

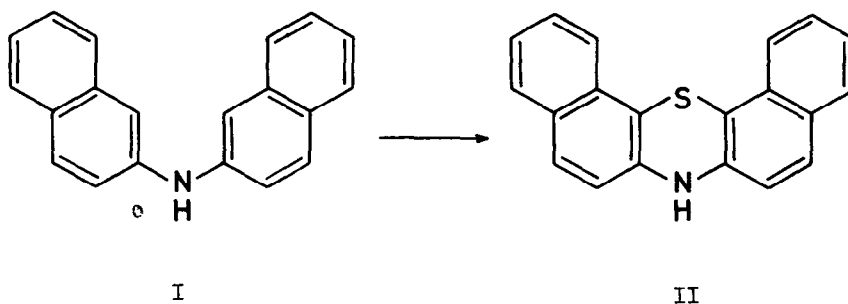
Ueber die Umsetzung von 2,7-Di- $\beta$ -naphthylamino-naphthalin mit Schwefel

M. Zander

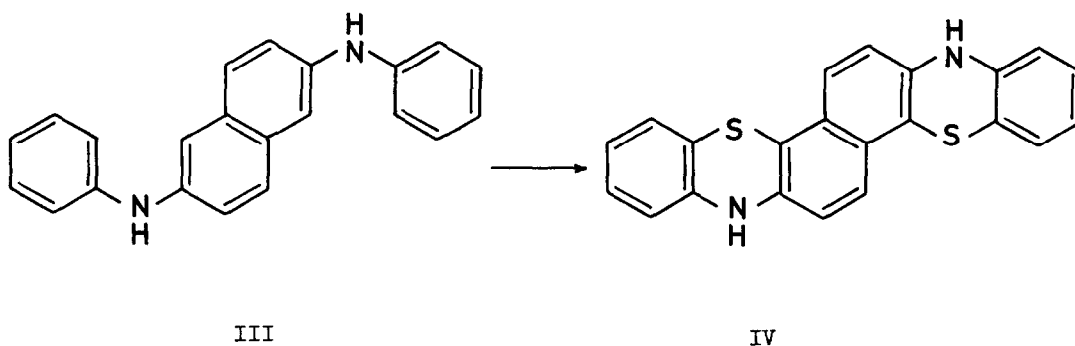
Laboratorium der Rütgerswerke AG, 462 Castrop-Rauxel, DBR

(Received in Germany 3 July 1971; received in UK for publication 24 July 1971)

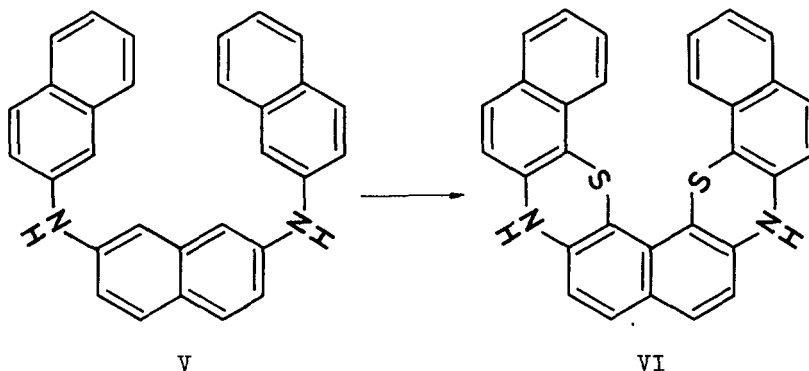
Di- $\beta$ -naphthylamin (I) reagiert mit überschüssigem Schwefel unter verschiedenen Bedingungen zum Dibenzo [c,h]phenothiazin (II) [1] :



Aus Diaminen bilden sich in der gleichen Reaktion Phenothiazino-phenothiazine [2] , zum Beispiel:



Analog hierzu wurde erwartet, daß die Umsetzung von 2,7-Di- $\beta$ -naphthylamino-naphthalin V [3] mit Schwefel zum Phenothiazino-phenothiazin VI führt:

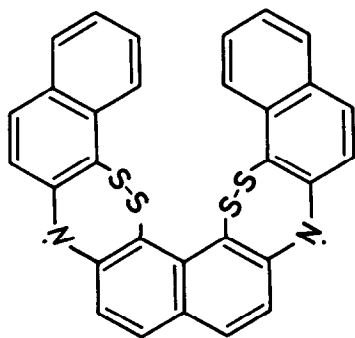


Die Umsetzung von V mit überschüssigem Schwefel wurde in siedendem Trichlorbenzol durchgeführt (Luftausschluß). Man erhielt in 42-proz. Ausbeute ein in rotbraunen Nadeln von Schmp 355° (Zers., aus Trichlorbenzol) kristallisierendes Produkt.

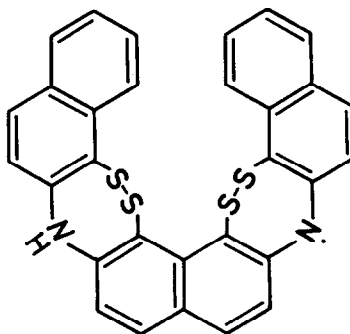
Aus der Elementaranalyse des Reaktionsprodukts folgt eindeutig, daß das Diamin V nicht wie erwartet 2 sondern 4 Atome Schwefel aufgenommen hat.

Die höchsten Massen, die im Massenspektrum auftreten, sind 532 und 533, wobei der peak 532 intensitätsmäßig deutlich überwiegt. Das Intensitätsverhältnis der Massen 532 und 533 entspricht jedoch nicht genau dem Isotopenverhältnis, so daß angenommen werden muß, daß zur Intensität der Masse 533 außer dem Isotopenpeak noch eine andere Komponente beiträgt. Nach dem Massenspektrum liegt demnach entweder ein Gemisch der Verbindung  $C_{30}H_{16}N_2S_4$  und  $C_{30}H_{17}N_2S_4$  vor, oder es liegt nur  $C_{30}H_{17}N_2S_4$  vor und der M-1-peak ist intensiver als der Molekülpeak.

Mit Elementaranalyse, Massenspektrum, Bildungsweise und der ausgeprägten 1,2-Reaktivität des Naphthalinkerns sind die Formeln VII ( $C_{30}H_{16}N_2S_4$ ) und VIII ( $C_{30}H_{17}N_2S_4$ ) vereinbar.



VII



VIII

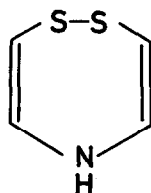
Der von VII und VIII geforderte Radikal-Charakter wurde ESR-spektroskopisch nachgewiesen. Das Reaktionsprodukt zeigt in Lösung (Trichlorbenzol, Raumtemperatur) ein intensives ESR-Spektrum mit dem für N-Radikale charakteristischen Triplet. Die Spin-Konzentration im Kristall (Raumtemperatur) wurde zu  $0.2 \times 10^{21}$  Spins/g ermittelt. Eine Unterscheidung zwischen VII und VIII ist aufgrund von ESR-Messungen nicht möglich.

Der Radikalcharakter des Reaktionsprodukts folgt auch aus dem chemischen Verhalten. Die roten Lösungen des Radikals werden durch Triphenylmethyl entfärbt, wobei die charakteristischen Absorptionsbanden verschwinden.

Im IR-Spektrum (Nujol) ist keine NH-Absorption nachweisbar, wobei sich ein Anteil von weniger als 10 - 20 % VIII dem Nachweis hätte entziehen können. Das Diamin V zeigt intensive NH-Absorption im Erwartungsbereich.

Zusammenfassend ergibt sich aus den bisherigen Untersuchungen, daß die Umsetzung des Diamins V mit Schwefel im Wesentlichen zum Bi-Radikal VII führt. Wahrscheinlich liegt daneben in geringerer Menge das Mono-Radikal VIII vor.

Die Verbindungen VII und VIII leiten sich vom Grundgerüst des 1,2,5-Dithiazepins (IX) ab.



IX

Hinsichtlich der Bildungsweise von VII resp. VIII kann angenommen werden, daß zunächst Einbau des Schwefels in das Diamin V erfolgt und anschließend Dehydrierung mit überschüssigem Schwefel zum Radikal. - Die Bildung des 1,2,5-Di-thiazepinsystems bei der Umsetzung einer Diarylamin-Gruppierung mit Schwefel ist ungewöhnlich. Weitere analoge Untersuchungen sind geplant.

Den Herren Dr. J. Brandt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, und Dipl.-Phys. G. Fauth, Bergbauforschung GmbH, Essen-Kray, danke ich für die Durchführung der ESR-Messungen. - Herrn Dr. W. Riepe, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, bin ich für die massenspektroskopische Untersuchung und nützliche Diskussionen zu Dank verpflichtet. - Meinen Mitarbeitern, den Herren D. Kampf und W. H. Franke, danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung der präparativen Arbeiten.

- 
- [1] Ch. Ris, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 2242 (1886); M. Zander und W. H. Franke, Tetrahedron Letters No. 59, 5171 (1970)
- [2] M. Zander und W. H. Franke, Chem. Ber. 102, 2728 (1969)
- [3] N. P. Buu-Hoi, J. Chem. Soc. (London) 1952, 4346