

MAXIMILIAN ZANDER und WALTER H. FRANKE

Anthraceno-[2'.3' : 2.3]-carbazol

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 18. September 1963)

Anthraceno-[2'.3' : 2.3]-carbazol (IV) und das isomere Carbazol V werden ausgehend von Carbazol und 3-Methyl-naphthoesäure-(2) (I) über das Keton II synthetisiert. Die Ultraviolettpektren von IV und des Naphthocarbazols VI weisen große Ähnlichkeit mit den Spektren der entsprechenden Carboacyclen, 1.2-Benzpentacen resp. 1.2-Benztetraacen, auf.

Auf die Ähnlichkeit der Ultraviolettpektren von Carbazol und Phenanthren sowie von 2.3-, 1.2- und 3.4-Benzo-carbazol mit den Spektren der entsprechenden Carboacyclen (Tetraphen, Chrysen und 3.4-Benzo-phenanthren) ist von G. M. BADGER und B. J. CHRISTIE¹⁾ hingewiesen worden. Aus den zahlreichen Untersuchungen, die über die Lichtabsorption von polycyclischen Aromaten vorliegen²⁾, weiß man, daß empirische spektrale Zusammenhänge sich besonders übersichtlich und eindeutig an hochanellierten Systemen ergeben. Es schien uns daher nützlich, hochanellierte Carbazole zu synthetisieren und die von BADGER und CHRISTIE gefundene Beziehung zwischen den Spektren von Carbazolen und Phenanthrenbenzologen an solchen Verbindungen zu studieren.

In einer früheren Mitteilung³⁾ wurde über die Synthese des Naphtho-[2'.3' : 2.3]-carbazols (VI) berichtet. Auf dem gleichen Weg wurde jetzt das entsprechende Anthraceno-[2'.3' : 2.3]-carbazol (IV) dargestellt.

Die als Ausgangsmaterial benötigte 3-Methyl-naphthoesäure-(2) (I) konnte durch Oxydation von 2.3-Dimethyl-naphthalin mit Natriumdichromat bei 250° im Autoklav neben viel Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) erhalten werden. Aus dem Gemisch der beiden Säuren läßt sich die 3-Methyl-naphthoesäure-(2) durch Extrahieren mit siedendem Xylol, worin die Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) praktisch unlöslich ist, in reiner Form gewinnen. — I wurde mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt und dieses mit Carbazol nach FRIEDEL-CRAFTS in der beim 9-Methyl-3-*o*-toluyl-carbazol³⁾ beschriebenen Weise zum Keton II umgesetzt.

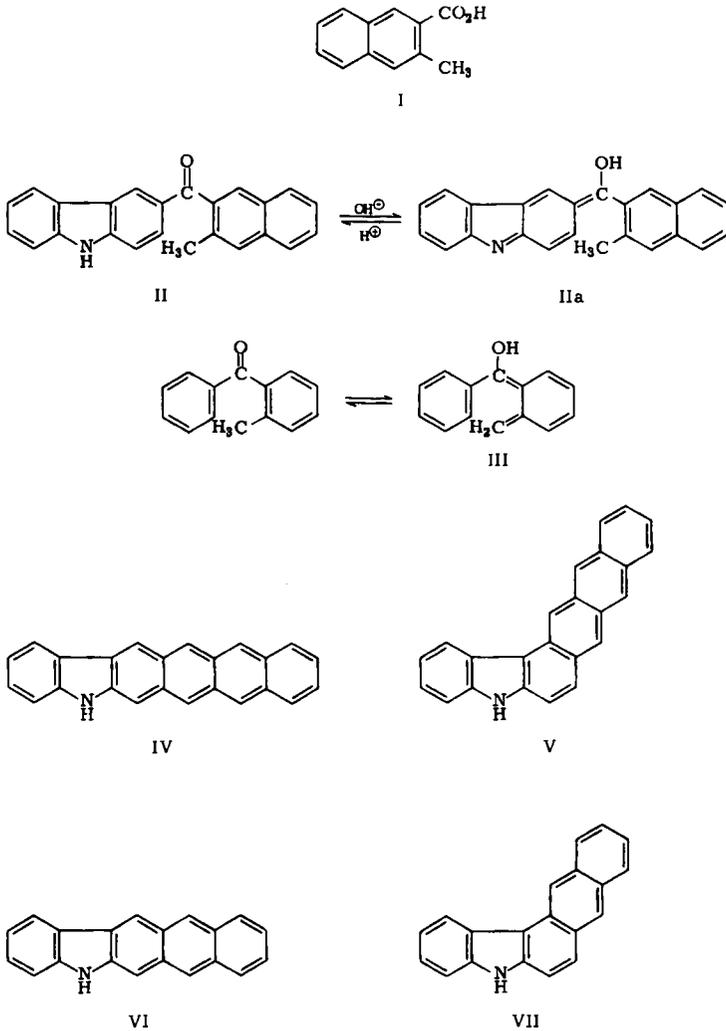
Das Keton II sowie das früher beschriebene 3.6-Di-*o*-toluyl-carbazol³⁾ sind unlöslich in Äthanol, lösen sich aber leicht mit gelber Farbe in äthanolischem Kali. Dagegen sind *N*-methylierte Carbazol-3-ketone³⁾ unlöslich in äthanolischem Kali. Man kann vermuten, daß die leichte Löslichkeit von II bei Anwesenheit von KOH auf einer Enolisierung zu II a beruht. Die Formel II a enthält das Carbazolenin-System. Ein ganz ähnliches Verhalten ist beim 3-Nitro-carbazol bekannt, das sich als Nitronsäure in äthanolischem Kali löst⁴⁾.

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 3438.

²⁾ E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer-Verlag, Heidelberg 1952.

³⁾ M. ZANDER und W. FRANKE, Chem. Ber. 96, 699 [1963].

⁴⁾ S. H. TUCKER und T. S. STEVENS, J. chem. Soc. [London] 123, 2140 [1923].

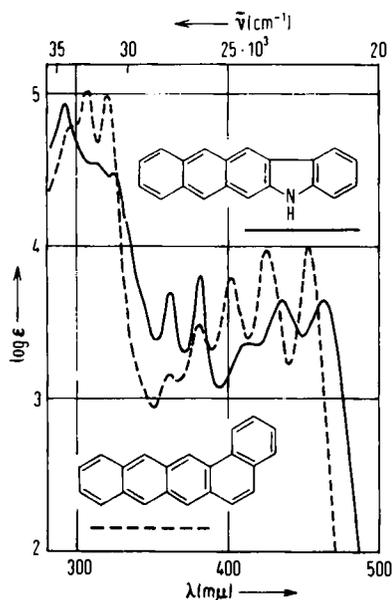


Das Keton II wurde der Pyrolyse bei 420° (ELBS-Reaktion) unterworfen. Diese verlief mit wesentlich schlechterer Ausbeute als die früher durchgeführte ELBS-Reaktion des 9-Methyl-3-*o*-toluyl-carbazols⁵⁾. Nach Untersuchungen von J. W. COOK⁵⁾ sowie von C. D. HURD und J. L. AZORLOSA⁶⁾ verläuft die ELBS-Reaktion im Sinne einer DIELS-ALDERSchen Dien-Synthese über *o*-chinoide Systeme vom Typus III. Die Ausbildung eines 2.3-chinoiden Systems beim Naphthalin ist aber (wegen der erforderlichen Lokalisierung von 4 Doppelbindungen in den Ringen) sehr viel weniger begünstigt als beim Benzol⁷⁾.

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1931, 499.

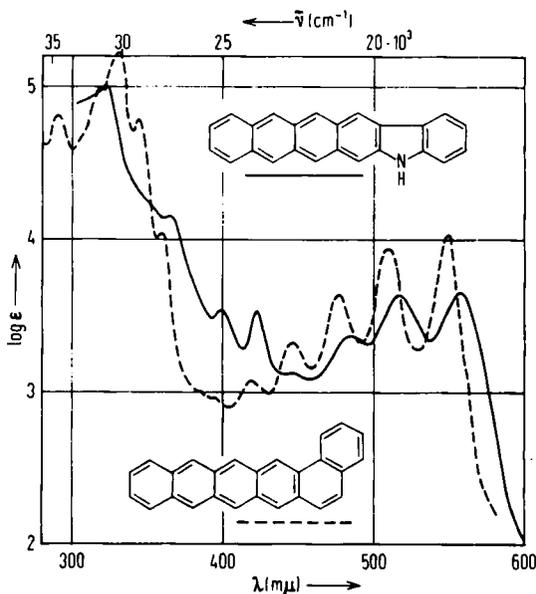
⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 37 [1951].

⁷⁾ Siehe hierzu L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 52, 5204 [1930].



Abbild. 1. Absorptionsspektren.

Naphtho-[2'.3':2.3]-carbazol (VI) in Trichlorbenzol (—): (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern). p : 463 (3.65), 435 (3.64), 412 (3.38); α : 382 (3.80), 362 (3.70); α' : 325 (4.48), 312 (4.55); β : 292 (4.93) (ab 330 $m\mu$ in Benzol).
1.2-Benzotetracen in Benzol (---): p : 453 (4.00), 425 (3.97), 402 (3.80), 381 (3.49), 361 (3.16); β : 320 (4.98), 306 (5.01)

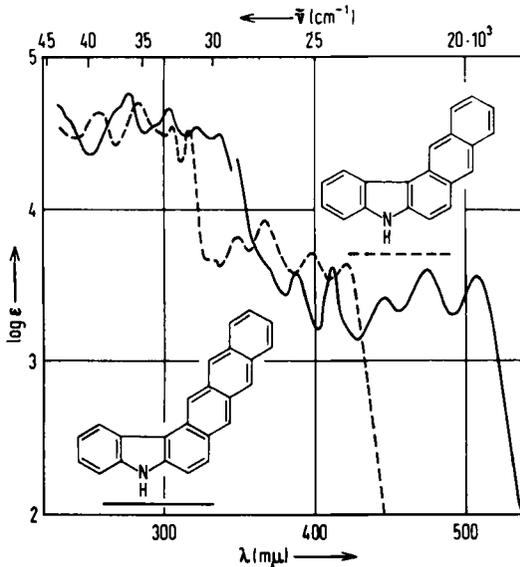


Abbild. 2. Absorptionsspektren.

Anthraceno-[2'.3':2.3]-carbazol (IV) in Trichlorbenzol (—): (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern). p : 556 (3.65), 517 (3.64), 485 (3.37); α : 422 (3.54), 398 (3.54); α' : 364 (4.16); β : 322 (5.00).
1.2-Benzopentacen in Benzol (---): p : 550 (4.04), 510 (3.94), 477 (3.64), 446 (3.32), 418 (3.08); α' : 360 (4.04); β : 344 (4.78), 331 (5.22), 318 (5.00); β' : 290 (4.80)

Die bei der ELBS-Reaktion von II in geringer Menge entstehenden Anthracenocarbazole IV und V lassen sich aufgrund ihrer verschiedenen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln trennen.

In Analogie zu den bei den Naphthocarbazolen³⁾ beobachteten Verhältnissen sollte es sich bei dem leichter-löslichen Isomeren um das angulare Carbazol V, bei dem schwerer-löslichen Isomeren um das lineare Carbazol IV handeln. Dies wird durch die Infrarot- und Ultraviolettspektren bestätigt. Besonders die gute Übereinstimmung im Bereich der γ -CH-Schwingungen in den IR-Spektren (siehe Versuchsteil) von IV und dem linearen Naphthocarbazol VI³⁾, resp. V und dem angularen Naphthocarbazol VII³⁾ spricht nach allen bisherigen Erfahrungen eindeutig für die angenommenen Konstitutionen^{3,8)}. Das UV-Spektrum von V hat im Typus — vor allem im kurzwelligen Bereich — Ähnlichkeit mit dem Spektrum des entsprechenden Naphthocarbazols VII (Spektren siehe Abbild. 3).



Abbild. 3. Absorptionsspektren

Anthraceno-[2'.3':3.4]-carbazol (V) in Trichlorbenzol (—): (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern). 508 (3.56), 475 (3.60), 446 (3.42), 412 (3.62), 388 (3.58), 337 (4.48), 322 (4.54), 304 (4.66), 378 (4.76) (ab 345 $m\mu$ in Äthanol).

Naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol (VII) in Äthanol (---): 420 (3.64), 397 (3.71), 367 (3.93), 348 (3.82), 332 (3.67), 317 (4.50), 306 (4.54), 283 (3.70), 258 (3.62)

In den Abbild. 1 und 2 sind die Ultraviolettspektren des Naphthocarbazols VI sowie des Anthracenocarbazols IV zusammen mit den Spektren der entsprechenden Carbocyclen 1.2-Benztracen⁹⁾ resp. 1.2-Benzpentacen¹⁰⁾ wiedergegeben. Wie man sieht,

⁸⁾ M. P. GROENEWEGE, Colloquium Spectroscopicum Internationale VI (Amsterdam 1956), S. 579, Pergamon Press Ltd., London 1956; M. ZANDER, Chem. Ber. **92**, 2744 [1959]; Erdöl — Kohle — Erdgas — Petrochem. **15**, 362 [1962].

⁹⁾ E. CLAR, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1417 [1932].

¹⁰⁾ E. CLAR, Chem. Ber. **81**, 65 [1948].

ist die Übereinstimmung zwischen den Spektren der Carbazole und der Kohlenwasserstoffe sehr groß. Hingewiesen sei darauf, daß die Intensität der *para*-Banden bei den Heterocyclen gegenüber denen der Kohlenwasserstoffe erniedrigt, die Intensität der α -Banden dagegen erhöht ist.

Es scheint, daß das einsame Elektronenpaar am Stickstoff der Heterocyclen der mittleren C—C-Doppelbindung im angularen Ring der Kohlenwasserstoffe äquivalent ist. Ob am Grundzustand oder am 1. Anregungszustand der Carbazole polare Strukturen unter Mitwirkung des einsamen Elektronenpaares in nennenswertem Maße beteiligt sind, sollte sich durch Messung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante prüfen lassen, was geplant ist. Wenn sich die Vermutung bestätigt, daß solche polaren Strukturen bei den Carbazolen keine Rolle spielen, das einsame Elektronenpaar mithin fixiert ist, so würde dies den Schluß zulassen, daß die mittlere Doppelbindung in den angularen Ringen der Kohlenwasserstoffe ebenfalls weitgehend fixiert ist. Eine Lokalisierung von Doppelbindungen in mehrkernigen Aromaten ist bereits verschiedentlich diskutiert worden¹¹⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

3-Methyl-naphthoesäure-(2) (I): 50 g *2,3-Dimethyl-naphthalin* und 95 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 500 ccm Wasser werden im Autoklav 5 Stdn. auf 250° erhitzt. Nichtumgesetztes *2,3-Dimethyl-naphthalin* und gebildetes *Chrom(III)-oxyd* saugt man ab und versetzt das alkalische Filtrat mit verd. Salzsäure. Man erhält 29 g eines Gemisches der Säure I und *Naphthalin-dicarbon-säure-(2,3)*. Das Säuregemisch wird mit 300 ccm siedendem Xylol extrahiert. Aus der Xylol-lösung kristallisieren beim Erkalten 5,8 g *3-Methyl-naphthoesäure-(2) (I)* (9,7% d. Th., bez. auf eingesetztes *2,3-Dimethyl-naphthalin*) in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 202—203°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (186,2) Ber. C 77,40 H 5,41 O 17,19 Gef. C 77,59 H 5,08 O 17,17

Nochmaliges Extrahieren des obigen Säuregemischs mit 300 ccm siedendem Xylol liefert weitere 1,8 g Säure mit 93-proz. Reinheit (nach Elementaranalyse).

3-Methyl-naphthoesäure-(2)-chlorid: Zur Überführung in das Säurechlorid werden 30 g *Säure I* zu 150 ccm siedendem *Thionylchlorid* innerhalb von 15 Min. gegeben und die Lösung noch 1 Stde. rückgekocht. Anschließend wird das überschüssige *Thionylchlorid* i. Vak. abdestilliert. Das kristallin zurückbleibende Säurechlorid (32 g) ist für die weitere Umsetzung ausreichend rein.

3-[3-Methyl-naphthoyl-(2)]-carbazol (II): Zu einer gut gerührten Suspension von 12,3 g feingepulvertem *Carbazol* und 15 g *Aluminiumchlorid* in 80 ccm Schwefelkohlenstoff werden innerhalb von 30 Min. bei 30—40° (Badtemperatur) 15,0 g *3-Methyl-naphthoesäure-(2)-chlorid*, gelöst in 60 ccm Schwefelkohlenstoff, gegeben. Die Reaktionsmischung wird noch 1 Stde. bei 30—40° gehalten und anschließend mit Eis/verd. Salzsäure zersetzt. Nach mehrstündigem Stehenlassen wird das aus dem Schwefelkohlenstoff als festes Produkt ausfallende *Keton II* abgesaugt und gründlich mit verd. Salzsäure, Wasser und Ammoniak ausgekocht; Ausb.

*) Die Analysen wurden von ALFRED BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt. Alle Schmp. sind unkor. und in evakuierten Kapillaren genommen.

11) E. CLAR, K. F. LANG und H. SCHULZ-KIESOW, Chem. Ber. 88, 1520 [1955]; E. CLAR, C. T. IRONSIDE und M. ZANDER, Tetrahedron [London] 6, 358 [1959]; s. auch M. ZANDER, Angew. Chem. 72, 513 [1960].

10.2 g (41 % d. Th.). — Zur Analyse wird zweimal aus Xylol umkristallisiert. II bildet farblose Kristalle vom Schmp. 243—244°; unlöslich in Äthanol, leicht löslich mit gelber Farbe in äthanolischem Kali. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist Gelb-Orange und schlägt bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure nach Hellgrün um.

$C_{24}H_{17}NO$ (335.4) Ber. N 4.18 O 4.77 Gef. N 4.07 O 4.78

Pyrolyse des Ketons II nach Elbs: Das rohe Keton II (10.2 g) wird in siedendem Xylol gelöst, die Lösung filtriert und das Xylol abdestilliert. Den Rückstand erhitzt man unter CO_2 30 Min. auf 400—420°. Das erhaltene Rohprodukt (7.9 g) wird fein gepulvert und anschließend 9 mal mit je 100 ccm siedendem Xylol extrahiert. Aus den vereinigten Extraktionslösungen kristallisieren nach Einengen auf 150 ccm und längerem Stehenlassen 0.58 g Produkt, das bei der Sublimation bis 420°/1 · 10⁻³ Torr 0.3 g rohes *Anthraceno-[2'.3' : 2.3]-carbazol* (IV) gibt. Zur Reinigung wird noch einige Male mit siedendem Xylol extrahiert und der Rückstand aus Trichlorbenzol umkristallisiert. — IV kristallisiert in schönen rot-violetten Platten, die bis 400° nicht schmelzen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist Rot-Braun und schlägt bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure nach Olivgrün um. Charakteristische IR-Banden (KBr): 896 (γ -CH, „solo“-Bande, siehe l. c.³⁾), 733/cm (γ -CH, „quartett“-Bande³⁾).

$C_{24}H_{15}N$ (317.4) Ber. C 90.82 H 4.76 N 4.41 Gef. C 90.22 H 5.02 N 4.89

Die obige xylolische Extraktionslösung wird nach Abtrennen der 0.58 g rohen Anthraceno-carbazols IV weiter bis auf 50 ccm eingeengt und mit Benzin versetzt. Man erhält 0.8 g Produkt, das nach Hochvakuumsublimation, Umkristallisieren aus Trichlorbenzol und Resublimation eine sehr kleine Menge rotes *Anthraceno-[2'.3' : 3.4]-carbazol* (V) vom Schmp. 286° (unter Dunkelwerden) gibt. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist Violett und schlägt bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure nach Olivgrün um. Charakteristische IR-Banden (KBr): 904, 896 (γ -CH, „solo“-Bande³⁾), 799 (γ -CH, „duo“-Bande³⁾), 747, 742, 736/cm (γ -CH, „quartett“-Bande³⁾).

$C_{24}H_{15}N$ (317.4) Ber. N 4.41 Gef. N 4.16