

Darstellung einiger Derivate des Gallocyaninmethylesters

Von

M. Martinek, M. Kotouček und E. Ružička

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

(Eingegangen am 23. Februar 1967)

Gallocyaninmethylester wurde mit aromatischen Aminen unter Bildung von 2-Aminoderivaten kondensiert. Unter Verwendung von o-Phenylendiamin bildete sich das Triphenazin-oxazin. Bei allen Produkten wurden im Sichtbaren sowie im UV Spektren aufgenommen.

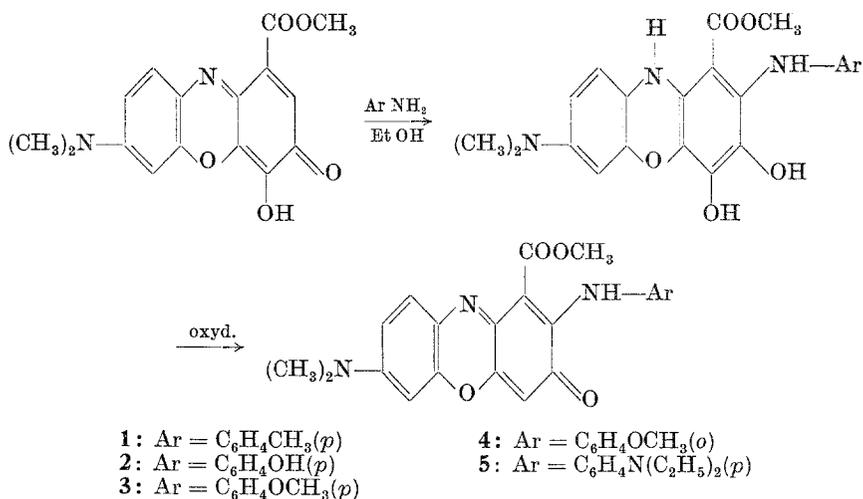
Zwecks Auffindung von neuen Redoxindikatoren wurden auf bekannte Weise einige neue Farbstoffe der Gallocyaninreihe synthetisiert¹. Dabei wurde vom Gallocyaninmethylester ausgegangen (in der älteren Literatur wird dieser Stoff „Prune“ genannt und diese Bezeichnung wird auch in der vorliegenden Arbeit benutzt), welcher mit aromatischen Aminen nach der Reaktion von *Nietzki* und *Bossi*² kondensiert wurde. Die Struktur der dabei entstehenden Produkte wurde von *Grandmougin* und *Bodmer*³ aufgeklärt. Die Kondensation verläuft durch 1,4-Addition des Amins an das p-chinoide System des Gallocyaninmethylesters. Die entstandene Leukoverbindung wurde zum Gallocyaninfarbstoff oxydiert.

Grandmougin und *Bodmer*³ haben zwar einen glatten Reaktionsverlauf sowie höhere Ausbeuten beim Durchleiten eines Luftstromes durch das Reaktionsgemisch festgestellt. In manchen unserer Fälle erwies sich die Essigsäure weder als Reaktionsmedium noch auch zum Umkristallisieren als geeignet, wie es die erwähnten Autoren anführen. Die Produkte waren schmierig und es gelang nicht, sie aus Essigsäure umzukristallisieren. Deshalb wurde Äthanol verwendet. So wurden die Stoffe rein und gut kristallisiert erhalten; die Ausbeuten betragen meistens über 50% der Theorie.

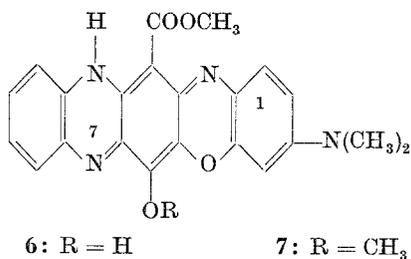
¹ *E. Grandmougin* und *E. Bodmer*, J. prakt. Chem. [N. F.] **77**, 498 (1908).

² *R. Nietzki* und *A. Bossi*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2997 (1892).

³ *E. Grandmougin* und *E. Bodmer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 604 (1908).



Bei der Kondensation mit *o*-Phenylendiamin wurde ein Derivat (**6**) des 12*H*-Chinoxalino[2,3-*b*]phenoxazins gewonnen; analog wurde der Methyläther **7** erhalten.



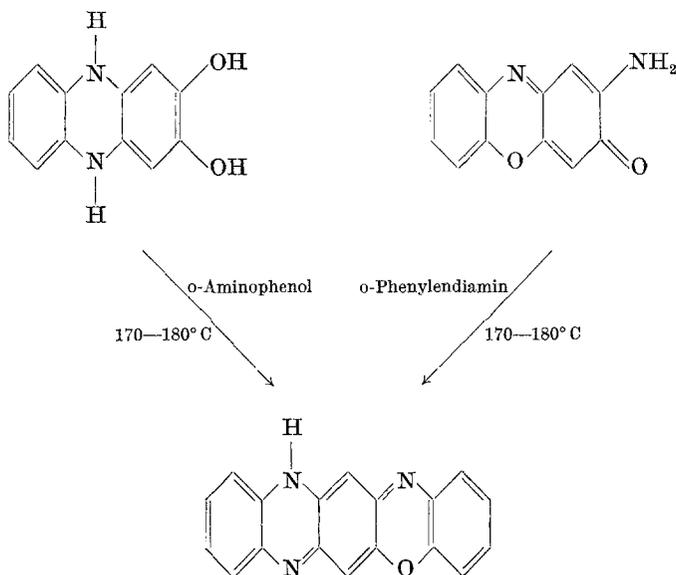
In der Literatur sind nur wenige Derivate dieses Ringsystems beschrieben, das früher als „Triphenazinoxazin“ bezeichnet wurde. Das erste wurde von *Fischer* und *Hepp*⁴ entweder aus 2,3-Dihydroxyphenazin und *o*-Aminophenol oder aus 2-Aminophenoxazon-(**3**) und *o*-Phenylendiaminhydrochlorid dargestellt.

Man kann das „Triphenazinoxazin“-skelett bei niedrigen Temperaturen durch Erwärmen des 2-Hydroxyphenoxazons-(**3**) mit *o*-Phenylendiamin in Essigsäure gewinnen, was schon *Diepolder*⁵ gezeigt hat. Wir haben festgestellt, daß — wie erwartet — unter milden Bedingungen *o*-Aminophenol mit Prune nicht reagiert.

Bei allen neu gewonnenen Stoffen wurde eine chromatographische Kontrolle der Reinheit durchgeführt und die Spektren im Sichtbaren und im UV-Bereich aufgenommen.

⁴ *O. Fischer* und *E. Hepp*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 299 (1895).

⁵ *E. Diepolder*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2816 (1902).



Experimenteller Teil

Gallocyaninmethylester wurde nach *Nietzki* und *Otto*⁶ bereitet. Sein Methyläther wurde nach *Kehrmann* und *Beyer*⁷ gewonnen. Die Reinheit der Stoffe wurde chromatographisch an Silikagel mit Benzol—Aceton (3 : 1), ferner mit Aceton—25proz. NH_3 (9 : 1) durchgeführt. Die Absorptionsmaxima beziehen sich auf absol. Alkohol als Lösungsmittel und die Messungen erfolgten in einem Beckman-DU-Gerät. Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

1-Carbomethoxy-2-(p-tolylamino)-4-hydroxy-7-dimethylaminophenoxazon-(3) (1)

1,2 g Prune-Hydrochlorid und 2 g p-Toluidin wurde in 250 ml Äthanol 24 Stunden unter Durchsprudeln von Luft zum Rückfluß erhitzt. Dann wurde die Lösung zur Hälfte abgedampft und 12 Stdn. im Kühlschrank stehengelassen. Zur Freisetzung der Base wurde am Filter mit verd. NH_3 , dann mit Wasser, verd. Essigsäure, Wasser, Äthanol und schließlich mit Äther durchgewaschen. Die Base (grüne, metallglänzende Kriställchen) wurde aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 58% d. Th., Schmp. (Zers.) 265°.

Sie ist in Wasser unlöslich, in Carbonaten und NH_3 nur wenig (hellviolett) löslich. Die Lösung in Äthanol ist violett, in Laugen blauviolett, in Benzol rotviolett, in konz. H_2SO_4 dunkelblauviolett, nach Verdünnung rotviolett, in konz. HCl violettrot; nach Verdünnung keine Veränderung der Farbe.

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. C 65,86, H 5,05, N 10,02.
Gef. C 65,42, H 5,12, N 9,80.

Maxima: 270, 380, 565 nm, $\epsilon = 30\ 200, 2400, 42\ 400$.

⁶ *R. Nietzki* und *R. Otto*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1742 (1888).

⁷ *F. Kehrmann* und *A. Beyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3341 (1912).

1-Carbomethoxy-2-(p-hydroxyphenylamino)-4-hydroxy-7-dimethylamino-phenoazon-(3) (2)

Kondensation und Reinigung wie bei **1**, doch wurde als Aminoverbindung p-Aminophenol verwendet. Ausb. 58% d. Th.

Eigenschaften: Grüne, metallglänzende Kriställchen ($C_{22}H_{19}O_6N_3$)*, Schmp. über 350° C. Wenig löslich in Wasser und Benzol (hellblau, hellviolett). In Äthanol und Laugen blaviolett, in NH_3 violett, in Carbonaten blau. In konz. H_2SO_4 violett, nach Verdünnung rot. In konz. HCl rotviolett, nach Verdünnen unverändert.

Maxima: 223, 272, 370, 554 nm, $\epsilon = 15\ 600, 28\ 800, 2400, 40\ 000$.

1-Carbomethoxy-2-(p-methoxyphenylamino)-4-hydroxy-7-dimethylamino-phenoazon-(3) (3)

Kondensation und Reinigung wie bei **1**, als Aminoverbindung wurde p-Anisidin verwendet. Ausb. 54% d. Th.

Eigenschaften: Grüne, metallglänzende Kriställchen ($C_{23}H_{21}O_6N_3$)*, Schmp. 259—260° C. In Wasser und Carbonaten unlöslich, in Äthanol und Laugen violettblau, in Ammoniak violett, in Benzol rotviolett. In konz. H_2SO_4 violettblau, nach Verdünnen braunrot. In konz. HCl rotviolett, nach Verdünnen unverändert.

Maxima: 223, 272, 375, 560 nm, $\epsilon = 15\ 600, 28\ 300, 2400, 39\ 400$.

1-Carbomethoxy-2-(o-methoxyphenylamino)-4-hydroxy-7-dimethylamino-phenoazon-(3) (4)

Kondensation und Reinigung wie bei **1**, als Aminoverbindung wurde o-Anisidin verwendet. Ausb. 51% d. Th.

Eigenschaften: Dunkle, grünbraune Kriställchen ($C_{23}H_{21}O_6N_3$)*, Schmp. 256—257° C. In Wasser und in Carbonaten praktisch unlöslich (hellviolett). In Äthanol blau, in Benzol und NH_3 rotviolett. In konz. H_2SO_4 blau, nach Verdünnen rot. In konz. HCl rotviolett, nach Verdünnen unverändert.

Maxima: 270, 374, 558 nm, $\epsilon = 29\ 200, 3100, 42\ 000$.

1-Carbomethoxy-2-(p-diäthylaminophenylamino)-4-hydroxy-7-dimethylamino-phenoazon-(3) (5)

Kondensation und Reinigung wie bei **1**, als Aminoverbindung wurde N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin verwendet. Ausb. 31% d. Th.

Eigenschaften: Dunkelgrüne Kriställchen ($C_{26}H_{28}O_5N_4$)*, Schmp. 259 bis 260° C. In Wasser unlöslich, in Ammoniak und Laugen wenig löslich (hellviolettblau). Gut löslich in Benzol und Äthanol (violett, violettblau). In konz. H_2SO_4 und konz. HCl rot, nach Verdünnen unverändert.

Maxima: 278, 380, 563 nm, $\epsilon = 36\ 600, 3120, 41\ 200$.

3-Dimethylamino-6-hydroxy-13-carbomethoxy-12H-chinoxalino[2,3-b]-phenoazin (6)

Kondensation und Reinigung wie bei **1**, als Aminoverbindung wurde o-Phenylendiamin verwendet. Ausb. 61% d. Th.

* Die Analyse (CH, N) gab Werte, welche mit den ber. innerhalb enger Fehlergrenzen übereinstimmten.

Eigenschaften: Grünbraune Kriställchen. Schmp. über 350° C. In Wasser und Carbonaten unlöslich, nur wenig löslich in Laugen und NH₃ (hellrosa), in Äthanol violett, in Benzol rot. In konz. H₂SO₄ blau, nach Verdünnung geht die Farbe in rot über. In konz. HCl grünbraun, nach Verdünnung geht in orangerot über.

C₂₂H₁₈O₄N₄. Ber. C 65,66, H 4,51, N 13,92.
Gef. C 65,05, H 4,50, N 14,20.

Maxima: 275, 317, 520 nm, ε = 29 200, 17 800, 16 600.

3-Dimethylamino-6-methoxy-13-carbomethoxy-12H-chinoxalino[2,3-b]-phenoxazin (7)

Kondensation und Reinigung wie bei **1**, doch wurde Methyläther-Prune mit o-Phenylendiamin umgesetzt; Ausb. 58% d. Th.

Eigenschaften: Braungüne, metallglänzende Kriställchen, Schmp. 230 bis 232° C. In Wasser, Ammoniak, Laugen und Carbonaten unlöslich. In Äthanol löslich (violettrot), in Benzol rot. In konz. H₂SO₄ azurblau, nach Verdünnung violett bis rot. In konz. HCl blau, nach Verdünnung rosa.

C₂₃H₂₀O₄N₄. Ber. C 66,33, H 4,84, N 13,46.
Gef. C 65,94, H 5,01, N 12,94.

Maxima: 271, 321, 524 nm, ε = 48 000, 15 900, 19 800.