

MAXIMILIAN ZANDER und WALTER H. FRANKE

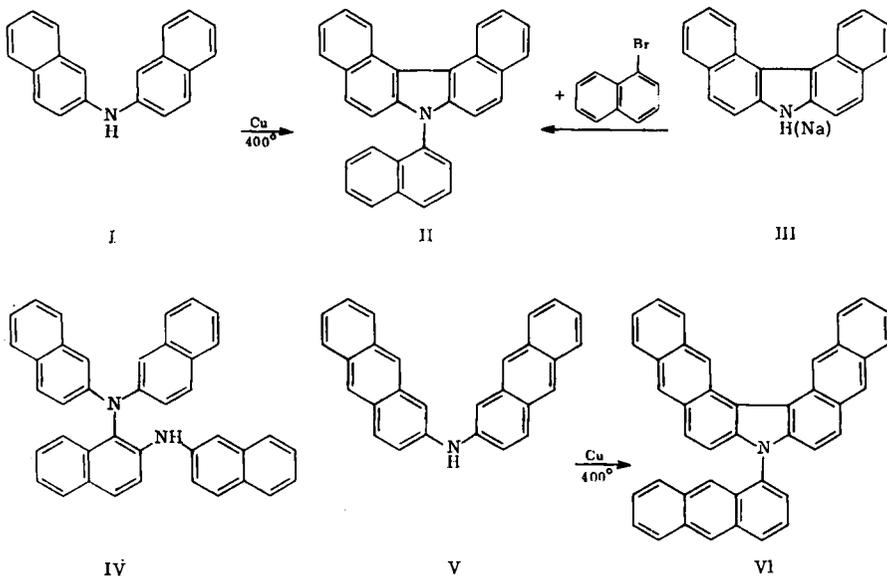
Notiz über die Dehydrierung von Di- β -naphthylamin und Di- β -anthrylamin mit Kupferpulver

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 21. August 1963)

Diphenylamin, Dicyclohexylamin und Phenyl- β -naphthylamin lassen sich durch Pyrolyse oder am Platinkontakt zu Carbazol¹⁾ bzw. 2.3-Benzo-carbazol²⁾ cyclisieren. Dagegen wurde bei der Pyrolyse von Di- α -naphthylamin nur Bildung von Naphthalin und Ammoniak beobachtet³⁾. Wir untersuchten im Zusammenhang mit der Synthese von höheranelierten Carbazolen⁴⁾ die Dehydrierung von Di- β -naphthylamin und Di- β -anthrylamin mit Kupferpulver bei 400°.

Aus Di- β -naphthylamin wird hierbei eine Verbindung C₃₀H₁₉N gebildet. Ihr UV-Spektrum weist sehr große Ähnlichkeit mit dem des 3.4;5.6-Dibenzo-carbazols (III) auf. Das IR-Spektrum zeigt keine NH-Valenzschwingung. Diese Befunde legen für das Dehydrierungsprodukt die Konstitution II nahe, die durch Synthese aus dem Natriumsalz des 3.4;5.6-Dibenzo-carbazols (III) und 1-Brom-naphthalin bewiesen wurde.



1) C. GRAEBE, Liebigs Ann. Chem. **167**, 125 [1873]; **174**, 177 [1874]; N. D. ZELINSKII, I. TITZ und M. GAVERDOWSKAJA, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2590 [1926].

2) C. GRAEBE und W. KNECHT, Liebigs Ann. Chem. **202**, 1 [1880].

3) H. MEYER und A. HOFMANN, Mh. Chem. **37**, 681 [1916].

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

Bei der Dehydrierung von Di- β -naphthylamin mit KMnO_4 in kaltem Aceton erhielt H. WIELAND⁵⁾ nicht das erwartete Tetranaphthylhydrazin, sondern die Verbindung IV. Die Annahme ist naheliegend, daß diese Verbindung primär auch bei der Dehydrierung mit Kupferpulver entsteht und sich anschließend unter Abspaltung von Naphthylamin zum Carbazol II cyclisiert. Da es sich um einen radikalischen Reaktionsweg handelt, sollte der Ringschluß außer über die 1- auch über die 3-Stellungen gehen können unter Bildung der entsprechenden Isomeren von II (*N*-Naphthyl-Verbb. von 2.3; 6.7- und 2.3; 5.6-Dibenzo-carbazol). Jedoch wurde weder bei der Aufarbeitung des Rohprodukts durch fraktionierte Vakuumsublimation noch durch Aluminiumoxyd-Chromatographie ein Hinweis erhalten, daß andere Carbazole als II in vergleichbarer Menge entstehen. — Im Gegensatz zu unserem Ergebnis mit Di- β -naphthylamin erhielt C. GRAEBE²⁾ bei der Pyrolyse von Phenyl- β -naphthylamin ausschließlich das lineare 2.3-Benzocarbazol. Allerdings kann bei der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts durch Kristallisieren das wesentlich leichter lösliche 3.4-Benzocarbazol, das seinerzeit noch nicht bekannt war, übersehen worden sein. R. HUISGEN und W. D. ZÄHLER⁶⁾ beobachteten bei der Benzofluorenon-Bildung aus der Diazoverbindung des 2-[*o*-Amino-benzoyl]-naphthalins beim radikalischen Reaktionsweg wesentlich höhere Selektivität (überwiegend angularer Ringschluß) als beim polaren Reaktionsweg.

Die Dehydrierung von Di- β -anthrylamin (V)⁷⁾ mit Kupferpulver bei 400° liefert als Hauptprodukt eine Verbindung $\text{C}_{42}\text{H}_{25}\text{N}$. Das IR-Spektrum weist keine NH-Valenzschwingung auf und die Verbindung addiert 3 Moll. Maleinsäureanhydrid. Auf Grund dieser Befunde sowie in Analogie zu den beim Di- β -naphthylamin beobachteten Verhältnissen ist die Konstitution VI am wahrscheinlichsten. Daneben erhält man eine Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_2$, vermutlich ein Dinaphthophenazin, das nicht weiter untersucht wurde.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

9-[α -Naphthyl]-3.4;5.6-dibenzo-carbazol (II)

a) 1.0 g Di- β -naphthylamin wird mit Kupferpulver unter CO_2 1 Stde. auf 400° erhitzt. Das bei der anschließenden Sublimation (bis 300°/0.01 Torr) erhaltene Produkt (0.62 g), das neben II noch Ausgangsmaterial enthält, chromatographiert man an Aluminiumoxyd in Benzin/Benzol (7 : 3). Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 207—208°. UV-Absorptionsbanden (Dioxan): λ (log ϵ) 366 (4.44), 349 (4.29), 334 (4.02), 302 (4.41), 279 (4.67), 243 μ (4.76). 3.4;5.6-Dibenzo-carbazol (III): 365 (4.48), 347 (4.30), 332 (3.91), 300 (4.37), 277 (4.57), 240 μ (4.58). Charakteristische IR-Banden von II (KBr): 801, 766, 746, 740/cm (γ -CH).

$\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N}$ (393.5) Ber. C 91.57 H 4.87 N 3.56 Gef. C 91.46 H 4.76 N 3.68

b) 1.5 g III werden mit ca. 0.4 g Natriumamid in 16 ccm Xylol 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. rückfließend zum Sieden erhitzt. Zum Rückstand gibt man (nach Abgießen des Überstehenden und mehrmaligem Waschen mit heißem Xylol) 10 ccm *I*-Brom-naphthalin und etwas Kupferpulver und hält 1 Stde. bei 180°. Anschließend wird noch heiß Xylol zugegeben, filtriert und Xylol sowie nichtumgesetztes *I*-Brom-naphthalin i. Vak. abdestilliert. Den Rückstand chromatographiert man wie unter a). Aus Eisessig farblose Nadeln, nach Schmp., Misch-Schmp. (keine Depression), IR- und UV-Spektrum mit II nach a) identisch.

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

5) H. WIELAND, Liebigs Ann. Chem. **392**, 132 [1912]; H. WIELAND und A. SÜSSER, ebenda **392**, 179 [1912].

6) Chem. Ber. **96**, 736 [1963].

7) A. BOLLERT, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 1635 [1883].

9-[Anthryl-(1)]-[dinaphtho-2'.3':3.4;2''.3'':5.6-carbazol] (VI) (?): 3.0 g V⁷⁾ werden mit Kupferpulver unter CO₂ 2 Stdn. auf 400° erhitzt. Das bei der anschließenden Sublimation (bis 400°/0.01 Torr) erhaltene Produkt (1.78 g) chromatographiert man bei 90° an Aluminiumoxyd in Xylol. Man erhält 0.53 g Substanz (VI ?); aus Trichlorbenzol gelbe Nadeln vom Schmp. 346 bis 347°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist Grün und schlägt bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure nach Braun um. UV-Absorptionsbanden (Trichlorbenzol, ab 350 m μ . Benzol): λ (log ϵ) 438 (4.22), 411 (4.14), 387 (4.10), 360 (4.26), 312 (4.64), 300 m μ . (4.60). Charakteristische IR-Banden (KBr): 906, 888, 872, 811, 791, 744, 738/cm (γ -CH).

C₄₂H₂₅N (543.6) Ber. C 92.79 H 4.63 N 2.58
Gef. C 92.78, 92.71 H 4.58, 4.68 N 2.76, 2.76

Die Chromatographie lieferte ferner eine in roten Nadeln vom Schmp. 358° kristallisierende Substanz; UV-Absorptionsbanden (Trichlorbenzol): λ 498, 468, 438, 415, 394 m μ . Nach der Elementaranalyse (gef. C 88.51, H 4.31, N 7.52) kann es sich um ein Dinaphthophenazin handeln (ber. für C₂₈H₁₆N₂: C 88.40, H 4.24, N 7.36).

Maleinsäureanhydrid-Addukt: 100 mg VI werden in 1.5 g *Maleinsäureanhydrid* 10 Min. rückfließend zum Sieden erhitzt. Noch heiß verdünnt man mit Aceton, filtriert und fällt aus der Lösung das farblose Addukt mit Wasser aus; Zers.-P. ca. 240°. Analysiert wurde die freie Hexacarbonsäure (nach Umfällen aus KOH/HCl).

C₅₄H₃₇NO₁₂ (891.8) Ber. C 72.72 H 4.18 N 1.57 Gef. C 73.02 H 4.38 N 1.78

© Verlag Chemie, GmbH. 1964 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe, Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149, Fernsprecher Sammel-Nr. 3635, Fernschreiber 04—65516 chemieverl wnh, Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 190. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16. — Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40—42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., 694 Weinheim/Bergstr. — Postfach 129/149 — Postscheckkonten: 6 Frankfurt Nr. 145314, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. — Banken: Dresdner Bank AG., 68 Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., 694 Weinheim, Deutsche Bank AG., 694 Weinheim. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.