

HANS MUSSO

Phenoxazine, I

## Über Oxydationsprodukte des Phenoxazins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen  
(Eingegangen am 12. Juni 1959)

Eisen(III)-chlorid, Kalium-nitrosodisulfonat, Blei(IV)-acetat, Brom, Kaliumpermanganat und Luftsauerstoff oxydieren Phenoxazin (I) zum rotvioletten Radikalkation (II), das entweder polymerisiert oder in Phenoxazon-(2) (V) übergeht. Die Verknüpfungsart im Polypyphenoxazin IV wird aufgeklärt. Bei der Bromierung von Phenoxazin bzw. *N*-Acetyl-phenoxazin entstehen neben polymeren Verbindungen Mono-, Di- und Tetrabrom-phenoxazin XII—XIV.

Phenoxazin (I), das Grundgerüst des Xanthommatins<sup>1)</sup>, der Actinomycine<sup>2)</sup>, des Cinnabarins<sup>3)</sup> sowie der Orcein- und Lackmusfarbstoffe<sup>4)</sup>, reagiert leicht mit Oxydationsmitteln. Bei der Synthese von Modellsubstanzen zur Konstitutionsermittlung des Orceins<sup>5)</sup> tauchte die Frage auf, was bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Phenoxazin (I) geschieht. In dieser Arbeit wird gezeigt, wie das dabei zunächst entstehende Radikal II, III weiterreagieren kann.

### OXYDATION MIT KALIUM-NITROSODISULFONAT

F. KEHRMANN und A. SAAGER<sup>6)</sup> erhielten bei der Oxydation von Phenoxazin (I) mit Eisen(III)-chlorid in Eisessig eine tief rotviolette Lösung, aus der sie nach dem Eingießen in heißes Wasser in 55% d. Th. Phenoxazon-(2) (V) isolierten<sup>7)</sup>. Da H.-J. TEUBER und G. STAIGER<sup>8)</sup> aus Diphenylamin mit Kalium-nitrosodisulfonat in quantitativer Reaktion Chinonanil darstellen konnten, sollte Phenoxazon-(2) (V) mit diesem Oxydationsmittel in besserer Ausbeute zu gewinnen sein. Das Ergebnis des ersten Versuches war enttäuschend. Es wurde dabei auf  $p_{\text{H}}$  7.8 gepuffert, und es gelang trotz quantitativer chromatographischer Aufarbeitung nur 19% d. Th. an Phenoxazon-(2) (V) zu isolieren. Hauptprodukt war ein schwer lösliches hellgraues Pulver, dessen Konstitution einen Einblick in seine Entstehung gestattet und aus folgenden Daten abzuleiten ist.

<sup>1)</sup> A. BUTENANDT, U. SCHIEDT und E. BIEKERT, Liebigs Ann. Chem. **588**, 106 [1954]; A. BUTENANDT, U. SCHIEDT, E. BIEKERT und R. J. T. CROMARTIE, ebenda **590**, 75 [1955].

<sup>2)</sup> H. BROCKMANN und H. MUXFELDT, Angew. Chem. **68**, 69 [1956]; Chem. Ber. **91**, 1242 [1958].

<sup>3)</sup> Cinnabarin = Polystictin. J. GRIPPENBERG, Proc. chem. Soc. [London] **1957**, 233; G. W. K. CAVILL, P. S. CLEZY, J. R. TATEZ und R. L. WERNER, Tetrahedron **5**, 276 [1959].

<sup>4)</sup> H. MUSSO und C. RATHJEN, Chem. Ber. **92**, 751 [1959].

<sup>5)</sup> H. MUSSO und H.-G. MATTHIES, Chem. Ber. **90**, 1814 [1957]; H. MUSSO und H. KRÄMER, ebenda **91**, 2001 [1958].

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 341 [1902].

<sup>7)</sup> Bei chromatographischer Aufarbeitung erhält man bis 75% d. Th.

<sup>8)</sup> Chem. Ber. **87**, 1251 [1954].

Bei der Chromatographie an Aluminiumoxyd verhält es sich wie Phenoxyazin (I) und gibt mit konz. Schwefelsäure ebenfalls eine rotviolette Farbreaktion<sup>9,10</sup>. Die Elektronenspektren in Dioxan und konz. Schwefelsäure sind den Spektren von Phenoxyazin (I) und *N*-Phenyl-phenoxyazin<sup>12</sup>) sehr ähnlich, die Absorptionsmaxima

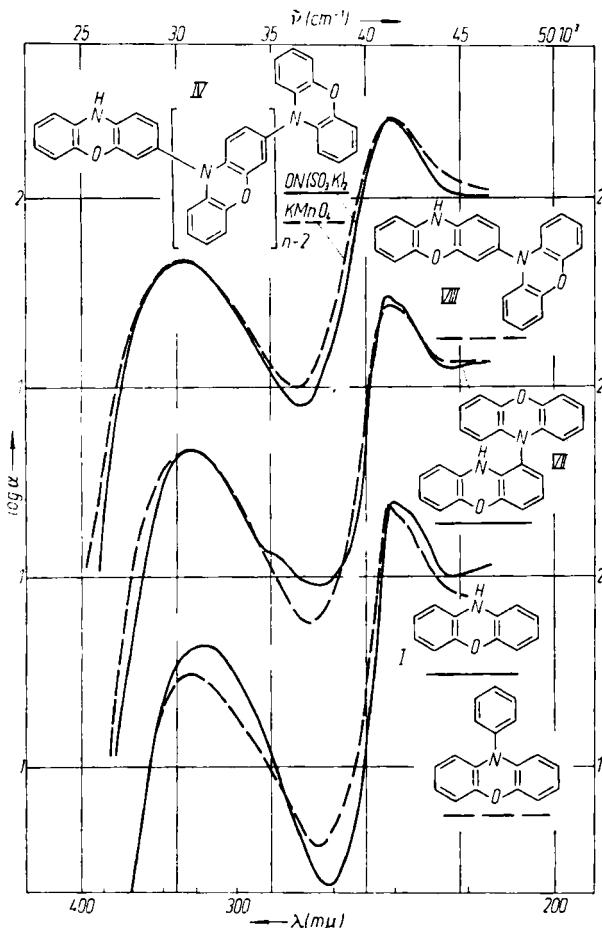


Abbildung 1. Elektronenspektren von Phenoxyazin (I), *N*-Phenyl-phenoxyazin, von den Bi-phenoxyazinen VII und VIII sowie von Polyphenoxyazin IV in Dioxan.  $\alpha$  = spezif. Extinktion. Die Spektren sind paarweise jeweils um eine Einheit in der  $\log \alpha$ -Skala versetzt

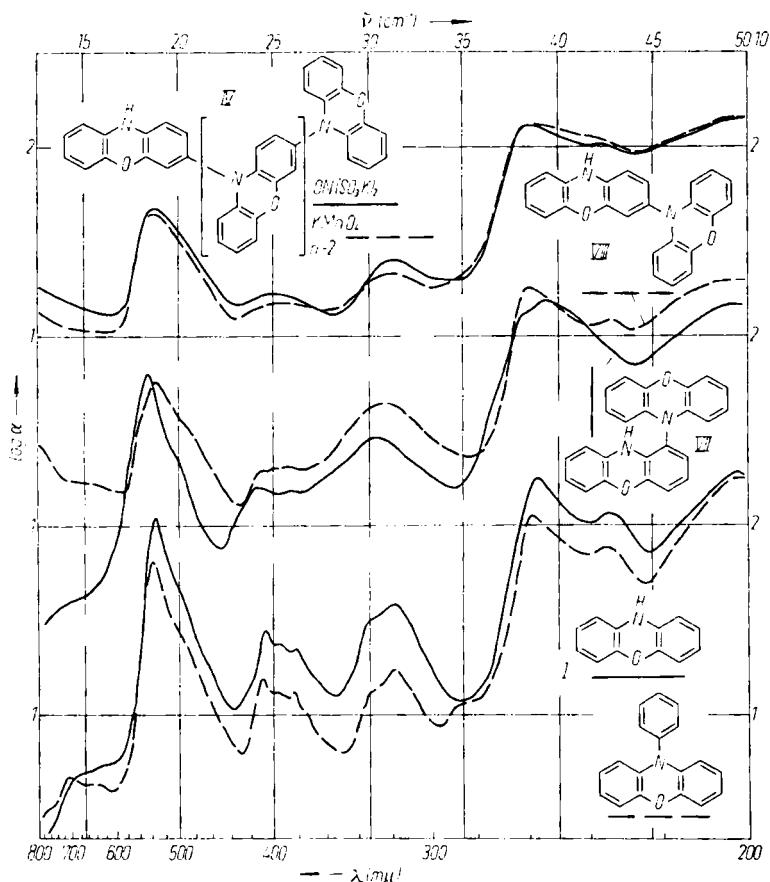
<sup>9</sup>) Die anfangs farblose Lösung von I in konz. Schwefelsäure wird langsam, schneller beim Erwärmen, unter Schwefeldioxydentwicklung tief rotviolett, wobei ein halbchinoides Phenoxyazoniumsalz entsteht<sup>10</sup>), das man nach E. WEITZ<sup>11</sup>) als Phenoxyazinium-Radikal-Kation formulieren muß.

<sup>10</sup>) F. KEHRMANN, Liebigs Ann. Chem. **322**, 1 [1902]; **414**, 161 [1918]; F. KEHRMANN und A. BOUBIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1662 [1917].

<sup>11</sup>) E. WEITZ und H. W. SCHWECHTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2307 [1926].

<sup>12</sup>) H. GILMANN und L. O. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3485 [1957].

liegen etwas langwellig verschoben (Abbild. 1 und 2). Der Phenoxazinchromophor ist bei der Oxydation also erhalten geblieben und substituiert worden.

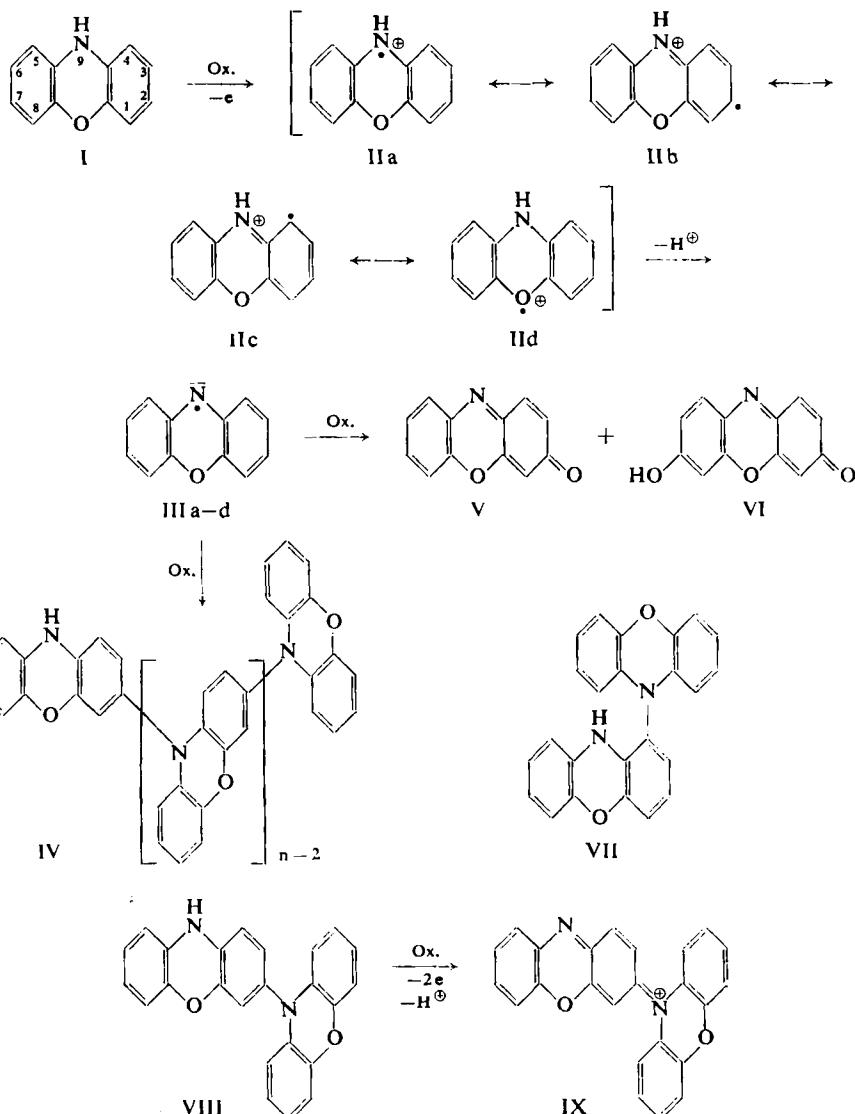


Abbild. 2. Elektronenspektren von den Radikalkationen der gleichen Verbindungen wie in Abbild. 1 in konz. Schwefelsäure 24 Std. nach dem Aulösen. Die spezif. Extinktion  $\alpha$  ändert sich nach weiteren 24 Std. kaum

Das neue Produkt schmilzt viel höher als Phenoxazin (I), löst sich außer in Benzol schlechter in den meisten Lösungsmitteln, kristallisiert nicht und enthält etwa zwei Atome Wasserstoff weniger als das Ausgangsmaterial. Danach handelt es sich vermutlich um ein Gemisch polymerhomologer Polyphenoxazine IV, was durch die Molekulargewichtsbestimmung (gef. 880;  $n = 4.8$ ) bestätigt wird. Aus dem Intensitätsverhältnis der CH- und NH-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum bei  $3.29 \mu$  und  $2.93 \mu$  ( $3039$  und  $3413/\text{cm}$ ) erhält man beim Vergleich mit den entsprechenden Banden des Phenoxazins (I) bei verschiedenen Ansätzen mittlere Polymerisationsgrade  $n$  zwischen 4 und 7.

Die Verknüpfung der Phenoxazinreste in den Polymeren muß über C—N-Bindungen erfolgen, denn die Intensität der NH-Bande im IR-Spektrum ist um ein viel-

faches geringer als beim Phenoxazin (I). Als verknüpfende Kohlenstoffatome kommen neben C-4 und C-5 vor allem C-2 und C-7 in Frage, denn die *p*-Stellung zum Stickstoff ist beim Phenoxazin und Phenthiazin bei weitem die reaktionsfähigste<sup>13)</sup>.



Um zwischen der 2- und 4-Stellung zu entscheiden, wurden 4,9'- und 2,9'-verknüpfte Biphenoxazine VII und VIII dargestellt<sup>14)</sup> und mit dem Polyphenoxazin IV vergli-

<sup>13)</sup> D. E. PEARSON in R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, John Wiley, New York, Bd. 6, 1957, S. 697–722.

<sup>14)</sup> H. MUSSO, *Chem. Ber.* 92, 2873 [1959], nachstehend.

chen. In den Spektren stimmt das Polymere IV besser mit dem *p*-verknüpften Dimeren VIII überein, doch unterscheiden sich die Spektren von VII und VIII so wenig (Abbild. 1 und 2), daß weitere Beweise für diese Zuordnung erbracht werden müssen. Oxydiert man die beiden Dimeren mit Eisen(III)-chlorid in Eisessig, so erhält man im Falle des *p*-verknüpften Biphenoxazins VIII wie beim Polyphenoxazin IV eine grünblaue Lösung, da hier eine Dehydrierung zum *p*-chinoiden Diimin IX möglich ist. Im Gegensatz hierzu färbt sich die Lösung des *o*-verknüpften Biphenoxazins VII rotviolettt wie Phenoxazin (I) und *N*-Phenyl-phenoxazin, denn bei VII ist wegen der Behinderung durch die Wasserstoffatome in 3-, 9-, 4'- und 5'-Stellung eine ebene Einstellung beider Chromophore und somit eine Konjugation der beiden Stickstoffatome nicht möglich<sup>14)</sup>. Damit ist bewiesen, daß die Verknüpfung der Phenoxazinreste im Polymerengemisch IV überwiegend in 2.9'-Stellung, also *p*-Stellung zum Stickstoff erfolgt.

Die Bildung des Polyphenoxazins IV aus Phenoxazin (I) und Kalium-nitrosodisulfonat läßt sich verstehen, wenn man nach dem Mechanismus der TEUBER-Oxydation<sup>15, 16)</sup> annimmt, daß zunächst ein Phenoxazinium-Radikalkation II entsteht. Dieses Radikal ist von L. MICHAELIS, S. GRANICK und M. P. SCHUBERT<sup>17)</sup> bei der Redoxtitration von Phenoxazin (I) mit Blei(IV)-acetat in Eisessig nachgewiesen

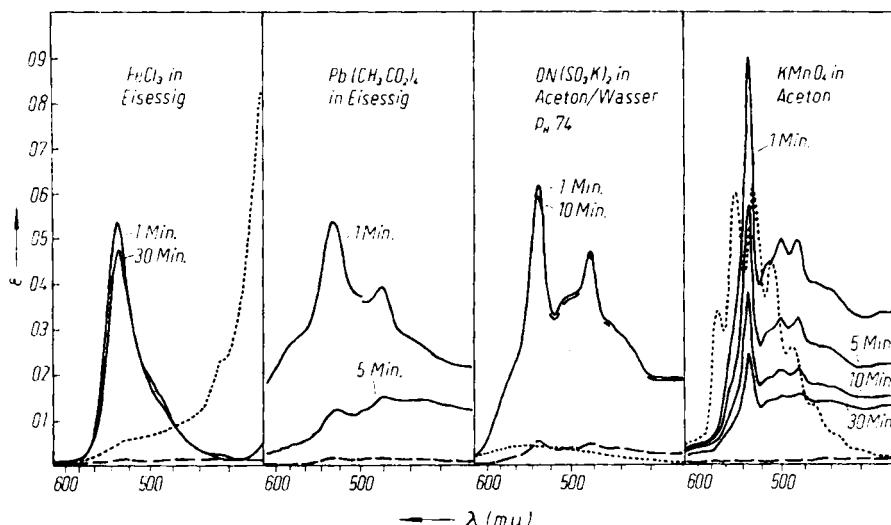


Abbildung 3. Absorptionskurven von  $10^{-3} \text{ m}$  Phenoxazinlösungen zu bestimmten Zeiten nach der Zugabe des Oxydationsmittels —, vor der Oxydation — — —, Oxydationsmittel · · · · ·

worden. Die Autoren geben für seine recht beständige rotviolette Lösung eine Absorptionsbande zwischen 522 und 532 mμ, F. KEHRMANN und M. SANDOZ<sup>18)</sup> für die Lösung von I in konz. Schwefelsäure 530 mμ an. Oxydiert man Phenoxazin (I)

<sup>15)</sup> H.-J. TEUBER und W. RAU, Chem. Ber. **86**, 1036 [1953]; H.-J. TEUBER und G. THALER, ebenda **92**, 667 [1959].

<sup>16)</sup> L. HORNER und K. STURM, Chem. Ber. **88**, 329 [1955].

<sup>17)</sup> J. Amer. chem. Soc. **63**, 351 [1941].

<sup>18)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1667 [1917].

mit den verschiedensten Oxydationsmitteln, so erkennt man im Spektrum der Oxydationslösung zu Anfang stets ein scharfes Maximum bei 531–532 m $\mu$ , das in konz. Schwefelsäure bei 535 m $\mu$  liegt (Tab. 1, Abbild. 3). Da dieses Maximum auch bei der Oxydation mit Kalium-nitrosodisulfonat deutlich hervortritt, ist damit die Radikalstufe bei der TEUBER-Oxydation in diesem Falle nachgewiesen und kinetischen Messungen zugänglich.

Tab. 1. Farbreaktionen des Phenoxyazines (I)<sup>\*)</sup> mit verschiedenen Oxydationsmitteln

	$\lambda_{\text{max}}$ m $\mu$	Färbungen
Blei(IV)-acetat in Eisessig	531–532	rotviol.-blauschwarz-gelb
Brom in Eisessig und Benzol	531	rotviol.-blauviol.-hellblau
Eisen(III)-chlorid in Eisessig	531	rotviol., beständig
Wasserstoffperoxyd in Eisessig	531	langsam rotviol., recht beständig
Luftsauerstoff in Eisessig	531	langsam schwach rotviol., recht beständig
konz. Schwefelsäure	535	langsam rotviol., beständig
Kaliumpermanganat in Aceton	532	hellrot-braune Trübung, hellgelbe Lösung
Kalium-nitrosodisulfonat in Eisessig	531	orange-gelborange
in Aceton/Wasser	$p_{\text{H}}$ 4.5 $p_{\text{H}}$ 7.8 $p_{\text{H}}$ 12.6	orangerot-schmutzig gelb rosarot-weiße Trüb., hellgelbe Lösung rotbraun-dunkelbraun, Trübung

\*) *N*-Phenyl-phenoxyazin gibt in den meisten Fällen ebenfalls rotviolette, durchweg beständigere Lösungen,  $\lambda_{\text{max}}$  542 m $\mu$ .

Tab. 2. Oxydationsprodukte des Phenoxyazines (I) mit Kalium-nitrosodisulfonat in % d. Th.<sup>\*)</sup>

	Aceton/Wasser			
	$p_{\text{H}}$ 12.6 K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$p_{\text{H}}$ 7.8 K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	$p_{\text{H}}$ 4.5 KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Eisessig
Polyphenoxyazin IV	45	48	5	< 1
Phenoxyazin-(2) (V)	< 1	25	63	62
7-Hydroxy-phenoxyazin-(2) (VI)	—	< 1	1	6

\*) Mittelwerte aus mehreren Versuchen an chromatographisch gereinigten bzw. umkristallisierten Produkten.

In neutraler und alkalischer Lösung verliert das Radikalkation II ein Proton, und das neutrale Stickstoffradikal III polymerisiert weitgehend, bevor es mit einem zweiten Mol. Nitrosodisulfonat zum Phenoxyazin-(2) (V) weiterreagieren kann. Dabei wird natürlich ein Teil der Radikale III durch Aufnahme von Wasserstoffatomen aus I und den gebildeten Dimeren und Trimeren zum Phenoxyazin (I) regeneriert, das wieder in die Reaktion eingeht. Deshalb hängen die Ausbeuten an Polymeren IV und Phenoxyazin V und ihr Verhältnis stark vom  $p_{\text{H}}$  der Reaktionslösung ab, wie es aus Tab. 2 zu entnehmen ist. Mit fallendem  $p_{\text{H}}$  steigt die Ausbeute des Phenoxyazins V auf Kosten der Polymerisationsprodukte stark an. Bei  $p_{\text{H}}$  4.5 und in Eisessig ist sie ebenso hoch wie bei der Oxydation mit Eisen(III)-chlorid<sup>7)</sup>, und man findet nur sehr geringe Mengen der unerwünschten Nebenprodukte, die den Anlaß zu dieser Untersuchung

gaben. Ob dieses Ergebnis auch auf die  $pH$ -abhängige Reaktionsgeschwindigkeit des Oxydationsmittels oder nur auf die längere Lebensdauer des Radikals III als Kation II in saurer Lösung zurückzuführen ist, kann mit diesen Versuchen nicht entschieden werden.

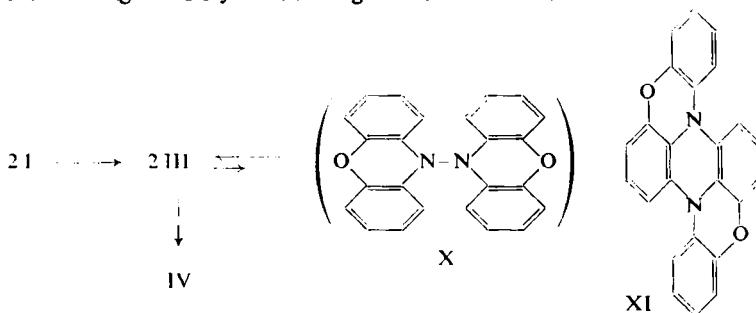
Für die Darstellung des Phenoxazons V ist damit natürlich nichts gewonnen, denn dieses wird man bequemer mit Eisen(II)-chlorid bereiten. Diese Versuche können aber für die Oxydation anderer Amine mit Nitrosodisulfonat interessant sein; so ist es verständlich, warum L. HORNER und K. STURM<sup>16)</sup> bei der Oxydation von Phenthiazin nur 26.5 % d. Th. an Phenthiazon erhielten.

Die bevorzugte 2,9'-Verknüpfung der Phenoxazinreste bei der Polymerisation weist darauf hin, daß die Reaktionsbereitschaft im Radikal III am Stickstoff und an C-Atom 2 am größten ist (Grenzformeln IIa und b). Man gewinnt ja bei der Oxydation in saurer Lösung auch mit Eisen(III)-chlorid nur Phenoxazon-(2) (V) und kein Phenoxazon-(4). Als Nebenprodukt konnte lediglich etwas 7-Hydroxy-phenoxazon-(2) (VI) isoliert werden, das sich durch seine intensiv rote Fluoreszenz in sehr geringer Menge leicht nachweisen läßt.

Kocht man eine Suspension von Phenoxazin (I) in Wasser oder verd. Essigsäure unter Hindurchsaugen von Luft, so isoliert man nach 30 Stdn. neben Ausgangsmaterial 1.8 % d. Th. Phenoxazon-(2) (V).

#### OXYDATION MIT KALIUMPERMANGANAT

Es sollte nun versucht werden, die Phenoxazinradikale III in Analogie zum Tetraphenylhydrazin<sup>19)</sup> durch Dissoziation des Biphenoxazins-(9,9') (X) zu bekommen. Oxydiert man Phenoxazin (I) mit Kaliumpermanganat in Aceton, so fallen Mangandi-oxyd und ein Polyphenoxazin aus, das sich im IR- und UV-Spektrum (Abbild. 1 und 2), sowie in den sonstigen Eigenschaften nicht vom oben beschriebenen Produkt unterscheidet, lediglich der mittlere Polymerisationsgrad ist etwas höher ( $n = 6.9$ ). Die Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur in nicht zu stark verdünnter Lösung so schnell, daß man Phenoxazin (I) mit Permanganat titrieren kann. Aus dem Verbrauch des Oxydationsmittels errechnet sich in Übereinstimmung mit der Molekulargewichtsbestimmung ein Polymerisationsgrad von  $n = 7-8$ .



Verfolgt man die Zugabe einer sehr verdünnten Permanganatlösung zu einer verdünnten Lösung von Phenoxazin in Aceton spektroskopisch, so beobachtet man, wie die Absorptionsbanden der Permanganat-Ionen sofort verschwinden, um der scharfen Bande des Radikalions II bei  $532 \text{ m}\mu$  Platz zu machen. Wählt man die Kon-

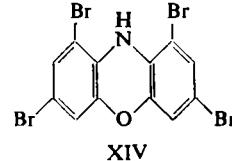
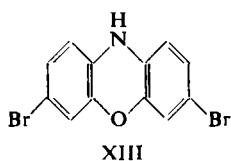
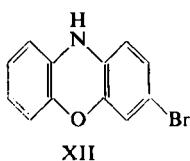
<sup>19)</sup> H. WIELAND und ST. GAMBARJAN, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 1499 [1906].

zentrationen günstig, so tauchen noch drei schwächere Banden bei 485, 500 und 516 m $\mu$  auf, die vielleicht dem neutralen Radikal angehören, denn bei der Oxydation in saurer Lösung, z. B. in Eisessig mit Eisen(III)-chlorid oder in konz. Schwefelsäure, fehlen sie (Abbild. 3). Die anfangs hellrote Lösung verblaßt bald und scheidet die Reaktionsprodukte als schwache Trübung aus. Die Phenoxyazinradikale (III) zeigen also bei Raumtemperatur praktisch keine Neigung, zum Hydrazin X zu dimerisieren, sondern verknüpfen sich in 2- und 9-Stellung zu Polymeren IV. Nach den Versuchen von H. WIELAND<sup>20)</sup> über die Zersetzungprodukte des Tetraphenylhydrazins wäre auch eine Verbindung der Formel XI unter den Oxydationsprodukten des Phenoxyazins zu erwarten; sie konnte jedoch nicht gefunden werden (vgl. hierzu l. c. <sup>21)</sup>).

Dieses zum Diphenylaminradikal unterschiedliche Verhalten muß darauf zurückzuführen sein, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons im Phenoxyazinradikal III am Stickstoffatom durch die größere Mesomeriemöglichkeit geringer ist. Erstens werden die Benzolringe durch die Sauerstoffbrücke in einer Ebene festgehalten, und zweitens kann sich das Brückennatom auch an der Mesomerie beteiligen (Grenzstruktur II d und III d)<sup>17)</sup>. Im Diphenylaminradikal wird durch die Rotation der Phenylreste das einsame Elektronenpaar am Stickstoff lokalisiert und somit das Dissoziationsgleichgewicht in Richtung zum Tetraphenylhydrazin verschoben. Als schönes Beispiel aus der Chemie der Kohlenstoffradikale, an dem dieser Gesichtspunkt sehr deutlich zutage tritt, sei hier das kürzlich von O. NEUNHOEFFER und H. HAASE<sup>22)</sup> dargestellte, als freies Radikal kristallisierende 5,9-Dioxa-9,4-dihydro-cöranthryl angeführt.

#### BROMIERUNG DES PHENOXYAZINS (I)

Versetzt man nach F. KEHRMANN<sup>10)</sup> Phenoxyazin (I) in Benzol mit einem Mol. Brom, so färbt sich die Lösung tief violett ( $\lambda_{\text{max}}$  532 m $\mu$ ), und es fällt ein schwarz-violettes Salz aus, das keine einheitliche Verbindung ist. Wie jetzt gefunden wurde, zersetzt es sich im festen Zustand und in Lösungsmitteln verschiedener Polarität in Bromwasserstoff und ein Gemisch aus vergleichbaren Mengen von I, Bromphenoxyazin (XII) und Dibromphenoxyazin (XIII), das präparativ nur unter großen Verlusten



getrennt werden konnte. Bromiert man I in Eisessig, so entstehen erheblich mehr, z. T. bromierte polymere Verbindungen. Acetyliertes Phenoxyazin reagiert wesentlich langsamer, schneller beim Belichten, jedoch genau so unbefriedigend, wobei neben den genannten Verbindungen auch etwas Tetrabromphenoxyazin XIV gebildet wird, das wegen seiner geringen Löslichkeit leicht aus dem Gemisch abgetrennt werden kann.

<sup>20)</sup> Liebigs Ann. Chem. **381**, 206 [1911]; H. WIELAND und H. LECHER, ebenda **392**, 156 [1912].

<sup>21)</sup> H. MUSSO, Chem. Ber. **92**, 2881 [1959]; III. Mitteil. <sup>22)</sup> Chem. Ber. **91**, 1801 [1958].

Die Stellung der Bromatome wird wie bei den Halogenderivaten des Phenthiazins formuliert<sup>13)</sup>. Einen Hinweis für diese Stellung liefern die C—H out of plane-Deformations-schwingungsbanden in den IR-Spektren. Im Spektrum des 2-Brom-phenoxazins (XII) ist die für *o*-substituierte Benzolderivate charakteristische Bande bei  $13.40\mu$  (746/cm) weniger intensiv als bei Phenoxyzin (I), und es tritt bei  $12.40\mu$  (806/cm) eine neue Bande auf, die im Spektrum von I fehlt und für 1,4- bzw. 1,2,4-substituierte Benzolderivate typisch ist. In den Spektren des 2,7-Dibrom-phenoxazins (XIII) und seines Acetates ist die Bande um  $13.40\mu$  (746/cm) verschwunden und die bei  $12.35\mu$  (810/cm) intensiver. Während sich XII und XIII leicht acetylieren lassen, ist dies beim Tetrabrom-phenoxazin wie beim 2,4,5,7-Tetranitro-phenoxazin<sup>23)</sup> auch unter verschärften Bedingungen nicht der Fall.

Fräulein H. KRAUSE danke ich für die experimentelle Mitarbeit, Herrn Dipl.-Chem. W. LENK für die UV- und Frau A. VOGT für die IR-Messungen. Diese Versuche wurden in großzügiger Weise durch die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und den FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE unterstützt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

UV-Spektren wurden mit dem Zeiss PMQII, IR-Spektren mit dem Perkin Elmer 21 in Kaliumbromid und Tetrachlorkohlenstofflösung gemessen. Die Absorptionsbanden der Oxydationslösungen wurden visuell mit einem Spektroskop beobachtet und z.T. mit dem automatisch registrierenden Zeiss RPQ 20 AV aufgenommen. Schmp. wurden unter dem KOFLER-Heizmikroskop bestimmt und korrigiert. Chromatographie erfolgte an Aluminiumoxyd, Aktivität I.

*Oxydation von Phenoxyzin (I) mit Kalium-nitrosodisulfonat:* Eine mit 1 g Dikaliumhydrogenphosphat gepufferte Lösung von 0.92 g I in 50 ccm Aceton und 20 ccm Wasser wurde bei Raumtemperatur mit der Lösung von 2.80 g (2 Moll.) Kalium-nitrosodisulfonat in Wasser portionsweise versetzt und geschüttelt, wobei sich die anfangs braune Lösung dunkel färbte und trübe. Nach 30 Min. schüttelte man 3 mal mit Benzol aus und verdampfte den über Natriumsulfat getrockneten Extrakt i. Vak. zur Trockne. Den klebrigen dunkelbraunen Rückstand chromatographierte man aus Benzol an Aluminiumoxyd, wobei drei Fraktionen aufgesfangen wurden.

*Frakt. I, Polyphenoxazin IV:* Zuerst wurde mit Benzol nachgewaschen, anschließend mit steigendem Chloroformzusatz, bis die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure im Eluat nachließ und die rotbraune Phenoxyazon-Zone das untere Drittel der Säule erreichte. Das anfangs fast farblose Eluat wurde besonders am Licht grünlich braun. Nach dem Abdampfen i. Vak. wurde der dunkle Rückstand in wenig warmem Dioxan gelöst und kalt langsam mit Methanol gefällt. Das hellgraue, schlecht filtrierbare Pulver saugte man ab und trocknete es nach Waschen mit Methanol bei  $120^\circ$  i. Hochvak. Ausb. 445 mg (49 % d. Th.). Es zersetzt sich zwischen 240 und  $260^\circ$  zu einer dunklen Schmelze. Zur Analyse wurde es erneut chromatographiert, gefällt und getrocknet. Es löst sich sehr gut in Benzol, recht gut in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Dioxan, unvollständig in Cyclohexan und ist in Methanol und Wasser unlöslich. Am Licht färben sich die Lösungen grünlich.

Trimeres	$C_{36}H_{23}N_3O_3$	(545.6)	Ber. C 79.25	H 4.25	N 7.70
Polymeres	$(C_{12}H_7NO)_n$	(181.2) <sub>n</sub>	Ber. C 79.55	H 3.89	N 7.73
$n \rightarrow \infty$			Gef. C 79.29, 79.20	H 4.31, 4.20	N 7.54
			Mol.-Gew. 880 (kryoskop. in Benzol)		

<sup>23)</sup> F. KEHRMANN und A. SAAGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 475 [1903].

**Frakt. 2, Phenoxyazon-(2) (V):** Das Eluat der rotbraunen Zone wurde i. Vak. verdampft und der braune Rückstand an neutralem Kieselgel chromatographiert, wobei sich ein Teil der dunkelbraunen Vor- und Nachzonen abtrennen ließ. Aus dem Rückstand des i. Vak. verdampften Eluates erhielt man aus Methanol 190 mg rotbraune Kristalle, die nach Sublimation i. Hochvak. (105°) bei 216.5° schmolzen und im Misch-Schmp. (216–217°) mit *Phenoxyazon-(2)* übereinstimmten. Ausb. 184 mg (18.6% d. Th.).

$C_{12}H_7NO_2$  (197.2) Ber. C 73.09 H 3.58 N 7.10 Gef. C 73.13 H 3.66 N 7.09

**Frakt. 3, 7-Hydroxy-phenoxyazon-(2) (VI):** Der schmutzig dunkelrote Säulenkopf wurde herausgekratzt und mit Methanol eluiert. Die rot fluoreszierende Lösung schlug mit Alkali nach Violett, mit Säure nach Orange um. Die Absorptionsmaxima dieser Lösungen stimmten mit denen des reinen VI überein. Wurden 183 mg I in 30 ccm Eisessig mit einer Lösung von 600 mg Kalium-nitrosodisulfonat in 40 ccm 0.2m  $NaH_2PO_4$  oxydiert, so erhielt man neben 67% d. Th. V soviel VI, daß sich die Isolierung lohnte. Nach der Benzolextraktion schüttelte man mehrfach mit Butanol aus, dampfte den Butanolextrakt i. Vak. zur Trockne ab und chromatographierte den Rückstand an Cellulosepulver im System n-Butanol/0.2m Phosphatpuffer  $pH$  12.25, wobei 14 mg (6.6% d. Th.) z. T. krist. VI erhalten wurden. Diese acetylierte man in 3 ccm Pyridin/Acetanhydrid (1:1) und chromatographierte nach Abdampfen i. Vak. den Rückstand an saurem Kieselgel mit Chloroform/Essigester: 2.7 mg orange-farbene Stäbchen aus Benzol/Cyclohexan, die nach Sublimation i. Hochvak. im IR-Spektrum und Misch-Schmp. (223–226°, Zers.) mit 7-Acetoxy-phenoxyazon-(2) übereinstimmten.

Auf die gleiche Art wurden die Ausbeuten in Tab. 2 bestimmt.

#### *Oxydation von Phenoxyazin (I) mit Kaliumpermanganat*

a) *Analytisch:* Zu einer Lösung von 157 mg I in 10 ccm reinstem Aceton ließ man bei 0° eine 0.32n  $KMnO_4$ -Lösung in Aceton aus einer Bürette zutropfen. Die anfangs rosarote Färbung verschwand nach einer Zugabe von 0.63 ccm, bei 1.70 ccm schieden sich helle Flocken ab, bei 3.68 ccm (1 Äquiv.) wurde das Verblasen der Permanganatfarbe langsamer, nach 3.57 ccm (1.5 Äquivv.) blieb die Permanganatfarbe nach jeder Zugabe einige Min. bestehen, nach 4.47 ccm (1.69 Äquivv.) hielt die Farbe 15 Min. lang an. Ein zweiter Versuch ergab 1.70 Äquivv.

b) *Präparativ:* 1.70 g I wurden analog mit 2 Äquivv. Kaliumpermanganat oxydiert. Den braunen Niederschlag extrahierte man nach dem Absaugen und Trocknen erschöpfend mit Benzol und dampfte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der dunkle spröde Lack (1.54 g; 92% d. Th.) lieferte nach zweimaliger Chromatographie und Fällen aus Dioxan mit Methanol 1.00 g (60% d. Th.) hellgraues Pulver, das sich zwischen 300 und 330° dunkel färbte ohne zu schmelzen. Zur Analyse wurde bei 120° i. Hochvak. getrocknet.

Gef. C 79.42 H 4.15 N 7.69 Mol.-Gew. 1200 (kryoskop. in Benzol)

**Bromierung des Phenoxyazins (I):** Zu einer Lösung von 3.66 g I in 100 ccm Benzol ließ man bei 5–10° in 45 Min. eine Lösung von 3.2 g Brom (1 Mol.) in 20 ccm Benzol unter kräftigem Rühren zutropfen. Die Lösung färbte sich bei den ersten Tropfen violett, und es fiel ein violett-schwarzer Niederschlag aus, der nach 1 Stde. abgesaugt und getrocknet wurde, 5.90 g. Die hellviolette Lösung wusch man mit verd. Natriumcarbonatlösung und Wasser, dampfte sie i. Vak. ein (0.8 g) und kristallisierte den Rückstand dreimal aus Benzol um. 70 mg hellgrüne Kristalle vom Schmp. 165–170° (Zers.), reines *Dibromphenoxyazin* (XIII). Die Mutterlaugen lieferten nur violette Schmieren.

Der getrocknete schwarzviolette Rückstand roch nach Bromwasserstoff und wurde in Portionen zu 0.5 bis 1.0 g trocken aufbewahrt bzw. in Wasser, verd. Natronlauge, Eisessig, Methanol, Benzol und Chloroform zersetzt. Z. B. 0.875 g suspendierte man in 10 ccm Eis-

essig und goß in 200 ccm siedendes Wasser. Nach 24 Stdn. saugte man den grauen, z. T. krist. Niederschlag ab (0.574 g) und extrahierte die hellgelbe Mutterlauge mit Benzol. Aus dem Benzolextrakt wurden nach Chromatographie an Aluminiumoxyd aus Benzol mit 5% Aceton und Sublimation i. Hochvak. bei 70° 2.3 mg *Phenoxazon-(2)* (V) isoliert. Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Aluminiumoxyd aus Benzol und fraktionierter Kristallisation aus Benzol 254 mg farblose Blättchen, die zwischen 156 und 160° unter Zers. schmolzen und nach dem IR-Spektrum recht reines *Dibromphenoxazin* (XIII) darstellten. Die Mutterlaugen gaben aus Cyclohexan 120 mg farblose Blättchen, die zwischen 128 und 135° schmolzen. Nach dem IR-Spektrum handelt es sich um phenoxazonhaltiges *Bromphenoxazin* (XII). Der Rest bestand nach den Spektren aus etwa gleichen Teilen XII und I, aus dem durch weitere Kristallisationsversuche und Sublimation i. Hochvak. nur 5 mg reines *Phenoxazin* (I) abgetrennt werden konnten.

*Brom-phenoxazin* (XII): Nach wiederholtem Umkristallisieren farblose Blättchen aus Benzol/Cyclohexan vom Schmp. 135–137° (Zers.), nach zwei Wochen rosa, Schmp. 133° (Zers.). Die Substanz zersetzt sich z. T. beim Sublimieren und wurde zur Analyse bei 50° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{12}H_8BrNO$  (262.1) Ber. C 54.99 H 3.08 Br 30.49 N 5.35  
Gef. C 55.01 H 3.08 Br 30.45 N 5.40

*Dibrom-phenoxazin* (XIII): Aus Eisessig und Benzol erhielt man grünliche, gelegentlich auch farblose Nadeln, die sich zwischen 165 und 172° zersetzen und zur Analyse bei 50° i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{12}H_7Br_2NO$  (341.0) Ber. C 42.26 H 2.08 Br 46.87 N 4.11  
Gef. C 42.50 H 2.14 Br 47.13 N 4.08

*N-Acetyl-dibrom-phenoxazin*: 300 mg XIII kochte man 3 Stdn. in 6 ccm *Acetanhydrid* unter Rückfluß, dampfte i. Vak. ein und erhielt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan 207 mg (61% d. Th.) farblose Drusen vom Schmp. 224–225°. Zur Analyse wurde bei 120° i. Hochvak. sublimiert, farblose Nadeln.

$C_{14}H_9Br_2NO_2$  (383.1) Ber. C 43.89 H 2.37 Br 41.72 N 3.66  $COCH_3$  11.2  
Gef. C 44.18 H 2.26 Br 41.30 N 3.49  $COCH_3$  12.2

*Tetrabrom-phenoxazin* (XIV): Eine Lösung von 4.5 g *N-Acetyl-phenoxazin* in 250 ccm Eisessig wurde bei Belichtung mit einer Quecksilberlampe unter Rühren ( $N_2$ -Strom) bei 15° portionsweise mit 3.2 g *Brom* in 50 ccm Eisessig versetzt. Während der Zugabe (1 Stde.) fielen farblose, nach *Brom* und *Bromwasserstoff* riechende Kristalle aus, die sich beim Trocknen über Kaliumhydroxyd hellgrün färbten (3.1 g). Sie wurden in Benzol und verd. Natriumcarbonatlösung aufgenommen, die Benzolschicht von einem braunen Niederschlag abfiltriert und nach dem Trocknen i. Vak. verdampft. Aus dem Rückstand (1.3 g) erhielt man durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol 150 mg XIV, schwach-gelbliche verfilzte Nadeln vom Schmp. 248 bis 251° (Zers.). Aus den Mutterlaugen konnten noch 5 mg XIII und 540 mg eines Gemisches von viel XII und wenig I gewonnen werden. Der braune Niederschlag ergab beim fraktionierten Kristallisieren aus Benzol noch 200 mg XIV, die sich zwischen 246 und 250° zersetzen. Zur Analyse wurde das *Tetrabrom-phenoxazin* (XIV) mehrfach aus Eisessig, in dem es auch in der Hitze recht schwer löslich ist, und Benzol umkristallisiert, bis es in fast farblosen biegsamen Nadeln vom Schmp. 250–251° anfiel. Getrocknet wurde es bei 50° i. Hochvak.

$C_{12}H_5Br_4NO$  (499.8) Ber. C 28.90 H 1.01 Br 64.06 N 2.81  
Gef. C 28.95 H 1.19 Br 63.60 N 3.00

Bei allen Bromierungsversuchen traten in geringer Menge grüne basische Farbstoffe auf, die bei der Chromatographie an Aluminiumoxyd mit Benzol recht fest an der Säule haften und mit polaren Elutionsmitteln herausgelöst werden können. Die Mutterlaugen der krist. Reaktionsprodukte färben sich nach der chromatographischen Trennung stets dunkelbraun bis grün und enthielten z. T. erhebliche Mengen Gemische aus bromierten Polyphenoxazinen, die sich aus Benzol oder Dioxan mit Methanol als graubraune oder grünliche Pulver fällen ließen, aber nicht weiter untersucht wurden.

In konz. Schwefelsäure färben sich beim Stehenlassen: XII blauviolett, XIII blau und XIV grünblau; beim Verdünnen mit Wasser werden die Färbungen heller, die Lösungen bleiben aber klar, während bei den Polyphenoxazinen langsam braune Flocken ausfallen.

HANS MUSSO

Phenoxazine, II<sup>1)</sup>

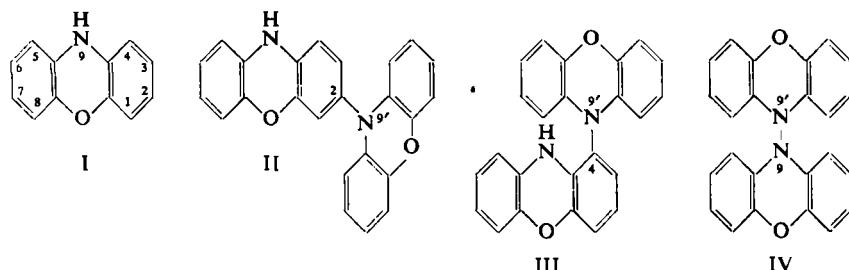
## Synthese, Konstitution und Lichtabsorption von Biphenoxazinen und Phenoxazyl-phenoxazonen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 12. Juni 1959)

Bei der Reaktion von Phenoxazin (I) mit Kalium und Brom entstehen 2.9'- und 4.9'-verknüpfte Biphenoxazine II und III, deren Konstitution bewiesen wird. Beide Verbindungen lassen sich mit Eisen(III)-chlorid zu den Phenoxazyl-phenoxazonen XIII und VIII oxydieren. Die Elektronenspektren dieser Verbindungen setzten sich weitgehend aus den Spektren der Teilchromophore zusammen.

Bei der Oxydation von Phenoxazin (I) entstehen unter bestimmten Bedingungen Polyphenoxazine<sup>1)</sup>. Um die Verknüpfungsart in den Polymeren zu erkennen, war es notwendig, dimere Phenoxazine der Formeln II, III und IV darzustellen.



<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H. Musso, Chem. Ber. 92, 2862 [1959], vorstehend.