

## Über Reaktionen von Nitrosophenolen, 1. Mitt.:

Reaktion von 1-Nitroso-2-naphthol mit Resorcin

Von

E. Ružička, J. Adámek und Z. Stránský

Aus dem Institut für organische und analytische Chemie  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Palacký-Universität  
in Olomouc (ČSSR)

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 28. April 1967)

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion von 1-Nitroso-2-naphthol mit Resorcin in Eisessig und in Äther studiert. Als Oxydationsmittel wurden  $Pb_3O_4$  bzw.  $HNO_3$  benutzt. Außer dem schon früher erhaltenen Benzo[*a*]phenoxazon-(9) und einigen seiner Derivate wurde ein bisher noch nicht beschriebenes Benzo[*a*]phenoxazon-(9)-12-oxid isoliert und identifiziert. Ein Mechanismus seiner Bildung wird vorgeschlagen und seine Konstitution bewiesen.

The reaction of 1-nitroso-2-naphthol with resorcin in glacial acetic acid and ether was studied. As oxidants nitric acid and lead (IV) -acetate were employed. In addition to already prepared benzo[*a*]phenoxazon-(9) and some of its derivatives one — till this time not described — benzo[*a*]phenoxazone-(9)-12-oxid was isolated and identified. The reaction mechanism and the constitution of I are verified.

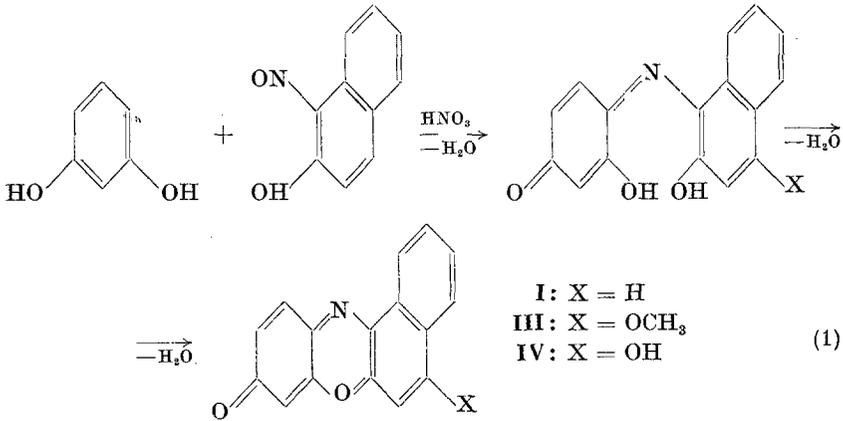
Vor kurzer Zeit wurde die Reaktion von 1-Nitroso-2-naphthol mit einigen Phenolen bei Anwesenheit von  $HNO_3$  sowie Anwendung der Reaktion für den Nachweis von Phenolen<sup>1,2</sup> beschrieben.

Auch der Mechanismus dieser Reaktion (mit Resorcin) wurde von Umeda<sup>3</sup> studiert, der als wahrscheinlichen folgenden Reaktionsverlauf angibt:

<sup>1</sup> V. Anger und S. Ofri, Z. analyt. Chem. **203**, 352 (1964).

<sup>2</sup> H. Umeda, J. pharm. Soc. Japan **84**, 836 (1964).

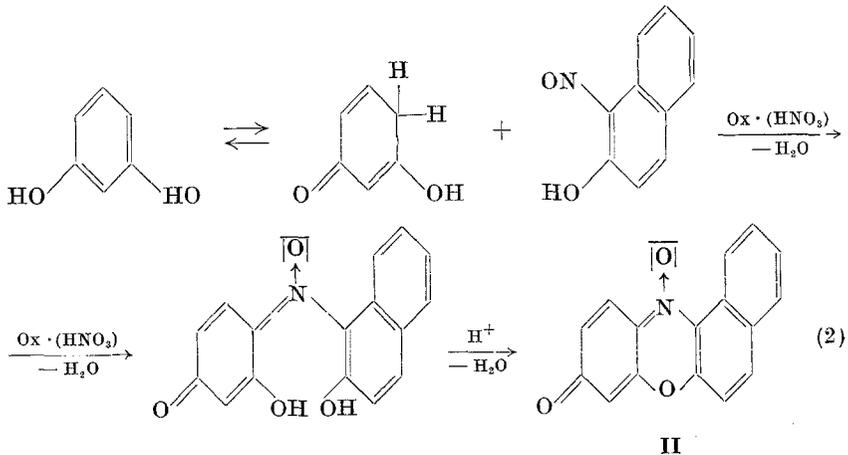
<sup>3</sup> H. Umeda, J. pharm. Soc. Japan **84**, 846 (1964).



Auf Grund dieser Reaktion hat *Umeda*<sup>3</sup> eine kolorimetrische Bestimmung von Resorcin ausgearbeitet, und unabhängig von ihm auch *Bidlo* und *Diasová*<sup>4</sup>, in wäßrigem Medium.

Wir haben diese Reaktion näher untersucht, und zwar in Essigsäure mit  $Pb_3O_4$ , wobei als Hauptprodukt Benzo[*a*]phenoxazon-(9) isoliert wurde, sowie — was die Hauptrolle spielte — in Äther mit  $HNO_3$ . Wir fanden, daß die Reaktion in Äther ähnlich verläuft, wie *szt. Weselski*<sup>5</sup> gezeigt hat.

Aus dem Reaktionsgemisch wurden Benzo[*a*]phenoxazon-(9) sowie Benzo[*a*]phenoxazon-(9)-12-oxid isoliert. Wir sind also der Ansicht, daß diese Reaktion folgendermaßen vor sich geht:



<sup>4</sup> *Z. Bidlo* und *D. Diasová*, Chem. průmysl **16/41**, 105 (1966).

<sup>5</sup> *P. Weselsky*, Ann. Chem. Pharm. **162**, 274 (1872).

II verändert sich am Licht unter Bildung von I auf ähnliche Weise, wie wir es in einer vorangehenden Arbeit beim Resorcin<sup>6</sup> beschrieben haben.

Benutzt man zur Reaktion Resorcinmonomethyläther, so entsteht überwiegend II, ferner in geringer Menge I und 5-Methoxy-benzo[*a*]-phenoxazon-(9) (III).

In die aktivierte Position 5 des Benzo[*a*]phenoxazons-(9) tritt schon beim Erwärmen in Methanol bei Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure eine Methoxygruppe ein. Neben III ist auch 5-Hydroxy-benzo[*a*]phenoxazon-(9) (IV) entstanden. Die gewonnenen Derivate wurden mit den nach *Fischer* und *Hepp*<sup>7</sup> bereiteten Substanzen verglichen.

Beim Benzo[*a*]phenoxazon-(9)-12-oxid (II) wurden in ähnlicher Weise wie bei Benzo[*a*]phenoxazon-(9) (I) die Möglichkeiten ihrer Reduktion mittels  $Ti^{3+}$ -Ionen studiert; die Konstitution des Benzo[*a*]phenoxazon-(9)-12-oxids wurde auf eine chromatographische und potentiometrische Weise sowie auch mit Hilfe der IR-Spektren gestützt.

### Experimenteller Teil

#### *Darstellung von Benzo[*a*]phenoxazon-(9) (I)*

##### *a) In Eisessig*

1,73 g 1-Nitroso-2-naphthol und 1,10 g Resorcin wurden in 40 ml Eisessig gelöst und zum Sieden erhitzt und mit einer siedenden Lösung von 4 g  $Pb_3O_4$  in 30 ml Eisessig 20 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die rotbraune Lösung in 500 ml destill. Wasser eingegossen, der Niederschlag abfiltriert, gut getrocknet und mit Benzol im Soxhletapparat extrahiert. Der so gewonnene Extrakt wurde dann auf einer  $Al_2O_3$ -Säule (Brockmann II) mit Benzol—Aceton = 3:1 chromatographisch gereinigt; Benzo[*a*]phenoxazon-(9), Schmp. 229° C. Ausb. 27,8% d. Th.

##### *b) In Äther bei Anwesenheit von $HNO_3$*

Die Lösung von 1,73 g 1-Nitroso-2-naphthol und 1,10 g Resorcin wurde auf — 5 bis 0° C abgekühlt und tropfenweise unter ständigem Rühren 2,5 ml konz.  $HNO_3$  zugegeben, wobei die Lösung anfangs rotviolett, später braunrot wurde. Nach 2stdg. Rühren begann Abscheidung dunkelgefärbter Nadeln; sie wurden nach beendeter Reaktion abgesaugt und einmal mit Äther gewaschen; 1,1 g Rohprodukt.

Dünnschichtchromatographisch (Silikagel) wurden drei Substanzen abgetrennt, eine braune,  $R_f = 0$ , eine blaue,  $R_f = 0,48$ , und eine rote Substanz,  $R_f = 0,80$ . Da die blaue Substanz schrittweise in eine rote überging, wurde die Aufarbeitung unter Lichtabschluß durchgeführt. Die präparative Aufarbeitung, u. zw. an einer Silikagelsäule, zuerst mit Benzol, wodurch die Substanz I abgetrennt wurde, dann durch Benzol—Aceton (3:1). Die isolierte blauviolette

<sup>6</sup> *E. Ružička, J. Adámek und J. Andree*, Mh. Chem. **97**, 1558 (1966).

<sup>7</sup> *O. Fischer und E. Hepp*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1807 (1903).

Substanz II fiel in dunklen Nadeln an. Ausb. 7—9%. Schmp. 184—186° C. Die Ausb. an I (Schmp. 229 bis 231° C): 8 bis 24%.

Substanz I, C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 77,73, H 3,64, N 5,66.  
Gef. C 78,04, H 3,80, N 5,89.

Substanz II, C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 72,99, H 3,45, N 5,28.  
Gef. C 72,90, H 3,85, N 5,24.

#### *Die Kondensation von Resorcin-monomethyläther mit 1-Nitroso-2-naphthol*

1,73 g 1-Nitroso-2-naphthol und 1,25 g Resorcin-monomethyläther in 150 ml Äther gelöst und bei — 5° C unter ständigem Rühren tropfenweise mit 2 ml konz. HNO<sub>3</sub> versetzt. Die Lösung schied einen violett-blauen Niederschlag aus, der nach etwa 3 Stdn. abgesaugt, mehrmals mit Äther gewaschen und in der Luft getrocknet wurde. Nach DC an Silikagel mit Aceton—Benzol (1:3) wurde eine braune ( $R_f = 0$ ), eine blaue ( $R_f = 0,48$ ), eine rote ( $R_f = 0,80$ ) und eine kleine Menge gelbe ( $R_f = 0,91$ ) Fraktion sichtbar. Bei analoger präparativer Auftrennung wurde Substanz I (Schmp. 229—231° C, Ausb. 16%), Substanz II (Schmp. 184—186° C, Ausb. 21%) und Substanz III (Schmp. 284° C, Ausb. 8%) gewonnen; III ist — wie die Analyse zeigte — 5-Methoxy-benzo[*a*]-phenoxazon-(9).

Substanz III, C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 73,56, H 3,99, N 5,05.  
Gef. C 73,86, H 4,57, N 4,92.

III stimmte im Schmp. nicht überein mit dem von Fischer und Hepp<sup>7</sup> beschriebenen 5-Methoxy-benzo[*a*]phenoxazon-(9), das bei 271° C schmilzt und sich durch DC (Silikagel) als Gemisch von zwei Substanzen erwies, einer rot-orangen ( $R_f = 0,80$ ) und einer gelben ( $R_f = 0,91$ ). Nach Trennung an einer Silikagelsäule isolierten wir daraus 5-Methoxy-benzo[*a*]phenoxazon-(9) (III); Schmp. 284—286° C, und 5-Hydroxy-benzo[*a*]phenoxazon-(9) (IV) mit  $R_f$  0,70, das bis 360° C nicht schmolz.

Substanz IV, C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 73,02, H 3,42, N 5,32.  
Gef. C 73,16, H 3,38, N 5,49.

#### *Benutzte Reagentien und Apparatur*

Wir arbeiteten mit 10<sup>-4</sup>-Lösungen von I und II in Äthanol.

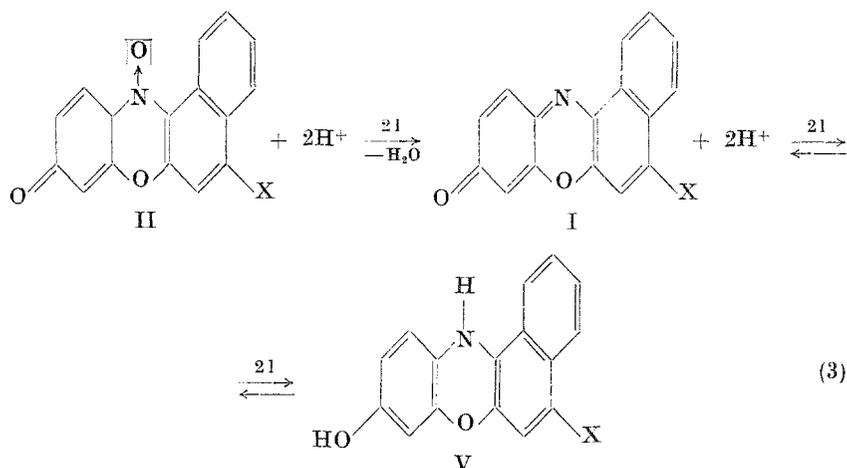
Die einer 0,01*n*-Lösung entsprechende Menge von 15proz. TiCl<sub>3</sub>-Lösung wurde in Salzsäure gelöst und so verdünnt, daß die Endkonzentration an HCl 1*n* war. Diese Lösung wurde in einer Bürette für Titration in inerter Atmosphäre unter Wasserstoff aufbewahrt; sämtliche Messungen wurden in einem für die inerte Titration im CO<sub>2</sub>-Strom dienenden Kolben durchgeführt.

Als Meßapparat wurde ein Ionoscop (Labor. prästr. VEB) unter Benutzung einer blanken Platinelektrode als Indikations- und einer gesätt. Kalomel-elektrode als Bezugselektrode angewandt. Die Spektren im Sichtbaren wurden an einem Beckman, Modell DU, die infraroten dagegen an einer Apparatur Infrascan Hilger (in KBr) vermessen.

#### Diskussion

Schon die Reduktion durch Ti<sup>3+</sup>-Ionen im sauren Medium zeigt, daß es sich höchstwahrscheinlich bei II um ein Benzo[*a*]phenoxazon-(9)-12-oxid

handelt. Wir haben festgestellt, daß unter den in einer früheren Arbeit<sup>8</sup> angeführten Bedingungen bei der Reduktion von II zu einer Leukoform vier Elektronen (ber. auf das angenommene Molekulargewicht) aufgenommen werden. Diese Reaktion geht also nach Schema (3) vor sich:



Man kann annehmen, daß die beiden Stufen der Reduktion nach (3) simultan verlaufen, wie schon beim Resazurin<sup>8, 9</sup> gezeigt wurde. Die Tatsache, daß die erste Reduktionsphase von (3) irreversibel ist, folgt auch aus dem Verlust von azidobasischen Eigenschaften der Substanz (II). Die durch Luftsauerstoffoxydation der Substanz (V) entstandene Substanz (I) besitzt aber die angeführten Eigenschaften nicht.

Die Titrationskurven von II mit  $\text{TiCl}_3$  wiesen ein Potentialplateau auf, wie es auch bei der Titration von Resazurin und seinen Derivaten<sup>8</sup> — Abb. 1 — auftritt.

Auch II erwies sich als sehr empfindlich gegen Licht, obzwar diese Veränderungen langsamer, als bei Resazurinderivaten<sup>8</sup> beschrieben, verliefen. Nach 16stdg. Belichtung konnte man schon eine Farbänderung bemerken. Die äthanol. Stammlösung ist violettblau, sie wird beim Stehen im Licht orangerot. Nach 40stdg. Versuchsdauer war im DC (Silikagel Benzol—Aceton 3:1) nur noch eine Spur I nachweisbar; dann wurde die Lösung noch 14 Tage am Tageslicht belassen und nachher das Spektrum im sichtbaren Gebiet — Abb. 2 — gemessen.

#### Infrarot-Spektren

Um die Benzo[*a*]phenoxazon-(9)-12-oxid-struktur von II durch IR-Spektroskopie nachzuweisen, wurden zum Vergleich die IR-Spektren von

<sup>8</sup> E. Ružička, J. Adámek und J. Andree, l. c.<sup>6</sup>, S. 156.

<sup>9</sup> R. S. Twigg, Nature [London] 155, 401 (1945).

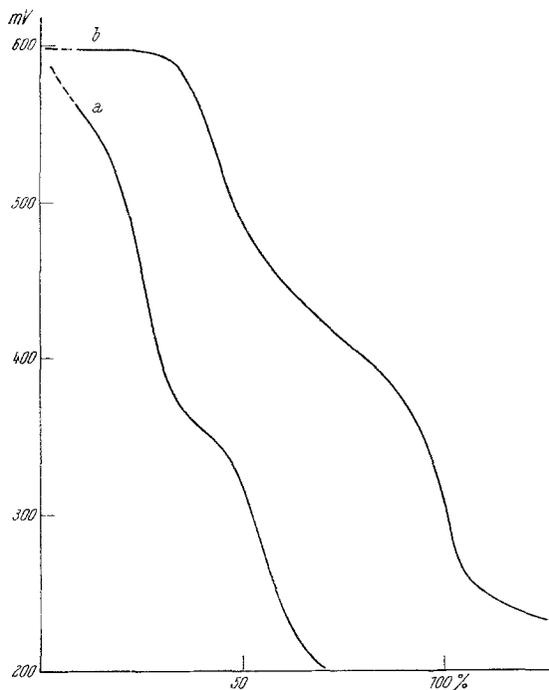


Abb. 1. Vergleich der Titrationskurven von Benzo[a]phenoxazon-(9) (I) und Benzo[a]phenoxazon-(9)-12-oxid (II)

100 ml  $10^{-4}n$ -Lösung wurden mit  $10^{-2}n$ - $TiCl_3/0,5$   $n$ -HCl titriert

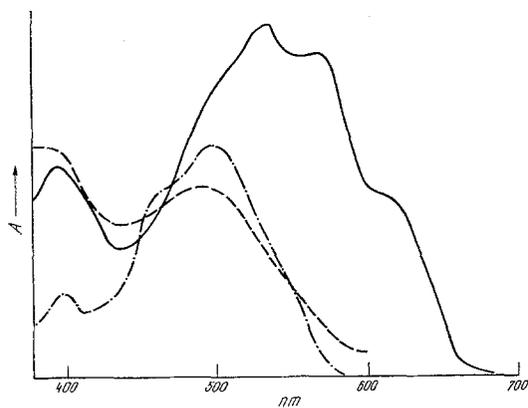


Abb. 2. Spektren im sichtbaren Gebiet:

- Benzo[a]phenoxazon-(9)-12-oxid (II) vor der Belichtung
- Benzo[a]phenoxazon-(9)-12-oxid (II) nach der Belichtung
- · - · - Benzo[a]phenoxazon-(9) (I)

$10^{-4}m$ -Lösungen im 96proz. Äthanol

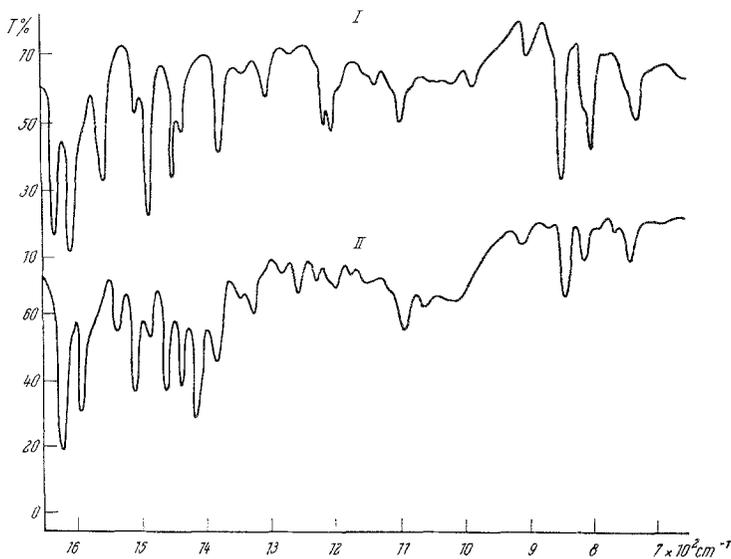


Abb. 3. IR-Spektren (KBr)  
 I Benzo[ $\alpha$ ]phenoxazon-(9)  
 II Benzo[ $\alpha$ ]phenoxazon-(9)-12-oxid

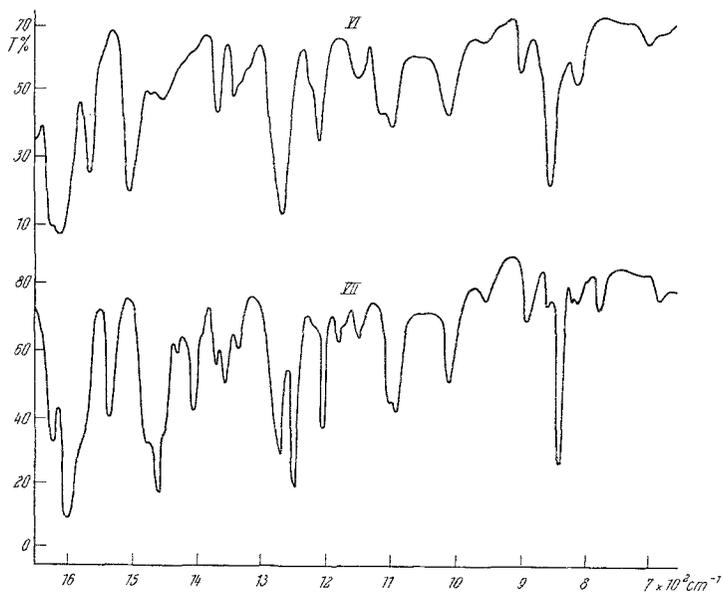


Abb. 4. IR-Spektren (KBr)  
 III 7-Methoxy-phenoxazon-(3) (VI)  
 IV 7-Methoxy-phenoxazon-(3)-10-oxid (VII)

1. 7-Methoxy-phenoxazon-(3) (VI),
2. 2-Methoxy-phenoxazon-(3)-10-oxid (VII),
3. Benzo[*a*]phenoxazon-(9) (I) und
4. (II) aufgenommen (Abb. 3, 4).

Tab. 1 gibt die charakteristischen Absorptionsbanden und ihre Zuordnung an.

Tabelle 1.  $\text{cm}^{-1}$ 

VI	VII	I	II	Bandzuordnung
1645	1623	1634	1619	C=O
1618	1595	1610	1593	chinoid C=C
1606	1602	1571	1566	aromat. C=C
1562	1535	1561	1537	C=N
1466	1478	1492	1490	aromat. C=C
1450	1461	1453	1463	
		1441	1439	
	1406		1416	N—O?
1366	1370	1382	1384	
	1358	(1347)	(1345)	C—C
1340	1340	1314	1330	
			1263	N—O?
1283	1275			C—O in $\text{CH}_3\text{—OPh}$
1270	1254			
1216	1210	1224, 1214	1234, 1204	<i>Ph—O—Ph</i>
1158	1185			
	1155			C—O
1120	1105	1109	1100	
1106	1096			C—H
1015	1014	1000	1010	
1120	1105	1109	1100	C—H
1106	1096			
1015	1014	1000	1010	
905	895	915	919	
859	847	859	850	<i>Ph—N?</i>
	784	825	824	
		815		
		744	752	C—H

Die Zuordnung einiger Banden konnte nach den Ergebnissen von *Musso* bzw. seinen Mitarbeitern erfolgen<sup>10-12</sup>, die zahlreiche Derivate des 7-Hydroxyphenazons-(3) studiert und für das 9-Phenoxazoniumskelett charakteristische Banden gefunden und weitgehend interpretiert haben.

In Übereinstimmung damit konnten z. T. die Spektren unserer Verbindungen VII, VIII, I und II interpretiert werden.

<sup>10</sup> *H. Musso* und *H. G. Matthies*, Chem. Ber. **90**, 18 (1957).

<sup>11</sup> *H. Musso*, *D. Döpp* und *J. Kuhls*, Chem. Ber. **98**, 3937 (1965).

<sup>12</sup> *D. Döpp*, Dissertation Univ. Marburg/Lahn (1964).

Aus den Abb. 2 und 3 sowie aus Tab. 2 kann man sehen, daß sich Spektrum VII von VIII in ähnlicher Weise unterscheidet wie Spektrum I von II. Mehrere charakteristische Frequenzen verschieben sich auch durch Luftsauerstoff (unter Bildung von N-oxid) in gleichem Ausmaße zu kleineren Wellenzahlen (Tab. 2).

Tabelle 2. Die Verschiebung von charakteristischen Vibrationen infolge Luftsauerstoffeintritt

Charakteristische Vibration	VI → VII	I → II
C=O	22	15
chinoid. C=C	23	17
aromat. C=C	4	5
C=N	27	24
C-H	10—15	9
Ph—N	12	9

#### Charakteristische Vibrationen

Aus Richtung und Größe der Verschiebung kann man in beiden Fällen auf die gleiche Strukturänderung schließen. Von Bedeutung ist auch, daß die größte Verschiebung gerade bei der C—N-Vibration vorkommt, was auch ganz begreiflich ist, weil gerade an diesen heterocyclischen Stickstoff ein N-Oxid-Sauerstoff fixiert wird.

Außerdem sollte sich auch im Spektrum ein für N-Oxid-Vibration charakteristisches Band zeigen. Nach Literaturangaben<sup>13-17</sup> befindet sich dieses N-Oxid-Band irgendwo zwischen 1200 bis 1300 cm<sup>-1</sup>. Bei II wurde ein verhältnismäßig wenig intensives Band bei 1263 cm<sup>-1</sup> gefunden, bei VIII treten in diesem Gebiet C—O-Vibrationen auf, so daß man nicht entscheiden kann, ob hier vielleicht noch ein anderes Band verdeckt ist.

Das für die N—O-Vibration charakteristische Band sollte jedenfalls mit Rücksicht auf die Polarität der Bindung sehr intensiv sein.

Ein nachweisbar neues Band befindet sich bei der Substanz VIII bei 1406 cm<sup>-1</sup>; bei II liegt es in der Nähe von 1416 cm<sup>-1</sup>. Dieses Band findet man im Spektrum der Substanzen VII und I nicht.

Im Hinblick darauf, daß die hier untersuchten N-Oxide sich in ihrer Struktur wesentlich von den bis jetzt vorwiegend untersuchten N-Oxiden der Pyridine, Chinoline und Pyrimidine unterscheiden (es sind N-Oxide chinoider Formen von reversiblen Redoxsystemen mit reicher Mesomeriemöglichkeit), kann man verstehen, daß sich ein N-Oxid-Band in der Richtung zu größeren Wellenzahlen verschiebt.

<sup>13</sup> G. Costa und P. Blasina, Z. Physik. Chem. [Frankfurt] **4**, 24 (1955).

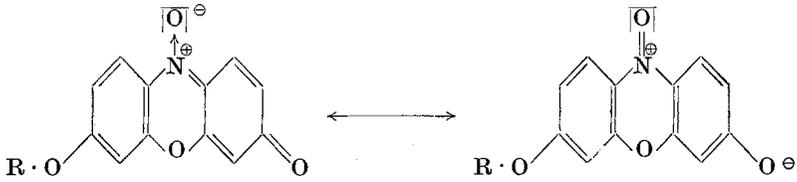
<sup>14</sup> G. Costa, P. Blasina und G. Sartori, l. c. **7**, 123 (1956).

<sup>15</sup> G. Sartori und P. Blasina, Gazz. Chim. Ital. **85**, 1085 (1955).

<sup>16</sup> R. H. Wiley und S. C. Slaymaker, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1975 (1957).

<sup>17</sup> G. Tsoucaris, J. Chim. physique Physicochim. biol. **58**, 613 (1961).

Die N—O-Bindung sollte bis zu einem bestimmten Grade den Charakter einer Doppelbindung haben:



Damit ist gezeigt, daß die IR-Spektren beweisen, daß V wirklich ein Benzo[*a*]phenoxazon-(9)-12-oxid ist.