

Über Reaktionen von Nitrosophenolen, 3. Mitt.:

Reaktion von 2-Nitroso-1-naphthol mit Resorcin und Orcin

Von

E. Ružička und V. Šimánek

Institut für organische, analytische und physikalische Chemie
der Palacký Universität, Olomouc (ČSSR)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 20. Mai 1968)

Die Reaktion von 2-Nitroso-1-naphthol mit Resorcin bzw. Orcin in Äther bei Anwesenheit von HNO_3 liefert Benzo[*c*]phenoxazon-(9) (I), Benzo[*c*]phenoxazon-(9)-12-oxid (II), Methyl-benzo[*c*]phenoxazon-(9) (III) sowie 11-Methyl-benzo[*c*]phenoxazon-(9)-12-oxid (IV). Die Struktur der isolierten Substanzen wurde durch Reduktion mittels TiCl_3 sowie durch die UV- und IR-Spektren gestützt.

The reaction of 2-nitroso-1-naphthol with resorcinol and orcinol in ether solution in the presence of nitric acid has been studied. From the reaction mixture the benzophenoxazones I—IV have been isolated. Structures were assigned on the grounds of UV and IR spectra and partly by using TiCl_3 as a reducing agent.

Anschließend an die Untersuchungen von Farbreaktionen der Phenole mit 1-Nitroso-2-naphthol in äthanolischem Medium konnte *Umeda*¹ feststellen, daß auch 2-Nitroso-1-naphthol ähnliche Färbungen gibt. Mit dem ausführlicheren Studium des Reaktionsablaufes hat sich *Umeda* jedoch nicht beschäftigt.

Ähnlich wie 1-Nitroso-2-naphthol^{2, 3} gibt auch 2-Nitroso-1-naphthol mit Resorcin in ätherischem Medium und in Anwesenheit von Salpetersäure als primäres Produkt Benzo[*c*]phenoxazon-(9)-12-oxid (II), mit Orcin 11-Methylbenzo[*c*]phenoxazon-(9)-12-oxid (IV). Diese Substanzen

¹ *M. Umeda*, J. pharmac. Soc. Japan **84**, 838 (1964).

² *E. Ružička, J. Adámek und Z. Stránský*, Mh. Chem. **98**, 2185 (1967).

³ *E. Ružička und A. Haviger*, Mh. Chem. **99**, 838 (1968).

spalten dann unter Lichteinfluß den N-Oxidsauerstoff ab und gehen in die entsprechenden Benzo[c]phenoxazone-(9) (I, III) über.

Die Konstitution der untersuchten Substanzen I—IV wurde auf Grund der Reduktion sowohl der Benzo[c]phenoxazone-(9) (I, III) als auch der Benzo[c]phenoxazon-(9)-12-oxide (II, IV) unter Anwendung von Titan-(III)-chlorid in äthanolisch-salzsauerm Medium und auf Grund der Spektren im sichtbaren sowie im UV- und IR-Bereich bestätigt.

Experimenteller Teil

Die Kondensation von 2-Nitroso-1-naphthol mit Resorcin

Zu der äther. Lösung (150 ml) von 1,75 g frisch umgelöstem 2-Nitroso-1-naphthol und 1,1 g Resorcin wurden bei 0—4° C 4,5 ml 65proz. HNO₃ langsam zugetropft. Nach 4stdg. Rühren wurde der Niederschlag abgesaugt, zuerst gut mit Wasser, dann mit Äther gewaschen und getrocknet; Ausb. 1,1 g. Das Produkt wurde mit Aceton-Benzol-Gemisch (1 : 3) an Silikagel dünn-schichtchromatographiert. Das Farbstoffgemisch konnte so zu einer braunen, am Start bleibenden, einer violetten II (*R_f* 0,57), einer gelborangen (*R_f* 0,78) und einer roten Substanz I (*R_f* 0,81) aufgeteilt werden; es wurde dann an einer Silikagelsäule verteilt und mit 12% Ausbeute II (Schmp. 225—277° C) erhalten sowie 18—21% I (Schmp. 233—235° C).

Wurde die Kondensation unter Lichtausschluß durchgeführt, so entstand ein rotbraunes Gemisch von zwei Farbstoffen, von denen einer durch Überführung in I mittels Eisen(II)-ammoniumsulfat in neutralem oder schwach sauren wäßrigen Äthanol mit dem Phenoxazon-(9)-12-oxid (II) identifiziert werden konnte.

I (C₁₆H₉O₂N). Ber. C 77,73, H 3,64, N 5,56.
Gef. C 77,80, H 3,84, N 5,53.

II (C₁₆H₉O₃N). Ber. C 72,99, H 3,54, N 5,24.
Gef. C 72,85, H 3,38, N 5,46.

Kondensation von 2-Nitroso-1-naphthol mit Orcin

Die auf 0° C abgekühlte Lösung von 1,24 g Orcin und 1,75 g 2-Nitroso-1-naphthol in 150 ml Äther wurde in einem durch eine Metallfolie gegen Licht geschützten Becherglas mit 2 ml 65proz. HNO₃ behandelt. Der entstandene farbige Niederschlag (0,5 g) wurde wie oben an Silikagel mit Aceton-Benzol-Gemisch (1 : 3) zu drei scharf begrenzten Farbflecken aufgeteilt: einem gelbbraunen am Start, einem blavioletten (IV, *R_f* = 0,42) und einem roten (III, *R_f* = 0,74). Der Schmelzpunkt von IV ist nicht scharf (212—232° C), weil wahrscheinlich durch die steigende Temperatur und den Einfluß von Licht Umwandlung zu III herbeigeführt wird.

Die Ausbeute an III (Schmp. 230—232° C) betrug nur 2—3%; führt man jedoch die Kondensation bei Tageslicht durch, so entstehen III und IV im Verhältnis 3 : 1, also zugunsten von III.

III (C₁₇H₁₁O₂N). Ber. C 78,18, H 4,23, N 5,38.
Gef. C 78,20, H 4,11, N 4,94.

IV (C₁₇H₁₁O₃N). Ber. C 73,69, H 4,00, N 5,25.
Gef. C 73,48, H 4,45, N 4,89.

Reagentien und Apparatur

Die zur reduktometrischen Untersuchung der Verbindungen I—IV verwendete 0,01*n*-TiCl₃-Lösung enthielt 1 Mol freie HCl pro Liter. Sie wurde in

einer zur Titration in Wasserstoffatmosphäre eingerichteten Bürette aufbewahrt; ihr Titer wurde täglich kontrolliert.

$10^{-4}m$ -Lösungen der untersuchten Substanzen bei I und III in 96proz. Äthanol, bei II und IV durch Auflösung im 96proz. Äthanol unter Ausschluß von Licht.

Die Messung wurde unter Anwendung eines Potentiometers „Ionoscop“ (VEB Laboratoriumgeräte) mit einer blanken Platinelektrode als Indikations- und einer gesätt. Kalomelektrode als Bezugslektrode durchgeführt.

Zwecks Messung der UV-Spektren wurden die Substanzen eine Stunde bei $50^{\circ}C$ und 0,01 Torr getrocknet und zu $10^{-4}m$ -Lösungen in reinem 95proz. Äthanol unter den oben angeführten Bedingungen gelöst. Die Messungen wurden an einem Spektrophotometer Unicam SP 700 mit Hilfe einer 1,00-cm-Küvette durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden in KBr am Infrascam (Hilger-Watts), das auf die Polystyrolbande bei $1601,4\text{ cm}^{-1}$ geeicht wurde, gemessen.

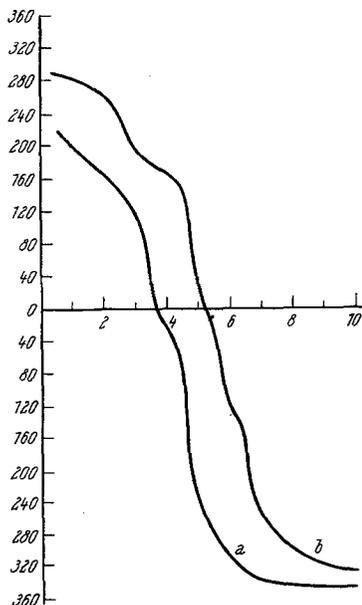


Abb. 1. Kurve a: 20 ml $10^{-4}m$ -Lösung vom Benzo[c]phenoxazon-(9) in Äthanol wurde mit $10^{-2}n$ - TiCl_3 ($\text{pH} = 1,2$) titriert. Kurve b: 20 ml $10^{-4}m$ -Lösung des Benzo[c]phenoxazon-(9)-12-oxids titriert mit $10^{-2}n$ - TiCl_3 ($\text{pH} = 1,02$) unter Ausschluß von Luft

Bei der Reaktion von 2-Nitroso-1-naphthol mit Resorcin oder Orcin in äther. HNO_3 (als Oxydationsmittel) konnten außer dem Benzo[c]phenoxazon-(9) (I) bzw. dem 11-Methyl-benzo[c]phenoxazon-(9)(III) auch die entsprechenden N-12-Oxide II bzw. IV, die als Primärprodukte bei der Bildung von I und III auftreten, gefaßt werden. Die Substanzen II und IV sind sehr lichtempfindlich. II geht in $10^{-4}m$ -Lösung in 96proz. Äthanol am Tageslicht innerhalb von 75 Min. quantitativ in I über; analog wird IV in III binnen 90 Min. umgewandelt. Durch Fe^{2+} -Ionen wird II ebenfalls in das Phenoxazon I übergeführt.

I und III können verläßlich von den Substanzen II und IV auf Grund ihrer leichten Reduzierbarkeit durch starke Reduktionsmittel unterschieden werden. Die Reduktion von äthanol. $10^{-4}m$ -Lösungen von Benzo[c]phenoxazon-(9) (I) sowie von Benzo[c]phenoxazon-(9)-(12)-oxid (II) in salzsaurer Lösung durch

Ti^{3+} -Ionen wird durch Abb. 1 illustriert. Aus dem Titrationsverlauf ihrer Farbübergänge bei schrittweiser Reduktion auf Grund der zur Verfügung stehenden Titrationskurven kann man auf folgende Resultate schließen:

Eine äthanol. Lösung der Verbindungen I—IV wird durch Ansäuern auf pH 1,02—1,2 rot. Bei der Reduktion gehen sie zunächst in rot- bis blaviolette, später in grüngelbliche und zuletzt farblose Produkte über.

Die Titrationskurve von Ia unterscheidet sich wesentlich von der der Substanz IIb:

Die Titrationskurve von (b) weist zwei wenig prägnante Potential-sprünge auf. Die Elektronenbilanz spricht dafür, daß die Reduktion zuerst zum Semichinon, dann zu einer Leukoform führt.

Die Semichinonkonstante ist gering ($K_{\text{semich}} = 10,3$); schon vor dem Endpunkt der ersten Reduktionsstufe tritt auch simultan die Reduktion zur Leukoform ein (Gesamtverbrauch 2 Elektronen). Bei der Reduktion von Benzo[c]phenoxazon-(9)-12-oxid (Kurve b) kommt es zuerst durch Zweielektronenaustausch zur Reduktion des N-Oxidsauerstoffs, an die dann weitere Reduktion der gebildeten Substanz I anschließt.

Eine Analogie mit den schon früher publizierten Resultaten^{2, 3, 4-6} ist hier also ganz offensichtlich. Bei den Substanzen II und IV ist die erste Stufe der Reduktion irreversibel.

Bei den Substanzen I und IV wurden typische Farbkurven im 96proz. Äthanol festgestellt. Prägnante Maxima wie auch $\log \epsilon$ (Tab. 1), stimmen mit den Maxima der Verbindungen vom gleichen Typus, die schon in den vorangehenden Arbeiten beschrieben wurden, gut überein^{3, 5-6}.

Tabelle 1

Benzo[c]phenoxazon-(9)		Benzo[c]phenoxazon-(9)-12-oxid		11-Methylbenzo[c]phenoxazon-(9)		11-Methylbenzo[c]phenoxazon-(9)-(12)-oxid	
nm	$\log \epsilon$	nm	$\log \epsilon$	nm	$\log \epsilon$	nm	$\log \epsilon$
249 ^s	4,135	255	4,12	233	4,285	255	4,085
278	4,02	262 ^s	4,068	294	4,025	265 ^s	3,972
323	4,145	275	4,02	319	4,095	276	3,99
446	3,885	298	4,09	368	3,85	299	4,03
		318	4,152	495	3,902	316	4,06
		333	4,03			331	3,915
		365	3,795			385	3,69
		383	3,81			515	3,82
		403	3,66			543	3,85
		515,5	3,92			588	3,63
		543,5	3,962				
		595 ^s					

s = Schulter.

⁴ R. S. Twigg, Nature [London] **155**, 401 (1945).

⁵ E. Ružička, J. Adámek und J. Andree, Mikrochim. Acta [Wien] **1966**, 975.

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

Die angenommene Struktur der dargestellten Benzo[c]phenoxazone I—IV wird durch die IR-Spektren bestätigt. In der Tab. 2 sind Skelett-vibrationen im Bereich von 1650—1400 cm^{-1} zusammengestellt, die mit den für das Benzophenoxazonskelett⁸ typischen gut übereinstimmen. Die N-Oxide weisen eine intensive Absorption im Bereich von 1480 bis 1450 cm^{-1} auf, die bei keiner der von uns vorher gemessenen Benzo-phenoxazonverbindungen auftrat und die wir daher einer N-Oxidvibration zuordnen. Wir glauben, daß die N-Oxidbindung auch ein sekundäres Band bei 855 cm^{-1} (Substanz II), 860 cm^{-1} (Substanz IV) oder 866 cm^{-1} (Benzo[a]phenoxazon-(9)-12-oxid) verursacht.

Tabelle 2

Substanz	cm^{-1}
Benzo[c]phenoxazon-(9) (I)	1645, 1615, 1570, 1525, 1505 ^s , 1445, 1430, 1412
Benzo[c]phenoxazon-(9)-12-oxid (II)	1630, 1610, 1582, 1542, 1575, 1460, (N → O), 1425, 1410
11-Methylbenzo[c]phenoxazon-(9) (III)	1642, 1615, 1605 ^s , 1575, 1565, 1510, 1490, 1445, 1420
11-Methylbenzo[c]phenoxazon-(9)-12-oxid (IV)	1635, 1615, 1588, 1550, 1512, 1465 (N → O) 1450, 1420, 1410

s ... Schulter

Es wurde weiterhin ein Vergleich der dargestellten Benzo[c]phenoxazone-(9) (I—IV) mit ähnlich gebauten Modellsubstanzen^{7, 8} durchgeführt, und zwar im Gebiet von nichtebenen Deformationsvibrationen.

Diese Vibrationen sind höchst charakteristisch und hängen von einem gegebenen Vibrationstypus ab⁹. Man kann sie mit Erfolg auch zur Identifizierung von Benzophenoxazonverbindungen benutzen. Die gemessenen Frequenzen für verschiedenartige Benzophenoxazone sind in Tab. 3 angeführt.

In diesem Bereich liegen für sämtliche Benzophenoxazone vier bis fünf intensive Absorptionsbanden. Ein Band, das sich im Bereich von 725—700 cm^{-1} bei dem Benzo[a]phenoxazon-(5) sowie bei den beiden Dibenzophenoxazonen-(5) befindet, wird durch die Superposition von

⁷ V. Stučka, V. Šimánek und Z. Stránský, Spectrochim. Acta [London] **23 A**, 2175 (1967).

⁸ E. Ružička und V. Dostál, bisher nicht publiziert.

⁹ R. N. Jones und C. N. Sandorfy, Chem. applic. of Spectroscopy N. Wested. Interscience, New York, 1956.

Tabelle 3. Nichtebene Deformationsvibrationen (in cm^{-1}) von Benzophenoxazonen

Substanz					
Benzo[<i>a</i>]phenoxazon-(9)	860	825	815	760	740
Benzo[<i>c</i>]phenoxazon-(9)	867	824		790	775 740
11-Methylbenzo[<i>c</i>]phenoxazon-(9)	870	840	827		765 750
Benzo[<i>c</i>]phenoxazon-(9)-12-oxid	865	855	815		760 740
Benzo[<i>a</i>]phenoxazon-(5)	857			782	763 715
Dibenzo[<i>a,h</i>]phenoxazon-(5)	850		815		775 750 725
Dibenzo[<i>a,j</i>]phenoxazon-(5)	850		820		775 750 725

Wasserstoffabsorptionen in den Positionen 1, 2, 3, 4 des Grundskeletts hervorgerufen. Eine niedrigere Position dieses Grundskeletts mit Bezug auf die Banden, die gewöhnlich für das in Positionen 1, 2 am Anthracenkern kondensierte Benzol im Bereich von $770\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ gegeben sind, erklären *Butenandt* und Mitarbeiter¹⁰ durch Konjugation mit einem chinoiden System. Das bei $750\text{--}740\text{ cm}^{-1}$ liegende Band schreiben wir entweder den C—H-Deformationsvibrationen von Wasserstoff (in den 1,2,3,4-Positionen) oder (bei Substanz I) den Positionen 3,4,5,6 am nicht-chinoiden Teil des Benzophenoxazonskeletts zu. Die im Bereich von $870\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ befindlichen Bande sind allen schon erwähnten Benzophenoxazonen gemeinsam. Diese Bande liegen für das Phenoxazon-(3)⁸ im Bereich von 872 cm^{-1} und 760 cm^{-1} . Man kann sie also bei gegebenem Typus von heterocyclischen Verbindungen für charakteristisch halten.

¹⁰ *A. Butenandt, E. Rickert und W. Schäfer, Ann. Chem. 632, 134 (1960).*