

DINAPHTHO-[2,3-c : 2',3'-h]-PHENOTHIAZINYL

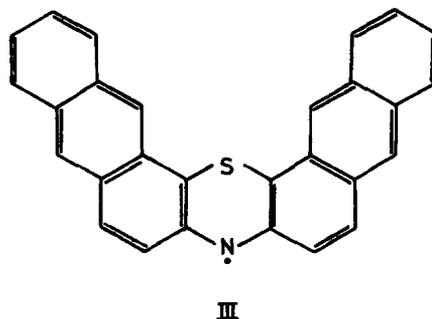
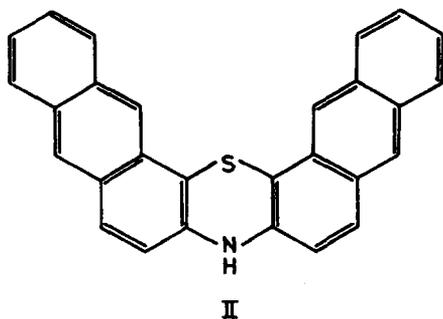
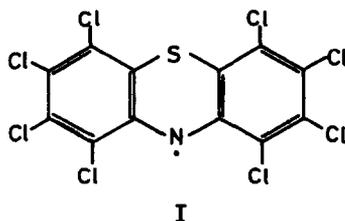
ein stabiles freies Radikal

M.Zander und W.H.Franke

Laboratorium der Rütgerswerke AG , 462 Castrop-Rauxel , DBR

(Received in Germany 30 October 1969; received in UK for publication 18 November 1969)

Außer Oktachlorphenothiazinyl (I) [1] sind stabile freie Radikale in der Phenothiazin-Reihe bisher nicht bekannt . Wir fanden jetzt , daß die Dehydrierung von 8H-Dinaphtho-[2,3-c : 2',3'-h]-phenothiazin (II) zu dem sowohl in Lösung wie im Kristallzustand bemerkenswert stabilen freien Phenothiazinyl-Radikal III führt .



II entsteht aus 2,2'-Dianthryl-amin mit der ber. Menge Schwefel in siedendem Trichlorbenzol (unter  $\text{CO}_2$ ) in 70-proz. Ausbeute ; rote Prismen (aus Benzol) vom Schmp.  $291^\circ$  . Die Konstitution von II folgt aus Bildungsweise , Elementaranalyse , Molekulargewicht (osmometrisch in Aceton) , UV-Spektrum (Phenothiazin-Typ [2] ) und IR-Spektrum , das die für die angulare Anellierung

charakteristische  $\gamma$ -CH-Absorption aufweist [3] ( $801 \text{ cm}^{-1}$ ) . Auch die relativ große Löslichkeit und der relativ niedrige Schmp. der Verbindung sind nur mit der di-angularen Struktur II vereinbar . Die Bildung von II aus 2,2'-Dianthryl-amin entspricht der des analogen Dibenzophenothiazins aus 2,2'-Dinaphthyl-amin [4] .

Die Dehydrierung von II mit der ber. Menge Blei(IV)oxyd in siedendem Xylol führt augenblicklich zu einer tiefgrünen Lösung , aus der sich noch in der Hitze grün-schwarze Nadeln vom Schmp.  $304-306^{\circ}$  abscheiden , Ausbeute 30 % . Elementaranalyse und Molekulargewicht (osmometrisch in DMF bei  $90^{\circ}$ ) stehen in Übereinstimmung mit der Formel III . Im Gegensatz zu II weist III im IR-Spektrum keine NH-Absorption auf . Die Hydrierung von III mit Zink und Essigsäure in Pyridin führt wieder zum Phenothiazin II . Der Radikalcharakter von III konnte sowohl in Lösung (Monochlorbenzol) als auch im Kristall eindeutig durch das sehr intensive ESR-Spektrum nachgewiesen werden . Die Neigung von III zur Dimerisierung scheint bemerkenswert gering zu sein . Eine eingehende ESR-spektroskopische Untersuchung des neuen Radikals wird an anderer Stelle veröffentlicht .

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

---

[1] G.Bodea und I.Silberg , Nature 198 , 883 (1963)

[2] M.Zander und W.H.Franke , Chem.Ber. 102 , 2728 (1969)

[3] M.Zander und W.H.Franke , Chem.Ber. 96 , 699 (1963)

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