

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

Darstellung und Eigenschaften des Dibenzo[*c,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 1. Dezember 1971)

7*H*-Dibenzo[*c,h*]phenothiazin (**1**) liefert bei der Dehydrierung mit gelbem HgO das stabile freie Titel-Radikal **2**. Der Radikalgehalt (Raumtemperatur) beträgt nach ESR-Messungen in Lösung 64%, im Kristall 6%. Das linienreiche Lösungs-ESR-Spektrum wird im Zusammenhang mit Hückel-Rechnungen diskutiert. Ein 1:1-Addukt von **1** und **2** weist (im Kristall) einen Radikalgehalt von 72% (bezogen auf **2**) auf. **2** und das früher beschriebene Dinaphtho[2.3-*c*:2'.3'-*h*]phenothiazinyl¹⁾ (**5**) zeigen charakteristische UV-Spektren.

Synthesis and Properties of the Dibenzo[*c,h*]phenothiazinyl Radical

The stable free title radical **2** is obtained from 7*H*-dibenzo[*c,h*]phenothiazine (**1**) by dehydrogenation with yellow HgO. For **2** a free radical content of 64% in solution (room temperature) and 6% in the crystalline state has been determined by e.s.r. The complex e.s.r. spectrum of **2**-solutions is discussed in connection with Hückel calculations. A 1:1-adduct of **1** and **2** in the crystalline state exhibit a radical content of 72% (referred to **2**). **2** and the formerly described dinaphtho[2.3-*c*:2'.3'-*h*]phenothiazinyl (**5**) display characteristic u. v. spectra.

In Fortführung unserer Arbeiten¹⁾ über neutrale stabile freie Radikale in der Phenothiazin-Reihe haben wir die Dehydrierung des 7*H*-Dibenzo[*c,h*]phenothiazins (**1**) zum entsprechenden Radikal (Dibenzo[*c,h*]phenothiazinyl, **2**) untersucht²⁾.

Das zuerst von Ris³⁾ durch Einwirkung von Schwefel auf Di-β-naphthylamin in der Schmelze erhaltene **1** ist leichter und ergiebiger durch Umsetzung der Komponenten in siedendem Trichlorbenzol zugänglich. **1** bildet eine Jod-Verbindung, für die aufgrund der Elementaranalyse und in Analogie zu den bekannten Verhältnissen beim Phenothiazin⁴⁾ die Formulierung **3** angenommen werden muß.

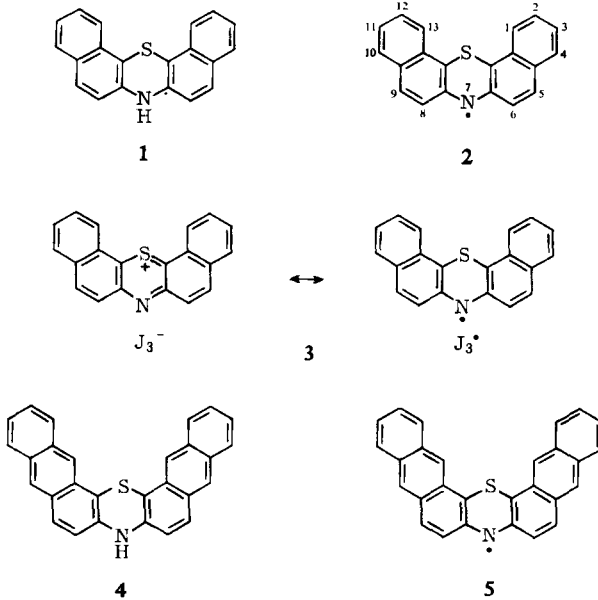
1) M. Zander und W. H. Franke, Tetrahedron Letters [London] **1969**, Nr. 58, 5107; J. Brandt, G. Fauth, W. H. Franke und M. Zander, Chem. Ber. **104**, 519 (1971).

2) Siehe auch M. Zander und W. H. Franke, Tetrahedron Letters [London] **1970**, Nr. 59, 5171.

3) Ch. Ris, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 2242 (1886).

4) Zusammenfassende Darstellung siehe C. Bodea und I. Silberg in Advances heterocycl. Chem. **9**, 392ff. (1968).

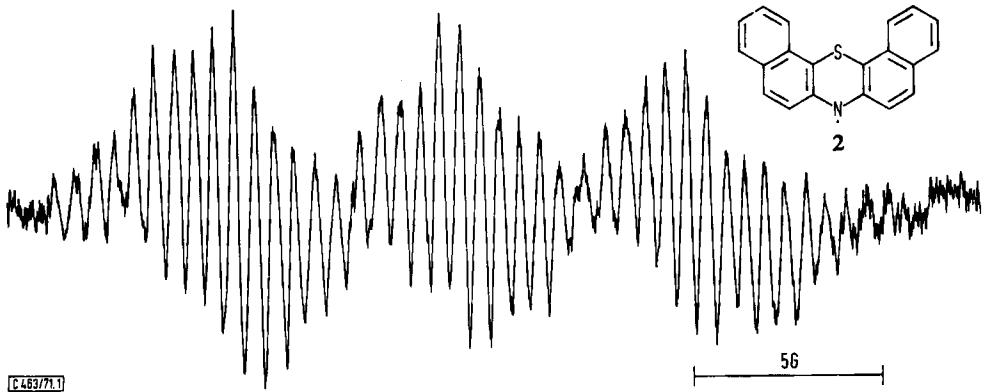
Die Dehydrierung von **1** zum freien Radikal **2** gelingt besonders vorteilhaft mit gelbem Quecksilber(II)-oxid in siedendem Xylol. Man erhält nach kurzer Einwirkung grün-braune Kristalle in 50proz. Ausbeute, deren Elementaranalyse und Molekulargewicht (osmometrisch in DMF bei 90°) in Übereinstimmung mit Formel **2** stehen. Im Gegensatz zu **1** weist **2** im IR-Spektrum keine NH-Absorption auf. Die tief gefärbten **2**-Lösungen werden von Triphenylmethyl entfärbt, wobei die charakteristischen Absorptionsbanden verschwinden.



Eindeutig ergibt sich der Radikal-Charakter von **2** durch die ESR-spektroskopische Untersuchung. — In kristalliner Form zeigt **2** ein unaufgespaltenes ESR-Signal mit der Linienbreite 4.0 ± 0.1 G bei $g = 2.00532 \pm 0.00002$. Die quantitative Auswertung ergibt eine Spinkonzentration von $0.11 \cdot 10^{21}$ Spins/g, entsprechend einem Radikalgehalt von ca. 6%. Der relativ hohe g -Faktor entspricht dem schon beim Dinaphtho[2,3-*c*:2',3'-*h*]phenothiazinyl (**5**)¹ gefundenen Wert.

Lösungen von **2** ergeben ein ESR-Spektrum (Abbild. 1), aus dessen Hyperfeinstruktur sich die Kopplungskonstante des Stickstoffs, $a_N = 6.0$ G, unschwer entnehmen läßt. Die Spinkonzentration einer 1 mg/ccm enthaltenden Lösung in Chlorbenzol beträgt bei Raumtemperatur $0.13 \cdot 10^{22}$ Spins/g Gelöstes \cong 64% Radikalanteil des Gelöstes. Aus dem Ergebnis der osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung schließen wir, daß bei 90° in Lösung ein Radikalanteil von praktisch 100% vorliegt.

Der Satz von 12 je paarweise gleichen Kopplungskonstanten des Wasserstoffs läßt sich nicht ohne weiteres aus dem Spektrum entnehmen, da die zu erwartenden $3 \cdot 3^6 = 2187$ Linien auch bei höherer Verdünnung infolge der noch bestehenden Austauschverbreiterung nicht völlig aufzulösen sind. Aus einer Hückel-Rechnung



Abbild. 1. ESR-Spektrum von Dibenzo[*c,h*]phenothiazinyl (2) in verd. Lösung (Chlorbenzol) bei Raumtemperatur

(Tab.) (mit den von *Sutcliffe et al.*⁵⁾ unter Benutzung der *Longuet-Higgins*-Näherung für die *d*-Orbitale des Schwefels⁶⁾ angegebenen Parametern) läßt sich die Kopplungskonstante des Stickstoffs mit $a_N = 26.0 \cdot c_{N,k}^2 = 6.2$ G abschätzen, was mit der gemessenen Kopplung recht gut übereinstimmt. Für 8 Protonen lassen sich aufgrund dieser Rechnung Kopplungskonstanten von $a_H = 0.55 \dots 0.66$ G erwarten. Tatsächlich entspricht das den Abständen der fast durchweg äquidistanten Linien. Die übrigen Kopplungskonstanten (ber. = ca. 0.15 G) tragen wohl nur zur Linienbreite bei. — Die Linienbreite nimmt, wie schon früher am Beispiel des Dinaphtho-phenothiazinyls 5¹⁾ erklärt, auch beim Dibenzo-phenothiazinyl 2 mit steigendem Feld zu.

Hückel-Rechnung für Dibenzo[*c,h*]phenothiazinyl (2)

Zentrum <i>i</i>	Hückel- Koeffizient $C_{12,i}$	Kopplungs- konstante *) $a(\text{G})$
C-1, C-13	0.172	0.66
C-2, C-12	0.079	0.14
C-3, C-11	-0.168	0.64
C-4, C-10	-0.086	0.17
C-5, C-9	0.165	0.61
C-6, C-8	-0.157	0.55
N	0.488	6.2

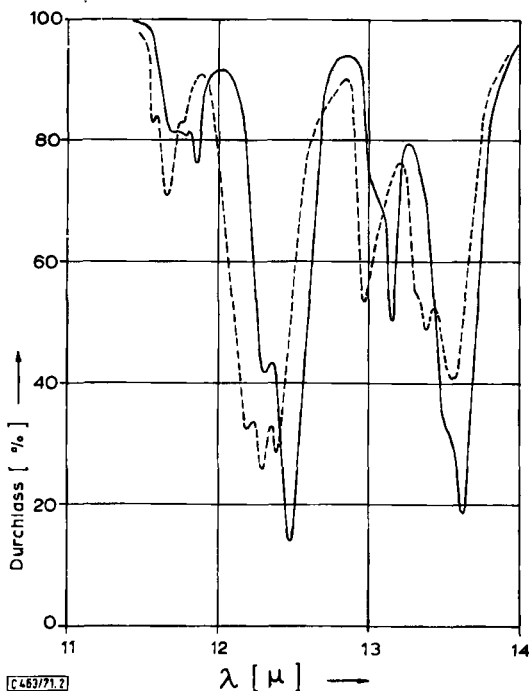
*) Abgeschätzt nach $a_i = C_{12,i}^2 \cdot Q$ mit $Q = 22.5$ G für H-C und $Q = 26.0$ G für N.

Aus 1 : 1-molaren Lösungen von 1 und 2 kristallisiert ein Produkt, das sich von den Ausgangsstoffen durch Schmp., Kristallform und Farbe unterscheidet und dessen IR-Spektrum (KBr) (γ -CH-Bereich in Abbild. 2) nicht einer Superposition der

⁵⁾ B. C. Gilbert, P. Hanson, R. O. C. Norman und B. T. Sutcliffe, Chem. Commun. 1966, 161.

⁶⁾ H. C. Longuet-Higgins, Trans. Faraday Soc. 45, 173 (1949).

IR-Spektren von **1** und **2** entspricht. Andererseits zeigen Lösungen die UV-Absorption von **2**. Wir vermuten, daß hier eine im kristallinen Zustand existierende Molekülverbindung zwischen Dibenzo-phenothiazin **1** und Dibenzo-phenothiazinyl **2** vorliegt. Die UV-spektroskopische Bestimmung von **2** in der Lösung des Addukts weist auf ein 1:1-Addukt hin. Das Addukt zeigt im Kristall einen gegenüber **2** deutlich erhöhten Radikalgehalt. Das ESR-Signal bei $g = 2.00550 \pm 0.00002$ (Linienbreite = 5.5 ± 0.2 G) entspricht einem Radikalgehalt von 72% des im Kristall enthaltenen **2**.



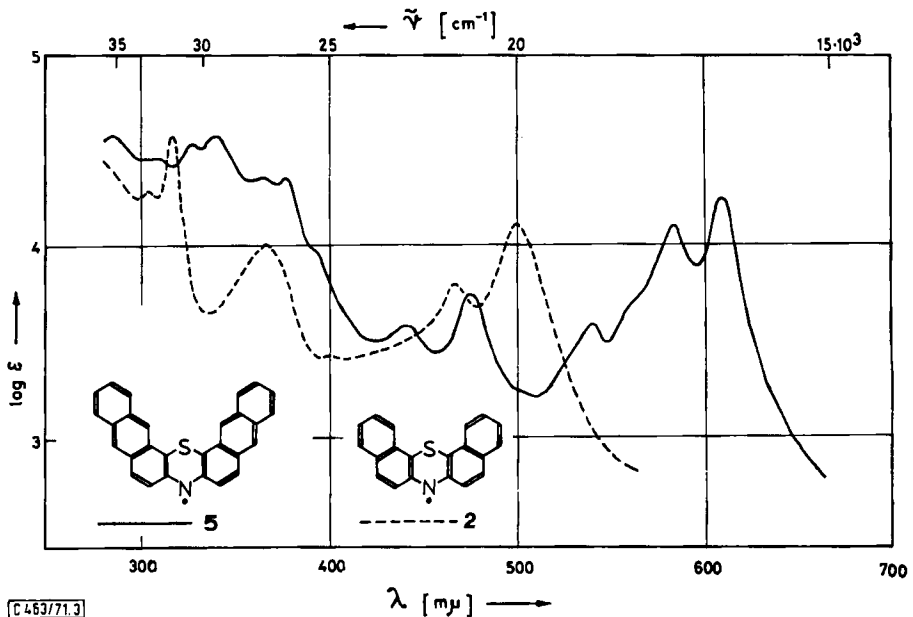
Abbild. 2. IR-Spektrum (γ -CH-Bereich) (KBr) von einer 1:1-molaren Mischung aus **1** und **2** (-----) und dem 1:1-Addukt von **1** und **2** (—)

Dibenzo-phenothiazinyl **2** und Dinaphtho-phenothiazinyl **5** zeigen charakteristische, bandenreiche UV-Spektren (Abbild. 3), die in naher Beziehung zueinander stehen.

Die UV-Spektren kann man zum empfindlichen Nachweis der Radikale in Lösung benutzen. Entsprechende Versuche zeigten, daß das Dinaphtho-phenothiazinyl-Radikal **5** aus dem entsprechenden Phenothiazin **4** außer durch die früher beschriebene Dehydrierung mit Blei(IV)-oxid¹⁾ in Lösung auch photochemisch (Chlorbenzol-Lösung, Raumtemperatur, Luft-Ausschluß) erzeugt werden kann.

Sowohl **1** wie **4** lassen sich mit Diphenylpicrylhydrazyl in die entsprechenden Radikallösungen überführen. Die analoge Reaktion ist beim Phenothiazin selbst schon länger bekannt⁷⁾.

⁷⁾ C. Jacksen und N. K. D. Patel, Tetrahedron Letters [London] 1967, Nr. 24, 2255.



C 463/71.3

Abbild. 3. Absorptionsspektren (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern)
 Dibenzo[*c,h*]phenothiazinyl (2) in Benzol (-----): 500 (4.12), 467 (3.79), 367 (4.00), 318 (4.58), 305 (4.28).

Dinaphtho[2.3-*c*:2'.3'-*h*]phenothiazinyl (5) in Benzol (—): 610 (4.25), 584 (4.10), 540 (3.58), 475 (3.75), 440 (3.57), 378 (4.35), 365 (4.35), 340 (4.58), 327 (4.52), 310 (4.45)

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

Beschreibung der Versuche⁸⁾

Die Messung der *Spinkonzentrationen*, die Aufnahme der *ESR-Spektren* von Lösungen sowie die Durchführung der *Hückel-Rechnungen* erfolgte wie I. c.¹⁾ beschrieben.

7H-Dibenzo[*c,h*]phenothiazin (1): 1.00 g *Di-β-naphthylamin* und 1.00 g *Schwefel* werden in 8 ccm *Trichlorbenzol* unter Luftausschluß 8 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das nach dem Abkühlenlassen auskristallisierte 1 wird abgesaugt und mit *Trichlorbenzol* und *Benzol* gewaschen (0.80 g = 72%). 1 bildet schwach gefärbte Nadeln (aus *Benzol*) vom Schmp. 238–238.5° (Lit.-Schmp.³⁾ 236°).

$C_{20}H_{13}NS$ (299.4) Ber. C 80.23 H 4.38 N 4.68 S 10.71
 Gef. C 80.42 H 4.21 N 4.84 S 10.73

Jodverbindung (3): Beim Zusammengeben (Raumtemperatur) von Lösungen von 0.1 g 1 und 0.22 g *Jod* in *Xylol* fällt die schwarz-blaue *Jodverbindung* vom Schmp. 251–253° aus.

$C_{20}H_{12}NS \cdot J_3$ (679.1) Ber. J 56.07 S 4.72 Gef. J 55.89 S 4.88

⁸⁾ Die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen wurden von *A. Bernhardt*, Mikroanalytisches Laboratorium, 521 Elbach, ausgeführt. Alle Schmp. wurden in evakuierten Kapillaren genommen und nicht korrigiert.

*Dibenzo[*c,h*]phenothiazinyl (2)*: Zu einer Lösung von 0.30 g **1** in 12 ccm Xylol werden in der Siedehitze 0.75 g gelbes *Quecksilber(II)-oxid* gegeben. Man hält 3 Min. unter Bewegen im Sieden, filtriert noch heiß und läßt das *Radikal 2* aus der filtrierten Lösung auskristallisieren. Nach dem Absaugen bei ca. 30° wird mit Xylol und Benzol gewaschen (0.15 g = 50%). **2** bildet grün-braune Kristalle vom Schmp. 208–209°. Das IR-Spektrum (CS₂) weist (im Gegensatz zu **1**) keine NH-Absorption auf.

C₂₀H₁₂NS (298.4) Ber. C 80.50 H 4.06 N 4.69 S 10.75
 Gef. C 80.24, 80.30 H 4.16, 4.25 N 4.74, 4.83 S 10.56, 10.51
 Mol.-Gew. 287, 319 (osmometr. in DMF bei 90°)
 Mol.-Gew. 298 (massenspektrometr.)

Molekülverbindung aus 1 und 2: 50 mg **1** und 50 mg **2** werden in 8 ccm Xylol in der Siedehitze gelöst. Das nach dem Abkühlenlassen auskristallisierte *Addukt* (19.5 mg) bildet rotbraune Nadeln vom Schmp. 215–218°.

C₂₀H₁₃NS·C₂₀H₁₂NS (597.8) Ber. C 80.36 H 4.22 N 4.69 S 10.73
 Gef. C 80.21 H 4.29 N 4.76 S 10.75

*Dinaphtho[2.3-*c*:2'.3'-*h*]phenothiazinyl (5) in Lösung*

a) Aus **4** mit unterschüssigem *Diphenylpikrylhydrazyl* in Xylol bei Raumtemperatur. (Analog können **2**-Lösungen aus **1** erhalten werden.)

b) Aus **4** in Chlorbenzol bei Raumtemperatur (Luftausschluß) durch Belichten mit einer Hg-Hochdrucklampe.

[463/71]