

Studium einiger Derivate des 7-Aminophenoxazons-(3)

(Oxazine als Säure—Base-Indikatoren, 6. Mitt.¹)

Von

V. Stučka und M. Bilíková

Aus dem Institut für Organische, Analytische und Physikalische Chemie,
Naturwissenschaftliche Fakultät der Palacký-Universität, Olomouc (ČSSR)

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 3. September 1966)

Wir haben neue Farbstoffe durch Kondensation von Chinondichlordiimin mit Phloroglucin hergestellt und einem spektrophotometrischen Studium unterworfen. Es wurden deren Ionisationskonstanten vermessen und festgestellt, daß die hergestellten Stoffe als azidobasische Indikatoren sehr geeignet sind, hauptsächlich bei der indirekten Bestimmung von Ammoniak.

7-Aminophenoxazon-(3) wurde zum erstenmal durch Kondensation von Benzochinondichlordiimin mit Resorcin hergestellt². *Musso* und *Wager*³ haben festgestellt, daß Benzochinondichlordiimin als Ausgangsprodukt für die Synthese von Aminophenoxazonen nicht geeignet ist, da das bei der Reaktion freigemachte Chlor Phenol chloriert, so daß kein einheitliches Produkt erzielt wird. Sie fanden auch, daß durch Reaktion von Benzochinondichlordiimin mit Resorcin oder Orcin neben dem erwarteten Produkt auch ein chloriertes Derivat entsteht. (Formelschema siehe S. 1755).

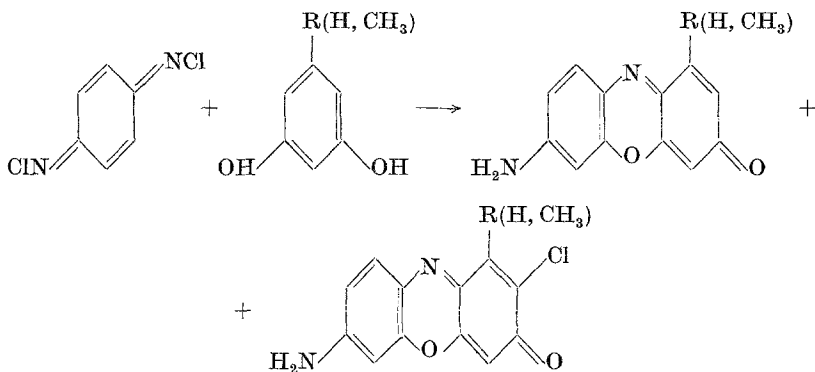
Wir haben erwartet, daß die Reaktion von Benzochinondichlordiimin mit Phloroglucin denselben Verlauf nehmen wird, und daß die Ionisationskonstanten dieser Phloroglucinderivate wegen eines höheren pK_a -Wertes ausgeprägte acidobasische Übergänge — ähnlich wie 5-Amino-9*H*-benzo[*a*]phenoxazon-(9) — haben werden, so daß man sie als acido-

¹ 3. Mitt.: *Z. Stránský* und *V. Stučka*, *Mh. Chem.* **95**, 1555 (1964); 4. Mitt.: *V. Stučka* und *Z. Stránský*, *Collect. Czechoslov. Chem. Communic.*, im Druck; 5. Mitt.: *Z. Stránský* und *V. Stučka*, *Collect. Czechoslov. Chem. Communic.*, im Druck.

² *R. Nietzki* und *H. Mäckler*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **23**, 718 (1890).

³ *H. Musso* und *P. Wager*, *Chem. Ber.* **94**, 255 (1961).

basische Indikatoren⁴ benutzen könnte. *Musso* und seine Mitarbeiter⁵ haben festgestellt, daß die Ionisationskonstante vom 7-Aminophenoxazon-(3) in 50proz. Äthanol einen Wert von 3,41—0,05 und 1,9-Dimethyl-7-aminophenoxazon-(3) 3,84—0,05 besitzt.



Experimenteller Teil

Herstellung neuer Verbindungen

Eine heiße Lösung von 1 g Chinondichlordiimin in 25 ml absol. Äthanol wird zur äquimolaren Menge Phloroglucin (in 5 ml absol. Äthanol aufgelöst) zugefügt und die Mischung 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Nach zwei Tagen wurde der kristalline Niederschlag abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und im Exsikkator getrocknet; Ausb. (Rohprodukt) 52% braune bis schwarze Kriställchen mit grünlichem Glanze. Sie sind teilweise in Wasser löslich, besser in Äthylalkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absolutem Äthanol zeigte chromatographische Analyse auf Aluminiumoxid, aber auch Papierchromatographie, daß eine Mischung von zwei Farbstoffen vorliegt, welche durch die Kristallisation nicht getrennt wurden.

Zur Trennung durch Elutions-Säulenchromatographie auf Aluminiumoxid wurde die gesättigte Lösung der Mischung in Aceton mit 80proz. Aceton eluiert. Auf der Säule entstanden zwei Zonen. Die erste, orangerot, wurde mit 80proz. Aceton, die zweite, violettrot, mit 50proz. Äthanol eluiert. Am Start verbleibt ein Rest, wahrscheinlich hochmolekulare Kondensate. Die chromatographische Trennung verläuft zwar leicht, aber die Ausbeuten sind klein. Nach Abdampfen der Eluate bis zur Trockenheit wurden reine Stoffe durch Vakuumsublimation gewonnen. Es wurde festgestellt, daß das erste Produkt 1-Hydroxy-2-chlor-7-aminophenoxazon-(3), Schmp. 350° C [„Indikator II“], ist, der zweite Stoff 1-Hydroxy-7-aminophenoxazon-(3), Schmp.

⁴ V. Stučka, Z. Stránský und E. Ružička, Collect. Czechoslov. Chem. Communic. **28**, 1399 (1963).

⁵ H. Musso, H.-G. Mathies, H. Krämer und P. Hocks, Chem. Ber. **93**, 1782 (1960).

314° C [„Indikator I“]. Die R_f -Werte der chromatographischen Analyse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Indikator I: $C_{12}H_9O_3N_2$. Ber. C 63,20, H 3,53. Gef. C 63,08, H 3,75.
 Indikator II: $C_{12}H_7O_3N_2Cl$. Ber. C 54,87, H 2,68. Gef. C 54,85, H 2,87.

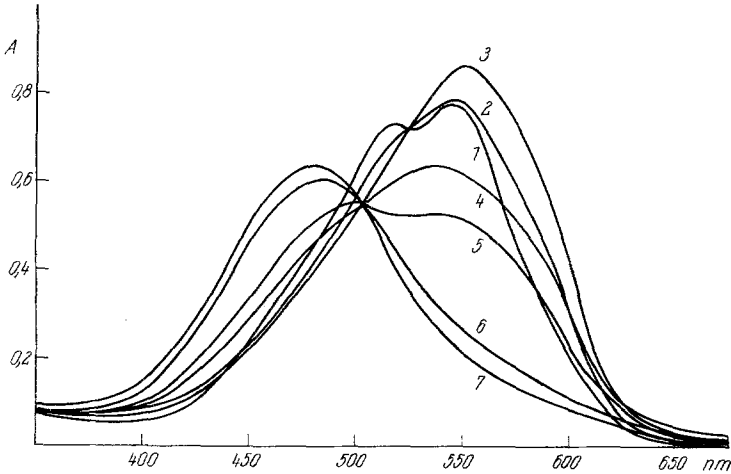


Abb. 1. Absorptionskurven der Indikatoren I; $3,4 \cdot 10^{-5}$ m-Indikatorlösung in 30% Äthanol enthaltenden Pufferlösungen, $\mu = 0,07$.

Kurve 1 pH 1,43; 2 pH 2,28; 3 pH 4,37; 4 pH 5,79
 5 pH 6,15; 6 pH 8,57; 7 pH 12,87

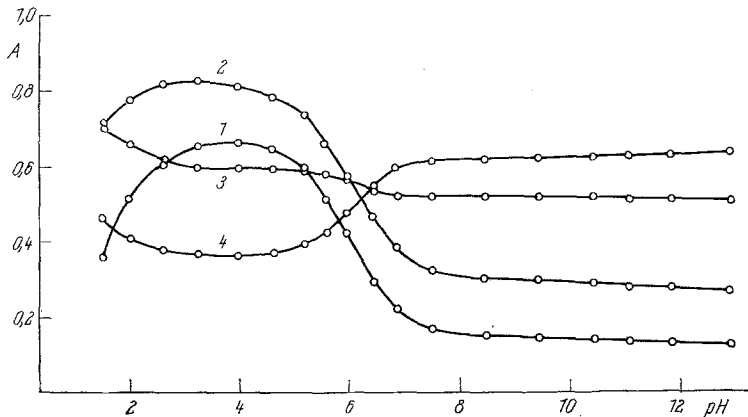


Abb. 2. Extinktionsabhängigkeit des Lösungs des Indikatoren I vom pH; $3,4 \cdot 10^{-5}$ m-Indikatorlösung in 30% Äthanol enthaltender Pufferlösungen, $\mu = 0,07$

Kurve 1: 585 nm; 2: 540 nm; 3: 510 nm; 4: 480 nm

Bei einer analogen Kondensation von Benzochinondichlordiimin mit Orcin war die Ausb. an Rohprodukt 39%. Der aus absol. Äthanol umkristallisierte Stoff war chromatographisch einheitlich, seine Lösung in 50proz. Äthanol ergab keine positive Reaktion mit $AgNO_3$. Ferner beweisen das

Ergebnis der Elementaranalyse und der pK_a -Wert, daß 1-Methyl-2-chlor-7-aminophenoxazon-(3) vorliegt.

$C_{13}H_9O_2N_2Cl$. Ber. N 10,75. Gef. N 10,48.

Die spektrophotometrische Untersuchung wurde auf dem Unicam SP 500, die pH-Messung mit dem pH-Meter Beckman Modell G durchgeführt.

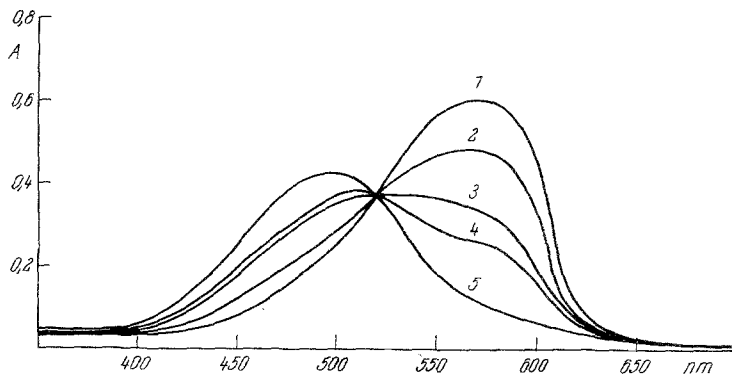


Abb. 3. Absorptionskurven des Indikators II. $2,2 \cdot 10^{-5}$ m-Indikatorlösung in 30% Äthanol enthaltenden Pufferlösungen. $\mu = 0,07$

Kurve 1: pH 3,01; 2: pH 4,07; 3: pH 4,51; 4: pH 4,88; 5: pH 10,28

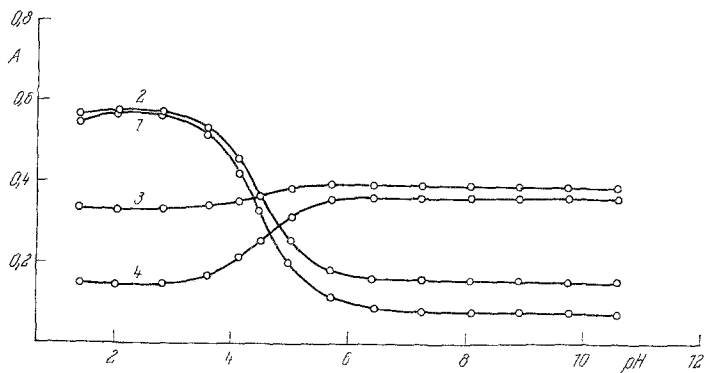


Abb. 4. Extinktionsabhängigkeit der Lösungen des Indikators II vom pH; $2,2 \cdot 10^{-5}$ m-Indikatorlösung in 30% Äthanol enthaltender Pufferlösung, $\mu = 0,07$

Kurve 1: 580 nm; 2: 550 nm; 3: 510 nm; 4: 470 nm

Pufferlösungen wurden durch Mischen von 0,1*n*-Lösungen von HCl, NH_4Cl , Essigsäure bzw. NH_3 bereitet und durch Zugabe von KCl auf die Ionenstärke $\mu = 0,1$ gebracht. Lösungen von größerem pH wurden aus 0,1*n*-KOH bereitet und durch Zugabe der berechneten Menge KCl auf $\mu = 0,1$ eingestellt. Die Endmessung wurde in 30proz. Äthanol bei $\mu = 0,07$ durchgeführt.

Ausgangslösungen zur Aufnahme von Absorptionskurven und pH-Kurven wurden bei einer Konzentration 10^{-4} m in 96proz. Äthanol hergestellt. Dem Verlauf der Absorptionskurven entsprechend, wurden einige Wellenlängen in

der Umgebung der Maxima beider Formen der Farbstoffe ausgewählt und für jeden dieser Werte eine pH-Kurve konstruiert. Der Verlauf der Absorptionskurven der gemessenen Stoffe ist auf den graphischen Darstellungen 1, 3 und 5, die pH-Kurven auf Abb. 2, 4, 6 abgebildet.

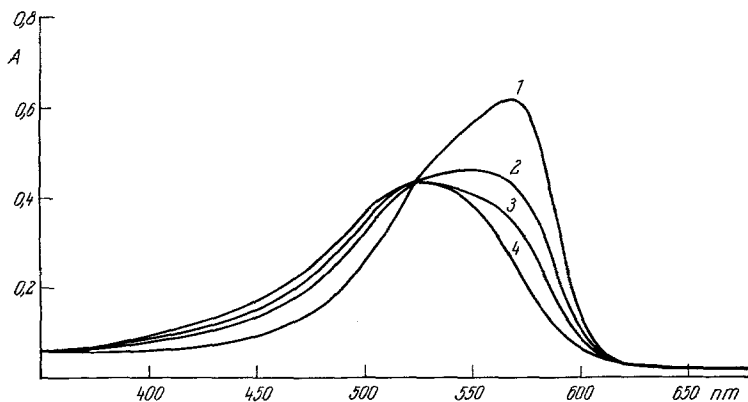


Abb. 5. Absorptionskurven der Lösung von 1-Methyl-2-chlor-7-aminophenoxazon-(3); $2,0 \cdot 10^{-5}m$ -Lösung in 30% Äthanol enthaltender Pufferlösung $\mu = 0,07$
Kurve 1: pH 4,92; 2: pH 2,20; 3: pH 1,70; 4: pH 0,12

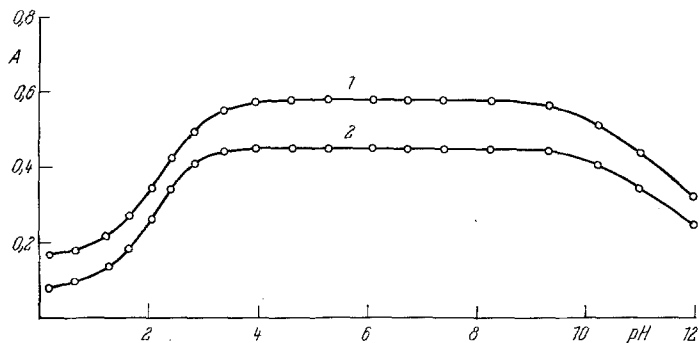


Abb. 6. Extinktionsabhängigkeit der Lösungen von 1-Methyl-2-chlor-7-aminophenoxazon-(3) vom pH; $2,0 \cdot 10^{-5}m$ -Lösung in 30% Äthanol enthaltender Pufferlösung, $\mu = 0,07$
Kurve 1: 570 nm; 2: 580 nm

Ionisationskonstanten wurden von pH-Kurven nach der Beziehung

$$pK_a = pH - \log \frac{|A - A_1|}{|A_2 - A|}$$

berechnet⁶, wo A die Extinktion für das gewählte pH im Bereiche des Farbumschlages und A_1 , A_2 die Extinktionswerte der waagrechten Zweige der pH-Kurven sind.

⁶ A. Albert und E. Serjeant, Konstanty ionizacii kislot i osnovanij — (Ionisationskonstanten von Säuren und Basen) — russische Übersetzung aus der englischen Sprache. Verlag: „Chemie“-Moskva, Leningrad 1964).

Der Endwert pK_a (Tab. 1) ist als Durchschnittswert von etwa 20 Werten der Ionisationskonstante pK_a eingeführt. Diese Werte wurden durch Berechnung für verschiedene pH-Werte der Lösung gewonnen, die den von den Diagrammen (Diagramm 2,4,6) im Protonisationsbereich des Farbstoffes gewonnenen abgelesenen Werten entsprechen. Die berechneten pK_a -Werte der untersuchten Stoffe und weitere spektrophotometrische Angaben faßt die Tab. 1 zusammen.

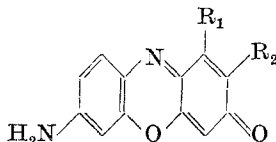


Tabelle 1. Ionisationskonstanten, Absorptionsmaxima und chromatographische Analyse der untersuchten Stoffe

R	pK_a	Absorptionsmaxima, nm			Chromatographie			
		-ion	Isosbest. Punkt	Base	R_f^a	R_f^b	R_f^c	R_f^d
$R_1 = OH$ $R_2 = H$	$6,06 \pm 0,04$	479	503	552	—	0,55	0,30	0,29
$R_1 = OH$ $R_2 = Cl$	$4,60 \pm 0,04$	498	521	570	0,45	0,41	0,79	0,76
$R_1 = CH_3$ $R_2 = Cl$	$2,12 \pm 0,04$		522	567	0,81	0,82	—	—

R_f^a = Papierchromatographie auf Whatmanpapier Nr. 1, bei $22 \pm 1^\circ C$, Laufzeit 6 Stdn. System: Butanol—Pyridin—Wasser, 5 : 3 : 3.

R_f^b = Papierchromatographie auf Whatmanpapier Nr. 1, bei $22 \pm 1^\circ C$, Laufzeit 6 Stdn. System: Butanol—Essigsäure—Wasser, 4 : 1 : 5.

R_f^c = Dünnschichtchromatographie auf Aluminiumoxid-Reanal, 2. Brockmanngrad, Temp. $22 \pm 1^\circ C$, Dauer 30 Min. System: Äthanol—Wasser, 1 : 1.

R_f^d = Dünnschichtchromatographie auf Aluminiumoxid-Reanal, 2. Brockmanngrad, Temp. $22 \pm 1^\circ C$, Dauer 15 Min. System: Aceton—Äthanol—Wasser, 1 : 1 : 1.

Für die visuelle Titration wurden als Indikatoren gesättigte Farbstofflösungen in 50proz. Äthanol benützt. Die Ergebnisse der visuellen Titrationsen wurden mit den Ergebnissen der potentiometrischen Titrationsen verglichen, die dem mit Ionoscope-(Laboratorní potřeby 56) durchgeführt wurden. Als Meßelektrode wurde eine Antimonelektrode benützt, als Bezugslektrode eine gesätt. Kalomelektrode. Absolute Fehler visueller Titrationsen wurden durch Vergleich durchschnittlicher Fehler bei der Bestimmung mit den Ergebnissen potentiometrischer Titrationsen erzielt. Einige Ergebnisse bei Bestimmung starker Säuren sowie starker Basen und hauptsächlich bei indirekter Bestimmung von Ammoniak sind in Tab. 2 angeführt.

Diskussion

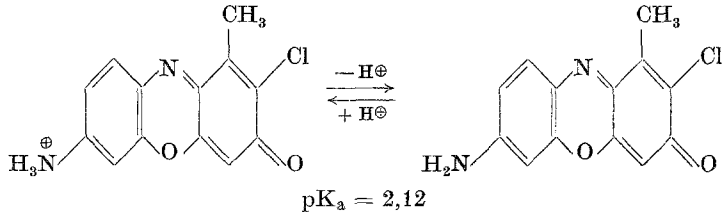
Die Reaktion von Benzochinondichlordiimin mit Phenolen ist eine alte Methode zur Herstellung von Aminophenoxazonen². Es scheint, daß die Anwesenheit des Substituenten R bei Phenol die Ausbeute der Reaktion positiv beeinflußt. Man erhält aber keinen einheitlichen Stoff, sondern es entsteht neben dem gewünschten Produkt stets auch chloriertes Derivat. Beim Umkristallisieren des Rohproduktes der Reaktion von Benzochinondichlordiimin mit Orcin wurde nur chloriertes Derivat gewonnen, offensichtlich deshalb, weil das unchlorierte Derivat bei der Umkristallisation in die Mutterlaugen überging. Der niedrige Wert der Ionisationskonstante bestätigt die Existenz des chlorierten Derivates. Der pK_a -Wert von 7-Aminophenoxazon-(3) im wäßrig-methanol. Medium ist 3,41⁵,

Tabelle 2. Ergebnisse acidobasischer Titrationen

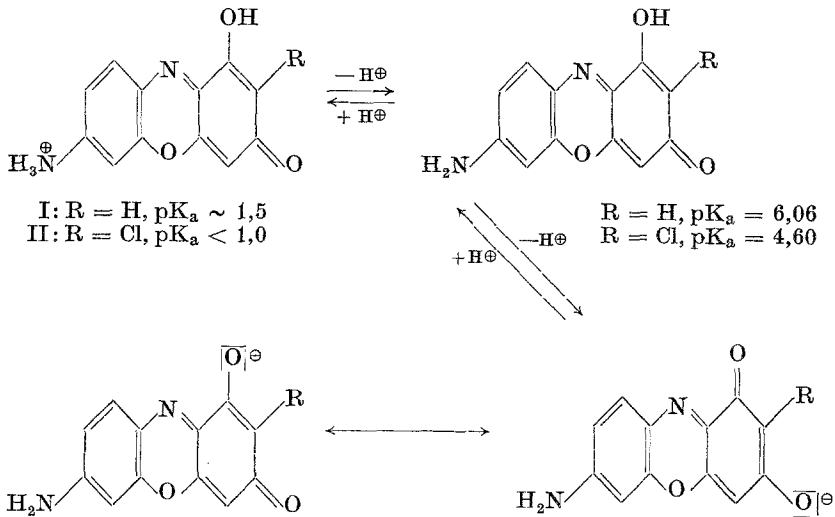
Indikator	Tropfenzahl auf 10 ml Lösung	Farbumschlag	Titrierte Substanz	Titriermittel	Absol. Fehler	Relat. Fehler
I	6	rv.-ob.	0,1 <i>n</i> -NH ₄ OH *	0,1 <i>n</i> -NaOH	— 0,01	— 0,14
I	6	rv.-ob.	0,05 <i>n</i> -NH ₄ OH	0,05 <i>n</i> -NaOH	0,01	0,15
I	6	rv.-ob.	0,01 <i>n</i> -NH ₄ OH	0,01 <i>n</i> -NaOH	0,02	0,31
II	6	rv.-ob.	0,1 <i>n</i> -NH ₄ OH	0,1 <i>n</i> -NaOH	0,01	0,23
II	6	rv.-ob.	0,05 <i>n</i> -NH ₄ OH	0,05 <i>n</i> -NaOH	0,02	0,42
II	6	rv.-ob.	0,01 <i>n</i> -NH ₄ OH	0,01 <i>n</i> -NaOH	0,05	1,02
I + II	6	rv.-ob.	0,1 <i>n</i> -NH ₄ OH	0,1 <i>n</i> -NaOH	— 0,01	— 0,18
I + II	6	rv.-ob.	0,05 <i>n</i> -NH ₄ OH	0,05 <i>n</i> -NaOH	0,00	0,00
I + II	6	rv.-ob.	0,01 <i>n</i> -NH ₄ OH	0,01 <i>n</i> -NaOH	0,02	0,41
I	6	rv.-ob.	0,05 <i>n</i> -H ₂ SO ₄	0,05 <i>n</i> -NaOH	0,02	0,22
II	6	rv.-ob.	0,05 <i>n</i> -H ₂ SO ₄	0,05 <i>n</i> -NaOH	0,01	0,11
I + II	6	rv.-ob.	0,05-H ₂ SO ₄	0,05 <i>n</i> -NaOH	— 0,01	— 0,11
I	6	ob.-rv.	0,05 <i>n</i> -NaOH	0,05 <i>n</i> -HCl	0,04	0,41
II	6	ob.-rv.	0,05 <i>n</i> -NaOH	0,05 <i>n</i> -HCl	0,06	0,61
I + II	6	ob.-rv.	0,05 <i>n</i> -NaOH	0,05 <i>n</i> -HCl	0,04	0,37

* Indirekte Titration der überschüss. Chlorwasserstoffsäure. rv. = rotviolett, ob. = orangebraun.

in demselben Medium ist der pK_a -Wert von 1,9-Dimethyl-7-aminophenoxazon-(3) 3,84⁵. Man kann voraussetzen, daß der pK_a -Wert von 1-Methyl-7-aminophenoxazon-(3) deren Mittel, d. h., 3,63, sein wird. Der niedrigere Wert der Ionisationskonstante von 1-Methyl-2-chlor-7-aminophenoxazon-(3) ist durch den Einfluß von Chlor in Stellung 2 auf die Basizität des Stoffes erklärlich. Den Farbumschlag kann man durch nachstehende Beziehung darstellen:



Die Einführung der Hydroxylgruppe beim 1-Hydroxy-7-amino-phenoxazon-(3) vergrößert die Basizität des Stoffes auf $\text{pK}_a = 6,06$. Beim chlorierten Derivat ist die Basizität herabgesetzt, $\text{pK}_a = 4,60$. Bei beiden Stoffen schwächt die Anwesenheit von Chlor die Basizität des Stoffes um 1,5 pK_a -Einheiten. Die Ionisationskonstanten des Überganges der Base in das Kation wurden aus der graphischen Darstellung der pH-Kurven annähernd abgelesen. Farbumschläge können wir durch nachstehende Beziehung darstellen:



Aus den Absorptionsspektren ist ersichtlich, daß die Basen der Stoffe im längerwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums absorbieren. Das elektroneutrale Molekül hat an den Enden der Kette der konjugierten Doppelbindung einen positiven Substituenten (NH_2) und eine negative Gruppe ($=\text{CO}$); die gegensätzlichen Substituenten verschieben die Absorption des System der konjugierten Doppelbindungen in den Bereich des sichtbaren Spektrums. Beim Übergang der Base in ein positives oder negatives Ion entsteht ein hypsochromer Effekt.

Im sauren Medium geht bei allen untersuchten Stoffen die NH_2 -Gruppe in eine NH_3^+ -Gruppe über. Im alkalischen Medium ändert sich

beim 1-Methyl-2-chlor-7-aminophenoxazon-(3) die Struktur des Farbstoffes. In der graphischen Darstellung 6 äußert sich dies als fortschreitendes Sinken der pH-Kurven bei $\text{pH} > 9$. Beim Indikator I und II kommt es schon in schwach saurem Medium zur Abspaltung eines Protons von der Hydroxylgruppe und dieser Vorgang bewirkt eine scharfe Farbänderung (Abb. 1, 3). Die Farbstoffe sind auch in alkalischen Lösungen beständig (Abb. 2, 4).

Wegen der geeigneten pK_a -Werte wurden die Stoffe I und II als acidobasische Indikatoren in Wasser benutzt. Im Äquivalenzpunkte bei der Bestimmung starker Säuren und starker Basen weisen sie eindrucksvolle Farbänderungen auf. Hauptsächlich bei der Benützung des Indikators I kommt es bei der Titration mit KOH zuerst zur Intensivierung der Färbung (vor dem Äquivalenzpunkte); darauf folgt ein scharfer Farbumschlag in Orangebraun. Wie aus Tab. 2 ersichtlich, kann man auch mit dem chromatographisch nicht aufgetrennten Produkt genaue Ergebnisse erhalten.