

HANS MUSSO, DIETRICH DÖPP und JÜRGEN KUHLS

Phenoxazine, VIII¹⁾

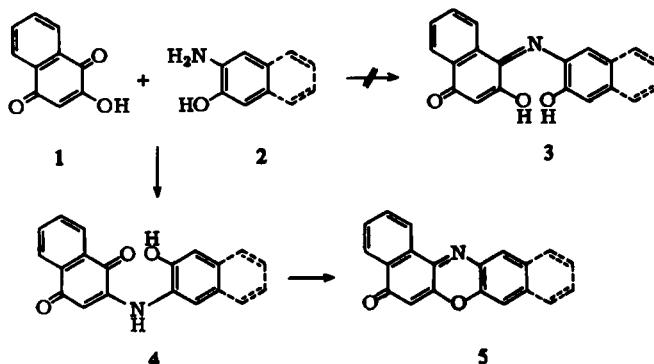
Über den Mechanismus der Kehrmannschen Phenoxazonsynthese.
IR-spektroskopische Studien an isotopen Triphendioxazinen

Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Göttingen, Marburg
und der Ruhr-Universität Bochum²⁾

(Eingegangen am 15. März 1965)

Kinetische Messungen widerlegen die früher für die Kondensation von Hydroxybenzochinon und *o*-Amino-phenol angenommenen Reaktionsmechanismen. — [1.4-¹³C₂]Hydroxy-benzochinon reagiert mit *o*-Amino-phenol zu [5a.12a-¹³C₂]-Triphendioxazin. Damit ist bewiesen, daß die Carbonyl-C-Atome des Hydroxychinons nicht mit dem Stickstoff, sondern mit dem Sauerstoff im Endprodukt verknüpft sind. Die Markierungsanalyse erfolgt an Hand der Bandenverschiebung im IR-Spektrum. Die Bandenzuordnung wird durch die Spektren von [7.14-¹⁵N₂]-, [6a.13a-¹³C₂]-, [6a.13a-¹³C₂-7.14-¹⁵N₂]- und [5a.12a-¹³C₂-7.14-¹⁵N₂]-Triphendioxazin gesichert.

Phenoxazone-(3) lassen sich häufig einfach durch Kondensation von Hydroxychinonen (1) mit *o*-Amino-phenolen (2) in Eisessig darstellen. Für den Ablauf dieser von *Kehrmann*³⁾ entdeckten und nach ihm benannten Synthese ist früher angenommen worden, daß sich zunächst zwischen Carbonyl- und Aminogruppe, analog der Bildung einer Schiffsschen Base, Wasser zu einem Chinonaniliderivat 3 abspaltet. Dann soll der Ringschluß zum Phenoxazon 5 erfolgen⁴⁾.



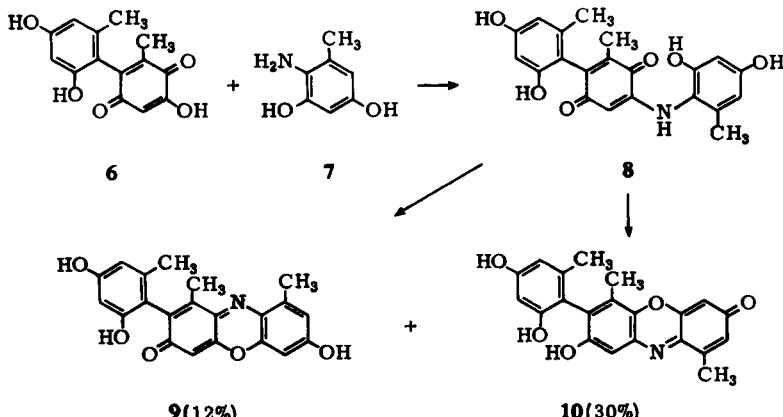
1) VII. Mitteil.: H. Musso, Chem. Ber. 96, 1945 (1963).

2) Derzeitige Anschrift: Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn, Bahnhofstr. 7.

3) F. Kehrmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 353 (1895) und spätere Arbeiten.

4) D. E. Pearson, in R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, Vol. 6, S. 689, John Wiley, New York 1957.

Modellversuche zur Synthese des Xanthommatins⁵⁾ und die Synthese des α -Hydroxy-orceins (**9**) aus **6** und **7**, bei der als Hauptprodukt ψ,α -Hydroxy-orcein (**10**) entstand⁶⁾, haben jedoch vor kurzem folgendes gezeigt: Zuerst substituiert das Amin die Hydroxygruppe zum Anilinochinonderivat **4** bzw. **8**, in dem dann das zuerst „verkehrt herum“ eingetretene α -Amino-phenol durch ein zweites Aminmoleköl verdrängt wird (vgl. ferner I. c. 7,8).



Früher ist diese Möglichkeit im Mechanismus der Kehrmannschen Phenoxazon-synthese nicht erwogen worden, obwohl die leichte Bildung von Anilinochinonen lange bekannt ist⁹⁾, Zwischenprodukte wie 4 bei der Kondensation von 1 und 2 isoliert werden konnten^{3,10)} und sich ein 2-Hydroxy-chinon als vinyloge Carbonsäure auffassen lässt.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, den Mechanismus dieser Reaktion am einfachsten Beispiel: Hydroxy-benzochinon (11) und *o*-Amino-phenol (12) in groben Zügen zu klären. Dabei und in allen Fällen, in denen die *p*-Stellung zur Hydroxygruppe im Chinon keinen fest haftenden Substituenten trägt (Alkyl, Aryl, Benzo), entsteht Phenoazoxon (17) nur in kleiner Menge, und das in diesen Fällen mögliche Triphen-dioxazin (22) wird zum Hauptprodukt^{7,11}.

Für den Bildungsmechanismus des Triphendioxazins (22) aus 11 und 12 findet man in der Literatur zwei verschiedene Vorstellungen (A und B im Formelschema I). Kehrmann¹¹⁾ schrieb dem Chinon lediglich eine dehydrierende Wirkung auf das Aminophenol zu. Dabei müßte nach Weg A aus zwei Molekülen *o*-Amino-phenol zunächst 2-Amino-phenoxazon-(3) (13) entstehen, das entweder als solches oder nach Hydrolyse zum 2-Hydroxy-phenoxazon-(3) (16) mit einem dritten Molekül Amino-phenol zum Anil 19 kondensieren könnte. Abspaltung von Wasser aus 19 (oder Ammoniak) sollte zum Endprodukt 22a führen.

⁵⁾ A. Butenandt, E. Biekert und W. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. **632**, 134, 143 (1960).
⁶⁾ H. Musso und H. Beacker, Chem. Ber. **94**, 585 (1961).

²⁾ H. Beecken und H. Musso, Chem. Ber. 94, 601 (1961).

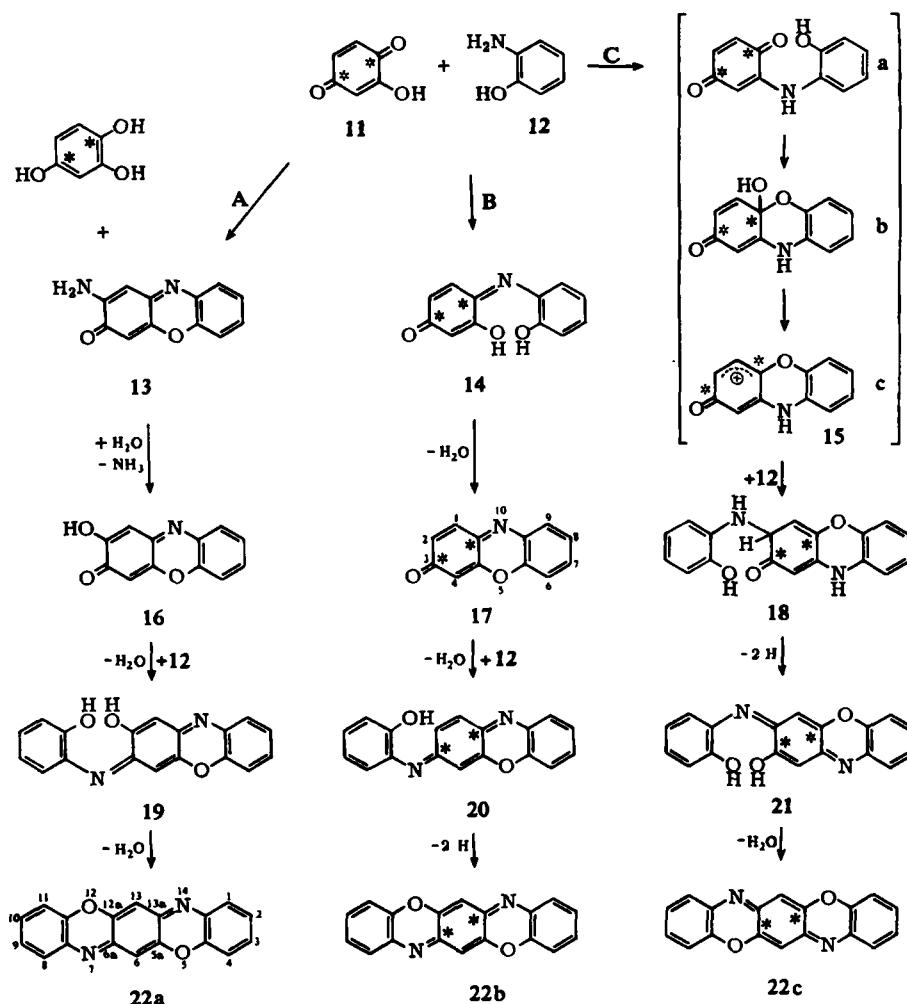
2) H. Beecken und H. Musso, Chem. Ber. 94, 601 (1961).
3) W. Schäfer, J. W. Gmelin und W. Gmelin, *Brennstoffchemie*, 1962, S. 10.

⁸⁾ W. Schäfer, in J. W. Cook und W. Carruthers, *Progress in Organic Chemistry*, Vol. 6, S. 135, Butterworth, London 1964.

9) H. Suida und W. Suida, Liebigs Ann. Chem. 416, 118 (1918).

¹⁰⁾ *H. Goldstein und A. Warnéry*, Helv. chim. Acta 11, 250 (1928).

11) F. Kehrmann und F. Cherpillod, Helv. chim. Acta 7, 973 (1924).



Formelschema I

Für diesen Mechanismus sprechen folgende Argumente: Mit verschiedenen Oxydationsmitteln^{12, 13)}, auch mit *p*-Benzochinon¹³⁾, kann man *o*-Amino-phenol zu 2-Amino-phenoxazon dehydrieren, und dieses liefert in der Schmelze mit *o*-Amino-phenol-hydrochlorid Triphendioxazin^{12, 14)}. Auch entsteht Triphendioxazin aus Aminophenol mit Luftsauerstoff in siedender Salzsäure¹⁵⁾. Ferner kann man 2-Amino-phenoxazon in wäßriger Essig- oder Salzsäure zu 2-Hydroxy-phenoxazon hydrolysiieren¹⁶⁾, und dieses kann in Eisessig mit *o*-Amino-phenol zum Triphendioxazin kondensiert werden⁷⁾.

12) *O. Fischer* und *O. Jonas*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2782 (1894).

13) *Th. Zincke* und *A. Hebebrandt*, Liebigs Ann. Chem. **226**, 61 (1884).

14) *O. Fischer* und *E. Hepp*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 293 (1895).

15) *P. Seidel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 182 (1890).

16) *E. Diepolder*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2816 (1902).

Aus zwei Gründen muß man jedoch Weg A ablehnen. 1. Gibt 6-Hydroxy-tolu-chinon mit *o*-Amino-phenol in Eisessig 63% 6-Methyl-triphendioxazin neben 3.5% 1-Methyl-phenoxyazon und kein methylfreies Triphendioxazin⁷⁾. Allerdings ist das Redoxpotential von 6-Hydroxy-tolu-chinon sicher um 55–60 mV niedriger als das des unsubstituierten Hydroxy-chinons¹⁷⁾ ($E_0 = 599$ mV). 2. Sollte bei der Reaktion nach Weg A mindestens die zur Triphendioxazin-Ausbeute äquivalente Menge Ammoniak frei werden; es konnte aber in dieser Arbeit kein Ammoniak gefunden werden. Erwähnt sei, daß bei der Reaktion mit Benzochinon etwa 40% der erwarteten Menge Ammoniak bestimmt werden konnten. Damit ist gezeigt, daß Benzochinon ($E_0 = 712$ mV)¹⁷⁾ mit seinem um 110 mV höheren Redoxpotential in der Lage ist, *o*-Amino-phenol zu oxydieren, und daß sich mit der hier benutzten Methode¹⁸⁾ Ammoniak nachweisen läßt, wenn es entsteht.

Der zweite Weg (B im Reaktionsschema I) sieht vor, daß über das Chinonanil 14 zunächst Phenoxyazon (17) entstehen und an der Carbonylgruppe analog zum Anil 20 weiterreagieren soll. Dann müßte sich die Hydroxygruppe in 20 an die chinoide Doppelbindung addieren und das resultierende Dihydroprodukt durch das Chinon oder Luftsauerstoff zum Triphendioxazin 22b dehydriert werden.

Auch dieser Weg erscheint vernünftig, denn tatsächlich lassen sich bei dieser Reaktion kleine Mengen Phenoxyzone isolieren und unter den Reaktionsbedingungen mit *o*-Amino-phenolen weiter zu Triphendioxazinen umsetzen⁷⁾. Trägt das Chinon in *p*-Stellung zur Hydroxygruppe einen Methylrest, so isoliert man kein Triphendioxazin oder Anil vom Typ 20, sondern 2-Methyl-phenoxyazon mit 50–60%⁷⁾.

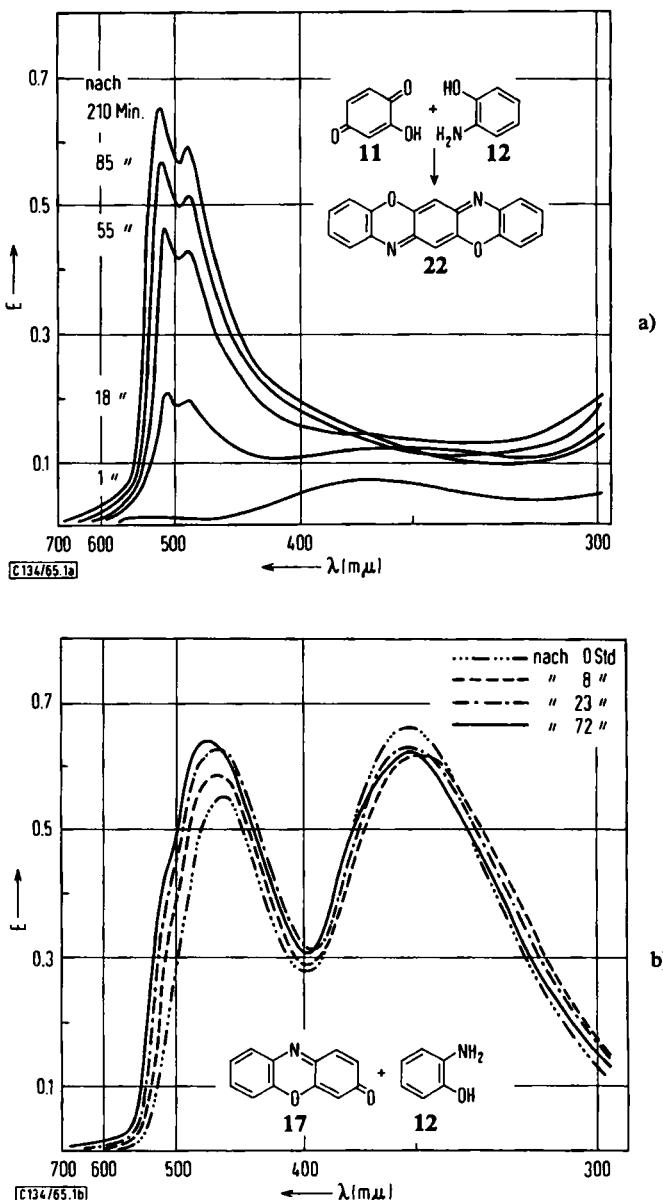
Gegen Weg B muß man jedoch anführen, daß nach qualitativen Vergleichen Phenoxyazon mit *o*-Amino-phenol viel langsamer und unvollständiger reagiert als Hydroxy-chinon⁷⁾.

Um diese Verhältnisse quantitativ zu prüfen, wurde die Bildungsgeschwindigkeit des Triphendioxazins aus Hydroxy-chinon sowie von allen nach Weg A und B möglichen Zwischenprodukten mit *o*-Amino-phenol in Eisessig spektroskopisch verfolgt. Abbild. 1 zeigt, daß dies am Auftauchen der für Triphendioxazin charakteristischen Banden bei 517 und 484 m μ leicht möglich ist. Dabei stellte sich heraus, daß aus Hydroxybenzochinon das Triphendioxazin bei 100° mindestens $1.5 \cdot 10^3$ mal schneller gebildet wird als aus Phenoxyazon (17) oder 2-Amino-phenoxyazon (13). Es ist unsicher, ob unter diesen Bedingungen aus 17 und 13 überhaupt Triphendioxazin entsteht, denn die Reaktion ist so langsam, daß die Andeutung der Triphendioxazinbanden im Spektrum (Abbild. 1b) auch auf die langsame Oxydation des *o*-Amino-phenols durch Luft zurückgeführt werden kann, bei der ja auch 22 gebildet wird. Somit kann Phenoxyazon kein Zwischenprodukt auf dem Weg B vom Hydroxy-chinon zum Triphendioxazin sein.

Es sei noch bemerkt, daß in Eisessig/Wasser (3:1) 2-Amino-phenoxyazon (13) mit *o*-Amino-phenol langsam Triphendioxazin bildet, denn unter diesen Bedingungen

¹⁷⁾ W. M. Clark, Oxydation-Reduction Potentials of Organic Systems, S. 370, Williams and Wilkins Co., Baltimore 1960.

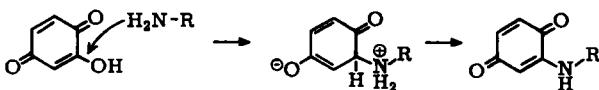
¹⁸⁾ E. Berl und G. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 3, 8. Aufl., S. 604, Springer-Verlag, Berlin 1932.



Abbild. 1. Absorptionspektren der Reaktionslösungen (je $0.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ an beiden Reaktionspartnern in Eisessig) zu verschiedenen Zeiten. a) Hydroxy-*p*-benzochinon (11) und *o*-Aminophenol (12) bei 50° , b) Phenoxazon (17) und 12 bei 100° . Zur Aufnahme des Spektrums wurde 1:10 verdünnt

wird es zur 2-Hydroxy-Verbindung 16 hydrolysiert, und diese reagiert mit *o*-Aminophenol in reinem Eisessig nur 7–8mal langsamer als Hydroxy-benzochinon.

Somit trifft auch Weg **B** nicht zu, und man kann nach dem eingangs gesagten⁷⁾ folgenden Mechanismus **C** annehmen: Das *o*-Amino-phenol verdrängt zunächst die Hydroxygruppe des Chinons zum Anilinochinon **15a**.



Dann erfolgt über **15b** Abspaltung von OH[⊖] zum Kation **15c**. Alle drei Zwischenprodukte **15a – c** sind geeignet, ein zweites Moleköl *o*-Amino-phenol an C-5 des ehemaligen Chinons über die Aminogruppe anzulagern, wobei **18** entstehen sollte. Eine Dehydrierung durch Chinon oder Luftsauerstoff müßte zu **21** führen, das unter Wasserabspaltung das Triphendioxazin **22c** liefert.

Die nach den Wegen **A**, **B** und **C** gebildeten Triphendioxazine **22a**, **b** und **c** unterscheiden sich dadurch, daß **22a** das eingesetzte Hydroxychinon gar nicht enthält, in **22b** die ehemaligen Carbonyl-C-Atome des Chinons mit Stickstoff verknüpft sind und **22c** diese C-Atome an Sauerstoff gebunden enthält.

Um Weg **C** direkt zu beweisen, muß man die Carbonyl-C-Atome des Hydroxychinons z. B. mit ¹⁴C markieren. Es ist uns aber kein Abbau eingefallen, der hoffen ließ, solche Bruchstücke zu fassen, aus denen hervorgeht, ob diese C-Atome des Ausgangsmaterials im mittleren Ring des Triphendioxazins mit Sauerstoff oder mit Stickstoff verknüpft waren. Deshalb haben wir möglichst hochprozentig mit ¹³C markiert und versucht, die Bindungspartner dieser C-Atome im Endprodukt IR-spektroskopisch zu erkennen.

Im IR-Spektrum des Triphendioxazins (Abbild. 2) kann man folgende Valenzschwingungen zuordnen: C=C 1579; C=N 1526; C—C 1375 und C—O 1170/cm. Berechnet man für diese Gruppenfrequenzen mit der Gleichung für zweiatomige harmonische Oszillatoren die langwellige Verschiebung beim Ersatz eines ¹²C durch ¹³C, so kommt man auf –30.5 bis –26/cm. Selbst wenn die Kopplung der Schwingungen im sicher hochkonjugierten Triphendioxazin diese Frequenzverschiebung auf die Hälfte oder nur ein Drittel der so berechneten verringern würde, so sollte sie sich mit jedem guten Spektrometer ohne besonderen Aufwand messen lassen. Die Zuordnung der Banden im Spektrum gelingt jedoch nur dann eindeutig, wenn sich die vielleicht stark verminderte Frequenzverschiebung hauptsächlich nur auf eine Bande lokalisiert und nicht durch die Kopplung auf mehrere Banden verschmiert wird.

[1.4-¹³C₂]Hydroxy-benzochinon-(1.4) (**31**) wurde aus [1.4-¹³C₂]Benzochinon-(1.4) (**29**)¹⁹⁾ nach Formelschema II hergestellt. Da bei der Synthese des Chinons (**29**) von 57-proz. [¹³C]Natriumcyanid ausgegangen wurde¹⁹⁾, sind nur 33% von **31** an beiden Carbonylgruppen markiert, 49% nur an einer, und 18% enthalten an den Carbonylgruppen kein ¹³C. Die IR-Analyse wird dadurch nicht wesentlich erschwert; neben der verschobenen Bande muß eben noch die Bande der nicht markierten Verbindung zu beobachten sein. Auch ist eine Aufspaltung der verschobenen Banden durch etwas verschiedene Frequenzlage und Wechselwirkung der Schwingungen in der nur einfach und doppelt markierten Verbindung möglich.

¹⁹⁾ H. Musso und D. Döpp, Chem. Ber. 97, 1147 (1964).

Kondensiert man das markierte Hydroxy-chinon mit *o*-Amino-phenol, so erhält man ein Triphendioxazin, dessen IR-Spektrum den Einbau des Chinons erkennen läßt, womit Weg A nochmals widerlegt ist (Abbild. 2a). Da die C=C-Bande bei 1573/cm um -22/cm, die C-C-Bande bei 1378/cm um -9/cm und die C-O-Bande bei 1171/cm um -13/cm verschoben werden, die C=N-Bande bei 1527/cm jedoch nicht, so muß das [5a.12a-¹³C₂]Triphendioxazin (22e) vorliegen, in dem die O-Atome an die markierten C-Atome des eingesetzten Chinons gebunden sind.

Um die Bandenzuordnung zu bestätigen, wird ein am Stickstoff zu 95% mit ¹⁵N markiertes *o*-Amino-phenol mit nicht markiertem Hydroxy-chinon zum [7.14-¹⁵N₂]Triphendioxazin (22d) umgesetzt, dessen IR-Spektrum (Abbild. 2b) nur bei der C=N-Bande (1527/cm) eine Verschiebung von -15/cm aufweist.

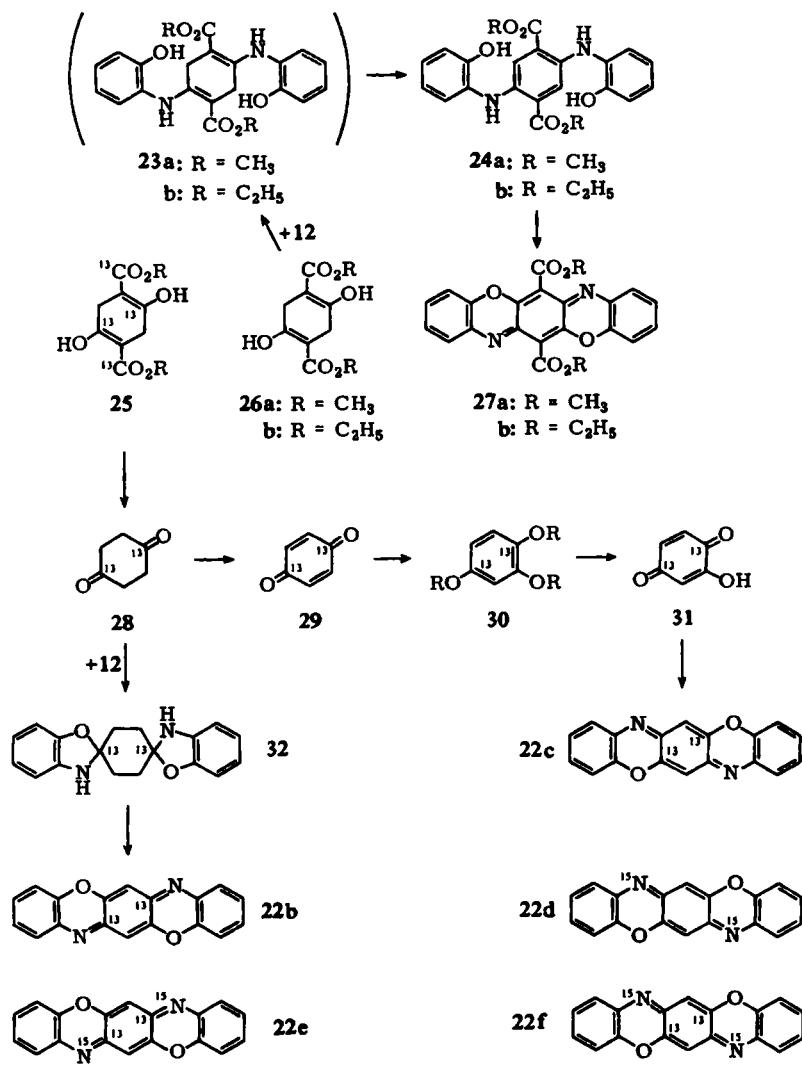
Die Gegenprobe sollte ein [6a.13a-¹³C₂]Triphendioxazin (22b) liefern, dessen Markierungsmuster dem Reaktionsprodukt nach Weg B entsprechen würde. Zur Synthese setzte man zunächst die Vorstufe 26 der Chinonsynthese mit *o*-Amino-phenol zu 23 um, das nicht isoliert, sondern gleich mit Luftsauerstoff zum Terephthalester 24 dehydriert wurde. Es gelang zwar, 24 mit Dichlor-dicyan-chinon zu den 6.13-Bis-alkoxycarbonyl-triphendioxazinen 27a und b weiter zu dehydrieren, doch blieben alle Versuche erfolglos, die Säuren nach der Hydrolyse zu decarboxylieren. Stellt man jedoch aus nicht markiertem Cyclohexandion-(1.4) und *o*-Amino-phenol die Dispiro-dibenzoxazolin-Verbindung 32 (unmarkiert) her, so kann man diese mit Chloranil glatt in Triphendioxazin (22) überführen.

Aus [1.4-¹³C₂]Cyclohexandion-(1.4)¹⁹ (28) und *o*-Amino-phenol erhält man auf diesem Wege das gewünschte Triphendioxazin 22b, in dessen IR-Spektrum (Abbild. 2c), wie es Weg B fordert, die C=C- und C-O-Banden nicht, wohl aber die C=N (-15/cm) und die C-C-Banden (Dublett -11 und -14/cm) verlagert sind.

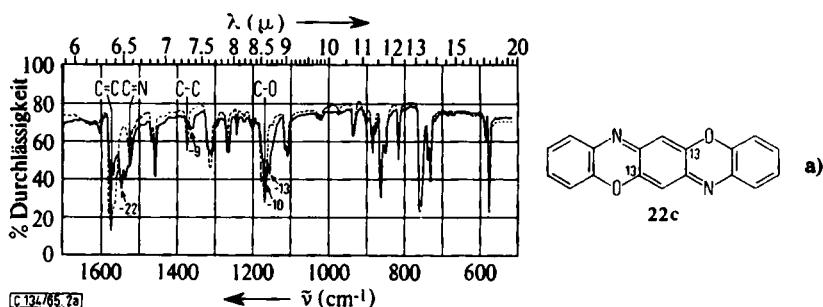
Um die C=N-Bande noch weiter zu verschieben, muß man das markierte Cyclohexandion 28 mit [¹⁵N]o-Amino-phenol analog zum [6a.13a-¹³C₂-7.14-¹⁵N₂]Triphendioxazin 22e umsetzen, in dem die C=N-Schwingung (Abbild. 2d) nun um -24/cm bei niedrigeren Frequenzen absorbiert. Diese Synthese war notwendig, um zu beweisen, daß bei der Dehydrierung von 32 nicht die C-N-, sondern die C-O-Bindung gelöst wird. Die Zunahme der C=N-Bandenverschiebung von 22b nach 22e zeigt, daß bei der Synthese von 22 aus 28 und 12 der Stickstoff an den Carbonyl-C-Atomen gebunden ist.

Für das farblose Dispiro-Zwischenprodukt 32 wäre auch eine offene Struktur mit C=N-Doppelbindungen und freien OH-Gruppen diskutabel. Im IR-Spektrum von 32 findet man in verdünnter CCl₄-Lösung eine Bande bei 3384/cm, die auf ein sek. Amin paßt, die man aber auch einer intramolekularen assoziierten OH-Gruppe zuordnen kann. In der ¹⁵N-markierten Verbindung 32 ist diese Bande um -6/cm langwellig verschoben, was nur bei einer NH-Bande auftreten darf.

Um noch die letzte Kombinationsmöglichkeit in der Markierung zu nutzen, wurde [1.4-¹³C₂]Hydroxy-chinon mit [¹⁵N]o-Amino-phenol zum [5a.12a-¹³C₂-7.14-¹⁵N₂]Triphendioxazin (22f) kondensiert, in dem sich die Bandenverschiebung auch in der Größe genau voraussagen läßt; C=C: -22; C=N: -16; C-C: -10 und C-O: -14/cm (vgl. Abbild. 2e).



Formelschema II



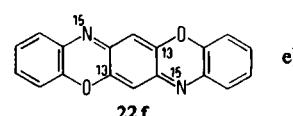
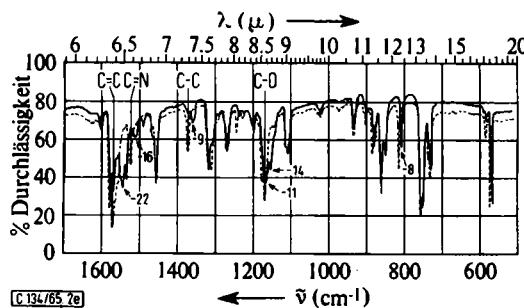
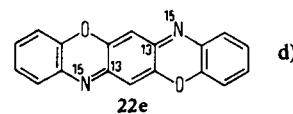
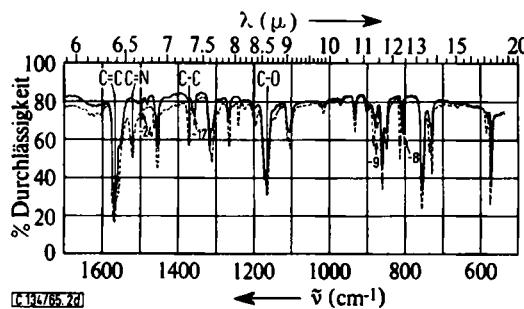
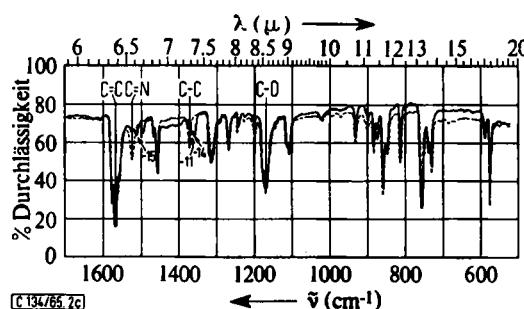
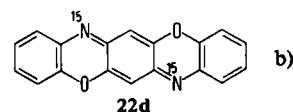
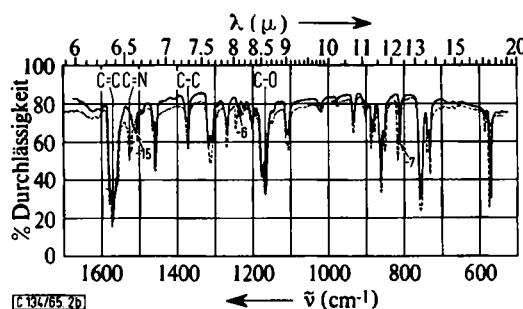


Abbildung. 2. IR-Spektren in KBr; Triphendioxazin -----; markierte Triphendioxazine —————
a) 22c, b) 22d, c) 22b, d) 22e, e) 22f

Damit ist bewiesen, daß weder Weg A noch Weg B, sondern nur Weg C die Verknüpfung der Reaktionspartner richtig wiedergibt. Über die Struktur oder Reihenfolge der angenommenen Zwischenprodukte 15a – c, 18 und 21 ist damit natürlich nichts gesagt.

Es mag noch weitere Reaktionen geben, bei denen eine radioaktive Markierung aus Symmetrie- oder (anderen) Abbauschwierigkeiten nicht in Frage kommt. Dann kann vielleicht die hier benutzte Methodik einen Einblick in den Mechanismus gestatten.

Von den übrigen Banden im IR-Spektrum des Triphendioxazins werden noch einige andere verschoben, aber, wie die Zusammenstellung aller Bandenzuordnungen und Verschiebungen (Tab. S. 3950) zeigt, nur geringfügig. Aus der Verschiebung der 1246 und 821/cm-Banden in den ¹⁵N-markierten Triphendioxazinen von –6 bis –8/cm kann man sie N-Phenyl-Schwingungen zuordnen²⁰⁾. Auf weitere Einzelheiten soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden; es sei auf die Abbildungen der IR-Spektren verwiesen.

Wenn es aus theoretischer Sicht bei konjugierten Systemen mit stark koppelnden Schwingungen nicht sinnvoll erscheint, von diskreten Gruppenfrequenzen im Schwingungsspektrum zu sprechen, so ist das für eine Untersuchung dieser Art nicht sehr ermutigend. Bei einer rein empirischen Anwendung der IR-Spektren wird man jedoch dazu durchaus berechtigt sein, wenn sich, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde, die Isotopenverschiebung in auffallender Weise nur auf die hier interessierenden Banden konzentriert. Es erscheint reizvoll, besonders solche Moleküle in dieser Hinsicht zu untersuchen, für deren Spektren die theoretische Behandlung eine besonders starke Kopplung erwarten läßt; z. B. Acetylaceton und seine Metallkomplexe²¹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte bis 275° wurden unter dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind korrigiert. Höhere Schmelzpunkte wurden an einem Berl-Block im zugeschmolzenen Röhrchen ermittelt und sind nicht korrigiert.

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 421 mit programmierte Spaltbreite und, soweit nicht anders angegeben, an KB₁-Preßlingen aufgenommen. Von unmarkiertem Material wurde das Spektrum jeweils vorher unter den gleichen Bedingungen registriert und das Spektrum der markierten Verbindung auf dasselbe Papier geschrieben. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist 0.5/cm, die Genauigkeit ±1/cm. Das Spektrometer wurde zwischen 2000 und 600/cm mit Hilfe ausgewählter Banden²²⁾ eines 0.06-mm-Polystyrolfilmes geeicht.

Kinetische Messungen

a) *Triphendioxazin (22) aus Hydroxy-p-benzochinon (11) und o-Amino-phenol (12)*: 27.3 mg 12 und 31.0 mg 11 wurden in Eisessig getrennt gelöst, die kalt vereinigten Lösungen auf 50 ccm aufgefüllt und auf 50° gehalten. Nach den in Abbild. 1 a) angegebenen Zeiten wurden

²⁰⁾ R. Kübler, W. Lüttke und S. Weckherlin, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 64, 650 (1960); R. Kübler und W. Lüttke, ebenda 67, 2 (1963).

²¹⁾ R. Mecke und E. Funck, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 60, 1124 (1956); E. Funck, Dissertat. Univ. Freiburg i. Br. 1956.

²²⁾ IUPAC Tables of wavenumbers for the calibration of IR-spectrometers, S. 684, Butterworth's, London 1961.

Proben von 1 ccm entnommen, mit Eisessig auf 10 ccm aufgefüllt und am Beckman-Spektralphotometer DK 2 in 1 mm Schichtdicke die Absorption zwischen 650 und 300 m μ registriert.

b) *Einwirkung von o-Amino-phenol (12) auf Phenoxazon (17):* Eine Lösung von 4.94 mg 17 in 2 ccm Eisessig versetzte man mit 2 ccm einer Lösung von 13.65 mg 12 in 10 ccm Eisessig und füllte mit Eisessig auf 5 ccm auf. Jeweils 0.5 ccm davon wurden in Ampullen bei $100 \pm 3^\circ$ gehalten. Zu den in Abbild. 1 b) angegebenen Zeiten wurde der Inhalt einer Ampulle auf das Zehnfache verdünnt und wie oben die Lichtabsorption registriert.

Bestimmung von Ammoniak²³⁾ aus Reaktionsansätzen neben o-Amino-phenol

a) Eine Lösung von 322 mg 11 in 30 ccm Eisessig versetzte man mit 564 mg 12 und kochte unter Stickstoff kurz auf. Man ließ 24 Stdn. stehen und trennte die Kristalle von der Mutterlauge ab, deren Eindampfrückstand mehrmals mit kaltem Wasser ausgezogen wurde. Die wäsr. Auszüge kochte man 1 Stde. unter Reinststickstoff in einer Kjeldahl-Apparatur mit 500 mg Magnesiumoxyd unter Vorlage von 20 ccm n/10 H₂SO₄. Verbrauch: 0 ccm n/10 H₂SO₄.

b) Ebenso wurden 800 mg p-Benzochinon mit 1.62 g 12 umgesetzt und die wäsr. Auszüge des Mutterlaugenrückstandes wie oben behandelt. Verbrauch: 10.3 ccm n/10 H₂SO₄, entspr. 17.6 mg Ammoniak.

[1.4-¹³C₂]1.2.4-Triacetoxy-benzol (30, R = COCH₃): Zu 60 mg [1.4-¹³C₂]Benzochinon-(1.4)¹⁹⁾ (29) gab man eine eiskalte Mischung von 1 g Acetanhydrid und 0.2 ccm konz. Schwefelsäure und erwärme langsam auf 60°. Nach 45 Min. setzte man 6 ccm eiskalte gesätt. Natriumchloridlösung zu und saugte nach 1 Stde. das erstarrte Öl ab. Es wurde gepulvert, sorgfältig mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei 90° i. Hochvak. sublimiert. Man erhielt 93 mg (66%) farblose Kristalle vom Schmp. 97° (Lit. ²³⁾: 96.5–97°).

[1.4-¹³C₂]Hydroxy-hydrochinon (30, R = H): Eine Lösung von 93 mg 30 (R = COCH₃) in 5 ccm absol. Methanol und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure kochte man unter Stickstoff 1 Stde. unter Rückfluß. Man spülte die abgekühlte Lösung kräftig mit Stickstoff durch und setzte dabei tropfenweise 2n methanol. Kalilauge zu bis zur bleibenden Rotfärbung, die durch Zusatz von 1 Tropfen Eisessig wieder verschwand. Man dampfte unter Stickstoff zur Trockne und kochte den kristallinen Rückstand 4mal mit kleinen Mengen trockenem Äther aus. Beim Abdampfen erhielt man 44 mg (95%) farblose bis schwach rötlings-graue Kristalle vom Schmp. 137–140° (Lit. ²³⁾: 140.5°), die nicht weiter gereinigt wurden.

[1.4-¹³C₂]Hydroxy-benzochinon-(1.4) (31): 26 mg 30 (R = H) schüttelte man mit 120 mg Silberoxyd und 1 g frisch geglühtem Natriumsulfat in 4 ccm trockenem Äther 30 Min. bei Raumtemperatur. Beim Eindampfen des Filtrats verblieben 23 mg (90%) kanariengelbe Kristalle, die sofort weiter umgesetzt wurden.

[¹⁵N]o-Amino-phenol: Zu einer Lösung von 2.70 g K¹⁵NO₃ (mit 95.7% ¹⁵N) in 5.5 ccm Wasser und 3 g Schwefelsäure tropfte man bei 20° in 5 Min. 2.0 g mit 0.2 ccm Wasser verflüssigtes Phenol und ließ bei Raumtemperatur 2 Stdn. stehen. Man dekantierte vom abgeschiedenen Öl ab, das 3 mal mit 20 ccm Wasser gewaschen wurde. Die Waschflüssigkeit wurde 3 mal mit 50 ccm Äther extrahiert, die Ätherauszüge mit der Hauptmenge des Produkts vereinigt, der Äther verdampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. In der Vorlage fielen 501 mg [¹⁵N]o-Nitro-phenol kristallin an, beim Ausäthern des Destillats erhielt man weitere 400 mg, zusammen 901 mg (24.5%) vom Schmp. 45–46°. Den Rückstand der Wasserdampfdestillation kochte man mit 5 ccm 2n NaOH unter Zusatz von Aktivkohle und engte das Filtrat auf 5 ccm ein. Die abgesaugten Kristalle wurden in wenig heißer 2n HCl aufgenommen, beim Abkühlen schieden sich 906.4 mg (24.6%) [¹⁵N]p-Nitro-phenol in gelben Kristallen vom Schmp. 114° aus.

²³⁾ J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1247 (1898).

840 mg *markiertes o-Nitro-phenol* hydrierte man in 30 Min. bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck in 50 ccm Methanol unter Zusatz von 2 g Raney-Nickel. Das Filtrat hinterließ beim Eindampfen 614.9 mg (93 %) rohes [¹⁵N]-*o-Amino-phenol*, das einmal aus Benzol umkristallisiert und 2 mal bei 100° i. Hochvak. sublimiert wurde. Man erhielt 503 mg hellrosa Kristalle vom Schmp. 173–174°. Die Mutterlaugen gaben beim Eindampfen 51 mg eines schwarzen Rückstandes.

[5a.12a-¹³C₂]Triphendioxazin (22c): Eine Lösung von 23 mg 31 in 2 ccm kaltem Eisessig versetzte man mit einer siedenden Lösung von 41 mg *o-Amino-phenol* in 2 ccm Eisessig und erhitzte die Mischung 3 Min. zum Sieden. Die Kristalle wurden nach 20 Stdn. abgesaugt, mit heißem Wasser und Äthanol gewaschen und i. Vak. getrocknet: 15.7 mg (59 %, bez. auf 31) rohes 22c als rotbraune Nadeln, die bis 360° nicht schmolzen und zur Reinigung 2 mal i. Hochvak. bei 200° sublimiert wurden. Bei der Chromatographie mit Essigester an saurem Kieselgel²⁴⁾ (neutrales Kieselgel wurde mit 4n HCl gewaschen, an der Luft getrocknet und in 3 cm Schichtdicke 30 Min. bei 120° aktiviert) beobachtete man nur eine intensive blaue langsam wandernde Zone. Der Mutterlaugenrückstand zeigte im gleichen System neben der nunmehr schwachen Zone des Triphendioxazins eine am Säulenkopf haftende intensive Schmutzzone sowie schnell laufende schwach gelbbraune und rosa Zonen, die sämtlich verworfen wurden.

Analog wurden dargestellt und gereinigt:

[7.14-¹⁵N₂]Triphendioxazin (22d) aus 30.8 mg *Hydroxy-benzochinon-(1.4)* und 54 mg [¹⁵N]-*o-Amino-phenol*: 21 mg (59 %) Rohprodukt.

[5a.12a-¹³C₂-7.14-¹⁵N₂]Triphendioxazin (22f) aus 11.8 mg 31 und 21 mg [¹⁵N]-*o-Amino-phenol*: 7.5 mg (55 %) Rohprodukt.

2.5-Bis-[2-hydroxy-anilino]-terephthalsäure-dimethylester (24a): Eine Lösung von 700 mg (6.4 mMol) 12 und 730 mg (3.2 mMol) Succinylobernsteinsäure-dimethylester (26a) in 40 ccm Methanol und 20 ccm Eisessig kochte man 20 Min. unter Stickstoff, verdünnte mit 100 ccm Methanol und leitete durch die siedende Lösung 2 Stdn. einen kräftigen Luftstrom. Man erhielt beim Einengen 865 mg (66 %) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 262–266.5° (Zers.). Zur Analyse wurde 2 mal aus Methanol umkristallisiert und i. Hochvak. bei 215° sublimiert.

C₂₂H₂₀N₂O₆ (408.4) Ber. C 64.70 H 4.94 N 6.86 Gef. C 64.84 H 4.90 N 7.13

IR-Banden in KBr: OH 3427, NH 3331, CH₃ 2956, C=O 1691, 1590, 1518, 1495, 1455, 1439, 1399, 1325, 1281, C—O 1205 breit, 1103, 1031, 967, 891, 803, 790, 748/cm. In 10⁻³ m CCl₄-Lösung: OH frei 3609, OH assoz. 3482 breit, NH 3331/cm breit.

2.5-Bis-[2-hydroxy-anilino]-terephthalsäure-diäthylester (24b): Analog wurden 2.20 g (20 mMol) 12 und 2.56 g (10 mMol) Succinylobernsteinsäure-diäthylester (26b) in 25 ccm Äthanol und 10 ccm Eisessig umgesetzt, die mit 100 ccm Äthanol verdünnte Lösung wurde wie oben oxydiert. Man erhielt beim Einengen 2.92 g (67 %) orangerote Nadeln, die 2 mal aus Äthanol umkristallisiert wurden. Schmp. 222.5–224° (Zers.). Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 200° sublimiert.

C₂₄H₂₄N₂O₆ (436.4) Ber. C 66.04 H 5.54 N 6.42 Gef. C 66.10 H 5.41 N 6.72

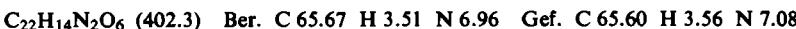
IR-Banden in KBr: OH 3427, NH 3339, 2986, C=O 1677, 1590, 1519, 1495, 1463, 1401, 1368, 1320, 1274, C—O 1205 breit, 1100, 1019, 790, 751/cm. In 10⁻³ m CCl₄-Lösung: OH frei 3680, OH assoz. 3483 breit, NH 3339/cm scharf.

6.13-Bis-methoxycarbonyl-triphendioxazin (27a): 300 mg 24a kochte man mit 1030 mg 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon-(1.4)²⁵⁾ 30 Min. in 70 ccm Xylol. Den Eindampfrück-

²⁴⁾ H. Brockmann und H. Gröne, Chem. Ber. 91, 773 (1958).

²⁵⁾ A. G. Brook, J. chem. Soc. [London] 1952, 5040; A. M. Creighton und L. M. Jackman, J. chem. Soc. [London] 1960, 3138.

stand kochte man bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit Methanol aus und kristallisierte den Rückstand 3 mal aus Pyridin um: 128 mg (42%) rote Nadeln vom Schmp. 288–292° (Zers.), die zur Analyse i. Hochvak. bei 130° getrocknet wurden.



Bei der Chromatographie an saurem Kieselgel mit Essigester wanderte **27a** als eine tiefblaue Zone.

IR-Banden in KBr: 2955, C=O 1737, C=C 1578, C=N 1510, 1461, 1428, 1366, 1331, 1282, 1219, 1202, 1169, 1115, 1059, 998, 906, 792, 766, 738/cm.

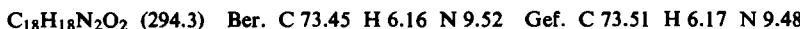
6,13-Bis-äthoxycarbonyl-triphendioxazin (27b): 240 mg (0.56 mMol) **24b** und 760 mg (3.36 mMol) *2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon-(1,4)* kochte man 30 Min. in 50 ccm Xylo. Der Eindampfrückstand wurde wie oben mit Äthanol behandelt und aus Pyridin umkristallisiert: 181 mg (76.5%) orangefarbene Blättchen mit grünem Metallglanz vom Schmp. 306°. Zur Analyse wurde bei 100° i. Hochvak. getrocknet.



Bei der Chromatographie an saurem Kieselgel mit Essigester wurde nur eine blaue Zone beobachtet.

IR-Banden in KBr: 2987, C=O 1734, C=C 1570, C=N 1517, 1461, 1374, 1329, 1281, 1223, 1181, 1148, 1111, 1048, 1023, 1019, 959, 758, 739/cm.

Dispiro[benzoxazolin-2.1'-cyclohexan-4'.2"-benzoxazolin] (32, unmarkiert): Zu einer heißen Lösung von 4.75 g (43.5 mMol) *o-Amino-phenol* in 30 ccm Äthanol und 20 ccm Benzol setzte man auf einmal 2.38 g (21.2 mMol) *Cyclohexandion-(1,4)* (**28**, unmarkiert) und destillierte aus der siedenden Mischung so lange Lösungsmittel ab, bis die Kristallisation einsetzte. Man erhielt 5.20 g (83%) farblose Blättchen, die nach 2maligem Umkristallisieren aus Essigester bei 188–191° unter Zers. und Braunfärbung schmolzen. Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 180° sublimiert.



IR-Banden in KBr: NH 3343, aromat. C=C 1594, CH₂ 1489, Ph—N 1392, 1250, 1190, C—O 1145 sowie 1121 und 1029, 1009, 969, C—C 963, 909, 888, 818, 806, 756, 748, 736/cm.

Bei der Hydrolyse in methanol.-währ. 1 n HCl erhielt man 81% Cyclohexandion-(1,4) und 87% *o*-Amino-phenol im Molverhältnis 1:2.1 zurück.

Triphendioxazin (22) aus unmarkiertem 32: 100 mg **32** (unmarkiert) und 335 mg *Chloranil* löste man getrennt in je 5 ccm heißem Nitrobenzol und erhitzte die vereinigten Lösungen kurz zum Sieden. Die abgekühlte Mischung versetzte man mit 10 ccm Äthanol und isolierte nach 20 Stdn. die ausgeschiedenen Kristalle. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Nitrobenzol erhielt man 40.2 mg (41%) rot-violette glänzende Kristalle, die bis 360° nicht schmolzen und sich nur geringfügig zersetzen. Das Produkt ist im chromatographischen Verhalten und im IR-Spektrum mit dem nach *Kehrmann*¹¹⁾ dargestellten Triphendioxazin identisch.

Ebenso wurden dargestellt:

[6a.13a-¹³C₂] *Triphendioxazin (22b):* 40 mg *o*-Amino-phenol und 20 mg **28** gaben beim Kochen in 1 ccm Äthanol und 0.3 ccm Benzol 32 mg (61%) rohes **32**; 26 mg davon gaben mit 70 mg *Chloranil* in Nitrobenzol 10.9 mg (44%) **22b**, die i. Hochvak. bei 200° sublimiert wurden.

[6a.13a-¹³C₂-7.14-¹⁵N₂] *Triphendioxazin (22e):* 40 mg [¹⁵N]-*o*-Amino-phenol und 20 mg **28** gaben 25.2 mg (48%) Rohprodukt; davon wurden 19.4 mg mit 50 mg *Chloranil* zu 7.5 mg (40%) **22e** umgesetzt und i. Hochvak. bei 200° sublimiert.

²⁶⁾ Bezeichnung in Analogie zu *A. M. Patterson, L. T. Capell und D. F. Walker, The Ring Index, S. 767 (Nr. 5542), 2nd Edition, American Chemical Society, 1959.*

Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ ($\pm 1/\text{cm}$) und Zuordnung der IR-Banden des Triphendioxazins (22) und der isotopen Tripfindioxazine (22b–f) zwischen 1700 und 570/cm. Es bedeuten I die geschätzte Bandenintensität in Zehntel der Intensität der stärksten Bande und $\Delta\tilde{\nu}$ ($\pm 1/\text{cm}$) die durch Isotopensubstitution hervorgerufene Bandenverschiebung. sh = Schulter

$\tilde{\nu}$	I	Zuordnung	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$				
1604	—		1603	2	(-1)			1604	—	—			1602	1	-2			
1579	8	aromat. C=C	1578	8	(-1)	1578	8	(-1)	1578	8	(-1)	1578	7	(-1)	1577	8	-2	
1573	10	,,NC=C“	{ 1571 6 -2 1549 7 -22	1572	10	(-1)	1572	10	(-1)	1572	10	(-1)	1570	7	-3			
1527	4	,,NC=N“		1527	sh	—	1512	2	-15	{ 1528 1 (+1) 1513 1 -15	1503	1	-24	1537	6	?		
1468	2					1495	1	?	1497	1	?	1488	1	?	1492	2	?	
1461	5	aromat. C=C	1468	2	—	1466	2	-2	1467	1	(-1)				1465	sh	-3	
1378	4	,,NC-C“	{ 1378 1 - 1369 2 -9	1461	5	—	1380	?	?	1379	1	(+1)	1378	1	—	1460	6	(-1)
1317	5			1315	4	-2	1323	5	+6	1317	4	—	1322	5	+5	1321	6	+4
1271	4	Ph-O?	1270	4	(-1)	1270	3	(-1)	1271	3	—	1270	3	(-1)	1268	4	-3	

1246	2	Ph-N	1245	1 (-1)	1240	1 -6	1245	1 (-1)	1239	1 -7	1239	1 -7
1228	-		1227	- (-1)	1227	1 (-1)	1227	- (-1)	1228	-	1224	1 -4
1202	2	δ_{C-H}	1201	1 (-1)	1201	2 (-1)	1201	1 (-1)	1202	1 -	1199	2 -3
1178	6	,, $\nu_{C-O''}$	{ 1168 1158 } 7 -10?	1178 1170 } 6 -13?	1171 1170 } 7 (-1)	1171	7 -	1179	6 (+1)	1167 1157 } 7 -11?	1167 1157 } 6 -14?	
1171	8											
1110	4	δ_{C-H}	1111	4 (+1)	1111	3 (+1)	1110	4 -	1109	3 (-1)	1110	4 -
1028	sh		1025	1 -	1025	1 -	1025	-	1025	-	1026	-
1025	1		978	-	978	-	978	-	978	-	979	-
937	3		937	3 -	937	3 -	937	3 -	937	2 -	937	3 -
905	2		900	2 -5	903	1 -2	902	1 -3	900	1 -5	900	2 -5
890	4		890	4 -	886	4 -4	889	4 (-1)	881	3 -9	885	5 -5
882	3		882	2	886	-	880	2 -2	880	-	885	-
865	8		865	8 -	865	7 -	864	8 (-1)	864	7 (-1)	865	8 -
854	4		853	4 (-1)	854	4 -	856	4 (+2)	856	3 +2	853	5 (-1)
821	6	Ph-N	819	5 (-2)	814	4 -7	820	5 (-1)	813	3 -8	813	5 -8
761	9	γ_{C-H}	761	10 -	761	9 -	760	9 (-1)	761	8 -	759	10 -2
743	4		742	4 (-1)	742	3 (-1)	742	4 (-1)	739	2 -4	740	4 -3
737	6		736	6 (-1)	737	6 -	736	5 (-1)	735	4 -2	735	6 -2
591	2		591	2 -	589	1 -2	591	2 -	588	1 -3	589	1 -2
580	7	Ph-N Def.?	580	7 -	575	7 -5	580	7 -	574	7 -6	574	7 -6