

Hans Musso, Katharina Spauke und Karen R. Walter

Phenoxazine, X¹⁾

Zur Zuordnung charakteristischer Banden im IR-Spektrum von Phenoxazonen-(3)

Aus der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum und dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg²⁾

(Eingegangen am 24. Oktober 1966)

An Hand der IR-Spektren ¹⁸O- und ¹⁵N-substituierter Phenoxazone werden charakteristische Schwingungsfrequenzen dieser Verbindungsklasse zugeordnet.

Der Nachweis, daß die Orcein- und Lackmusfarbstoffe Phenoxazonderivate sind, wurde spektroskopisch erbracht. Dabei ließen sich an Hand zahlreicher Derivate folgende für diesen Chromophor 1 charakteristische IR-Banden im Bereich von 1670–1430/cm (6–7 μ) ermitteln³⁾:

1. 1661–1647/cm (ν C=O), 2. 1626–1595 (ν C=N), 3. 1590–1570, 4. 1531–1493 und 5. 1490–1449 (ν C=C chinoid und ν C \equiv C aromatisch).

Die Aussage zur Konstitution der Orceinfarbstoffe war eindeutig, da sich der empirische Vergleich auf genügend viele Modellverbindungen stützte. Zweifel an der vorgeschlagenen Bandenzuordnung (in Klammern) sind dagegen berechtigt.

Erstens erscheint es fraglich, ob die Phenoxazonbande bei 1661–1647/cm wirklich der C=O-Valenzschwingung angehört, denn diese Bande ist besonders bei in 2-Stellung substituierten Derivaten nur wenig intensiv⁴⁾, während normalerweise die C=O-Bande wegen der Polarität dieser Bindung zu den stärksten Banden überhaupt gehört⁵⁾. Zweitens wurde inzwischen gezeigt, daß im Spektrum des Triphendioxazins (2) die intensiven Banden bei 1579 und 1573/cm durch die C=C-Valenzschwingungen der chinoiden und benzoiden Ringe hervorgerufen werden und die C=N-Bande weniger intensiv bei 1526/cm liegt⁶⁾ (Tab. 1).

In der vorliegenden Mitteilung werden diese Verhältnisse an den in Tab. 2 aufgeführten ¹⁵N- und ¹⁸O-substituierten Phenoxazonderivaten geklärt.

¹⁾ IX. Mittel.: H. Musso und D. Döpp, Chem. Ber. 99, 1470 (1966).

²⁾ Derzeitige Anschrift: 355 Marburg (Lahn), Bahnhofstraße 7.

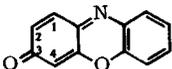
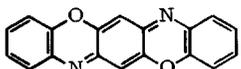
³⁾ H. Musso und H.-G. Matthies, Chem. Ber. 90, 1814 (1957).

⁴⁾ H. Musso und H. Krämer, Chem. Ber. 91, 2001 (1958); H. Musso und H. Beecken, ebenda 94, 585 (1961).

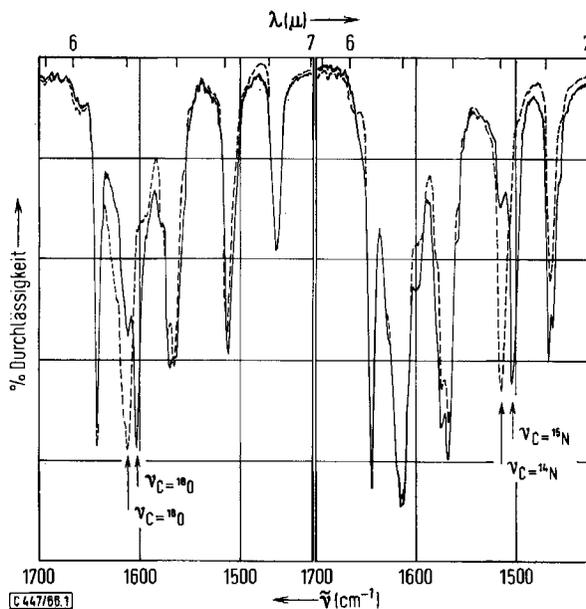
⁵⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Lüttke für diesen Hinweis.

⁶⁾ H. Musso, D. Döpp und J. Kuhls, Chem. Ber. 98, 3937 (1965).

Tab. 1. Charakteristische IR-Banden von Phenoxazon-(3) (1) und Triphenedioxazin (2) ($\tilde{\nu}/\text{cm}$)

	neue Zuordnung	
		
1) 1642 (1657–1642)*)	$\nu\text{C}=\text{C}$	
2) 1614 (1636–1614)	$\nu\text{C}=\text{O}$	
3) 1591 (1606–1564 1572 1–3 Banden) 1564	} $\nu\text{C}=\text{C}$ chin. $\nu\text{C}\cdots\text{C}$ arom.	1579 $\nu\text{C}\cdots\text{C}$ arom.
4) 1512 (1516–1493)		$\nu\text{C}=\text{N}$
5) 1461 (1470–1461) 1357 (1377–1357) 1242 (1273–1236) 1169 (1188–1166)	$\nu\text{C}\cdots\text{C}$ $\nu\text{C}-\text{C}?$ $\nu\text{N-Phenyl}$ $\nu\text{C}-\text{O}?$	1461 $\nu\text{C}\cdots\text{C}$ arom. 1375 $\nu\text{C}-\text{C}$ 1246 $\nu\text{N-Phenyl}$ 1170 $\nu\text{C}-\text{O}$

*) Bereich, in dem die betreffende Bande bei allen Derivaten von 1 in Tab. 2 liegt.



Ausschnitte (6–7 μ) aus den IR-Spektren links des ^{18}O - (61%) und rechts des ^{15}N - (87%) substituierten Phenoxazons-(3) in Chloroform (3 mg/0.15 ccm, Schichtdicke 0.20 mm); unmarkiert — — — —

Ersetzt man im Phenoxazon-(3) das Carbonylsauerstoffatom durch das Isotop ^{18}O , so wird im IR-Spektrum lediglich die zweite Phenoxazonbande bei 1614/cm um 13/cm (in CHCl_3 – 9/cm) langwellig verschoben (Abbild., Tab. 2). Obwohl diese Verschiebung nur ein Drittel von derjenigen beträgt, die man für einen isolierten $\text{C}=\text{O}$ -Chromophor berechnet (–39/cm), so ist es doch berechtigt, diese Bande der Carbo-

Tab. 2. Schwingungsfrequenzen und Frequenzverschiebungen von

		O—H	N—H	C—H	CH ₃ C=O	1) C=C	2) C=O	3) C...C		4) C=N	5) C...C			
Phenoxazon-(3) unmarkiert	KBr			3044		1642	1614	1591	1572	1564	1512	1461		
	<i>I</i>			1		9	10	4	8	8	8	4		
	C=18O			3044		1643	1614	—	1568	1511	1462			
							1601							
	$\Delta\bar{\nu}$			0		+1	-13		0		-1	+1		
unmarkiert	CHCl ₃			—		1644	1613	1600s	1574	1566	1515	1466		
	<i>I</i>					10	10	4	7	8	7	5		
	C=18O					1644	1613		1571	1566s	1514	1466		
							1604							
	$\Delta\bar{\nu}$					0	-9		-3	0	-1	0		
¹⁵ N	KBr			3044		1642	1614	1591	1572	1564	1513	1461		
											1499			
	$\Delta\bar{\nu}$			0		0	0	0	0	0	-14			
¹⁵ N	CHCl ₃			—		1644	1613	1600s	1574	1566	1514	1467		
											1503			
	$\Delta\bar{\nu}$					0	0	0	0	0	-11	+1		
2-Amino-phenoxazon unmarkiert	KBr	3407	3309	3245s	3055	1657		1589	1572		1493	1470		
	<i>I</i>			3180s										
		3	2		1	2		10br	10		2	3		
¹⁵ N ₂	KBr	3397	3299	3240s	3055	1651		1589	1572		1487	1468		
	<i>I</i>													
	$\Delta\bar{\nu}$	-10	-10	3175s	0	-6		0	0		-6	-2		
2-Acetamino-phenoxazon unmark.	KBr		3304		3060	1718s	1704	1643	1619	1578		1511	1464	
	<i>I</i>		6br		1	3	4	6	9	8		10	6	
¹⁵ N ₂	KBr		3286		3060	1717s	1704	1643	1617	1578		1500	1455	
	<i>I</i>													
	$\Delta\bar{\nu}$		-8		0	-1	0	0	-2	0		-11	-9	
unmarkiert	CHCl ₃		3354		—	1700	1645	1621	1587	1579		1503	1463	
	<i>I</i>		1			2	3	5	5	6		10	2	
¹⁵ N ₂	KBr		3347			1700	1645	1619	1586	1578		1488	1456	
	<i>I</i>													
	$\Delta\bar{\nu}$		-7			0	0	-2	-1	-1		-15	-7	
2-Hydroxy-phenoxazon unmarkiert	KBr	3335	3269	3200s	3085—3013	1648	1614s	1603	1582	1571	1504	1463		
	<i>I</i>		1	3	1	4	9	10	8	9	3	5		
¹⁵ N	KBr	3335	3269	3200s	3085—3013	1649	1614s	1603	1581	1571	1495	1463		
	<i>I</i>													
	$\Delta\bar{\nu}$	0	0	0	0	+1	0	0	-1	0	-9	0		
2-Acetoxy-phenoxazon unmarkiert	KBr				3072—3055	1774	1647	1636	1602	1587	1579	1515	1466	
	<i>I</i>				1	7	5	9	4	7	8	6	2	
¹⁵ N	KBr				3072—3055	1774	1650	1636	1602	1587	1578	1502	1462	
	<i>I</i>													
	$\Delta\bar{\nu}$				0	0	+3	0	0	0	-1	-13	-4	
unmarkiert	CHCl ₃				—	1779	1651	1636	1606	1586	1579	1516	1466	
	<i>I</i>					4	4	8	3	7	10	5	4	
¹⁵ N	KBr					1779	1652	1636	1606s	1586	1579	1505	1466	
	<i>I</i>													
	$\Delta\bar{\nu}$					0	+1	0	0	0	0	-11	0	
Phenoxazin unmarkiert	KBr	3403	3387		3056	3038		1630		1596	1585	1502	1499	1465
	<i>I</i>		2	2	1	1		2		4	4	10	10	4
¹⁵ N	KBr	3395	3379		3056	3038		1630		1595	1585		1501	1464
	<i>I</i>													
	$\Delta\bar{\nu}$	-8	-8		0	0		0		-1	0		-1	
unmarkiert	CHCl ₃	3434			3070	3044	3029							
	<i>I</i>													
¹⁵ N	KBr	3427			3071	3045	3029							
	<i>I</i>													
	$\Delta\bar{\nu}$	-7			+1	+1	0							

I = geschätzte Bandenintensität, stärkste Bande = 10; s = Schulter; br = breite Bande; Konzentrationen: 1 und 2 mg/200 mg

^{18}O - und ^{15}N -substituierten Phenoxazonderivaten ($\bar{\nu}$ und $\Delta\bar{\nu}/\text{cm}$)

N-Ph											N-Ph																														
1357	1315	1285	1242	1227	1169	1117	1099	881	864s	856		810br	2	4	1	2	2	3	2	4	5	4	6	1																	
1359	1314	1286	1243	1227	1169	1117	1099	881	864s	856		810br																													
+2	-1	+1	+1	0	0	0	0	0	0	0																															
1359	1315	1285	1236	1226	1169	1117	1099	876	864	856		810br																													
+2	0	0	-8	-1	0	0	0	-5	0	0		0																													
1460	1425	1400	1328	1311s	1292	1273	1234	1203	1175	1147	1115	894	875	854	838	822	810	2	2	1	1	1	2	1	3	3	>1	1	1	>1	>1	2	>1	1							
1457	1423	1397	1329	1308s	1289	1271	1227	1203	1175	1147	1115	889	873	854	838	821	803	-3	-2	-3	+1	-3	-3	-2	-7	0	0	0	0	-5	-2	0	0	-1	-7						
1402	1368	1341	1330	1309	1275	1263	1225	1184	1168	1114	1008	946	892	878	840	837	820	1	2	5	2	2	1	1	5	4	5	1	1	2	4	4	4	1	1						
1400	1368	1347	1399	1330	1306	1275	1257	1223	1184	1165	1114	1008	947	885	878	840	837	813	-2	0		0	-3	0	-6	-2	0	-3	0	0	+1	-7	0	0	0	-7					
1420	1402	1385	1377	1317	1292	1270	1230	1211	1182	1145	1114	962	897	883	872	856	844	811	7	7	5	6	3	5	1	5	5	9	3	1	>1	2	2	2	5	1	2				
1417	1399	1383	1377	1314	1291	1264	1230	1210	1181	1145	1114	962	892	880	870	856	844	806	-3	-3	-2	0	-3	-1	-6	0	-1	-1	0	0	0	-5	-3	-2	0	0	-5				
1428	1368	1349	1323	1298	1273	1256	1200	1188	1167	1138	1117	1002	958	914	896	883	872	863	850	805	1	5	4	1	2	2	1	4	7	6	10	7	2	1	4	2	4	1	2	2	2
1428	1368	1349	1323	1297	1272	1248	1200	1188	1166	1138	1116	1002	958	914	890	881	872	861	848	802	0	0	0	0	-1	-1	-8	0	0	-1	0	-1	0	0	0	-6	-2	0	-2	-2	-3
1457	1410	1303	1288	1259	1237	1203	1191	1151	1116	1091	1031	918	879	859	827	4	4	8	8	>1	1	4	1	1	5	1	2	3	1	1	3										
1457	1407	1301	1287	1254	1236	1200	1189	1151	1116	1091	1030	918	874	859	823	0	-3	-2	-1	-5	-1	-3	-2	0	0	0	-1	0	-5	0	-4										

KBr; 3 mg/0.15 cm CHCl_3 , Schichtdicke 0.20 mm

nylschwingung zuzuordnen, denn es gibt sonst keine Bande im Spektrum des Phenoxazons, die durch diese Isotopensubstitution auffällig verändert wird. Die Mehrzahl der Banden bleibt in der Lage konstant, Verschiebungen bis zu $\pm 2/\text{cm}$ deuten zwar an, daß sich ein Teil der Schwingungsenergie der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung auf andere Bindungen verteilt, jedoch sind die Beträge zu klein, als daß man noch eine andere Bande im Bereich von 4000 bis 580/cm für diese funktionelle Gruppe als charakteristisch bezeichnen könnte.

Im IR-Spektrum des am Stickstoff durch ^{15}N -substituierten Phenoxazons-(3) werden vor allem zwei Banden deutlich verschoben (Abbild., Tab. 2), nämlich die vierte Phenoxazonbande bei 1512/cm um $-14/\text{cm}$ (in CHCl_3 $-11/\text{cm}$) (ber. $-24/\text{cm}$), die dadurch eindeutig als $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung charakterisiert ist; zum anderen die N-Phenylschwingung bei 1242/cm um $-8/\text{cm}$ (ber. $-20/\text{cm}$). Zwei weitere Banden, die wie beim Triphendioxazin⁶⁾ auf eine ^{15}N -Substitution ansprechen, liegen bei 880 und 820/cm ($\Delta\tilde{\nu}$ -5 bis $-7/\text{cm}$).

Da die Intensität der ersten Phenoxazonbande bei 1661–1647/cm empfindlich auf eine Substitution in 2-Stellung anspricht, wird sie einer $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung des chinoiden Ringes zugeteilt. Die Zuordnung der weiteren Banden in Tab. 1 bei 1591, 1572, 1564, 1357 und 1169/cm erfolgt in Analogie zu der des Triphendioxazins⁶⁾, bei dem diese durch ^{13}C -Substitution ermittelt wurde.

Die Spektren des [$^{15}\text{N}_2$]-2-Amino- und [^{15}N]-2-Hydroxy-phenoxazons-(3) sowie ihrer Acetylderivate bestätigen diese Zuordnung, die jedoch bei den N–H-Verbindungen im Bereich von 1670–1430/cm durch die N–H-Deformationsschwingung beeinträchtigt wird. Die N–H-Valenzschwingungen bei 3300–3400/cm werden in den ^{15}N –H-Verbindungen erwartungsgemäß um -7 bis $-10/\text{cm}$ verschoben.

Interessant ist ferner noch, daß im Spektrum des als Zwischenprodukt dargestellten [^{15}N]-Phenoxazins neben der N–H-Valenzschwingung ($\Delta\tilde{\nu}$ $-7/\text{cm}$) die Markierung an folgenden Banden nur relativ schwach zu Tage tritt: 1410 -3 , 1259 -5 und 827/cm $-4/\text{cm}$ (Tab. 2), von denen die beiden mittleren sehr wenig intensiv sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG danken wir für die großzügige Unterstützung. Herrn Dr. U. I. Záhorszky danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 421 aufgenommen. Die Spektren des unmarkierten Materials wurden jeweils vorher unter den gleichen Bedingungen registriert und die Spektren der markierten Verbindungen auf dasselbe Papier geschrieben. Die Reproduzierbarkeit der Messung ist 0.5/cm, die Genauigkeit $\pm 1/\text{cm}$. Das Gerät wurde wie üblich mit Wasserdampf und Polystyrol geeicht. Die nichtmarkierten Verbindungen wurden wie für die markierten angegeben gereinigt und zeigten die gleichen Schmp. (Kofler-Heiztischmikroskop, korr.). Alle Präparate wurden vor der Messung frisch sublimiert bzw. getrocknet.

[$\text{C}=\text{}^{18}\text{O}$]-Phenoxazon-(3): 11.0 mg unmarkiertes Phenoxazon, 100 mg $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ (99% ^2H , 95% ^{18}O), 130 mg trockenes Tetrahydrofuran und etwa 1 mg *p*-Toluolsulfonsäure wurden in

einer abgeschmolzenen Glasampulle 9 Stdn. auf 100° erwärmt, dann der Inhalt über P₄O₁₀ zur Trockne gebracht und der Rückstand i. Hochvak. sublimiert: 10.2 mg, Schmp. 215–218°; ¹⁸O-Gehalt aus der Intensität der Peaks *m/e* 197 : 199 im Massenspektrum 61 %.

[¹⁵N]-Phenoxazin: Ein Gemisch von 353.6 mg [¹⁵N]-*o*-Amino-phenol⁶⁾ (95.7 % ¹⁵N), 353.6 mg Brenzcatechin und 35.5 mg [¹⁴N]-*o*-Amino-phenol-hydrochlorid wurden nach l. c.⁷⁾ im CO₂-Strom 4 Stdn. auf 220–230° erhitzt. Das Rohprodukt chromatographierte man mit Benzol an SiO₂ und sublimierte es i. Hochvak.; 108.5 mg (17%), Schmp. 154–155° (Lit.⁷⁾: 153–154°).

[¹⁵N]-Phenoxazon-(3): 40.3 mg [¹⁵N]-Phenoxazin wurden nach l. c.⁸⁾ in Eisessig mit Eisen(III)-chlorid oxydiert. Das Rohprodukt wurde an SiO₂ mit Benzol unter Zusatz steigender Mengen Chloroform chromatographiert, aus Methanol/Wasser umkristallisiert und i. Hochvak. sublimiert: 1. Frakt. 6.4 mg, Schmp. 217°; 2. Frakt. 8.3 mg, Schmp. 215–217° (Lit.⁸⁾: 216–217°), Ausb. 34%. Nach der Intensität der Peaks *m/e* 197 : 198 im Massenspektrum enthält das Präparat 87 % ¹⁵N.

[¹⁵N₂]-2-Amino-phenoxazon-(3): 170.0 mg [¹⁵N]-*o*-Amino-phenol⁶⁾ (95.7 % ¹⁵N) wurden nach l. c.⁹⁾ mit Quecksilberoxid in siedendem Benzol oxydiert. Nach Chromatographie an SiO₂ mit Benzol unter Zusatz steigender Mengen Essigester und Kristallisation aus Essigester/Benzol erhielt man 44.7 mg (27%) dunkelviolette Kristalle.

[¹⁵N₂]-2-Acetamino-phenoxazon-(3): Aus 15.0 mg der vorstehenden Verbindung erhielt man nach l. c.¹⁰⁾ in Acetanhydrid/Natriumacetat und Chromatographie des Rohproduktes an SiO₂ mit Benzol/Chloroform (9:1) 12.8 mg (71%) schmutziggelbe Nadeln (aus Benzol) vom Schmp. 297° (Zers.) (Lit.¹⁰⁾: 285°).

[¹⁵N]-2-Hydroxy-phenoxazon-(3): 29.0 mg 2-[¹⁵N₂]-Amino-phenoxazon-(3) hydrolysierte man nach l. c.¹¹⁾ und chromatographierte das Produkt an SiO₂ mit Essigester. 14.0 mg (48%) dunkelrote Kristalle aus Essigester/Benzol.

[¹⁵N]-2-Acetoxy-phenoxazon-(3): 8.2 mg der vorstehenden Verbindung lieferten in Acetanhydrid/Pyridin (1 Stde., 20°) nach Abdampfen i. Vak. und Chromatographie des Rückstandes an SiO₂ mit Benzol/Chloroform (1:1) aus Benzol 6.9 mg (70%) orangefarbene Nadeln, Schmp. 230–232° (Lit.¹¹⁾: 226°). Nach der Intensität der Peaks *m/e* 255 : 256 im Massenspektrum enthielt das Präparat 94 % ¹⁵N.

⁷⁾ F. Kehrman und A. Neil, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 3102 (1914).

⁸⁾ F. Kehrman und A. Saager, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 341 (1902).

⁹⁾ O. Fischer und O. Jonas, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2782 (1894).

¹⁰⁾ Th. Zinke und A. Hebebrandt, Liebigs Ann. Chem. 226, 60 (1884).

¹¹⁾ E. Diepolder, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2816 (1902).