

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

106. Jahrg. Nr. 6

S. 1711 – 2088

Darstellung und Eigenschaften des Difluoreno[1,9-*a,b*:9',1'-*i,j*]phenothiazinyl-Radikals

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

*Maximilian Zander***

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

Eingegangen am 20. Februar 1973

Das stabile Difluoreno[1,9-*a,b*:9',1'-*i,j*]phenothiazinyl-Radikal (**1**) wurde ausgehend vom Di-3-fluoranthenylamin (**4**) dargestellt. **1** weist im Kristall einen Radikalgehalt von 23% auf (ESR).

Synthesis and Properties of the Difluoreno[1,9-*a,b*:9',1'-*i,j*]phenothiazinyl Radical

Starting from di-3-fluoranthenylamine (**4**) the stable difluoreno[1,9-*a,b*:9',1'-*i,j*]phenothiazinyl radical **1** has been prepared. **1** shows in the crystalline state a radical content of 23% (e.s.r.).

Im Rahmen unserer Arbeiten¹⁾ über neutrale stabile freie Radikale in der Phenothiazin-Reihe haben wir jetzt die Titelverbindung **1** dargestellt und ihre Eigenschaften untersucht. Von den früher beschriebenen Radikalen, z.B. **2** und **3**, unterscheidet sich **1**, indem hier die radikalstabilisierende Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in einem *peri*-kondensierten anstelle eines *kata*-anellierten aromatischen Systems erfolgt, ferner dadurch, daß in **1** am Stickstoff in einem gewissen Ausmaß sterische Hinderung herrscht.

Das für die Synthese von **1** benötigte Di-3-fluoranthenylamin (**4**) ist schon von *Buu-Hoi* et al.²⁾ bei einer *Wolff-Reissert*-Kondensation des 3-Aminofluoranthens mit Chloraceton neben dem erwünschten Indolderivat erhalten worden. Wir haben **4** durch Pyrolyse (320°C) einer äquimolaren Mischung von 3-Aminofluoranthen und

¹⁾ M. Zander und W. H. Franke, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5107; **1970**, 5171; J. Brandt, G. Fauth, W. H. Franke und M. Zander, *Chem. Ber.* **104**, 519 (1971); **105**, 1142 (1972); W. Riepe und M. Zander, *Z. Naturforsch.* **27A**, 170 (1972); M. Zander und W. H. Franke, *Chem. Ber.* **105**, 3495 (1972); J. Brandt und M. Zander, *Chem. Ber.* **105**, 3500 (1972).

²⁾ N. P. *Buu-Hoi*, Ph. *Mabille* und J. *Brash*, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3920.

dessen Hydrochlorid dargestellt. Als Nebenprodukt erhält man eine Verbindung $C_{32}H_{16}N_2$ (Elementaranalyse, Massenspektrum), die ein scharf strukturiertes UV-Spektrum (Abb.) zeigt und deren IR-Spektrum die für aromatische Ringe mit isolierten sowie mit drei und vier benachbarten CH-Gruppierungen charakteristischen γ CH-Banden³⁾ aufweist (siehe exp. Teil), während γ CH-Banden für aromatische Ringe mit zwei benachbarten CH-Gruppierungen fehlen. Hieraus und aufgrund der Bildungsweise schließen wir für die Verbindung auf die Konstitution **5** (Difluoreno[1,9-*a,b*:1',9'-*h,i*]phenazin).

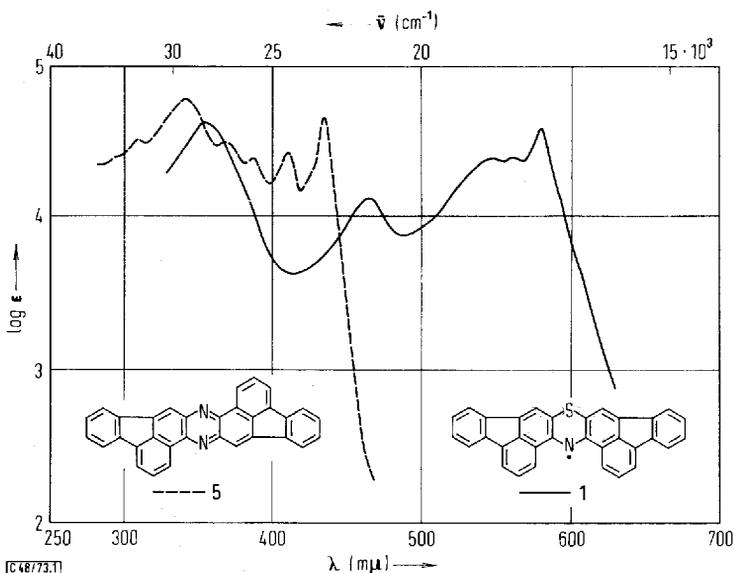
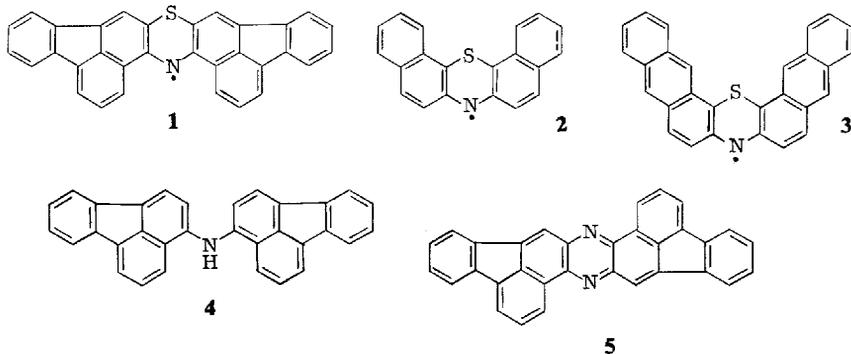


Abb. Absorptionsspektren (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern) von Difluoreno[1,9-*a,b*:9',1'-*i,j*]phenothiazinyl (**1**) in 1,2,4-Trichlorbenzol (—): 580 (4.58), 562 (4.39), 548 (4.39), 465 (4.63), 354 (4.63), und von Difluoreno[1,9-*a,b*:1',9'-*h,i*]phenazin (**5**) in 1,2,4-Trichlorbenzol (---): 435 (4.66), 410 (4.41), 387 (4.36), 369 (4.47), 342 (4.76), 310 (4.50) (ab 340 $m\mu$ in Benzol)

³⁾ Siehe hierzu: M. Zander, Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. **15**, 362 (1962); M. Zander und W. H. Franke, Chem. Ber. **96**, 699 (1963).

Man erhält **4** auch beim Erhitzen (260°C) von 3-Aminofluoranthen mit konz. Phosphorsäure neben 3-Hydroxyfluoranthen⁴⁾. Die Bildung von 3-Hydroxyfluoranthen aus 3-Aminofluoranthen beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck ist bekannt⁵⁾. Das Difluoranthenylamin **4** ist dabei offenbar nicht beobachtet worden.

Die Umsetzung von **4** mit Schwefel wurde in der Schmelze (250°C) durchgeführt. Wie die IR-spektroskopische und dünnschichtchromatographische Untersuchung des Reaktionsprodukts zeigte, ist die Umsetzung von **4** unter den angewandten Bedingungen (nur geringer Schwefelüberschuß) nicht quantitativ. Die Isolierung des nicht-umgesetzten **4** gelang sowohl durch Vakuumsublimation wie durch Extraktion des Reaktionsprodukts mit Xylol. Das in der Umsetzung gebildete Schwefel-Ringschluß-Produkt wird jedoch unter den Bedingungen der Vakuumsublimation bzw. Extraktion schon sehr weitgehend in das Radikal übergeführt, so daß die Reindarstellung des Schwefel-Ringschlußprodukts nicht gelang. Bei Anwendung größerer Schwefelmengen findet schon in der Schmelze weitgehend Bildung des Radikals statt.

Von den drei formal möglichen Ringschlußreaktionen von **4** mit Schwefel (unter Beteiligung der 2,2'-, 4,4'- oder 2,4'-Stellungen von **4**) ist der Phenothiazin-Ringschluß aufgrund von Analogien (z.B. Bildung von Dibenzo[*a,j*]phenothiazin bei der Umsetzung von Di-1-naphthylamin mit Schwefel⁶⁾) von vornherein am wahrscheinlichsten. Das Reaktionsprodukt gibt die für Phenothiazine typische Jod-Reaktion⁷⁾ (Bildung eines schwerlöslichen, schwarz-blauen Niederschlags). Die Bildung des Phenothiazinsystems steht auch in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum des entsprechenden Radikals.

Da die Reindarstellung des Phenothiazins nicht gelang, wurde das Rohprodukt direkt mit Blei(IV)-oxid in siedendem 1,2,4-Trichlorbenzol zum freien Radikal **1** dehydriert. Die Reindarstellung gelang leicht aufgrund der erheblichen Schwerlöslichkeit von **1**. Das Radikal bildet dunkel-violette Nadeln und zeigt ein charakteristisches UV-Spektrum (Abb.). Das IR-Spektrum (Nujol) weist keine NH-Absorption auf. Intensive γ CH-Banden (siehe exp. Teil) beobachtet man in Übereinstimmung mit der Konstitution **1** in den Bereichen, die für aromatische Ringe mit isolierten, drei sowie vier benachbarten CH-Gruppierungen charakteristisch sind³⁾. — **1** zeigt typische Radikalreaktionen. So werden seine dunkel-violetten Lösungen mit Triphenylmethyl schnell entfärbt (Abfangreaktion).

In kristalliner Form (Raumtemperatur) zeigt **1** ein unaufgespaltenes ESR-Signal mit einer Linienbreite von 8.0 ± 0.1 G bei $g = 2.0044 \pm 0.0001$. Die quantitative Auswertung ergibt eine Spin-Konzentration von $0.31 \cdot 10^{21}$ Spins/g entsprechend einem Radikalgehalt von 23%. — In Lösung (1,2,4-Trichlorbenzol) ist die vom Stickstoff herrührende HFS als Triplett 1:1:1 mit $a_N = 4.5$ G deutlich erkennbar.

4) Die analoge Umsetzung von 3-Aminopyren führt nicht zum entsprechenden Diarylamin, sondern zu einem säulenchromatographisch trennbaren Gemisch von Pyren, Dinaphtho[*bcd:klm*]perylene und Dinaphtho[*bcd:lmn*]perylene. Für den Verlauf dieser Reaktion erscheint ein Arin-Mechanismus (unter Eliminierung der NH_2 -Gruppe als NH_3) am wahrscheinlichsten.

5) J. V. Braun und G. Manz, Liebigs Ann. Chem. **488**, 111 (1931).

6) F. Kehrman und J. H. Dardel, Ber. Deut. Chem. Ges. **55**, 2346 (1922).

7) Siehe C. Bodea und I. Silberg in Advan. Heterocycl. Chem. **9**, 392 (1968).

Die von den Protonen herrührenden Aufspaltungen sind, wohl wegen einer im Vergleich zu ähnlichen Radikalen¹⁾ erheblich höheren Austauschverbreiterung, auch bei höheren Verdünnungen nur recht unvollkommen aufgelöst.

Obwohl die das Radikal stabilisierenden aromatischen Systeme in **1** größer sind als in **3** und überdies bei **1** am Stickstoff in einem gewissen Ausmaß sterische Hinderung herrscht, ist der Radikalgehalt (im Kristall) von **1** kleiner als der von **3** (85%). Die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage Radikal \rightleftharpoons Dimeres von der Konstitution bei Phenothiazinyl-Radikalen beabsichtigen wir in einer theoretischen Arbeit zu einem späteren Zeitpunkt zu behandeln.

1 ist thermisch bemerkenswert stabil und kann im Vakuum bei 320°C unzersetzt sublimiert werden. Das Sublimat weist im Kristall den gleichen Radikalgehalt wie eine kristallisierte Probe auf.

M. Z. dankt Herrn Dr. W. Riepe, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, für die massenspektroskopischen Untersuchungen, Herrn D. Kampf für seine wertvolle Hilfe bei den präparativen Arbeiten. G. F. dankt Frau R. Andrae für ihre Mitarbeit bei den quantitativen ESR-Messungen.

Experimenteller Teil⁸⁾

Die Messung der Spinkonzentrationen sowie die Aufnahme der ESR-Spektren in Lösung erfolgte wie i. c.¹⁾ (Chem. Ber. **104**, 519 (1971)) beschrieben.

Di-3-fluoranthenylamin (**4**)

a) Eine Mischung von 4.00 g 3-Aminofluoranthen⁵⁾ und 4.80 g seines Hydrochlorids wird 1 h unter Luftausschluß (CO₂) auf 320°C erhitzt. Das Rohprodukt digeriert man mit Aceton bei Raumtemp., kocht den Rückstand mit Wasser auf und saugt ab (3.00 g). Sublimation bei 340°C/10⁻³ Torr liefert 1.80 g rohes **4**, das durch eine weitere fraktionierte Sublimation (230°C/10⁻³ Torr) gereinigt wird. 1.10 g (14%) gelbe Kristalle (aus Xylol) vom Schmp. 239.5–241°C (Lit.²⁾; 240°C).

C₃₂H₁₉N (417.5) Ber. C 92.06 H 4.59 N 3.35 Gef. C 91.99 H 4.80 N 3.02

Der Rückstand der obigen Resublimation (0.24 g) wird aus 1,2,4-Trichlorbenzol umkristallisiert (46 mg). Difluoreno[1,9-a,b:1',9'-h,i]phenazin (**5**) bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 346–347°C. — Charakteristische IR-Banden (KBr): 889, 860 (γCH; isolierte CH-Gruppen); 774 (3 benachbarte CH-Gruppen); 755, 749, 731 cm⁻¹ (4 benachbarte CH-Gruppen).

C₃₂H₁₆N₂ (428.5) Ber. C 89.70 H 3.76 N 6.54

Gef. C 89.40 H 3.69 N 6.79 Mol.-Masse 428 (MS)

b) 1.00 g 3-Aminofluoranthen⁵⁾ wird mit 7 ml Phosphorsäure (*D* = 1.7) 1 h unter Luftausschluß (CO₂) auf 250–270°C (Badtemp.) erhitzt. Danach nimmt man in heißem Wasser auf, saugt den Rückstand ab, wäscht mit Wasser bis zur Neutralität (0.85 g) und chromatographiert an Aluminiumoxid (Typ S, Riedel de Haën) in Benzol, Ausb. 0.15 g **4** (16%). — Eine weitere Aufarbeitungsmethode besteht darin, daß man das als Nebenprodukt gebildete 3-Hydroxyfluoranthen (Schmp. 188–189°C, Lit.⁵⁾: 186–187°C; Ber. C 88.05 H 4.62 Gef. C 88.31 H 5.05) mit wäßrig-äthanol. (1:1) Alkali auszieht und den Rückstand i. Vak. sublimiert.

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

*Difluoreno[1,9-*a,b*:9',1'-*i,j*]phenothiazinyl* (1): Eine Mischung von 0.40 g **4** und 0.08 g Schwefel wird unter Luftausschluß (CO₂) 10 min auf 250°C erhitzt, wobei die anfängliche Schmelze unter H₂S-Entwicklung erstarrt (0.43 g). 0.20 g dieses Produkts werden in 12 ml siedendem 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und die Lösung mit 0.08 g Blei(IV)-oxid 5 min zum Sieden erhitzt. Man filtriert noch heiß und erhält aus dem Filtrat 41.5 mg **1**. Einen weiteren Anteil (42 mg) erhält man durch Sublimation des Filtrerrückstands bei 320°C/10⁻³ Torr (Ausb. 39%, bez. auf **4**). **1** bildet dunkel-violette Nadeln vom Schmp. 382–383.5°C.

Charakteristische IR-Banden (Nujol): 885, 869 (γCH; isolierte CH-Gruppen); (854, schwache Intensität); 785, 773 (3 benachbarte CH-Gruppen); 749, 737 (4 benachbarte CH-Gruppen).

C₃₂H₁₆NS (446.5) Ber. N 3.14 S 7.18 Gef. N 3.34 S 7.16

Das gleiche Produkt (Schmp., IR, UV) erhält man, wenn man bei der obigen Dehydrirung die doppelte Menge Blei(IV)-oxid anwendet und die Reaktionszeit auf 10 min erhöht.

[48/73]