

Darstellung von Naphtholblau: Zu einer Lösung von 1 g α -Naphthol (0.0069 Mol) in 50 ccm 0.5% NaOH + 10 ccm Acetonitril läßt man unter gutem Rühren eine Suspension von 290 mg Chinon-diimoniumsalz (0.00087 Mol) in 15 ccm Acetonitril zutropfen. Nach wenigen Minuten scheiden sich grüne Kristalle ab. Diese werden abgesaugt, erst mit stark verdünnter Natronlauge und wenig Acetonitril (5:1) und dann mit Wasser und wenig Acetonitril (5:1) gewaschen, Ausb. 142 mg Naphtholblau (theoretisch 120 mg) vom Schmp. 151°.

In dieser Versuchsanordnung wirkt die Hälfte vom Chinon-diimoniumsalz als Oxydationsmittel. Die über 100-proz. Ausbeute beruht auf einer Oxydation von entstehendem *p*-Amino-dimethylanilin durch Luftsauerstoff.

Der Farbstoff wird zur weiteren Reinigung an Aluminiumoxyd von Woelm (neutral, Akt.-Stufe I) aus Benzol + Essigester (6:4) chromatographiert und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. zweimal aus Methyleyclohexan umkristallisiert. Schmp. 164° (Lit. 163–164°⁶⁾).

176. Helmut Zinner und Herbert Herbig: Benzazole, II. Mitteil.¹⁾: Das chemische Verhalten des 5.7-Dinitro-benzoxazolons gegen Diazomethan, Carbonsäure- und Sulfonsäurechloride

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Rostock]

(Eingegangen am 25. April 1955)

Das 5.7-Dinitro-benzoxazon bildet mit Diazomethan das 3-Methyl-, mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid das 3-Acetyl-5.7-dinitro-benzoxazon. Bei der Reaktion mit Benzoylchlorid und mit Sulfonsäurechloriden wird der Heteroring des Dinitro-benzoxazolons aufgespalten, man gewinnt dabei das 2-Benzamino- bzw. die 2-Sulfamino-4.6-dinitro-phenole.

In der I. Mitteilung¹⁾ wurde berichtet, daß beim Benzoxazon von den beiden diskutierten Tautomeren nur die Lactam-Form bei chemischen Reaktionen in Erscheinung tritt. Um festzustellen, ob die Verhältnisse im Heteroring durch Substituenten im Benzolring verändert werden, untersuchten wir das chemische Verhalten des 5.7-Dinitro-benzoxazolons (I) gegen Diazomethan, Carbonsäure- und Sulfonsäurechloride.

Das 5.7-Dinitro-benzoxazon wurde schon von P. Grieb²⁾ durch Zusammenschmelzen von 2-Amino-4.6-dinitro-phenol mit Harnstoff dargestellt. Die Ausbeute an reiner Substanz ist bei diesem Verfahren nur gering. Deshalb versuchten wir, die Verbindung durch Kondensation des 2-Amino-4.6-dinitro-phenols mit Phosgen zu gewinnen. Hier eignete sich Pyridin nicht als Lösungsmittel wie bei der analogen Darstellung des unsubstituierten Benzoxazolons; denn in Pyridin tritt eine starke Verharzung ein, und es gelingt nicht, die gewünschte Substanz zu isolieren. Die Kondensation verläuft jedoch sehr gut (mit 75-proz. Ausbeute) in Eisessig.

Im 5.7-Dinitro-benzoxazon haben die beiden Nitrogruppen im Benzolkern einen erheblichen Einfluß auf die Stabilität des Heterorings. Während

⁶⁾ G. Heller, Liebigs Ann. Chem. **392**, 16 [1912].

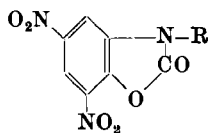
¹⁾ I. Mitteil.: H. Zinner u. H. Herbig, Chem. Ber. **88**, 693 [1955].

²⁾ J. prakt. Chem. [2] **5**, 1 [1872].

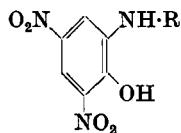
sich unsubstituiertes Benzoxazon auch beim längeren Erhitzen mit Wasser nicht verändert, wird der Heteroring des 5.7-Dinitro-benzoxalons schon langsam durch heißes Wasser und sehr schnell durch Laugen unter Bildung von 2-Amino-4.6-dinitro-phenol gesprengt. Darauf muß beim Umkristallisieren des Dinitro-benzoxazolons aus Wasser geachtet werden. Man löst am besten das fein gepulverte Dinitro-benzoxazon in der nötigen Menge heißen Wassers und kühlt die Lösung schnell ab, wobei dann die reine Substanz in farblosen Schuppen auskristallisiert.

Um einen Einblick in die Tautomerieverhältnisse zu gewinnen, wurde das 5.7-Dinitro-benzoxazon(I) methyliert. Das ist wegen der leichten Spaltbarkeit des Heteroringes in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat nicht möglich. Sehr glatt verläuft die Methylierung mit Diazomethan. Hierzu wird das Dinitro-benzoxazon in Äther aufgeschlämmt und bei 0° mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan versetzt. Obwohl sich das Dinitro-benzoxazon in Äther schwer löst, ist die Reaktion schon nach 10 Sek. beendet. Nach dem Aufarbeiten des Ansatzes gewinnt man das 3-Methyl-5.7-dinitro-benzoxazon (II) in einer Ausbeute von 88 % der Theorie. Daß hier das *N*-Methylderivat entstanden ist, wird durch die Hydrolyse der gewonnenen Methylverbindung (II) mit Natronlauge zum 2-Methylamino-4.6-dinitro-phenol (III) bewiesen. Die Verbindung ist auch nach R. Meldola und W. F. Hollely³⁾ durch Methylieren des Amino-dinitro-phenols darstellbar⁴⁾.

Diese Versuchsergebnisse zeigen, daß auch das 5.7-Dinitro-benzoxazon praktisch nur in der Lactam-Form vorliegt und daß hier das am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom noch wesentlich beweglicher ist als im Benzoxazon.



- I: R = H
 II: R = CH₃-
 IV: R = CH₃CO-



- III: R = CH₃-
 V: R = CH₃CO-
 VI: R = C₆H₅·CO-
 VII: R = CH₃·SO₂-
 VIII: R = C₆H₅·SO₂-
 IX: R = CH₃·C₆H₄·SO₂-

Mit Acetanhydrid oder mit Acetylchlorid in Pyridin wird das 5.7-Dinitro-benzoxazon in guter Ausbeute zum 3-Acetyl-5.7-dinitro-benzoxazon (IV) acetyliert. Daß auch hier die Acetylgruppe in 3-Stellung, also am Stickstoff sitzt, wird bestätigt durch die Spaltung der Acetylverbindung mit Natronlauge zum 2-Acetamino-4.6-dinitro-phenol (V), das von L. F. Hewitt und H. King⁵⁾ schon auf anderem Wege gewonnen wurde.

Es ist verständlich, daß das 5.7-Dinitro-benzoxazon wegen der Empfindlichkeit gegen Natronlauge nicht nach Schotten-Baumann benzoyliert

³⁾ J. chem. Soc. [London] 1912, 923.

⁴⁾ Das 2-Methylamino-4.6-dinitro-phenol läßt sich über das Methyl-dinitro-benzoxazon günstiger darstellen als durch die direkte Methylierung des Amino-dinitro-phenols.

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1926, 823.

werden kann. Es überrascht aber, daß auch die Benzoylierung mit Benzoylchlorid in Pyridin – im Gegensatz zur analog durchgeführten Acetylierung – nicht ohne Ringsprengung möglich ist. An Stelle des erwarteten 3-Benzoyl-5.7-dinitro-benzoxazolons erhält man das 2-Benzamino-4.6-dinitro-phenol⁶⁾ (VI).

Die Aufspaltung des Heterorings tritt auch immer auf bei der Reaktion des 5.7-Dinitro-benzoxazolons mit Sulfonsäurechloriden (Methan-, Benzol- und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid). Dabei erhält man das 2-Methansulfamino- (VII), 2-Benzolsulfamino- (VIII) und das 2-*p*-Toluolsulfamino-4.6-dinitro-phenol (IX). Diese bisher unbekannten Sulfamino-phenole können auch durch Zusammenschmelzen von 2-Amino-4.6-dinitro-phenol mit Sulfonsäurechloriden gewonnen werden.

Da die Synthese der 3-Sulfonyl-5.7-dinitro-benzoxazolone durch direktes Sulfonieren des Dinitro-benzoxazolons nicht gelingt, versuchten wir auch, die Substanzen aus den 2-Sulfamino-4.6-dinitro-phenolen durch Ringschluß mit Phosgen zu gewinnen. Leider ist auch das nicht möglich; wählt man Pyridin als Lösungsmittel, so tritt Verharzung ein, in anderen organischen Lösungsmitteln findet keine Reaktion statt. Das 3-Acetyl- und das 3-Benzoyl-5.7-dinitro-benzoxazon bilden sich auf diesem Wege ebenfalls nicht.

Der labile Heteroring des Dinitro-benzoxazolons ist offenbar nicht nur leichter aufspaltbar als der des Benzoxazolons, er wird auch wesentlich schwerer gebildet.

Beschreibung der Versuche

1. 5.7-Dinitro-benzoxazon (I): In einem Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Einleitungsrohr versehen ist, werden 20 g 2-Amino-4.6-dinitro-phenol³⁾ unter Erwärmen in 500 ccm Eisessig gelöst. In die auf 30° abgekühlte Lösung leitet man unter Rühren Phosgen ein, bis die Farbe der anfangs dunkelroten Lösung nach Orange umschlägt. Dann wird die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert und das Dinitro-benzoxazon mit 400 ccm Wasser ausgefällt. Das Rohprodukt löst man in 1800 ccm siedendem Wasser auf und kühlt die Lösung nach dem Filtrieren möglichst schnell ab. Die dabei auskristallisierenden Blättchen werden noch einmal aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält dabei 16.2 g (72% d.Th.) feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 221.5°.

$C_7H_5O_6N_3$ (225.1) Ber. C 37.30 H 1.34 N 18.67 Gef. C 37.11 H 1.44 N 18.87

2. 3-Methyl-5.7-dinitro-benzoxazon (II): Zu einer Aufschlämmung von 2.0 g 5.7-Dinitro-benzoxazon in 10 ccm Äther gibt man langsam 50 ccm einer 0.25 *m* äther. Diazomethanolösung. Dann wird der Äther mit dem überschüss. Diazomethan abdestilliert, der gelbliche Rückstand in Aceton gelöst, das Rohprodukt mit Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkristallisiert. Man gewinnt 1.86 g (88% d.Th.) feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 216°.

$C_8H_5O_6N_3$ (239.1) Ber. C 40.19 H 2.11 N 17.57 Gef. C 40.50 H 2.33 N 17.54

Spaltung zum 2-Methylamino-4.6-dinitro-phenol (III): 2.0 g fein gepulvertes 3-Methyl-5.7-dinitro-benzoxazon werden 15 Min. mit 60 ccm 2*n*NaOH zum Sieden erhitzt. Die auf 70° abgekühlte Lösung wird mit 2*n* H₂SO₄ gegen Kongopapier neutralisiert. Das dabei ausgefallte Rohprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert. Man gewinnt 1.2 g (68% d.Th.) rubinrote Nadeln vom Schmp. 143–144°.

⁶⁾ O. Kym, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1429 [1888].

3. 3-Acetyl-5.7-dinitro-benzoxazon (IV): a) Man erhitzt 2.0 g 5.7-Dinitro-benzoxazon mit 20 ccm Acetanhydrid 30 Min. im siedenden Wasserbad. Aus der abgekühlten Lösung wird das Rohprodukt mit 50 ccm Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkristallisiert. Man gewinnt 1.95 g (82% d. Th.) farblose Blättchen vom Schmp. 212°.

b) Eine Lösung von 2.0 g 5.7-Dinitro-benzoxazon in 30 ccm Pyridin wird mit 0.7 g Acetylchlorid versetzt und 3 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Das auf Zugabe von 100 ccm Wasser ausgefallte Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt hier 1.73 g (73% d. Th.).

$C_9H_5O_7N_3$ (267.2) Ber. C 40.47 H 1.89 N 15.73 Gef. C 40.65 H 1.94 N 15.99

Spaltung zum 2-Acetamino-4.6-dinitro-phenol (V): 2.0 g 3-Acetyl-5.7-dinitro-benzoxazon werden mit 60 ccm 2 *n* NaOH 45 Min. auf 50° erhitzt. Dann fügt man das gleiche Volumen Wasser hinzu und neutralisiert mit 2 *n* H_2SO_4 gegen Kongopapier. Das dabei ausgefallene Rohprodukt wird aus viel Wasser oder aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.22 g (67% d. Th.), Schmp. 204°.

4. 2-Benzamino-4.6-dinitro-phenol (VI): 2.0 g 5.7-Dinitro-benzoxazon werden in 30 ccm Pyridin gelöst, mit 1.35 g Benzoylchlorid versetzt und 5 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Das Lösungsmittel wird zum größten Teil i. Vak. abdestilliert und das Rohprodukt mit Wasser ausgefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig gewinnt man 1.1 g (41% d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 224°.

5. 2-Methansulfamino-4.6-dinitro-phenol (VII): a) 2.0 g 5.7-Dinitro-benzoxazon werden unter Erwärmen in 25 ccm Pyridin gelöst, auf 20° abgekühlt, mit 1.2 g Methansulfochlorid versetzt und 2 Stdn. aufbewahrt. Nachdem man den größten Teil des Lösungsmittels i. Vak. abdestilliert hat, gibt man 80 ccm Wasser hinzu, wobei zunächst ein Sirup ausfällt, der bald zu einer festen Masse erstarrt. Man löst diese in 100 ccm heißer *n* NaOH, filtriert und fällt aus der Lösung die Substanz durch tropfenweise Zugabe von *n* H_2SO_4 aus. Beim Umkristallisieren aus Eisessig erhält man 0.84 g (34% d. Th.) durchsichtige, gelbe Platten vom Schmp. 210°.

b) 5.0 g fein gepulvertes 2-Amino-4.6-dinitro-phenol werden mit 3.0 g Methansulfochlorid in einem Kölbchen, das mit einem Steigrohr versehen ist, langsam in einem Ölbad auf 140° erhitzt und 30 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wird der dunkle Schmelzkuchen pulverisiert, zum Entfernen von Verunreinigungen mehrmals mit Äthanol ausgekocht und, wie unter a) beschrieben, umgefällt und umkristallisiert. Man gewinnt 1.0 g (16% d. Th.) reine Substanz.

$C_7H_7O_7N_3S$ (277.2) Ber. C 30.33 H 2.55 N 15.16 Gef. C 30.30 H 2.67 N 15.13

6. 2-Benzolsulfamino-4.6-dinitro-phenol (VIII): a) 2.0 g 5.7-Dinitro-benzoxazon und 1.7 g Benzolsulfonsäurechlorid werden wie unter 5a) behandelt, dabei gewinnt man 1.0 g (33% d. Th.) reine Substanz in zitronengelben Nadelchen vom Schmp. 199°.

b) Aus 5.0 g 2-Amino-4.6-dinitro-phenol und 4.5 g Benzolsulfonsäurechlorid erhält man, wie unter 5b) beschrieben, eine Ausbeute von 4.8 g (56% d. Th.).

$C_{12}H_9O_7N_3S$ (339.3) Ber. C 42.49 H 2.67 N 12.38 Gef. C 42.74 H 2.96 N 12.23

7. 2-*p*-Toluolsulfamino-4.6-dinitro-phenol (IX): Aus 2.0 g 5.7-Dinitro-benzoxazon und 1.8 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid gewinnt man wie unter 5a) 1.0 g (32% d. Th.) reine Substanz in gelben Prismen vom Schmp. 189°.

b) 5.0 g 2-Amino-4.6-dinitro-phenol und 4.75 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid werden innig miteinander verrieben, 30 Min. auf 160° erhitzt und wie unter 5b) aufgearbeitet. Die Ausbeute beträgt hier 4.8 g (54% d. Th.).

$C_{13}H_{11}O_7N_3S$ (353.3) Ber. C 44.19 H 3.14 N 11.89 Gef. C 44.15 H 3.21 N 11.93