

## GÜNTHER DREFAHL, GERHARD PLÖTNER und ARNOLD ZIEGLER

Untersuchungen über Stilbene, XLIII<sup>1)</sup>

## Aryläthylenderivate des Carbazols

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 21. Mai 1962)

Synthesen mehrerer Aryläthylenverbindungen des Carbazols bzw. *N*-Methylcarbazols werden beschrieben und ihre UV-Spektren angegeben.

Die Verwendung geeignet substituierter Heterocyclen als Szintillator-Substanzen tritt wegen der günstigeren Löslichkeitsverhältnisse und besonders intensiven Fluoreszenz immer mehr in den Vordergrund. In diesem Zusammenhang interessierte die Darstellung von Carbazolderivaten mit Stilbenyl- bzw. Styryl-Substituenten am Stickstoff oder in 3-Stellung.

*N*-Aryl-carbazole wurden bereits nach zahlreichen Verfahren synthetisiert. So wurde *N*-Phenyl-carbazol erstmalig nach einer Patentmitteilung von L. CASSELLA und Co.<sup>2)</sup> analog den *N*-Alkyl-carbazolen<sup>3)</sup> durch Erhitzen von Carbazol-kalium mit Brombenzol im Autoklaven auf 180–220° in Gegenwart von Kupferpulver dargestellt. Ein neueres Verfahren<sup>4)</sup> geht von Carbazol und *o*-Jod-benzoesäure aus. Diese Komponenten bilden in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferoxyd *N*-[2-Carboxy-phenyl]-carbazol, das bei 350–400° zu *N*-Phenyl-carbazol decarboxyliert. B. M. BARCLAY und N. CAMPBELL<sup>5)</sup> stellten *N*-Phenyl-carbazol durch Dehydrierung von *N*-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol mit Chloranil her, wobei das Tetrahydrocarbazol durch Reduktion von Nitrosodiphenylamin mit Zinkstaub in Eisessig bei Gegenwart von Cyclohexanon nach W. H. LINNELL und W. H. PERKIN JR.<sup>6)</sup> leicht zugänglich ist. Die Umsetzung von Carbazol mit Halogenbenzol zu *N*-Phenyl-carbazol wurde in mannigfacher Weise variiert<sup>7)</sup>.

In Anlehnung an dieses Verfahren gelang es H. GILMAN und J. B. HONEYCUTT<sup>8)</sup> kürzlich, *N*-[*p*-Biphenyl]-carbazol, 1.4-Bis-[carbazolyl-(9)]-benzol und 4.4'-Bis-[carbazolyl-(9)]-biphenyl sowie *N*-[Pyridyl-(2)]- bzw. *N*-[Chinolyl-(2)]-carbazol darzustellen. Eine Anzahl dieser *N*-Aryl-carbazole ist auf ihre Brauchbarkeit als Szintillator geprüft worden<sup>9)</sup>.

Analog der Darstellung des *N*-[*p*-Biphenyl]-carbazols versuchten wir, durch Einsatz von 4-Brom-stilben das *N*-[Stilbenyl-(4)]-carbazol zu synthetisieren, konnten diese Verbindung jedoch bei Verwendung von Benzin (Sdp. < 150°), Nitrobenzol und Deka-

<sup>1)</sup> XLII. Mitteil.: G. DREFAHL, G. PLÖTNER und K. WINNEFELD, Chem. Ber. 94, 2002 [1961].

<sup>2)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 224951, C. 1910 II, 699.

<sup>3)</sup> C. GRAEBE und B. V. ADLERSKRON, Liebigs Ann. Chem. 202, 23 [1880].

<sup>4)</sup> A. ECKERT, F. SEIDEL und G. ENDLER, J. prakt. Chem. [2] 104, 85 [1922].

<sup>5)</sup> J. chem. Soc. [London] 1945, 530.

<sup>6)</sup> J. chem. Soc. [London] 125, 2451 [1924].

<sup>7)</sup> H. G. DUNLOP und S. H. TUCKER, J. chem. Soc. [London] 1939, 1945.

<sup>8)</sup> J. org. Chemistry 22, 226 [1957].

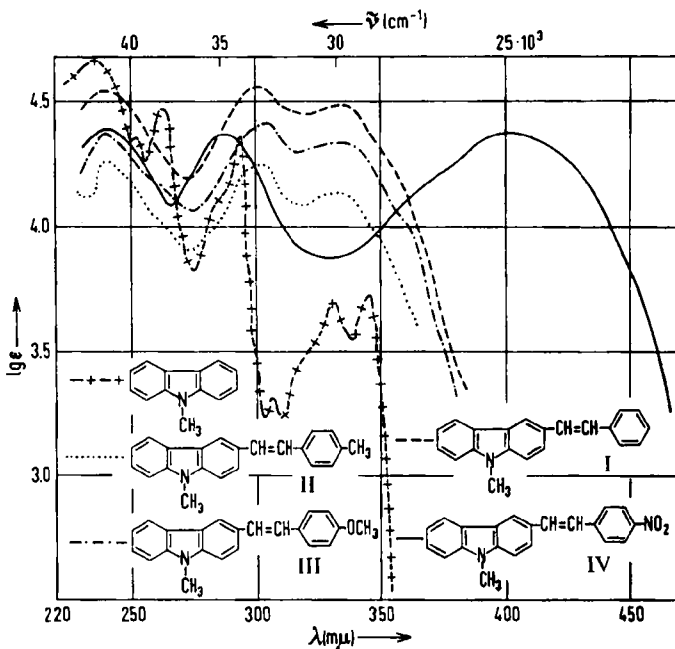
<sup>9)</sup> H. GILMAN, E. A. WEIPERT, R. O. RANCK und F. N. HAYES, J. org. Chemistry 23, 628 [1958]; H. GILMAN, E. A. WEIPERT, TH. SODDY und F. N. HAYES, ebenda 22, 1169 [1957].

lin als Lösungsmittel sowie Reaktionszeiten bis zu 30 Stdn. nicht isolieren. Bei gleichartiger Umsetzung von 4,4'-Dibrom-stilben mit Carbazol in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferbronze und Jod in siedendem Nitrobenzol gewannen wir in 15-proz. Ausbeute 4,4'-Bis-[carbazolyl-(9)]-stilben als glänzende, blaßrosa Nadeln, durch chromatographische Reinigung leicht analysenrein erhältlich.

Für die Darstellung der in 3-Stellung substituierten Carbazole erwies sich der von N. P. BUU-HOI und N. HOAN<sup>10)</sup> erstmals dargestellte *N*-Methyl-carbazol-aldehyd-(3) als leicht zugängliches Ausgangsprodukt. Durch Anwendung der Carbonylolefinierung nach WITTIG konnten wir aus diesem Aldehyd und einer Anzahl entsprechend substituierter Triphenylphosphoniumsalze *N*-Methyl-carbazole mit konjugierten Seitenketten in 3-Stellung aufbauen.

Die Kondensation von Chinaldin mit *N*-Methyl-carbazol-aldehyd-(3) mittels Zinkchlorids liefert in guter Ausbeute 1-[Chinolyl-(2)]-2-[*N*-methyl-carbazolyl-(3)]-äthylen, dessen Hydrochlorid aus methanolischer Salzsäure in prächtig roten Nadeln kristallisiert und bereits am Tageslicht eine auffallend rote Fluoreszenz zeigt.

Die UV-Spektren der dargestellten Carbazol-Verbindungen sowie des *N*-Methyl-carbazols wurden mit einem „Uvispek“-Spektralphotometer (Fa. Hilger and Watts, London) in Dioxan aufgenommen.



Abbild. 1. UV-Spektren in Dioxan von + + + *N*-Methyl-carbazol, - - - *N*-Methyl-3-styryl-carbazol (I), · · · · · *N*-Methyl-3-[*p*-methyl-styryl]-carbazol (II), - - - · *N*-Methyl-3-[*p*-methoxy-styryl]-carbazol (III) und - - - *N*-Methyl-3-[*p*-nitro-styryl]-carbazol (IV)

<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. 73, 99 [1951].

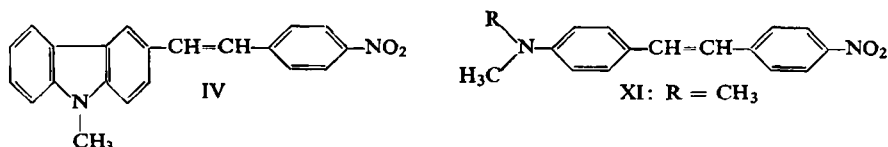
## Übersicht über die dargestellten Verbindungen

	Verbindung	Farbe	Schmp.	in festem Zustand	Fluoreszenz in Xylol
I	(C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N) · CH : CH · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <i>N</i> -Methyl-3-styryl-carbazol	farblos	152—153°	blau	blau
II	(C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N) · CH : CH · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CH <sub>3</sub> ( <i>p</i> ) <i>N</i> -Methyl-3-[ <i>p</i> -methyl-styryl]-carbazol	farblos	173—175°	hellblau	blau
III	(C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N) · CH : CH · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · OCH <sub>3</sub> ( <i>p</i> ) <i>N</i> -Methyl-3-[ <i>p</i> -methoxy-styryl]-carbazol	farblos	197—198°	intensiv hellblau	blau
IV	(C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N) · CH : CH · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · NO <sub>2</sub> ( <i>p</i> ) <i>N</i> -Methyl-3-[ <i>p</i> -nitro-styryl]-carbazol	orangerot	215—216°	orangerot	gelbgrün
V	(C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N) · CH : CH · CH : CH · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 1-Phenyl-4-[ <i>N</i> -methyl-carbazolyl-(3)]-butadien-(1.3)	blaugrün	147—148°	hellgrün	intensiv blau
VI	(C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N) · CH : CH · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CH : CH · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 1-[Stilbenyl-(4)]-2-[ <i>N</i> -methyl-carbazolyl-(3)]-äthylen	gelbgrün	252—253°	gelbgrün	blau
VII	(C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N) · CH : CH · C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N 1-[Chinoly-(2)]-2-[ <i>N</i> -methyl-carbazolyl-(3)]-äthylen	gelbgrün	194—195°	hellgrün	blau
VIII	(C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N) · CH : CH · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CH : CH · (C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N) 1,4-Bis-[β-( <i>N</i> -methyl-carbazolyl-(3))-vinyl]-benzol	gelb	293—295°	gelbgrün	blau
IX	(C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N) · CH : CH · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CH : CH · (C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N) 4,4'-Bis-[β-( <i>N</i> -methyl-carbazolyl-(3))-vinyl]-biphenyl	chromgelb	357—359°	gelb	blaugrün
X	(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N) · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CH : CH · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N) 4,4'-Bis-[carbazolyl-(9)]-stilben	blaugrün	304—305°	hellblau	intensiv blau

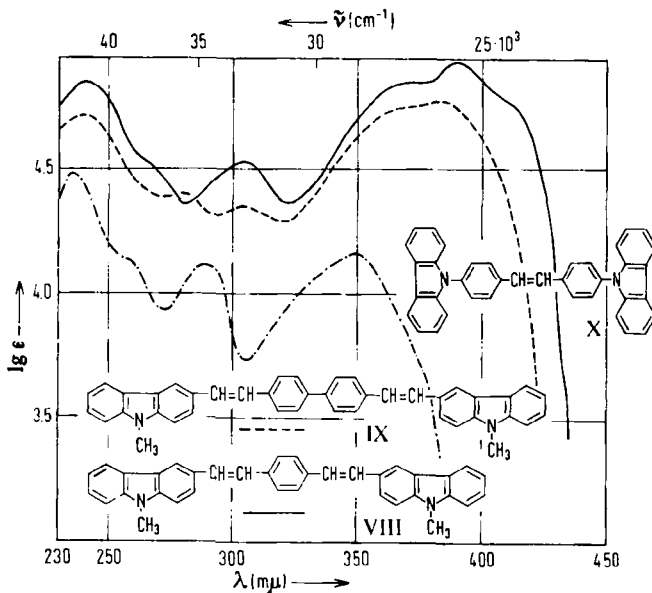
In Abbild. 1 sind die Absorptionsspektren der Substanzen I—IV sowie des *N*-Methyl-carbazols aufgetragen. Die beim *N*-Methyl-carbazol ausgeprägte Schwingungsstruktur des Spektrums ist bei dem Übergang zu den in 3-Stellung durch einen konjugierten Rest substituierten *N*-Methyl-carbazolen völlig verschwunden.

Ein Vergleich dieser Spektren mit dem des *N*-Methyl-carbazols zeigt, daß hinsichtlich der Bandenlage die beiden kurzwelligen Banden ( $\lambda$  235–245  $\mu\mu$  und  $\lambda$  290 bis 300  $\mu\mu$ ) entsprechenden Banden des *N*-Methyl-carbazols zugeordnet werden können.

Während die Substitution des Benzolringes der Styrylgruppe durch Methyl- bzw. Methoxygruppen eine entsprechende Verschiebung der Hauptbanden zur Folge hat, ist die außerordentlich starke bathochrome Verschiebung bei Substitution durch einen *p*-Nitro-styryl-Rest in 3-Stellung besonders auffällig. Ein Vergleich von IV mit dem roten 4-Dimethylamino-4'-nitro-stilben (XI) läßt diese starke Farbvertiefung verständlich werden, denn offensichtlich liegt im Carbazol ein dieser Stilbenverbindung entsprechendes System vor.



Die Spektren der Abbild. 2 zeigen beim Vergleich der Substanzen VIII und IX wieder die bemerkenswerte hypsochrome Verschiebung der Absorption, wenn an



Abbild. 2. UV-Spektren in Dioxan von — 1,4-Bis-[ $\beta$ -(*N*-methyl-carbazolyl-(3))-vinyl]-benzol (VIII), - - - 4,4'-Bis-[ $\beta$ -(*N*-methyl-carbazolyl-(3))-vinyl]-biphenyl (IX) und - · - · 4,4'-Bis-[carbazolyl-(9)]-stilben (X)

Stelle eines Benzolringes eine Biphenylgruppierung in ein konjugiertes System eingebaut wird. Das Spektrum der Verbindung X zeigt eine relativ kurzwellige Hauptbande. Offensichtlich liegt hier ein, durch sterische Faktoren, in seiner Mesomeriefähigkeit eingeschränktes System vor.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*N-Methyl-3-styryl-carbazol (I)*: Einer Lösung von 3 g *N-Methyl-carbazol-aldehyd-(3)* und 5.6 g *Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid* in 100 ccm absol. Äthanol wird eine Äthylatlösung aus 0.4 g Natrium in 20 ccm Äthanol unter Rühren zugesetzt. Nach sofortiger Trübung der Mischung fällt das Carbazolderivat in feinen, weißen Nadeln aus, die aus Äthanol/Benzol farbl. glänzende Nadeln vom Schmp. 152–153° liefern. Ausb. 50% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima:  $\lambda$  331 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.49$ ),  $\lambda$  300 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.56$ ),  $\lambda$  243 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.55$ ) in Dioxan.

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N (283.4) Ber. C 89.01 H 6.05 N 4.94 Gef. C 88.89 H 5.87 N 4.81

*N-Methyl-3-[p-methyl-styryl]-carbazol (II)*: 1 g *N-Methyl-carbazol-aldehyd-(3)* und 1.5 g *Triphenyl-p-xylyl-phosphoniumchlorid* werden in 50 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 0.11 g Natrium in 10 ccm Äthanol versetzt. Nach anfänglicher Rotfärbung der Mischung scheidet sich das Reaktionsprodukt in farbl. Nadeln aus. Der Niederschlag wird mit wenig verd. Äthanol gewaschen und aus Äthanol oder Benzin umkristallisiert. Farbl. glänzende Nadeln vom Schmp. 173–175°. Ausb. 62% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima:  $\lambda$  335 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.13$ ),  $\lambda$  303 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.24$ ),  $\lambda$  240 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.26$ ) in Dioxan.

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N (297.4) Ber. C 88.85 H 6.44 N 4.71 Gef. C 88.88 H 6.56 N 4.88

*N-Methyl-3-[p-methoxy-styryl]-carbazol (III)*: 2 g *Triphenyl-[p-methoxy-benzyl]-phosphoniumchlorid*, aus äquiv. Mengen Anisylchlorid und Triphenylphosphin in Benzol in farbl. Kristallen (Schmp. 228–230°) leicht erhältlich, und 1 g *N-Methyl-carbazol-aldehyd-(3)* werden in 50 ccm absol. Äthanol gelöst und unter Rühren mit 0.11 g Natrium in 10 ccm Äthanol versetzt. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der aus Äthanol farbl. glänzende Nadeln vom Schmp. 197–198° gibt. Ausb. 60% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima:  $\lambda$  336 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.34$ ),  $\lambda$  306 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.42$ ),  $\lambda$  240 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.36$ ) in Dioxan.

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>NO (313.4) Ber. C 84.31 H 6.11 N 4.48 Gef. C 84.25 H 6.19 N 4.73

*N-Methyl-3-[p-nitro-styryl]-carbazol (IV)*: *Triphenyl-[p-nitro-benzyl]-phosphoniumchlorid*<sup>11)</sup> wird nach folgender Vorschrift leicht rein erhalten: 6.6 g *p-Nitro-benzylchlorid* und 9 g *Triphenylphosphin* werden, in 50 ccm Chloroform gelöst, 15 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach gibt man die gleiche Menge absol. Benzol hinzu und destilliert das Chloroform als azeotropes Gemisch (Chloroform/Benzol) ab. Aus der verbleibenden Benzollösung kristallisiert das Phosphoniumsalz in glänzenden, hellgelben Kristallen aus. Schmp. 247° (Zers.).

1 g *N-Methyl-carbazol-aldehyd-(3)* und 2.1 g *Triphenyl-[p-nitro-benzyl]-phosphoniumsalz* werden, in 80 ccm absol. Äthanol gelöst, mit einer äquiv. Menge 0.2 m äthanol. Natriumäthylatlösung versetzt. Die auftretende Rotfärbung verschwindet schnell mit dem Ausfallen

<sup>11)</sup> N. N. MELNIKOW, A. J. KRETOW und B. I. MELZER, J. allg. Chem. (russ.) 7, 461 [1937]; C. 1937 II, 1564.

des Reaktionsproduktes. Man läßt den Ansatz über Nacht stehen und kristallisiert den Niederschlag mehrmals aus Benzol um. Orangerote Kristalle vom Schmp. 215–216°. Ausb. 15% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima:  $\lambda$  402  $\mu\text{m}$  ( $\log \epsilon = 4.37$ ),  $\lambda$  289  $\mu\text{m}$  ( $\log \epsilon = 4.38$ ),  $\lambda$  241  $\mu\text{m}$  ( $\log \epsilon = 4.40$ ) in Dioxan.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (328.4) Ber. C 76.82 H 4.91 N 8.53 Gef. C 77.10 H 4.86 N 8.24

Die Xylollösung von IV fluoresziert im UV-Licht intensiv gelbgrün, die Acetonlösung orangerot.

*1-Phenyl-4-[N-methyl-carbazolyl-(3)]-butadien-(1.3) (V)*: Einer Lösung von 4.2 g *N-Methyl-carbazol-aldehyd-(3)* und 7.5 g *Triphenyl-cinnamyl-phosphoniumchlorid* in 150 ccm absol. Äthanol wird unter Rühren eine Lösung von 0.5 g Natrium in 100 ccm Äthanol zugesetzt. Nach anfänglicher Rotfärbung trübt sich die Mischung und das Reaktionsprodukt fällt flockig aus. Man läßt den Ansatz noch 2 Stdn. stehen, versetzt mit 80 ccm Wasser und saugt ab. Der Rückstand wird mit wenig 60-proz. Äthanol gewaschen, i. Vak. über KOH getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Blaßgrüne Nadeln vom Schmp. 147–148°. Ausb. 65% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima:  $\lambda$  350  $\mu\text{m}$  ( $\log \epsilon = 4.67$ ),  $\lambda$  308  $\mu\text{m}$  ( $\log \epsilon = 4.52$ ),  $\lambda$  242  $\mu\text{m}$  ( $\log \epsilon = 4.64$ ) in Dioxan.

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}$  (309.4) Ber. C 89.28 H 6.19 N 4.53 Gef. C 89.03 H 6.42 N 4.30

*1-Stilbenyl-(4)-2-[N-methyl-carbazolyl-(3)]-äthylen (VI)*: 14 g *Triphenyl-[4-styryl-benzyl]-phosphoniumbromid* und 5.5 g *N-Methyl-carbazol-aldehyd-(3)* werden, in 125 ccm absol. Äthanol gelöst, unter Rühren mit 125 ccm einer 0.2 *m* äthanol. Natriumäthylatlösung versetzt. Die Mischung färbt sich rot, und nach wenigen Augenblicken fällt ein hellgelber, voluminöser Niederschlag aus. Man läßt den Ansatz noch 2 Stdn. stehen, gibt 50 ccm Wasser hinzu und saugt ab. Der Rückstand wird mit wenig verd. Äthanol gewaschen und aus Xylo umkristallisiert. Gelbgrüne, glänzende Nadeln vom Schmp. 252–253°. Ausb. 67% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima:  $\lambda$  377  $\mu\text{m}$  ( $\log \epsilon = 4.79$ ),  $\lambda$  310  $\mu\text{m}$  ( $\log \epsilon = 4.40$ ),  $\lambda$  293  $\mu\text{m}$  ( $\log \epsilon = 4.36$ ),  $\lambda$  240  $\mu\text{m}$  ( $\log \epsilon = 4.68$ ) in Dioxan.

$\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{N}$  (385.5) Ber. C 90.35 H 6.01 N 3.64 Gef. C 90.17 H 6.32 N 3.48

*1-Chinoly-(2)-2-[N-methyl-carbazolyl-(3)]-äthylen (VII)*: 9.2 g *Chinaldin* werden mit 13.6 g *N-Methyl-carbazol-aldehyd-(3)* und 3 g Zinkchlorid 5 Stdn. auf 150–160° erhitzt. Das rotbraune Reaktionsprodukt wird gepulvert, mit salzsäurehaltigem Dioxan aufgekocht, die beim Erkalten sich abscheidende rote Zinkchloridverbindung abfiltriert, mit heißem Chloroform gewaschen und in Pyridin gelöst. Mit Ammoniak wird das rohe VII gefällt und dessen benzolische Lösung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 194–195° (aus Benzol/Äthanol). Ausb. 56% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima:  $\lambda$  375  $\mu\text{m}$  ( $\log \epsilon = 4.61$ ),  $\lambda$  292  $\mu\text{m}$  ( $\log \epsilon = 4.56$ ),  $\lambda$  238  $\mu\text{m}$  ( $\log \epsilon = 4.60$ ) in Dioxan.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2$  (334.4) Ber. C 86.19 H 5.43 N 8.38 Gef. C 85.92 H 5.17 N 8.22

*Hydrochlorid*: Rote Nadeln aus methanol. HCl, intensiv rot fluoreszierend.

*1.4-Bis-[\beta-(N-methyl-carbazolyl-(3))-vinyl]-benzol (VIII)*: Einer Lösung von 2 g *N-Methyl-carbazol-aldehyd-(3)* und 3.4 g *p-Xylylen-bis-[triphenyl-phosphoniumchlorid]* in 80 ccm absol. Äthanol wird eine Lösung von 0.3 g Natrium in 10 ccm Äthanol unter Rühren zugesetzt. Das Reaktionsprodukt fällt sofort als gelber, flockiger Niederschlag aus. Dieser wird nach mehrstdg. Stehenlassen abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Gelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 293–295°. Ausb. 26% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima:  $\lambda$  390  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4.93$ ),  $\lambda$  306  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4.53$ ),  $\lambda$  241  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4.86$ ) in Dioxan.

$C_{36}H_{28}N_2$  (488.6) Ber. C 88.49 H 5.78 N 5.73 Gef. C 88.23 H 5.80 N 5.92

*4.4'-Bis-[\beta-(N-methyl-carbazolyl-(3))-vinyl]-biphenyl (IX)*: Einer Lösung von 11.5 g *Biphenylen-4.4'-bis-methyl-triphenyl-phosphoniumchlorid*] und 5.5 g *N-Methyl-carbazol-aldehyd-(3)* in 150 ccm absol. Äthanol werden unter Rühren 125 ccm einer 0.2 *m* äthanol. Natriumäthylatlösung zugesetzt. Die auftretende Orangefärbung verschwindet sofort unter Ausscheidung des gelben, schwerlöslichen Reaktionsproduktes. Nach 2 Stdn. wird abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und getrocknet, schließlich mehrmals aus Xylol umkristallisiert. Goldgelbe, glänzende Schuppen vom Schmp. 357–359°. Ausb. 40% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima:  $\lambda$  384  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4.77$ ),  $\lambda$  305  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4.36$ ),  $\lambda$  282  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4.40$ ),  $\lambda$  243  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4.72$ ) in Dioxan.

$C_{42}H_{32}N_2$  (564.7) Ber. C 89.33 H 5.71 N 4.96 Gef. C 89.17 H 5.78 N 5.10

*4.4'-Bis-[carbazolyl-(9)]-stilben (X)*: In einem 1-l-Dreihalskolben mit mechanischem Rührer und Luftkühler werden 18.4 g *Carbazol*, 16.9 g *4.4'-Dibrom-stilben*, 15.2 g Kaliumcarbonat, 1 g Kupferbronze und 2.7 g Jod in 250 ccm Nitrobenzol unter heftigem Rühren suspendiert und 24 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel durch Wasserdampfdestillation entfernt und der Rückstand mit heißem Benzol extrahiert. Die Benzollösung wird mit Aktivkohle aufgekocht. Beim Einengen kristallisiert die Verbindung in bräunlichen Nadeln aus. Zur Reinigung wird das Rohprodukt, in Toluol gelöst, an  $Al_2O_3$  chromatographiert. Beim Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man glänzende, hellrosa Nadeln vom Schmp. 304–305°. Ausb. 15% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima:  $\lambda$  350  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4.16$ ),  $\lambda$  290  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4.11$ ),  $\lambda$  236  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4.48$ ) in Dioxan.

$C_{38}H_{26}N_2$  (510.6) Ber. C 89.38 H 5.13 N 5.49 Gef. C 89.73 H 5.16 N 5.33