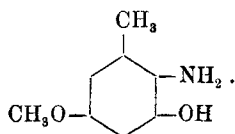


# Über ein Oxydationsprodukt des Amidoorcinmonomethyläthers, $C_6H_2(OH)(NH_2)(CH_3)(OCH_3)$ ;

von

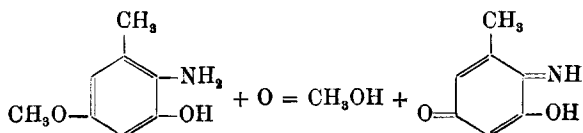
Ferd. Henrich und F. Schierenberg.

Das Nitrosoorcin besitzt so stark saure Eigenschaften, daß es sich wie eine Säure mit methylalkoholischer Salzsäure esterifizieren und in einen Monomethyläther verwandeln läßt. Durch Reduktion dieses Esterifizierungsproduktes erhält man einen Methyläther des  $\beta$ -Amidoorcins, dem nach den Untersuchungen des einen von uns und G. Nachtigall<sup>1)</sup> folgende Konstitutionsformel zukommen muß:



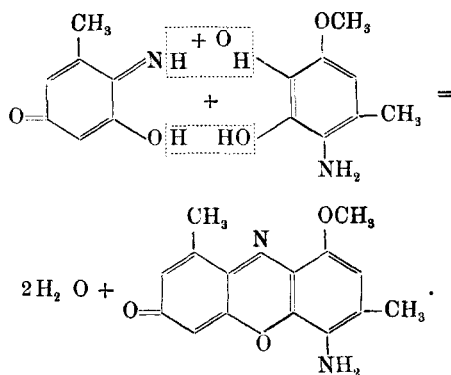
Bereits vor sieben Jahren hat der eine von uns durch Oxydation dieses Amidoorcinmonomethyläthers in alkalischer Lösung einen intensiv rot gefärbten Körper erhalten, den er als ein Phenoxazinderivat ansprach.<sup>2)</sup> Diese Anschauung erscheint uns auch heute noch als die beste und steht mit den zu beschreibenden Derivaten in bester Übereinstimmung. Die Untersuchung ist noch nicht völlig abgeschlossen, sie muß indessen durch den Weggang des einen von uns eine Unterbrechung erleiden.

Auf Grund der neuen Formel für den Amidoorcinmonomethyläther interpretieren wir den Oxydationsverlauf wie folgt:



<sup>1)</sup> Ber. 36, 891.

<sup>2)</sup> Das. 30, 1107 (1897).



Für die Auffassung des Oxydationsproduktes als Phenoxazinderivat spricht außer der chemischen Zusammensetzung seine Empfindlichkeit gegen Alkali. Erwärmt man es mit alkoholischem Alkali, so wird es unter Dunkelbraunfärbung zersetzt. Wie nach obiger Formel zu erwarten war, zeigt der Körper basische Eigenschaften. In warmer konzentrierter Salzsäure löst er sich auf. Nach einiger Zeit scheiden sich aus dieser Lösung hellrote glänzende Kriställchen ab. Beim Absaugen erleiden diese bald eine Veränderung, indem die rote Farbe zusehends verschwindet und einer intensiv dunkelgrünen Platz macht, die nun beständig ist. Die Analyse dieses grünen Körpers stimmt auf ein Monochlorhydrat des Phenoxazinkörpers und damit liegt die Vermutung nahe, daß die unbeständigen hellroten Kriställchen ein Dichlorhydrat darstellten, das nur bei einem Überschuß von konzentrierter Salzsäure zu existieren vermag.

Bei den neueren Ansichten über die basische Natur des Sauerstoffs erhebt sich nun die Frage nach der Konstitution jener Chlorhydrate. Ein Molekül Salzsäure wird man unbedingt der Amidogruppe zuerteilen müssen. Das zweite kann dann entweder vom Stickstoff oder vom Sauerstoff des Oxazinsringes gefesselt werden. Im letzteren Fall müßte ein Oxoniumchlorid vorliegen und nach den bisherigen Erfahrungen sind diese Verbindungen relativ beständig. Für das Oxoniumchlorid käme deshalb nur das luftbeständige grüne Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf den Phenoxazinkörper in Frage. Im hellroten Dichlorhydrat wäre dann noch ein zweites

Molekül Salzsäure an die Amidogruppe gebunden, allein dieses zweite Molekül wäre so lose gebunden, daß es schon beim Stehen an der Luft leicht Salzsäure verliert. Wird nun ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch die Acetylgruppe ersetzt, so kann man unter diesen Voraussetzungen annehmen, daß die Amidogruppe ihre basischen Eigenschaften völlig verliert und das Monoacetylderivat des Phenoxazinkörpers könnte nur noch ein Oxoniumsalz bilden, von dem man in Anbetracht der geringen Veränderung im Molekül voraussetzen kann, daß es von ähnlicher Farbe ist wie das beständige Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf den Phenoxazinkörper, also von grüner Farbe. Der Acetylphenoxazinkörper bildet aber kein grünes, sondern ein orangegelbes Chlorhydrat. Aus diesem Grunde glauben wir, daß in dem beständigen grünen salzsauren Salz des Phenoxazinkörpers die Salzsäure mit der Amidogruppe verbunden ist. Es sollen indessen noch weitere Anhaltspunkte für diese Annahme gesucht werden. — Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure geht der Phenoxazinkörper in das sehr unbeständige Dichlorhydrat einer Dihydroverbindung über. Wird das Reduktionsprodukt mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetyliert, so entsteht eine Triacetylverbindung vom Schmelzp.  $165^{\circ}$ — $167^{\circ}$ . Führt man aber die Reduktion und Acetylierung nicht nacheinander, sondern gleichzeitig aus, indem man mit Zinkstaub und einem Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid reduziert, so bildet sich ein Diacetyldihydroderivat vom Schmelzp.  $210^{\circ}$ — $211^{\circ}$ .

#### Oxydation des Methyläthers des Amidoorcins.

Ein Grammolekül des salzsauren Amidoorcinnomomethyläthers wurde in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, mit 2 Mol. Ätzkali versetzt und eine Woche lang Luft durch die Flüssigkeit geleitet. Es schieden sich rötliche Flocken aus, während eine dunkel gefärbte Mutterlauge zurückblieb. Letztere wurde nicht näher untersucht, der rote Körper aber wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Benzol so lange extrahiert, als noch etwas in Lösung ging. Der hellorange gefärbte Rückstand bestand hauptsächlich aus anorganischem Material und wurde bisher noch nicht untersucht. Aus der Benzollösung schied sich die Verbindung in roten, filzartig

verwachsenen Nadelchen aus, die wir im theoretischen Teil als Phenoxazinkörper bezeichnet haben. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmelzen sie bei  $256^{\circ}$ — $260^{\circ}$  (unkorr.). Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Essigäther, Eisessig und Chloroform, leichter in heißem Essigäther, Benzol und Eisessig, aus deren Lösungen sie beim Erkalten auskristallisiert. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit violetter Farbe auf. Beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Färbung in Rot um und es scheiden sich Flocken ab. Vermutlich wird zuerst ein Salz gebildet, das sich später wieder mit Wasser zersetzt. Auch konzentrierte Salzsäure löst mit intensiv dunkelorange-gelber Farbe und scheidet dabei ein Chlorhydrat ab, von dem später die Rede sein wird. Versetzt man die etwas verdünnte Lösung in konzentrierter Salzsäure mit einer Lösung von Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv blau. Bald aber verschwindet die blaue Farbe unter Gasentwicklung und es scheiden sich bräunlichrote Flocken ab, die zum Teil in Alkali löslich sind. Offenbar ist die Amidogruppe bei einem Teil des Phenoxazinkörpers infolge der Einwirkung von Nitrit in die Hydroxylgruppe verwandelt worden. Diese Reaktion muß noch näher studiert werden.

Kocht man den Phenoxazinkörper mit alkoholischem Alkali, so wird er schnell zersetzt. Die entstehenden Produkte sind noch nicht untersucht.

#### Einwirkung von Salzsäure auf den Phenoxazinkörper.

1 g fein gepulverter Phenoxazinkörper wurde mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen und schwach erwärmt. Die Verbindung löst sich mit dunkelorange-r Farbe auf und nach einiger Zeit scheiden sich hellrote glänzende Blättchen ab. Beim Absaugen änderten diese ihre Farbe und wurden intensiv dunkelgrün und metallisch glänzend. Offenbar hatte sich zuerst ein Dichlorhydrat gebildet (roter Körper), dem bereits durch die Feuchtigkeit der Luft Salzsäure entzogen wurde und das dadurch in ein Monochlorhydrat (grüner Körper) überging. Setzt man zur konzentriert salzsauren Lösung Äther, so fällt nur das grüne salzsaure Salz aus. Die grünschillernden Blättchen wurden im Vakuumexsikkator

über Kalk getrocknet. Eine Halogenbestimmung bestätigte die Ansicht, daß ein Monochlorhydrat vorliegt:

- I. 0,324 g Substanz lieferten 0,1535 g AgCl.  
 II. 0,1054 g Substanz lieferten 0,0505 g AgCl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{16}H_{14}O_3N_2 \cdot HCl$ :	I.	II.
Cl = 11,57	11,71	11,84 %.

Das Chlorhydrat ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Chloroform und Benzol, leichter löslich in Essigäther. Übergießt man das Chlorhydrat mit kaltem Wasser, so findet keine Veränderung statt. Erhitzt man aber die wäßrige Suspension, so findet plötzlich Spaltung in den roten Phenoxazinkörper und in Salzsäure statt. Denselben Vorgang beobachtet man beim Erhitzen mit Alkohol.

#### Bromwasserstoffsäures Salz des Phenoxazinkörpers.

Erwärmt man den roten Phenoxazinkörper mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so geht er in Lösung und nach einiger Zeit scheidet sich ein grünes Bromhydrat ab, das nach dem Absaugen über Kalk und Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Analyse zeigte, daß sich der Phenoxazinkörper mit einem Molekül Bromwasserstoff verbunden hatte.

0,1715 g Substanz lieferten 0,093 g Bromsilber.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3N_2 \cdot HBr$ :	Gefunden:
Br = 22,79	23,08 %.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind beim Bromhydrat ähnlich wie beim Chlorhydrat. Auch wird es durch Kochen mit Wasser oder Alkohol in den ursprünglichen Körper und in Bromwasserstoff zurückzerlegt.

Von besonderer Wichtigkeit war es, bei dem Phenoxazinkörper die Methoxylgruppe in die Hydroxylgruppe zu verwandeln, um zu sehen, in welcher Beziehung das Verseifungsprodukt zu den Farbstoffen des Lackmus und der Orseille steht. Bisher konnte das Ziel nur in sehr unvollkommener Weise erreicht werden. Der Phenoxazinkörper wird sowohl durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid als auch mit konzentrierter Salzsäure verseift. Neben dem Verseifungsprodukt entstehen aber Zersetzungsprodukte in so ausgiebiger Menge, daß wir bisher nur äußerst wenig Verseifungsprodukt erhalten

konnten. — Erhitzt man 1 g Phenoxazinkörper mit 0,8 g frisch bereitetem Aluminiumchlorid, so entwickelt sich bei  $210^{\circ}$ — $220^{\circ}$  Chlormethyl, das beim Anzünden mit der bekannten grün gesäumten Flamme brannte. Nach zwei Stunden war die Verseifung beendet, die schwarze kantharidenglänzende Masse wurde mit salzsäurehaltigem Wasser zerrieben, abgesaugt, gewaschen und dann mit Ammoniak ausgelaugt. Es ging ein Teil mit violetter Farbe in Lösung. Beim Ansäuern fielen dunkle Flocken nieder, die wegen ihrer geringen Mengen nicht näher untersucht werden konnten.

Etwas günstiger gestaltete sich ein Verseifungsversuch mit konzentrierter Salzsäure. 1 g Phenoxazinäther wurde mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure 2 Stunden lang im Rohr auf  $200^{\circ}$  erhitzt. Beim Öffnen des Rohres trat die Chlormethylflamme auf. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, gewaschen, mit Ammoniak ausgelaugt, die violette Lösung angesäuert und wie üblich weiter verarbeitet. Die trockene Masse konnte aus Nitrobenzol umkristallisiert werden und gab bei der Analyse ein auf das Verseifungsprodukt leidlich stimmendes Resultat:

0,1199 g Substanz lieferten 11,4 ccm N bei  $15^{\circ}$  und 726 mm Druck.

Berechnet für  $C_{14}H_{12}O_3N_2$ :

N = 10,94

Gefunden:

10,68 %.

Dies Verseifungsprodukt zeigt in Bezug auf seine Löslichkeit in Ammoniak einige Ähnlichkeit mit den Farbstoffen der Orseille. Die Farbe der ammoniakalischen Lösung ist ebenfalls violett, indessen besitzt sie nicht jenen Stich ins blaue, welches ein von Merck bezogenes Präparat von Orseille zeigte.<sup>3</sup>

#### Acetylierung des Phenoxazinkörpers.

1 g des reinen Oxydationsproduktes von methyliertem Amidoorcinäther wurde mit 10 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid erhitzt. Zunächst geht die Verbindung in Lösung und nach einige Minuten währenddem Kochen scheiden sich hellorange Nadelchen aus, die sich bald vermehren und schließlich die ganze Reaktionsmasse zum Erstarren bringen. Man erwärmt nun zweckmässig noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, läßt dann erkalten und saugt ab. Nach

mehrmaligem Umkristallisieren aus einer Mischung von 1 Teil Essigsäureanhydrid und 2 Teilen Eisessig war die Verbindung rein und wurde analysiert. Die Analyse stimmte auf ein Monoacetylderivat.

- I. 0,2131 g Substanz lieferten 0,5092 g  $\text{CO}_2$  und 0,1056 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- II. 0,1738 g Substanz lieferten 0,4148 g  $\text{CO}_2$  und 0,0862 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- III. 0,2321 g Substanz lieferten 18,5 ccm N bei  $19^\circ$  und 736 mm.
- IV. 0,2125 g Substanz lieferten 17,7 ccm N bei  $18^\circ$  und 732 mm.

Berechnet für	Gefunden:			
$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2\cdot\text{COCH}_3$ :	I.	II.	III.	IV.
C = 65,36	65,17	65,09	—	— %
H = 5,14	5,55	5,56	—	— „
N = 9,00	—	—	8,88	9,27 „

Das Acetylderivat kristallisiert auch aus viel Benzol in hellorangen, büschelförmig vereinigten Nadelchen, die keinen genauen Schmelzpunkt zeigen, sondern sich oberhalb  $265^\circ$  dunkel zu färben beginnen. Alkohol, Äther, Aceton und Petroläther nahmen weder in der Kälte noch in der Wärme viel auf. Benzol und Chloroform lösen in heißem Zustand etwas mehr auf. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird das Acetylderivat eingreifend verändert, denn es trat Geruch nach Ammoniak auf.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit dunkelrotvioletter Farbe auf. Beim Erwärmen wird die Flüssigkeit orangegelb und beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich Flocken ab. Erwärmt man das feingepulverte Acetylderivat mit konzentrierter Salzsäure, so löst es sich mit dunkel-oranger Farbe auf. Beim längeren Stehen oder auf Zusatz von Äther scheidet sich ein hellorange gefärbtes Chlorhydrat aus, dessen Analyse ergab, daß es unzweifelhaft Salzsäure im Molekül enthält.

#### Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure.

5 g Phenoxazinkörper wurden fein gepulvert und in 15 bis 20 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst. Dazu kam sofort eine Lösung von 30 g Zinnchlorür in 50 g konzentrierter Salzsäure. Die Reduktion geht unter Erwärmung vor sich und man muß Sorge tragen, daß die Reaktionsmasse tüchtig durchgerührt wird. Ist das ausgeschiedene Reaktionsprodukt gleichmäßig hell gefärbt, so wird noch kurze Zeit erwärmt,

nach einigem Stehen abgesaugt und mit konzentrierter Salzsäure gewaschen. Dies Reduktionsprodukt ließ sich vorteilhaft aus einer Lösung von je 2 g Zinnchlorür in 100 ccm einer wäßrigen Lösung von 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 15 ccm Alkohol umkristallisieren. Es schieden sich feine seidenglänzende weiße Nadelchen aus, die abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann getrocknet wurden. Eine Stickstoffbestimmung stimmte leidlich auf das Dichlorhydrat eines Dihydrophenoxazinkörpers.

0,199 g Substanz lieferten 14,4 ccm N bei 26° und 739 mm Druck.

Ber. für  $C_{16}H_{16}O_3N_2 \cdot 2HCl$ :

N = 8,11

Gefunden:

7,84%.

Das Defizit an Stickstoff erklärt sich daraus, daß das Analysenmaterial noch nicht ganz aschenfrei war. Es durch öfteres Umkristallisieren zu reinigen, scheiterte an der leichten Oxydierbarkeit der Substanz. Es war notwendig, das Reduktionsprodukt an demselben Tage darzustellen und zu analysieren, denn nach dem Stehen über Nacht im Vakuumexsikkator war es bereits völlig dunkel geworden.

Das Chlorhydrat des Reduktionsproduktes ist in Wasser schwer löslich. Auf Zusatz von Alkali zur wäßrigen Suspension entstehen schwach rötliche Flocken, die dunkeler werden und nach dem Absaugen und Trocknen bei 253° schmolzen. Es hatte sich also wohl der ursprüngliche Phenoxazinkörper zurückgebildet.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Chlorhydrat zuerst unter Entwicklung von Salzsäure unter Blaugrünfärbung. Beim Erwärmen wird die Färbung intensiv dunkelgrün.

Setzt man Natriumnitritlösung zur angesäuerten wäßrigen Suspension des Chlorhydrats, so entsteht eine intensiv blaue Färbung, die bald unter Abscheidung eines dunkelroten Körpers verblaßt.

#### Acetylierung des Reduktionsproduktes.

3 g salzsaures Salz wurden mit 2 g entwässertem Natriumacetat und 15 g Essigsäureanhydrid einige Zeit unter Rückfluß gekocht. Dann wurde die Masse in Wasser gegossen, wobei sich das Acetylderivat bald in fester Form abschied. Nach dem Trocknen wurde es aus Benzol umkristallisiert und



dann analysiert. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung stimmte auf ein Triacetylderivat.

0,1883 g Substanz lieferten 0,4372 g  $\text{CO}_2$  und 0,0977 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2(\text{COCH}_3)_3$ :	Gefunden:
C = 63,32	63,32 %
H = 5,53	5,78 „

Das Triacetylderivat kristallisiert aus Benzol in schwach rötlich gefärbten, büschelförmig verwachsenen Kriställchen, die bei  $166^\circ$ — $167^\circ$  schmelzen. In kaltem Benzol und Chloroform löst sich die Verbindung schwer, in den heißen Lösungsmitteln leichter auf, so daß man sie aus beiden Solventien umkristallisieren kann. Eisessig löst die Verbindung ziemlich leicht auf.

Beim Übergießen des Triacetylderivates mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht zuerst eine gelbliche, dann eine rötliche und nach einiger Zeit eine grünblaue Färbung, die beständig ist.

Konzentrierte Salzsäure löst mit dunkelgrüner Farbe; beim Verdünnen scheiden sich Flocken ab. Auf Zusatz von Natriumnitrit zu dieser Flüssigkeit entsteht eine orange Färbung.

Konzentrierte Salpetersäure löst mit intensiv roter Farbe.

#### Gleichzeitige Reduktion und Acetylierung des Phenoxazinkörpers.

1 g Phenoxazinkörper wurde in 20 ccm Eisessig gelöst und in die kochende Lösung so lange Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, bis die Flüssigkeit dauernd farblos war. Dann wurde vom Zink in 20 g Essigsäureanhydrid abgegossen und noch zehn Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Diese Reaktionsflüssigkeit schied beim Eingießen in Wasser sofort ein Acetylderivat als gelbliche Masse ab, das abgesaugt, gewaschen und getrocknet wurde. Es ließ sich aus viel Benzol umkristallisieren und schied sich daraus in feinen, farblosen Blättchen oder büschelförmig verwachsenen kurzen Nadelchen ab, die nach vorheriger Sinterung und Rotfärbung bei  $211^\circ$  bis  $212^\circ$  schmolzen, nachdem zweimalige Kristallisation erfolgt war.

Die Analyse stimmte auf ein Diacetylderivat.

- I. 0,1919 g Substanz lieferten 0,4507 g  $\text{CO}_2$  und 0,1051 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,1998 g Substanz lieferten 0,4695 g  $\text{CO}_2$  und 0,102 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1774 g Substanz lieferten 13,6 ccm N bei  $19^\circ$  und 744 mm.

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2(\text{COCH}_3)_2$ :	I.	II.
C = 64,04	64,05	64,09 %
H = 5,62	6,14	5,72 „
N = 7,90	8,63	— „

Das Diacetylderivat des reduzierten Phenoxazinkörpers ist in kaltem Benzol sehr schwer, in heißem etwas leichter löslich; analog verhält sich Xylol. Eisessig, Alkohol, Chloroform und Essigäther lösen schon in der Kälte leicht, Äther dagegen schwer auf.

Trägt man das Acetylderivat in konzentrierte Schwefelsäure ein, so löst es sich anfangs mit roter Farbe, die nach einigem Schütteln blaugrün wird.

Konzentrierte Salzsäure löst ebenfalls mit blaugrüner Farbe, die beim Verdünnen rötlich wird. Auf Zusatz von Natriumnitrit entsteht eine schöne orange Färbung.

#### Bromierung des Phenoxazinkörpers.

1 g Phenoxazinkörper wurde in 10 ccm Eisessig gelöst, und mit einer Lösung von 15 Tropfen Brom in 1 ccm Eisessig 3 Stunden lang auf  $100^\circ$  erhitzt. Es resultierte eine schwarzrotbraune Masse, die wahrscheinlich aus einem Gemisch von Bromhydrat und Bromderivat bestand. Sie wurde mit Soda zerrieben, dann abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet und aus verdünntem Eisessig (1 : 1) umkristallisiert.

0,094 g Substanz lieferten 0,0519 g AgBr.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ :	Gefunden:
Br = 22,9	23,4 %.

Die Verbindung schmilzt bei  $212^\circ$  und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.