

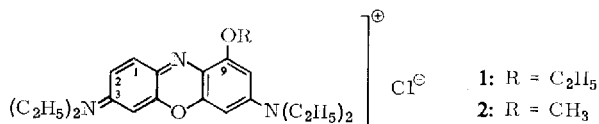
Hubertus Psaar und Helmut Heitzer

## Notiz zur Konstitution der Oxazinfarbstoffe C. I. Basic Blue 3 und C. I. Basic Blue 4

Aus der Farbenabteilung III und der Ingenieur-Abteilung AP der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

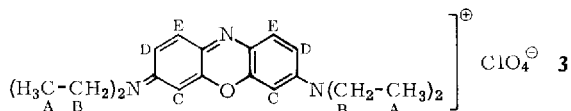
(Eingegangen am 8. April 1969)

Unter der Bezeichnung Basic Blue 3 und Basic Blue 4 werden im Colour Index<sup>1)</sup> zwei Oxazinfarbstoffe mit den Strukturformeln 1 und 2 beschrieben:



Basic Blue 3 wird auch unter dem Namen Rhodulinreinblau 3 G mit derselben Strukturformel in anderen Publikationen<sup>2)</sup> genannt. Die Untersuchung dieser Farbstoffe ergab, daß die angegebenen Strukturformeln nicht zutreffen. Schon die Elementaranalyse ergibt Werte, die auf Farbstoffe ohne Alkoxygruppe hinweisen. Im NMR-Spektrum<sup>3)</sup> werden keine Signale für eine in 1- bzw. 9-Stellung stehende OCH<sub>3</sub>- oder OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe gefunden. Ebenso spricht das Aufspaltungsbild der aromatischen Kernprotonen eindeutig gegen das Vorliegen irgendwelcher weiterer Kernsubstituenten, womit nur die Konstitution 3 vereinbar ist (Tab. 1).

Tab. NMR-Daten<sup>3)</sup> von Basic Blue 3



Protonenart	δ (ppm)	Multiplizität *)	J (Hz)	Protonenzahl
A	1.40	t	7.0	12
B	3.92	q	7.0	8
C	6.98	d	2.7	2
D	7.50	d/d	2.7/9.6	2
E	7.82	d	9.6	2

\*) Es bedeutet: d = Dublett; d/d = Dublett von Dublett; t = Triplet; q = Quartett.

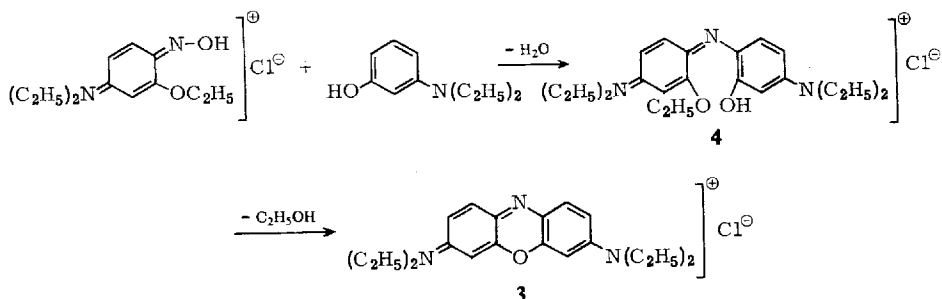
Basic Blue 3 wird nach Angaben der Literatur<sup>2)</sup> durch Kondensation von 4-Nitroso-3-äthoxy-diäthylanilin mit 3-Hydroxy-diäthylanilin dargestellt. Kondensiert man dagegen 4-Nitroso-diäthylanilin mit 3-Hydroxy-diäthylanilin, so erhält man einen Farbstoff, dessen

<sup>1)</sup> Colour Index, Vol. 3.3423.

<sup>2)</sup> FIAT 764; Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. XIII, S. 57, Verlag Urban und Schwarzenberg, München-Berlin 1962; K. Venkataraman: The Chemistry of Synthetic Dyes, 1. Aufl., Bd. II, S. 783, Academic Press Inc. New York 1952.

<sup>3)</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde bei 60 MHz in Aceton-d<sub>6</sub> mit TMS als innerem Standard aufgenommen.

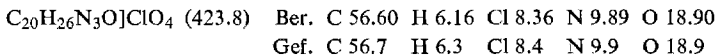
IR- und NMR-Spektrum sowohl mit dem von Basic Blue 3 als auch mit dem von Basic Blue 4 identisch ist. Auch die chromatographischen Befunde zeigen eindeutig die Identität der Farbstoffe. Die Synthese von Basic Blue 3 und Basic Blue 4 auf anderem Weg beweist, daß für beide Farbstoffe die Strukturformel 3 zutreffend ist. Weiter ergibt sich daraus, daß die Synthese von Blue 3 und Blue 4 unter Abspaltung von Alkohol aus dem Zwischenprodukt 4 zu formulieren sein dürfte.



Einen Hinweis auf diesen Verlauf der Synthese findet man auch schon in Beilsteins Handbuch<sup>4)</sup> unter der Verbindung der Konstitution 3 als Zitat einer Privatmitteilung.

### Beschreibung der Versuche

7-Diäthylamino-3-diäthylimonio-3H-phenoxazin-perchlorat (entspr. 3): 17.8 g (0.1 Mol) 4-Nitroso-diäthylanilin, 16.5 g (0.1 Mol) 3-Hydroxy-diäthylanilin und 13.6 g (0.1 Mol) Zinkchlorid (wasserfrei) wurden in 100 ccm 96proz. Äthanol 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der Ansatz wurde dann auf 20° gekühlt, der Alkohol i. Vak. abgezogen und dem Rückstand 70 ccm Dimethylformamid und 30 ccm Eisessig zugesetzt. Dann wurde 30 Min. auf 130° erhitzt, in 1000 ccm Wasser von 70° gegossen und vom Rückstand abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde mit 20 ccm 70proz. Perchlorsäure der Oxazinfarbstoff als Perchlorat gefällt und aus Methanol/Dimethylformamid (2 : 1) umkristallisiert. Ausb. 5.4 g.



IR<sup>5)</sup>: 1650 (sch), 1595 (st), 1530 (sch), 1520 (sch), 1496 (m), 1469 (sch), 1448 (sch), 1401 (st), 1335 (st), 1270 (st), 1246 (m), 1148 (st), 1130 (m), 1070 (st), 1001 (sch), 964 (sch), 890 (sch), 846 (sch), 632 (sch), 500/cm (sch).

<sup>4)</sup> Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, I. Erg.-Werk, Bd. 27, S. 412.

<sup>5)</sup> Das IR-Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer (Modell 521) von 5proz. Lösungen in Chloroform gemessen.