

## Über Reaktionen von Nitrosophenolen, 4. Mitt.:

Reaktion von Nitrosonaphtholen mit Naphtholen

Von

**E. Ružička** und **V. Dostál**

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Mai 1968)

Die Reaktion von 1-Nitroso-2-naphthol mit 1- und 2-Naphthol sowie die Reaktion von 2-Nitroso-1-naphthol mit 2-Naphthol in Äthanol und in Äther bei Anwesenheit von  $\text{HNO}_3$  gibt 5*H*-Dibenzo[*a,j*]phenoxazon-(5) (I), 5*H*-Dibenzo[*a,j*]phenoxazon-(5)-14-oxid (II), 5*H*-Dibenzo[*a,h*]phenoxazon-(5) (III) sowie 5*H*-Dibenzo[*a,h*]phenoxazon-(5)-14-oxid (IV). Es wurde ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen und die Konstitution der hergestellten Verbindungen spektrophotometrisch und potentiometrisch bestimmt.

The reaction of 1-nitroso-2-naphthol with 1- and 2-naphthol and the reaction of 2-nitroso-1-naphthol with 2-naphthol in ethanol or ether in the presence of nitric acid have been studied. The main reaction products isolated were the dibenzophenoxazones I—IV. The reaction mechanism for their formation is proposed.

In den vorhergegangenen Mitteilungen dieser Reihe<sup>1-3</sup> wurde konstatiert, daß es bei der Reaktion von 1-Nitroso-2-naphthol mit Resorcin<sup>1</sup> und Orcin<sup>2</sup> wie auch bei der Reaktion von 2-Nitroso-1-naphthol mit Resorcin und Orcin<sup>3</sup> in ätherischem Medium bei Anwesenheit von konz. Salpetersäure außer zur Bildung der zu erwartenden Benzophenoxazone

<sup>1</sup> E. Ružička, J. Adámek und Z. Stránský, Mh. Chem. **98**, 2185 (1967).

<sup>2</sup> E. Ružička und A. Haviger, Mh. Chem. **99**, 838 (1968).

<sup>3</sup> E. Ružička und V. Šimánek, Mh. Chem. **99**, 1718 (1968).

auch zu der der N-Oxide kommt, das im Falle des 2-Nitroso-1-naphthols sogar das Hauptprodukt<sup>3</sup> ist.

In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktion von 1-Nitroso-2-naphthol mit 1-Naphthol und 2-Naphthol, weiter die Reaktion von 2-Nitroso-1-naphthol mit 2-Naphthol beschrieben. Die UV- und IR-Spektren der Reaktionsprodukte wurden gemessen und die Reduktion unter Benutzung von  $\text{TiCl}_3$ -Lösung potentiometrisch verfolgt.

### Experimenteller Teil

#### *Kondensation des 1-Nitroso-2-naphthols mit 2-Naphthol*

A) Eine Lösung von 1,73 g 1-Nitroso-2-naphthol in 50 ml Äthanol wurde mit einer heißen Lösung von 1,44 g 2-Naphthol in 50 ml Äthanol vermischt; während des Mischens wurden tropfenweise insgesamt 10 ml 65proz.  $\text{HNO}_3$  zugefügt. Die auftretende violette Färbung ging bald in Sattviolettbraun über. Bei langsamem Abkühlen wurde die Lösung allmählich klar und färbte sich rot. Nach 20 Min. wurde sie unter Rühren in 1000 ml Wasser von 38° C eingegossen. Nach dem Erkalten wurde ein kristalliner Niederschlag abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Beim Trocknen bis 110° C wurden die roten Kriställchen violettrot. Das Rohprodukt (2,55 g = 75% d. Th.) ist nicht homogen; bei der Dünnschichtchromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Benzol als Lösungsmittel bleibt eine braune Verbindung am Start stehen, eine orangefarbene zeigt  $R_f = 0,25$ . Benutzt man Silikagel sowie Aceton—Benzol (1 : 3), so kommen sogar drei Flecke zum Vorschein: ein hellbrauner am Start, ein violetter,  $R_f = 0,30$ , und ein orangefarbener,  $R_f = 0,73$ . Die beiden wandernden Substanzen wurden an einer Silikagelsäule durch Aceton—Benzol (1 : 3) getrennt. Das orangegefärbte Eluat lieferte 100 mg Substanz mit Schmp. 288° C (I), das violette 10 mg fester, bis zu 300° C nicht schmelzender Substanz (II).

B) 1,73 g 1-Nitroso-2-naphthol, 1,44 g 2-Naphthol und 100 ml Äther wurden unter Umrühren auf — 2° C abgekühlt und tropfenweise insgesamt 2 ml 65proz.  $\text{HNO}_3$  zugegeben. Nach 3 Stdn. hatten sich 1,9 g einer blauvioletten Substanz abgeschieden, nach weiterem 5stdg. Abkühlen gab das Filtrat noch 0,5 g Produkt; Ausb. 2,4 g, d. h. 80,5% d. Th. Durch chromatographische Trennung und Reinigung wie oben wurden 15 mg Substanz II und 120 mg Substanz I isoliert.

C) 1,73 g 1-Nitroso-2-naphthol, 1,44 g 2-Naphthol und 50 ml Eisessig wurden zum Sieden erwärmt, unter Umrühren zu 50 ml sied. Lösung von 4 g  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  in eiskalter  $\text{CH}_3\text{COOH}$  zugefügt und 30 Min. am Wasserbad erhitzt. Beim Eingießen in 1000 ml kalten Wassers schied sich eine blauviolette Substanz ab, die abgesaugt, mit Wasser durchgewaschen und getrocknet wurde; Ausb. 1,7 g, d. h. 57% d. Th. Nach Benzolextraktion in einer Soxhlet-Apparatur wurde dieser Extrakt an einer Silikagelsäule zuerst mit Benzol (orangegefärbtes Eluat), dann mit Aceton—Benzol (1 : 3) aufgetrennt. Der orangegefärbte Anteil lieferte 60 mg I, der violette 5 mg II. Die Verbindung vom Schmp. 288° C ist mit dem 5*H*-Dibenzo[*a,j*]phenoxazon-(5) (I)<sup>4, 5</sup> identisch; die aus dem violetten Eluat (II) halten wir für ein 14-Oxid von I.

<sup>4</sup> M. Umeda, J. pharm. chem. Japan 84, 836 (1964).

<sup>5</sup> H. Goldstein und H. Radovanowitsch, Helv. chim. Acta 9, 776 (1926).

*Kondensation von 2-Nitroso-1-naphthol mit 2-Naphthol*

D) 1,73 g 2-Nitroso-1-naphthol und 1,44 g 2-Naphthol wurden in 100 ml Äthanol gelöst, auf 60° C erwärmt und unter Umrühren 12 ml 65proz. HNO<sub>3</sub> zugegeben. Nach Abkühlen, Absaugen, Auswaschen und Trocknen 2,4 g blauviolette Substanz (80,5% d. Th.). An einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dünnschicht kommt es (mit Benzol) zur Bildung von drei Flecken: am Start ein gelborange gefärbter, ein violetter mit  $R_f = 0,20$  und ein orangegefärbter mit  $R_f = 0,52$ . Nach der chromatographischen Trennung an einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule wurden 100 mg Substanz mit Schmp. 294° C (III) und 9 mg violetter, bis zu 300° C nicht schmelzender Verbindung (IV) erhalten.

E) Die Kondensation in Äther wurde wie sub B) durchgeführt. Aus 2,3 g Rohprodukt (77% Ausb.) wurden nach chromatographischer Trennung 15 mg IV und 70 mg III gewonnen. Die Verbindung vom Schmp. 294° C ist mit dem 5*H*-Dibenzo[*a,h*]phenoxazon-(5) (III)<sup>5</sup> identisch, die aus dem violetten Eluat isolierte Verbindung IV betrachten wir als 14-Oxid.

*Kondensation von 1-Nitroso-2-naphthol mit 1-Naphthol*

F) 1,73 g 1-Nitroso-2-naphthol wurden mit 1,44 g 1-Naphthol in 100 ml Äthanol gelöst und unter Umrühren 20 ml 65proz. HNO<sub>3</sub> hinzugefügt. Die Lösung wurde abgekühlt und in Wasser eingegossen.

Die ausgeschiedene blauviolette Substanz wurde abgesaugt und mit Wasser durchgewaschen; Ausb. 2,05 g (67% d. Th.). Durch Säulenchromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Benzol) wurden 20 mg Substanz IV und 50 mg Substanz III isoliert.

Tabelle 1

Analyse für	berechnet	gefunden	
C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N (I, III)	80,79% C	80,03 (I)	79,98 (III)
	3,73% H	3,92	3,97
	4,71% N	4,65	4,68
C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N (II, IV)	76,68% C	75,84 (II)	76,02 (IV)
	3,54% H	3,72	3,50
	4,47% N	4,53	4,39

Tabelle 2. Absorptionsmaxima in Äthanollösung

I		II		III		IV	
nm	$\epsilon \cdot 10^3$						
246	16,50			250	30,00		
		272	17,50	307	18,3	272	13,80
306	19,00	349	6,00			316	11,50
364	10,00			370	9,80		
485	18,00			480	14,00	490	7,50
		503	8,10			510	7,65

## Reagentien und Apparatur

Zwecks reduktometrischer Verfolgung von neuen Verbindungen wurde eine 0,01*n*-TiCl<sub>3</sub>-Lösung durch Verdünnen einer 15proz. Lösung mit so viel

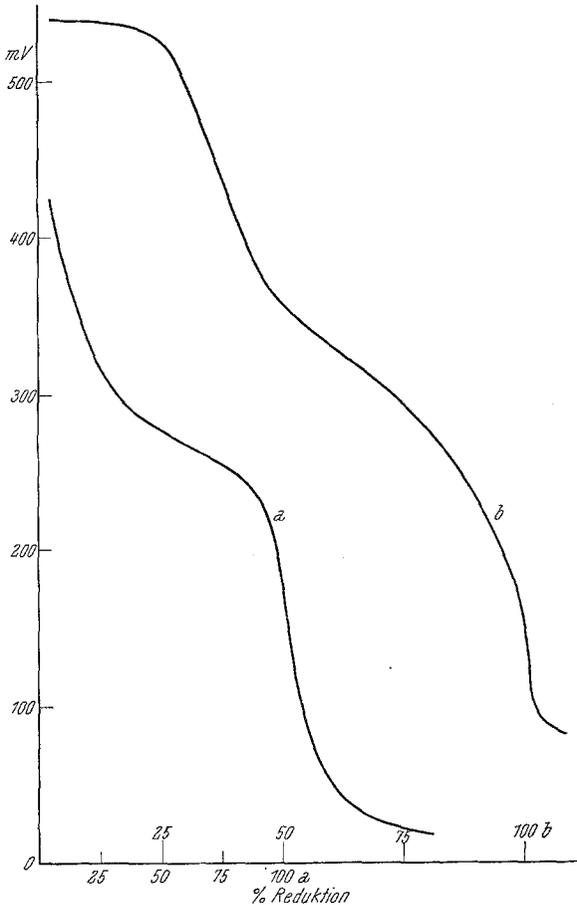


Abb. 1. Reduktion durch TiCl<sub>3</sub>-Lösung im 1*n*-HCl-Medium. 50 ml 10<sup>-4</sup>*m*-Farbstoff in Äthanol mit 4,6 ml konz. HCl. a = Titrationskurve von 5*H*-Dibenzo[*a,j*]-phenoxazon-(5) (I); b = Titrationskurve von 5*H*-Dibenzo[*a,j*]-phenoxazon-(5)-14-oxid (II)

Salzsäure hergestellt, daß die Endkonzentration der Säure 1*n* wurde<sup>1</sup>. Die Potentialmessung wurde auf einem Titrations-pH-Meter Typus 201/1 (Radelkisz, Budapest) durchgeführt — das stets auf das Normal-Weston-Element eingestellt wurde — unter Benutzung einer blanken Platinelektrode als Indikations- und einer gesätt. Kalomelektrode als Bezugslektrode. Die Titration verlief bei 25 ± 1° C; innerhalb 20 bis 60 Sek. kam es zur Potential-einstellung.

Die Spektren im UV sowie im sichtbaren Bereich wurden auf einem Beckman DU Spektrophotometer im Äthanol gemessen.

Die Absorptionskurven von I und III wurden auch in Schwefelsäure von verschiedener Konzentration aufgenommen (Abb. 3, 4).

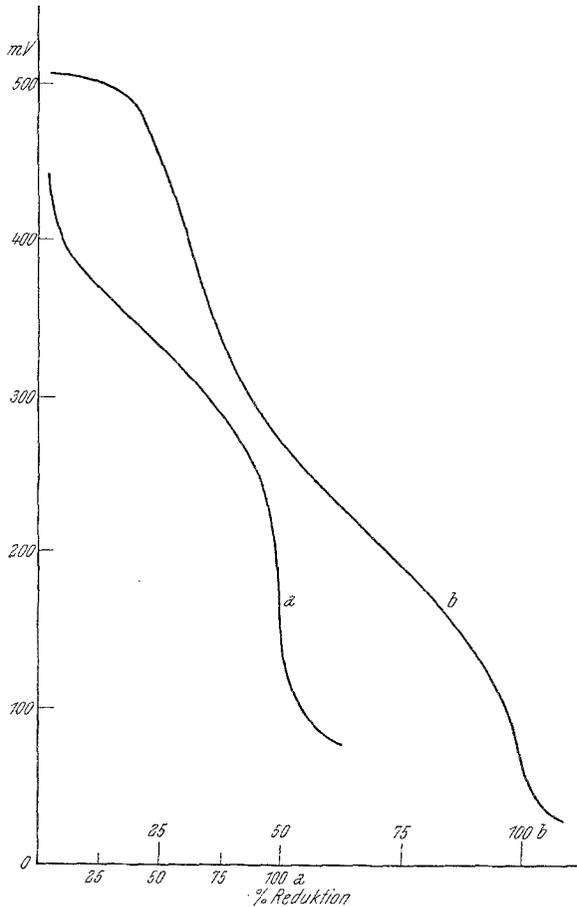


Abb. 2. Reduktion durch  $\text{TiCl}_3$ -Lösung im  $1n$ -HCl-Medium. 50 ml  $10^{-4}m$ -Farbstoff in Äthanol mit 4,6 ml konz. HCl. a = Titrationskurve von  $5H$ -Dibenzo[ $a,h$ ]-phenoxazon-(5) (III); b = Titrationskurve von  $5H$ -Dibenzo[ $a,h$ ]-phenoxazon-(5)-14-oxid (IV)

Die IR-Spektren wurden in KBr-Tabletten an einem Infrascam Hilger-Watts mit der Einstellung auf das Polystyrolband bei  $1601,4 \text{ cm}^{-1}$  gemessen.

### Diskussion

Die Reaktion von 1-Nitroso-2-naphthol mit 2-Naphthol im äthanol. Medium bei Anwesenheit von konz. Salpetersäure liefert  $5H$ -Dibenzo-

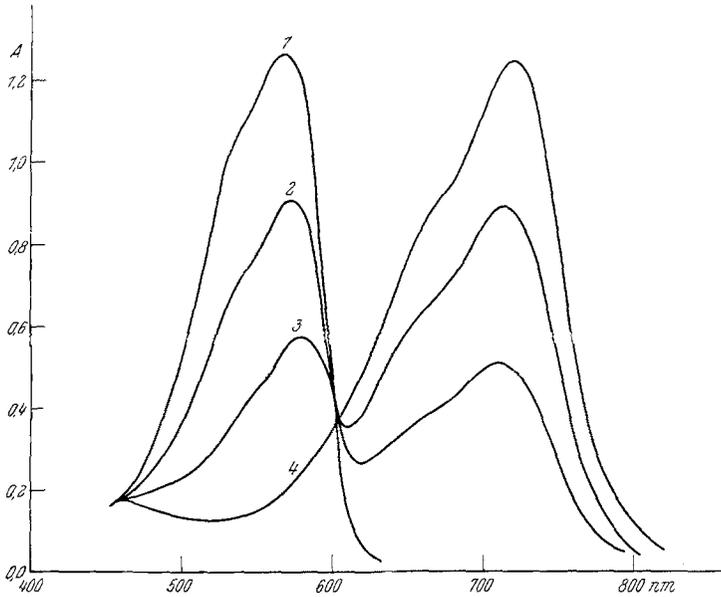


Abb. 3. Absorptionskurven von I in Schwefelsäure. 1 40proz., 2 60proz.,  
3 70proz., 4 95proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

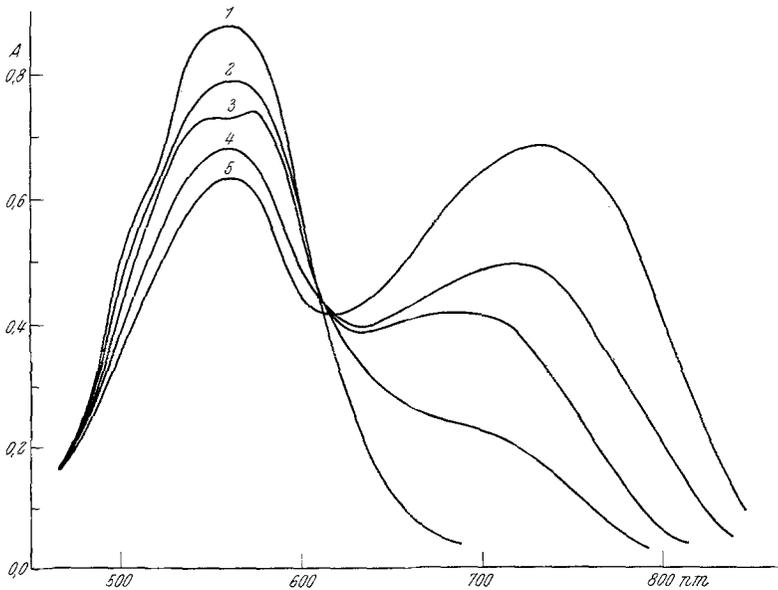
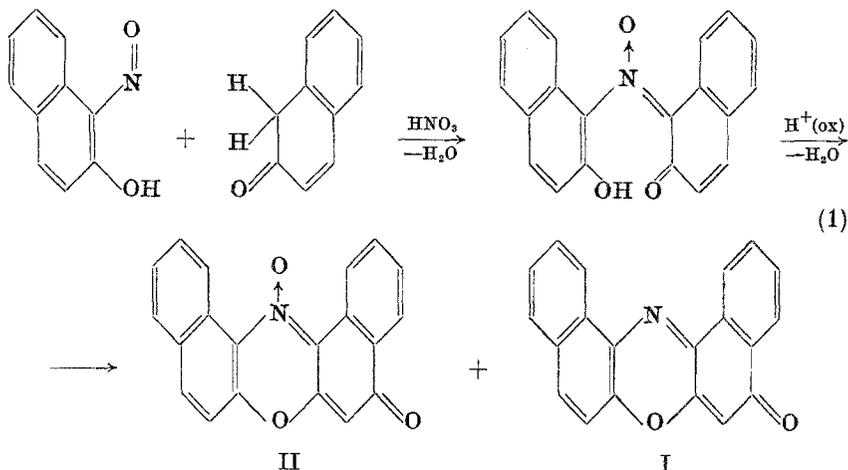


Abb. 4. Absorptionskurven von III in Schwefelsäure. 1 40proz., 2 45proz.,  
3 50proz., 4 65proz., 5 80proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

[*a,j*]phenoxazon-(5) (I) sowie 5*H*-Dibenzo[*a,j*]phenoxazon-(5)-14-oxid (II) (Vorgang A). Besser ist die Ausbeute (bei II bis zu 50%) in Äther (Vorgang B).

Für den Reaktionsverlauf schlagen wir als Mechanismus der Dibenzo-phenoxazon-Bildung vor:



Nach demselben Schema (1) kondensiert sich 2-Nitroso-1-naphthol mit 2-Naphthol zu 5*H*-Dibenzo[*a,h*]phenoxazon-(5) (III) sowie 5*H*-Dibenzo[*a,h*]phenoxazon-(5)-14-oxid (IV). III und IV bilden sich auch bei der Reaktion von 1-Nitroso-2-naphthol mit 1-Naphthol. Man muß fast die doppelte Menge  $\text{HNO}_3$  verwenden, erhält aber dabei 5*H*-Dibenzo[*a,h*]phenoxazon-(5)-14-oxid (IV) in größerer Menge. Die neuen Verbindungen sind schwache Basen; experimentell fanden wir<sup>6</sup> für I  $\text{p}K_{\text{I}} = -1,57$ , für III  $\text{p}K_{\text{III}} = -1,67$ . Die Verbindungen I und III unterscheiden sich charakteristisch von den Substanzen II und IV durch ihre leichte Reduzierbarkeit durch starke Reduktionsmittel. Die Reduktion von  $10^{-4}$  *m*-Lösungen der Verbindungen I–IV in Äthanol in *n*-chlorwasserstoffsäurem Medium durch  $\text{Ti}^{3+}$  ist an den Abb. 1 und 2 veranschaulicht. Das 5*H*-Dibenzo[*a,j*]phenoxazon-(5) (I) wird unter Aufnahme von zwei Elektronen reduziert. Bei der Reduktion von 5*H*-Dibenzo[*a,j*]phenoxazon-(5)-14-oxid (II) kommt es offensichtlich zuerst zur Reduktion des N-Oxid-Sauerstoffs, was auch durch Bildung eines Potentialplateaus (Abb. 1b) und durch Zweielektronenaustausch zum Ausdruck kommt; dann erst geht die Reduktion ähnlich wie bei der Verbindung I vor sich. Insgesamt werden also 4 Elektronen aufgenommen. Bei der Verbindung II zeigt sich die erste Reduktionsphase als irreversibel. Dieser Reduk-

<sup>6</sup> V. Stuzka und V. Matula, bis jetzt nicht publiziert.

tionsablauf stimmt mit den schon vorher veröffentlichten Resultaten<sup>1-3, 7-9</sup> gut überein.

Die UV-Spektren der Verbindungen I und III in Äthanol zeigten ein charakteristisches Absorptionsband bei 480—485 nm. Bei den Spektren von Verbindungen II und IV kommt es zur bathochromen Verschiebung dieses Bandes um 20—30 nm. Diese Angaben kann man zur Identifizierung der beschriebenen Substanzen verwenden.

Auch die charakteristischen Vibrationen der C=C-, C=O-, C=N- und N→O-Gruppe liegen den bekannten Erkenntnissen über das Verhalten von Oxazinen entsprechend<sup>1, 3, 10</sup>.

---

<sup>7</sup> R. S. Twigg, Nature [London] **155**, 401 (1945).

<sup>8</sup> E. Ružička, J. Adámek und J. Andree, Mikrochim. Acta [Wien] **1966**, 975.

<sup>9</sup> E. Ružička, J. Adámek und J. Andree, Mh. Chem. **97**, 1558 (1966).

<sup>10</sup> V. Stůžka, V. Šimánek und Z. Stránský, Spectrochim. Acta **23 A**, 2175 (1967).