

Synthesen von Heterocyclen, 142. Mitt.:
Synthese von Naphtho-phenoxazinonen
(Vorläufige Mitteilung)

Von

Helga Wittmann*, A. K. Müller, G. Wurm und E. Ziegler
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 5. November 1969)

1,2,3-Trioxo-2,3-dihydrophenalen reagiert mit Anilin und p-substituierten Anilinen zu 7*H*,8*H*-Naphtho[1,8—*b,c*]phenoxazin-7-onen.

Syntheses of Heterocycles, CXLII: Synthesis of Naphtho-phenoxazinones (Prelimin. Communication)

1,2,3-Triketo-2,3-dihydro-phenalene reacts with aniline and p-substituted anilines yielding 7*H*,8*H*-naphtha[1.8—*bc*]phenoxazin-7-ones.

Nach *Errera* und *Sorges*¹ führt die Umsetzung von „Perinaphthindantrion“ (A) mit Anilin zu einer Verbindung C₁₉H₁₁NO₂, Schmp. 259—260°, welche die Autoren als „Azomethin“ des genannten Triketons angesehen haben.

Im Verlauf unserer Untersuchungen zur „Ninhydrin-reaktion“² ist diese Reaktion ebenfalls durchgeführt und ein Produkt **1** in Form dunkelblauer Nadeln erhalten worden, dessen Summenformel und Schmp. mit den Angaben von *Errera* und *Sorges* übereinstimmen. Schon die tiefe Farbigkeit von **1** läßt jedoch darauf schließen, daß die vorgeschlagene Struktur einer *Schiffschen* Base nicht zutreffen kann. Auf Grund von IR- und NMR-spektroskopischen Befunden muß man annehmen, daß bei der genannten Umsetzung Ringschluß zu einem Phenoxazinderivat stattgefunden hat.

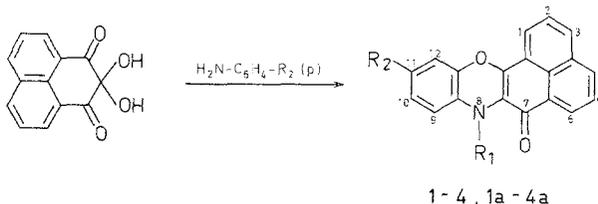
Das Phenoxazin **1** setzt sich mit Ac₂O zum Monoacetylderivat **1 a** um, welches mit Hilfe des IR-Spektrums als N-Acetylderivat identifiziert worden ist. In gleicher Weise reagieren auch p-substit. Aniline zu

* Herrn Prof. Dr. R. Tschesche, Bonn, zum 65. Geburtstag gewidmet.

¹ G. *Errera* und F. *Sorges*, Gazz. chim. ital. **43**, 625 (1913).

² H. *Wittmann*, A. K. *Müller* und E. *Ziegler*, Mh. Chem. **100**, 497 (1969).

den Phenoxazinen **2**—**4**, welche ebenfalls N-Acetylderivate **2a**—**4a** geben, wie in Tab. 1 angeführt ist.



- | | |
|--|---|
| <p>1: R₁ = R₂ = H
 1a: R₁ = COCH₃, R₂ = H
 2: R₁ = H, R₂ = Cl
 2a: R₁ = COCH₃, R₂ = Cl</p> | <p>3: R₁ = H, R₂ = Br
 3a: R₁ = COCH₃, R₂ = Br
 4: R₁ = H, R₂ = NO₂
 4a: R₁ = COCH₃, R₂ = NO₂</p> |
|--|---|

Tabelle 1. 7H,8H-Naphtho[1,8—bc]phenoxazin-7-one

Phenoxazin	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C	N-Acetyl- deriv.	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C
1	54	259	1a	87	255
2	20	> 300	2a	63	245
3	26	278	3a	75	253
4	15	> 300	4a	32	305

Versuche zur Klärung des Reaktionsablaufes sind noch im Gange.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der J. R. Geigy AG, Basel, durchgeführt, für die wir danken.

Ferner danken wir Herrn Dr. H. Sterk vom hiesigen Institut für Aufnahme und Interpretation der IR- und NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

1. 7H,8H-Naphtho[1,8—b,c]phenoxazin-7-on (**1**)

Man hält eine Lösung von 1,9 g Dihydrophenalen-trion (A) und 2,5 ml Anilin in 60 ml Äthanol 3,5 Stdn. im Sieden und saugt **1** nach dem Erkalten ab. Blaue Nadeln aus Xylol.

C₁₉H₁₁NO₂. Ber. N 4,91. Gef. N 5,10.

IR-Spektrum in KBr: 3300/cm NH; 1620/cm CO.

Mit Hilfe eines Dreiding-Modelles läßt sich zeigen, daß eine H-Brücke im Naphthophenoxazinon nicht möglich ist, weil das Molekül weitgehend eben gebaut ist, aber das H am N aus dieser Ebene herausragt.

2. 8-Acetyl-7H,8H-naphtho[1,8—b,c]phenoxazin-7-on (**1a**)

0,25 g **1** werden mit 20 ml Eisessig und 20 ml Ac₂O 1,5 Stdn. am Rückfluß erhitzt. **1a** fällt beim Einengen aus und wird aus Essigester umkristallisiert. Rote Balken.

C₂₁H₁₃NO₃. Ber. N 4,28. Gef. N 4,43.

IR-Spektrum in KBr: 1680/cm CO (N-Acetat); 1630/cm CO (Ring); 1570/cm C=C.

3. *11-Chlor-7H,8H-naphtho[1,8-b,c]phenoxazin-7-on (2)*

Ansatz: 1,14 g **A** und 0,64 g p-Chloranilin in 100 ml Xylol, Dauer: 4 Stdn. Dunkelblaue Nadeln nach Sublimation im Vak.

$C_{19}H_{10}ClNO_2$. Ber. Cl 11,09. Gef. Cl 11,27.

IR-Spektrum in KBr: 3320/cm NH, 1620/cm CO.

4. *8-Acetyl-11-chlor-7H,8H-naphtho[1,8-b,c]phenoxazin-7-on (2a)*

Ansatz: 0,1 g **2** in 25 ml Eisessig: Ac_2O (1 : 1), Dauer: 3 Stdn. Bronze-farbene Nadeln aus Äthanol.

$C_{21}H_{12}ClNO_3$. Ber. Cl 9,80. Gef. Cl 9,37.

IR-Spektrum in KBr: 1690/cm CO (N-Acetat); 1640/cm CO (Ring).

5. *11-Brom-7H,8H-naphtho[1,8-b,c]phenoxazin-7-on (3)*

Ansatz: 1,14 g **A** und 0,86 g p-Bromanilin in 100 ml Xylol, Dauer: 3 Stdn. Dunkelblaue Nadeln (nach Vakuumsublimation).

IR-Spektrum in KBr: 3320/cm NH; 1620/cm CO.

6. *8-Acetyl-11-brom-7H,8H-naphtho[1,8-b,c]phenoxazin-7-on (3a)*

Ansatz: 0,3 g **3** in 35 ml Eisessig und Ac_2O , Dauer: 4 Stdn. Bronzefarbene Nadeln aus Äthanol.

$C_{21}H_{12}BrNO_3$. Ber. Br 19,67. Gef. Br 19,13.

NMR-Spektrum in CF_3COOH (δ in ppm). 2,1 CH_3 ; 7,05 H-12 (1 c/s); 7,1 H-10 (5 c/s und 1 c/s); 7,2 H-9 (5 c/s); 8,4 H-1 und H-6 (8 c/s und 3 c/s); 7,5 H-2 und H-5 (8 c/s); 8,1 H-3 und H-4 (8 c/s und 3 c/s).

7. *11-Nitro-7H,8H-naphtho[1,8-b,c]phenoxazin-7-on (4)*

Ansatz: 1,14 g **A** und 0,69 g p-Nitroanilin in 100 ml Xylol, Dauer: 5 Stdn. Grüne Nadeln aus Dimethylformamid. Aus der Xylolmutterlauge läßt sich noch ein gelbes Produkt isolieren, über das später zu berichten sein wird.

$C_{19}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 69,09, H 3,05, N 8,48.
Gef. C 69,67, H 3,05, N 9,19.

IR-Spektrum in KBr: 3280/cm NH; 1620/cm CO.

8. *8-Acetyl-11-nitro-7H,8H-naphtho[1,8-b,c]phenoxazin-7-on (4a)*

Ansatz: 0,3 g **4** in 80 ml Eisessig. Ac_2O (1 : 1), Dauer: 7 Stdn. Goldgelbe Nadeln aus Chlorbenzol.

$C_{21}H_{12}N_2O_5$. Ber. N 7,33. Gef. N 7,50.

IR-Spektrum in KBr: 1695/cm CO (N-Acetat); 1635/cm CO (Ring).