

HANS MUSSO

Phenoxazine, VII¹⁾

Bildungsweisen für 4.5-Dimethyl-phenoxazon-3-isocyanat

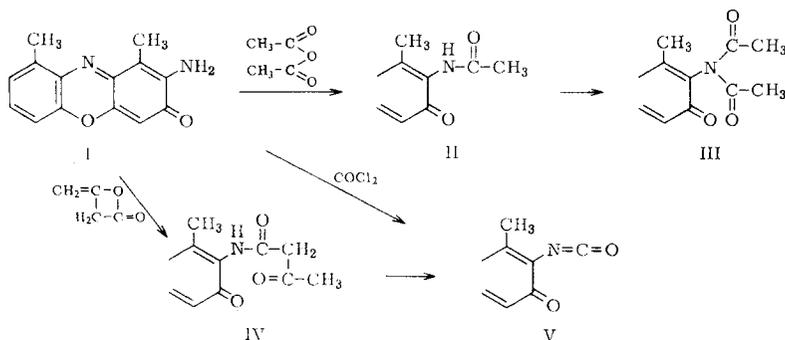
Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

(Eingegangen am 19. Februar 1963)

Bei der Acetylierung von 3-Amino-4.5-dimethyl-phenoxazon-(2) mit Acetanhydrid/Natriumacetat wird 4.5-Dimethyl-phenoxazon-3-isocyanat als Nebenprodukt isoliert. Seine Bildung kann durch Abspaltung von Aceton aus der 3-Acetoacetyl-amino-Verbindung erklärt werden.

Bei der Synthese von Modellverbindungen zur Konstitutionsaufklärung der Orcein-farbstoffe²⁾ wurden einige 3-Amino-phenoxazone-(2) in siedendem Acetanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat acetyliert. Die chromatographische Reinigung der rohen Reaktionsprodukte an Kieselgel ergab die erwarteten 3-Diacetamino-Verbindungen, zeigte jedoch in mehreren Fällen außer den 3-Acetamino-Derivaten in geringer Menge ein weiteres Nebenprodukt an, das die Säule bereits beim Nachwaschen mit Benzol als gelbe schnellwandernde Zone verließ.

Im Falle des 3-Amino-4.5-dimethyl-phenoxazons-(2) (I) werden aus dieser Zone 1–2% d. Th. orangefarbene Nadeln isoliert, die im IR-Spektrum überraschend eine sehr intensive Bande bei 2217/cm zeigen. Die Analyse legt eine Formulierung als 3-Isocyanat V nahe, die durch die Synthese von V aus I mit Phosgen in siedendem Xylol bestätigt wird. V erhält man ferner, wenn man das aus I und Diketen leicht



zugängliche Acetoacetat IV den Acetylierungsbedingungen unterwirft, wobei neben V die Acetate II und III gebildet werden. Die Pyrolyse von Acetoacetylaminen bei 300–450° ist bekannt³⁾; die niedrige Zersetzungstemperatur von IV in Acetanhydrid

1) VI. Mitteil.: H. MUSSO, Chem. Ber. 96, 1927 [1963].

2) H. BEECKEN, U. v. GIZYCKI, E.-M. GOTTSCHALK, H. KRÄMER, D. MAASSEN, H.-G. MATTHIES, H. MUSSO, C. RATHJEN und U. I. ZAHORSZKY, Angew. Chem. 73, 665 [1961].

3) T. MUKAIYAMA, M. TOKIZAWA, H. NOHIRA und H. TAKEI, J. org. Chemistry 26, 4381 [1961].

ist bemerkenswert, denn IV läßt sich bei 150–160° im Hochvakuum unzersetzt sublimieren.

Unterwirft man das Acetat II erneut der Acetylierung, so entsteht nur das Diacetat III und kein V. Deshalb muß man annehmen, daß das zur Acetylierung verwendete Acetanhydrid Diketen oder Acetessigsäureanhydrid bzw. das gemischte Anhydrid mit Essigsäure enthalten hat.

Nach dem IR-Spektrum liegt IV im Kristall in der Ketoform (1721/cm) vor, in $5 \cdot 10^{-4}$ m Tetrachlorkohlenstofflösung z. Tl. auch in der Enolform, die sich an der breiten Absorptionsbande der stark assoziierten Hydroxygruppe (3333–2630/cm) zu erkennen gibt.

Fräulein URSULA SCHWABE danke ich für die Mitarbeit, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁴⁾

3-Amino-4.5-dimethyl-phenoxazon-(2) (I): Eine Lösung von 1.40 g *2-Amino-3-hydroxy-toluol* in 20 ccm Äthanol wurde mit einer Lösung von 10 g *Kaliumhexacyanoferrat(III)* in 70 ccm 2 n NaO₂CCH₃ versetzt, wobei das Reaktionsprodukt in dunkelbraunen Flocken ausfiel. Absaugen, Trocknen, Chromatographie an Kieselgel mit Benzol und Umkristallisieren aus Benzol lieferten 953 mg (70% d. Th.) braunviolette Nadeln vom Schmp. 233°, die zur Analyse bei 130° i. Hochvak. sublimiert wurden.

C₁₄H₁₂N₂O₂ (240.3) Ber. C 69.99 H 5.03 N 11.66 Gef. C 69.93 H 4.85 N 11.68

IR-Banden (KBr): NH 3378, 3350, 3311; Phenoxazon 1642, 1605, 1590/cm.

Acetylierung von 3-Amino-4.5-dimethyl-phenoxazon-(2) (I) zu II, III und V: 300 mg I wurden mit 100 mg wasserfreiem Natriumacetat und 20 ccm *Acetanhydrid* 15 Min. unter Rückfluß gekocht, und die Lösung i. Vak. zur Trockne abgedampft. Den Rückstand chromatographierte man mit Benzol an neutralem Kieselgel, wobei drei Zonen auftraten. Aus der schnellwandernden gelben Zone erhielt man nach Abdampfen i. Vak. und Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan 5.4 mg (1.6% d. Th.) *4.5-Dimethyl-phenoxazon-3-isocyanat (V)* in feinen orangefarbenen, verfilzten Nadeln, die sich beim langsamen Erwärmen zwischen 220 und 225°, beim raschen Erhitzen bei 227–230° zersetzten und zur Analyse bei 120° i. Hochvak. sublimiert wurden.

C₁₅H₁₀N₂O₃ (266.3) Ber. C 67.66 H 3.79 N 10.52 Gef. C 67.67 H 3.58 N 10.46

IR-Banden (KBr): NCO 2217; Phenoxazon 1645, 1623, 1605, 1587, 1572s; (CCl₄): NCO 2203/cm.

Aus der zweiten, braunen, mit Benzol langsam wandernden Zone erhielt man 8.5% I zurück. Die dritte, rotbraune Zone am Säulenkopf, mit Chloroform eluierbar, ergab 359 mg Acetatgemisch, das durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol zerlegt wurde. Dabei erhielt man 79.9 mg (22.6% d. Th.) in Benzol schwerlösliche, feine orangegelbe Nadeln des *3-Aceta-amino-4.5-dimethyl-phenoxazons-(2) (II)* vom Schmp. 258–260° (Zers.), die zur Analyse bei 140° i. Hochvak. sublimiert wurden.

C₁₆H₁₄N₂O₃ (282.3) Ber. C 68.07 H 5.00 N 9.92 COCH₃ 15.3

Gef. C 68.12 H 4.96 N 9.65 COCH₃ 15.2

IR-Banden (KBr): NH 3279; NH·CO·CH₃ 1681; Phenoxazon 1647, 1618, 1592; (CCl₄): NH·CO·CH₃ 1716/cm.

⁴⁾ IR-Spektren: Beckman IR 4; Schmp.: Kofler-Heizmikroskop, korrigiert.

Vom in Benzol leichter löslichen *3-Diacetamino-4.5-dimethyl-phenoxazon-(2)* (III) waren aus Benzol/Cyclohexan 162 mg (40.0% d. Th.) in orangeroten Stäbchen vom Schmp. 205 bis 207° (Zers.) isolierbar, die zur Analyse bei 130° i. Hochvak. sublimiert wurden.

$C_{18}H_{16}N_2O_4$ (324.3) Ber. C 66.66 H 4.97 N 8.64 $COCH_3$ 30.5
Gef. C 66.69 H 4.87 N 8.52 $COCH_3$ 27.3

IR-Banden (KBr): $N(COCH_3)_2$ 1721, 1709s; Phenoxazon 1650, 1621, 1590, 1580; (CCl_4) : $N(COCH_3)_2$ 1722/cm.

3-Acetoacetamino-4.5-dimethyl-phenoxazon-(2) (IV): 50.0 mg I wurden mit 0.5 ccm frisch dest. Diketen, 1 ccm Benzol und 2 mg wasserfreiem Natriumacetat 2 Min. gekocht, bis sich I löste. Beim Abkühlen erstarrte die orangebraune Lösung zu einem Kristallbrei, der abgesaugt (61 mg) und aus Benzol/Essigester unter Zusatz von Methanol (das beim Einengen wieder abdestillierte) umkristallisiert wurde. Man erhielt 50.6 mg (75.2% d. Th.) feine gelbe Nadeln vom Schmp. 205–207° (Zers.), die zur Analyse bei 120° i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{18}H_{16}N_2O_4$ (324.3) Ber. C 66.66 H 4.97 N 8.64 Gef. C 66.46 H 4.97 N 8.83

IR-Banden (KBr): NH 3226; CO 1721; $NH \cdot CO \cdot CH_3$ 1674; Phenoxazon 1645, 1613, 1590; (CCl_4) : NH 3308, 3195; OH 3333–2630 breit; CO 1724s, 1705/cm.

4.5-Dimethyl-phenoxazon-3-isocyanat (V): a) In eine siedende Lösung von 120 mg I in 50 ccm Xylol leitete man 10 Min. Phosgen ein, blies anschließend Stickstoff durch und verdampfte sie i. Vak. zur Trockne. Den Rückstand chromatographierte man mit Benzol an Kieselgel und erhielt aus der schnellwandernden braungelben Zone nach Abdampfen und Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan 90.8 mg (68% d. Th.) V.

b) 17 mg IV wurden in 5 ccm Acetanhydrid und 10 mg Natriumacetat 15 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei einige Tropfen abdestillierten, in denen gaschromatographisch Aceton nachgewiesen wurde. Nach Abdampfen i. Vak. isolierte man wie unter a) 1.8 mg (13% d. Th.) V. Beide Präparate stimmten im Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit der oben analysierten Probe überein. Aus 40 mg IV erhielt man nach 30 Min. langem Kochen nur 2.3 mg V und aus der bei der Chromatographie mit Benzol langsam wandernden Zone durch Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan 1.3 mg violettbraune Nadeln vom Schmp. 217–219°. Beim Eluieren mit Chloroform waren noch 23 mg Acetatgemisch erhältlich, aus dem durch fraktionierte Kristallisation 4.5 mg II und 6.2 mg III gewonnen und durch Misch-Schmp. und IR-Spektren identifiziert wurden.