

*Josef Brandt** und *Maximilian Zander***

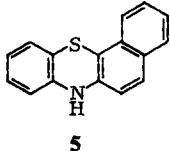
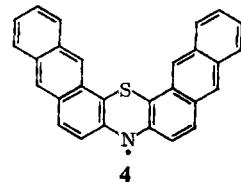
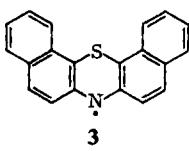
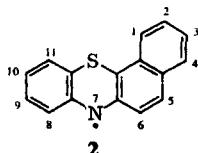
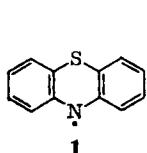
Notiz über Bildung und Eigenschaften des Benzo[c]phenothiazinyl-Radikals

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr*, und dem Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel**

(Eingegangen am 29. Juni 1972)

In früheren Arbeiten berichteten wir über Darstellung und Eigenschaften der stabilen freien Radikale **3**^{1,2)} und **4**^{2,3)}. Wir haben jetzt das Benzo[c]phenothiazinyl-Radikal (**2**) näher untersucht.

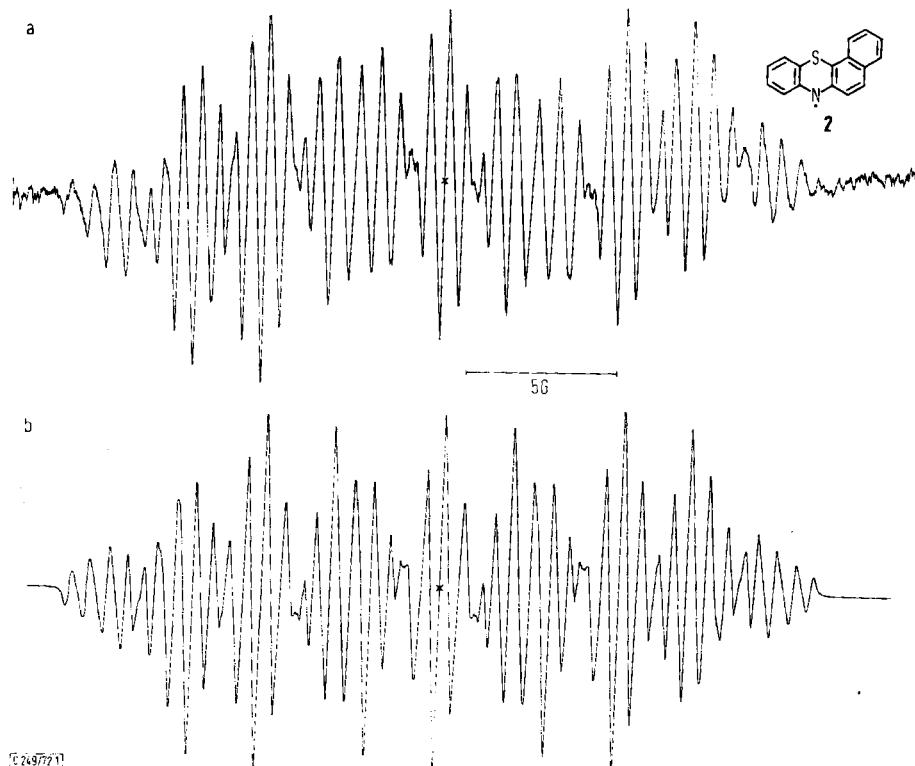
2 konnte nicht in Substanz isoliert werden. Zur Herstellung von **2** erwies sich die Dehydrierung von *7H*-Benzo[c]phenothiazin (**5**)⁴⁾ mit Diphenylpikrylhydrazyl (im Unterschluß) als geeignet. Diese Methode war zuerst von *Jacksen* und *Patel*⁵⁾ zur Herstellung des Phenothiazinyl-Radikals (**1**) aus Phenothiazin herangezogen worden. Wir hatten Lösungen von **3** und **4** in gleicher Weise aus den entsprechenden Phenothiazinen erhalten¹⁾. Die Dehydrierung von **5** liefert bei Luftzutritt ein recht unbeständiges Produkt. Arbeitet man dagegen unter Schutzgas, so sind die Lösungen von **2** über viele Stunden hin beständig. Als Lösungsmittel diente vorzugsweise Toluol.



5

- ¹⁾ *M. Zander und W. H. Franke*, Tetrahedron Letters [London] **1970**, Nr. 59, 5171; *J. Brandt, G. Fauth, W. H. Franke und M. Zander*, Chem. Ber. **105**, 1142 (1972).
²⁾ *W. Riepe und M. Zander*, Z. Naturforsch. **27a**, 170 (1972).
³⁾ *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).
⁴⁾ *O. Kym*, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2458 (1890).
⁵⁾ *C. Jacksen und N. K. D. Patel*, Tetrahedron Letters [London] **1967**, Nr. 24, 2255.

Der Nachweis des Radikals **2** gelang eindeutig mit Hilfe des ESR-Spektrums (Abbild. 1a), aus dem sich die Stickstoffkopplung zu $a_N = 5.93$ G ergibt. Die von den 10 nicht-äquivalenten Protonen herrührende Hyperfeinstruktur ist wegen der vielen Überlagerungen unübersichtlich. Es lassen sich die in der Tab. aufgeführten Kopplungskonstanten entnehmen. Abbild. 1b zeigt das mit diesen Kopplungskonstanten simulierte Spektrum. — Die Linienbreite der einzelnen Komponenten nehmen, wie schon früher an den ESR-Spektren von **3¹⁾** und **4²⁾** erläutert, zu höherem Feld hin zu.



Abbild. 1. a) ESR-Spektrum von **2**

b) mit den in der Tabelle angegebenen Kopplungskonstanten (a_{exp}) simuliertes Spektrum (Lorentz-Profil, Linienbreite 0.12 G)

Die Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den einzelnen Protonen gelingt wegen der Unsicherheit in den für die HMO-Rechnungen zu verwendenden Parametern des Schwefelatoms nur unvollkommen. Mit den von *Sutcliffe et al.*⁶⁾ gegebenen Parametern (nach dem S_p - S_q -Modell nach *Longuett-Higgins*⁷⁾) ergibt die HMO-Rechnung zu kleine Werte für die Spindichten für die Protonen. Die Anwendung der Methode von *McLachlan*⁸⁾ ($\lambda = 1.14$) bringt eine Verbesserung, sagt aber immer noch zu kleine Spindichten für die Protonen,

⁶⁾ B. C. Gilbert, P. Hanson, R. O. C. Norman und B. T. Sutcliffe, Chem. Commun. **1966**, 161.

⁷⁾ H. C. Longuett-Higgins, Trans. Faraday Soc. **45**, 173 (1949).

⁸⁾ A. D. McLachlan, Molecular Physics **3**, 233 (1960).

hingegen eine zu große Spindichte am Stickstoff voraus. Immerhin ergibt sie für die Kopplungskonstanten eine bestimmte Reihenfolge, der entsprechend die in der Tab. gegebene Zuordnung getroffen wurde.

Tab. Ber. und exp. Kopplungskonstanten von Benzo[c]phenothiazinyl (2)

<i>i</i>	$a_i^*)$ McConnel	$a_i^*)$ McLachlan	a_{exp}
1	0.78	0.96	2.17
2	0.12	-0.29	0.1
3	0.73	0.87	2.23
4	0.18	-0.27	0.55
5	0.57	-0.01	0.1
6	0.56	0.83	1.30
7 (N)	6.64	9.96	5.93
8	1.39	2.06	2.28
9	0.43	-0.24	1.25
10	1.53	1.99	2.40
11	0.29	-0.34	0.65

* Nach $a_i = \varrho_i \cdot Q$, wobei $Q = 22.5$ G für H, 26 G für N und $\varrho_i = c_{i,n}^2$ nach McConnel, bzw. $\varrho_i = c_{i,n}^2 + \sum_{j < n} (c_{i,j}^2 - \hat{c}_{i,j}^2)$ nach McLachlan ist.

Die Kopplungskonstante a_N und damit die Spindichte am Stickstoff nimmt in der Reihenfolge **1** (7.05 G⁵), **2** (5.93 G), **3** (6.0 G¹), **4** (5.0 G³) ab, d. h. erwartungsgemäß mit zunehmender Ausdehnung des konjuguierten Systems.

Die bei der Umsetzung von Benzophenothiazin **5** mit Diphenylpikrylhydrazyl (in Toluol) unter Schutzgas erhaltenen Lösungen zeigen Lichtabsorption im Sichtbaren, die sehr wahrscheinlich dem Radikal **2** zugeordnet werden müssen. Die im Spektrum erkennbare längstwellige Absorptionsbande liegt bei 540 nm.

In der Reihenfolge **1**, **2**, **3** beobachtet man eine hypsochrome Verschiebung der längstwülligen Absorptionsbande (**1**: 610 nm⁵, **3**: 500 nm¹), während beim Übergang von **3** nach **4** eine stark bathochrome Verschiebung auftritt (**4**: 610 nm¹).

J. B. dankt Herrn J. Trappe für seine Mitarbeit bei den ESR-Messungen.

Beschreibung der Versuche

Die Aufnahme der ESR-Spektren sowie die Durchführung der Hückel-Rechnungen erfolgte wie l. c.^{1,3} beschrieben.

Die Darstellung von 7H-Benzo[c]phenothiazin (**5**) führte man nach l. c.⁴ durch; Reinigung durch Hochvakuumsublimation und Kristallisation bis zur Konstanz von Schmp. und UV-Spektrum; Reinigungsprüfung durch Schmp., Elementaranalyse, Massenspektrum, UV-Spektrum, Fluoreszenz-Spektrum, Phosphoreszenz-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm.

Die Dehydrierung von **5** mit Diphenylpikrylhydrazyl erfolgte (in Toluol, unter Schutzgas) analog l. c.¹.