

OXAZINE ALS AZIDOBASISCHE INDIKATOREN XIV.* ELEKTRONENSPEKTREN VON BENZOPHENOXAZONEN

V. STUŽKA^a und V. ŠIMÁNEK^b

^a Institut für analytische Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät,

^b Chemisches Institut der Medizinischen Fakultät,
Palacký-Universität, Olomouc

Eingegangen am 9. November 1970

Es wurden die Spektren von Benzophenoxazonen im ultravioletten und sichtbaren Bereich in verschiedenen Lösungsmitteln und verschiedenen Ionenzuständen gemessen. Es wurde der Einfluß des Benzolkerns, der Elektroneneigenschaften der Substituenten und der Lösungsmittelpolarität auf die Lage und Intensität der einzelnen Banden im Spektrum untersucht.

In unserer vorhergehenden Mitteilung¹ wurden die Infrarotspektren der Benzophenoxazone I–VI untersucht. Die Frequenz und Intensität der der C=O-Stretching-Vibration I–VI zugeordneten Banden wurden mit den pK_{BH^+} -Werten dieser Verbindungen korreliert. In dieser Arbeit richten wir unser Augenmerk auf die Beziehungen zwischen der Struktur der Benzophenoxazone und ihrer Elektronenspektren. Es wurde der Einfluß des Benzolkerns in einigen Lagen des Phenoxazonskeletts auf die Bande im Spektrum bei der größten Wellenlänge und der Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Lage und Intensität der einzelnen Banden untersucht. Die Benzophenoxazonspektren wurden in verschiedenen Ionenzuständen gemessen.

Der Einfluß des Substituenten und des pH-Wertes des Mediums auf Lage und Intensität des die größte Wellenlänge aufweisenden Bandes bei den Elektronenspektren der mono- und di-substituierten 3-Phenoxazonderivate wurde von Musso und Matthies² untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche Schmelzpunkte wurden am Kofler-Block mit einer Präzision von $\pm 2^\circ$ bis 200°C bestimmt und keiner Korrektur unterzogen. Die Dünnschichtchromatographie wurde an CH-Silicagel (Spolana, Neratovice) mit 10% Gips im System Benzol-Äthanol (8 : 2) durchgeführt. Für die Spektralmessungen wurden die Substanzen im Vakuum bei 60°C und 0,1 Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die nichtsubstituierten Phenoxazone I–VI wurden mittels Vakuumsublimation bei 100°C und 0,1 Torr gereinigt. Bei allen Substanzen wurde desweiteren die Elementaranalyse auf Stickstoffgehalt, bei einigen Stoffen auch auf Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt durchgeführt.

* XIII. Mitteilung: diese Zeitschrift 34, 3064 (1970).

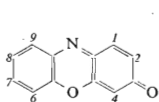
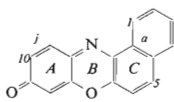
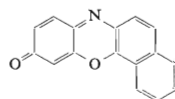
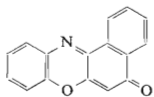
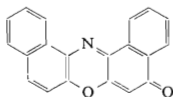
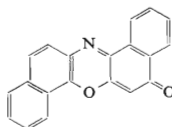
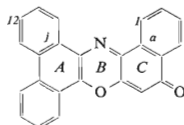
Spektrophotometrische Messungen

Für die Spektralmessungen wurden die Substanzen auf einer Mikrowaage (0,5 mg) eingewogen, in spektralreinem Lösungsmittel gelöst und auf eine Konzentration von 10^{-4} M verdünnt. Die Spektren wurden mittels Spektrophotometers "Unicam SP 700" oder des Beckmann-Spektrophotometers Modell G in 1,00 cm- oder 0,20 cm-Quarzküvetten gemessen. Die Richtigkeit der gemessenen Wellenlängen im Bereich um 200 nm wurde mit Hilfe der Frequenzen der Sauerstoffbanden kontrolliert. Als Lösungsmittel diente 96%iges Äthanol. Dioxan (Merck), Dimethylsulfoxid (Fluka) und 96%ige Schwefelsäure (Lachema). Die Spektren in Schwefelsäure wurden zwecks Kontrolle, ob keine Zersetzung der zu messenden Substanzen eintritt, nach dreißig Minuten wiederholt gemessen.

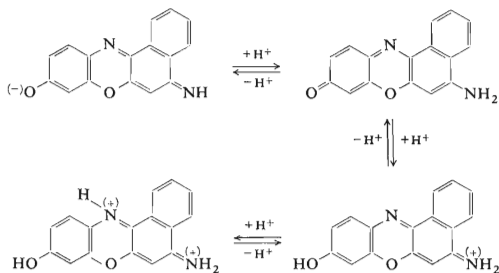
Die gewünschte Strukturform des Farbstoffs wurde durch Zugabe von 1–3 Tropfen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure oder 20%igem Kaliumhydroxid gewonnen oder wurde in Schwefelsäure von verschiedener Konzentration gemessen.

Herstellung der Substanzen

Die Substanzen wurden hergestellt: 3-Phenoxazon (*I*) nach Kehrman und Saager³ (Smp. 216–217°C), 9-Benzo(*a*) phenoxazon (*II*) (Smp. 227–228°C) nach Fischer und Hepp⁴, 9-Benzo(*c*)phenoxazon (*III*) (Smp. 233–235°C nach Ružička und Šimánek⁵, 5-Benzo(*a*)phenoxazon (*IV*) (Smp. 194,5°C) nach Stránský und Mitarbeiter⁶, 5-Dibenzo(*a,j*) phenoxazon (*V*) (Smp. 287 bis 288°C), 5-Dibenzo(*ah*)phenoxazon (*VI*), (Smp. 291–292°C) nach Ružička und Dostál⁷, 9-Dimethylamino-5-benzo(*a*)phenoxazon (*VII*) (Smp. 244°C) und 9-Diäthylamino-5-benzo(*a*)phenoxazon (*VIII*) nach Thorpe⁸, 5-Amino-9-benzo(*a*)phenoxazon (*IX*) und 5-Phenylamino-9-benzo-

*I**II**III**IV**V**VI**VII*

(a)phenoxazon (*X*) nach Fischer und Hepp⁴; 9-Hydroxy-5-benzo(a)phenoxazon (*XI*) (Smp₁ 305–307°C) wurde mittels Kondensation von 4-Nitrosoresorcin und 1-Naphthol in Äthano in Gegenwart von Schwefelsäure nach Juřina⁹ hergestellt.



ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Als Grundstruktureinheit, von der die Benzophenoxazone *II–VI* abgeleitet werden, ist 3-Phenoxazon (*I*) anzusehen. Eine seiner Grenzstrukturen kann durch die positive, an $\text{C}_{(7)}$ lokalisierte Ladung und durch die negative Ladung am Carbonylsauerstoff in der $\text{C}_{(3)}$ -Stellung ausgedrückt werden.

Durch diese Struktur werden verschiedene Eigenschaften der Phenoxazone (chemische Reaktivität der $\text{C}_{(7)}$ -Stellung bei nukleophiler Substitution, hohe Basizität der chinoiden Carbonylgruppe, Infrarotspektren)¹ charakterisiert.

Als Grundchromophor der Phenoxazone kann N-Phenylchinonmonoimin vorausgesetzt werden; das Maximum seines Bandes bei der größten Wellenlänge (λ_{max} 447 nm, $\log \epsilon$ 3,52 in Methanol) ist das gleiche wie beim 3-Phenoxazon (λ_{max} 446 nm, $\log \epsilon$ 4,03 in Methanol)².

In den Spektren der Phenoxazone *I–VI* (Tab. I) existieren im Bereich von 210 bis 400 nm vier oder fünf Absorptionsbanden. Mit wachsender Lösungsmittelpolarität (Dioxan–Äthanol) erfolgt bei diesen Banden eine kleine bathochrome Verschiebung, die für die den $\pi-\pi^*$ Übergängen zugeordneten Banden charakteristisch ist¹⁰. Das Band mit der größten Wellenlänge bei *I–VI* liegt im Bereich von 400–500 nm, dessen Lage von der Lage im Benzolkern am Phenoxazon-Grundskelett abhängig ist. Durch Erhöhung der Lösungsmittelpolarität erfolgt bei diesem Band im Vergleich mit den übrigen Banden des Spektrums eine beträchtliche bathochrome Verschiebung, durch die aufgezeigt wird, daß der exziterte Molekülzustand durch den $\pi-\pi^*$ -Übergang gebildet wird. Wie die Intensität dieses Bandes ($\log \epsilon \approx 4$) zeigt, ändert sich während des Übergangs aus dem ursprünglichen in den exziterten Zustand das Dipolmoment des Moleküls¹¹. Im exziterten Zustand erfolgt Übertragung des Elektrons durch die Kette der konjugierten Doppelbindungen aus dem Skelett auf den Sauerstoff der chinoiden Carbonylgruppe. Die Substitution des Elektronendonatorsubstituenten

in der *p*-Stellung gegenüber der chinoiden Carbonylgruppe (VII–XI) bewirkt bathochrome Verschiebung sämtlicher Absorptionsbanden, namentlich des Bandes der größten Wellenlänge (Tab. II). Auf Grund dieser Fakten kann vorausgesetzt werden, daß das Absorptionsband bei den größten Wellenlängen dem gestatteten Übergang angehört¹⁰, der durch intramolekulare Elektronenübertragung aus dem Skelett auf den Carbonylsauerstoff (ET-Band) bewirkt wird.

TABELLE I

Elektronenabsorptionsspektren der Phenoxazone I–VI (Verbindung, Lösungsmittel^a)

		λ_{\max} , nm (log ϵ)						
I	1	242 (4,23)	251 s ^b (4,17)	342 (4,09)	438 (3,98)	—	—	—
	2	243 (4,23)	253 s (4,15)	347 (4,05)	446 (3,99)	—	—	—
	3	—	259 (4,02)	348 (4,09)	446 (4,01)	—	—	—
	4	248 (4,22)	252 s (4,22)	360 (4,10)	458 (4,00)	—	—	—
II	1	228 (4,43)	259 (4,42)	288 (4,21)	308 (3,87)	395 s (3,76)	478 (4,19)	—
	2	253 (4,40)	258 (4,40)	289 (4,16)	309 (3,98)	407 s (3,78)	495 (4,26)	—
	3	255 (4,41)	260 (4,42)	289 (4,18)	308 (3,92)	400 (3,76)	490 (4,23)	—
	4	230 (4,43)	259 (4,47)	290 (4,09)	310 (4,05)	—	505 (4,27)	—
III	1	232 (4,23)	—	292 (4,08)	306 (4,13)	355 (3,83)	484 (3,85)	—
	2	234 (4,33)	—	293 (4,05)	305 (4,14)	368 (3,88)	495 (3,94)	—
	3	257 (3,81)	—	294 (4,03)	309 (4,12)	363 (3,84)	495 (3,89)	—
	4	233 (4,29)	—	294 (4,04)	306 (4,12)	376 (3,87)	505 (3,95)	—
IV	1	230 (4,32)	241 (4,32)	257 (4,18)	—	352 (4,08)	427 (4,10)	—
	2	233 (4,33)	243 (4,31)	258 (4,16)	—	363 (4,07)	429 (4,10)	—
	3	—	260 (4,14)	285 (3,98)	—	358 (4,08)	432 (4,14)	—
	4	236 (4,34)	243 (4,31)	259 (4,15)	—	370 (4,06)	439 (4,12)	—
V	1	242 (4,42)	251 (4,49)	290 (4,03)	—	367 (3,99)	472 (4,15)	—
	2	237 (4,49)	244 (4,49)	254 (4,38)	293 (4,19)	387 s (3,72)	481 (4,30)	—
	3	256 (4,37)	270 (4,33)	293 (4,21)	305 (4,15)	380 (3,75)	481 (4,30)	—
	4	234 (4,49)	244 (4,47)	266 (4,33)	294 (4,16)	—	490 (4,32)	—
VI	1	245 (4,48)	250 (4,43)	267 (4,41)	299 (4,22)	370 (3,86)	472 (4,32)	—
	2	244 (4,48)	252 (4,54)	—	307 (4,30)	372 (4,03)	481 (4,17)	—
	3	—	258 (4,17)	—	312 (4,30)	370 s (3,99)	481 (4,16)	—
	4	246 (4,45)	252 (4,49)	—	308 (4,25)	376 (4,01)	490 (4,18)	—

^a1 Dioxan, 2 Äthanol, 3 Dimethylsulfoxid, 4 50%iges wäßriges Äthanol; ^bs Schulter.

TABELLE II
 Ultravioletspektren einiger substituierter Phenoxazone

Verbindung	Lösungsmittel	λ_{\max} , nm; (log ϵ)						
VII	Äthanol	224 (4,68)	247 (4,28)	253 (4,33)	259 (4,41)	263 (4,42)	306 (3,49)	544 (4,36)
VIII	Äthanol	220s (4,46)	245s (4,32) ^a	250s (4,41)	255s (4,53)	264 (4,63)	308 (3,98)	556 (4,63)
	50% Äthanol	222s (4,43)	244s (4,30)	250s (4,38)	255s (4,47)	267 (4,60)	314 (3,99)	575 (4,66)
	50% Äthanol, 1,5M-H ₂ SO ₄	219 (4,55)	243 (4,33)	249 (4,32)	255 (4,34)	261 (4,32)	278 (4,35)	310 (4,07)
	8,0M-H ₂ SO ₄	345 (3,95)	431 (3,84)	599 (4,48)	641 (4,49)			
	konz. H ₂ SO ₄	218 (4,70)	260s (4,36)	265 (4,40)	281 (4,42)	530 (4,01)	427 (4,22)	472 (4,20)
IX	Äthanol	253s (4,39)	260 (4,49)	265 (4,57)	273 (4,59)	284 (4,55)	439s (4,10)	485 (4,19)
	Äthanol	217 (4,47)	273 (4,53)	320 (4,04)	570 (4,55)	588 (4,70)	605 (4,89)	
	Äthanol, 10 ⁻³ M-KOH	232 (4,40)	259 (4,36)	266 (4,36)	311 (4,02)	515 (4,51)		
	Äthanol, 10 ⁻³ M-HCl	220 (4,37)	257 (4,50)	303 (3,95)	508 (4,55)			
	50% Äthanol, 9,0M-H ₂ SO ₄	225 (4,41)	247 (4,35)	278 (4,21)	311 (3,98)	540 (4,46)	586 (4,49)	
X	Äthanol	225 (4,12)	261 (4,12)	306 (3,92)	455 (4,02)	580s (4,01)	623 (4,06)	
	Äthanol, 10 ⁻³ M-KOH	540 (4,32)						
	Äthanol, 10 ⁻¹ M-HCl	260 (4,26)	306 (3,83)	525 (4,39)	545 (4,40)			
XI	Äthanol	228s (4,36)	243s (4,42)	248 (4,49)	281s (3,94)	463 (4,36)		
	Äthanol, 10 ⁻³ M-KOH	226 (4,25)	263 (4,52)	316 (3,91)	578 (4,65)			
	50% Äthanol, 10 ⁻³ M-HCl	243s (4,39)	248 (4,45)	281s (3,95)	561 (4,32)			
	6,5M-H ₂ SO ₄	242 (4,45)	292 (4,24)	321s (3,86)	439 (3,70)	588s (4,45)	617 (4,50)	
	konz. H ₂ SO ₄	241 (4,45)	295 (4,23)	319s (3,82)	442 (3,65)	625 (4,60)		

^as Schulter.

Einfluß des Benzolkerns auf die Lage des ET-Bandes des 3-Phenoxazons (I). Der Dipolarzustand des Moleküls *I* wird von der Gegenwart eines weiteren Benzolkerns am Phenoxazongrundskelett beeinflußt. Der Benzolkern in der (*a*)-Stellung (*XII*) bewirkt eine hypsochrome Verschiebung des ET-Bandes. Die zur Molekülexzitation erforderliche Energieerhöhung wird wahrscheinlich durch die gekreuzte Konjugation des Benzolkerns in der (*a*)-Stellung mit dem chinoiden System des Kerns C bewirkt. Der exzitierter Zustand wird durch diese Substitution destabilisiert.

Einen vollkommen entgegengesetzten Einfluß hat der an den Kern A angeschlossene Benzolkern. Es erfolgt eine bedeutende Basizitätserhöhung des Carbonylsauerstoffs¹; dies zeugt von der höheren Stabilität des exzitierter Zustands des 9-Benzo(*a*)-phenoxazons gegenüber dem 3-Phenoxazon und äußert sich auch im Spektrum durch eine bathochrome Verschiebung des langwelligen Bandes. Die Beeinflussung dieses Bandes durch die Stellung des Benzolkerns am Phenoxazonskelett bestätigte die Voraussetzung, daß der exzitierter Zustand durch die Lokalisierung der negativen Ladung am Carbonylsauerstoff und der positiven Ladung am Kern A charakterisiert werden kann.

Die Berechnung der Lage des beim ET-Band beobachteten Maximums bei den Dibenzophenoxazonen aus dem Inkrement für den am Kern A kondensierten Benzolkern und der Kern C stimmen mit den gewonnenen Versuchsergebnissen überein (Tab. III).

Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorptionsspektren der Phenoxazone. Die Absorptionsspektren der nichtsubstituierten Phenoxazone wurden in vier verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Relativpermittivität gemessen (Tab. I).

TABELLE III

Einfluß des Benzolkerns auf die Lage des ET-Bandes des Phenoxazons *I–VI*, in Dioxan gelöst

Verbindung	λ_{\max} nm	E_{\max} kcal mol ⁻¹	$\Delta\lambda^a$ nm	ΔE kcal mol ⁻¹
<i>I</i>	438	65,3	—	—
<i>II</i>	478	59,8	40	-5,6
<i>III</i>	484	59,1	46	-6,2
<i>IV</i>	427	66,9	-11	+1,6
<i>V</i>	472	60,6	34	-4,7
			29	-4,0 ^b
<i>VI</i>	472	60,6	34	-4,7
			29	-4,0 ^b

^aDie Unterschiede wurden durch Subtraktion der Lage des Maximums des 3-Phenoxazon-ET-Bandes von der Lage des zum Benzophenoxazon gehörenden ET-Bandes, gewonnen, ^bberechnet aus den Inkrementen für den Benzolkern auf den Ringen A und C des Phenoxazon-Skeletts.

Unter der Voraussetzung, daß sich die Konformation des Moleküls nicht ändert, erhöhen Lösungsmittel mit höherer Relativpermittivität die Stabilität des exzitierten Zustands durch die Intermolekularbindung¹². Infolgedessen sollte man eine größere bathochrome Verschiebung des Bandes bei der größten Wellenlänge (ET-Band) in Abhängigkeit von der Relativpermittivität des Lösungsmittels bei solchen Phenoxazonen erwarten, bei denen die Anzahl der Benzolkerne am Kern A des Grundskeletts gegenüber dem Kern C wächst. Die Verschiebung sollte in Übereinstimmung mit den Versuchswerten (Tab. I) dem Anwachsen oder Sinken des Dipolmoments der chinoiden Carbonylgruppe des entsprechenden Phenoxazons proportional sein.

Der Polareffekt des Lösungsmittels hat auch für andere Bandentypen Allgemeingeltung. Bei allen erfolgt mit wachsender Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels eine bathochrome Verschiebung, wenn die Spektren im Dioxan als Grundlage genommen werden (Tab. I). Bei in Äthanol gelösten Substanzen wird das Entstehen einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Carbonylsauerstoff (Protonakzeptor) und Äthanol als Protondonator vorausgesetzt. Beim Dimethylsulfoxid kann es sich, worauf auch die ausgezeichnete Löslichkeit aller Phenoxazone in Dimethylsulfoxid hindeutet, um einen labilen Komplex der Substanz mit dem Lösungsmittel handeln.

Änderung der Lage des Phenoxazon-ET-Bandes durch Änderung der Lösungsazidität. Bei den nichtsubstituierten Phenoxazonen, deren ET-Banden im Bereich von 440–500 nm liegen, ist für die erste Protonisierung die Verschiebung dieses Bandes über 500 nm charakteristisch (Tab. IV). Die bathochrome Verschiebung kann so erklärt werden, daß die Konjugation bei der Protonisierung nicht nur im Molekül erhalten bleibt, sondern daß auch Vergrößerung der Unterschiede der Elektro-negativität an beiden Enden der konjugierten Kette der Doppelbindungen erfolgt. Diese Verschiebung schließt im großen und ganzen Protonisierung des heterocyclischen Stickstoffs aus, kann aber mit der Protonisierung des Carbonylsauerstoffs erklärt werden, der als basisches Zentrum auftritt. In konzentrierter Schwefelsäure erfolgt weitere Farbänderung und es kann vorausgesetzt werden, daß der heterocyclische Stickstoff protonisiert wird (Tab. IV).

Die Gegenwart eines weiteren Substituenten am Phenoxazonskelett hat einen wesentlichen Einfluß auf die Lage des langwelligen Absorptionsbandes. Im Substituenten mit dem freien Elektronenpaar, das der Protonisierung fähig ist, ist die Ursache weiterer Farbänderungen der Substanzen im sauren Medium zu erblicken.

Bei den 9-Dialkylaminoderivaten des 5-Benzo(a)phenoxazons handelt es sich um sehr stabile Verbindungen. Bekanntlich⁸ gehen auch 5,9-Dialkylaminoderivate durch Hydrolyse und Luftsauerstoffoxydation leicht in diese Verbindungen über. Erst im sauren Medium (pH \approx 0) erfolgt eine Farbänderung ihrer Lösungen. Im Medium von konzentrierter Schwefelsäure tritt eine weitere Farbänderung ein.

Die 9-Benzol(a)phenoxazonderivate zeigen starke Neigung zur Bildung von *p*-chinoider Gruppierung in der 5-Stellung. Wie beobachtet wurde, sind die Lösungen

des nichtsubstituierten 9-Benzo(*a*)phenoxazons (*II*) sehr unbeständig und gehen, namentlich im schwachsauren Medium, leicht in Benzo(*a*)resorufin (*XI*) über. Damit kann auch die große Änderung des 5-Amino-9-benzo(*a*)phenoxazons (*IX*) bei Änderung des Mediums bereits im Bereich der pH-Funktion erklärt werden. Bei der Änderung der Lösungsazidität der Substanz *IX* erfolgt sukzessive Protonisierung der Funktionsgruppen, die einen Einfluß auf die Lage der Absorptionsmaxima ausüben.

Der ansteigende Ast des Absorptionsbandes des neutralen Moleküls *IX* im sichtbaren Spektralbereich in Äthanol zeigt drei deutliche Maxima. Das Spektrum der neutralen Form des 5-Phenylamino-9-benzo(*a*)phenoxazons (*X*) ist im Bereich von 550–630 nm bereits nicht mehr derartig gegliedert. Das in der 5-Stellung an Stickstoff gebundene Phenyl bewirkt Verlängerung der Kette der konjugierten Doppelbindungen. Dies zeigt sich bei den einzelnen Formen, die sich durch Protonisierung

TABELLE IV

Lage und Intensität der langwelligen Absorptionsmaxima für verschiedene Ionenzustände der Phenoxazone (B) (nm, log ϵ)

Verbindung	B ⁻	B	BH ⁺	BH ²⁺
<i>I</i>	—	446 (3,99) ^a	430 (4,31) ^b 492 (4,02) ^b	470 (4,33) ^c 617 (3,80) ^c
<i>II</i>	—	495 (4,26) ^a	550 (4,13) ^b	424 (6,90) ^c 676 (4,40) ^c
<i>IV</i>	—	429 (4,10) ^a	490 (4,29) ^b	515 (4,25) ^c 595 (4,05) ^c
<i>V</i>	—	490 (4,25) ^d	570 (4,48) ^d	660 (3,64) ^c 714 (3,65) ^c
<i>VI</i>	—	500 (4,11) ^d	570 (4,40) ^d	568 (3,62) ^c 746 (3,62) ^c
<i>VIII</i>	—	556 (4,63) ^a 575 (4,65) ^b	590 (4,48) ^b 641 (4,49) ^b	427 (4,22) ^d 472 (4,20) ^d
<i>IX</i>	522 (4,55) ^a	570 (4,55) ^a 588 (4,70) ^a 605 (4,89) ^a	505 (4,54) ^a 510 (4,54) ^b	586 (4,46) ^c 540 (4,49) ^c
<i>X</i>	525 (4,38) ^a	580 s (4,01) ^a 623 (4,06) ^a	540 (4,55) ^b	600 (4,56) ^b
<i>XI</i>	578 (4,65) ^a	463 (4,36) ^a	617 (4,50) ^d	442 (3,65) ^c 625 (4,60) ^c

^aGemessen in 96%igem Äthanol, ^bgemessen in 50%igem Äthanol und Schwefelsäure, ^cgemessen in 96%iger Schwefelsäure, ^dgemessen in wäßriger Schwefelsäurelösung (horizontaler Ast der pH-Kurve).

und bathochrome Verschiebung aller Absorptionsmaxima unterscheiden (Tab. II). Im schwachsauren Medium erfolgt eine markante Farbänderung beider Substanzen, die letztere Farbänderung zeigt sich im Medium konzentrierter Schwefelsäure. Im alkalischen Medium kommt es bei beiden Substanzen zu nur einer Farbänderung. Die Strukturänderung der Substanzen durch Änderung der Lösungsazidität läßt sich mit Hilfe des folgenden Schemas veranschaulichen.

9-Hydroxy-5-benzo(a)phenoxazon (XI) weist eine ähnliche Struktur und ähnlichen Charakter der Substituenten wie die Substanz IX auf. Die Absorptionsmaxima des eine positive oder negative Ladung tragenden Moleküls sind jedoch beim Vergleich mit dem Spektrum des neutralen Moleküls bathochrom verschoben, während sie bei der Substanz IX hypsochrom verschoben sind. Die langwelligen Absorptionsmaxima dieser eine Ladung tragenden Moleküle sind trotz gegenseitiger Verschiebung merklich ähnlich. Das Spektrum der Substanz XI in konzentrierter Schwefelsäure stimmt mit dem in 6,5M Schwefelsäure gemessenen beinahe überein.

In Tabelle IV sind Lage und Intensitäten der langwelligen Absorptionsmaxima für verschiedene Ionenzustände der Phenoxazone zusammengefaßt.

Abschließend sprechen wir Prof. Dr. E. Ružička und Dr. V. Dostál, Institut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät für die Überlassung der Dibenzophenoxazonproben V und VI und Frl. S. Hegerová für die technische Hilfe unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Šimánek V., Lasovský J., Stučka V., Hruban L.: diese Zeitschrift 34, 3064 (1970).
2. Musso H., Matthies H. G.: Chem. Ber. 90, 1814 (1957).
3. Kehrman F., Saager A.: Ber. 35, 341 (1902).
4. Fischer O., Hepp E.: Ber. 36, 1807 (1903).
5. Ružička E., Šimánek V.: Monatsh. 99, 1718 (1968).
6. Stránský Z., Kotouček M., Stučka V., Krbečková A.: Chem. Ber. 101, 201 (1968).
7. Ružička E., Dostál L.: Monatsh. 99, 1915 (1968).
8. Thorpe J. F.: J. Chem. Soc. 91, 324 (1907).
9. Juřina J.: Persönliche Mitteilung.
10. Jaffé H. H., Orchin M.: *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, S. 256. Wiley, New York 1962.
11. Higasi K., Baba H., Rembaum A.: *Quantum Organic Chemistry*, S. 196. Interscience, New York 1965.
12. Kosower E. M.: J. Am. Chem. Soc. 80, 3253 (1958).

Übersetzt von K. Grundfest.