

MAXIMILIAN ZANDER und WALTER H. FRANKE

Beziehungen in den Ultraviolettpektren von höheranellierten Carbazolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke und Teerverwertung AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 17. August 1964)

Die Ultraviolettpektren der Carbazole X—XIII stimmen hinsichtlich der Lage ihrer α - und β -Banden mit den Spektren der analogen Kohlenwasserstoffe (Phene) überein. Die bei den Phenonen auftretende Lageabhängigkeit der *para*-Bande von der Symmetrie der Verbindungen wird bei den Carbazolen nicht beobachtet. Die Synthese des 2.3-Benzo-naphtho[2'':3'':6.7]carbazols (XII), ausgehend vom 2.3-Benzo-carbazol, wird beschrieben.

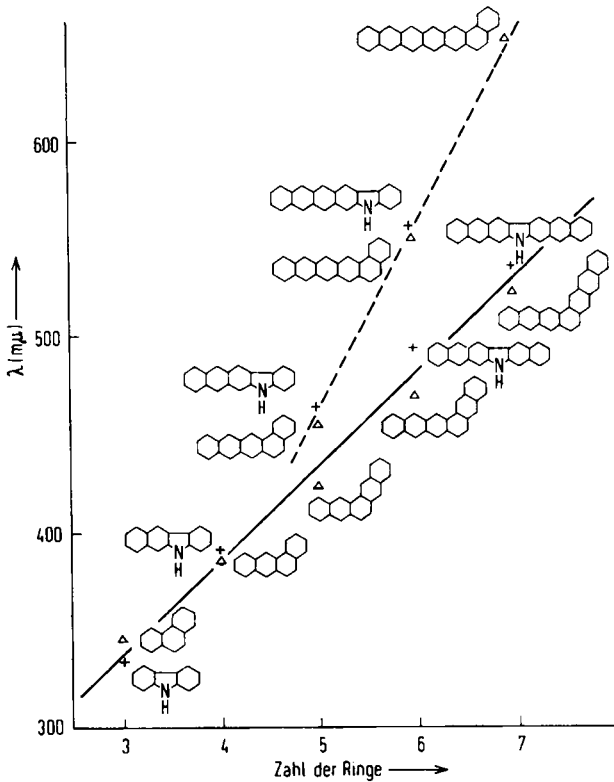
In Fortführung unserer Arbeiten über höheranellierte Carbazole¹⁾ interessierte es, ob die Verwandtschaft zwischen den Ultraviolettpektren von Kohlenwasserstoffen des Benzo-acen-Typs (I, II) und den Spektren der entsprechenden Carbazole (III, IV) auch bei Kohlenwasserstoffen des Phen-Typs (V—IX) und ihren Analoga in der Carbazolreihe (X—XIII) besteht.

In Abbild. 1 ist die Lage (in $m\mu$) der jeweils längstwelligen Ultraviolettbande der Phene (α -Bande) und der längstwelligen Bande der analogen Carbazole in Abhängigkeit von der Zahl der anellierten Ringe aufgetragen (ausgezogene Gerade). Für beide Verbindungsreihen besteht mit guter Näherung der gleiche lineare Zusammenhang. Zum Vergleich ist die Lageabhängigkeit der längstwelligen Bande der Benzo-acene (*para*-Bande) und der analogen Carbazole von der Ringzahl dargestellt (gestrichelte Gerade). Die Klassifizierung der längstwelligen Bande der phen-analogen Carbazole als α -Bande, die der benzo-acen-analogen Carbazole als *para*-Bande erscheint auf Grund dieses Zusammenhangs berechtigt. — Darüber hinaus ist jedoch eine Unterscheidung zwischen α - und *para*-Banden bei den Carbazolen schwierig. So unterscheiden sich die längstwelligen Banden von 2.3-Benzo-carbazol (XI) (α -Bande) und Naphtho[2'.3':2.3]carbazol (III) (*para*-Bande) hinsichtlich Intensität, Schwingungsstruktur und Lösungsmittelabhängigkeit nicht wesentlich.

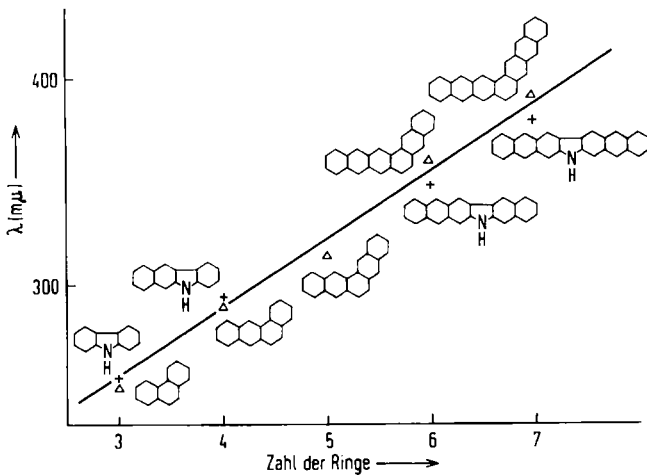
Die dritte Bandengruppe in den Spektren der Carbazole entspricht der β -Bande der Phene. Ihre Abhängigkeit von der Ringzahl ist für beide Verbindungsreihen in Abbild. 2 dargestellt.

Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen Phenonen und phen-analogen Carbazolen besteht für die *para*-Bande (2. Bandengruppe in den Spektren der Carbazole). Sie zeigt eine recht gut erfüllte lineare Abhängigkeit von der Ringzahl (Abbild. 3). Dagegen besteht für die *para*-Bande der Phene eine alternierende Abhängigkeit, wobei die asymmetrischen Phene jeweils längerwellig absorbieren als die darauffolgenden sym-

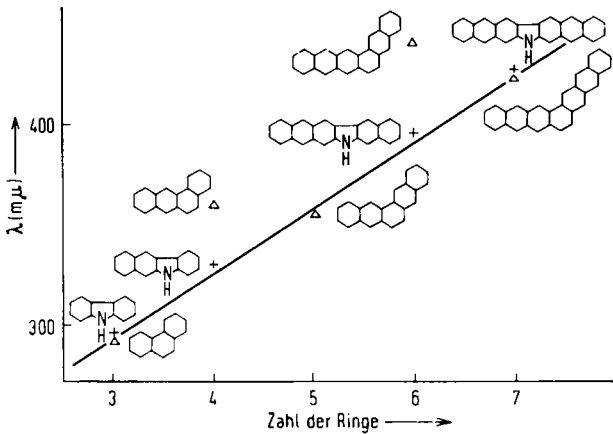
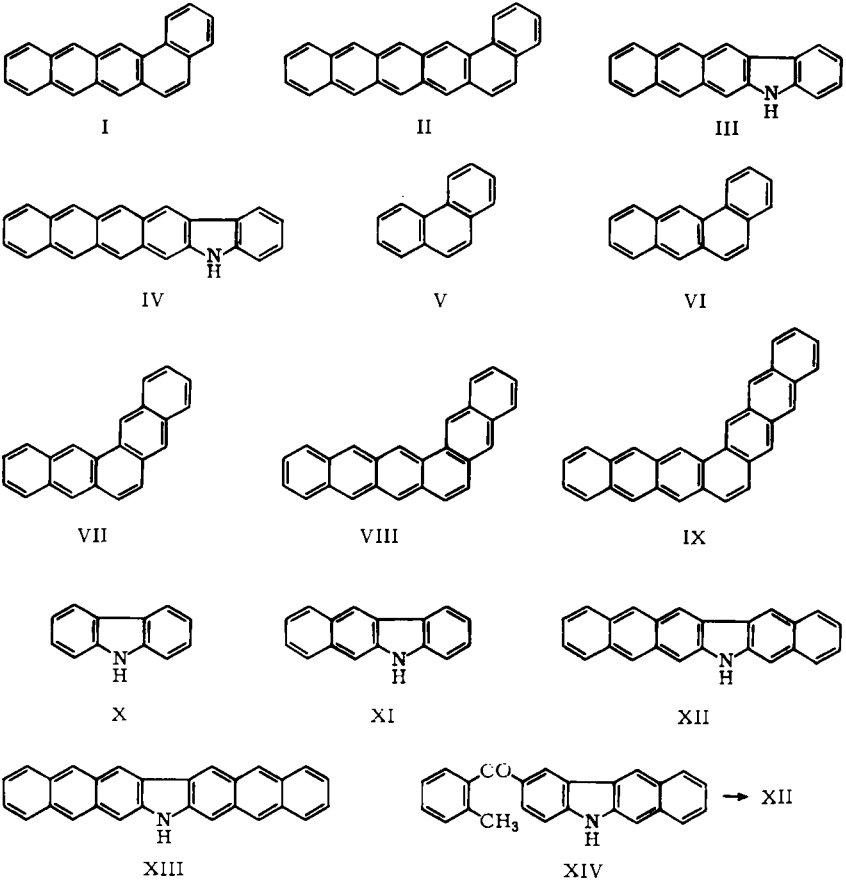
¹⁾ M. ZANDER und W. H. FRANKE, Chem. Ber. 96, 699 [1963]; 97, 212, 304 [1964]; M. ZANDER, ebenda 97, 2695 [1964].



Abbild. 1. Abhängigkeit der α -Bande der Phene (Δ) und der phen-analogen Carbazole (+) von der Ringzahl (ausgezogene Gerade); Abhängigkeit der *para*-Bande der Benzo-acene (Δ) und der benzo-acen-analogen Carbazole (+) von der Ringzahl (gestrichelte Gerade)



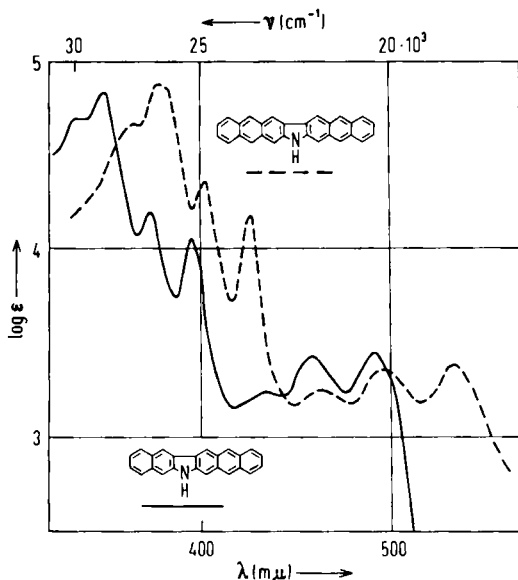
Abbild. 2. Abhängigkeit der β -Bande der Phene (Δ) und der phen-analogen Carbazole (+) von der Ringzahl



Abbild. 3. Abhängigkeit der *para*-Bande der Phene (Δ) und der phen-analogen Carbazole (+) von der Ringzahl

metrischen Phene (Abbild. 3)²⁾. Eine theoretische Deutung für diesen Unterschied zwischen Phenen und phen-analogen Carbazolen kann bisher nicht gegeben werden.

Das für den spektroskopischen Vergleich von Phenen und phen-analogen Carbazolen benötigte 2.3-Benzo-naphtho[2'''.3''':6.7]carbazol (XII) wurde, ausgehend vom 2.3-Benzo-carbazol (XI), synthetisiert. XI reagiert mit *o*-Toluychlorid und Aluminiumchlorid je nach den Reaktionsbedingungen zu einer Mono-*o*-toluyl- oder einer Di-*o*-toluyl-Verbindung (siehe Beschreibung der Versuche). Die Mono-*o*-toluyl-Verbindung, für die wir die Konstitution XIV am wahrscheinlichsten halten, gibt bei der Pyrolyse (ELBS-Reaktion) bei ca. 430° das Benzo-naphtho-carbazol XII. Dessen Konstitution folgt aus einem Vergleich des Ultraviolettspektrums mit dem Spektrum des nächst höheren Benzologen XIII¹⁾ (Abbild. 4). Abgesehen von der zu erwartenden Ultraviolettverschiebung sind beide Spektren im Typus (Schwingungsstruktur, Intensitätsverhältnisse etc.) vollkommen übereinstimmend.



Abbild. 4. Absorptionsspektren. 2.3-Benzo-naphtho[2'''.3''':6.7]carbazol (XII) in Trichlorbenzol (—): (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern). α : 492 (3.45), 458 (3.42), 435 (3.24); p : 394 (4.06), 373 (4.20); β : 348 (4.84), 335 (3.70). Dinaphtho[2'':3':2.3'':2.3'':6.7]carbazol (XIII) in Trichlorbenzol (---): α : 535 (3.38), 497.5 (3.37), 465 (3.26); p : 426 (4.18), 403 (4.36); β : 377.5 (4.88), 365 (4.66)

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

2.3-Benzo-6-*o*-toluyl-carbazol (XIV): Zu einer gut gerührten Suspension von 8.0 g fein gepulvertem 2.3-Benzo-carbazol (XI) in 70 ccm Schwefelkohlenstoff werden in der Siedehitze innerhalb von einer Stde. 5.4 g *o*-Toluychlorid in 30 ccm Schwefelkohlenstoff getropft und während der gleichen Zeit portionsweise 7 g Aluminiumchlorid zugegeben. Man hält noch

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

2) E. CLAR, Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 1, S. 48, Academic Press und Springer-Verlag 1964.

30 Min. im Sieden und zersetzt dann mit Eis/verd. Salzsäure. Nach Abfiltrieren von etwas ausgeschiedenem festen Material wird mit verd. Salzsäure, Wasser sowie Ammoniak gewaschen und der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Nach Anreiben des Rückstands mit etwas Äther und Stehenlassen erhält man 9.8 g (80%) rohes Keton *XIV*. Sublimieren i. Vak. bis 310°/0.2 Torr und Umkristallisieren aus Benzin gibt *XIV* in gelben Kristallen vom Schmp. 143–145°, die sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen.

$C_{24}H_{17}NO$ (335.4) Ber. C 85.94 H 5.11 N 4.18 O 4.77
Gef. C 85.85 H 5.06 N 4.24 O 4.95

2.3-Benzo-x.y-di-o-toluyl-carbazol: Zu 15 g *2.3-Benzo-carbazol* und 25 g *o-Toluylchlorid* in 150 ccm Schwefelkohlenstoff werden unter Rühren in der Siedehitze 27 g *Aluminiumchlorid* gegeben. Man hält 45 Min. im Sieden und zersetzt dann mit Eis/verd. Salzsäure. Die Schwefelkohlenstoff-Lösung wird abgetrennt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Äther versetzt. Man erhält 24.4 g (78%) rohes *Diketon*. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol, wobei etwas nichtumgesetztes *2.3-Benzo-carbazol* (Schmp. 334–335°, Lit.³⁾: 330°) abgetrennt wird, bildet das *Diketon* gelbe Kristalle vom Schmp. 236–237°, die sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen.

$C_{32}H_{23}NO_2$ (453.5) Ber. C 84.74 H 5.11 N 3.09 Gef. C 84.67 H 4.99 N 3.27

2.3-Benzo-naphtho[2''.3'':6.7]carbazol (XII): 15 g des rohen Ketons *XIV* werden unter CO_2 -Überleiten 50 Min. auf 400–450° erhitzt. Der Rückstand (9.5 g) gibt bei Sublimation bis 270°/10⁻³ Torr zunächst etwas *2.3-Benzo-carbazol*, dann bis 390°/10⁻³ Torr 1.6 g rohes *XII*. Dieses wird 2mal mit je 20 ccm Benzol in der Kälte extrahiert und der Rückstand (0.45 g) 2mal aus Trichlorbenzol umkristallisiert. Man erhält orangefarbene Platten, die bis 400° nicht schmelzen und sich mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Bei Zugabe von etwas Salpetersäure tritt Farbumschlag nach Grün auf.

$C_{24}H_{15}N$ (317.4) Ber. C 90.82 H 4.76 N 4.41 Gef. C 90.75 H 4.71 N 4.72

³⁾ G. COHN, „Die Carbazolgruppe“, S. 243, Georg Thieme-Verlag, Leipzig 1919.