

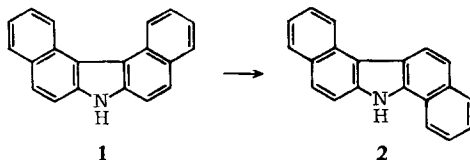
Maximilian Zander und Walter H. Franke

Innermolekulare Umlagerungen von anellierten Carbazolen

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke und Teerverwertung AG, Castrop-Rauxel
(Eingegangen am 7. März 1967)

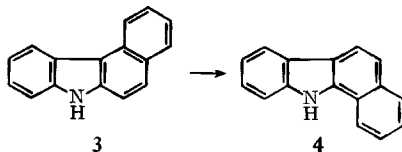
Anellierte Carbazole mit Benzolring in 3,4-Stellung isomerisieren sich unter dem Einfluß von AlCl_3 zu den entsprechenden 1,2-Benzo-carbazolen (3,4-Benzo-carbazol (3) \rightarrow 1,2-Benzo-carbazol (4); 3,4;5,6-Dibenzo-carbazol (1) \rightarrow 1,2;5,6-Dibenzo-carbazol (2); 3,4-Benzo-[naphtho-2'''.3''' : 6,7-carbazol] (5) \rightarrow 1,2-Benzo-[naphtho-2'''.3''' : 6,7-carbazol] (6)). — 5 wurde ausgehend von 3 durch Friedel-Crafts-Umsetzung mit *o*-Toluoylchlorid und Elbs-Reaktion des entstehenden Ketons 11 dargestellt. Neben 5 wird 3,4-Benzo-[naphtho-2'''.3''' : 5,6-carbazol] (12) gebildet. — 6 wurde außer durch Umlagerung von 5 auch aus 1,2-Benzo-carbazol (4) mit *o*-Toluoylchlorid und Elbs-Reaktion des entstehenden Ketons 7 erhalten. Daneben entsteht 1,2-Benzo-[naphtho-2'''.3''' : 5,6-carbazol] (9).

Vor einiger Zeit berichteten wir über die aluminiumchlorid-katalysierte Umlagerung von 3,4;5,6-Dibenzo-carbazol (1) zum 1,2;5,6-Dibenzo-carbazol (2)¹⁾.



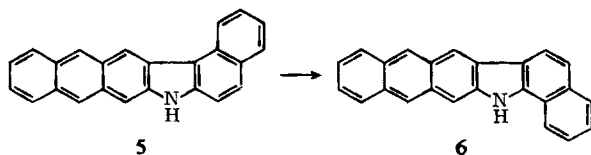
Die Reaktion erfolgt mit Aluminiumchlorid in siedendem Benzol oder in einer kurzen Aluminiumchlorid/Natriumchlorid-Schmelze (140° , 7 Min.). Die Ausbeute an reinem 2 beträgt unter letzteren Bedingungen 25%.

Wir fanden jetzt, daß dieser Umlagerungs-Typ nicht auf den obigen Fall beschränkt ist. Unterwirft man 3,4-Benzo-carbazol (3) einer Aluminiumchlorid/Natriumchlorid-Schmelze (obige Bedingungen), so erhält man neben nicht identifiziertem, höher-kondensiertem Material ein Benzo-carbazol-Gemisch (16%, bez. auf eingesetztes 3), das zu ca. $\frac{2}{3}$ aus nicht-umgesetztem 3, zu $\frac{1}{3}$ aus 1,2-Benzo-carbazol (4) besteht. Letzteres läßt sich aus der Mischung durch Kristallisation rein erhalten. Es ist außer Zweifel, daß hier eine teilweise innermolekulare Umlagerung von 3,4-Benzo-carbazol (3) zu 1,2-Benzo-carbazol (4) stattgefunden hat.

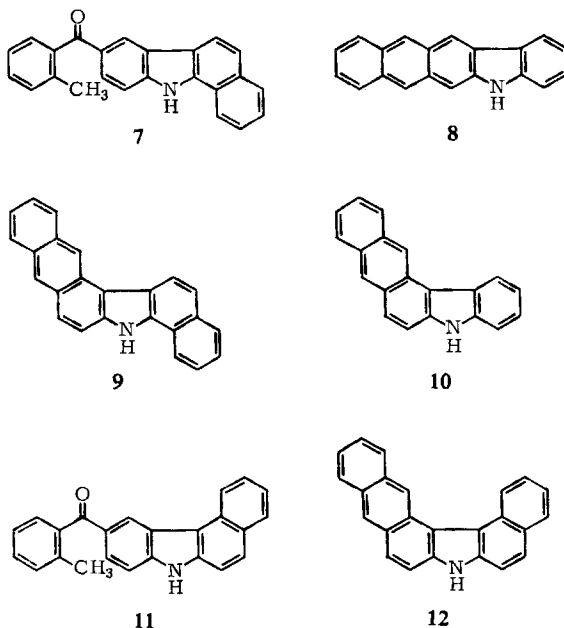


¹⁾ M. Zander und W. H. Franke, *Angew. Chem.* 76, 922 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 755 (1964).

Ein ganz analoges Verhalten wurde am 3,4-Benzo-[naphtho-2'''.3''' : 6,7-carbazol] (5) beobachtet. Diese Verbindung isomerisiert sich in der Aluminiumchlorid/Natriumchlorid-Schmelze zum 1,2-Benzo-[naphtho-2'''.3''' : 6,7-carbazol] (6).



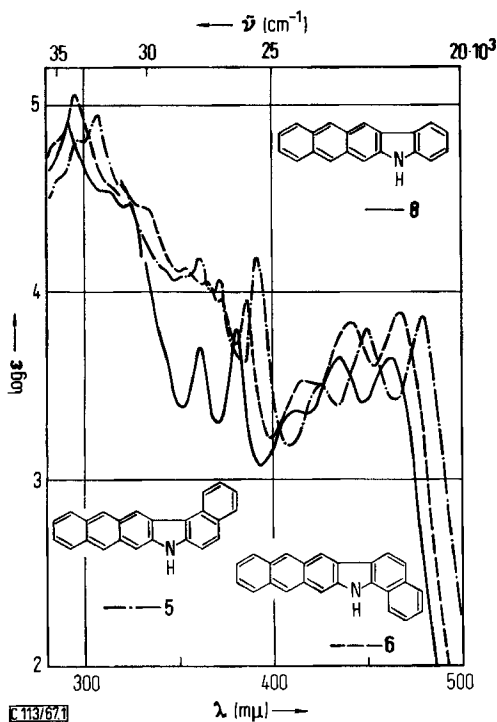
Über den Mechanismus dieses Umlagerungs-Typs kann bisher nichts ausgesagt werden. Orientierungsversuche ergaben, daß andere Umlagerungen bei anellierten Carbazolen (z. B. 2,3-Benzo-carbazol \rightarrow 1,2- oder 3,4-Benzo-carbazol) offenbar nicht stattfinden.



Das 1,2-Benzo-[naphtho-2'''.3''' : 6,7-carbazol] (6) stellten wir auch auf unabhängigem Wege, ausgehend vom 1,2-Benzo-carbazol (4), dar. 4 reagiert mit *o*-Toluoylchlorid unter Friedel-Crafts-Bedingungen zu einem Monoketon, dem auf Grund der Folgereaktionen die Konstitution 7 zukommen muß. Das steht in Übereinstimmung mit der in allen bisher untersuchten Fällen gemachten Erfahrung, daß Friedel-Crafts-Reaktionen an Carbazolen in *p*-Stellung zur Imino-Gruppe erfolgen²⁾. Die Elbs-Reaktion des Ketons 7 liefert das schwerlösliche Benzo-naphtho-carbazol 6. Die

²⁾ S. G. P. Plant, K. M. Rogers und S. B. C. Williams, J. chem. Soc. [London] 1935, 741; M. Zander und W. H. Franke, Chem. Ber. 96, 699 (1963); 97, 212 (1964); 98, 588, 2814 (1965); 99, 1279 (1966).

Konstitution von **6** ist gesichert durch die Bildung aus **4** und **5** und durch sein UV-Spektrum, das in naher Beziehung zu dem des [Naphtho-2'.3': 2.3-carbazols] (**8**)³⁾ steht (Abbild. 1).



Abbild. 1. Absorptionsspektren in Trichlorbenzol (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern).

[Naphtho-2'.3': 2.3-carbazol] (**8**) (—): 463 (3.65), 435 (3.64), 412 (3.38), 382 (3.80), 362 (3.70), 325 (4.48), 312 (4.55), 292 (4.93) (ab 330 $m\mu$ in Benzol).

1.2-Benzo-[naphtho-2''.3''': 6.7-carbazol] (**6**) (---): 468 (3.88), 442 (3.84), 416 (3.53), 386 (3.95), 373 (3.95), 364 (4.06), 354 (4.12), 295 (5.07) (ab 320 $m\mu$ in Benzol).

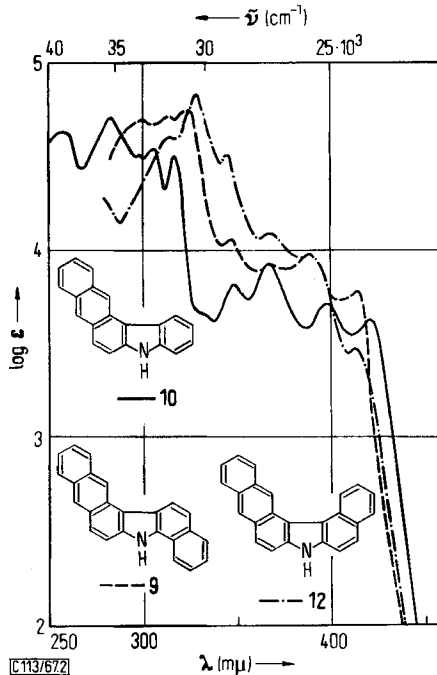
3.4-Benzo-[naphtho-2''.3''': 6.7-carbazol] (**5**) (-·-·-): 480 (3.86), 450 (3.80), 426 (3.50), 392 (4.18), 371 (4.06), 362 (4.17), 308 (4.95), 296 (4.82) (ab 320 $m\mu$ in Benzol)

Bei der Elbs-Reaktion des Ketons **7** entsteht ein weiteres Carbazol $C_{24}H_{15}N$. Bei dieser leichter löslichen und kürzerwellig absorbierenden Verbindung muß es sich um 1.2-Benzo-[naphtho-2''.3''': 5.6-carbazol] (**9**) handeln, das beim angularen Elbs-Ringschluß von **7** gebildet wird. Sein UV-Spektrum ist zusammen mit dem des verwandten [Naphtho-2'.3': 3.4-carbazols] (**10**)³⁾ in Abbild. 2 wiedergegeben.

Das 3.4-Benzo-[naphtho-2''.3''': 6.7-carbazol] (**5**) wurde ausgehend vom 3.4-Benzo-carbazol (**3**) dargestellt. Die Friedel-Crafts-Reaktion mit *o*-Toluoylchlorid kann hier nach allen Erfahrungen nur zu der *o*-Toluoyl-Verbindung **11** führen. Bei der Elbs-Reaktion wird außer dem schwer löslichen und relativ langwellig absorbierenden **5**

³⁾ M. Zander und W. H. Franke, Chem. Ber. 96, 699 (1963).

(UV-Spektrum s. Abbild. 1) ein leichter lösliches und kürzerwellig absorbierendes Carbazol gebildet, dem gemäß Bildungsweise und UV-Spektrum die Konstitution eines 3,4-Benzo-[naphtho-2'''.3''':5,6-carbazols] (12) zukommen muß (UV-Spektrum s. Abbild. 2).



Abbild. 2. Absorptionsspektren (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern).
 [Naphtho-2'.3':3,4-carbazol] (10) in Äthanol (—): 420 (3.64), 397 (3.71), 367 (3.93), 348 (3.82), 332 (3.67), 317 (4.50), 306 (4.54), 283 (4.70), 258 (4.62).
 1,2-Benzo-[naphtho-2'''.3''':5,6-carbazol] (9) in Benzol (---): 413 (3.79), 387 (3.97), 367 (3.92), 347 (4.07), 324 (4.76), 312 (4.72), 299 (4.70).
 3,4-Benzo-[naphtho-2'''.3''':5,6-carbazol] (12) in Benzol (-·-·-): 414 (3.48), 390 (3.98), 368 (4.09), 345 (4.51), 329 (4.84); 314 (4.62)

Beschreibung der Versuche*)

1,2-Benzo-carbazol (4) durch Umlagerung von 3,4-Benzo-carbazol (3): In eine Schmelze von 15 g Aluminiumchlorid und 3 g Natriumchlorid wird 1.00 g sorgfältig gereinigtes 3,4-Benzo-carbazol (3)⁴⁾ eingetragen und die Mischung 7 Min. auf 140° gehalten. Anschließend nimmt man in Eis/verd. Salzsäure auf und kocht den Rückstand gründlich mit verd. Salzsäure, Wasser und Ammoniak aus. Das Rohprodukt (1.00 g) wird bis 250°/10⁻⁴ Torr sublimiert, wobei 0.16 g Sublimat anfallen, nach dem UV-Spektrum ein Gemisch von ca. 2/3 3 und ca.

*) 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.

4) Dargestellt nach G. Cohn, Die Carbazolgruppe, S. 227 ff., Georg Thieme-Verlag, Leipzig 1919.

$\frac{1}{3}$ 4. Wegen der relativ ähnlichen Löslichkeit der beiden Verbindungen ist die Trennung verlustreich. Umkristallisieren des Sublimats aus wenig Benzol liefert ein stark an 4 angereichertes Produkt (23 mg). Eine weitere Kristallisation aus Benzol/Leichtbenzin gibt reines 1.2-Benzo-carbazol (4) (9 mg); farblose Nadeln vom Schmp. 226–227° (Lit.-Schmp.⁵⁾ 225.5°); keine Schmp.-Depression mit authent. Material; das UV-Spektrum stimmt mit dem von authent. 1.2-Benzo-carbazol überein.

1.2;5.6-Dibenzo-carbazol (2) durch Umlagerung von 3.4;5.6-Dibenzo-carbazol (1)

a) 1.00 g sorgfältig gereinigtes 1⁶⁾ wird mit 1 g Aluminiumchlorid in 15 ccm Benzol 2.5 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man zersetzt mit verd. Salzsäure, treibt das Benzol ab und digeriert den Rückstand gründlich mit verd. Salzsäure, Wasser und Ammoniak. Das Rohprodukt (0.96 g) wird anschließend bis 300°/5·10⁻³ Torr sublimiert und das Sublimat (0.48 g) aus wenig Benzol umkristallisiert. Man erhält 0.14 g (14%) ca. 95-proz. 2 (nach dem UV-Spektrum) vom Schmp. 223–226°, nach einer weiteren Kristallisation aus Benzol reines 2, Schmp. 227–228° (Lit.-Schmp.⁷⁾ 231°); keine Schmp.-Depression mit authent. Material.

b) In eine Schmelze von 15 g Aluminiumchlorid und 3 g Natriumchlorid wird 1.00 g 1 eingetragen und die Mischung 7 Min. auf 140° gehalten. Anschließend nimmt man in Eis/verd. Salzsäure auf und wäscht den Rückstand gründlich mit verd. Salzsäure, Wasser und Ammoniak. Das Rohprodukt (0.92 g) wird bis 300°/10⁻² Torr sublimiert und das Sublimat (0.43 g) aus Benzol umkristallisiert: 0.25 g (25%) reines 2, identifiziert wie bei a).

6-*o*-Toluoyl-3.4-benzo-carbazol (11): Zu 38 g 3.4-Benzo-carbazol (3) in 330 ccm Schwefelkohlenstoff läßt man unter Rühren in der Siedehitze innerhalb 1 Stde. 26 g *o*-Toluoylchlorid in 142 ccm Schwefelkohlenstoff tropfen und gibt während der gleichen Zeit portionsweise 33 g Aluminiumchlorid zu. Man hält noch 30 Min. im Sieden und zersetzt dann mit Eis/verd. Salzsäure. Das ausgeschiedene rohe 11 wird mit verd. Salzsäure, dann mit Ammoniak, schließlich mit Wasser ausgekocht; Ausb. 24 g. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung in die nachstehend beschriebene Elbs-Reaktion eingesetzt.

Zur Analyse wurde mehrere Male aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert, farblose Kristalle vom Schmp. 222–223°, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen.

C₂₄H₁₇NO (335.4) Ber. C 85.94 H 5.11 N 4.18 Gef. C 86.01 H 5.23 N 4.30

3.4-Benzo-[naphtho-2'.3':6.7-carbazol] (5) und 3.4-Benzo-[naphtho-2'.3':5.6-carbazol] (12): Das rohe Keton 11 wird unter CO₂-Überleiten 50 Min. auf 430–440° erhitzt. Das Reaktionsprodukt (18.1 g) extrahiert man mit 90 ccm Xylol in der Siedehitze, läßt auf Raumtemperatur abkühlen, saugt den Rückstand (12.0 g) ab und sublimiert ihn bis 350°/3·10⁻² Torr. Der schwerer flüchtige Anteil (1.95 g) des Sublimats wird aus 130 ccm *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert: 1.5 g 5, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 379–380°, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe lösen, bei Zugabe von Salpetersäure nach Blau umschlagend.

C₂₄H₁₅N (317.4) Ber. C 90.82 H 4.76 N 4.41 Gef. C 90.85 H 4.79 N 4.50

Der leichter flüchtige Anteil (1.0 g) des obigen Sublimats wird aus 50 ccm *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert. Dabei erhält man noch eine kleine Menge 5. Aus der Mutterlauge kristallisieren nach längerer Zeit 0.13 g 12. Aus Xylol gelbe Nadeln vom Schmp. 301–302°, die sich in konz. Schwefelsäure mit violett-roter Farbe lösen, bei Zugabe von Salpetersäure nach Rot umschlagend.

C₂₄H₁₅N (317.4) Ber. C 90.82 H 4.76 N 4.41 Gef. C 90.62 H 4.91 N 4.56

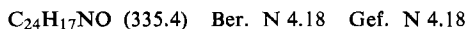
⁵⁾ G. Cohn, l. c.⁴⁾, S. 219.

⁶⁾ s. hierzu l. c.¹⁾.

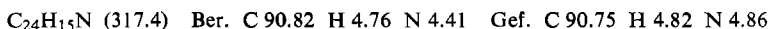
⁷⁾ G. Cohn, l. c.⁴⁾, S. 255.

6-o-Toluoyl-1.2-benzo-carbazol (7): Analog wie bei 11 erhält man aus 38 g *1.2-Benzo-carbazol* (4)⁵⁾ 44 g rohes 7, das ohne weitere Reinigung in die Elbs-Reaktion eingesetzt wird.

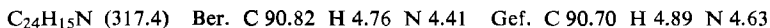
Zur Analyse wurde zweimal aus Benzol, dann dreimal aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert, farblose Kristalle vom Schmp. 233—234°, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.



1.2-Benzo-[naphtho-2''.3'' : 6.7-carbazol] (6) und *1.2-Benzo-[naphtho-2''.3'' : 5.6-carbazol]* (9): Das rohe Keton 7 (40 g) wird unter CO₂-Überleiten 50 Min. auf 420—430° erhitzt. Das Reaktionsprodukt (34 g) extrahiert man mit 175 ccm Xylol in der Siedehitze, läßt auf Raumtemperatur abkühlen, saugt den Rückstand (18 g) ab und sublimiert ihn bis 375°/10⁻³ Torr. Der schwerer flüchtige Anteil (4.9 g) des Sublimats wird zunächst mit 100 ccm *o*-Dichlorbenzol in der Siedehitze extrahiert und der Rückstand (0.98 g) aus Trichlorbenzol umkristallisiert: 0.81 g (6), orangefarbene Nadeln vom Schmp. 458—459°, die sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe lösen, bei Zugabe von Salpetersäure nach Blau umschlagend.



Der leichter flüchtige Anteil (4.85 g) des obigen Sublimats wird mit 220 ccm Xylol in der Siedehitze extrahiert. Aus dem Unlöslichen läßt sich noch etwas 6 gewinnen. Die Xylol-lösung scheidet beim Stehenlassen 2.6 g 9 aus, die noch einmal aus Xylol umkristallisiert werden: blaßgelbe Platten vom Schmp. 265—266°, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich, bei Zugabe von Salpetersäure nach Blau umschlagend.



1.2-Benzo-[naphtho-2''.3'' : 6.7-carbazol] (6) durch Umlagerung von *3.4-Benzo-[naphtho-2''.3'' : 6.7-carbazol]* (5): Eine innige Mischung von 0.3 g 5, 20 g Aluminiumchlorid und 4 g Natriumchlorid wird innerhalb 2 Min. auf 175° erhitzt und dann die Schmelze weitere 10 Min. auf 175—180° gehalten. Anschließend nimmt man in Eis/verd. Salzsäure auf und digeriert den Rückstand gründlich mit verd. Salzsäure, Wasser und Ammoniak. Das Rohprodukt (0.3 g) wird bis 450°/10⁻³ Torr sublimiert und das Sublimat aus Trichlorbenzol umkristallisiert. Man erhält 29 mg (9.7%) reines 6, das in allen Eigenschaften mit der aus *1.2-Benzo-carbazol* erhaltenen Verbindung übereinstimmt.

[113/67]