

Über Phenoxazine, XI<sup>1)</sup>

## Notiz zur Umwandlung von 3-Nitrophenoxazin in 3-Phenoxazon

Hans Musso

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

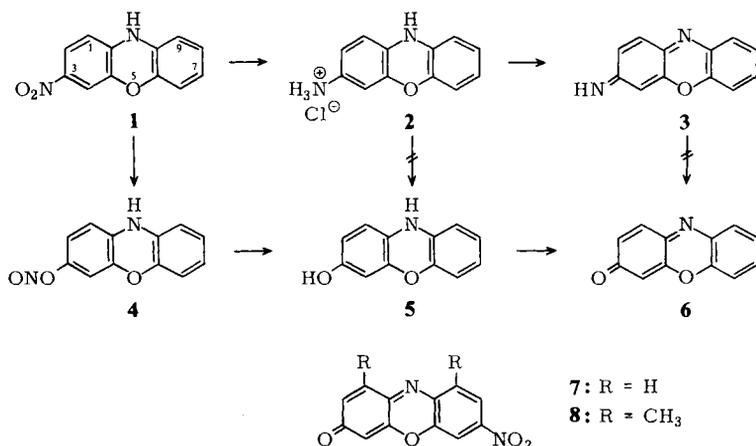
Eingegangen am 29. März 1978

Phenoxazines, XI<sup>1)</sup>

## Note about the Transformation of 3-Nitrophenoxazine to 3-Phenoxazone

3-Phenoxazone (**6**) is formed in up to 42% yield by simple decomposition of 3-nitrophenoxazine (**1**) on daylight in benzene solution. 7-Nitro-3-phenoxazone (**7**) was isolated as a minor product (11–17%). Hydrolysis of the imino compound **3** could not be achieved.

Bei synthetischen Studien an Phenoxazinderivaten<sup>2)</sup> ergab sich das Problem, 3-Nitrophenoxazine in 3-Phenoxazone umzuwandeln. Dazu wurde zunächst versucht, in den durch Reduktion der Nitrogruppe von **1** nach *Kehrmann*<sup>3)</sup> leicht zugänglichen Amino- und Imino-Derivaten **2** und **3** den Stickstoff durch Sauerstoff zu ersetzen. Beim Versuch, **2** zu diazotieren und das Diazoniumsalz zu verkochen, konnte keine Hydroxy-Verbindung **5** oder aus dieser mit Luftsauerstoff zu erwartendes Phenoxazon **6** nachgewiesen werden. Auch bei allen Hydrolyseversuchen an **3** unter verschiedenen Bedingungen entstand **6** nur in saurer Lösung in Spuren.



<sup>1)</sup> X. Mittel.: H. Musso, K. Spauke und K. R. Walter, Chem. Ber. 100, 1436 (1967).

<sup>2)</sup> H. Musso, Chem. Ber. 96, 1936 (1963).

<sup>3)</sup> F. Kehrmann und W. Gresly, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 347 (1909); F. Kehrmann und M. Ramm, ebenda 53, 2265 (1920).

Dann wurde festgestellt, daß sich 3-Nitrophenoxazin (**1**) beim Stehenlassen der Benzollösung auf dem Labortisch im Tageslicht in einigen Tagen zersetzt. Aus dem braunschwarzen Produktgemisch ließen sich aus verschiedenen Ansätzen chromatographisch 31–42% Phenoxazon **6** und 11–17% 7-Nitrophenoxazon **7** isolieren, wobei noch geringe Mengen anderer Produkte erkannt, aber nicht aufgeklärt wurden. Im Licht kann man die Bildung von **6** mit einer Umlagerung von **1** in **4** und Hydrolyse zu **5** und dessen Oxidation erklären. Der Angriff der salpetrigen Säure und Luft auf bereits gebildetes **6** kann zu **7** führen; in Gegenwart von Harnstoff konnte kein **7** isoliert werden.

Die Konstitution von **7** ergab sich aus einem Vergleich der UV- und IR-Spektren mit denen von **8**, das bereits früher auf eindeutigem Wege dargestellt worden war<sup>4)</sup>. Zudem wurde **7** auch bei der Oxidation von **1** mit Eisen(III)-chlorid und bei der Nitrierung von **6** erhalten, aber nur in schlechter Ausbeute. Mehrere Methylderivate von **1**<sup>5)</sup> reagieren analog, eine genauere Untersuchung ist eben nicht beabsichtigt. Da **2** und **3** früher<sup>3)</sup> nicht in analysenreiner Form charakterisiert wurden, sei das hier nachgeholt.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-Aktiengesellschaft* danke ich für die Unterstützung, Frau *K. Kempmann* und Frau *S. Maurer* für die experimentelle Hilfe.

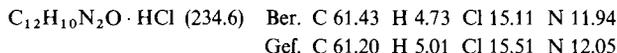
## Experimenteller Teil

(Versuche größtenteils 1965–67 in Marburg)

Schmp.: Kofler Heitzischmikroskop. — IR (KBr): Perkin-Elmer 421, nur charakteristische und intensivere Banden.

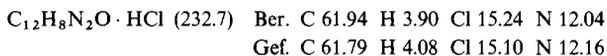
*3-Aminophenoxazin · HCl* (**2** · HCl): 412 mg 3-Nitrophenoxazin (**1**)<sup>4)</sup> wurden in 25 ml Methanol und 7.0 ml konz. Salzsäure mit 2.0 g Zinn(II)-chlorid und einigen Stückchen Zinn gerührt, wobei sich die Lösung erwärmte und bald farblos wurde. Nach Abgießen vom Zinn und Einengen i. Vak. erhielt man 758 mg hellgelbe Kristalle des Zinn-Doppelsalzes, in dessen wäßrige Lösung erschöpfend Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Die filtrierte Lösung lieferte beim Einengen 389 mg (92%) farblose Plättchen, die zur Analyse bei 130°C i. Hochvak. sublimiert wurden. An der Luft wird die Substanz bald dunkelviolett und zersetzt sich beim Schmelzen > 250°C.

IR: 3390, 2865, 2590 (NH<sub>2</sub><sup>⊕</sup>), (1630), 1592, 1581, 1515, 1490, 1450, 1408, 1302, 1191, 1140, 1123... cm<sup>-1</sup>.



*3-Imino-3H-phenoxazin · HCl* (**3** · HCl): Eine Lösung von 100 mg **2** · HCl in möglichst wenig Wasser von 50°C wurde mit 300 mg Eisen(III)-chlorid · 6H<sub>2</sub>O in wenig Wasser versetzt. Bei 0°C hatten sich 95 mg rote Kristalle ausgeschieden, die mit 2N HCl gewaschen wurden. Aus der i. Vak. eingeeengten Mutterlauge erhielt man noch 3 mg (zusammen 99%). Zur Analyse kristallisierte man aus Wasser durch Zusatz von 2N HCl um und trocknete bei 100°C i. Hochvak. Schmp. > 330°C (Zers.).

IR: 3100–2500, max. 2840 breit (NH<sub>2</sub><sup>⊕</sup>), 1635, 1582, 1565, 1547, 1476, 1448, 1422, 1258, 1090... cm<sup>-1</sup>.



*3-Imino-3H-phenoxazin* (**3**): Die wäßrige Lösung von 99 mg **3** · HCl wurde mit einem geringen Überschuß Natriumcarbonat versetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Der rasch über

<sup>4)</sup> *H. Musso* und *P. Wagner*, *Chem. Ber.* **94**, 2551 (1961).

<sup>5)</sup> *H. Musso*, *Chem. Ber.* **96**, 1927 (1963).

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknete Benzolextrakt hinterließ beim Abdampfen 76 mg einer bräunlich gelben Kristallmasse, die aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert (66 mg, 78%) und bei 110°C i. Hochvak. sublimiert wurde (61 mg); Schmp. 158–160°C. Die Substanz wird beim Aufbewahren dunkel olivbraun.

IR (KBr): 3180 (NH), 3050, 2920 (CH), 1628, 1590, 1570, 1537, 1438, 1347, 1309, 1266, 1158, 1113 ... (CCl<sub>4</sub>): 3254 (NH), 3064, 3039 (CH) ...  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$  (196.2) Ber. C 73.46 H 4.11 N 14.28 Gef. C 73.40 H 4.08 N 14.17

*Zersetzung von 1*: Eine Lösung von 25.1 mg chromatographisch reinem **1** in 200 ml Benzol hatte in einem offenen Kolben aus Jenaer Glas 5 d am Fenster gestanden und war dabei bräunlich trüb geworden. Der i. Vak. erhaltene Abdampfückstand zeigte bei der Chromatographie an Kieselgel nur noch Spuren mit Benzol rasch wanderndes **1**. Mit Benzol/Chloroform (6:4) wurden 21 mg eines Gemisches aus **6** und **7** eluiert, die durch Sublimation i. Hochvak. bei 130°C (15 mg) und Schichtchromatographie an  $\text{SiO}_2$  getrennt wurden, wobei man ca. 10 mal mit Benzol entwickelte. Die rascher wandernde gelborange Zone wurde herausgekratzt und mit Aceton eluiert. Aus Benzol/Cyclohexan kristallisierten 3.5 mg (13%) **7** in feinen braunen Nadeln vom Schmp. 238–240°C (Zers.), in den Spektren übereinstimmend mit dem unten beschriebenen Präparat.

Aus der langsameren ziegelroten Zone gewann man analog 9.0 mg (42%) **6** vom Schmp. 217.5–218°C (Benzol/Cyclohexan), die im Misch.-Schmp. (217–219°C), IR-Spektrum und Analyse mit einer authent. Probe übereinstimmen.

*7-Nitro-3 H-phenoxazin-3-on (7-Nitro-3-phenoxazon) (7)*: a) Eine Lösung von 30 mg **1** in 10 ml warmem Eisessig wurde mit 300 mg Eisen(III)-chlorid · 6 H<sub>2</sub>O versetzt, gerührt und nach 10 min in 100 ml kochendes Wasser gegossen. Es wurde kurz aufgekocht und dann kalt filtriert. Den Filtrückstand (20 mg) und den Abdampfückstand aus dem Benzolextrakt der wäßrigen Lösung (10 mg) kochte man mit Benzol aus und chromatographierte die Lösung an Kieselgel. Mit Benzol wurden ca. 5 mg **1** eluiert, dann folgte eine rote nicht identifizierte Zone und mit Benzol/Chloroform (1:1) erhielt man 13 mg rohes **7**, das durch Sublimation i. Hochvak. bei 130°C und Schichtchromatographie wie oben gereinigt wurde. 7.9 mg (25%) gelbbraune Kristalle, die sich um 240°C zersetzten (Benzol/Cyclohexan).

b) Eine Lösung von 50 mg 100proz. Salpetersäure in 25 ml Acetanhydrid wurde bei 0°C mit 50 mg Phenoxazon **6** versetzt und 4 h bei 0°C und noch 20 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich alles löste. Nach Hydrolyse mit Eis wurde mit Benzol extrahiert und der Extrakt wie oben chromatographisch aufgetrennt. Dabei wurden 5.6 mg **6** zurückgewonnen und 8.3 mg (13%) **7** isoliert.

IR: 3105, 3082, 3038, 1640, 1622, 1600, 1568, 1523, 1359, 1338, 1310, 1222, 1166, 1120, 1099 ...  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 426$  (9500), 356 (9250), 338 (13500), 325 (14250), 250 nm (17800).

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$  (242.2) Ber. C 59.51 H 2.50 N 11.57 Gef. C 59.65 H 2.52 N 11.54

*1,9-Dimethyl-7-nitro-3 H-phenoxazin-3-on (1,9-Dimethyl-7-nitro-3-phenoxazon) (8)<sup>4)</sup>*: IR: 3082, 3038, 2910, 1640, 1615, 1584, 1573, 1374, 1339, 1307, 1179 ...  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 431$  (9260), 373 (14050), 354 (18800), 339 (17200), 251 nm (20400).

[132/78]