

Franz Alfred Neugebauer, Hans Fischer, Stephan Bamberger und Harry Orlando Smith

Aminyle, 6¹⁾

tert.-Butyl-substituierte 9-Carbazolyl-Radikale, Carbazol-Radikalkationen und Carbazol-9-oxyl-Radikale

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Molekulare Physik, D 69 Heidelberg

(Eingegangen am 4. April 1972)

Die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften der Titelverbindungen werden beschrieben. tert.-Butylgruppen erhöhen die Stabilität der 9-Carbazolyl-Radikale und der Carbazol-Radikalkationen: 1.3.6.8-Tetra-tert.-butyl-9-carbazolyl (**10**) ist eine stabile kristallisierte Substanz. Größen und Vorzeichen der ESR-Kopplungskonstanten von **10** wurden aus den ESR-, ¹H-NMR- und ²H-NMR-Spektren erhalten. Verschiedene Radikal-Dimere wurden isoliert und identifiziert. Eines dieser Dimeren (**13**) besitzt eine Struktur, die der Konstitution des Triphenylmethyl-Dimeren sehr ähnlich ist.

Aminyls, 6¹⁾

tert-Butyl-Substituted 9-Carbazolyl Radicals, Carbazol Radical Cations and Carbazol-9-oxyl Radicals

Chemical and spectroscopic data for the title compounds are reported. tert-Butyl groups increase the stability of 9-carbazolyl radicals and carbazol radical cations: 1.3.6.8-tetra-tert-butyl-9-carbazolyl (**10**) is a stable crystalline solid. The magnitudes and signs of the e.s.r. coupling constants in **10** were evaluated from the e.s.r., ¹H n.m.r. and ²H n.m.r. spectra. Various radical dimers were isolated and identified. One of these dimers (**13**) has a structure similar to that of the triphenylmethyl dimer.

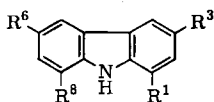
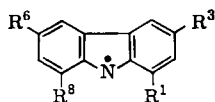
Die direkte Verknüpfung von zwei *o*-Positionen im Diphenylaminyl ergibt ein eingeebnetes Aminyl-System, das 9-Carbazolyl-Radikal. Das Auftreten dieses Radikals als kurzlebige Zwischenstufe wird für eine Reihe von Reaktionen postuliert, z. B. für die Pyrolyse des Bis-biphenylen-tetrazens²⁾. Die Lebensdauer von 9-Carbazolyl-Radikalen sollte sich erheblich verlängern lassen, wenn es gelingt, die reaktiven Positionen 1, 3, 6, 8 und 9 sterisch abzuschirmen. Wie das monomere, isolierbare

¹⁾ S. Mittel.: F. A. Neugebauer und H. Fischer, Angew. Chem. **83**, 756 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 732 (1971).

²⁾ D. M. Lemal, T. W. Rave und S. D. McGregor, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1944 (1963).

³⁾ E. Müller und K. Ley, Z. Naturforsch. **8b**, 694 (1953); Chem. Ber. **87**, 922 (1954); E. Müller, K. Ley und W. Kiedaisch, ebenda **87**, 1605 (1954).

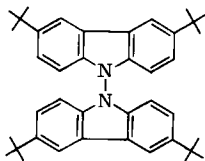
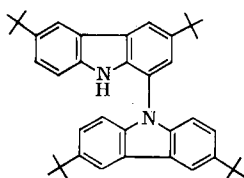
2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy]³⁾ als schönes Beispiel zeigt, eignen sich zu diesem Zweck besonders tert.-Butylgruppen, und wir haben deshalb die tert.-butyl-substituierten Carbazole **1**–**5** synthetisiert⁴⁾. Ihre Oxydation mit Bleidioxid in Benzol ergibt olivegrüne bis blaue Lösungen, in denen sich die 9-Carbazolyl-Radikale **7**–**10** ESR-spektroskopisch nachweisen lassen¹⁾. Um die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Radikale näher kennenzulernen, haben wir die Carbazole **1**–**5** verschiedenen Oxydationsverfahren unterworfen und die Folgeprodukte untersucht.

**1–5****6–10**

	R ¹	R ³	R ⁶	R ⁸	
1	H	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H	6
2	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H	7
3	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H	C(CH ₃) ₃	8
4	C(CH ₃) ₃	H	H	C(CH ₃) ₃	9
5	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	10

Oxydation von **1**–**5** mit KMnO₄

Tetraarylhydrazine sind durch Oxydation der Diarylamine mit KMnO₄ in Aceton leicht zugänglich⁵⁾, darunter auch das Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin, das schon bei Raumtemperatur reversibel in Aminyl-Radikale dissoziiert. Dieses Verfahren liefert nur bei **1** das Hydrazin-Derivat **11** in guter Ausbeute. Die anderen Carbazole **2**–**5** werden unter diesen Bedingungen oxydativ abgebaut. Eine thermische Dissoziation von **11** in 9-Carbazolyl-Radikale haben wir bis 200° nicht nachweisen können.

**11****12**

Oxydation der Lithiumsalze von **1**–**5** mit Jod

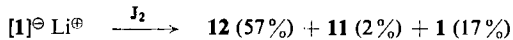
Tetraphenylhydrazin ist zuerst durch Oxydation des Diphenylamin-Natriumsalzes mit einer äquivalenten Menge Jod erhalten worden⁶⁾. Die Anwendung dieses streng stöchiometrischen, schonenden Oxydationsverfahrens auf die Carbazole **1**–**5** sollte definierte Produkte ergeben.

⁴⁾ F. A. Neugebauer und H. Fischer, Chem. Ber. **105**, 2686 (1972), vorstehend.

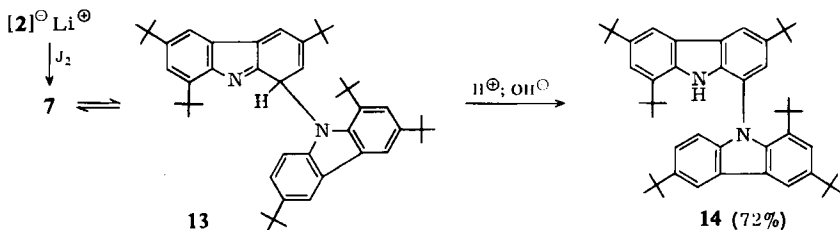
⁵⁾ H. Wieland und S. Gambarjan, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1501 (1906).

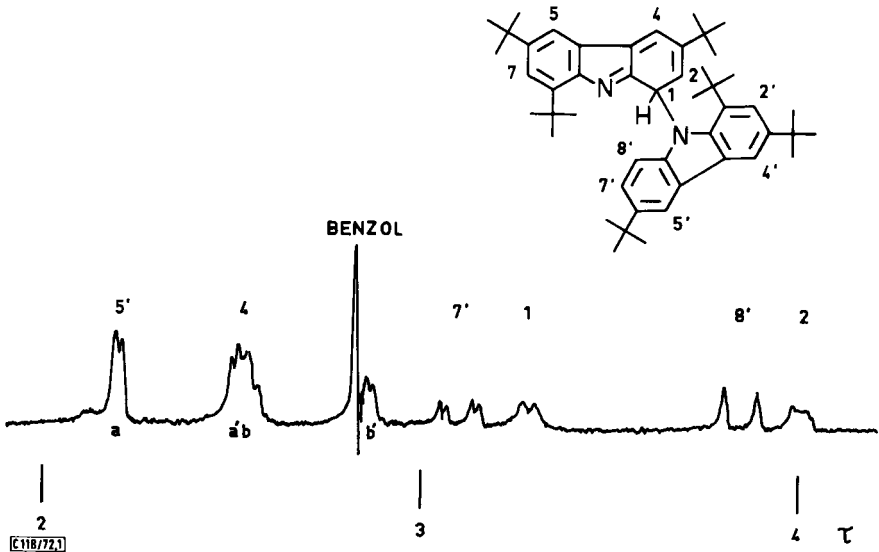
⁶⁾ F. D. Chattaway und H. J. Ingle, J. chem. Soc. [London] **67**, 1090 (1895).

1: Die Oxydation des Lithiumsalzes von **1** in Benzol unter Stickstoff mit der äquivalenten Menge Jod liefert eine nahezu farblose Reaktionsmischung, in der sich ESR-spektroskopisch keine Radikale nachweisen lassen. Als Oxydationsprodukt erwartet man das N–N-Dimere von **6**, das Bicarbazoyl-(9.9') **11**. Die Aufarbeitung ergibt jedoch als Hauptprodukt das Bicarbazoyl-(1.9') **12**. Das Hydrazin-Derivat **11** entsteht nur in untergeordneter Menge. Die Konstitution des N–C-Dimeren **12** folgt aus dem IR-Spektrum (ν_{NH} 3460, 3420/cm) und aus dem NMR-Spektrum, dessen aromatische Protonenresonanz-Signale eindeutig zugeordnet wurden.



2: Die Oxydation von **2** unter gleichen Bedingungen ergibt eine braune Reaktionsmischung, die ESR-spektroskopisch nachweisbar das 9-Carbazoyl **7** enthält. Die braune Farbe schlägt beim Erwärmen der Mischung auf 70° in grün um. Dieser Vorgang ist reversibel und deutet an, daß die Mischung ein Carbazoyl-Dimere enthält, das thermisch reversibel in **7** dissoziiert. Die Aufarbeitung unter Normalbedingungen ergibt mit 72% Ausbeute das farblose, thermisch stabile Bicarbazoyl-(1.9') **14**. Seine Struktur folgt aus den Kernresonanz-Daten: 3 verschiedene Protonenpaare mit einer *m*-Kopplung von 2 Hz, ein ABX mit $J_{\text{AB}} = 8$ Hz und $J_{\text{BX}} = 2$ Hz, sowie 1 NH. Wird die braune Reaktionsmischung jedoch unter peinlichstem Ausschluß von Säure oder Base bei Raumtemperatur aufgearbeitet, dann läßt sich eine orangefarbene Substanz (**13**, λ_{max} 386 nm) kristallisieren, die in Benzol thermisch reversibel in die blauen 9-Carbazoyl-Radikale **7** dissoziiert. Im Festzustand bei Raumtemperatur lagert dieses gelbe Carbazoyl-Dimere **13** innerhalb weniger Tage in **14** um, in Lösung wird es durch Spuren von Säure oder Base sofort zu **14** isomerisiert. Die Struktur von **13**, das im IR-Spektrum keine ν_{NH} -Bande besitzt, sollte sich aus dem NMR-Spektrum ableiten lassen. Die Aufnahme des Spektrums wird jedoch durch drei Faktoren erschwert, durch die hohe chemische Empfindlichkeit, durch die schlechte Löslichkeit und durch die Anwesenheit des Radikals **7** in der Lösung, das die Resonanzsignale erheblich verbreitert. Aus einer Reihe von Spektren, die unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen wurden, zeigt die Abbild. 1 den Tieffeldteil unseres besten Spektrums. Seine Analyse ergibt ein AMX-System (5'.7'.8') mit der *o*-Kopplung $J_{\text{AM}} = 8$ Hz und der *m*-Kopplung $J_{\text{MX}} = 2$ Hz, zwei Protonenpaare (5.7 und 2'.4') mit einer *m*-Kopplung von 2 Hz und ein AMX-System (1.2.4) mit $J_{\text{AM}} \approx 3.5$ Hz und $J_{\text{MX}} \approx 1$ Hz. Auf Grund dieser Daten und in Verbindung mit dem IR- und dem UV-Spektrum besitzt das orangefarbene Carbazoyl-Dimere die Struktur **13**.





Abbild. 1. ¹H-NMR-Spektrum des Dimeren **13** in CS₂ bei -27°, Tieffeldteil (a b und a' b' sind die nicht zugeordneten Protonenpaare 5.7 und 2'.4')

Das Carbazoyl-Dimere **13** und das Dimere des Triphenylmethyls^{7,8,9)} zeigen in ihren chemischen Eigenschaften weitgehende Parallelen. Beide Dimeren sind Cyclohexadien-Derivate, die sowohl säure- als auch basenkatalysiert unter Aromatisierung des Cyclohexadien-Systems zu **14** bzw. zum *p*-Benzhydryl-tetraphenylmethan^{10,11)} umlagern. Diese Umlagerung erfolgt allerdings bei **13** wesentlich leichter als beim Dimeren des Triphenylmethyls.

3: Die Oxidation des Lithiumsalzes von **3** mit Jod ergibt eine tiefblaue Reaktionsmischung, die das 9-Carbazoyl-Radikal **8** in hoher Konzentration enthält (ESR). Die Aufarbeitung liefert eine blauschwarze diamagnetische Substanz vom Zers.-P. 222–223°, die man durch Hydrierung in das farblose Bicarbazoyl-(3.3') **17** überführen kann. Die Struktur von **17** folgt aus dem NMR-Spektrum, das 2mal 2 gleichartige Protonenpaare mit einer *m*-Kopplung von 2 Hz und 2 gleichartige NH aufweist. Bei der blauschwarzen Substanz handelt es sich auf Grund des IR-Spektrums (ν_{NH} 3520/cm), des UV-Spektrums (λ_{max} 720, 613 nm) und der Analysendaten offenbar um eine Mischung aus Bicarbazoyl-(3.3') **17** und Bi-[3*H*-carbazoylidien-(3.3')] **19**. Wird die blaue Reaktionsmischung direkt hydriert, dann erhält man **17** mit 46% Ausbeute. Das farblose **17** läßt sich in siedendem Benzol durch Bleidioxid

⁷⁾ P. Jakobson, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 196 (1905).

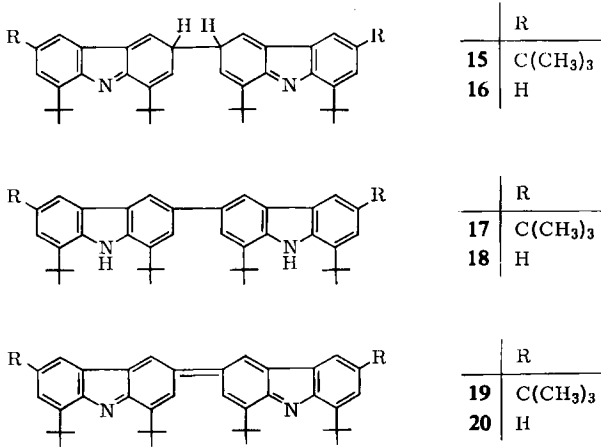
⁸⁾ H. Lankamp, W. Th. Nauta und C. MacLean, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 269.

⁹⁾ H. A. Staab, H. Brettschneider und H. Brunner, Chem. Ber. **103**, 1101 (1970).

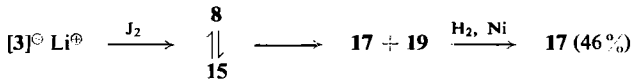
¹⁰⁾ F. Ullmann und W. Borsum, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2877 (1902); A. E. Tschitschibabin, ebenda **37**, 4709 (1904).

¹¹⁾ R. D. Guthrie und G. R. Weisman, Chem. Commun. **1968**, 498.

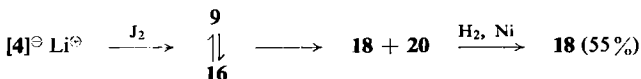
oder gelbes Quecksilberoxid zu **19** dehydrieren. Es ist uns jedoch nicht gelungen **19** zu erhalten, das frei von **17** ist. Versuche, das 9-Carbazolyl **8** in Substanz zu isolieren, sind fehlgeschlagen.



Die Ergebnisse lassen offen, ob das 9-Carbazolyl **8** in der Reaktionsmischung monomer vorliegt oder mit einem Radikal-Dimeren **15** über ein Dissoziationsgleichgewicht verbunden ist. Die Reaktionsprodukte der Oxydation von **3** lassen sich leicht verstehen, wenn man annimmt, daß in der Reaktionsmischung das Radikal-Dimere **15** vorhanden ist, das durch **8** zu **19** dehydriert oder katalytisch zu **17** umgelagert wird.



4: Die Oxydation von **4** unter gleichen Bedingungen ergibt eine tiefblaue Reaktionsmischung, deren Farbe jedoch innerhalb einer Minute in blaugrün umschlägt. In der Mischung kann man das 9-Carbazolyl-Radikal **9** ESR-spektroskopisch nachweisen. Die Aufarbeitung liefert wie bei **3** eine diamagnetische schwarze Substanz vom Zers.-P. 236–237°, deren Hydrierung farbloses Bicarbazolyl-(3.3') **18** ergibt. Dessen Struktur ist durch das NMR-Spektrum gesichert, das 2 gleichartige Protonenpaare mit einer *m*-Kopplung von 2 Hz, 2 gleichartige ABX-Systeme mit $J_{AB} = J_{AX} = 8$ Hz und $J_{BX} = 2$ Hz, und 2 gleichartige NH aufweist. Die schwarze Substanz (ν_{NH} 3520/cm; λ_{max} 606 nm) ist wie bei **3** eine Mischung aus Bicarbazolyl-(3.3') **18** und Bi-[3*H*-carbazolyliden-(3.3')] **20**. Die direkte Hydrierung der Reaktionsmischung liefert **18** mit 55% Ausbeute.



Die Reaktionsprodukte **18** und **20** entstehen wahrscheinlich analog zur Oxydation von **3** aus dem Radikal-Dimeren **16**. Der Farbumschlag (blau → blaugrau) unmittelbar

nach der Jodzugabe und die geringe Radikalkonzentration in der Reaktionsmischung scheinen darauf hinzudeuten, daß das Dissoziationsgleichgewicht zwischen **9** und **16** auf der Seite des Dimeren **16** liegt.

5: Das Lithiumsalz von **5** in Benzol wird durch Zusatz von einem Äquivalent Jod zum tiefblauen (λ_{max} , 661 nm, $\lg \epsilon$ 4.04) 9-Carbazoyl-Radikal **10** oxydiert, das aus Benzin in blauschwarzen Kristallen vom Zers.-P. 144–145° anfällt. Das kristallisierte Radikal **10** enthält etwas Ausgangscarbazol **5**, das man durch fraktionierte Kristallisation recht gut abtrennen kann. Die zweite Kristallfraktion besitzt in der Regel einen Radikalgehalt von nahezu 100%. Die sehr starke ν NH-Bande des Carbazols **5** bei 3520/cm kann man im IR-Spektrum von **10** gerade noch nachweisen (<5%). Die Hydrierung von **10** mit Pd/BaSO₄ in Pyridin beweist einen Radikalgehalt von 94%.

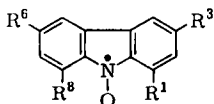
Die 9-Carbazoyl-Radikale aus der Oxydation der Carbazol-Anionen mit Jod werden offenbar direkt durch einen Einelektronenübergang gebildet. Bei der KMnO₄-Oxydation entstehen ebenfalls direkt 9-Carbazoyl-Radikale, da das MnO₄⁻-Ion primär den NH-Wasserstoff abstrahiert¹²). Beide Verfahren ergeben jedoch bei der Oxydation von **1** verschiedene Produkte. Die KMnO₄-Oxydation von **1** liefert das Hydrazin **11**, das durch Dimerisierung von **6** entsteht. Die Oxydation des Anions von **1** mit Jod ergibt das Bicarbazoyl-(1.9') **12**. Die Bildung von **12** läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß die bei der Jodzugabe entstehende Radikale **6** sofort in der Reaktionsmischung noch vorhandene Carbazol-Anionen elektrophil substituieren, und diese Substitutionsreaktion gegenüber der Radikaldimerisierung von **6** zu **11** bevorzugt ist. Die 9-Carbazoyl-Radikale **8**, **9** und **10** können diese Substitutionsreaktion nicht eingehen, da ihr Carbazoyl-Stickstoff durch die tert.-Butylgruppen in 1- und 8-Stellung sterisch abgeschirmt ist. Das 9-Carbazoyl **7** und das Dimere **13** sind durch ein thermisch reversibles Dissoziationsgleichgewicht miteinander verbunden. Es liegt deshalb nahe anzunehmen, daß das bei der Oxydation des Anions von **2** mit Jod entstehende **7** direkt zu **13** dimerisiert. Die Substitution des Anions von **2** durch **7** und eine anschließende Einelektronenoxydation kann jedoch auch das Radikal-Dimere **13** liefern. Diese zweite Bildungsmöglichkeit läßt sich vorläufig nicht ausschließen.

Oxydation von **1** – **5** mit Peroxiden

Bei der Photolyse von Carbazol in Gegenwart von Di-tert.-butylperoxid wird das Nitroxid **21**, das Carbazol-9-oxyl, gebildet¹³). Diese Reaktion läßt sich auf **1** und **2** übertragen. Die Carbazole **3**, **4** und **5** mit tert.-Butylgruppen in 1- und 8-Stellung liefern unter diesen Bedingungen kein Nitroxid. Ersetzt man jedoch das Di-tert.-butylperoxid durch das erheblich kleinere Dimethylperoxid, dann läßt sich die Bildung der Nitroxide **24**–**26** ESR-spektroskopisch nachweisen.

¹²) R. F. Bridger, J. org. Chemistry **35**, 1746 (1970); R. Stewart, Oxidation in Organic Chemistry, Bd. A, S. 1, herausgegeben von K. B. Wiberg, Academic Press, London 1965.

¹³) G. R. Luckhurst, persönliche Mitteilung; H. R. Falle und G. R. Luckhurst, Molecular Physics **12**, 493 (1967).



	R ¹	R ³	R ⁶	R ⁸
21	H	H	H	H
22	H	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H
23	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H
24	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H	C(CH ₃) ₃
25	C(CH ₃) ₃	H	H	C(CH ₃) ₃
26	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃

Saure Oxydation von 1—5

Sowohl die saure Oxydation mit Bleitetraacetat¹⁴⁾ als auch die anodische Oxydation¹⁵⁾ von Carbazol mit *N*-substituierten Carbazolen liefert vorwiegend dimere Carbazole. Der Primärschritt in der Oxydation ist sicher ein Elektronentransfer unter Bildung von Carbazol-Radikalkationen^{16, 17)}. Die grüne Farbe (800 nm) der Reaktionsmischungen steht jedoch offenbar in Zusammenhang mit Radikalkationen, die sich von dimeren Carbazolen ableiten. Die ESR-Signale sind nicht aufgelöst. Bei der sauren Oxydation der Carbazole 1—5 besteht die Möglichkeit, daß auf Grund der tert.-Butyl-Substitution stabile Carbazol-Radikalkationen mit analysierbaren ESR-Spektren auftreten.

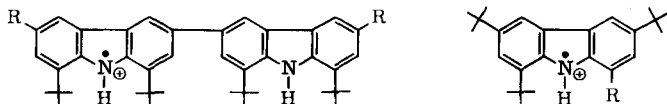
Bei der Oxydation von 1 und 4 mit FeCl₃ in Ameisensäure oder mit Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure entstehen komplexe Gemische, die wir nicht aufgetrennt haben. Die grünen Lösungen aus der Bleitetraacetat-Oxydation von 1 und 4 liefern hochaufgelöste komplexe ESR-Spektren. Das ESR-Spektrum der grünen Lösung von 1 haben wir nicht zuordnen können. Das ESR-Spektrum der grünen Oxydationslösung von 4 entspricht dem Radikalkation 27, das sich leicht durch Bleitetraacetat-Oxydation des Bicarbazolyls-(3.3') 18 in Trifluoressigsäure erzeugen läßt. Beim Zusatz von Bleitetraacetat zu 3 in Trifluoressigsäure tritt eine braunviolette Farbe auf, die nach wenigen Sekunden in grün umschlägt. Die Aufarbeitung liefert das Bicarbazolyl-(3.3') 17 mit 23% Ausbeute. In der grünen Lösung befindet sich, wie das ESR-Spektrum zeigt, das Radikalkation 28, das man ebenfalls leicht durch Bleitetraacetat-Oxydation von 17 erhält.

¹⁴⁾ D. H. Iles und A. Ledwith, Chem. Commun. **1968**, 498.

¹⁵⁾ J. F. Ambrose und R. F. Nelson, J. electrochem. Soc. **115**, 1159 (1968), C. A. **69**, 112834f (1968).

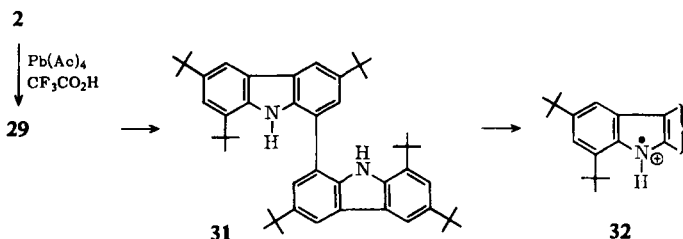
¹⁶⁾ Das Radikalkation des Carbazols soll sich als Tetrafluoroborat (λ_{\max} 506 nm) fassen lassen, liefert jedoch in Lösung kein ESR-Signal. A. Ledwith und M. Sambhi, Chem. Commun. **1965**, 64.

¹⁷⁾ Carbazol in CH₂Cl₂/SbCl₅ absorbiert um 620 nm. Diese Bande wird dem Carbazol-Radikalkation zugeordnet und ist mit HMO-Berechnungen korreliert worden. V. E. Sahini, M. Dobrescu und C. Bendic, Rev. roum. Chim. **16**, 1131 (1971), C. A. **76**, 29358c (1972).



	R	λ_{\max_1} (nm; $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$)
27	H	1140
28	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1150

	R
29	H
30	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$



Die Oxydation von **2** mit Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure liefert eine braunviolette Lösung, die, ESR-spektroskopisch nachgewiesen, das Monocarbazol-Radikalkation **29** enthält. Die braunviolette Farbe schlägt nach einer Stunde in grün um, und man erhält das ESR-Spektrum des Radikalkations **32**, das durch Oxydation des Bicarbazolyls-(1.1') **31** gebildet wird. Die Oxydation von **2** mit FeCl_3 in Ameisensäure liefert 40% **31**.

Die Oxydation von **5** mit Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure ergibt das stabile violette Radikalkation **30** mit dem Absorptionsspektrum ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): λ_{\max} 925 nm ($\lg \epsilon$ 4.26), 583 s (3.06), 547 (3.13). Erst nach einem Tag verblaßt die Farbe und geht in grün über. Durch saure Abspaltung von tert.-Butylgruppen entsteht aus **30** ein komplexes Reaktionsgemisch. Das Radikalkation **30** erhält man besonders leicht und direkt durch Protonierung des Aminyls, wenn man das 9-Carbazoyl **10** in Trifluoressigsäure löst.

Die Absorptionsdaten von **30** entsprechen nicht den Literaturangaben für das Carbazol-Radikalkation^{16,17}. Die für Carbazol in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{SbCl}_5$ gefundene Absorptionsbande um 620 nm kann eine höhere Absorptionsbande des Radikalkations sein, da wir in diesem Bereich auch bei **30** Absorptionsbanden finden. Die Extinktion dieser Banden ist jedoch ungefähr eine Größenordnung kleiner als die Extinktion der ersten Bande um 925 nm.

Eigenschaften des kristallisierten 1.3.6.8-Tetra-tert.-butyl-9-carbazoyls (**10**)

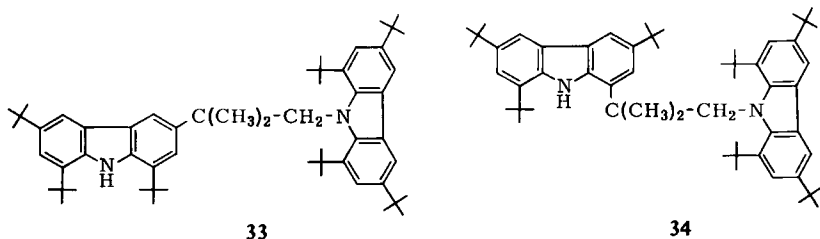
Lösungen von **10** erfüllen das Beersche Gesetz; **10** liegt in Lösung monomer vor. Nach Suszeptibilitätsmessungen von *Deguchi*¹⁸⁾ tritt auch im Festzustand keine

18) *Y. Deguchi* und Mitarbeiter, noch nicht veröffentlicht.

Assoziation ein, der monomere Zustand von **10** bleibt bis zur Temperatur des flüssigen Heliums (4°K) erhalten. Die gemessenen Suszeptibilitätswerte entsprechen nahezu den theoretischen Werten für ein Monoradikal und ergeben einen Radikalgehalt von ~95%.

Das kristallisierte **10** ist monatelang unzersetzt haltbar. Lösungen von **10** in Benzin, Benzol, Äther und Pyridin verblassen erst nach tagelangem Aufbewahren. In schwach saurer Lösung, schon in Äthanol, wird **10** innerhalb weniger Minuten entfärbt. In einer Disproportionierungsreaktion mit dem Solvens entsteht das Carbazol **5**. In stark saurer Lösung, z. B. in Trifluoressigsäure, wird **10** zum tiefviolettten Radikalkation **30** protoniert.

Die thermische Zersetzung von **10** bei 145° liefert zwei Hauptprodukte, das Ausgangscarbazol **5** (45%) und eine farblose kristallisierte Substanz (20%) mit der doppelten Masse von **10**. Das NMR-Spektrum des Dimeren ergibt im aromatischen Bereich 4 Protonenpaare, die durch eine *m*-Kopplung von 2 Hz verbunden sind, und 1 NH bei τ 1.99. Bei τ 5.46 findet man ein Singulett von 2 Protonen, das offenbar einer $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}$ -Gruppierung entspricht. Im Methylbereich liegen 4 Singulett knapp nebeneinander, deren Integration ungefähr 4mal 18 bzw. 3mal 18 + 15 Protonen ergibt. Auf Grund dieser Daten schlagen wir für das Dimere die Strukturen **33** und **34** vor, zwischen denen wir vorläufig nicht unterscheiden können.



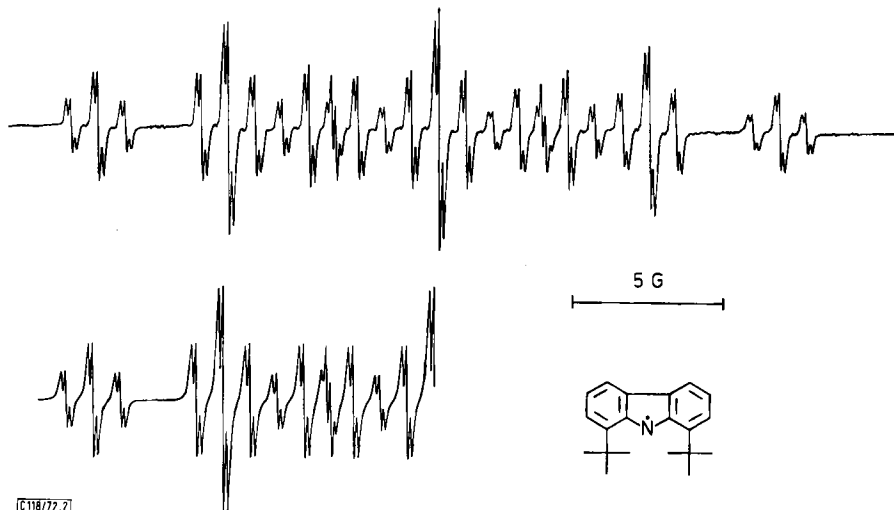
Das 9-Carbazolyl **10** kann offenbar unter forcierten Bedingungen Wasserstoff von einer Methylgruppe des Substrats **10** oder **5** abstrahieren. Das entstehende Alkyl-Radikal kombiniert dann mit **10** unter Bildung eines Dimeren **33** oder **34**.

ESR der 9-Carbazolyl-Radikale 7—10

Zur Abgrenzung der 9-Carbazolyle von gleichartig gebauten Nitroxiden ($g \approx 2.006$) haben wir bei **10** den g -Faktor bestimmt. Der gefundene Wert $g = 2.0033 \pm 0.0001$ beweist das Vorliegen eines Aminyls.

Das ESR-Spektrum des Radikals **9** (Abbild. 2) zeigt 3 dominierende Linien im Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 1, die weiter in 3 verschiedene Triplets im Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1 aufspalten. Das Spektrum entsteht aus der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Carbazolyl-Stickstoff ($a^{\text{N}} = 6.97$ G) und 3 verschiedenen Protonenpaaren $a^{\text{H}_2} = 0.89$ G (2 H), $a^{\text{H}_3} = 4.30$ G (2 H) und $a^{\text{H}_4} = 0.14$ G (2 H). Die tert.-Butylprotonen in 1- und 8-Stellung beobachtet man nicht, da ihre Kopplung extrem klein ist (vgl. NMR-Ergebnisse). Die Kopplungskonstanten der

Protonenpaare sind durch Vergleich der ESR-Daten von 7–10 eindeutig zugeordnet worden. Das ESR-Spektrum von 10 ergibt die Kopplungskonstanten $a^N = 6.86$ G, $a^{H_2} = 0.93$ G (2 H) und $a^H = 0.175$ G (18 H, 3.6-tert.-Butylprotonen). Die Analyse und Simulation des ESR-Spektrums von 10 läßt keine eindeutige Aussage darüber zu, ob 18 oder 20 Protonen vergleichbarer Kopplungskonstanten vorliegen. Die Kopplung der 4.5-Protonen in 10, dasselbe gilt auch für die unsymmetrisch substituierten 9-Carbazolylyle 7 und 8, kann deshalb um 0.175 G liegen oder kleiner als 0.05 G sein (vgl. NMR-Ergebnisse). Das ESR-Spektrum von 7 liefert Aufschluß über die 8-H-Kopplung, die mit 3.75 G etwas kleiner als a^{H_3} gefunden wird.



Abbild. 2. ESR-Spektrum von 9 in Benzol; darunter simuliert (Linienbreite 0.1 G)

Die erhaltenen ESR-Daten der 9-Carbazolylyle sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß die tert.-Butyl-Substitution im 9-Carbazolylyl-System die Größe der einzelnen Kopplungskonstanten nur geringfügig beeinflusst. Die Kopplungskonstanten des unsubstituierten 9-Carbazolylyl-Radikals werden daher nur wenig von den experimentellen Daten abweichen.

Die Spindichtenverteilung im 9-Carbazolylyl haben wir nach *McLachlan*¹⁹⁾ mit den Parametern $\beta_{CN} = 1.2 \beta_{CC}$, $\beta_{C4a, C4a} = 0.8 \beta_{CC}$ ²⁰⁾, $\alpha_N = \alpha_C + 1.2 \beta_{CC}$ und $\lambda = 1.2$ berechnet. Die experimentellen Spindichten werden aus den ESR-Kopplungskonstanten mit der *McConnell*-Gleichung²¹⁾ $a^H = -23.7 \rho_C$ und der *Stone-Maki*-Beziehung²²⁾ $a^N = 28.6 \rho_N$ erhalten. Berechnete und experimentelle Spindichten

19) A. D. *McLachlan*, *Molecular Physics* **3**, 233 (1963).

20) In Analogie zum Fluoren-System, R. *Dehl* und G. K. *Fraenkel*, *J. chem. Physics* **39**, 1793 (1963).

21) H. M. *McConnell*, *J. chem. Physics* **24**, 632 (1956).

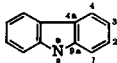
22) E. W. *Stone* und A. H. *Maki*, *J. chem. Physics* **39**, 1635 (1963). Tatsächlich ist $a^N = (SN + \sum Q_{NX_i}^N) \rho_N + \sum Q_{X_iN}^N \rho_{X_i}$. In Verbindung mit den sehr kleinen negativen Spindichten in 9a-Stellung (ρ_{X_i}) ist der zweite Term vernachlässigbar und $a^N = 28.6 \rho_N$ eine berechnete Näherung.

Tab. 1. ESR-Kopplungskonstanten (Gauss) der 9-Carbazolyle 7–10 in Benzol, R = 3.6-tert.-Butyl

	a^N	$a^{H_{1,8}}$	$a^{H_{2,7}}$	$a^{H_{3,6}}$	$a^{H_{4,5}}$	a^{H_R}
7	6.97	3.75	0.89/1.04	—	—	0.175
8	6.90	—	0.88/0.93	3.85	—	0.20
9	6.97	—	0.89	4.30	0.14	—
10	6.86	—	0.93	—	—	0.175

Tab. 2. Kopplungskonstanten a_i (Gauss) und Spindichten g_i für 9-Carbazolyl

Position	ESR		Berechnete Werte g_i
	$ a_i $	$ g_i $	
1	3.8	0.16	0.189
2	0.9	0.038	–0.053
3	4.3	0.18	0.152
4	0.14	0.006	0.023
4 a	—	—	0.073
9	6.9	0.24	0.284
9 a	—	—	–0.026



sind in Tab. 2 gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt eine befriedigende Übereinstimmung der absoluten Werte. Die Vorzeichen der berechneten Spindichten in Positionen hoher Spindichte (9, 1, 3) sind sicher richtig, bleiben jedoch experimentell unbestätigt, da aus der Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren nur absolute Kopplungskonstanten erhalten werden. Für die Position 4 des nicht alternierenden 9-Carbazolyls liefert die Rechnung eine kleine *positive* Spindichte. Diese Position entspricht mit Einschränkungen der *m*-Position im Diphenylaminyl, für die jedoch eine *negative* Spindichte resultiert²³⁾. Da die Spindichte in Position 4 des 9-Carbazolyls sehr klein ist, besteht die Möglichkeit, daß das *positive* Vorzeichen ein zufälliges Rechenergebnis ist. Diese Frage läßt sich nur durch eine experimentelle Bestimmung des Vorzeichens beantworten.

¹H-NMR und ²H-NMR der 9-Carbazolyl-Radikale 10 und 10-D

Größe und Vorzeichen von Kopplungskonstanten kann man aus den paramagnetischen Verschiebungen der Kernresonanzlinien in den NMR-Spektren stabiler Neutralradikale²⁴⁾ und Radikationen²⁵⁾ bestimmen, wenn die Elektronen-Relaxationszeit T_1 und/oder die Elektronen-Austauschzeit T_e genügend klein sind. Auch

²³⁾ F. A. Neugebauer und S. Bamberger, *Angew. Chem.* **83**, 47 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 71 (1971).

²⁴⁾ K. H. Hausser, H. Brunner und J. C. Jochims, *Molecular Physics* **10**, 253 (1966); R. W. Kreilick, *J. chem. Physics* **45**, 1922 (1966).

²⁵⁾ E. de Boer und C. MacLean, *Molecular Physics* **9**, 191 (1966); E. de Boer und H. van Willigen, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2**, 111 (1967).

kleine Kopplungskonstanten jenseits der ESR-Auflösungsgrenze sind mit dieser Methode nachweisbar. Die Größe der paramagnetischen Verschiebung δ_p wird gegeben durch Gleichung (1), die zu (2) umgeformt werden kann:

$$\delta_p(T) = \frac{\nu_p - \nu_d}{\nu_d} = \frac{a_i h \gamma_s}{4 k T \gamma_i} \quad (1) \quad a_i = C_i(T) \delta_p \quad (2)$$

Bei Raumtemperatur ist

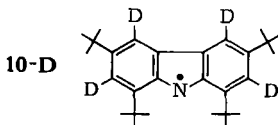
$$C_H(295^\circ \text{K}) = 1.33 \cdot 10^{-2} \text{ Gauss/ppm} = 3.75 \cdot 10^{-2} \text{ MHz/ppm} \quad \text{und}$$

$$C_D(295^\circ \text{K}) = 2.05 \cdot 10^{-3} \text{ Gauss/ppm} = 5.73 \cdot 10^{-3} \text{ MHz/ppm.}$$

Nach (1) ist die paramagnetische Verschiebung der Deuteronen in ppm identisch mit der paramagnetischen Verschiebung der Protonen, in Gauss oder Hertz jedoch um den Faktor $\gamma_P/\gamma_D \approx 6.5$ kleiner.

Das 9-Carbazolyl **10** ist ein stabiles monomeres Radikal. Man kann deshalb aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Informationen über Vorzeichen und Größe der Protonenkopplungskonstanten erwarten. Bei der Bestimmung der paramagnetischen Verschiebungen haben wir das Carbazol **5** als diamagnetische Referenzverbindung verwendet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** in CDCl_3 besteht aus einer schmalen und einer breiten Resonanzlinie auf der Tieffeldseite, die den tert.-Butylprotonen in 1.8-, bzw. in 3.6-Stellung entsprechen. Um die Elektronen-Austauschzeit zu verkürzen und damit die Linienbreite der Kernresonanzlinien herabzusetzen, haben wir das flüssige Radikal Di-tert.-butyl-nitroxid (DBNO) als Solvens²⁶⁾ eingesetzt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{DBNO}$ (1 : 1) liefert auf der Tieffeldseite zusätzlich die Resonanzbande der 2.7-Protonen. Das Signal der 4.5-Protonen jedoch haben wir in keinem der beiden Spektren eindeutig identifizieren können. Wahrscheinlich liegt diese Resonanz unter der Resonanzlinie der 18 3.6-tert.-Butylprotonen.

Eine weitere Möglichkeit, die 4.5-Protonen-Kopplungskonstante in **10** zu messen, bietet die ^2H -Resonanz an einem 9-Carbazolyl, das in 4.5-Stellung dideutertiert ist. Zu diesem Zweck haben wir das teildeutertierte 9-Carbazolyl **10-D** synthetisiert. Die Nitrierung von Perdeuteriobiphenyl ergibt in hoher Ausbeute 2-Nitro-perdeuterio-biphenyl²⁷⁾, das mit Triäthylphosphit zum 1.2.3.4.5.6.7.8-Octadeuterio-carbazol cyclisiert²⁸⁾ wird. Bei der Friedel-Crafts-Reaktion dieses Carbazols mit tert.-Butylchlorid in Gegenwart von AlCl_3 tauschen die Deuteronen in 2.4.5.7-Stellung überraschend leicht gegen Protonen aus. Wird jedoch die gebildete Salzsäure während der Reaktion abgesaugt (100 Torr) und die Reaktionszeit auf 3 Stunden verkürzt,



²⁶⁾ R. W. Kreilick, *Molecular Physics* **14**, 495 (1968).

²⁷⁾ Vgl. C. J. Billing und R. O. C. Norman, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 3885; K. R. Buck und R. S. Thomson, *Chem. and Ind.* **1962**, 822.

²⁸⁾ Vgl. J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie und R. J. G. Searle, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 4831.

läßt sich ungefähr 50% der Deuterierung erhalten. Dieser Deuterierungsgrad in **10-D** reicht aus, um die paramagnetischen Verschiebungen der Deuteronen in 4.5- und 2.7-Stellung zu messen.

Die an **10** und **10-D** gemessenen paramagnetischen ^1H - und ^2H -Verschiebungen und die daraus berechneten Kopplungskonstanten sind in Tab. 3 zusammengestellt. In ausgezeichnete Übereinstimmung mit den ESR-Daten von **10** wird für die 2.7-Protonen $a^{\text{H}_3} = +0.9$ G und für die 3.6-tert.-Butylprotonen $a^{\text{H}} = +0.173$ G gefunden. Darüber hinaus ergeben die NMR-Spektren von **10** und **10-D** die Kopplungskonstanten der 4.5-Protonen $a^{\text{H}_4} = -0.05$ G und die sehr kleine Kopplungskonstante der 1.8-tert.-Butylprotonen $a^{\text{H}} = -0.007$ G. Da im >CH -Fragment eine positive Kohlenstoffspindichte einer negativen Protonenkopplungskonstante entspricht (McConnell-Gleichung: $a^{\text{H}} = -23.7 \rho_{\text{C}}$), wird für die Position 2 im 9-Carbazolyl eine *negative*, für die Position 4 eine kleine *positive* Spindichte gefunden. Dieses Ergebnis bestätigt die berechnete Spindichtenverteilung für 9-Carbazolyl (Tab. 2), insbesondere in der kritischen Position 4.

Tab. 3. Paramagnetische ^1H - und ^2H -Verschiebungen $\delta_{\text{p}} = (v_{\text{p}} - v_{\text{d}})/v_{\text{d}}$ und Kopplungskonstanten a^{H} und a^{D} der 9-Carbazolyle **10** und **10-D** bei 295°K

	Kernresonanzsignale	Shift $v_{\text{p}} - v_{\text{d}}$ [Hz]	Shift δ_{p} [ppm]	Kopplungskonstante a^{D} [G] a^{H} [G]	
10 in CDCl_3	1.8-C(CH ₃) ₃	-41	-0.5		-0.007
	3.6-C(CH ₃) ₃	1140	12.7		0.170
10 in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{DBNO}$ (1:1)	3.6-C(CH ₃) ₃	1170	13.0		0.173
	2.7-H	6140	68.2		0.91
10-D in C_6H_6	2.7-D	915	66.3	0.136	0.89
	4.5-D	-53	-3.8	-0.008	-0.05

ESR der Carbazol-9-oxyl-Radikale **21**–**26**

Das ESR-Spektrum des Carbazol-9-oxyls **21** ist bereits bekannt¹³⁾, und die Daten sind auch mit berechneten Spindichten verglichen worden²⁹⁾. Die gefundenen Kopplungskonstanten der Nitroxide **22**–**26** entsprechen weitgehend den Daten des Grundkörpers, doch sind einige ESR-Spektren schlechter aufgelöst. Das ESR-Spektrum von **26** besteht nur aus 3 breiten Stickstofflinien. Um in diesem Fall das Vorliegen des 9-Carbazolyl-Radikals **10** auszuschließen, bestimmten wir bei **26** den *g*-Faktor. Der gefundene Wert $g = 2.0055 \pm 0.0001$ zeigt eindeutig, daß **26** ein Nitroxid ist.

Tab. 4. ESR-Kopplungskonstanten (Gauss) der Carbazol-9-oxyl-Radikale **21**–**26** in Benzol/Peroxid ($\sim 5:1$)

	a^{N}	$a^{\text{H}_{1.8}}$	$a^{\text{H}_{2.7}}$	$a^{\text{H}_{3.6}}$	$a^{\text{H}_{4.5}}$
21 ¹³⁾	6.43	2.23	0.54	2.23	0.54
22	6.60	2.24	0.55	—	0.55
23	6.85	2.05	—	—	—
24	7.1	—	—	2.1	—
25	7.2	—	—	2.1	—
26	7.2	—	—	—	—

²⁹⁾ O. Kikuchi, Bull. chem. Soc. Japan **42**, 1472 (1969).

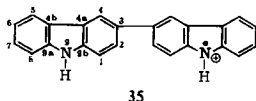
ESR der Carbazol-Radikalkationen

Die ESR-Spektren der Monocarbazol-Radikalkationen **29** und **30** in Trifluor-essigsäure sind schlecht aufgelöst und ergeben nur die dominierenden Kopplungskonstanten. **30** liefert ein 1:2:2:1-Quartett mit $a^N \approx a^{HNH} \approx 6.8$ G, und das ESR-Spektrum von **29** läßt sich mit $a^N = 6.6$ G, $a^{HNH} = 7.8$ G, $a^H = 3.4$ G und einer Linienbreite von 1 G zufriedenstellend simulieren. Aus a^N bzw. a^{HNH} von **29** kann man über $a^N = 28.6 \rho_N^{22)}$ und $a^{HNH} = -33.7 \rho_N^{30)}$ das experimentelle ρ_N ableiten und erhält auf beiden Wegen übereinstimmend $\rho_N = 0.23$. Dieser Wert ist nahezu identisch mit dem experimentellen ρ_N des 9-Carbazolyl-Radikals (Tab. 2) und zeigt, daß im 9-Carbazolyl und im Carbazol-Radikalkation vergleichbare Spindichtenverteilungen vorliegen.

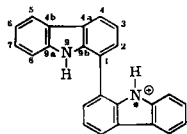
Das ESR-Spektrum des Radikalkations **28** besteht aus 9 Gruppen, liefert die Kopplungskonstanten $a^N = 2.51$ G (2 N), $a^{HNH} = 2.87$ G (2 H), $a^H = 1.75$ G (2 H), $a^H = 0.71$ G (2 H) und $a^H = 0.48$ G (2 H) und läßt sich mit diesen Daten (Linienbreite 0.25 G) zufriedenstellend simulieren. Das ESR-Spektrum des Radikalkations

Tab. 5. Vergleich der experimentellen Spindichten von **28** und **32** mit den berechneten Spindichten für **35** und **36**

	Position	Exp. $ \rho_i $	Ber. ρ_i
	1	—	0.074
	2	0.02—0.03	—0.010
	3	—	0.087
	4	0.074	0.081
	4a	—	0.025
	4b	—	0.031
	5	—	—0.001
	6	—	0.049
	7	0.02—0.03	—0.016
	8	—	0.059
	9a	—	—0.017
	9	0.088	0.109
	9b	—	0.029
	1	—	0.095
	2	—	0.041
	3	—	0.047
	4	0.089	0.096
	4a	—	—0.001
	4b	—	0.036
	5	—	—0.010
	6	—	0.048
	7	—	0.019
	8	—	0.054
	9a	—	0.017
	9	0.115	0.105
	9b	—	0.024



35



36

27 ist ebenfalls aufgelöst, aber komplexer als bei **28**, so daß man nur $a^N = 2.3 \text{ G}$ (2 N) und $a^{\text{H}_{\text{NH}}} = 2.7 \text{ G}$ (2 H) angeben kann. Die Zuordnung der CH-Protonenkopplungskonstanten in **28** ist experimentell nicht gesichert. Der Vergleich mit der berechneten Spindichtenverteilung im gleichwertigen unsubstituierten Radikalkation **35** zeigt, daß $a^{\text{H}} = 1.75 \text{ G}$ zu den Protonen in 4- und 4'-Stellung gehört und die beiden kleinen Kopplungskonstanten den Protonen in 2-, 7-, 2'- und 7'-Stellung zuzuordnen sind (Tab. 5).

Das ESR-Spektrum des Radikalkations **32** liefert nur $a^N = 3.3 \text{ G}$ (2 N), $a^{\text{H}_{\text{NH}}} = 3.7 \text{ G}$ (2 H) und $a^{\text{H}} = 2.1 \text{ G}$ (2 H). Nach der berechneten Spindichtenverteilung für das entsprechende unsubstituierte Radikalkation **36** gehört $a^{\text{H}} = 2.1 \text{ G}$ zu den Protonen in 4- und 4'-Stellung.

Die experimentellen Spindichten in Tab. 5 ergeben sich aus den gefundenen Kopplungskonstanten über die Beziehungen $a^{\text{H}} = -23.7 \rho_{\text{C}}^{21}$, $a^N = 28.6 \rho_{\text{N}}^{22}$ und $a^{\text{H}_{\text{NH}}} = -33.7 \rho_{\text{N}}^{30}$. Die Spindichtenverteilungen für **35** und **36** sind nach *McLachlan*¹⁹⁾ mit den Parametern $\beta_{\text{CN}} = 1.2 \beta_{\text{CC}}$, $\beta_{\text{C}_4\text{a}}$, $\beta_{\text{C}_4\text{b}} = 0.8 \beta_{\text{CC}}^{30}$, $a_{\text{N}} = a_{\text{C}} + 1.2 \beta_{\text{CC}}$ und $\lambda = 1.2$ erhalten worden.

Diskussion

Die Substitution des Carbazols mit tert.-Butylgruppen verlängert die Lebensdauer der 9-Carbazolyl-Radikale und der Carbazol-Radikalkationen beträchtlich. Die herausragende Stabilität des 9-Carbazolyls **10** und des Radikalkations **30** beruht allein auf der tert.-Butyl-Substitution in 1-, 3-, 6- und 8-Stellung, die alle reaktiven Positionen der Radikale sterisch umfassend abschirmt.

9-Carbazolyl kann man als eingeebnetes Diphenylaminyl betrachten. Die Auswirkungen der Einebnung macht die Tab. 6 deutlich, in der jedoch zum Vergleich die Daten des Di-*p*-tolyl-aminyls und des Di-*p*-tolyl-amin-Radikalkations angegeben werden, da die Absorptionsdaten des Diphenylaminyls und des Diphenylamin-Radikalkations nicht sicher bekannt sind.

Aus dem Vergleich der Stickstoffkopplungskonstanten ergibt sich, daß das ungepaarte Elektron im 9-Carbazolyl-System erwartungsgemäß besser delocalisiert wird als im Di-*p*-tolyl-aminyl. Dasselbe gilt auch für die entsprechenden Radikalkationen. Die Protonierung der Aminyle ergibt keine signifikante Änderung der Kopplungskonstanten bzw. der Spindichtenverteilung. Daraus folgt, daß das freie Elektronenpaar des Aminyl-Stickstoffs nur in einem untergeordneten Maß, wenn überhaupt, an der Spindichtenverteilung im Aminyl beteiligt sein kann, da im protonierten Aminyl das freie Elektronenpaar chemisch festgelegt ist.

Die erste Absorptionsbande des Di-*p*-tolyl-aminyls und des Di-*p*-tolyl-amin-Radikalkations, die ein alternierendes π -Elektronensystem besitzen, liegt im gleichen Absorptionsbereich. Das gilt auch für andere Diarylaminyle und Diarylamin-Radikalkationen gleicher Struktur. Im Carbazolyl-System mit einem nicht alternierenden π -Elektronensystem wird jedoch die erste Absorptionsbande des Radikalkations **30** erheblich längerwellig gefunden als die erste Absorptionsbande des 9-Carbazolyls **10**. Dieses Ergebnis können wir vorläufig nicht deuten.

³⁰⁾ B. L. Barton und G. K. Fraenkel, J. chem. Physics **41**, 1455 (1964).

Tab. 6. a^N - und λ_{\max_1} -Werte der Aminyle und der Radikalkationen aus Di-*p*-tolyl-amin und aus 5

	Aminyle N^\bullet		Radikalkationen $\text{NH}^{\oplus 31)}$	
	a^N [G]	λ_{\max_1} [nm]	a^N [G]	λ_{\max_1} [nm]
Di- <i>p</i> -tolyl-amin	8.74 ³²⁾	735 ³²⁾	8.70 ³³⁾	714
5	6.86 ³⁴⁾	660 ³⁴⁾	6.8	927

Den Herren Dr. *H. Brunner* und Dr. *W. Otting* danken wir für die Aufnahme der Radikal-NMR-Spektren, der IR-Spektren und der Massenspektren, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit mit Sachmitteln.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Spektren wurden mit den Geräten Cary 14, Perkin Elmer 621, Dupont 21–492, Varian HA 100 und Varian V-4500 aufgenommen. Die Kernresonanz-Untersuchungen der Radikale führten wir am Bruker-Spectrospin HX-90 MHz-Spektrometer mit der Breitlinientechnik (30 Hz, lineare Feldvariation) oder mit der Hochauflösungstechnik (lineare Frequenzvariation) durch, wobei jedes Spektrum mehrere Male durchfahren und ausgemessen wurde.

3.6.3'.6'-Tetra-*tert*.-butyl-bicarbazolyl-(9.9') (11): 2.8 g 3.6-Di-*tert*.-butyl-carbazol (1) und 1.0 g feinpulv. KMnO_4 in 300 ccm Aceton (p. a.) wurden 8 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und die noch violette Reaktionsmischung abgesaugt. Der Abdampfrückstand des Filtrats lieferte aus Cyclohexan 1.0 g (36%) Ausgangsmaterial vom Schmp. 228–229°, Misch-Schmp. 228 bis 229°. Der Filtrückstand wurde mit siedendem Dimethylformamid extrahiert und das in der Kälte ausfallende Produkt abgesaugt: 1.2 g (44%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 310–311°.

IR (KJ): Kein νNH , νCH (aromat.) 3050, $\nu\text{CH}(\text{CH}_3)$ 2960, 2900, 2860/cm.

NMR (CS_2): *tert*.-Butyl (36) s τ 8.64; 1.8.1'.8'-H (4) d 3.46 ($J_{1,2;7,8;1',2';7',8'} = 8$ Hz); 2.7.2'.7'-H (4) q 2.82 ($J_{2,4;5,7;2',4';5',7'} = 2$ Hz); 4.5.4'.5'-H (4) d 2.01.

$\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_2$ (556.8) Ber. C 86.28 H 8.69 N 5.03 Gef. C 86.50 H 8.55 N 5.01

3.6.3'.6'-Tetra-*tert*.-butyl-bicarbazolyl-(1.9') (12): Nach kurzem Aufkochen der Lösung von 4.2 g 3.6-Di-*tert*.-butyl-carbazol (1) in 50 ccm Benzol (wasserfrei, p. a.) unter Stickstoff setzten wir bei 25° 9.5 ccm 1.6*n* Butyllithium-Lösung (Cyclohexan) zu und erhitzen anschließend 10 Min. unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf 10° setzten wir unter Rühren 2 g *Jod* zu und trennten die Mischung 10 Min. später zwischen Benzol und Wasser auf. Der Abdampf rückstand der Benzolphase wurde in wenig warmem Dimethylformamid aufgenommen und der schwerlösliche Rückstand, 0.1 g 11 vom Zers.-P. 306–307°, Misch-Zers.-P. 307–309°, abfiltriert. Das Filtrat versetzten wir mit Wasser und kristallisierten das ausgefallene Produkt aus Essigester/Äthanol um: 2.3 g (55%) farblose Kristalle (12) vom Schmp. 291–292°.

IR (KJ): νNH 3460, 3420, νCH (aromat.) 3050, $\nu\text{CH}(\text{CH}_3)$ 2950, 2900, 2860/cm.

³¹⁾ In $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$.

³²⁾ In Xylol; *F. A. Neugebauer* und *P. H. H. Fischer*, Chem. Ber. **98**, 844 (1965).

³³⁾ *F. A. Neugebauer* und *S. Bamberger*, Angew. Chem. **83**, 48 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 71 (1971).

³⁴⁾ In Benzol.

NMR (CCl₄): tert.-Butyl (9) s τ 8.45, (18) s 8.48, (9) s 8.51; 2-H (1) d 2.45 ($J_{2,4} = 2$ Hz); 4-H (1) d 1.90; 5-H (1) d 1.96 ($J_{5,7} = 2$ Hz); 7-H (1) q 2.67 ($J_{7,8} = 8$ Hz); 8-H (1) d 2.92; 1'.8'-H (2) d 2.98 ($J_{1',2';7',8'} = 8$ Hz); 2'.7'-H (2) q 2.67 ($J_{2',4';5',7'} = 2$ Hz); 4'.5'-H (2) d 1.90; NH (1) s 2.57.

C₄₀H₄₈N₂ (556.8) Ber. C 86.28 H 8.69 N 5.03

Gef. C 86.21 H 8.45 N 5.01 Mol.-Gew. 556 (Massenspektrum)

Der Abdampfrückstand der Mutterlauge wurde mit Cyclohexan/Benzol (1 : 1) über Kieselgel (Merck) chromatographiert. Der Abdampfrückstand der ersten Fraktionen ergab aus Äthanol 0.1 g **12** vom Schmp. 291–292°. Die folgenden Fraktionen enthielten mehrere Verbindungen, die nicht weiter aufgetrennt wurden (0.5 g). Der Abdampfrückstand des nachfolgenden Eluats lieferte aus Cyclohexan 0.7 g **1** vom Schmp. 225–227°, Misch-Schmp. 226 bis 228°.

3.6.8.1'.3'.6'-Hexa-tert.-butyl-bicarbazolyl-(1.9') (**14**): 3.35 g 1.3.6-Tri-tert.-butyl-carbazol (**2**), 30 ccm Benzol, N₂; 6.3 ccm 1.6*n* Butyllithium-Lösung (Cyclohexan), wurden wie bei **12** 10 Min. umgesetzt. Nach Abkühlen auf 10° wurden 1.3 g *Jod* portionsweise zugegeben, dabei trat unmittelbar bei der Zugabe für wenige Sek. eine intensiv blaue Farbe auf. Die braune Mischung wurde nach 10 Min. Rühren bei 10° zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt und der Abdampfrückstand der Benzolphase mit Cyclohexan über Kieselgel (Merck) chromatographiert. Die ersten Eluatfraktionen ergaben aus Essigester/Äthanol 2.4 g (72%) farblose Kristalle (**14**) vom Schmp. 250–251°, die folgenden Fraktionen aus Methanol 0.5 g **2** vom Schmp. 136–137°; Misch-Schmp. 135–136°.

IR (KJ): νNH 3460, νCH (CH₃) 2955, 2900, 2860/cm.

UV (Tetrahydrofuran): λ_{max} 340 nm (lg ε 3.96), 328 (3.99), 296 (4.54).

NMR (CCl₄): tert.-Butyl (6mal 9) s τ 8.40, 8.45, 8.55, 8.57, 8.87, 8.92; 8'-H (1) d 3.04 ($J_{7',8'} = 8$ Hz); 7'-H (1) q 3.74 ($J_{5',7'} = 2$ Hz); 5'-H (1) d 2.05; 3 Protonenpaare (5.7; 2.4; 2'.4') mit einer *m*-Kopplung von 2 Hz, d: 2.84/2.25, 2.51/2.02, 2.31/2.05; NH (1) s 3.30.

C₄₈H₆₄N₂ (669.0) Ber. C 86.17 H 9.64 N 4.19

Gef. C 86.24 H 9.63 N 4.29 Mol.-Gew. 668 (Massenspektrum)

3.6.8-Tri-tert.-butyl-1-[1.3.6-tri-tert.-butyl-carbazolyl-(9)]-1*H*-carbazol (**13**): 3.35 g **2**, 30 ccm Benzol, N₂; 6.3 ccm 1.6*n* Butyllithium-Lösung (Cyclohexan), 10 Min.; 10°, 1.3 g *Jod*, 10 Min., wurden wie bei **14** umgesetzt. Die braune Reaktionsmischung trennten wir zwischen Benzol (100 ccm, p. a.) und dest. Wasser (200 ccm) auf und dampften die kurz über Magnesiumsulfat getrocknete Benzollösung bei 20° i. Vak. ab. Der braune Sirup wurde mit 15 ccm Ligroin durchgerührt und das kristallisierende Produkt nach 10 Min. abgesaugt: 2.1 g orangefarbene Kristalle. **13** ließ sich nicht umkristallisieren. Bei der Schmelzpunktbestimmung entfärbt es ab 120° und schmilzt bei 158–160°. In Lösung wird **13** abhängig von der Temperatur und vom Solvens innerhalb weniger Min. bzw. Stdn., im Festzustand innerhalb weniger Tage, in **14** umgelagert.

IR (KJ): νNH 3470 (5%), νCH (aromat.) 3040, νCH (CH₃) 2960, 2900, 2860/cm.

NMR (CS₂, –27°): tert.-Butyl (9) s τ 8.31, (9) s 8.52, (9) s 8.61, (9) s 8.65, (18) s 8.74; 1-H (1) d 3.28 ($J_{1,2} \approx 3.5$ Hz); 2-H (1) breites Signal 4.00 ($J_{2,4} \approx 1$ Hz); 4-H (1) d 2.52; 2 Protonenpaare (5.7; 2'.4') d mit einer *m*-Kopplung von ≈ 2 Hz: 2.20/2.56, 2.51/2.82; 5'-H (1) d 2.20 ($J_{5',7'} = 2$ Hz); 7'-H (1) q 3.10 ($J_{7',8'} = 8$ Hz); 8'-H (1) d 3.83.

1.6.8.1'.6'.8'-Hexa-tert.-butyl-bicarbazolyl-(3.3') (**17**) und 1.6.8.1'.6'.8'-Hexa-tert.-butyl-bi-[3*H*-carbazolyliden-(3.3')] (**19**): 2.7 g 1.3.8-Tri-tert.-butyl-carbazol (**3**), 30 ccm Benzol, N₂; 5.2 ccm 1.6*n* Butyllithium-Lösung, 10 Min.; 10°, 1.1 g *Jod*, 10 Min., wurden wie bei **14** um-

gesetzt. Die tiefblaue Reaktionsmischung, die *1.3.8-Tri-tert.-butyl-9-carbazolyl* (**8**) in hoher Konzentration enthält (ESR), wurde zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase mit Wasser unter Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Benzin 0.9 g nahezu schwarze Kristalle vom Zers.-P. 222–223°, eine Mischung von **17** und **19**.

IR (KJ): ν_{NH} 3520/cm. — UV (Benzol): λ_{max} 720, 613 nm.

Gef. C 86.03 H 9.42 N 4.07

Der Reaktionsansatz wurde wiederholt und die Benzolphase in Gegenwart von 5 g *Raney-Nickel* bis zur Entfärbung hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators reinigten wir das Filtrat über Kieselgel (Merck). Der Abdampfrückstand des Eluats ergab aus Äthanol/Wasser 1.25 g (46%) farblose Kristalle (**17**) vom Schmp. 236–237°.

IR (KJ): ν_{NH} 3520, ν_{CH} (CH_3) 2955, 2900, 2865/cm.

NMR (CCl_4): *tert.-Butyl* (3 mal 18) s τ 8.26, 8.31, 8.49; 2.2'-H (2) d 2.47 ($J_{2,4;2',4'} = 2$ Hz); 4.4'-H (2) d 1.90; 5.5'-H (2) d 2.05 ($J_{5,7;5',7'} = 2$ Hz); 7.7'-H (2) d 2.68; NH (2) s 1.90.

$\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{N}_2$ (669.0) Ber. C 86.17 H 9.64 N 4.19 Gef. C 85.96 H 9.63 N 4.28

1.8.1'.8'-Tetra-tert.-butyl-bicarbazolyl-(3.3') (**18**) und *1.8.1'.8'-Tetra-tert.-butyl-bi-[3-H-carbazolyliiden-(3.3')]* (**20**): 2.1 g *1.8-Di-tert.-butyl-carbazol* (**4**), 40 ccm Benzol, N_2 ; 5 ccm 1.6*n* *Butyllithium*-Lösung, 10 Min.; 10°, 1.0 g *Jod*, 10 Min., wurden wie bei **14** umgesetzt. Die unmittelbar nach der Jodzugabe tiefblaue Reaktionsmischung färbte sich nach 30 Sek. blaugrau. Die Mischung, die *1.8-Di-tert.-butyl-9-carbazolyl* (**9**) enthält (ESR), wurde zwischen Wasser und Benzol aufgetrennt, die Benzolphase mit wäßriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen und filtriert. Auf dem Filter blieben 1.1 g einer schwarzen Substanz zurück, die aus Benzol schwarze Kristalle einer Mischung von **18** und **20** vom Zers.-P. 236–237° ergab.

IR (KJ): ν_{NH} 3520/cm. — UV (Benzol): λ_{max} 606 nm.

Gef. C 86.18 H 8.49 N 5.00

Der Reaktionsansatz wurde wiederholt und die Benzolsuspension in Gegenwart von 5 g *Raney-Nickel* bis zur Entfärbung hydriert. Der Abdampfrückstand der filtrierten Lösung ergab aus Essigester/Äthanol/Wasser 1.15 g (55%) farblose Kristalle (**18**) vom Schmp. 272–273°.

IR (KJ): ν_{NH} 3520, ν_{CH} (aromat.) 3060, ν_{CH} (CH_3) 2955, 2900, 2860/cm.

NMR (CCl_4): *tert.-Butyl* (2 mal 18) s τ 8.26, 8.32; 2.2'-H (2) d 2.45 ($J_{2,4;2',4'} = 2$ Hz); 4.4'-H (2) d 1.89; 5.5'-H (2) q 2.04 ($J_{5,6;5',6'} = 8$ Hz, $J_{5,7;5',7'} = 2$ Hz); 6.6'-H (2) q 2.89 ($J_{6,7;6',7'} = 8$ Hz); 7.7'-H (2) q 2.77; NH (2) s 1.81.

$\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_2$ (556.8) Ber. C 86.28 H 8.69 N 5.03 Gef. C 86.54 H 8.57 N 4.88

1.3.6.8-Tetra-tert.-butyl-9-carbazolyl (**10**): Die Lösung von 3.9 g *1.3.6.8-Tetra-tert.-butyl-carbazol* (**5**) in 100 ccm Benzol (wasserfrei, p. a.) wurde unter Stickstoff kurz aufgeköcht, auf 25° abgekühlt; 6.5 ccm 1.6*n* *Butyllithium*-Lösung (Cyclohexan) wurden zugesetzt. Nach 10 Min. Erhitzen unter Rückfluß und Abkühlen auf 10° setzten wir unter Rühren (N_2) 1.3 g *Jod* zu. 10 Min. später wurde die tiefblaue Mischung zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase mit wäßr. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und i. Vak. abgedampft (20°). Die fraktionierte Kristallisation des Rückstandes aus Leichtbenzin (Sdp. 30–40°) ergab insgesamt 2.1 g blauschwarze Kristalle vom Zers.-P. 144–145°. Die zweite Kristallfraktion besitzt meistens einen Radikalgehalt von nahezu 100%.

IR (KJ): ν_{NH} 3520, gerade noch nachweisbar (<5%), ν_{CH} (aromat.) 3040, ν_{CH} (CH_3) 2950, 2900, 2860/cm.

UV (Benzol): λ_{max} 661 nm (lg ϵ 4.04), 600 (3.73).

Mikrohydrierung: $Pd/BaSO_4$ in Pyridin, 15 Min., 0.47 Mol H_2 .

$C_{28}H_{40}N$ (390.6) Ber. C 86.09 H 10.32 N 3.59 Gef. C 85.97 H 10.34 N 3.36

17 durch saure Oxydation von **3**: Zur Lösung von 300 mg *1.3.8-Tri-tert.-butyl-carbazol* (**3**) in 20 ccm *Eisessig* und 5 ccm *Ameisensäure* wurden 500 mg *Bleitetraacetat* gegeben. Nach 10 Min. Rühren bei Raumtemp. trennten wir die Mischung zwischen Äther und Wasser auf, dampften die Ätherphase i. Vak. ab und reinigten den Rückstand in Cyclohexan über Kieselgel (Merck). Der Abdampfrückstand des Eluats ergab aus Äthanol/Wasser 70 mg farblose Kristalle vom Schmp. 235–236°, Misch-Schmp. 235–236°.

3.6.8.3'.6'.8'-Hexa-tert.-butyl-bicarbazoyl-(1.1') (**31**): Die Lösung von 1.5 g *1.3.6-Tri-tert.-butyl-carbazol* (**2**) in 25 ccm *Eisessig* versetzten wir mit 4 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 25 ccm *Ameisensäure* und erhitzen 10 Min. auf dem Dampfbad. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und gut mit *Eisessig* und *Methanol* gewaschen. Aus Tetrahydrofuran/*Methanol* 0.6 g (40%) farblose Kristalle vom Schmp. 329–330°.

IR (KJ): ν_{NH} 3485, ν_{CH} (aromat.) 3050, ν_{CH} (CH_3) 2960, 2900, 2865/cm.

NMR (CCl_4): *tert.-Butyl* (3 mal 18) s τ 8.41, 8.47, 8.49; 7.7'-H (2) d 3.69 ($J_{5,7;5',7'} = 2$ Hz); 5.5'-H (2) d 2.10; 4.4'-H (2) d 1.96 ($J_{2,4;2',4'} = 2$ Hz); 2.2'-H (2) d 2.26; NH (2) s 1.83.

$C_{48}H_{64}N_2$ (669.0) Ber. C 86.17 H 9.64 N 4.19 Gef. C 86.31 H 9.57 N 4.12

Thermische Zersetzung von **10**: 2.0 g **10** wurden im Reagenzglas 2 Min. auf 150° erhitzt und der gelbe Sirup mit Cyclohexan über Kieselgel (Merck) chromatographiert. Der Abdampf- rückstand der ersten Fraktionen ergab aus *Essigester*/*Äthanol* 0.4 g (20%) farblose Kristalle (**33** oder **34**) vom Schmp. 291–292°.

IR (KJ): ν_{NH} 3520, ν_{CH} (CH_3) 2960, 2900, 2860/cm.

NMR (CCl_4): *tert.-Butyl* (15 + 3 mal 18) s τ 8.43, 8.52, 8.55, 8.58; NCH_2C (2) s 5.46; NH (1) s 1.99; 2 Protonenpaare (4) d 2.24, 2.59 ($J = 2$ Hz); 1 Protonenpaar (2) d 2.22, 2.77 ($J = 2$ Hz); 1 Protonenpaar (2) d 2.24, 2.77 ($J = 2$ Hz).

$C_{56}H_{80}N_2$ (781.2) Ber. C 86.09 H 10.32 N 3.59

Gef. C 85.95 H 10.43 N 3.84 Mol.-Gew. 780 (Massenspektrum)

Der Abdampf- rückstand der folgenden Fraktionen ergab aus *Äthanol* 0.9 g (45%) **5** vom Schmp. 190–191°; Misch-Schmp. 190–192°.

2-Nitro-perdeuteriobiphenyl und *4-Nitro-perdeuteriobiphenyl*²⁷): Zu 15 g *Perdeuteriobiphenyl* in 35 ccm *Acetanhydrid* wurde bei –10° unter Rühren auf einmal die Lösung von 20 ccm rauchende *Salpetersäure* gegeben. Die Temperatur stieg auf 0° an. Nach 3 Stdn. Rühren bei 0° wurde in 1 l 1 n NaOH gegossen und das ausgefallene Produkt in Äther aufgenommen. Das *4-Nitro-perdeuteriobiphenyl*, 3.0 g vom Schmp. 108–110°, kristallisierte sofort aus. Das Filtrat wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit Cyclohexan/Benzol (1 : 1) über Kieselgel (Merck) chromatographiert. Der Abdampf- rückstand der ersten Fraktionen ergab aus *Methanol* bei –60° 9.0 g *2-Nitro-perdeuteriobiphenyl* vom Schmp. 34–35°. Die Auf- arbeitung der Mutterlauge lieferte weitere 2.5 g vom Schmp. 33–35°, insgesamt 60%.

*1.2.3.4.5.6.7.8-Octadeuterio-carbazol*²⁸): 10 g *2-Nitro-perdeuteriobiphenyl* in 70 ccm *Tri- äthylphosphit* unter Stickstoff erhitzen wir 9 Stdn. unter Rückfluß. Die Mischung wurde bei 12 Torr und 80° abgedampft und der Rückstand aus Tetrahydrofuran/*Äthanol* umkristalli- siert: 6.0 g (71%) farblose Kristalle vom Schmp. 242–243°. — NMR ($Aceton-d_6$): NH (1) s τ –0.25.

2.4.5.7-Teildeuteriertes 1.3.6.8-Tetra-tert.-butyl-carbazol (**5-D**): Zur Suspension von 1.7 g *1.2.3.4.5.6.7.8-Octadeuterio-carbazol* in 10 g *tert.-Butylchlorid* wurde bei Raumtemp. inner-

halb 1 Sde. unter Umschütteln 1.4 g AlCl_3 gegeben und die entstehende Salzsäure durch Anlegen eines schwachen Vakuums (~ 100 Torr) abgesaugt. Nach 3 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. trennten wir die Mischung zwischen Eiswasser und Äther auf. Die Ätherphase wurde 2 mal mit Wasser gewaschen, i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit Benzin über Kieselgel (Merck) chromatographiert. Der Abdampfrückstand der ersten Eluatfraktionen lieferte aus Äthanol 600 mg farblose Kristalle vom Schmp. $191-192^\circ$. Der Deuterierungsgrad liegt nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum um 50%. Im Massenspektrum dominieren die Massen 294, 293 und 292 an Stelle der erwarteten Masse von 295.

2.4.5.7-Teildeutertes 1.3.6.8-Tetra-tert.-butyl-9-carbazolyl (10-D): 500 mg 5-D, 20 ccm Benzol, N_2 ; 0.9 ccm 1.6*n* Butyllithium-Lösung, 10 Min.; 10° , 180 mg Jod, 10 Min., wurden wie bei 10 umgesetzt. Aus Ligroin 320 mg (64%) blauschwarze Kristalle vom Zers.-P. $142-144^\circ$.

[118/72]