

Maximilian Zander und Walter H. Franke

## Notiz über den Phenothiazin- und Carbazolringschluß von 2.7-Bis- $\beta$ -naphthylamino-naphthalin

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 27. Juni 1972)

Di- $\beta$ -naphthylamin reagiert mit Schwefel zum 7*H*-Dibenzo[*c,h*]phenothiazin (1)<sup>1,2</sup>. Dieser Reaktionsverlauf steht in Übereinstimmung mit der ausgeprägten 1.2-Reaktivität des Naphthalinsystems.

Wir haben die Umsetzung von 2.7-Bis- $\beta$ -naphthylamino-naphthalin (2)<sup>3</sup> mit der für zwei Phenothiazin-Ringschlüsse ber. Menge Schwefel in siedendem Trichlorbenzol (Luftausschluß) untersucht. Man erhält ein in gelben Platten kristallisierendes Produkt C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (Elementaranalyse, Massenspektrum), das sich dünnschichtchromatographisch als einheitlich erwies. Die IR-Spektren von primärem Kristallinat und Mutterlaugenprodukt sind identisch. Das Fluoreszenzspektrum (Bande bei 527 nm in Benzol) ist unabhängig von der Anregungswellenlänge. Aus diesen Befunden schließen wir, daß es sich bei dem Reaktionsprodukt um eine einheitliche, isomerenfreie Verbindung handelt.

Das Protonenresonanzspektrum (in Pyridin-d<sub>5</sub>) weist neben einem komplizierten aromatischen Multipllett zwei Signale für NH-Protonen (nachgewiesen durch Deuterierung) bei  $\delta$  9.6 und 10.0 ppm im Intensitätsverhältnis 1:1 auf. Das Auftreten von zwei NH-Signalen zeigt, daß das Umsetzungsprodukt von 2 mit Schwefel unsymmetrisch ist. — Im IR-Spektrum (KBr) tritt eine intensive Bande (882/cm) in dem für isolierte aromatische CH-Gruppierungen charakteristischen  $\gamma$ -CH-Bereich<sup>4</sup> auf, ferner intensive Banden für aromatische Ringe mit jeweils 2 und 4 benachbarten CH-Gruppierungen<sup>4</sup> (siehe exp. Teil).

Die Annahme erscheint gerechtfertigt, daß der erste Phenothiazin-Ringschluß von 2 analog wie bei Di- $\beta$ -naphthylamin unter Bildung von 3 erfolgt. Für den Verlauf des zweiten Ringschlusses gibt es formal vier Möglichkeiten. Die mit der im allgemeinen zu beobachtenden, ausgeprägten 1.2-Reaktivität des Naphthalinsystems bei Ringschlußreaktionen in Übereinstimmung stehende Konstitution 4 ist mit den NMR- und IR-Befunden nicht vereinbar. Die nachstehend beschriebene Umsetzung des Reaktionsprodukts mit weiterem Schwefel ist, wie die Betrachtung am Stuart-Briegleb-Kalottenmodell zeigt, außer für 4 nur für die Konstitution 5 (4.9-Dihydro-benzo[*h*]benzo[7.8]phenothiazino[3.4-*c*]phenothiazin) verständlich. 5 bildet mit überschüssigem Jod eine Molekülverbindung C<sub>30</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>·J<sub>3</sub>. Die für das Phenothiazin-System charakteristische Jod-Adduktbildung<sup>2,5</sup> findet also bei 5 nur einmal statt.

Mit überschüssigem Schwefel in siedendem Trichlorbenzol (Luftausschluß) reagiert 5 zu einem dunklen, kristallinen Produkt, bei dem es sich aufgrund von Elementaranalyse, ESR-

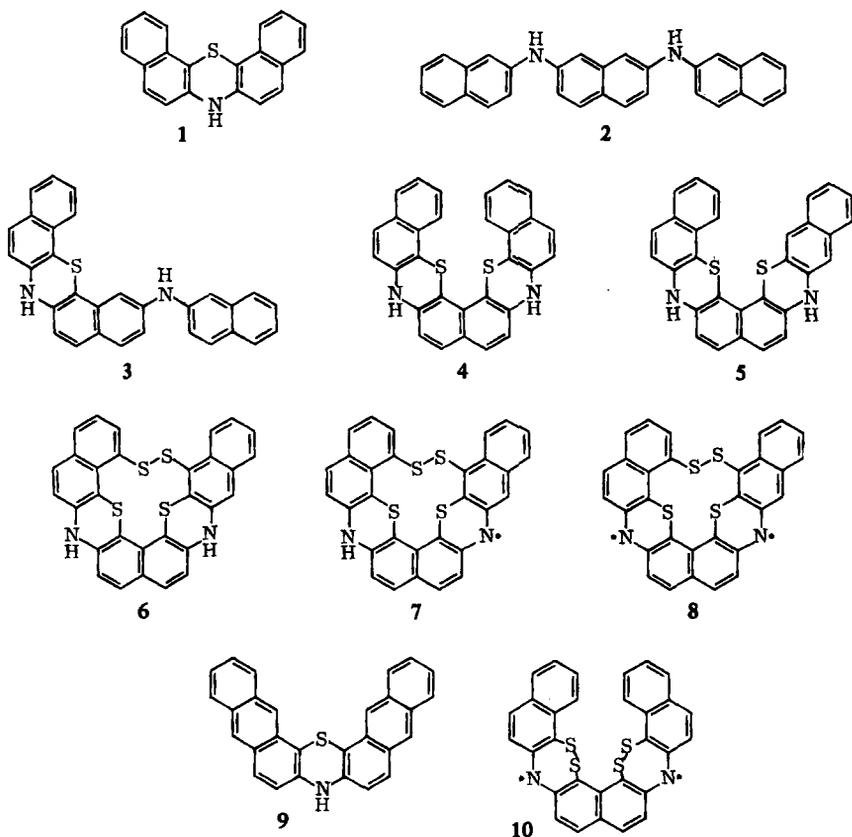
<sup>1</sup> *Ch. Ris*, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 2242 (1886).

<sup>2</sup> *J. Brandt, G. Fauth, W. H. Franke und M. Zander*, Chem. Ber. **105**, 1142 (1972).

<sup>3</sup> *N. P. Buu-Hoi*, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4346.

<sup>4</sup> Siehe hierzu: *M. Zander*, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie **15**, 362 (1962); *M. Zander und W. H. Franke*, Chem. Ber. **96**, 699 (1963).

<sup>5</sup> *C. Bodea und I. Silberg*, Advances heterocycl. Chem. **9**, 392 (1968).



Spektrn, Massenspektrum und IR-Spektrum um ein Gemisch der Verbindungen 6, 7 und/oder 8 handeln dürfte. — Aus der Elementaranalyse ergibt sich, daß 5 in dieser Umsetzung zwei Atome Schwefel aufgenommen hat. — Im Festkörper zeigt das Reaktionsprodukt ein unaufgespaltenes ESR-Signal mit der Linienbreite  $9.0 \pm 0.2$  G bei  $g = 2.0056 \pm 0.0001$ . Das Vorliegen eines Schwefelradikals kann aufgrund des relativ niedrigen  $g$ -Faktors sicher ausgeschlossen werden<sup>6)</sup>. Der  $g$ -Faktor liegt im gleichen Bereich wie bei früher von uns untersuchten Phenothiazinyl-Radikalen<sup>2, 7)</sup>. Das Lösungs-ESR-Spektrum (Trichlorbenzol, Raumtemperatur) weist das für Stickstoff-Radikale charakteristische Triplett auf. — Die höchsten Massen, die im Massenspektrum auftreten, sind 532, 531 und 530, wobei der peak 532 in der Intensität überwiegt. Die Masse 532 kann dem Molekülion von 6 ( $C_{30}H_{16}N_2S_4$ ) zugeordnet werden. Die Massen 531 und 530 können entweder als Fragmentionen  $M - H$  resp.  $(M - H) - H$  von 6 oder als Molekülionen von 7 ( $C_{30}H_{15}N_2S_4$ ) resp. 8 ( $C_{30}H_{14}N_2S_4$ ) interpretiert werden. Unter Einbeziehung des ESR-Befundes, wonach das Reaktionsprodukt der Umsetzung von 5 mit Schwefel Radikalcharakter aufweist, und aufgrund des bekannten Fragmentierungsverhaltens von Phenothiazinen<sup>8)</sup> ist am wahrscheinlichsten, daß zur Inten-

<sup>6)</sup> Siehe hierzu: A. R. Forrester, J. M. Hay und R. H. Thomson „Organic Chemistry of Stable Free Radicals“, Academic Press, London-New York 1968, S. 352ff.

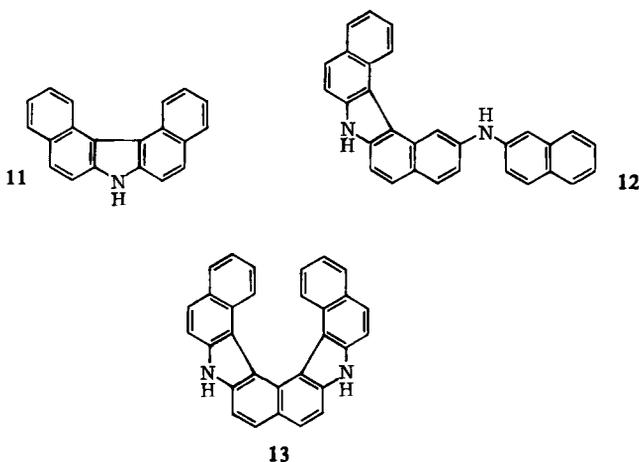
<sup>7)</sup> J. Brandt, G. Fauth, W. H. Franke und M. Zander, Chem. Ber. **104**, 519 (1971).

<sup>8)</sup> J. N. T. Gilbert und B. J. Millard, Org. Mass Spectrochemistry **2**, 17 (1969); W. Riepe und M. Zander, Z. Naturforsch. **27a**, 170 (1972).

sität der Signale 531 und 530 sowohl die Fragmentionen von **6** als auch die Molekülionen von **7** und/oder **8** beitragen. Eine Entscheidung, ob nur das Monoradikal **7** oder sowohl **7** als auch das Biradikal<sup>9)</sup> **8** vorliegt, ist mit den bisher vorliegenden Untersuchungsergebnissen nicht zu treffen. Außer den bereits diskutierten Signalen treten im oberen Bereich des Massenspektrums die Fragmentionen auf, die der ein- resp. zweifachen Schwefel-Eliminierung aus den Ionen 532, 531 und 530 entsprechen. — Das IR-Spektrum (KBr) des Reaktionsprodukts zeigt eine intensive Bande (862/cm) in dem für isolierte aromatische CH-Gruppierungen charakteristischen  $\gamma$ -CH-Bereich neben anderen  $\gamma$ -CH-Banden, deren Zuordnung nicht eindeutig ist.

Für die Bildung der Radikale **7** und/oder **8** muß Dehydrierung des primär gebildeten **6** durch Schwefel angenommen werden. Wir fanden im Rahmen dieser Arbeit, daß sich auch das 8*H*-Dinaphtho[2.3-*c*:2'.3'-*h*]phenothiazin (**9**) zu dem entsprechenden, früher beschriebenen Phenothiazinyl-Radikal<sup>7)</sup> mit Schwefel dehydrieren läßt.

In einer Kurzmitteilung<sup>10)</sup> war über die Umsetzung von 2.7-Bis- $\beta$ -naphthylamino-naphthalin (**2**) mit sehr großem Schwefelüberschuß in siedendem Trichlorbenzol (Luftausschluß) berichtet worden. Hierbei war ein Biradikal isoliert worden, für das die Konstitution **10** vorgeschlagen wurde. Die in der vorliegenden Untersuchung mitgeteilten Ergebnisse legten eine Neuuntersuchung der Umsetzung von **2** mit sehr großem Schwefelüberschuß nahe. Es wurde gefunden, daß in dieser Reaktion unter anderem in größerer Menge auch **6** gebildet wird. Über das früher beschriebene Biradikal wird ausführlich in anderem Zusammenhang berichtet.



Di- $\beta$ -naphthylamin liefert beim Photoringschluß isomerenfrei 7*H*-Dibenzo-*[c.g]*carbazol (**11**)<sup>11)</sup>. — Bei der UV-Belichtung von **2**-Lösungen erhielten wir eine reine Verbindung C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (Elementaranalyse, Massenspektrum), deren UV-Spektrum (siehe exp. Teil) bis auf eine bathochrome Verschiebung große Ähnlichkeit mit dem Spektrum von **11** aufweist. Aufgrund dieser Befunde kommt dem Photoprodukt sehr wahrscheinlich die Konstitution **12** zu. Für das Eintreten des zweiten Ringschlusses wurde auch bei langen Belichtungszeiten

<sup>9)</sup> Der Ausdruck „Biradikal“ wird hier unkritisch verwendet, d.h. ohne zu unterscheiden zwischen einem „echten Biradikal“ und einem Molekül mit Triplett-Grundzustand.

<sup>10)</sup> M. Zander, Tetrahedron Letters [London] **1971**, Nr. 35, 3245.

<sup>11)</sup> M. Zander und W. H. Franke, Chem. Ber. **99**, 2449 (1966).

kein Hinweis erhalten. Das angestrebte octahelicenanalogue Carbazol **13** scheint also auf diesem Wege nicht zugänglich zu sein. Wie beim Phenothiazin-Ringschluß beobachtet man auch beim Carbazol-Ringschluß bei **2** ein vom Di- $\beta$ -naphthylamin teilweise abweichendes Verhalten.

Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Dipl.-Phys. G. Fauth, Bergbauforschung GmbH, Essen-Kray, für die Ausführung der ESR-Messungen, Herrn Dr. W. Riepe, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, für die massenspektrometrischen Untersuchungen sowie Herrn D. Kampf für seine Hilfe bei der Durchführung der präparativen Arbeiten.

## Beschreibung der Versuche<sup>12)</sup>

**2.7-Bis- $\beta$ -naphthylamino-naphthalin (2):** Eine Mischung von 90 g  $\beta$ -Naphthylamin und 45 g 2.7-Dihydroxy-naphthalin wird mit 0.30 g Jod ca. 2 Stdn. (bis zum Abbruch der Wasserabscheidung) auf 230° erhitzt. Anschließend wird die Schmelze mit 2400 ccm Xylol aufgekocht, das feste Produkt (34 g) bei ca. 80° abgesaugt und bei 330–340°/10<sup>-3</sup> Torr sublimiert. Es bilden sich durch Produkte verschiedener Flüchtigkeit mehrere Sublimationszonen. Die zweite vom Sublimationsboot aus trennt man mechanisch ab (15.6 g) und kristallisiert das Sublimat aus 1600 ccm Xylol. Man erhält 13.2 g farblose Platten vom Schmp. 252.5–253° (Lit.-Schmp.<sup>3)</sup> 253–255°).

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (410.5) Ber. C 87.77 H 5.40 N 6.83 Gef. C 87.77 H 5.42 N 6.80

**4.9-Dihydro-benzo[h]benzo[7.8]phenothiazino[3.4-c]phenothiazin (5):** 2.00 g **2** und 0.65 g Schwefel werden in 25 ccm Trichlorbenzol unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre 16 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man läßt durch längeres Stehenlassen auskristallisieren, saugt ab und wäscht das Produkt mit Trichlorbenzol und Benzol (1.68 g). Das Rohprodukt wird in 680 ccm siedendem Xylol aufgenommen, kurzzeitig mit A-Kohle gekocht, die Lösung filtriert und 480 ccm Xylol abdestilliert. Das auskristallisierende **5** (0.80 g = 35%) bildet (aus Xylol) gelbe Platten vom Schmp. 314–315°. — Charakteristische IR-Banden (KBr): 882, 816, 806, 796, 760, 745/cm ( $\gamma$ -CH). Dünnschichtchromatographie an MN Kieselgel N-HR (Machery und Nagel) mit Hexan/Benzol (2 : 3).

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (470.6) Ber. C 76.56 H 3.86 N 5.95 S 13.63

Gef. C 76.62 H 3.88 N 6.06 S 13.41 Mol.-Gew. 470 (MS)

**Jodverbindung von 5:** Beim Zusammengeben (Raumtemperatur) von Lösungen von 0.10 g **5** und 0.34 g Jod in Xylol fällt die schwarzblaue Jodverbindung aus; Jodabspaltung ab ca. 220°.

C<sub>30</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>·J<sub>3</sub> (850.3) Ber. J 44.78 S 7.54 Gef. J 44.50 S 7.49

**Umsetzung von 5 mit Schwefel:** 0.50 g **5** werden mit 1.00 g Schwefel in 10 ccm Trichlorbenzol unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre 16 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das nach Abkühlenlassen der Reaktionslösung auskristallisierte Produkt wird abgesaugt und mit Trichlorbenzol und Benzol gewaschen (0.39 g = 69%); breite dunkle Nadeln (aus Trichlorbenzol), die sich ab ca. 340° zu zersetzen beginnen.

C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (532.7) Ber. S 24.07 N 5.26 Gef. S 23.81 N 4.66

**2- $\beta$ -Naphthylamino-7H-dibenzo[c.g]carbazol (12):** Eine Lösung von 0.70 g **2** und 0.05 g Jod in 1700 ccm Xylol wurde unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre 51 Stdn. bei 40–60° unter mechani-

<sup>12)</sup> Die Analysen wurden von A. Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium, 521 Elbach, ausgeführt. Alle Schmp. wurden in evakuierten Kapillaren genommen und nicht korrigiert.

schem Rühren mit der Hg-Dampf-Hochdrucklampe (Typ Hanau TQ 150) belichtet. Der Fortgang der Photocyclisierung wurde UV-spektroskopisch verfolgt. Die Belichtung wurde abgebrochen, nachdem sich das UV-Spektrum nicht mehr änderte. Die Belichtungslösung filtrierte man, wusch sie mit verd. Alkali und engte i. Vak. auf 5 ccm ein. Die eingeengte Lösung wurde an Aluminiumoxid (Typ S, Riedel-de Haën) in Benzol chromatographiert. Die Chromatographie verfolgte man UV-spektroskopisch. Nach Einengen der vereinigten Eluate und Anreiben mit Benzin (100–125°) wurden 58 mg **12**, aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 118–120°, erhalten. — UV (Benzol):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) 385 (4.23), 367 (4.26), 330 (4.16), 305 nm (4.46). 7*H*-Dibenzo[*c.g*]carbazol (**11**) (Dioxan): 365 (4.48), 347 (4.30), 332 (3.91), 300 (4.37), 277 (4.57), 240 nm (4.48).

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_2$  (408.5) Ber. N 6.86

Gef. N 6.69 Mol.-Gew. 408 (MS)

[245/72]