

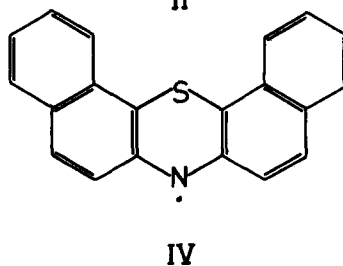
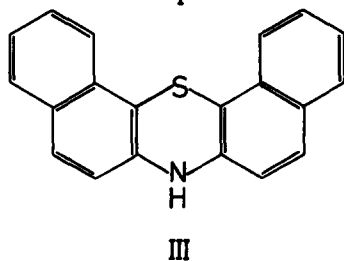
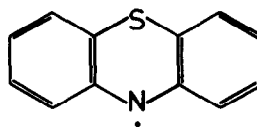
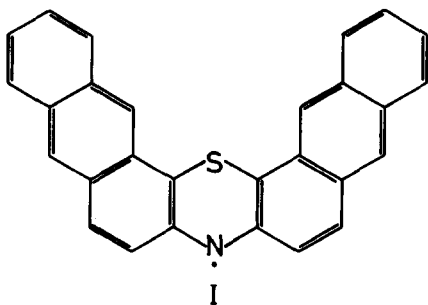
DIBENZO-[c,h]-PHENOTHIAZINYL

M. Zander und W. H. Franke

Laboratorium der Rütgerswerke AG, 462 Castrop-Rauxel, DBR

(Received in Germany 19 November 1970; received in UK for publication 23 November 1970)

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Dehydrierung des 8H-Dinaphtho-[2.3-c:2',3'-h]-phenothiazins zu dem Radikal I [1]. Während das Phenothiazinyl-Radikal (II) [2] eine instabile Spezies ist, deren ESR-Spektrum in Lösung zwar gemessen werden konnte, die sich aber in Substanz bisher nicht isolieren ließ, stellt das Dinaphtho-phenothiazinyl-Radikal I eine stabile Verbindung dar. Der Radikal-Gehalt im kristallisierten I wurde ESR-spektroskopisch zu 85 % bestimmt [3]. Offensichtlich ist die erheblich größere Stabilität von I gegenüber II in dem ausgedehnteren π -System begründet. Es schien nun von Interesse zu prüfen, ob das hinsichtlich der Anellierung zwischen I und II stehende Dibenzo-[c,h]-phenothiazinyl (IV) als stabiles freies Radikal zugänglich ist.



Zur Darstellung von IV wurde die Dehydrierung des 7H-Dibenzo-[c,h]-phenothiazins (III) studiert. - Das von Ris [4] zuerst beschriebene III wird zweckmäßig durch Umsetzung von 2,2'-Dinaphthyl-amin mit überschüssigem Schwefel in siedendem Trichlorbenzol dargestellt. Als Dehydrierungsmittel erwies sich gelbes Quecksilber(II)oxyd als besonders geeignet. Die kurzzeitige Dehydrierung von III mit überschüssigem HgO in siedendem Xylol führt zu einem in grün-braunen Kristallen anfallenden Produkt vom Schmp. 208° (Ausbeute: 30 %). Elementaranalyse und Molekulargewicht (osmometrisch in DMF bei 90°) stehen in Übereinstimmung mit der Formel IV. Im Gegensatz zu III weist IV im IR-Spektrum keine NH-Bande auf. Die dunklen Lösungen von IV in Xylol werden durch Triphenylmethyl entfärbt, wobei die charakteristischen Absorptionsbanden von IV verschwinden. Der Radikalcharakter von IV konnte sowohl in Lösung (Monochlorbenzol) als auch im Kristall durch die intensiven ESR-Spektren nachgewiesen werden. Eine eingehende ESR-Studie zusammen mit Hückel-Rechnungen wird an anderer Stelle veröffentlicht.

Herrn Dipl.-Phys. G. Fauth, Bergbauforschung, Forschungsinstitut des Steinkohlenbergbauvereins, Essen-Kray danken wir auch an dieser Stelle für die ESR-Messungen.

[1] M. Zander und W. H. Franke, Tetrahedron Letters 1969, 5107

[2] H. J. Shine und E. E. Mach, J.org.Chem. 30, 2130 (1965); B. C. Gilbert, P. Hanson, R. O. C. Norman und B. T. Sutcliffe, Chem.Comm. 1966, 161; C. Jackson und N. K. D. Patel, Tetrahedron Letters 1967, 2255

[3] J. Brandt, G. Fauth, W. H. Franke und M. Zander, Chem.Ber., im Druck

[4] Ch. Ris, Ber.dtsch.chem.Ges. 19, 2242 (1886)