Nr. 1: <sup>a</sup>im System Butanol—Essigsäure—Wasser (5:1:4), <sup>b</sup>im System Butanol—Pyridin—Wasser (5:3:3). Auf einer Silikagel-dünnschicht: <sup>c</sup>Äthanol—Aceton (1:1), <sup>d</sup>Benzol—Aceton (3:1).