

Maximilian Zander und Walter H. Franke

## Über Carbazolo-carbazole

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 21. Februar 1969)

Die Umsetzung von Dihydroxy-naphthalinen mit Arylhydrazin und  $\text{NaHSO}_3$  führt zu Carbazolo-carbazolen und Hydroxy-benzocarbazolen. Ausgehend von 2,7- bzw. 1,5- bzw. 1,6-Dihydroxy-naphthalin werden die Carbazolo-carbazole **1** (**2**), **5** und **7** sowie die Hydroxy-benzocarbazole **3** (**4**), **6**, **8** und **9** dargestellt. Unter gleichen Bedingungen liefern 2,6- bzw. 1,7-Dihydroxy-naphthalin nur die Dianilino-naphthaline **10** bzw. **11**. — Versuche, die Phenothiazino-phenothiazine **15** und **16** durch Entschwefelung in Carbazolo-carbazole zu überführen, waren nicht erfolgreich. — Dem Carbazolo-carbazol **1** entspricht in der carbocyclischen Reihe das Hexahelicon (**20**). Die Verwandtschaft zwischen **1** und **20** drückt sich besonders in dem hohen Wert für das Verhältnis  $\varphi_p/\varphi_f$  der Quantenausbeuten von Phosphoreszenz und Fluoreszenz aus, was charakteristisch für nicht-ebene aromatische Systeme zu sein scheint. Die besondere Geometrie von **1** ist auch für den leichten Ringschluß ( $\text{AlCl}_3$ ) zu dem Cycloheptanaphthalin-Abkömmling **21** verantwortlich zu machen.

Nach Bucherer<sup>1)</sup> sind Benzo[*a*]- bzw. Benzo[*c*]carbazol durch Umsetzung von 1- bzw. 2-Hydroxy-naphthalin mit Phenylhydrazin und  $\text{NaHSO}_3$  in Wasser zugänglich. Die Reaktion ist auf zahlreiche Derivate der Monohydroxy-naphthaline angewandt worden<sup>2)</sup> und auch im Mechanismus weitgehend geklärt<sup>3)</sup>. Sehr viel weniger ist über die Anwendung der Bucherer-Methode auf Dihydroxy-naphthaline bekannt. Fuchs und Niszel<sup>4)</sup> erhielten bei der Umsetzung von 2,7-Dihydroxy-naphthalin mit Phenylhydrazin und  $\text{NaHSO}_3$  je nach den Bedingungen 5,10-Dihydro-carbazolo-[3,4-*c*]carbazol (**1**) und 2-Hydroxy-7*H*-benzo[*c*]carbazol (**3**). Von Bucherer und Wahl<sup>5)</sup> und in einem Patent<sup>6)</sup> ist die Darstellung von Hydroxy-benzocarbazolen durch Bucherer-Synthese, ausgehend von Dihydroxy-naphthalinen, beschrieben. Wir interessierten uns für das Bucherer-Verfahren als Synthesemethode für die bislang nur wenig untersuchte Stoffklasse der Carbazolo-carbazole<sup>7)</sup>.

1) H. Th. Bucherer und E. F. Sonnenburg, J. prakt. Chem. [2] **81**, 3, 18 (1910); H. Th. Bucherer und Fr. Seyde, ebenda [2] **77**, 403, 408, 412 (1908).

2) Siehe G. Cohn „Die Carbazolgruppe“, Georg Thieme Verlag, Leipzig 1919.

3) A. Rieche und H. Seeboth, Liebigs Ann. Chem. **638**, 81 (1960); H. Seeboth, D. Bärwolf und B. Becker, ebenda **683**, 85 (1965).

4) W. Fuchs und F. Niszel, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 209 (1927).

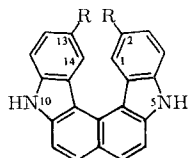
5) H. Th. Bucherer und R. Wahl, J. prakt. Chem. [2] **103**, 253 (1921).

6) I. G. Farbenindustrie AG (Erf. O. Limbach, K. Hager, A. Schmelzer und F. Ballauf), Dtsch. Reichs-Pat. 548 819 (1. 5. 1930), C. **1932** II, 295.

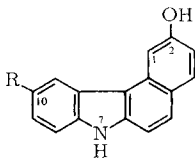
7) N. P. Buu-Hoi und G. Saint-Ruf, J. chem. Soc. [London] **1965**, 5464.

Die Nacharbeitung der von *Fuchs* und *Niszel*<sup>4)</sup> beschriebenen Bucherer-Umsetzung mit 2,7-Dihydroxy-naphthalin unter etwas modifizierten Bedingungen ergab nebeneinander die Verbindungen **1** und **3**, die sich leicht trennen lassen. Auch bei den nachstehend beschriebenen Bucherer-Reaktionen mit Dihydroxy-naphthalinen erhielten wir immer Gemische von Carbazolo-carbazolen und Hydroxy-benzocarbazolen, die in allen Fällen in die reinen Komponenten getrennt werden konnten.

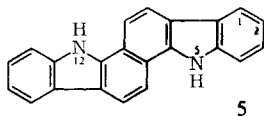
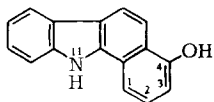
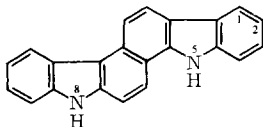
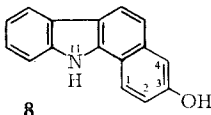
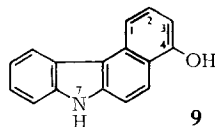
Mit *p*-Tolyldiazin gibt 2,7-Dihydroxy-naphthalin unter Bucherer-Bedingungen die Methyl-Derivate **2** und **4**. — 1,5-Dihydroxy-naphthalin liefert mit Phenylhydrazin das Carbazolo-carbazol **5** und Hydroxy-benzocarbazol **6**, die beide bisher nicht beschrieben sind. — Aus 1,6-Dihydroxy-naphthalin erhält man unter gleichen Bedingungen das bislang nicht beschriebene Carbazolo-carbazol **7** und die Hydroxy-benzocarbazole **8** und **9**. Letztere sind auf anderem Wege schon früher dargestellt worden<sup>5, 8)</sup>.



**1:** R = H  
**2:** R = CH<sub>3</sub>



**3:** R = H  
**4:** R = CH<sub>3</sub>

**5****6****7****8****9**

Die Konstitutionen der Carbazolo-carbazole **1**, **5** und **7** folgen eindeutig aus Bildungsweise, Elementaranalysen und der ausgeprägten 1,2-Reaktivität des Naphthalinkerns beim Bucherer-Ringschluß<sup>1, 2)</sup>. Bei den Hydroxy-benzocarbazolen war eine Konstitutionszuordnung außerdem aufgrund der UV-Spektren möglich, die in naher Beziehung zu den Spektren des unsubstituierten Benzo[*a*]- bzw. Benzo[*c*]-carbazols stehen (Spektren siehe Beschreibung der Versuche).

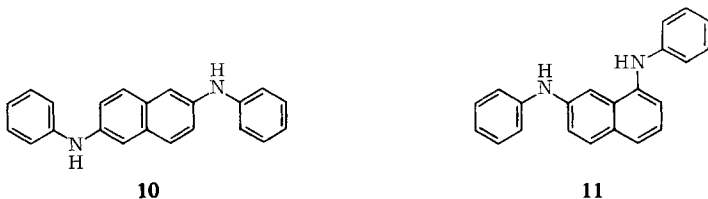
Die Ausbeuten an reinen Produkten bei allen im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit studierten Bucherer-Reaktionen waren gering. Offenbar finden neben der Carbazol-Bildung zahlreiche Nebenreaktionen statt. Außer bei den Umsetzungen mit 2,7-Dihydroxy-naphthalin wurden die Rohprodukte vor der weiteren Aufarbeitung einige Zeit mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt, um evtl. vorhandene Carbazolsulfonsäuren in die freien Carbazole zu überführen (siehe hierzu l. c.<sup>2)</sup>).

<sup>8)</sup> N. P. *Buu-Hoi*, F. *Périn* und P. *Jacquignon*, Bull. Soc. chim. France **1966**, 584.

Die Bildung der Carbazolo-carbazole verläuft möglicherweise nur zum Teil über die Hydroxy-benzocarbazole als Zwischenstufe: Die Umsetzung des Hydroxy-benzocarbazols **3** mit Phenylhydrazin und  $\text{NaHSO}_3$  lieferte das Carbazolo-carbazol **1** in erheblich geringerer Ausbeute als es aus 2.7-Dihydroxy-naphthalin durch Bucherer-Synthese erhalten wird.

Anders als in den bisher beschriebenen Fällen verläuft die Bucherer-Synthese beim 2.6-Dihydroxy-naphthalin. Eine Carbazolbildung wurde hier nicht beobachtet; dagegen isolierte man 2.6-Dianilino-naphthalin (**10**), das auf anderem Wege schon früher erhalten wurde<sup>9)</sup>. Dieser Verlauf einer Bucherer-Umsetzung mit Phenylhydrazin ist bisher offenbar nicht beobachtet worden. Man muß annehmen, daß Phenylhydrazin unter den Reaktionsbedingungen zu Anilin reduziert wird, wobei Dihydroxy-naphthalin als Wasserstoffdonator fungieren könnte. Das so entstandene Anilin reagiert mit weiterem Dihydroxy-naphthalin zu **10** weiter. Dieser Mechanismus wird dadurch gestützt, daß man **10** auch durch Umsetzung von 2.6-Dihydroxy-naphthalin mit Anilin und  $\text{NaHSO}_3$  erhält.

Auch die Umsetzung von 1.7-Dihydroxy-naphthalin mit Phenylhydrazin und  $\text{NaHSO}_3$  verläuft nicht unter Carbazolbildung. Man erhält in allerdings sehr geringer Ausbeute eine Verbindung  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$ , bei der es sich in Analogie zu den Verhältnissen beim 2.6-Dihydroxy-naphthalin um das bisher nicht beschriebene 1.7-Dianilino-naphthalin (**11**) handeln dürfte. IR- und UV-Spektren (siehe Beschreibung der Versuche) stehen mit dieser Konstitution in Einklang.



Außer durch Bucherer-Synthese versuchten wir Carbazolo-carbazole noch auf einem anderen Wege zu erhalten. Nach *Kym*<sup>10)</sup> bilden 1- bzw. 2-Anilino-naphthalin mit Schwefel die Benzophenothiazine **12** und **13**, von denen sich **12** mit Kupfer zum Benzocarbazol **14** entschwefeln läßt. Die Umsetzung von 1.5-Dianilino-naphthalin<sup>11)</sup> mit Schwefel lieferte eine Verbindung  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$ , für die in Analogie zu den Ergebnissen von *Kym*<sup>10)</sup> nur die Konstitution eines Phenothiazino-phenothiazins **15** in Frage kommt. Im Gegensatz zu **12** ließ sich diese Verbindung jedoch weder mit Kupfer noch mit Raney-Nickel zu einem Carbazolo-carbazol entschwefeln.

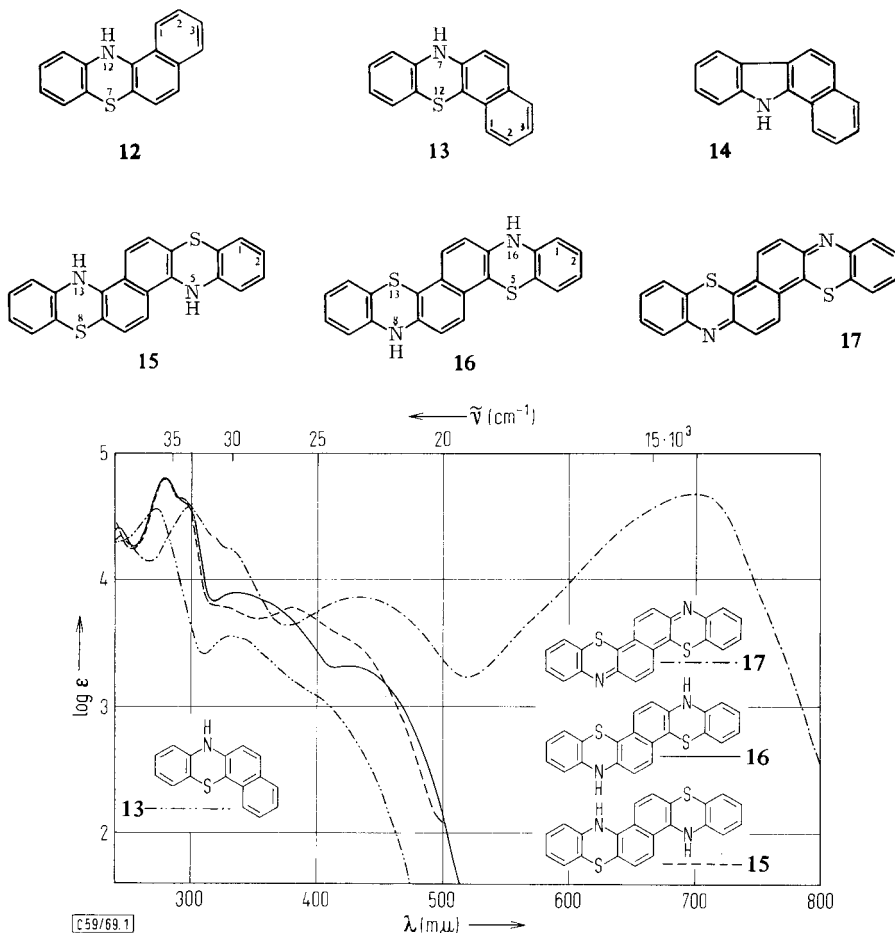
2.6-Dianilino-naphthalin (**10**) gab mit Schwefel ein Phenothiazino-phenothiazin, dem aufgrund der ausgeprägten 1.2-Reaktivität des Naphthalinkerns und in Analogie zu den Ergebnissen von *Kym*<sup>10)</sup> die Konstitution **16** zukommen muß. Auch diese Verbindung ließ sich nicht in ein Carbazolo-carbazol überführen. Diese Beispiele zeigen, daß *Kym*s Carbazolsynthese nur einen sehr begrenzten Anwendungsbereich hat.

<sup>9)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 54087 (24. 12. 1889), Frdl. **2**, 182.

<sup>10)</sup> *O. Kym*, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2458 (1890).

<sup>11)</sup> Dargestellt nach *G. R. Clemo* und *E. C. Dawson*, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1114.

Das Phenothiazino-phenothiazin **16** läßt sich mit Blei(IV)-oxid in eine tief farbige Verbindung überführen, die sich in der Zusammensetzung von **16** durch den Verlust von zwei H-Atomen unterscheidet. Offensichtlich liegt hier das kondensierte Indamin **17** vor. **17** ist thermisch verhältnismäßig stabil und läßt sich im Vakuum sublimieren. Mit Reduktionsmitteln findet sehr schnell Übergang zu **16** statt. Die UV-Spektren von **17** und der Phenothiazine **13**, **15** und **16** sind in Abbild. 1 wiedergegeben.

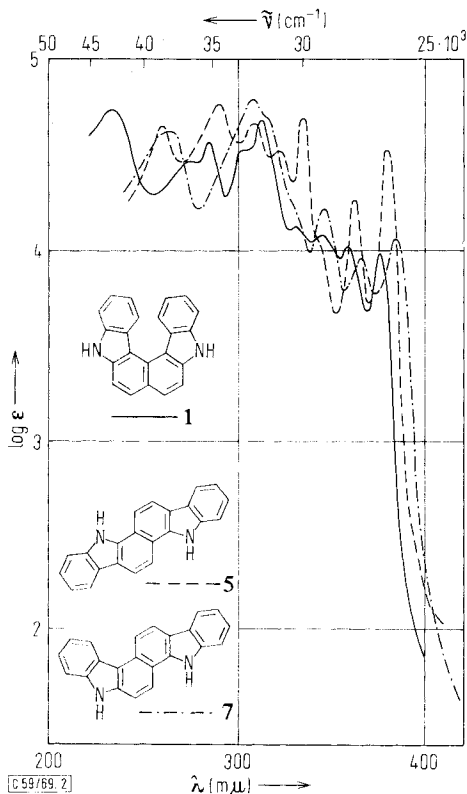


Abbild. 1. Absorptionsspektren (Maxima der Banden in m $\mu$  mit log  $\epsilon$  in Klammern). 7*H*-Benzof[*c*]phenothiazin (**13**) in Dioxan (— · — · —): 400 (Schulter, 3.08), 335 (3.54), 274 (4.56). 5.13-Dihydro-phenothiazino[2.1-*a*]phenothiazin (**15**) in Dioxan (— — —): 430 (Schulter, 3.50), 382 (3.78), 330 (3.78), 295 (4.64), 280 (4.80). — 8.16-Dihydro-phenothiazino[4.3-*c*]phenothiazin (**16**) in Dioxan (—): 430 (3.31), 340 (3.89), 295 (4.62), 280 (4.80), 264 (4.40). — Phenothiazino[4.3-*c*]phenothiazin (**17**) in Trichlorbenzol, ab 320 m $\mu$  in Dioxan (· — · — ·): 700 (4.68), 440 (3.85), 332 (4.24), 298 (4.56), 264 (4.32)

Wir wiesen bereits auf die enge Verwandtschaft zwischen den Elektronenspektren von Carbazol- und Phenanthrenbenzologen hin<sup>12)</sup>. Formal entspricht dem Carbazolo-

<sup>12)</sup> M. Zander und W. H. Franke, Chem. Ber. **97**, 212, 2695 (1964); **98**, 588 (1965).

carbazol **5** in der carbocyclischen Reihe das Benzo[*c*]picen (Fulminen) (**18**)<sup>13</sup>. Tatsächlich besteht bei diesen Verbindungen eine weitgehende Übereinstimmung in der Lage ihrer UV-Übergänge (siehe Tab. 1). Das dem Carbazolo-carbazol **7** entsprechende Benzo[*a*]picen (**19**) ist bisher nicht bekannt (UV-Spektren siehe Abbild. 2).



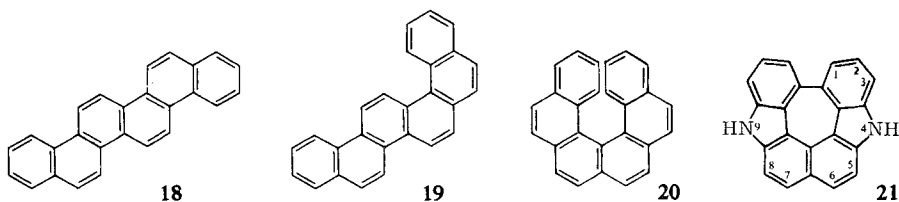
Abbild. 2. Absorptionsspektren (Maxima der Banden in  $m\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern). 5.10-Dihydro-carbazolo[3.4-*c*]carbazol (**1**) in Äthanol (—): 376 (3.98), 359 (4.02), 345 (4.08), 331 (4.14), 312 (4.68), 303 (4.54), 285 (4.56), 275 (4.48), 232 (4.74). — 5.12-Dihydro-carbazolo[2.1-*a*]carbazol (**5**) in Dioxan (---): 380 (4.53), 361 (4.27), 335 (4.70), 322 (4.52), 308 (4.66), 290 (4.76), 260 (4.64). — 5.8-Dihydro-carbazolo[3.4-*a*]carbazol (**7**) in Dioxan (- · - ·): 384 (4.07), 365 (3.95), 346 (4.22), 306 (4.78), 260 (4.60)

Besonders interessant ist der Vergleich zwischen 5.10-Dihydro-carbazolo[3.4-*c*]carbazol (**1**) und seinem carbocyclischen Analogon, dem Hexahelicen (**20**)<sup>14</sup>. Das Kalotten-Modell von **1** demonstriert eine so starke sterische Wechselwirkung zwischen den H-Atomen in 1- und 14-Stellung, daß **1** wahrscheinlich nicht coplanar sein kann und sich wie Hexahelicen oder Dibenzo[*c,d*]phenanthren<sup>15</sup> in optische Antipoden spalten lassen sollte.

<sup>13</sup> K. F. Lang, H. Buffleb und J. Kalowy, Chem. Ber. **97**, 494 (1964).

<sup>14</sup> M. S. Newman und D. Lednicer, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4765 (1956).

<sup>15</sup> Siehe E. Clar „Polycyclic Hydrocarbons“, S. 277, Academic Press, London-New York und Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.



Tab. 1. UV-Absorptionen von **5**, **18**, **1** und **20** in Dioxan (**5**), Trichlorbenzol (**18**), Äthanol (**1**) und Äther (**20**)

Verbindung	$\alpha$ -Bande Å	$\rho$ -Bande Å	$\beta$ -Bande Å
5.12-Dihydro-carbazolo[2.1- <i>a</i> ]-carbazol ( <b>5</b> )	3800	3350	2900
Benzo[ <i>c</i> ]picen ( <b>18</b> ) <sup>13)</sup>	3840	3420	2950
5.10-Dihydro-carbazolo[3.4- <i>c</i> ]-carbazol ( <b>1</b> )	3760	3590	3120
Hexahelicen ( <b>20</b> ) <sup>14)</sup>	4130	3660	3230

Die Verwandtschaft zwischen **1** und **20** ergibt sich aus den UV-Spektren (siehe Tab. 1), besonders überzeugend aber aus dem Lumineszenzverhalten. Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Carbazolo-carbazole **1**, **2**, **5** und **7** wurden in Äthanol/Isopentan/Äther-Glas (EPA) bei 77° K gemessen und das Verhältnis  $\varphi_p/\varphi_f$  der Quantenausbeuten von Phosphoreszenz  $\varphi_p$  und Fluoreszenz  $\varphi_f$  bestimmt. In Tab. 2 sind diese Daten zusammen mit einigen weiteren für die Carbazolo-carbazole sowie *N*-Methyl-carbazol, zwei Benzocarbazole und Hexahelicen<sup>16)</sup> zusammengestellt.

Tab. 2. Phosphoreszenz- und Fluoreszenz-Daten sowie Quantenausbeuten einiger Carbazole und von Hexahelicen

Verbindung	Phos. <sup>a)</sup> 0.0-Bande (cm <sup>-1</sup> )	Fluores. <sup>a)</sup> 0.0-Bande (cm <sup>-1</sup> )	S-T-Diffe- renz <sup>b)</sup>	$\tau_0$ <sup>c)</sup> (Sek.)	$\varphi_p/\varphi_f$
5.10-Dihydro-carbazolo[3.4- <i>c</i> ]-carbazol ( <b>1</b> )	20 530	25 910	5380	2.1	1.5
2.13-Dimethyl-5.10-dihydro-carbazolo[3.4- <i>c</i> ]carbazol ( <b>2</b> )	20 620	25 710	5090	2.2	1.6
Hexahelicen ( <b>20</b> )	18 900 <sup>d)</sup>	24 400 <sup>d)</sup>	5500	—	1.0 <sup>d)</sup>
5.12-Dihydro-carbazolo[2.1- <i>a</i> ]-carbazol ( <b>5</b> )	21 510	25 910	4400	4.2	0.04
5.8-Dihydro-carbazolo[3.4- <i>a</i> ]-carbazol ( <b>7</b> )	20 410	25 510	5100	4.0	0.1
<i>N</i> -Methyl-carbazol	24 450	28 570	4120	7.8	0.3
11 <i>H</i> -Benzo[ <i>a</i> ]carbazol ( <b>14</b> )	21 050	27 700	6650	3.6	0.06
7 <i>H</i> -Benzo[ <i>c</i> ]carbazol	20 700	27 470	6770	3.3	0.07

<sup>a)</sup> Phosphoreszenz- und Fluoreszenzmessungen in Äthanol/Isopentan/Äther (2:5:5) (EPA) bei 77° K unter Verwendung eines Aminco-Bowman-Spektrofluorimeters.

<sup>b)</sup> Differenz der 0.0-Banden von Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

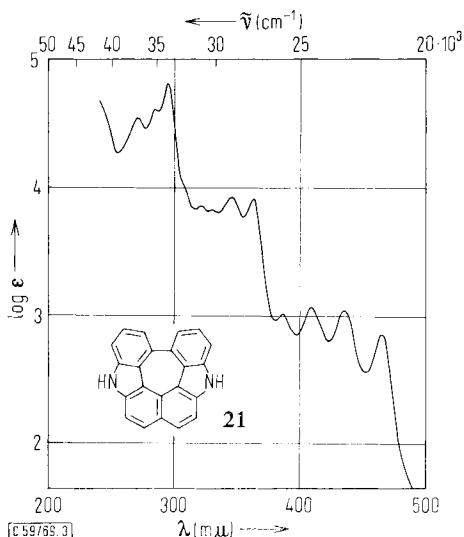
<sup>c)</sup> Mittlere Phosphoreszenzlebensdauer.

<sup>d)</sup> Diese Daten sind dem bei *M. F. O'Dwyer, M. A. El-Bayoumi und S. J. Strickler, J. chem. Physics* **36**, 1395 (1962), publizierten Lumineszenzspektrum entnommen.

<sup>16)</sup> *M. F. O'Dwyer, M. A. El-Bayoumi und S. J. Strickler, J. chem. Physics* **36**, 1395 (1962).

$\varphi_p/\varphi_f$  liegt für die Mehrzahl der untersuchten aromatischen Carbo- und Heterocyclen deutlich unter 1. Eine bemerkenswerte Ausnahme macht das Hexahelicen mit  $\varphi_p/\varphi_f = \text{ca. } 1$ . Interessanterweise zeigen nun auch das dem Hexahelicen entsprechende Carbazolo-carbazol **1** sowie sein Dimethyl-Derivat **2** ungewöhnlich große  $\varphi_p/\varphi_f$ -Werte (1.5 bzw. 1.6). Das bei den Verbindungen **1**, **2** und **20** anomal große  $\varphi_p/\varphi_f$ -Verhältnis stellt sehr wahrscheinlich ein Charakteristikum nichtebener aromatischer Systeme dar. Es sei darauf hingewiesen, daß die den  $\varphi_p/\varphi_f$ -Wert ebenfalls beeinflussende Differenz zwischen dem niedrigsten Singulett- und Triplett-Anregungszustand (Differenz zwischen Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-0.0-Bande, Spalte 4 in Tab. 2) bei den in Tab. 2 verglichenen Verbindungen annähernd gleich groß ist.

Die besondere Geometrie des Carbazolo-carbazols **1** bestimmt auch sein chemisches Verhalten. So erhält man in der Aluminiumchlorid/Natriumchlorid-Schmelze aus **1** mit beträchtlicher Ausbeute eine Verbindung  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2$ , der aufgrund von Bildungsweise und Eigenschaften die Konstitution **21** zukommen dürfte (UV-Spektrum siehe Abbild. 3). Die Carbazolo-carbazole **5** und **7** wurden nach  $\text{AlCl}_3$ -Behandlung unverändert zurückerhalten.



Abbild. 3. Absorptionsspektrum von 4.9-Dihydro-cyclohepta[4.5]naphtho[6.7.8-*bcd*:9.10.1-*dcb*]diindol (**21**) in Dioxan (Maxima der Banden in  $\text{m}\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern): 465 (2.86), 435 (3.05), 410 (3.07), 396 (3.01), 363 (3.92), 346 (3.93), 332 (3.83), 320 (3.85), 295 (4.81), 284 (4.61), 271 (4.54)

Versuche, durch Umsetzung von 2.7-Dihydroxy-naphthalin mit Naphthyl-(2)-hydrazin und  $\text{NaHSO}_3$  ein dem Octahelicen<sup>17)</sup> analoges Carbazolo-carbazol zu erhalten, führten nicht zum Erfolg.

Herrn *D. Kampf* danken wir für seine Hilfe bei den präparativen Arbeiten, Herrn *K. Bullik* für die Durchführung der Lumineszenz-Messungen.

<sup>17)</sup> R. H. Martin, M. Flammang-Barbieux, J. P. Cosyn und M. Gelbcke, Tetrahedron Letters [London] **31**, 3507 (1968).

### Beschreibung der Versuche \*)

5.10-Dihydro-carbazolo[3.4-c]carbazol (**1**) und 2-Hydroxy-7H-benzo[c]carbazol (**3**): 25 g 2.7-Dihydroxy-naphthalin und 35 g Phenylhydrazin werden in 200 ccm 36proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung 50 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach der halben Reaktionszeit gibt man weitere 10 g Phenylhydrazin zu. Das harzige Reaktionsprodukt wird bei Raumtemp. mit 150 ccm Äther digeriert, der Rückstand (12.5 g) bei 50–60° mit 150 ccm 2proz. Kalilauge ausgezogen, dann mit Wasser gewaschen, mit 10proz. Salzsäure kurz aufgekocht, schließlich abgesaugt und neutral gewaschen, Ausb. 3.7 g. Sublimation bis 330°/10<sup>-3</sup> Torr liefert 2.9 g (6%) **1**, aus Eisessig farblose Platten vom Schmp. 349–350° (Lit.<sup>4</sup>): 338°), die sich in konz. Schwefelsäure farblos, bei Zugabe von etwas Salpetersäure grün lösen.

IR (KBr): 3280 (NH), 823, 794, 755, 749, 733/cm (γ-CH).

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (306.3) Ber. C 86.25 H 4.61 N 9.14 Gef. C 86.34 H 4.55 N 9.31

Die obige äther. Mutterlauge wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand (17 g) nach Extraktion mit 10proz. Salzsäure bis 250°/10<sup>-3</sup> Torr fraktioniert sublimiert. Man resublimiert die Hauptfraktion (6.1 g), extrahiert das Sublimat zweimal mit heißem Wasser (Entfernung von Resten nicht umgesetzten 2.7-Dihydroxy-naphthalins), löst den Rückstand (4.6 g) in der Hitze in 150 ccm 3proz. Kalilauge, filtriert die heiße Lösung und fällt **3** mit Salzsäure, 2.6 g. **3** bildet (aus Benzol) farblose Nadeln vom Schmp. 178–179° (Lit.<sup>4</sup>): 178°).

UV (Dioxan): 353 mμ (log ε = 3.76), 341 (4.03), 325 (4.10), 292 (3.74), 265 (4.76). UV-Spektrum von 7H-Benzo[c]carbazol (Dioxan): 362 (3.68), 344 (3.74), 326 (4.18), 286 (4.06), 264 (4.75).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO (233.3) Ber. N 6.01 Gef. N 6.18

Bucherer-Synthese mit 2-Hydroxy-7H-benzo[c]carbazol (**3**): 2.0 g **3** und 2.0 g Phenylhydrazin werden in 20 ccm 36proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung 50 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach der halben Reaktionszeit gibt man weitere 0.5 g Phenylhydrazin zu. Das harzige Reaktionsprodukt wird mit Äther digeriert, das Unlösliche abfiltriert, der aus dem Äther beim Stehenlassen auskristallisierende Anteil (16.7 mg) i. Vak. sublimiert und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.5 mg (0.02%) Carbazolo-carbazol **1**, das durch sein UV-Spektrum identifiziert wurde. Alle übrigen bei der Aufarbeitung anfallenden Produkte enthielten, wie die UV-spektroskopische Untersuchung ergab, keine nachweisbaren Mengen an **1**.

4.9-Dihydro-cyclohepta[4.5]naphtho[6.7.8-bcd:9.10.1-dcb]diindol (**21**): 1.0 g **1** wird mit 15 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 3 g Natriumchlorid 5 Min. auf 140–150° erhitzt. Die erstarrte Schmelze kocht man mit Salzsäure, Wasser und Ammoniak aus und sublimiert den Rückstand (1.0 g) zunächst bis 260°/10<sup>-2</sup> Torr, um leichter flüchtige Anteile zu entfernen, dann den Rückstand weiter bis 330°, Ausb. 0.49 g (49%). Aus Trichlorbenzol gelbe Kristalle vom Schmp. 425–426°, die sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, bei Zugabe von etwas Salpetersäure umschlagend nach Braun, lösen.

IR (KBr): 3320 (NH), 815, 799, 766, 736/cm (γ-CH).

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (304.3) Ber. C 86.82 H 3.97 N 9.21 Gef. C 86.97 H 3.89 N 9.13

2.13-Dimethyl-5.10-dihydro-carbazolo[3.4-c]carbazol (**2**) und 2-Hydroxy-10-methyl-7H-benzo[c]carbazol (**4**): 5.0 g 2.7-Dihydroxy-naphthalin und 10 g p-Tolyldiazin-hydrochlorid werden in 40 ccm 36proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung 50 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach der halben Reaktionszeit gibt man weitere 3 g p-Tolyldiazin-hydrochlorid zu.

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



Das harzige Reaktionsprodukt wird mit Äther ausgezogen und der Extrakt zur Trockne gedampft, Rückstand 8.3 g. Das Produkt behandelt man zur Entfernung von nicht umgesetztem Dihydroxy-naphthalin bei Raumtemp. mit 3proz. Kalilauge (**4** wird erst in der Wärme gelöst), anschließend extrahiert man in der Wärme mit 10proz. Salzsäure und isoliert den Rückstand, 3.9 g. Das Produkt wird bis  $330^{\circ}/10^{-3}$  Torr fraktioniert sublimiert und der leichter flüchtige Anteil (1.9 g) bis  $210^{\circ}/10^{-3}$  Torr zweimal resublimiert, 0.65 g (8.5%). Aus Eisessig/Benzol 0.3 g **4**, farblose Kristalle vom Schmp.  $224-225^{\circ}$ , die sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, bei Zugabe von etwas Salpetersäure umschlagend nach Gelbbraun, lösen.

UV (Dioxan): 355  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3.84$ ), 344 (4.05), 327 (4.16), 295 (3.68), 266 (4.72).

$C_{17}H_{13}NO$  (247.3) Ber. N 5.66 Gef. N 5.87

Der schwerer flüchtige Anteil der obigen Sublimation (0.98 g) wird fraktioniert resublimiert, um restliches **4** abzutrennen. Man erhält 0.76 g ( $\sim 7\%$ ) ca. 90proz. **2**; aus Eisessig breite Nadeln vom Schmp.  $350-352^{\circ}$ , die sich in konz. Schwefelsäure farblos, bei Zugabe von etwas Salpetersäure grün lösen.

IR (KBr): 3330 (NH), 810, 801, 793/cm ( $\gamma$ -CH).

$C_{24}H_{18}N_2$  (334.4) Ber. N 8.38 Gef. N 8.60

*5.12-Dihydro-carbazolo[2.1-a]carbazol (5) und 4-Hydroxy-11H-benzo[a]carbazol (6):* 25 g *1.5-Dihydroxy-naphthalin* und 35 g *Phenylhydrazin* werden in 200 ccm 36proz. *Natriumhydrogensulfit*-Lösung 50 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach der halben Reaktionszeit gibt man weitere 10 g *Phenylhydrazin* zu. Das schmierige Reaktionsprodukt wird mit konz. *Salzsäure* 45 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und der Rückstand zunächst kurzzeitig mit 3proz. Kalilauge (zur Entfernung nicht umgesetzten Dihydroxynaphthalins — **6** wird unter diesen Bedingungen nicht gelöst), dann mit Wasser in der Wärme ausgezogen, Rückstand 2.2 g. Sublimation bis  $290^{\circ}/10^{-2}$  Torr liefert 1.2 g rohes **6**, das aus 1proz. Kalilauge/Salzsäure umgefällt und resublimiert wird, Ausb. 0.67 g (1.9%). Aus Eisessig Platten vom Schmp.  $261-262^{\circ}$ , die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, bei Zugabe von etwas Salpetersäure umschlagend nach Braun, lösen.

UV (Dioxan): 360  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4.13$ ), 343 (3.95), 325 (3.80), 310 (4.35), 300 (4.32), 275 (4.55), 255 (4.70). UV-Spektrum von *11H-Benzo[a]carbazol* (Dioxan): 354 (3.83), 337 (3.78), 320 (3.80), 306 (4.34), 300 (4.30), 280 (4.65), 251 (4.68).

$C_{16}H_{11}NO$  (233.3) Ber. N 6.01 Gef. N 6.23

Der Rückstand der ersten Sublimation wird bis  $370^{\circ}$  weiter sublimiert, wobei als schwerstflüchtiger Anteil 40 mg **5** anfallen. Aus Trichlorbenzol farblose Platten vom Schmp.  $489$  bis  $490^{\circ}$ , die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, bei Zugabe von etwas Salpetersäure umschlagend nach Grün, lösen.

$C_{22}H_{14}N_2$  (306.3) Ber. C 86.25 H 4.61 N 9.14 Gef. C 86.15 H 4.74 N 9.15

*5.8-Dihydro-carbazolo[3.4-a]carbazol (7), 3-Hydroxy-11H-benzo[a]carbazol (8) und 4-Hydroxy-7H-benzo[c]carbazol (9):* 90 g *1.6-Dihydroxy-naphthalin* und 125 g *Phenylhydrazin* werden in 720 ccm 36proz. *Natriumhydrogensulfit*-Lösung 80 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach der halben Reaktionszeit gibt man weitere 36 g *Phenylhydrazin* zu. Das schmierige Reaktionsprodukt wird abgetrennt, 1 Stde. mit konz. *Salzsäure* auf dem Wasserbad erhitzt, mit Wasser ausgekocht, dann kurzzeitig mit 3proz. Kalilauge bei Raumtemp. ausgezogen (zur Entfernung nicht umgesetzten Dihydroxynaphthalins — **8** und **9** werden nicht gelöst) und schließlich noch einmal mit Wasser ausgekocht, Rückstand 51 g. Die fraktionierte Sublimation des Produktes bei  $10^{-3}$  Torr gibt folgende Fraktionen:

Fraktion	Sublimationstemp.	g
1	285°	1.7
2	310°	3.6
3	410°	11.0
4	420°	2.3
5	460°	1.2

Die Fraktionen 1 und 2 stellen, wie die UV-Spektren zeigen, Gemische der Hydroxy-benzocarbazole **8** und **9** dar. Sie werden vereinigt, bis 270°/10<sup>-3</sup> Torr resublimiert, das Sublimat (3.6 g) in der Wärme in 3proz. Kalilauge gelöst, die alkalische Lösung filtriert und die Hydroxy-benzocarbazole mit HCl ausgefällt. Zur Trennung von **8** und **9** zieht man mit wenig Äther aus, verdampft den Äther und erhält als Rückstand 59 mg **8**, die noch einmal sublimiert werden. Farblose Kristalle vom Schmp. 260–260.5° (Lit.<sup>8)</sup>: 266°.

UV (Dioxan): 359 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 3.72), 342 (3.67), 325 (3.80), 310 (4.28), 300 (4.30), 285 (4.66), 259 (4.58).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO (233.3) Ber. N 6.01 Gef. N 5.76

Der ätherunlösliche Anteil der obigen Aufarbeitung (0.48 g) wird aus Benzol umkristallisiert und resublimiert, 120 mg **9**. Farblose Kristalle vom Schmp. 212–213° (Lit.<sup>5)</sup>: 215°.

UV (Dioxan): 364 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 3.77), 348 (3.78), 333 (4.12), 320 (4.06), 310 (4.03), 290 (4.32), 250 (4.68).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO (233.3) Ber. N 6.01 Gef. N 6.30

Die Fraktionen 3 und 4 der ersten Sublimation (Tab.) enthalten, wie die UV-Spektren zeigen, das Carbazolo-carbazol **7**. Die Fraktionen werden vereinigt, resublimiert und das Sublimat mit Äther digeriert, 1.5 g (0.9%) **7**. Aus Trichlorbenzol fast farblose Platten vom Schmp. 335–336°<sup>18)</sup>, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, bei Zugabe von etwas Salpetersäure umschlagend nach Grün, lösen.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (306.3) Ber. C 86.25 H 4.61 N 9.14 Gef. C 86.47 H 4.51 N 9.32

#### 2.6-Dianilino-naphthalin (**10**)

a) *Durch Bucherer-Synthese mit Phenylhydrazin*: 5.0 g 2.6-Dihydroxy-naphthalin und 7.0 g Phenylhydrazin werden in 40 ccm 36proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung 80 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach der halben Reaktionszeit gibt man weitere 2 g Phenylhydrazin zu. Das schmierige Reaktionsprodukt wird abgetrennt, in der Wärme mit konz. Salzsäure, anschließend mit Wasser, dann mit 3proz. Kalilauge und schließlich wieder mit Wasser ausgezogen, Rückstand 0.82 g. Die fraktionierte Vakuumsublimation liefert als Hauptzone 0.30 g rohes **10**, das aus Monochlorbenzol umkristallisiert wird, 0.16 g (1.7%). Schwach gefärbte Platten vom Schmp. 214–215° (Lit.<sup>9)</sup>: 210°, nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. identisch mit authent. Material, dargestellt nach l. c.<sup>9)</sup>.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (310.4) Ber. C 85.13 H 5.84 N 9.03 Gef. C 84.94 H 5.86 N 8.91

<sup>18)</sup> H. Th. Bucherer und R. Wahl (J. prakt. Chem. [2] **103**, 253 (1921)) vermuten, daß ein von ihnen aus 6-Amino-1-hydroxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) durch Umsetzung mit Phenylhydrazin und NaHSO<sub>3</sub> erhaltenes gelbbraunes Pulver (keine Analyse) vom Schmp. 209° **7** darstellt. Offensichtlich handelt es sich aber um eine andere, wahrscheinlich nicht reine Verbindung.

b) *Durch Bucherer-Synthese mit Anilin*: 5.0 g 2.6-Dihydroxy-naphthalin und 7 g frisch dest. Anilin werden in 40 ccm 36proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung 80 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach der halben Reaktionszeit gibt man weitere 2 g Anilin zu. Das feste Reaktionsprodukt wird wie bei a) aufgearbeitet und liefert bei der fraktionierten Vakuumsublimation als Hauptzone 0.15 g rohes **10**, das aus Monochlorbenzol umkristallisiert wird (0.14 g, 1.4%). Das erhaltene Produkt ist mit dem nach a) dargestellten **10** identisch.

1.7-Dianilino-naphthalin (**11**): 5.0 g 1.7-Dihydroxy-naphthalin und 7.0 g Phenylhydrazin werden in 40 ccm 36proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung 30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach der halben Reaktionszeit gibt man weitere 2 g Phenylhydrazin zu. Das schmierige Reaktionsprodukt wird zunächst mit konz. Salzsäure, dann mit verd. Kalilauge, schließlich mit Wasser in der Wärme ausgezogen. Der Rückstand (1.6 g) liefert bei der Sublimation bis  $370^{\circ}/10^{-3}$  Torr 40 mg (0.4%) **11**. Aus Benzol farblose Platten, die bei  $234-234.5^{\circ}$  schmelzen.

UV (Dioxan): ca. 375  $\mu$  (Schulter,  $\log \epsilon = 3.20$ ), 360 (Schulter, 3.63), 338 (4.20), 305 (4.66), 257 (4.53).

IR (KBr): 3330 (NH), 833, 774, 739, 709, 685/cm ( $\gamma$ -CH).

$C_{22}H_{18}N_2$  (310.4) Ber. C 85.13 H 5.84 N 9.03 Gef. C 85.54 H 5.74 N 8.84

5.13-Dihydro-phenothiazino[2.1-a]phenothiazin (**15**): Eine Mischung von 0.50 g 1.5-Dianilino-naphthalin<sup>11</sup> und 0.21 g Schwefel wird im Sandbad 5 Stdn. auf  $250^{\circ}$  erhitzt. Das Rohprodukt (0.58 g) liefert bei der Sublimation i. Vak. 0.14 g (23%) **15**, dunkelgelbe, breite Nadeln vom Schmp.  $355-356^{\circ}$ , die sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen.

IR (KBr): 3330 (NH), 775, 745/cm ( $\gamma$ -CH).

$C_{22}H_{14}N_2S_2$  (370.5) Ber. C 71.32 H 3.81 N 7.56 Gef. C 71.03 H 4.19 N 7.73

Entschwefelungsversuche mit Kupfer ( $350^{\circ}$ , 2 Stdn. bzw.  $380^{\circ}$ , 30 Min.) sowie Raney-Nickel (5 Stdn. in siedendem Trichlorbenzol) gaben kein isolierbares Produkt. Das erwartete Carbazolo-carbazol **5** konnte auch UV-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

8.16-Dihydro-phenothiazino[4.3-c]phenothiazin (**16**): 1.0 g 2.6-Dianilino-naphthalin (**10**) und 1 g Schwefel werden in 20 ccm Trichlorbenzol 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das beim Abkühlenlassen auskristallisierende Produkt (0.70 g) wird zur Überführung von etwas vorhandenem **17** in **16** in 70 ccm Pyridin in der Hitze gelöst und die Lösung mit 7 g Zinkstaub und 1 ccm Eisessig versetzt. Die nach kurzem Kochen sich rasch entfärbende Lösung gießt man in verd. Salzsäure, saugt das ausgefallene **16** (unter  $CO_2$ ) ab, wäscht neutral, trocknet und sublimiert i. Vak., 0.68 g (57%). Gelbe Platten vom Schmp.  $377-378^{\circ}$ , die sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen.

IR (KBr): 3310 (NH), 804, 746, 730/cm ( $\gamma$ -CH).

$C_{22}H_{14}N_2S_2$  (370.5) Ber. C 71.32 H 3.81 N 7.56 Gef. C 71.54 H 3.69 N 7.74

Entschwefelungsversuche mit Kupfer ( $330^{\circ}$ , 5 Stdn.) bzw. Raney-Nickel (18 Stdn. in siedendem Mesitylen) ergaben keine nachweisbaren Mengen eines Carbazolo-carbazols.

Phenothiazino[4.3-c]phenothiazin (**17**): 0.10 g **16** werden in 10 ccm Trichlorbenzol 7 Min. mit 0.2 g Blei(IV)-oxid unter Rückfluß erhitzt. Die tiefgrüne Lösung wird heiß filtriert und das aus dem Filtrat auskristallisierende **17** abgesaugt und mit Trichlorbenzol, Benzol und Äther gewaschen, 0.10 g (100%). Zur Analyse wurde i. Vak. sublimiert. Aus Trichlorbenzol dunkelviolette Nadeln, die sich ab ca.  $320^{\circ}$  zersetzen und mit blauer Farbe in konz. Schwefelsäure lösen.

IR (KBr): Keine NH-Bande; 801, 749, 725, 714/cm ( $\gamma$ -CH).

$C_{22}H_{12}N_2S_2$  (368.5) Ber. C 71.71 H 3.28 N 7.60 Gef. C 71.54 H 3.32 N 7.56