

Notiz zur Reaktion des 3-Iminophenoxazins mit Ammoniak und Aminen

Uwe Fiedeldei und Helmut Baumgärtel*

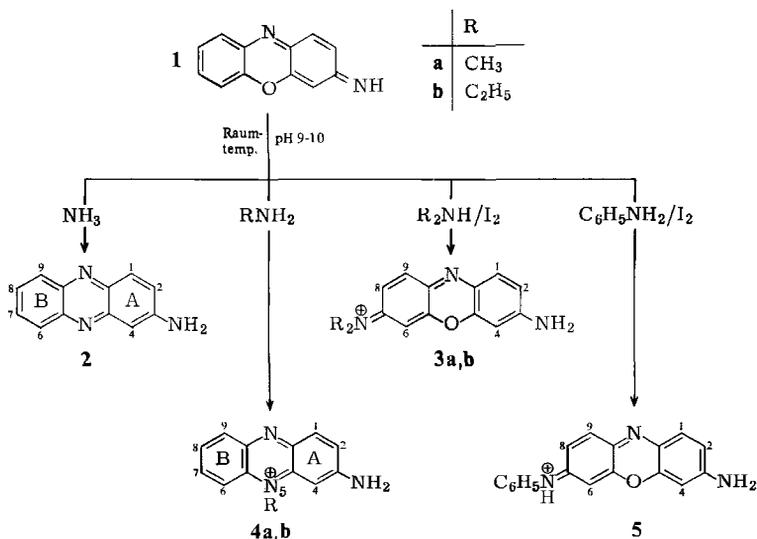
Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin,
Takustr. 3, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 9. März 1984

Note on the Reaction of 3-Iminophenoxazine with Ammonia and Amines

Phenazines and phenoxazines are formed in the reaction of 3-iminophenoxazine with amines.

Die oxidative Aminierung von 3-Phenyliminophenoxazin mit Anilin ist seit langem bekannt¹⁾, dagegen ist die analoge Umsetzung mit aliphatischen Aminen bisher nicht beschrieben worden. Im folgenden wird über die Reaktionen des 3-Iminophenoxazins mit verschiedenen primären und sekundären aliphatischen Aminen sowie mit Ammoniak und Anilin berichtet. Neben der erwarteten oxidativen Aminierung wurde dabei die Umwandlung des Phenoxazingerüsts in Phenazin bzw. das Phenazinium-Kation beobachtet. 3-Iminophenoxazin (**1**) ist in sehr guten Ausbeuten zugänglich^{1–4)}. Die Umsetzung mit Ammoniak zu 2-Aminophenazin (**2**) und mit primären Aminen zu den Phenazinium-Kationen **4a, b** erfolgt in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur. Anilin und sekundäre Amine reagieren in Ethanol zu den Phenoxazinderivaten **3a, b** und **5**. Die Reaktionen sind nach 4–8 Stunden beendet, die Ausbeuten betragen 30–80%.



Die neuen Verbindungen wurden durch Analysen und Spektren charakterisiert; Aminophenazin **2** wurde anhand von Literaturdaten^{5,6)} identifiziert. Die Strukturen von **4a** und **b** wurden durch Vergleich ihrer NMR-Spektren mit denen von **2**³⁾ (Tab. 1) gesichert.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **2** und **4a, b** (DMSO, 270 MHz, δ -Werte)

	2	4a	4b
1-H	7.94 d	8.05 dd	8.08 dd
2-H	7.50 dd	7.62 dd	7.61 dd
4-H	6.95 d	6.86 dd	6.86 dd
6-H	8.02 ddd	8.26 ddd	8.28 ddd
7-H	7.81 ddd	8.10 ddd	8.11 ddd
8-H	7.69 ddd	7.83 ddd	7.84 ddd
9-H	8.10 ddd	8.32 ddd	8.36 ddd
NH ₂	6.58	8.96	8.93
CH ₂	—	—	4.79
CH ₃	—	4.23	1.51

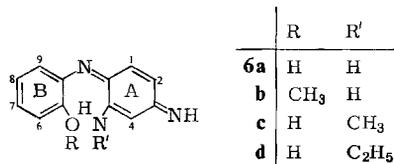
Man erkennt ein zu tieferem Feld verschobenes Grundmuster des 2-Aminophenazins mit einem AMX-System am aminosubstituierten und einem ABCD-System am unsubstituierten Benzol-Anellanden. Die Ursache für die Verschiebung ist der stark elektronenziehende quartäre Stickstoff. Auch der an N-5 gebundene Alkylrest zeigt in Übereinstimmung mit Literaturdaten⁷⁾ neben seinem typischen Kopplungsmuster eine starke Verschiebung von über 4 ppm⁷⁾ zu tiefem Feld.

Die Verbindungen **3a, b** und **5** zeigen die für unsymmetrisch substituierte 3,7-Diaminophenoxazine typischen, versetzten AMX-Systeme an den Benzol-Anellanden. In Tab. 2 sind die Signal-lagen zusammengefaßt. Eine eindeutige Zuordnung der einzelnen AMX-Systeme zu bestimmten Benzol-Anellanden erscheint anhand der vorliegenden NMR-Daten nicht möglich.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **3a, b** ((CD₃)₂CO) und **5** (DMSO, 270 MHz, δ -Werte)

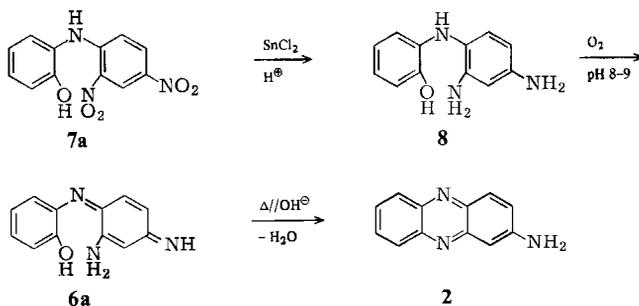
	3a	3b	5
1,9-H	7.83/7.87	7.79/7.83	7.79/7.87
2,8-H	7.31/7.55	7.29/7.55	7.23/7.54
4,6-H	6.94/7.06	6.93/7.08	6.72/7.02
NH ₂	8.00	8.03	9.23
R	3.57	3.92/1.41	7.54/7.42/7.34

Bei der Umsetzung des 3-Iminophenoxazins (**1**) zu den Verbindungen **2, 4a, b** wird ein ringoffenes Zwischenprodukt **6** erwartet.



Um diese Annahme zu überprüfen, wurde versucht, das 2-Aminophenazin **2** aus **7a** über **6a** auf folgendem Weg darzustellen: **7a** wird mit SnCl₂/H⁺ in üblicher Weise zu **8** reduziert, das bei pH 8–9 an der Luft zu **6a** oxidiert wird. Diese Verbindung konnte eindeutig anhand ihres NMR-Spektrums identifiziert werden (Phenazin-Bezifferung): δ = 6.64 (1-H); 5.88 (2-H); 6.04 (4-H); 6.27 (6-H); 6.55 (7-H); 6.44 (8-H); 6.73 (9-H); 5.73 (NH); 3.38 (NH₂); 9.27 (OH).

Man erkennt ein zu hohem Feld verschobenes Spektrum mit einem AXY-System am Ring A, das sich teilweise mit einem ABCD-System (Ring B) überlappt. Die Verschiebung der Protonen-



signale von Ring B zu hohem Feld weist auf einen Verlust an Aromatizität hin. Erwartungsgemäß sind die Signale der NH_2 -Gruppe auf Grund der H-Brücke verbreitert. Bei gelindem Erwärmen oder bei Raumtemperatur in ammoniakalischem Milieu geht **6a** in 2-Aminophenazin **2** über. Die Ausbeute an **2** ist stets höher als 80%, bezogen auf **7a**. Die Reaktion verläuft offenbar sehr einheitlich, da weder Hydroxyphenazine noch Diaminophenoxazine NMR-spektroskopisch nachweisbar sind. Aus diesen Gründen nehmen wir an, daß der Ringschluß zum Phenazin **2** durch die intramolekulare $\text{O} \cdots \text{H} - \text{N}$ -Wasserstoffbrücke in **6** begünstigt ist.

Wir danken dem *Bundesministerium für Forschung und Technologie* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Experimente.

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit einem WH 270 der Fa. Bruker, die IR-Spektren mit dem Gitterspektrometer 580 B der Fa. Zeiss, Oberkochen, an KBr-Preßlingen aufgenommen. Die UV-Spektren wurden mit dem DMR 22 der Fa. Zeiss registriert. Die Massenspektren wurden mit Varian MAT 112 S (80 eV) gemessen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

2-Aminophenazin (2): Die grünlichgelbe Lösung von 930 mg **1** in 100 ml Ammoniak (10proz.) wird 4 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird die nun rotbraune Lösung viermal mit 30 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt, die Phasen werden getrennt. Nach Abdampfen des Methylenchlorids bleibt ein DC-einheitliches Produkt zurück, das nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/*n*-Heptan (3/1) 230 mg (30%) rubinrote Kristalle lieferte. Schmp. 283°C , Lit.⁶⁾ 265°C ⁶⁾, 287°C ⁸⁾, 290°C ⁹⁾. – IR: 3490, 3310, 3190, 3050, 1640, 1595, 1480, 1448, 1400, 1330, 1230, 1130 cm^{-1} . – MS: $m/e = 195 (\text{M}^+)$.

3-Amino-5-methylphenazinium-perchlorat (4a): Die grünlich-gelbe Lösung von 770 mg **1** und 850 mg 40proz. Methylamin in 100 ml Wasser wird 4 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sie sich tiefviolett färbt. Man filtriert ab, wäscht mit wenig heißem Wasser und säuert das Filtrat mit verd. Perchlorsäure auf etwa pH 4 an. **4a** wird mit NaClO_4 ausgesalzen. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol (4/1) erhält man 600 mg (74%) rotbraunes Kristallpulver. Schmp. 250°C (Zers.). – IR: 3410, 3350, 3215, 3180–2800, 1640, 1605, 1554, 1518, 1480, 1400 cm^{-1} . – UV: $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ ($\lg \epsilon$) = 19600 (4.10); 26000 (3.99); 35000 (4.55); 43100 cm^{-1} (4.58). – MS: $m/e - \text{HClO}_4 = 209 (\text{M}^+)$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}_4$ (309.5) Ber. C 50.40 H 4.01 N 13.57 Gef. C 50.48 H 4.34 N 13.21

3-Amino-5-ethylphenazinium-perchlorat (4b): 770 mg **1** und 1.2 g Ethylamin werden wie oben beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 780 mg (71%). Schmp. 250°C (Zers.). – IR:

3410, 3320, 3230, 3160–2800, 1638, 1600, 1500, 1515, 1468, 1400 cm^{-1} . – UV: $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ ($\lg \epsilon$) = 19500 (4.13); 25900 (4.00); 35000 (4.53); 42800 cm^{-1} (4.52). – MS: m/e – HClO_4 = 223.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_4$ (323.6) Ber. C 51.93 H 4.33 N 12.98 Gef. C 51.50 H 4.50 N 12.58

3-Amino-7-(dimethylamino)phenoxazinium-perchlorat (3a): 1 g **1** und 800 mg Dimethylamin, in 100 ml Ethanol gelöst, werden mit 50 ml ethanolischer Iodlösung (1.1 g) versetzt. Nach 8 h ist die Reaktion beendet; die tiefblaue Lösung wird auf etwa 20 ml eingengt und mit 100 ml heißer 5proz. Essigsäure versetzt. Man filtriert ab und wäscht den Rückstand portionsweise mit 100 ml heißem Wasser. Das Filtrat wird mit Natriumperchlorat-Lösung versetzt, bis **3a** ausfällt. Nach mehrmaligem Umfällen und Umkristallisieren aus Essigester erhält man 89 mg (60%) metallisch grün schimmernde Kristalle. Schmp. 210°C (Zers.). – IR: 3400 (breit), 3300 (breit), 3220, 3110–2820, 1650, 1635, 1510, 1485, 1390, 1335 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_5$ (339.5) Ber. C 49.48 H 4.12 N 12.37 Gef. C 49.57 H 4.43 N 12.18

3-Amino-7-(diethylamino)phenoxazinium-perchlorat (3b): 1 g **1** und 1.3 g Diethylamin werden wie vorstehend zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Ausb. 1.1 g (65%). Schmp. 154 bis 156°C. – IR: 3420 (breit), 3110 (breit), 2980–2820, 1600, 1490, 1425, 1395, 1275 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (367.6) Ber. C 49.81 H 5.18 N 10.89 Gef. C 50.07 H 4.90 N 10.60

3-Amino-7-(phenylamino)phenoxazinium-chlorid (5): Zur Lösung von 1 g **1** und 400 mg Anilin in 100 ml Ethanol tropft man eine ethanolische Iodlösung (1.1 g auf 50 ml) zu. Nach 4 h ist die Umsetzung beendet. Die entstandene rotbraune Lösung wird auf etwa 50 ml eingengt und mit 200 ml 0.001 N NaOH versetzt. **5** fällt aus, wird abfiltriert und portionsweise mit 100 ml heißem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird in 30 ml Eisessig gelöst und heiß filtriert, anschließend wird mit 200 ml 0.5 M NaCl-Lösung versetzt. **5** fällt in dunkelgrünen Kristallen aus. Ausb. 990 mg (80%). – IR: 3450 (breit), 3040 (breit), 1600, 1585, 1480, 1390, 1370, 1315, 1295, 1150, 1120 cm^{-1} . – MS: m/e – HCl = 287 (M^+).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (341.6) Ber. C 63.25 H 4.69 N 12.30 Gef. C 63.25 H 4.64 N 12.09

2-Hydroxy-2',4'-dinitrodiphenylamin (7a) wurde nach Literaturvorschrift¹⁾ hergestellt.

Cyclisierung von 7a zu Aminophenazin 2: 2.75 g (10 mmol) **7a** und 17.6 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in einem Gemisch aus 100 ml Methanol und 13 ml konz. Salzsäure 3 h unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer auf 30 ml eingengt, mit 100 ml Wasser verdünnt und mit Natriumcarbonat auf pH 9–10 gebracht, wobei Zinnhydroxid ausfällt. Durch die Suspension wird 2 h Luft geleitet, wobei sie sich rotbraun färbt. Man extrahiert mit Ether und unterschichtet die rotbraune, gelb fluoreszierende Lösung mit wäßrigem 10proz. Ammoniak. Nach 2stdg. kräftigem Rühren wird die Etherphase abgetrennt und die wäßrige Pese mehrfach mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherlösungen werden nach Trocknen mit Natriumsulfat zur Trockne abgedampft. 2-Aminophenazin bleibt in quantitativer Ausbeute als DC-einheitliches Produkt zurück.

¹⁾ F. Kehrman und M. Ramm, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 2265 (1920).

²⁾ H. Musso, Chem. Ber. **96**, 1927 (1963).

³⁾ H. Musso, Chem. Ber. **111**, 3012 (1978).

⁴⁾ T. Hirashima und O. Manabe, Chem. Lett. **1975**, 259.

⁵⁾ A. Lange, Dissertation Univ. Freiburg 1980.

⁶⁾ E. Fischer und F. Passmore, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 355 (1889).

⁷⁾ H. J. Grande, C. G. van Schagen, T. Jarbandhan und F. Müller, Helv. Chim. Acta **60**, 348 (1977).

⁸⁾ O. N. Nechaeva und Z. V. Pushkareva, Zhur. Obsch. Khim. **28**, 2693 (1958) [Chem. Abstr. **53**, 9229e (1959)].

⁹⁾ F. Ullmann, Liebigs Ann. Chem. **366**, 91 (1909).