

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Eduard Ružička; Milan Martinek; Lubomír Čáp; Vojtěch Bekárek
Reaktionen der Nitrosophenole VII* Über die Kondensationsprodukte des
5-Nitroso-6-hydroxychinolins mit Recorcin und Orcin und über die Darstellung der
Anisidinderivate dieser Verbindungen

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
12 (1972), No. 1, 393--399

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/120000>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1972

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to
digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain
these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped
with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics
Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra analytické chemie přírodovědecké fakulty University Palackého v Olomouci
Vedoucí katedry: prof. RNDr. Eduard Ružička, C.Sc.*

REAKTIONEN DER NITROSOPHENOLE VII* ÜBER DIE KONDENSATIONSPRODUKTE DES 5-NITROSO- -6-HYDROCHINOLINS MIT RECERCIN UND ORCIN UND ÜBER DIE DARSTELLUNG DER ANISIDINDERIVATE DIESER VERBINDUNGEN

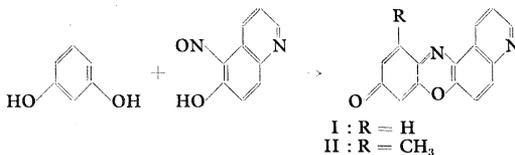
EDUARD RUŽIČKA, MILAN MARTINEK, LUBOMÍR ČÁP, VOJTĚCH BEKÁREK
(Eingelangt am 31. Mai 1971)

Wie bekannt, ist das 5-Nitroso-6-hydroxychinolin durch einfache Nitrosierung von 6-Hydroxychinolin leicht zugänglich. Diese Verbindung, wenn auch schon lange bekannt^{1,2} ist bis jetzt wenig erforscht, besonders im Hinblick auf die Darstellung verschiedener Phenoxazonderivate. Die Erforschung dieser Stoffklasse ist für uns aus mehreren Gründen von grossem Interesse geworden.

Mit der Synthese von 6-Hydroxychinolin, dem Ausgangsstoff unserer Untersuchungen, haben sich mehrere Autoren befasst³⁻⁶. Die dabei erzielten Ausbeuten variieren in weiten Grenzen. Durch geeignete Modifikationen der ursprünglichen, wenig ergiebigen Skraupschen Synthese³, konnten Courton und Hartman⁷ die Ausbeuten auf 26 % und Travagli⁸ sogar bis auf 66 % d. Th. steigern. Beim Nacharbeiten konnten wir die Resultate der Autoren im wesentlichen bestätigen.

Wir haben weiter versucht, das 5-Nitroso-6-hydroxychinolin mit verschiedenen einfachen Phenolen zu kondensieren um so zu neuen, einen weiteren Heterostickstoff enthaltenden Phenoxazonderivaten, den 4-Aza-benzo(a) phenoxazonen zu gelangen.

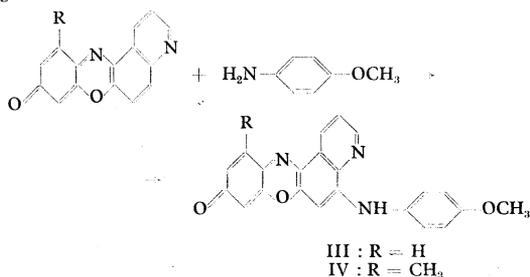
Die Kondensation von 5-Nitroso-6-hydroxychinolin mit Resorcin und Orcin verlief ohne Schwierigkeiten und führte zu dem erwarteten 4-Aza-benzo(a) phenoxazon-(9)(I), bzw. zu seinem 11-Methylderivat (II).



*) Teil VI: Col. Czechoslov. Chem. Commun. **37**, 1905 (1972).

Im Gegensatz dazu nahmen die Reaktionen mit α - und β -Naphthol, mit Phloroglucin sowie mit Gallussäure andere als die gewünschten Wege vor sich.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die Reaktivität der Position 5 des 4-Aza-benzo(a)phenoxazon - (9) - systems konnten wir die Kondensation von I und II mit p-Anisidin erfolgreich durchführen und so zu den 5-(p-Methoxyphenyl)-amino-derivaten (5-Anisidino-derivaten) III und IV zu gelangen.



Die Versuche um die Darstellung des 5-Hydroxy-bzw. des 5-Amino-derivates sind gescheitert. Die gewonnenen Substanzen zeigten zu niedrige Verbrennungswerte und waren also mit den erwarteten Verbindungen nicht identisch. Die Bemühungen, ihre Struktur aufzuklären, sind im Gange.

Experimenteller Teil

6-Hydroxychinolin: In einem 1 lt Kolben wird in 150 g Glycerol ein Gemisch von 25 g Borsäure, 14 g feingepulvertem Ferrisulphat (7 H₂O), 44,5 g p-Aminophenol und 33 g p-Nitrophenol aufgelöst. In die Lösung werden 70 ccm konz. Schwefelsäure portionsweise eingetragen, wobei man achtet, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht 50°C übersteigt. Nachdem wird rasch zum Sieden erhitzt und 15 Stunden unter mässigen Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen wird die Lösung mit 30 %tiger Natronlauge (350 ccm) auf pH 4,5–5 aufgestellt. Man lässt über Nacht stehen, trennt die teerige Masse ab und setzt weitere Natronlauge hinzu bis sich der grösste Teil von 6-Hydroxychinolin abgeschieden hatte (pH 6,5–7). Ausb. 23–34 g. Durch Einengen der Mutterlaugen wurden weitere 6–8 g des Produktes gewonnen. Das rohe 6-Hydroxychinolin wird zweckmässig über das Hydrochlorid durch dessen Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

5-Nitroso-6-hydroxychinolin: Zu der auf 0–5 °C abgekühlten Lösung von 36,3 g 6-Hydroxychinolin-hydrochlorid in 500 ccm Wasser und 4 ccm konz. Salzsäure werden 13,9 g Natriumnitrit, gelöst in 30 ccm Wasser, binnen 45 Min. zugetropt. Nach einstdg. Stehen bei Zimmertemperatur wird mit Natriumhydroxyd neutralisiert (pH 7), die Substanz wird abgesaugt und nacheinander mit Wasser und verdünntem Äthanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 33 g des Natriumderivates in praktisch reinem Zustand, in dem es für weitere Zwecke benutzt werden kann.

4-Aza-benzo(a)phenoxazon-(9)(I): Das auf übliche Weise aus 25 g Mennig durch dessen Eintragen in siedenden Eisessig dargestellte Plumbumtetraacetat wird auf 50 °C abgekühlt und langsam, unter Rühren zu einer ebenfalls auf 50 °C erhitzten Lösung von 1,1 g Resorcin und 2,5 g 5-Nitroso-6-hydroxychinolin in Eisessig hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird unter stetem Umrühren noch eine weitere Stunde auf 50 °C gehalten, dann allmählich abgekühlt, mit 3-4 facher Menge Wasser verdünnt und mit kleineren Benzolportionen mehrmals ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge werden gründlich mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Nach zweimaligem Umlösen aus Benzol werden 1,6 g von I, in Form von grauroten Kristallen, gewonnen (52% d. Th.) Schmp. 178 – 180 °C.

$C_{15}H_8N_2O_2$ (248,24)

Ber. C 72,57 %; H 3,25 %; N 11,28 %;

Gef. C 71,87 %; H 3,57 %; N 11,34 %.

Maximen: 260(18000), 268(17000), 357(6400), 464(7500)

11-Methyl-4-aza-benzo(a)phenoxazon-(9)(II): Diese Substanz wurde analog dem Phenoxazon I aus 1,7 g Orcin und 2,5 g 5-Nitroso-6-hydroxychinolin dargestellt. Ausb. 700 mg (21 % d. Th.).

Der Schmelzpunkt ist nicht scharf genug. Bei der Temperatur von 150 °C beginnt die Substanz zu schmelzen und ihre kristalline Struktur ändern. Durch weiteren Temperaturanstieg kommt es in der Nähe von 227 °C zu schrittweiser Zersetzung.

$C_{16}H_{10}N_2O_2$ (262,27)

Ber. C 73,27 %; H 3,84 %; N 10,68 %.

Gef. C 72,62 %; H 3,91 %; N 10,40 %.

Maximen: 260(20500), 268(18 500), 364 (7800), 469(7600),

5-(p-Methoxyphenylamino)-4-aza-benzo(a)phenoxazon-(9) (III); 0,5 g von 4-Aza-benzo(a)phenoxazon-(9) werden gemeinsam mit 0,25 g p-Anisidin in Äthanol 8 Stdn. lang gekocht. Das Lösungsmittel wird dann abgejagt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und die Lösung am Silikagel chromatographiert. Mit Benzol wird zunächst das unumgesetzte Anisidin ausgespült, mit Benzol-Aceton-Gemisch (6 : 1) eine Substanz von unbekannter Struktur und zuletzt mit Benzol-Aceton-Gemisch (3 : 1) das Phenoxazon III gewonnen. Ausb. 12 % d. Th.

Der Schmelzpunkt ist nicht scharf genug. Bei Temperatur 130 °C beginnt die Substanz zu schmelzen. Durch Temperaturanstieg kommt es in der Nähe von 239 °C zu schrittweiser Zersetzung.

$C_{22}H_{15}N_3O_3$ (369,38)

Ber. C 71,53 %; H 4,09 %; N 11,38 %.

Gef. C 70,87 %; H 4,42 %; N 11,46 %;

Maximen: 282 (3200); 338 (13 300) s = 384 (5400); s = 504 (7900); s = 570 (5100); 519 (8600)

11-Methyl-5-(p-methoxyphenylamino)-4-aza-benzo(a)phenoxazon-(9) (IV):

Diese Substanz wird ähnlich dem III aus 11-Methyl-4-aza benzo(a)-phenoxazon-(9) und p-Anisidin dargestellt. Ausb. 8 % d. Th.

Der Schmelzpunkt ist nicht scharf genug. Bei Temperatur 135° beginnt die Substanz zu schmelzen. Bei höherer Temperatur kommt es zur schrittweisen Zersetzung.

$C_{23}H_{17}N_3O_3$ (383,38)

Ber. C 72,05 %; H 4,47 %; N 10,96 %.

Gef. C 71,15 %; H 4,79 %; N 11,04 %.

Maximen: 284 (2900); 338 (14 600); $s = 384$ (5200); $s = 505$ (6900); 520 (7800); $s = 571$ (5300);

Infrarote Spektren von 4-Aza-benzo(a)phenoxazonen-(9)

Die infraroten Spektren wurden im Spektralbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} im Nujol am Spektrometer UR 20 Zeiss Jena aufgenommen. Ihre Kalibration wurde an Hand der infraroten Spektren einer Polystyrenfolie durchgeführt. Die Resultate der Messungen sind in der Tabelle angegeben. In dieser Tabelle sind blos Frequenzen von denjenigen Absorptionsbanden angeführt, die sämtlichen, im Spektralbereich von 600—1700 cm^{-1} gemessenen Substanzen gemeinsam sind. Ausser diesem Bereich war es unmöglich Identifikation irgendwelcher Absorptionsbanden vorzunehmen. N-H Valenzvibrationen geben in dem Spektrum offensichtlich einen breiten Absorptionsband und die Absorptionsbanden der Valenzvibrationen von CH_3 , OCH_3 sowie CH-Gruppen sind durch Nujolabsorption überdeckt, gleichwie es im Bereich von 400—550 cm^{-1} der Fall ist.

In Übereinstimmung mit den schon früher in der Literatur angeführten IR Studien der Phenoxazone⁹⁻¹³ kommen auch in den, bei 4-Aza-benzo(a)phenoxazonen aufgenommenen Spektren, die für Benzo(a)phenoxazone charakteristischen Absorptionsbanden zum Erscheinen.

Es handelt sich namentlich um den Bereich 1650—1450 cm^{-1} , das für Valenzvibrationen der chinoiden C=O und C=C Gruppen, der C=N und der aromatischen C=C Gruppen charakteristisch ist. Weiter handelt es sich um Absorption bei 1322—1298 cm^{-1} , die einer Valenzvibration der N-Phenyl-Bildung zugeordnet werden kann und um eine bei 1203—1170 cm^{-1} , die einer asymmetrischen Valenzvibration der ätherischen C—O—C Gruppierung entspricht. Die Absorptionen unterhalb 1000 cm^{-1} entstammen den ebenen Deformationsvibrationen der Bindungen einzelner C—H Gruppen. Die Zuordnung einzelner Banden im Absorptionsbereich von 1650—1450 cm^{-1} ist äusserst schwierig. Von entscheidender Bedeutung scheint hier die Arbeit von Musso¹⁴ zu sein, der die Absorptionsspektren dieses Bereichs bei Phenoxazon-3 und bei Triphenioxazin mit Hilfe der durch die Isotopen¹⁸O und ¹⁵N markierten Verbindungen studierte. Die Anwendung der genannten Isotopen ermöglichte die richtige Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden. In Anlehnung an diese Arbeit haben wir die Zuordnung der Absorptionsbanden folgendermassen durchgeführt:

1638—1624	C=C
1610—1615	C=O
1600—1570	C=C
1525—1508	C=C
1492—1510	C=N

Frequenz der Absorptionsbände der im Bereich von 600 – 1800 cm^{-1} substituierten 4-aza-berzo- α -phenoxazonen(9)

I	1638	1610	1600	1570	1520	1498	1380	1322	1203	1145	1107	1000	970	915	838	775	650
II	1645	1615	1610	1580	1525	1492	1376	1308	1190	1135	1085	1010	985	922	836	770	660
				1570													
III	1650	1622	1610	1590	1508	1500	1410	1298	1170	1140	1110	1015	975	930	830	780	640
				1570								1000					
IV	1624	1612		1580	1520	1504	1412	1300	1171	1140	1110	1000	945	915	835	780	645

LITERATUR

- [1] *Mathiüs E.*: Ber. 21 (1888), 1886.
- [2] *Kostanecki Z.*: Ber. 24 (1891), 150.
- [3] *Škraup Z. H.*: Monatsch. 3 (1882), 351.
- [4] *Hargreaves, G. W.*: Chem. Zbl. 1937, I, 1942.
- [5] *Cavallito C. J., Havkell T. H.*: J. Am. Chem. Soc. 66 (1944), 1166.
- [6] *Kaslov C. E., Rajmond S.*: Chem. Id. 68 (1946), 1102.
- [7] *Cowton W., Hartmann C.*: Bul. Soc. Chim. 51 (1932), 1179.
- [8] *Travagli G.*: Annali di chimica 58 (1968), 625.
- [9] *Musso H., Mathies H.*: Chem. Ber. 90 (1957), 1814
94 (1961), 585
98 (1965), 3937
- [10] *Corbert J. F.*: Spectr. chim. Acta, 21 (1965), 1081, 1411.
- [11] *Butenandt A., Keck J., Neubert G., Bickert E., Schäfer W.*: Liebigs Ann. 602 (1957), 72.
632 (1960), 134
- [12] *Stužka V., Šimánek V., Stránský Z.*: Spectrochim. Acta 23 (1967), 2175.
- [13] *Šimánek V.*: Dissertationsarbeit, PU 1968.
- [14] *Musso H., Spanke K., Walter K. R.*: Chem. Ber. 100 (1967), 1436.

SHRNUTÍ

KONDENSACE 5-NITROSO-6-HYDROXYCHINOLINU S RESORCINEM A ORCINEM A PŘÍPRAVA ANISIDINODE- RIVÁTŮ TĚCHTO LÁTEK

EDUARD RUŽIČKA, MILAN MARTINEK, LUBOMÍR ČÁP, VOJTĚCH BEKÁREK

Kondensací 5-nitroso-6-hydroxychinolinu s resorcinem a orcinem byly připraveny 4-aza-benzo(a)fenoxazon-(9) (I) a 11-methyl-4-aza-benzo(a)fenoxazon-(9) (II).

Od těchto látek byly připraveny deriváty 5-anisidino-4-aza-benzo(a)fenoxazon-(9) (III) a 11-methyl-5-anisidino-4-aza-benzo(a)fenoxazon-(9) (IV).

Sloučeniny byly charakterizovány UV a IR spektry.

ZUSAMMENFASSUNG

**REAKTIONEN DER NITROSOPHENOLE VII. ÜBER DIE
KONDENSATIONSPRODUKTE DES 5-NITROSO-6-HYDRO-
CHINOLINS MIT RESORCIN UND ORCIN UND ÜBER DIE
DARSTELLUNG DER ANISIDINDERIVATE DIESER
VERBINDUNGEN**

EDUARD RUŽIČKA, MILAN MARTINEK, LUBOMÍR ČÁP, VOJTĚCH BEKÁREK

Im Wege der Kondensation von 5-Nitroso-6-hydroxychinolin mit Resorcin und Orcin wurden 4-Aza-benzo(a)phenoxazon-(9) (I) sowie 11-Methyl-4-aza-benzo(a)phenoxazon-(9) (II) zubereitet. Von diesen Substanzen wurden 5-Anisidino-4-aza-benzo(a)-phenoxazon-(9) (III) und 11-Methyl-5-anisidino-4-aza-benzo-(a)-phenoxazon-(9) (IV) hergestellt.

Die Verbindungen wurden an Hand der UV und IR Spektren charakterisiert.

SUMMARY

THE REACTIONS OF NITROSOPHENOLES VII. CONDENSATION-PRODUCTS OF 5-NITROSO-6-HYDROCHINOLINE WITH RESORCINOL AND ORCINOL AND PREPARATION OF ANISIDINE DERIVATIVES OF THESE COMPOUNDS

EDUARD RUŽIČKA, MILAN MARTINEK, LUBOMÍR ČÁP, VOJTĚCH BEKÁREK

Under condensation of 5-nitroso-6-hydroxychinoline with resorcinol and orcinol 4-aza-benzo(a)phenoxazone-9(I) and 11-methyl-4-aza-benzo(a)phenoxazone-(9) (II) were prepared. From these substances were produced 5-anisidino-4-aza-benzo(a)phenoxazone-(9) (III) and 11-methyl-5-anisidino-4-aza-benzo(a)phenoxazone-(9) (IV).

The compounds were characterized by means of their UV and IR-spectra.