

Josef Brandt\*, Günter Fauth\*\*, Walter H. Franke\*\*\* und Maximilian Zander\*\*\*

## ESR-Spektroskopische Untersuchung des Dinaphtho[2.3-*c*:2'.3'-*h*]phenothiazinyl-Radikals

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr\*, der Bergbau-Forschung GmbH, Essen-Kray\*\*, und dem Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel\*\*\*

(Eingegangen am 22. Oktober 1970)

Das aus 2,2'-Dianthrylamin durch Umsetzung mit Schwefel zugängliche 8*H*-Dinaphtho[2.3-*c*:2'.3'-*h*]phenothiazin (**1**) liefert bei der Dehydrierung das stabile freie Radikal **4**. Der Radikalgehalt beträgt im Kristall nach ESR-Messungen 85%. Lösungen von **4** liefern ein linienreiches ESR-Spektrum, das im Zusammenhang mit Hückel-Rechnungen diskutiert wird.

### E.S.R. Investigation of the Dinaphtho[2.3-*c*:2'.3'-*h*]phenothiazinyl Radical

8*H*-Dinaphtho[2.3-*c*:2'.3'-*h*]phenothiazine (**1**), obtained by reaction of di-2-anthrylamine with sulfur, yields the stable free radical **4** by dehydrogenation. For the solid state a free radical content of 85% has been determined by e. s. r. Solutions of **4** gave a complex e. s. r. spectrum which is discussed in connection with Hückel calculations.

Über neutrale stabile freie Radikale, die sich von Phenothiazinen ableiten, ist bisher wenig bekannt<sup>1)</sup>. — Das sich vom 3,7-Bis-dimethylamino-phenothiazin („Methylenblau“) ableitende neutrale freie Radikal wurde von Heineken et al.<sup>2)</sup> in Substanz erhalten und als Standard für ESR-Messungen — analog Diphenylpikrylhydrazyl (DPPH) — vorgeschlagen. Jedoch steht die nähere Charakterisierung der Substanz durch Schmp., Elementaranalyse, Molekulargewicht usw. noch aus. — Das von Bodea und Silberg<sup>3)</sup> beschriebene Octachlorphenothiazinyl-Radikal weist eine bemerkenswert große thermische Stabilität auf. Der Radikalgehalt im Kristall beträgt — unabhängig von den Herstellungsbedingungen — ca. 30%.

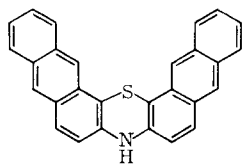
Vor einiger Zeit berichteten wir in einer Kurzmitteilung<sup>4)</sup> über das sehr stabile Dinaphtho[2.3-*c*:2'.3'-*h*]phenothiazinyl-Radikal (**4**). In der vorliegenden Arbeit werden neben Details der Darstellung und der chemischen Eigenschaften vor allem die Ergebnisse der ESR-spektroskopischen Untersuchung des neuen Radikals mitgeteilt.

<sup>1)</sup> Zusammenfassungen über freie Radikale in der Phenothiazinreihe: C. Bodea und I. Silberg in *Advances heterocyclic Chem.* **1968**, S. 341 ff.; A. R. Forrester, J. M. Hay und R. H. Thomson, „Organic Chemistry of stable free Radicals“, Academic Press, New York-London 1968.

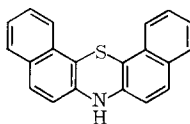
<sup>2)</sup> F. W. Heineken, M. Bruin und F. Bruin, *J. chem. Physics* **37**, 1479 (1962).

<sup>3)</sup> C. Bodea und I. Silberg, *Nature [London]* **198**, 883 (1963); *Rev. Roumaine Chim.* **9**, 505 (1964).

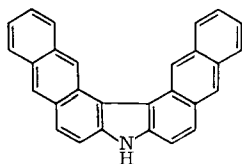
<sup>4)</sup> M. Zander und W. H. Franke, *Tetrahedron Letters [London]* **1969**, No. 58, 5107.



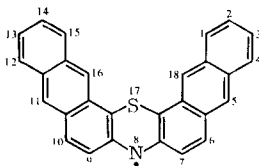
1



2



3



4

Die Darstellung des Dinaphtho-phenothiazinyl-Radikals **4** geht vom 2.2'-Dianthrylamin<sup>5)</sup> aus, das mit Schwefel in siedendem Trichlorbenzol zum 8*H*-Dinaphtho[2.3-*c*:2'.3'-*h*]phenothiazin (**1**) umgesetzt wird. Die Bildung von **1** aus 2.2'-Dianthrylamin entspricht der des analogen Dibenzophenothiazins<sup>6)</sup> **2** aus 2.2'-Dinaphthylamin. Die Konstitution **1** steht ferner in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Entschwefelung (Kupfer, 320°), die zu dem auf anderem Wege schon früher dargestellten 8*H*-Dinaphtho[2.3-*c*:2'.3'-*g*]carbazol (**3**)<sup>7)</sup> führt, mit dem IR-Spektrum (siehe Versuchsteil), das die für die angulare Anellierung charakteristische  $\gamma$ -CH-Absorption aufweist, sowie mit dem relativ niedrigen Schmp. und der relativ großen Löslichkeit der Verbindung, die nur mit der di-angularen Struktur **1** vereinbar sind.

Die Dehydrierung von **1** zum freien Radikal **4** wird zweckmäßig mit Blei(IV)-oxid in siedendem Xylol durchgeführt. Man beobachtet augenblicklich einen charakteristischen Farbumschlag der schwach gefärbten **1**-Lösung nach tief grün, und nach kurzem Kochen scheiden sich noch in der Hitze grün-schwarze Nadeln in einer Ausbeute von 30% ab. Elementaranalyse und Molekulargewicht (osmometrisch in DMF bei 90°) der Kristalle stehen in Übereinstimmung mit der Formel **4**. Im Gegensatz zu **1** weist **4** im IR-Spektrum keine NH-Absorption auf. — Lösungen von **4** zeigen typische Radikalreaktionen: die tief gefärbten Lösungen werden von Triphenylmethyl bzw. NO rasch entfärbt (Abfangreaktion bzw. Bildung des Nitrosamins). Die Hydrierung von **4** mit Zink und Essigsäure in Pyridin führt wieder zum Phenothiazin **1**. Wie DPPH<sup>8)</sup> ist **4** ein Dehydrierungsmittel und dehydriert z. B. 9.10-Dihydro-anthracen in kurzer Zeit zum Anthracen, wobei es in das Phenothiazin **1** übergeht.

Eindeutig ergibt sich der Radikalcharakter von **4** durch die ESR-spektroskopische Untersuchung. — In kristalliner Form zeigt **4** eine einzige, sehr intensive ESR-Linie bei  $g = 2.00523 \pm 0.00002$  mit einem Abstand der Extremwerte bei der differenzier-

<sup>5)</sup> A. Bollert, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 1635 (1883).

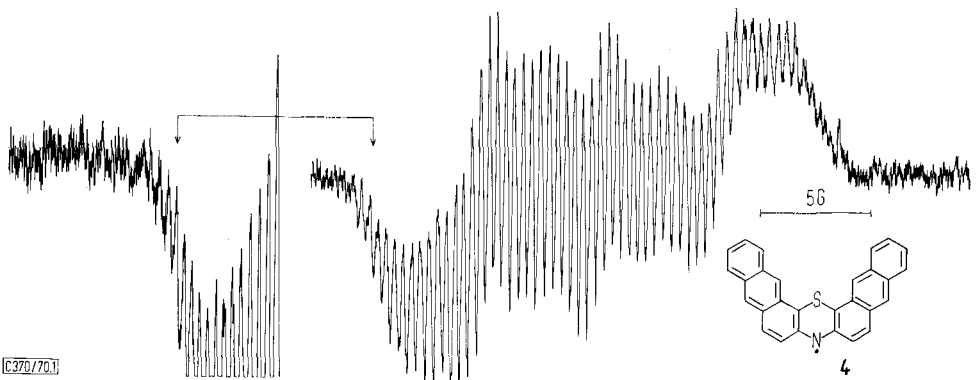
<sup>6)</sup> Ch. Ris, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 2242 (1886).

<sup>7)</sup> M. Zander und W. H. Franke, Chem. Ber. **99**, 2449 (1966).

<sup>8)</sup> E. A. Braude, A. G. Brook und R. P. Linstead, J. chem. Soc. [London] **1954**, 3574.

ten Absorptionskurve von  $3.9 \pm 0.1$  G. Der gegenüber dem freien Elektron relativ hohe  $g$ -Faktor deutet auf hohe Spin-Bahn-Kopplungskonstanten hin, läßt jedoch keine weiteren Schlüsse über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am Stickstoff bzw. Schwefel zu. Die Bestimmung der Spinkonzentration ergab  $(1.3 \pm 0.4) \cdot 10^{21}$  Spins/g, was einem Radikalgehalt von etwa 85% entspricht. Im Kristall liegt **4** somit schon zum größten Teil als Radikal vor. Es sei erwähnt, daß eine ca. 6 Monate an der Luft gelagerte Probe praktisch die gleiche Spinkonzentration wie ein frisch hergestelltes Präparat aufwies.

Konzentrierte Lösungen von **4** ergeben ebenfalls ein breites ESR-Signal. Es zeigt eine für das Triplett 1:1:1 des Stickstoffs bei großer Linienbreite charakteristische Struktur, aus der sich die Kopplungskonstante des Stickstoffs zu etwa 5 G ergibt. Bei hoher Verdünnung werden weitere Hyperfeinstrukturkomponenten sichtbar (Abbild.). Die Protonen sollten einen Satz von 16 je paarweise gleichen Kopplungskonstanten ergeben. Von den daraus zu erwartenden  $3 \cdot 3^8 = 19683$  Linien sind nur etwa 60 erkennbar. Vermutlich sind einige Kopplungskonstanten sehr klein und tragen lediglich zur Linienbreite (ca. 0.2 G) bei, weiterhin dürfte eine Reihe von zufälligen



ESR-Spektrum von Dinaphtho[2.3-c : 2'.3'-h]phenothiazinyl (**4**) in verd. Lösung (Chlorbenzol) bei Raumtemperatur. (Der Spektrenanfang wurde bei erhöhter Empfindlichkeit gemessen)

Entartungen vorliegen. In der Tat ergibt eine Hückel-Rechnung mit der von *Longuet-Higgins*<sup>9)</sup> angegebenen Näherung für den Schwefel (die d-Orbitale werden als Paar von Atomen, d. h.  $\nearrow S \cong \nearrow p - q \searrow$ , eingeführt) sowie mit den von *Sutcliffe et al.*<sup>10)</sup> für das photochemisch erzeugte Phenothiazinyl-Radikal gefundenen Parametern sehr kleine — und überdies gleiche — Spindichten an den Zentren 2 und 4 sowie fast gleiche Spindichten an den Zentren 1, 3, 5 und 7. Die in dieser Rechnung für den Stickstoff gefundene Spindichte stimmt recht gut mit der gemessenen Kopplungskonstanten überein (Tab.). Für eine vollständige Simulation des Spektrums reicht die Genauigkeit der Hückel-Rechnung naturgemäß noch nicht aus.

<sup>9)</sup> H. C. Longuet-Higgins, Trans. Faraday Soc. **45**, 173 (1949).

<sup>10)</sup> B. C. Gilbert, P. Hanson, R. O. C. Norman und B. T. Sutcliffe, Chem. Commun. **1966**, 161.

Mit zunehmendem Magnetfeld nimmt die Linienbreite der Hyperfeinstrukturkomponenten deutlich zu. Dieser Effekt ist bei manchen Stickstoff-Radikalen zu beobachten<sup>11)</sup> und beruht nach *McConnell*<sup>12)</sup> auf einer Verkürzung der Relaxationszeiten der Zustände mit höherem Kernspin, die sich auf die nicht mehr zu vernachlässigende Anisotropie der Hyperfeinstrukturwechselwirkungen zurückführen läßt.

Hückel-Rechnung für Dinaphtho[2,3-c : 2',3'-h]phenothiazinyl (4)

Zentrum <i>i</i>	Hückel- Koeffizient $C_{16,i}$	Kopplungs- konstante *) <i>a</i> (G)
C-16,18	-0.230	1.19
C-1,15	0.115	0.29
C-2,14	0.056	0.07
C-3,13	-0.115	0.29
C-4,12	-0.057	0.07
C-5,11	0.114	0.29
C-6,10	-0.169	0.64
C-7,9	0.113	0.28
N-8	-0.456	5.50

\*) Abgeschätzt nach  $a_i = C_{16,i} \cdot Q$ , mit  $Q = 22.5$  G für H-C und  $Q = 26.6$  G für N.

G. F. dankt Fräulein *U. Müller* für ihre Mitarbeit bei den ESR-Messungen, M. Z. Herrn *D. Kampf* für seine Hilfe bei den präparativen Arbeiten.

### Beschreibung der Versuche<sup>13)</sup>

Die Messung der *Spinkonzentration* erfolgte in dem Doppelresonator eines X-Band-Spektrometers (Bruker B-ER 402) durch Vergleich mit Anthrazit/KCl-Standards, die gegen DPPH-Lösungen optisch geeicht waren<sup>14)</sup>. Zur Bestimmung der Spinkonzentration wurden die ESR-Spektren mit einem Kurvenauswerter (Varian-MAT) auf Lochstreifen übertragen und die zugehörigen 1. Momente auf einer elektronischen Rechenanlage berechnet. Für die *g*-Faktor-Bestimmungen standen ein AEG-Kernresonanz-Magnetfeldmesser und ein elektronischer Frequenzzähler (Hewlett-Packard 5245 L mit 2590 A) zur Verfügung.

Die *ESR-Spektren von Lösungen* wurden an einem X-Band-Spektrometer (Varian V 4502) mit 12''-Magnet bei 100 kHz Feldmodulation (24 mG) ausgeführt. Das Lösungsmittel (Chlorbenzol) und sämtliche Lösungen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff mit Argon als Schutzgas verarbeitet.

Für die *Hückel-Rechnung* wurden folgende Parameter eingesetzt<sup>9,10)</sup>:

$$\begin{aligned} \alpha(\text{N}) &= \alpha(\text{C}) + 0.75 \cdot \beta(\text{C}) \\ \alpha(\text{S}_p) &= \alpha(\text{S}_q) = 1.0 \cdot \alpha(\text{C}) \\ \beta(\text{C}-\text{N}) &= \beta(\text{C}-\text{C}) \\ \beta(\text{S}_p-\text{C}) &= \beta(\text{S}_q-\text{C}) = 0.8 \cdot \beta(\text{C}-\text{C}) \end{aligned}$$

<sup>11)</sup> *Y. Deguchi*, Bull. chem. Soc. Japan **35**, 260 (1962).

<sup>12)</sup> *H. M. McConnell*, J. chem. Physics **25**, 709 (1956).

<sup>13)</sup> Die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen wurden von *A. Bernhardt*, Mikroanalytisches Laboratorium, 5251 Elbach, ausgeführt. Alle Schmp. wurden in evakuierten Kapillaren genommen und nicht korrigiert.

<sup>14)</sup> *W. Köhnlein*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1962.

8 *H*-Dinaphtho[2.3-c:2'.3'-h]phenothiazin (**1**): 2.00 g 2.2'-Dianthrylamin<sup>5)</sup> und 0.40 g Schwefel werden in 20 ccm Trichlorbenzol 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (CO<sub>2</sub>). Das nach dem Abkühlenlassen auskristallisierte **1** wird abgesaugt und mit Trichlorbenzol und Benzol gewaschen (1.50 g = 70%). **1** bildet rote Prismen (aus Benzol) vom Schmp. 291°. — Die für die anguläre Anellierung charakteristische IR-Bande (γ-CH) liegt bei 801/cm, zum Vergleich im Benzo[c]phenothiazin bei 807/cm (Spektren in KBr).

C<sub>28</sub>H<sub>17</sub>NS (399.5) Ber. C 84.18 H 4.29 N 3.51 S 8.02  
 Gef. C 84.22 H 4.20 N 3.55 S 7.71  
 Mol.-Gew. 391 (osmometr. in DMF bei 90°)

8 *H*-Dinaphtho[2.3-c:2'.3'-g]carbazol (**3**): 1.00 g **1** und 1.00 g Kupferpulver werden 2 Stdn. auf 320° erhitzt (CO<sub>2</sub>). Nach dem Abkühlenlassen wird die Mischung im Soxhlet erschöpfend mit Benzol extrahiert, die Lösung weitgehend eingengt und nach dem Filtrieren zur Trockene eingedampft. Den Rückstand sublimiert man fraktioniert bis 420°/10<sup>-3</sup> Torr, wobei man 0.11 g **3** (12%) erhält. Zur Reinigung überführt man in das Pikrat (in Benzol/Eisessig), zersetzt das Pikrat mit Ammoniak und kristallisiert **3** aus Benzol; breite schwachgefärbte Nadeln vom Schmp. 262—264° (Lit.-Schmp.<sup>7)</sup> 264—266°). Die IR- und UV-Spektren sind mit den Spektren einer authentischen Probe<sup>7)</sup> identisch.

Dinaphtho[2.3-c:2'.3'-h]phenothiazinyl (**4**): Zu einer Lösung von 0.50 g **1** in 60 ccm Xylol werden in der Siedehitze 0.17 g PbO<sub>2</sub> gegeben, wobei die Lösung augenblicklich eine tief grüne Färbung annimmt. Man hält 5 Min. unter Bewegen im Sieden, filtriert die Bleioxide aus der siedenden Lösung ab und läßt das Radikal **4** aus der filtrierten Lösung auskristallisieren. Nach dem Absaugen wird mit Xylol, Benzol und Aceton gewaschen (0.15 g = 30%). **4** bildet grünschwarte Nadeln vom Schmp. 304—306°. Das IR-Spektrum (Nujol) weist keine NH-Absorption (im Gegensatz zu **1**) auf.

C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>NS (398.5) Ber. C 84.39 H 4.05 N 3.52 S 8.04  
 Gef. C 84.04 H 4.21 N 3.52 S 7.73  
 Mol.-Gew. 394 (osmometr. in DMF bei 90°)

#### Reaktionen von **4**

a) Die tief grüne Lösung von **4** in Xylol entfärbt sich rasch bei Zugabe einer Lösung von Triphenylmethyl.

b) Die Radikallösungen werden ebenso beim Einleiten von NO entfärbt.

c) Eine Lösung von **4** in Pyridin wird nach Zugabe von etwas Zink und Eisessig und kurzzeitigem Kochen entfärbt und zeigt dann (nach Verdünnen mit Benzol) das UV-Spektrum des Dinaphtho-phenothiazins **1**.

d) Eine Lösung von **4** und 9.10-Dihydro-anthracen (im Molverhältnis 2 : 3) in Xylol weist nach ca. 60 Min. Kochen nicht mehr die charakteristische Farbe des Radikals auf und zeigt dann im UV-Spektrum die Banden von Anthracen und des Dinaphtho-phenothiazins **1**.