

Maximilian Zander und Walter H. Franke

Eine photochemische Synthese des Dinaphtho-[2'.3':3.4;2''.3'':5.6]-carbazols

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

(Eingegangen am 15. Februar 1966)

Die Tetrahydroverbindung **6** des Di- β -anthrylamins wird durch Photocyclisierung in die Carbazole **7** und **8** übergeführt, aus denen durch Pd/C-Dehydrierung Dinaphtho-[2'.3':3.4;2''.3'':5.6]-carbazol (**1**) sowie Dinaphtho-[2'.3':2.3;2''.3'':5.6]-carbazol (**3**) erhalten werden. Die Photocyclisierung des Di- β -naphthylamins führt zum 3.4;5.6-Dibenzo-carbazol (**11**).

Im Rahmen von Arbeiten über höheranellierte Carbazole war das bisher nicht bekannte Dinaphtho-[2'.3':3.4;2''.3'':5.6]-carbazol (**1**) von Interesse. Die Elbs-Reaktion des 3.6-Di-*o*-toluoyl-carbazols gibt die Dinaphtho-carbazole **3**¹⁾ und **4**²⁾, nicht jedoch **1**. Bei der Cyclodehydrierung von Di- β -anthrylamin mit Kupferpulver bei 400° entsteht ein *N*-Anthryl-Derivat von **1**³⁾. Kürzlich ist uns nun eine photochemische Synthese des Dinaphtho-carbazols **1** gelungen, über die wir im folgenden berichten.

Die Hydrierung von Di- β -anthrylamin (**5**) mit Natrium in Amylalkohol/Mesitylen führt in guter Ausbeute zu der Tetrahydro-Verbindung **6**. Die Konstitution von **6** ergibt sich aus der Elementaranalyse, den Folgereaktionen sowie aus dem UV-Spektrum, das sehr große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Diphenylamins aufweist. Beide Spektren bestehen aus einer einzigen unstrukturierten Bande, deren Maximum (in Äthanol) bei 288 m μ ($\log \epsilon = 4.36$) (Tetrahydro-Verbindung **6**) resp. 286 m μ (4.32) (Diphenylamin) liegt.

Bei der UV-Bestrahlung von Diphenylamin-Lösungen wird neben polymerem Material Carbazol gebildet⁴⁾. Analog sollte sich **6** photocyclisieren lassen, wobei grundsätzlich die Bildung der Carbazole **7**, **8** und **9** möglich war. Die in Propanol-(1) vorgenommene Photocyclisierung führt zu einem Substanzgemisch, dessen UV-Spektrum eindeutig von alkylsubstituierten Carbazolen herrührt. Daneben wird polymeres Material gebildet. Die Trennung und Reindarstellung der isomeren Carbazole gelang wegen ihrer zu großen Ähnlichkeit weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch Säulenchromatographie. Das Rohprodukt der Photoreaktion wurde daher fast quantitativ isoliert und durch Pd/C-Dehydrierung in das Gemisch der entsprechenden Dinaphtho-carbazole übergeführt, wobei sich das Isomeren-Verhältnis nicht ändert.

1) M. Zander und W. H. Franke, Chem. Ber. **98**, 2814 (1965).

2) M. Zander und W. H. Franke, Chem. Ber. **96**, 699 (1963).

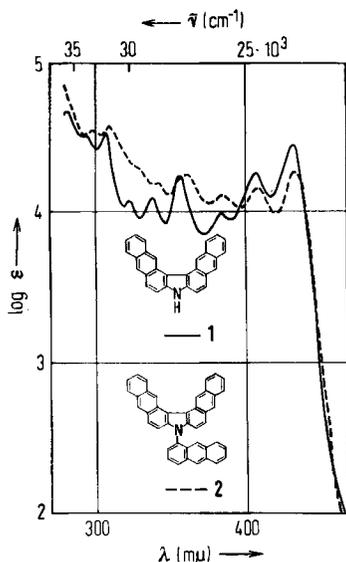
3) M. Zander und W. H. Franke, Chem. Ber. **97**, 304 (1964).

4) C. A. Parker und W. J. Barnes, Analyst **82**, 606 (1957); E. J. Bowen und J. H. D. Eland, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 202.

Aus dem UV-Spektrum des Rohproduktes der Pd/C-Dehydrierung ließ sich ableiten, daß bei der Photocyclisierung von **6** die Carbazole **7** und **8** im Verhältnis 1:1,4 gebildet werden, während **9** höchstens in Spuren entsteht.

Die Trennung und Reindarstellung der Dinaphtho-carbazole **1** und **3** gelang durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxyd. **3** ist mit der bereits auf anderem Wege erhaltenen Verbindung identisch¹⁾.

Die Konstitution von **1** folgt aus der Bildungsweise, der Elementaranalyse sowie aus dem UV-Spektrum (s. Abbild.). Letzteres liegt erwartungsgemäß erheblich kürzerwellig als die Spektren der isomeren Verbindungen **3** und **4**. Es weist in der Lage der



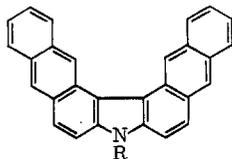
Absorptionsspektren. Dinaphtho-[2'.3':3.4;2''.3'':5.6]-carbazol (**1**) in Benzol (—): (Maxima der Banden in μm mit $\log \epsilon$ in Klammern). 432 (4.44), 408 (4.26), 386 (3.98), 358 (4.24), 338 (4.09), 323 (4.06), 308 (4.53), 295 (4.52). 9-[Anthryl(1)]-dinaphtho-[2'.3':3.4;2''.3'':5.6]-carbazol (**2**) in Benzol (---): 435 (4.26), 410 (4.15), 385 (4.11), 362 (4.25), 310 (4.58), 298 (4.55)

Banden große Ähnlichkeit mit dem Spektrum seiner *N*-Anthryl-Verbindung **2**^{3,5)} auf (s. Abbild.). Für den geringen Einfluß, den die *N*-Arylierung auf die Lage der UV-Banden von Carbazolen hat, gibt es weitere Beispiele: Carbazol — 9-Phenyl-carbazol; 3.4;5.6-Dibenzo-carbazol — 9- $[\alpha$ -Naphthyl]-3.4;5.6-dibenzo-carbazol³⁾. — Das UV-Spektrum von **1** steht zu dem des Naphtho-[2'.3':3.4]-carbazols²⁾ hinsichtlich Wellenlängen und Intensitätsverteilung der Banden etwa im gleichen Verhältnis wie das Spektrum des 3.4;5.6-Dibenzo-carbazols (**11**) zu dem des 3.4-Benzo-carbazols (UV-Spektren s. l. c. 2,6). In beiden Fällen beobachtet man beim Übergang von der 3.4-anellierten zur 3.4;5.6-anellierten Verbindung bemerkenswert geringe Bandenverschiebungen.

⁵⁾ Die 1-Position als Verknüpfungsstelle des Anthrylrestes in **2** ist nicht sicher.

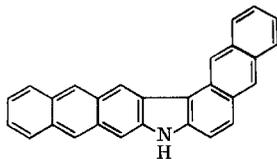
⁶⁾ G. R. Cleo und D. G. J. Felton, J. chem. Soc. [London] 1952, 1658; D. G. J. Felton, ebenda 1952, 1668.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit wurde auch die Photocyclisierung von Di- β -naphthylamin (**10**) studiert. Im Gegensatz zu **6** sollte **10** wegen der bevorzugten 1,2-Reaktivität des Naphthalinkerns einheitlich reagieren. Erwartungsgemäß entsteht beim Belichten von **10** in Propanol-(1)-Lösung neben polymerem Material ausschließlich 3,4;5,6-Dibenzo-carbazol (**11**).

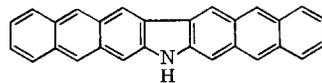


1: R = H

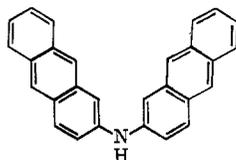
2: R =



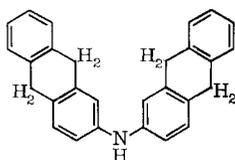
3



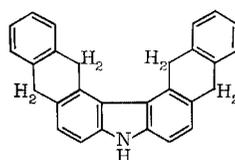
4



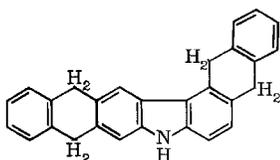
5



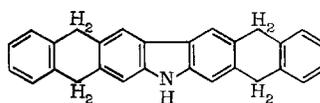
6



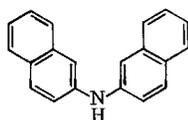
7



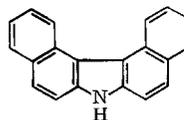
8



9



10



11

Beschreibung der Versuche *)

9.10.9'.10'-Tetrahydro-di- β -anthrylamin (6): Zu einer Suspension von 4.0 g Di- β -anthrylamin⁷⁾ in 600 ccm Amylalkohol und 400 ccm Mesitylen werden in der Siedehitze innerhalb von 6 Stdn. anteilweise ca. 50 g Natrium gegeben. Die erhaltene klare Lösung wird vorsichtig in Eis/verd. Salzsäure eingegossen, die organische Schicht abgetrennt und mit warmem Wasser neutral gewaschen. Beim Stehenlassen beginnt 6 auszukristallisieren. Einen weiteren Anteil erhält man nach weitgehendem Einengen der Mutterlauge i. Vak.; Ausb. 3.3 g (82%). — 6 bildet aus Äthanol fast farblose Platten vom Schmp. 174—176°.

C₂₈H₂₃N (373.5) Ber. C 90.04 H 6.21 N 3.75 Gef. C 89.96 H 6.24 N 4.01

Photocyclisierung von 6: Eine Lösung von 1.7 g 6 in 1700 ccm Propanol-(1) wird mit einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe (Labortauchlampe S 81, Original Hanau) unter Inertgasatmosphäre (CO₂ oder N₂) 7 Stdn. bei ca. 40° belichtet. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel zunächst bei Normaldruck, später i. Vak. weitgehend ab, gibt gegen Ende der Destillation Benzin (100/125°) zu und engt bis auf ca. 70 ccm ein. Man erhält 1.6 g Rohprodukt. Das UV-Spektrum (Äthanol) weist charakteristische Banden auf bei 342 m μ (log ϵ = 3.60), 323 (3.80), 300 (4.26), 292 (4.18), 268 (4.26), 244 (4.53) und entspricht den Spektren von alkylsubstituierten Carbazolen. Die schlechte Kristallisationsfähigkeit des Produktes sowie ein starker spektraler Untergrund im UV-Spektrum deuten auf das Vorliegen von größeren Mengen polymeren Materials hin. Da es nicht gelang, die isomeren Carbazole 7 und 8 in reiner Form zu erhalten, wurde das Rohprodukt der Photocyclisierung für die folgende Stufe verwendet.

Dinaphtho-[2'.3':3.4; 2'',3'':5.6]-carbazol (1) und Dinaphtho-[2'.3':2.3; 2'',3'':5.6]-carbazol (3): 1.3 g des obigen Rohproduktes der Photocyclisierung (Gemisch von 7 und 8) wird mit etwa der gleichen Vol.-Menge 20-proz. Pd-Kohle vermischt und die Mischung zunächst 1 Stde. auf 290° im CO₂-Strom gehalten. Anschließend werden die entstandenen Dinaphtho-carbazole 1 und 3 bis 380°/10⁻³ Torr absublimiert; Ausb. an Sublimat: 0.7 g. Das UV-Spektrum weist nur die Banden von 1 und 3 auf; bei mehreren Ansätzen ergab sich gut reproduzierbar für 1 und 3 ein Verhältnis von 1:1.4. — Da nicht sicher ausgeschlossen werden konnte, daß das Rohprodukt der Photocyclisierung noch kleine Mengen Ausgangsmaterial 6 und durch photochemische Dehydrierung entstandenes Di- β -anthrylamin (5) enthält, wurde geprüft, ob 5 resp. 6 unter den Bedingungen der Pd/C-Dehydrierung Dinaphtho-carbazole bilden; das ist nicht der Fall.

Zur Trennung von 1 und 3 chromatographiert man das Sublimat an Aluminiumoxyd (standardisiert für Chromatographie, Riedel de Haen) in Trichlorbenzol bei ca. 130°. Die Chromatographie wird UV-spektroskopisch verfolgt. Die ersten Eluate enthalten vorwiegend 1, es folgt 1 mit zunehmenden Mengen an 3, schließlich reines 3. Beim Einengen der Eluate kristallisieren 0.15 g Dinaphtho-carbazol 3, das noch einmal aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert wird (0.11 g). 3 ist identisch (Schmp. 371—373°, UV-Spektrum) mit der früher beschriebenen Verbindung¹⁾.

Nach Abtrennen von 3 wird das leichter lösliche 1 aus den Mutterlauge durch Zugabe von Benzin (120/125°) abgeschieden (0.15 g). Das rohe 1 enthält nach dem UV-Spektrum noch etwas 3. Durch eine weitere Chromatographie an Aluminiumoxyd/Benzol wird 1 in reiner Form erhalten (45 mg). — Dinaphtho-[2'.3':3.4; 2'',3'':5.6]-carbazol (1) bildet gelbe

*) 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.

7) Dargestellt nach A. Bollert, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 1635 (1883).

Kristalle vom Schmp. 264–266°, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, bei Zugabe von einigen Tropfen Salpetersäure umschlagend nach Braun, lösen. Charakteristische IR-Banden (KBr): 3380 (NH), 874, 788, 742/cm (γ -CH).

$C_{28}H_{17}N$ (367.4) Ber. C 91.52 H 4.66 N 3.81 Gef. C 91.47 H 4.67 N 4.07

Dinaphtho-carbazol **1** addiert Maleinsäureanhydrid. Das UV-Spektrum des Di-Adduktes (als K-Salz der Tetracarbonsäure in 50-proz. Äthanol) entspricht dem eines alkylsubstituier-ten Carbazols, 360 m μ ($\log \epsilon = 3.68$), 347 (3.66), 300 (4.14), 296 (4.12).

Photocyclisierung von Di- β -naphthylamin (10): Eine Lösung von 1.5 g *Di- β -naphthylamin (10)* in 1700 ccm Propanol-(1) wird mit der Quecksilberdampf-Hochdrucklampe (siehe oben) unter N_2 21 Std. bei ca. 40° belichtet. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel zunächst bei Normaldruck, später i. Vak. vollständig ab. Das zurückbleibende feste Produkt (1.4 g) enthält neben polymerem Material nach dem UV-Spektrum ca. 45% 3.4; 5.6-Dibenzo-carbazol (**11**), jedoch keine anderen Carbazole.

Das Rohprodukt wird in 30 ccm Xylol in der Wärme gelöst, abkühlen gelassen und die Lösung mit 70 ccm Benzin (120/125°) versetzt, wobei 0.4 g polymeres Material ausfallen. Die Mutterlauge chromatographiert man an Aluminiumoxyd (siehe oben), wobei anfangs mit Benzin (120/125°), dann mit steigendem Zusatz von Benzol, zuletzt mit reinem Benzol eluiert wird. Man erhält 0.16 g reines 3.4;5.6-Dibenzo-carbazol (**11**), identifiziert durch Schmp. 155–156° (Lit.-Schmp. 157°⁸⁾), Misch-Schmp. mit authentischem **11** (keine Depression) und UV-Spektrum⁶⁾.

⁸⁾ G. Cohn, „Die Carbazolgruppe“, S. 258, Georg Thieme Verlag, Leipzig 1919.