

bedarf überlegen sein. Sie wird aber die Craig-Verteilung niemals ersetzen können, wenn es darauf ankommt, sich über den Reinigungseffekt klar zu werden und analytische Trennungen und Reinheitsprüfungen exakt und zuverlässig durchzuführen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Versuche.

HANS MUSSO und HANS-GEORG MATTHIES

Über Orceinfarbstoffe, VI<sup>1)</sup>

IR- UND UV-SPEKTREN

HYDROXY- UND AMINO-SUBSTITUIERTER PHENOXAZONE

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 27. Mai 1957)

Es wird an mehreren Hydroxy- und Amino-phenoazonen und ihren Acetaten gezeigt, daß Phenozone im IR-Spektrum zwischen 6.0 und 6.5  $\mu$  drei charakteristische Schlüsselfrequenzen besitzen. Die Verschiebung der längstwelligen Bande im sichtbaren Spektrum dieser Verbindungen mit Säure und Alkali hängt von der Stellung der Hydroxy- und Aminogruppe am Phenoazon-Grundgerüst ab. Sie ist für eine Substitution in 7-Stellung besonders charakteristisch und kann mit dem Auftreten mesomerer Ionenstrukturen in bestimmten  $p_{\text{H}}$ -Bereichen gedeutet werden. Das chromophore Grundgerüst von allen Orceinkomponenten wird spektroskopisch aufgeklärt.

Bei der Autoxydation von Orcin (3,5-Dihydroxy-toluol) in wäßrigem Ammoniak entsteht das Orcein, ein tiefvioletter Farbstoff, der sich verteilungschromatographisch in seine Komponenten zerlegen lässt<sup>2)</sup>. Die Einheitlichkeit der sieben Hauptkomponenten wurde durch CRAIG-Verteilung gesichert<sup>1)</sup>. Diese Farbstoffe zeigen im IR-Spektrum alle zwischen 6.0 und 6.5  $\mu$  intensive Banden und geben mit Säure und Alkali sehr charakteristische Farbumschläge, nach denen sie sich in drei Gruppen ordnen lassen. Es war daher naheliegend, das Grundgerüst dieser Verbindungen auf spektroskopischem Wege zu ermitteln.

IR-SPEKTREN

Die oben erwähnten Banden in den IR-Spektren ließen C=O-, C=N- und C=C-Doppelbindungen in den Orceinfarbstoffen vermuten. Schon früher sind für das Orcein unter anderem auch Phenozone<sup>3)</sup> und Chinon-anil<sup>4)</sup>-Strukturen (I und II) diskutiert aber nicht bewiesen worden.

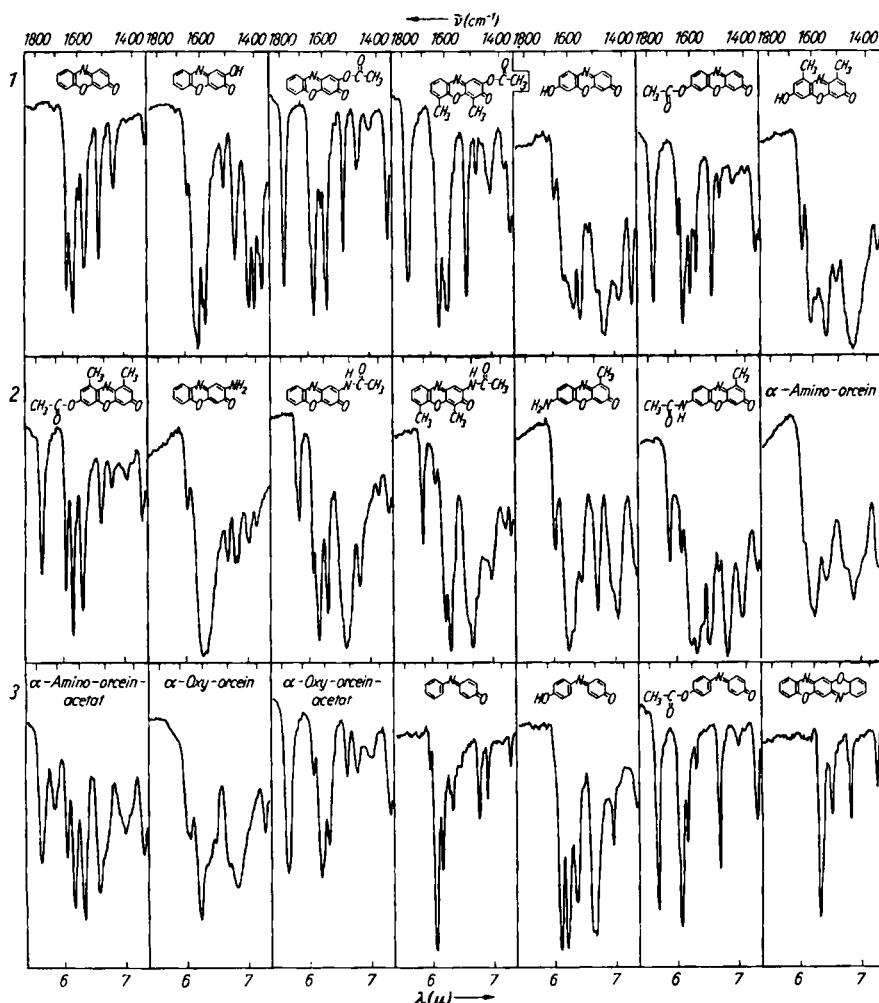
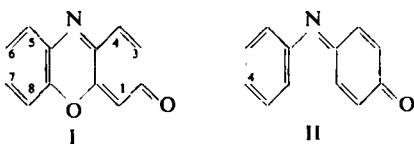
1) IV. Mitteil.: H. MUSSO und H. BEECKEN, Chem. Ber. 90, 1808 [1957], vorstehend.

2) H. MUSSO, Chem. Ber. 89, 1659 [1956].

3) F. HENRICH und W. MEYER, Z. Farben- u. Textil-Chemie 1, 595, 599 [1902]; J. F. W. McOMIE und I. M. WHITE, J. chem. Soc. [London] 1955, 2619.

4) F. HENRICH, S.-B. physik.-med. Soz. Erlangen 71, 199 [1939]; F. HENRICH und W. HEROLD, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2343 [1928].

Wir haben daraufhin die IR-Spektren von vielen Methyl-, Hydroxy- und Amino-phenoxazonen, ihren Acetaten und einigen Verbindungen mit Chinoniminstruktur gemessen und die Banden in Tab. I zusammengestellt. Ausschnitte von 5  $\mu$  bis 7  $\mu$  einiger Spektren sind in Abbild. 1 zu sehen.



### Abbildung 1.

## IR-Spektren von 5 $\mu$ bis 7 $\mu$ einiger Phenoxazone und verwandter Verbindungen in KBr

Tab. 1. Charakteristische Absorptionsbanden von Phenoxazonen und ähnlichen Verbindungen im IR-Spektrum \*)

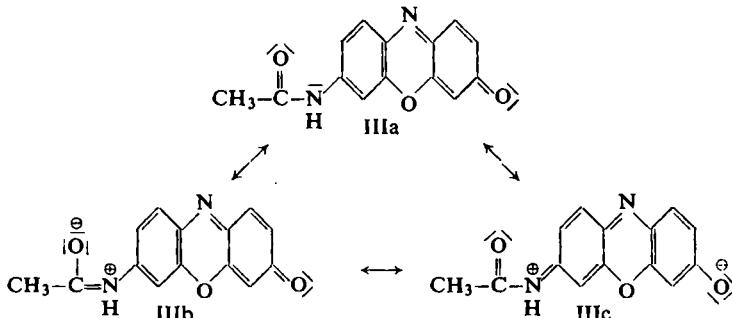
	N—H	O—H	O    CH <sub>3</sub> —C—O—	CH <sub>3</sub> —C—N—    O	1 C=O	Phenoxyazobanden			4	5	6	7	8		
						2	3	2							
Phenoxyazon-(2)					6.06	6.17	6.26	6.34	6.59	6.82	7.36	7.61	7.74		
3-Hydroxy-phenoxazon-(2)	3.06				6.04	6.20	6.29	6.33	6.62	6.82	7.25	7.62	7.73		
3-Acetoxy-phenoxazon-(2)		5.62			6.04s	6.10	6.22	6.28s	6.32	6.38	6.81	7.30	7.69	7.84	
3-Hydroxy-1,3-dimethyl-phenoxazon-(2)		3.05			6.03	6.22s	6.29	6.36s	6.61	6.74	7.27	7.62			
3-Acetoxy-1,8-dimethyl-phenoxazon-(2)		5.63			6.03s	6.15	6.22s	6.26	6.29	6.59	6.75	7.32	7.73		
7-Hydroxy-phenoxazon-(2)	3.30—3.90				6.03	6.18	6.25s	6.33	6.45	6.59	6.85	7.28	7.55	7.85	
7-Acetoxy-phenoxazon-(2)		5.64			6.05	6.12	6.24	6.30	6.34	6.59	6.72	7.35	7.60	7.98	
7-Hydroxy-1-methyl-phenoxazon-(2)	3.30—3.90				6.05	6.20s	6.26	6.38	6.47	6.63	6.90	7.29	7.44	7.78	
7-Hydroxy-4,5-dimethyl-phenoxazon-(2)	3.30—3.90				6.06	6.23	6.30			6.62	6.78	7.29	7.58	7.78	
7-Acetoxy-4,5-dimethyl-phenoxazon-(2)		5.65			6.04	6.16	6.32			6.62	6.77	7.29	7.45	7.72	
7-Hydroxy-3,6-dimethyl-phenoxazon-(2)					6.04	6.16	6.23	6.29		6.68	6.80	7.14	7.75	7.85	
3-Amino-phenoxazon-(2)	2.92	3.03				6.02	6.27	6.35		6.61	6.83	7.31	7.63	7.84	
3-Acetamino-phenoxazon-(2)		3.04			5.84	6.06	6.16	6.32		6.69	6.86	7.30	7.59		
3-Amino-1,8-dimethyl-phenoxazon-(2)	2.93	3.02				6.04	6.12s	6.24	6.37s	6.67	6.86s	7.31	7.70	7.85	
3-Acetamino-1,8-dimethyl-phenoxazon-(2)		3.03			5.87	6.06		6.23	6.32	6.71	6.95	7.41	7.56	7.82	
7-Amino-4-methyl-phenoxazon-(2)	2.96	3.00	3.10			6.03	6.19s	6.23	6.32s	6.45	6.53	6.82	7.33	7.45	7.60
7-Acetamino-4-methyl-phenoxazon-(2)		3.09			5.87	6.07		6.23	6.33	6.43s					
Chinon-anil						5.96	6.07	6.16	6.28	6.33	6.76	6.90	7.27	7.57	7.63
4-Hydroxy-chinon-anil	3.03						6.10	6.21	6.37		6.67	6.95	7.35	7.58	7.83
4-Acetoxy-chinon-anil						6.07	6.11	6.30		6.68		7.28	7.60		
Triphenidoxazin									6.32		6.52	6.82	7.25	7.57	7.86
Azophenin									6.26	6.42	6.63	6.73	7.42	7.72	

\*) Alle Substanzen wurden in KBr gemessen;  $\lambda$  in  $\mu$ ; s = Schuller; sehr intensive Banden kursiv gedruckt.

Man erkennt daraus, daß alle Phenoxazone folgende IR-Banden zeigen, von denen die ersten drei besonders charakteristisch und bei den Acetaten der Hydroxy- und Amino-phenoxazone meist sehr deutlich nebeneinander zu sehen sind.

1.  $6.02 - 6.07 \mu$  meist scharf und wenig intensiv, manchmal nur als Schulter der folgenden Bande zu erkennen.
2.  $6.15 - 6.27 \mu$  scharfe, stets intensive Bande.
3.  $6.29 - 6.37 \mu$  scharfe, meist etwas weniger intensive Bande als die vorige, gelegentlich als Schulter der vorigen ausgebildet.
4.  $6.53 - 6.71 \mu$
5.  $6.72 - 6.90 \mu$
6.  $7.14 - 7.41 \mu$
7.  $7.44 - 7.75 \mu$
8.  $7.73 - 7.98 \mu$
9.  $8.00 - 8.55 \mu$  diese fünf Banden sind durchweg scharf, aber meistens weniger intensiv und variieren in ihrer Lage stärker als die vorigen.
- immer wenigstens eine, meistens mehrere intensive Banden.

Die erste Bande gehört der  $C=O$ -Valenzschwingung an, denn sie fehlt in Triphen-dioxazin und Azophenin. Die zweite Bande wird der  $C=N$ -Valenzschwingung zugeordnet, da die  $C=C$ -Banden nicht so intensiv sind. Zwischen diesen Banden, meistens zwischen der zweiten und dritten, treten bei einigen Verbindungen noch scharfe, etwas weniger intensive Maxima auf, die den chinoiden und aromatischen  $C=C$ -Valenzschwingungen zugeteilt werden können. Zwischen  $8.00 \mu$  bis  $8.55 \mu$  muß eine Bande der Diphenylätherschwingung des Phenoxazon-Grundgerüstes zugeordnet werden. Bei den  $O$ -Acetaten liegt hier zwischen  $8.25 \mu$  und  $8.40 \mu$  die intensivste Bande des gesamten Spektrums, da die Ätherschwingung der Acetoxygruppe durch die Acetylcarbonylgruppe stark polarisiert wird. Aus den Spektren der Acetoxy- und Acetamino-phenoxazone erkennt man ferner, daß die Carbonyl-Valenzschwingung der Acetoxygruppen, wie bei allen Phenolacetaten, zwischen  $5.62 \mu$  und  $5.65 \mu$  liegt und die der Acetaminogruppen, für Säureamide auffallend kurzwellig, bei  $5.84 \mu$  bis  $5.87 \mu$ , unabhängig davon, ob diese Gruppen in 3- oder 7-Stellung des Grundgerüstes gebunden sind.



Wenn man beim 7-Amino-phenoxazin-(2) die schwache Basizität der Amino-gruppe durch eine Mesomerie analog den Säureamiden erklären kann (siehe weiter unten), so ist die kurzwellige Lage der  $N$ -Acetyl-carbonyl-Frequenz ähnlich zu deuten wie bei den von W. OTTING<sup>5)</sup> untersuchten  $N$ -Acetyl-pyrrol-, -imidazol-, -triazol und -tetrazol, bei denen mit abnehmender Hydrolysebeständigkeit die Bande bis  $5.62 \mu$

<sup>5)</sup> Chem. Ber. 89, 1940 [1956].

verschoben wird. Das Elektronenpaar am Stickstoff der Acetaminogruppe hat, wie in Formel IIIa bis c angedeutet, die Möglichkeit, sowohl mit der Acetylgruppe wie mit dem Phenoxyazone eine Säureamidmesomerie einzugehen.

Die Beteiligung des gesamten Phenoxyazonsystems mit dem benzoiden und chinoiden Ring an dieser Mesomerie erkennt man aus dem Anstieg der Extinktion und bathochromen Verschiebung der längstwelligen Phenoxyazonebande im sichtbaren Spektrum durch die Acetaminogruppe in 7-Stellung. Dieser Effekt ist natürlich wesentlich geringer als bei der acetylfreien Verbindung (vgl. Tab. 2 und weiter unten). Der Elektronenzug des Acetylrestes wird also teilweise vom Phenoxyazonsystem kompensiert. Dadurch erhält die Carbonylgruppe des Acetamino-Restes mehr Doppelbindungscharakter, und die IR-Bande liegt gegenüber dem Acetanilid ( $5.98 \mu$ ) bei kleineren Wellenlängen.

Bei den 3-Acetamino-phenoxyazonen liegt die IR-Carbonylfrequenz ebenso kurzwellig, obgleich die längstwellige Bande im sichtbaren Spektrum hypsochrom verlagert ist (Tab. 2). Der Elektronenzug muß demnach in 3-Stellung ebenso stark wie in 7-Stellung sein, an der Mesomerie beteiligt sich hier aber nur der chinoide Ring, so daß die Anregung des gesamten Phenoxyazonsystems durch sichtbares Licht in diesem Falle nicht erleichtert wird.

Somit lassen sich Phenoxyazone durch das IR-Spektrum deutlich von Chinonen unterscheiden. In Fällen, wo die ersten drei Banden gut ausgeprägt sind, wird eine Verwechslung mit den Chinon-anilen ausgeschlossen sein, in ungünstigen Fällen muß man die Lichtabsorption im sichtbaren und UV-Spektrum zu Hilfe nehmen, denn nach A. BUTENANDT, J. KECK und G. NEUBERT<sup>6)</sup> treten hier sehr charakteristische Unterschiede zwischen Phenoxyazonen und Chinon-anilen auf (vgl. auch Abbild. 6 und 7).

Da alle Orceinkomponenten und besonders gut ihre Acetate diese charakteristischen Banden im IR-Spektrum zeigen, müssen sie ein Phenoxyazone-Grundgerüst besitzen.

Ausschnitte der Spektren von  $\alpha$ -Amino- und  $\alpha$ -Oxy-orcein und ihren Acetaten als typische Vertreter der ersten und zweiten Gruppe der Orceinkomponenten sind in Abbild. I enthalten. Die Spektren der übrigen Orceinkomponenten und ihrer Acetate, die innerhalb der drei Gruppen einander sehr ähnlich sind, sollen noch im Zusammenhang mit der weiteren Konstitutionsermittlung ausführlich behandelt werden.

#### SICHTBARE UND UV-SPEKTREN

Die Orceinfarbstoffe der ersten Gruppe (Komponente I, III und IV) ändern ihre rotvioletten Farbe in neutraler, alkoholischer Lösung durch Zusatz von Alkali nicht, schlagen aber mit Säure nach Rot um. Die der zweiten Gruppe (Komponente II, V und VI, sowie Va, Via und VIb) sind in neutralem Alkohol rotorange, in Alkali tiefviolettt und in saurer Lösung rot gefärbt; ihre längstwellige Bande wird durch Alkali um 100  $\mu$  langwellig verschoben. Die Komponenten der dritten Gruppe (B I, B II und B III) haben in neutraler und saurer Lösung violette Farbe, die durch Alkali nach Rotbraun umschlägt; die Bande wird hier also gerade entgegengesetzt ins kurzwellige Gebiet verlagert.

<sup>6)</sup> Liebigs Ann. Chem. 602, 61 [1957].

Tab. 2. Absorptionsbanden von Phenoxazonen und Chinon-anilen im UV- und sichtbaren Spektrum\*

	in Methanol				in 0.2 <i>n</i> methanol. HCl				in 0.2 <i>n</i> methanol. KOH			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
Phenoxazon-(2)	247 (18.0)	345—347 (13.2)	442—447 (10.8)		250s	398—400 (11.4)	236 (15.8)	275 (8.2)	410s	434 (12.0)		490s
3-Hydroxy-phenoxazon-(2)	229 (19.4)	260s	403—404 (14.8)									
3-Acetoxy-phenoxazon-(2)	245 (15.1)	358 (17.5)	442—443 (11.2)									
3-Hydroxy-1,8-dimethyl-phenoxazon-(2)	225 (26.7)	250s	400 (20.8)		227 (28.4)	430—440 (18.4)	247 (26.6)	280s	420s	440 (23.4)		490s
3-Acetoxy-1,8-dimethyl-phenoxazon-(2)	255—256 (16.2)		364 (14.4)	458—468 (8.6)								
7-Hydroxy-phenoxazon-(2)	224 (14.9)	250s	400s (10.1)	476—480 (10.1)	220	257 (22.6)	307—308 (44)	240 (27.9)	297 (7.8)			574 (78.5)
7-Acetoxy-phenoxazon-(2)	246—247 (15.7)		355 (11.3)	445 (12.3)								
7-Hydroxy-4,5-dimethyl-phenoxazon-(2)	224 (22.9)	250s		476—480 (18.2)	225 (23.4)	262 (20.7)	508—512 (42.6)	242 (25.3)	295 (7.7)			573 (77.5)
7-Acetoxy-4,5-dimethyl-phenoxazon-(2)	255s (14.1)		375 (11.4)	450 (11.4)								
3-Amino-phenoxazon-(2)	235 (30.6)		430—434 (25.4)	236 (34.8)	270s	460—465 (20.1)	236 (28.8)					430 (25.0)
3-Acetamino-phenoxazon-(2)	240 (30.6)		400 (24.6)									
3-Acetamino-1,8-dimethyl-phenoxazon-(2)	242 (28.6)		434—438 (26.6)	240 (31.2)	270s	468 (22.3)	245 (28.6)					437—438 (28.6)
3-Acetamino-1,8-dimethyl-phenoxazon-(2)	240—241 (30.3)		398—402 (26.4)									
7-Amino-4-methyl-phenoxazon-(2)	242 (25.1)		555 (38.0)	230 (27.8)	266—268 (16.1)	518—540s 241 (32.1)	241 (23.6)					550—560 (35.1)
7-Acetamino-4-methyl-phenoxazon-(2)	234—236 (20.7)	405s	469—472 (17.1)									
7-Amino-phenoxazin-(2)-hydrochlorid	230 (16.0)	247 (23.0)	295 (5.3)	583 (72.5)	229 (18.5)	248 (22.8)	295 (5.9)		583 (73.0)	230 (21.4)		495—500 (23.0)
Chinon-anil		262—263 (19.0)	285s (3.3)	446—451 (3.3)								
4-Hydroxy-chinon-anil	262 (15.7)		314 (9.5)		502—504 (8.6)	Zersetzung (3.6)	270 (10.7)	300—305 (8.1)	355 (7.1)			635—640 (39.8)
4-Acetoxy-chinon-anil	264 (17.5)	290s		450—460 (3.6)								

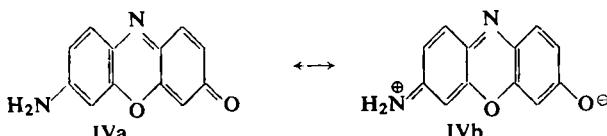
\*)  $\lambda$  in  $\mu$ ; ( )  $\varepsilon \cdot 10^{-3}$ ; s = Schultet. Viele Banden sind nicht scharf.

Qualitativ die gleichen Farbumschläge zeigen die von G. SCHWARZENBACH, H. MÖHLER und J. SORGE<sup>7)</sup> untersuchten Indophenole und Indamine. Quantitativ liegen die Maxima dieser Verbindungen jedoch längerwellig. Die Autoren haben den Farbwechsel mit dem Auftreten bestimmter mesomerer Strukturen bei Änderung der Salzstufe deuten können. Wir haben diese Theorie auf das Phenoxazon-Grundgerüst übertragen und sind dabei zu folgenden Aussagen gelangt:

a) Führt man in den Phenoxazon-Chromophor Hydroxy- und Aminogruppen in 1-, 3-, 4-, 5-, 6- und 8-Stellung ein, so sollte sich die längstwellige Bande im sichtbaren Spektrum nur wenig ändern. Diese Änderung kann durch Salzbildung in saurer oder alkalischer Lösung verstärkt werden, doch dürften keine Verschiebungen um 100 m $\mu$ , wie bei den Orceinfarbstoffen, auftreten. Das trifft auch beim 3-Hydroxy- und 3-Amino-phenoxazon sowie bei ihren 1,8-Dimethyl-Derivaten zu, deren Spektren wir in Methanol, in 0.2 n methanol. KOH und HCl gemessen haben (Tab. 2).

b) Bei einer Substitution in 7-Stellung des Phenoxazons aber erhält man analog den Indophenolen und Indaminen drei besondere Farbstofftypen, deren Spektren in Abbild. 2 bis 4 zu sehen sind und bei denen sich die Farbumschläge der neutralen Lösung mit Säure und Alkali folgendermaßen deuten lassen:

1. Im 7-Amino-phenoxazon-(2) (IVa) kann man in neutraler Lösung wie bei Säureamiden eine Mesomerie mit dem Zwitterion IVb annehmen. Auf Grund der normalen Ladungsverteilung sollte sich IVb energetisch nur wenig von IVa unterscheiden. Beide Formen sind wesentlich am Grundzustand beteiligt, und diese Mesomerie führt erfahrungsgemäß zu einer geringen Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem Anregungszustand. Die Lichtabsorption wird also gegenüber dem unsubstituierten Phenoxazon stark langwellig verschoben (+110 m $\mu$ ). Da die Mesomerie in alkalischer Lösung nicht, in saurer Lösung aber durch Anlagerung eines Protons am Sauerstoff beeinträchtigt wird, bleibt, wie im Spektrum des 7-Amino-4-methyl-phenoxazons-(2) zu erkennen ist (Abbild. 2), die violette Farbe der neutralen Lösung in Alkali erhalten und schlägt durch Säure nach Rot um, d. h., die längstwellige Absorptionsbande wird in saurer Lösung kurzwellig verschoben (-37 m $\mu$ ).



2. Im orangefarbenen 7-Hydroxy-phenoxazon-(2) ist die Lage der längstwelligen Phenoxazonbande nur wenig (33 m $\mu$ ) bathochrom verschoben. In alkalischer Lösung kann man für das violette Anion V zwei symmetrische Ionenstrukturen mit vollständiger Ladungsresonanz formulieren. Die Bande wird um 104 m $\mu$  langwellig verschoben (Abbild. 3). In verdünnter Säure schlägt die Farbe nach Rot um. Die Anlagerung des Protons am Stickstoff übt also einen geringen bathochromen Effekt gegenüber der neutralen Form aus (30 m $\mu$ ). In konz. Schwefelsäure ist die Verbindung wieder tiefviolettfarbt, da die Anlagerung des zweiten Protons am Phenoxazon-

<sup>7)</sup> Helv. chim. Acta 21, 1636 [1938].

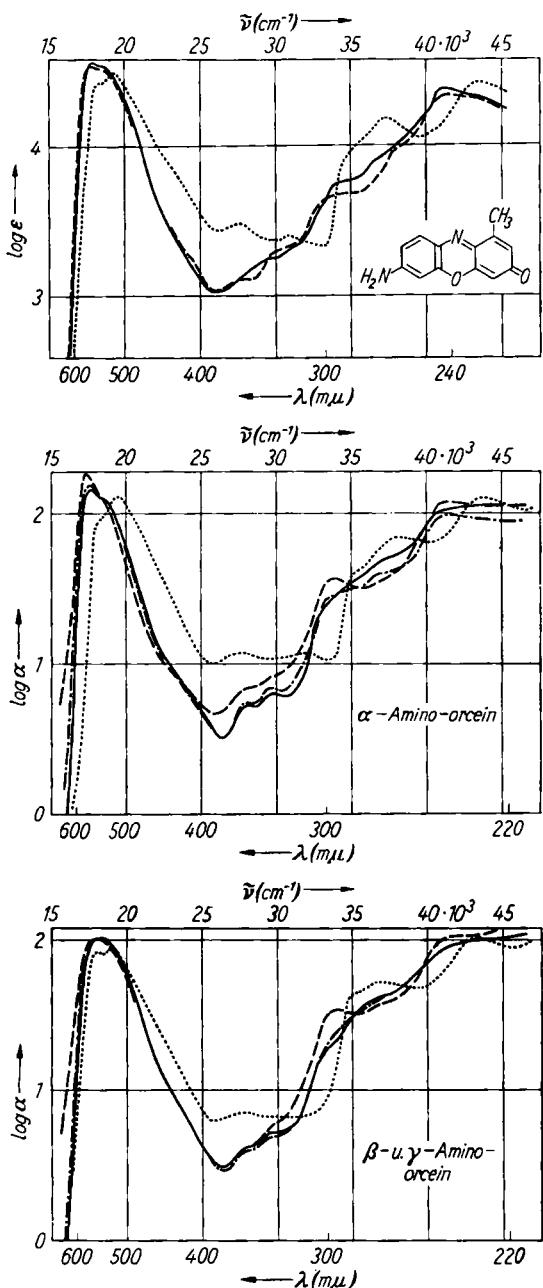


Abbildung. 2. UV-Spektren. Oben: 7-Amino-4-methyl-phenoxazon(2); Mitte:  $\alpha$ -Amino-orcein; Unten:  $\beta$ - und  $\gamma$ -Amino-orcein, beide zeigen identische Spektren; — Methanol; - - - 0.2n methanol. KOH; - - - - 0.2n methanol. NH<sub>3</sub>; - - - - - 0.2n methanol. HCl

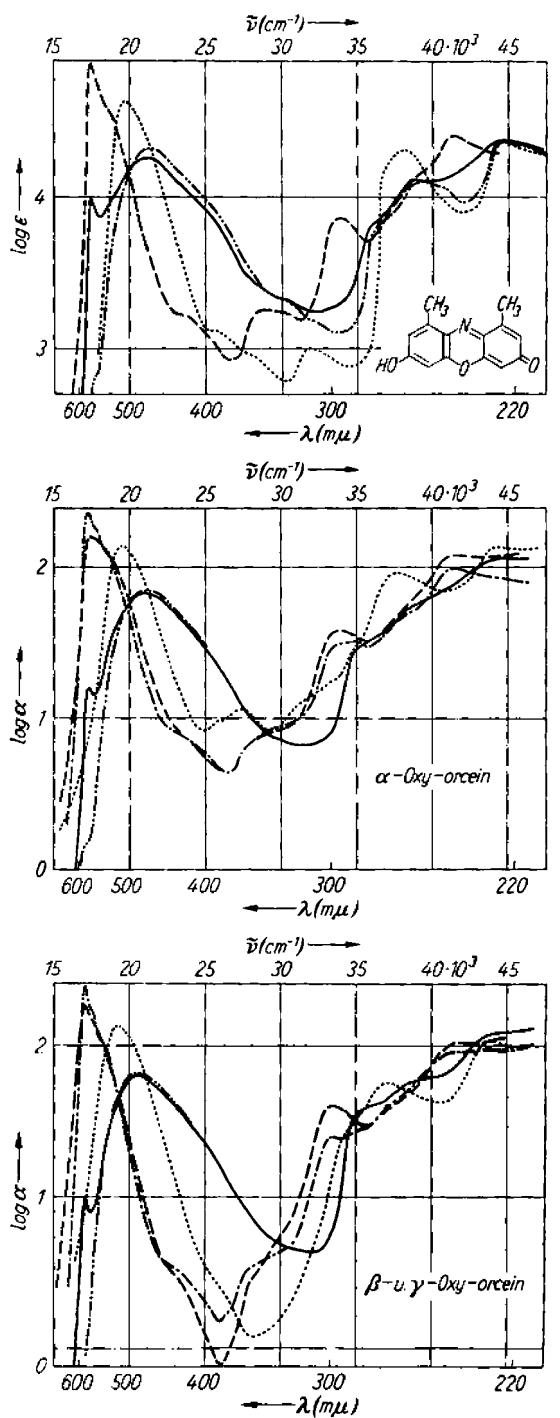
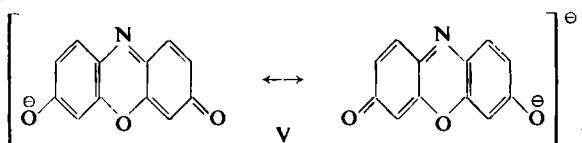


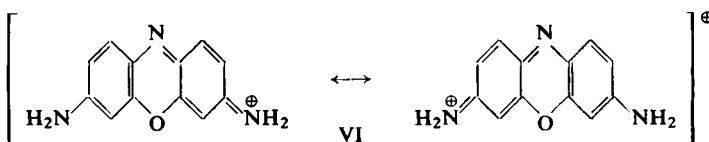
Abbildung 3. UV-Spektren. Oben: 7-Hydroxy-4,5-dimethyl-phenoxyazone-(2); Mitte:  $\alpha$ -Oxy-orcein; unten:  $\beta$ - und  $\gamma$ -Oxy-orcein, beide besitzen identische Spektren.  
 Legende: — Methanol; - - - mit einer Spur Essigsäure; - - - 0.2n methanol. KOH;  
 ..... 0.2n methanol. HCl; - - - - 0.2n methanol. NH<sub>3</sub>

sauerstoff ebenfalls zu einer Mesomeriemöglichkeit zwischen symmetrischen Grenzstrukturen führt.



Die 7-Hydroxy-phenoxazone schlagen bereits mit Natriumhydrogencarbonatlösung teilweise und in verd. Natriumcarbonatlösung vollständig nach Violett um. Die Dissoziation der OH-Gruppe liegt in der Größenordnung normaler Carboxygruppen und ist in Methanol<sup>8)</sup> bereits so stark, daß man die langwellige Bande des Anions im Spektrum deutlich erkennen kann. Um das Spektrum der undissoziierten Form zu erhalten, haben wir dem Methanol eine Spur Essigsäure zugesetzt. Die hohe Acidität, d. h. die Stabilität des Anions über einen relativ großen  $p_{\text{H}}$ -Bereich, kann man wie bei der vinylog gebauten Carboxylgruppe durch den Gewinn an Resonanzenergie bei der Dissoziation erklären.

3. Beim 7-Amino-phenoxazim-(2) liegen die Verhältnisse ähnlich, nur mit entgegengesetztem Vorzeichen. In neutraler und saurer Lösung absorbiert das blau-violette, mesomere Kation VI langwellig, und durch Zusatz von Alkali wird die relativ starke Base (vinylog zu den Amidinen) freigesetzt, deren Lösung rot gefärbt ist, also kürzerwellig absorbiert ( $-86 \text{ m}\mu$ ) (vgl. Abbild. 4). In konz. Schwefelsäure ist die Farbe ebenfalls rot, da für das dreiwertige Kation keine symmetrischen Grenzstrukturen formuliert werden können.



Diese drei 7-substituierten Phenoxazontypen stimmen nicht nur qualitativ in der Farbe, sondern auch quantitativ in der Lage der Maxima bei allen  $p_{\text{H}}$ -Verschiebungen auf wenige  $\text{m}\mu$  mit den drei Gruppen der Orceinfarbstoffe überein, deren Spektren zum Vergleich in den Abbild. 2 bis 4 wiedergegeben sind. Somit müssen die Orceinkomponenten I, III und IV (1. Gruppe) Derivate des 7-Amino-phenoxazons-(2) sein, und sie werden von nun ab als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Amino-orcein bezeichnet. Die Komponenten der 2. Gruppe, II, V und VI (sowie die Nebenkomponenten Va, VIa und VIb), besitzen ein 7-Hydroxy-phenoxazon-Grundgerüst und sollen  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Oxy-orcein genannt werden. Den Komponenten der 3. Gruppe, BI, BII und BIII, muß nach den Spektren ein 7-Amino-phenoxazim-(2)-Chromophor zukommen und sie sollen von jetzt ab  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Amino-orceimin heißen.

Am Spektrum des  $\gamma$ -Amino-orceimins ist zu erkennen, daß die Bande des Kations in 0.2  $n$  methanol. KOH nicht vollständig, wie beim 7-Amino-phenoxazim, verschwindet. Der Umschlag wird bei der etwa  $10^{-4}$  mol. Lösung durch 2.0  $n$  methanol. KOH bewirkt. Diese Verbindung muß demnach in Methanol eine stärkere Base sein als Kaliumhydroxyd. In

<sup>8)</sup> Methanol *p.a.* von MERCK enthält oft Spuren flüchtiger Basen; entfernt man diese, so wird die Intensität der langwelligen Bande wesentlich geringer; vgl. auch V. C. FARMER und R. H. THOMSON, Chem. and Ind. 1957, 112.

wäßrigem Alkali haben wir das Spektrum des  $\gamma$ -Amino-orceimins noch nicht messen können, da die freie Base darin zu unbeständig ist.

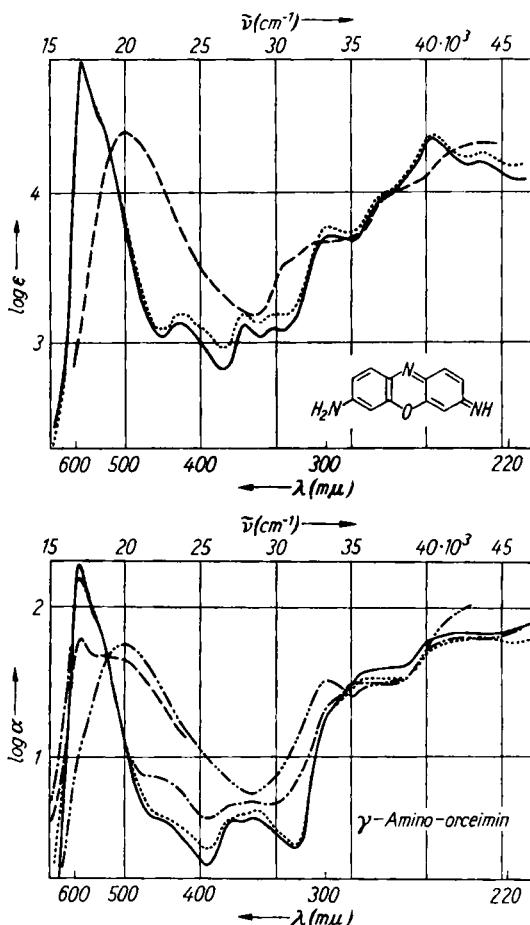


Abbildung. 4. UV-Spektren. Oben: 7-Amino-phenoxazim-hydrochlorid; unten:  $\gamma$ -Amino-orceimin ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Amino-orceimin zeigen sehr ähnliche Spektren); — Methanol; - - - 0.2n methanol.  $\text{NH}_3$ ; - - - 0.2n methanol. KOH; - - - 2.0n methanol. KOH; ..... 0.2n methanol. HCl

Nach A. BUTENANDT, U. SCHIEDT, E. BIEKERT und R. J. T. CROMARTIE<sup>9)</sup> besitzen Phenoxazone im UV- und sichtbaren Spektrum maximal vier Absorptionsbanden, die aber häufig nicht alle ausgebildet sind und die in 5–10 n HCl bei folgenden Wellenlängen liegen:

A um 235 mμ; B um 275 mμ; C um 365 mμ und D um 460 mμ.

Neben den bereits ausführlich in dieser Arbeit diskutierten Beobachtungen an den 7-Amino- und 7-Hydroxy-phenoxazonen können wir auf Grund der zahlreichen

<sup>9)</sup> Liebigs Ann. Chem. 590, 79 [1954].

Modellverbindungen, deren Spektren wir in Methanol gemessen haben und deren Banden in Tab. 2 zusammengestellt sind, noch einige Aussagen über das Auftreten und die Verschiebung dieser Phenoxazonbanden bei Änderung der Substitution und Salzstufe machen.

Bei einer Substitution in 3-Stellung durch eine Hydroxygruppe verschmelzen die C- und D-Bande (345—347 m $\mu$  und 442—447 m $\mu$ ) des unsubstituierten Phenoxazon-Grundgerüstes zu einer Bande, die etwa dazwischen liegt (403—404 m $\mu$ ) und durch Säure um 5 m $\mu$  kurzwellig und durch Salzbildung in Alkali um 30 m $\mu$  langwellig verschoben wird. Eine Hydroxygruppe in 7-Stellung führt ebenfalls nur zu einer Bande im sichtbaren Gebiet, die aber um 33 m $\mu$  über die Lage der D-Bande im Grundgerüst hinaus bathochrom verschoben ist. Diese Bande besitzt bei etwa 400 m $\mu$  eine Schulter, deren Ursache in einer weniger intensiven und um etwa 60 m $\mu$  verschobenen C-Bande gesucht werden kann.

Im 3-Amino-phenoxazon tritt ebenfalls zwischen der C- und D-Bande nur ein Maximum auf, das aber, verglichen mit der entsprechenden Hydroxyverbindung, um 30 m $\mu$  bathochrom verschoben und intensiver ist. Diese Bande wird nun durch Alkali nicht, wohl aber durch Säure um 30 m $\mu$  nach längeren Wellen hin verlagert, obgleich sonst die Blockierung des freien Elektronenpaares der Aminogruppe eine hypsochrome Verschiebung hervorruft. Es ist daher anzunehmen, daß die Aminogruppe so schwach basisch ist, daß sie nicht ionisiert wird, sondern das erste Proton an einem freien Elektronenpaar des übrigen Phenoxazon-Grundgerüstes gebunden wird. Die starke Rotverschiebung im 7-Amino-phenoxazon wurde bereits besprochen.

Acetylierung der Hydroxygruppen in 3- und 7-Stellung führt wieder zum Spektrum des Phenoxazon-Grundgerüstes mit den gut ausgebildeten C- und D-Banden, wobei die C-Bande wie im Phenoxazon etwas intensiver ist. Die D-Bande wird durch die Acetoxygruppe in 3- und 7-Stellung praktisch nicht, die C-Bande um etwa 10 m $\mu$  bathochrom verschoben. Der Einfluß von zwei Methylgruppen in 1.8-Stellung ist ebenfalls gering (C-Bande +6 m $\mu$ , D-Bande +15 m $\mu$ ), doch zeigt der Vergleich zwischen 7-Acetoxy-phenoxazon und 7-Acetoxy-4.5-dimethyl-phenoxazon, daß die Methylgruppen in 4.5-Stellung ebenfalls die C-Bande (+20 m $\mu$ ) stärker verschieben als die D-Bande (+5 m $\mu$ ).

Bei den 3- und 7-Acetamino-phenoxazonen ist der Charakter des Grundgerüstes im Spektrum dagegen nicht so ausgeprägt. Es ist nur eine Bande im sichtbaren Gebiet zu erkennen, die um 32 m $\mu$  bzw. 85 m $\mu$  kürzerwellig liegt, als bei den freien Aminoverbindungen. Im 7-Acetamino-4-methyl-phenoxazon ist die C-Bande in der kurzweligen Schulter um 405 m $\mu$  angedeutet.

Das Auftreten und die Verschiebung der A- und B-Banden im UV-Spektrum zeigen z. T. ähnliche Zusammenhänge mit der *p*<sub>H</sub>-Änderung und Substitution, die im einzelnen aus Tab. 2 zu ersehen sind.

In Abbild. 5 und 6 wird an einigen Beispielen gezeigt, daß Hydroxy- und Aminogruppen in 3- und 7-Stellung am Phenoxazon das Spektrum des Grundgerüstes nicht mehr erkennen lassen, und daß im Falle der Hydroxyverbindungen dieser Effekt durch die Acetylierung vollkommen rückgängig gemacht wird, während die Acetylierung bei den Aminogruppen in 3-Stellung nichts und in 7-Stellung wenig dazu beiträgt, den Charakter des Phenoxazonspektrums wieder hervortreten zu lassen.

Beim Chinon-anil liegen die Verhältnisse bei der 4-Hydroxyverbindung ganz analog, denn durch Acetylierung der OH-Gruppe kehrt das Spektrum des Grundgerüstes wieder, das vom Phenoxazonspektrum wesentlich verschieden ist (vgl. Abbild. 6 und 7). Das Chinon-anil und eine Reihe von Derivaten, bei denen kein

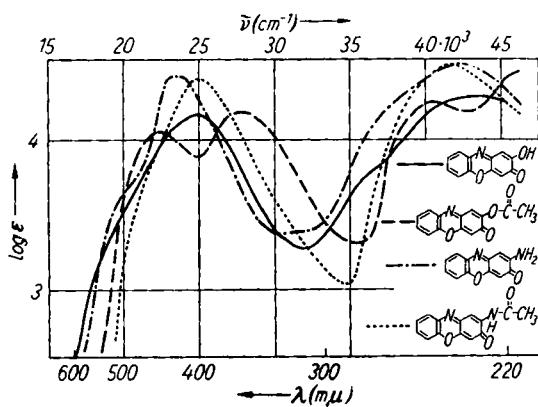


Abbildung. 5. UV-Spektren einiger 3-substituierter Phenoxazone in Methanol

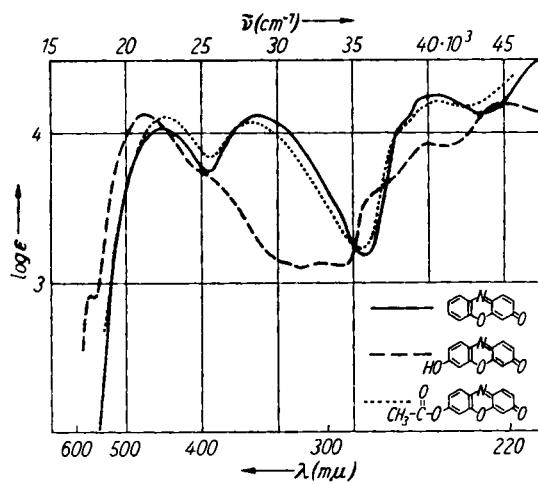


Abbildung. 6. UV-Spektren des Phenoxazons und einiger 7-substituierter Phenoxazone in Methanol

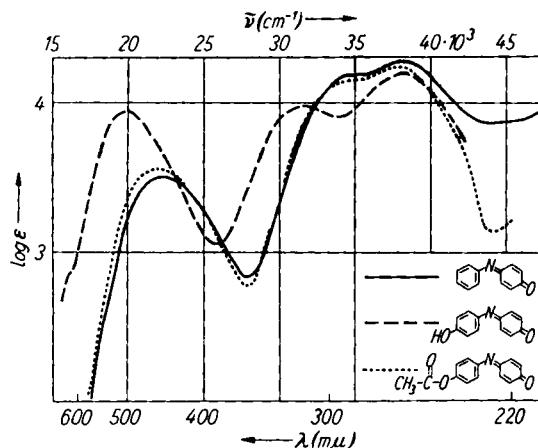


Abbildung. 7. UV-Spektren des Chinon-anils und einiger Derivate in Methanol

wesentlicher Einfluß der Substituenten auf das Spektrum des Grundgerüstes zu erkennen war, haben bereits L. HORNER und K. STURM<sup>10)</sup> gemessen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Versuche und Fräulein SIGRID SCHEIBE für die sorgfältige Aufnahme der IR-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Modell-Verbindungen sind bereits beschrieben und wurden, soweit möglich, chromatographisch gereinigt; die 3-substituierten Phenoaxazone an Kieselgel in Chloroform, die 7-substituierten an Cellulosepulver im System Butanol/0.2 m Phosphatpuffer  $p_{\text{H}}$  12.0. Die Hydroxyverbindungen wurden mit Pyridin-Acetanhydrid in der Kälte, die Aminoverbindungen bei 50° oder in siedendem Acetanhydrid-Natriumacetat acetyliert, an saurem Kieselgel oder Gips aus Benzol/Chloroform/Essigester chromatographiert und aus Benzol oder Benzol/Cyclohexan kristallisiert. Nur das 7-Acetamino-4-methyl-phenoaxazon mußte wegen der geringen Löslichkeit direkt aus siedendem Dimethylformamid umkristallisiert werden.

Die IR-Spektren wurden im Perkin-Elmer Modell 21, die sichtbaren und UV-Spektren im Beckman DU gemessen.

HANS-G. BOIT und WERNER DÖPKE

### ALKALOIDE AUS URCEOLINA-, HYMENOCALLIS-, ELISENA-, CALOSTEMMA-, EUSTEPHIA- UND HIPPEASTRUM-ARTEN<sup>11)</sup>

Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 28. Mai 1957)

Aus *Hymenocallis speciosa*, *Elisena longipetala*, *Calostemma purpureum*, *Eustephia yuyuensis* und *Hippeastrum bifidum* werden mehrere bereits in anderen Amaryllidaceen aufgefundene Alkaloide isoliert, aus *Urceolina miniata* darüber hinaus zwei bisher nicht beschriebene Basen Urceolin und Urminin.

#### A. *Urceolina miniata*

*Urceolina miniata* Benth. (syn. *Pentlandia miniata* Herb.; *Sphaerotele coccinea* Link, Otto et Klotzsch), eine der 4 bekannten Arten der zur *Narcisseae*-Subtribus *Phaedranassinae* gehörenden Amaryllidoideen-Gattung *Urceolina*, ist eine in den peruanischen Anden heimische Zwiebelpflanze mit kurzgestielten, in der Mitte verbreiterten Blättern, die auf schlankem Schaft eine Dolde aus hängenden scharlachroten Blüten mit in der unteren Hälfte zylindrischer, in der oberen Hälfte krugförmiger Perianthröhre und länglichen, an den Enden gespreizten Segmenten trägt. Dreijährige Zwiebeln dieser chemisch noch nicht untersuchten Amaryllidacee, die Ende November in Holland ausgegraben worden waren und 2 Monate gelagert hatten, enthielten 0.13% Alkaloide<sup>2)</sup>, von denen sich 52% als *Tazettin*, 31% als *Haemanthamin* und 4% als *Lycorin* erwiesen. Darüber hinaus wurden mit je 4% Ausbeute zwei bisher nicht

<sup>10)</sup> Chem. Ber. 88, 329 [1955].

<sup>11)</sup> XVIII. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide; XVII. Mitteil.: H.-G. BOIT, W. STENDER und A. BEITNER, Chem. Ber. 90, 725 [1957].

<sup>2)</sup> Die Ausbeute-Angaben beziehen sich auf frisches Pflanzenmaterial.