

Mechanismus der aluminiumchlorid-katalysierten Umlagerung von 7H-Dibenzo[*c,g*]carbazol in 7H-Dibenzo[*a,g*]carbazol und verwandter aromatischer Skelettumlagerungen

Gerd-Peter Blümer^{*)****}, Karl-Dietrich Gundermann^{*)} und Maximilian Zander^{**) *}

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal^{*)}, Leibnizstr. 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, und Laboratorium der Rütgerswerke AG^{**) *}, Kekuléstr. 30, D-4620 Castrop-Rauxel

Eingegangen am 3. September 1976

Für die aluminiumchlorid-katalysierte Skelettumlagerung von 7H-Dibenzo[*c,g*]carbazol (1) in 7H-Dibenzo[*a,g*]carbazol (2) wird aus Experimenten ein Mechanismus abgeleitet, nach dem zunächst Bildung der 5,6-Dihydro-Derivate 3 und 9 erfolgt, die über ein Spirokation 14 umlagern. Dieser Mechanismus sollte auch für topologisch analoge Systeme zutreffen.

Mechanism of the Aluminium Chloride-catalysed Rearrangement of 7H-Dibenzo[*c,g*]carbazole to 7H-Dibenzo[*a,g*]carbazole and of Related Aromatic Skeleton Rearrangements

On an experimental basis a mechanism for the aluminium chloride-catalysed rearrangement of 7H-dibenzo[*c,g*]carbazole (1) to 7H-dibenzo[*a,g*]carbazole (2) is derived, that involves in the first step formation of the 5,6-dihydro derivatives 3 and 9 which rearrange *via* a spiro cation 14. This mechanism should also be valid for topologically analogous systems.

Zahlreiche Beispiele für Skelettumlagerungen mehrkerniger aromatischer und hetero-aromatischer Systeme unter dem katalytischen Einfluß von Aluminiumchlorid sind bekannt¹⁻³). Jedoch ist eine befriedigende mechanistische Deutung dieses interessanten und recht verbreiteten Reaktionstyps bisher nicht vorgelegt worden. Ein mechanistischer Vorschlag von Balaban⁴) wurde aufgrund theoretischer Argumente kritisiert⁵) und steht auch mit neueren experimentellen Ergebnissen⁶) nicht in Einklang. Kürzlich haben wir die überraschende Dynamik, die viele mehrkernige

****) Teil der Dissertation G.-P. Blümer, Techn. Univ. Clausthal 1976.

¹) A. Dansi und E. Salvioni, Gazz. Chim. Ital. 71, 549 (1941); E. Clar und D. G. Stewart, J. Chem. Soc. 1952, 4783; M. Zander, Chem. Ber. 92, 2749 (1959); N. P. Buu-Hoi und D. Lavit, Proc. Chem. Soc., London 1960, 120; N. P. Buu-Hoi und D. Lavit-Lamy, Bull. Soc. Chim. Fr. 1961, 1657; 1962, 102; 1962, 1398; M. Zander, Naturwissenschaften 49, 300 (1962); D. Lavit-Lamy und N. P. Buu-Hoi, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 2619.

²) M. Zander und W. Franke, Angew. Chem. 76, 922 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 755 (1964); Chem. Ber. 100, 2649 (1967).

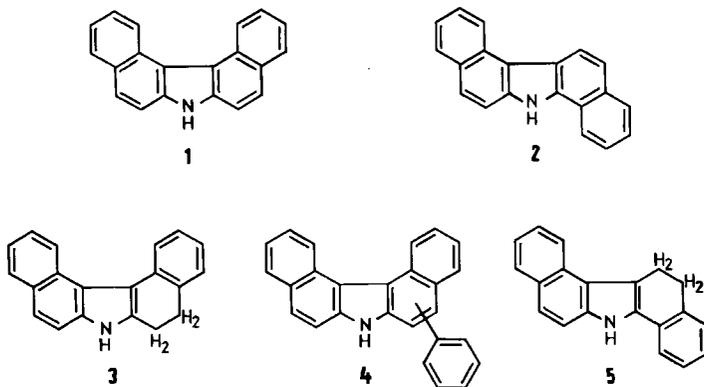
³) N. P. Buu-Hoi, D. Lavit-Lamy und O. Roussel-Périn, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 1771; N. P. Buu-Hoi, O. Périn-Roussel und P. Jacquignon, ebenda 1970, 1194; G.-P. Blümer, K.-D. Gundermann und M. Zander, Chem. Ber. 110, 269 (1977).

⁴) A. T. Balaban und D. Farcasiu, J. Am. Chem. Soc. 89, 1958 (1967).

⁵) I. O. Sutherland, Ann. Rep. Prog. Chem. 1967, 273, und zwar 302; siehe hierzu: H. E. Simmons und T. Fukanaga, J. Am. Chem. Soc. 89, 5208 (1967); R. Hoffmann, A. Imamura und G. D. Zeiss, ebenda 89, 5215 (1967).

⁶) G.-P. Blümer, K.-D. Gundermann und M. Zander, Chem. Ber. 109, 1991 (1976).

Aromaten unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid entwickeln, auf die vorgelagerte Bildung hydroaromatischer Spezies zurückgeführt, aus denen die Umlagerungen erfolgen sollen⁶⁾. In der vorliegenden Arbeit prüfen wir diese Hypothese am Beispiel der aluminiumchlorid-katalysierten Umlagerung von 7*H*-Dibenzo[*c,g*]carbazol (1) zu 7*H*-Dibenzo[*a,g*]carbazol (2)²⁾. Der für die Umlagerung 1 → 2 aus experimentellen Ergebnissen abgeleitete Mechanismus sollte auch für topologisch analoge Systeme³⁾ zutreffen.



Bei der Neuuntersuchung der Einwirkung von AlCl_3 auf 1 in siedendem Benzol konnten außer 2 noch 5,6-Dihydro-7*H*-dibenzo[*c,g*]carbazol (3), ein *x*-Phenyl-7*H*-dibenzo[*c,g*]carbazol (4) sowie ein später (siehe S. 2008) behandeltes *x*-Phenyl-dibenzo[*a,g*]carbazol isoliert werden. 3 wurde aus dem Reaktionsprodukt durch präparative Gaschromatographie, 4 durch Aufarbeitung gewonnen. Die Konstitution 3 ergibt sich durch Vergleich von UV-Spektrum, Phosphoreszenzspektrum und Phosphoreszenzlebensdauer mit den Daten (siehe exp. Teil) der auf eindeutigem Wege (Ringschluß des Hydrazons aus 2-Tetralon und 2-Naphthylhydrazin-hydrochlorid) hergestellten, bisher nicht beschriebenen Verbindung. Auch das Massenspektrum der aus 1 erhaltenen Verbindung steht in Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitution. Die Konstitution 4 folgt aus der Elementaranalyse, dem UV-Spektrum (siehe exp. Teil), das bis auf eine geringe bathochrome Verschiebung dem Spektrum von 1 entspricht, und dem IR-Spektrum (siehe exp. Teil), das den Phenylrest sowie die NH-Gruppe ausweist. In größeren und schwankenden Mengen (45–65%) entsteht bei der Umsetzung von 1 mit Benzol/ AlCl_3 oligomeres Material mit der Elementaranalyse eines Dibenzocarbazols und einer mittleren Mol-Masse von ca. 900 (osmometrisch).

Die für die Umsetzung von 1 mit Benzol/ AlCl_3 hinsichtlich 1, 2, 3 und 4 beobachtete quantitative Produktverteilung ist in der Tabelle (Spalte 2) angegeben. Für die Erschließung des Umlagerungsmechanismus war die Beobachtung wesentlich, daß sich die Produktverteilung bei Anwesenheit eines Dehydrierungsmittels (Zinn(IV)-chlorid)⁷⁾

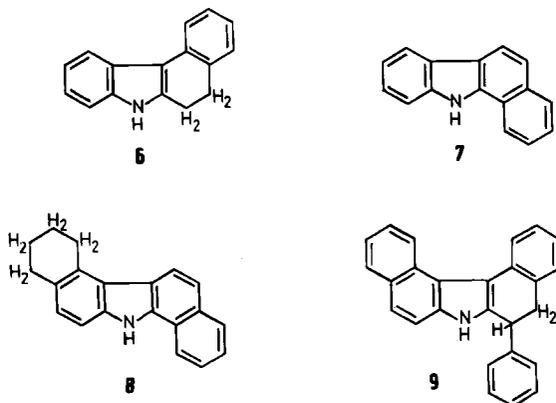
⁷⁾ Über den dehydrierenden Effekt des Zinn(IV)-chlorids unter den angewandten Bedingungen ergaben Modellversuche mit 5,6-Dihydro-7*H*-dibenzo[*a,g*]carbazol (5) (N. P. Buu-Hoi, N. Hoan und N. H. Khôi, J. Org. Chem. 14, 492 (1949)) Aufschluß: In siedendem Benzol bei einem 5: Metallhalogenid-Verhältnis von 1:1 erhielt man mit Zinn(IV)-chlorid 26% 2, mit Aluminiumchlorid 3% 2, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinn(IV)-chlorid und Aluminiumchlorid ($5:\text{SnCl}_4:\text{AlCl}_3 = 1:1:1$) 29% 2.

signifikant ändert (Tab., Spalte 3): Die Ausbeuten an Umlagerungsprodukt **2** und Dihydroverbindung **3** nehmen deutlich ab, die Ausbeute an **4** nimmt zu. Wir schließen daraus (siehe auch Lit.⁶⁾), daß die Umlagerung **1** → **2** über dehydrierbare, d. h. offensichtlich hydroaromatische Stufen, erfolgt.

Tab.: Produktverteilung der Umsetzung von 7*H*-Dibenzo[*c,g*]carbazol (**1**) mit Benzol/AlCl₃

Verbindung	ohne SnCl ₄ (%)	mit SnCl ₄ (%)
1	2.3	2.4
2	10.6	5.5
3	3.7	0.6
4	2.3	9.7

Diese Annahme steht in Übereinstimmung mit einer Beobachtung von Nagazaki⁸⁾, der 5,6-Dihydro-7*H*-benzo[*c*]carbazol (**6**) in der AlCl₃/NaCl-Schmelze in 11*H*-Benzo[*a*]carbazol (**7**) überführen konnte. In Analogie zu dem Ergebnis von Nagazaki erhielten wir aus **3** in der AlCl₃/NaCl-Schmelze **2**, **5** und das bisher nicht beschriebene 1,2,3,4-Tetrahydro-7*H*-dibenzo[*a,g*]carbazol (**8**)⁹⁾. Die Auftrennung des Reaktionsprodukts erfolgte durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie und die Identifizierung der Verbindungen durch Vergleich der UV-Spektren mit denen authentischer Substanzen. – Die Konstitution des in präparativen Mengen gewonnenen **8** (aus **1** in der AlCl₃/NaCl-Schmelze) ergibt sich aus der Summenformel C₂₀H₁₇N (Elementaranalyse und Massenspektrum) und dem UV-Spektrum (siehe exp. Teil), das bis auf eine geringe bathochrome Verschiebung mit dem von **7** übereinstimmt.



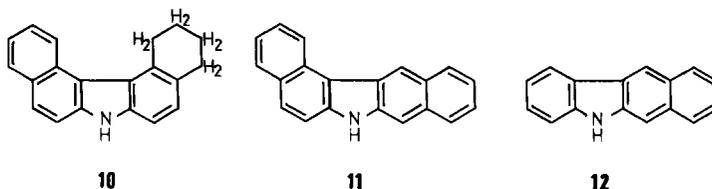
Das im Reaktionsprodukt der Umsetzung von **1** mit Benzol/AlCl₃ nachgewiesene **3** muß nicht das einzige 5,6-Dihydro-Derivat von **1** sein, dessen Bildung unter den angewandten Bedingungen erfolgt und aus dem die Umlagerung stattfinden kann. Vielmehr ist

⁸⁾ M. Nagazaki, Bull. Soc. Chem. Jpn. **33**, 461 (1960).

⁹⁾ Da **1** im Reaktionsprodukt der AlCl₃/NaCl-Schmelze von **3** nicht auftritt, kann ausgeschlossen werden, daß die Bildung von **2**, **5** und **8** aus intermediär durch Dehydrierung von **3** entstandenem **1** erfolgt.

eine weitere mögliche Spezies das beim nucleophilen Angriff von Benzol auf das primär gebildete Carbenium-Ion von 1 zu erwartende Phenyl-Derivat 9. Die mögliche Bildung von 2 aus 9 setzt lediglich eine Eliminierung von Benzol in der letzten Stufe voraus.

Die bisher diskutierten experimentellen Ergebnisse beweisen nicht eindeutig, daß die Umlagerung 1 → 2 aus 5,6-Dihydro-Derivaten von 1 erfolgt. Vielmehr kann zunächst nicht ausgeschlossen werden, daß eine weitere Hydrierung zum 1,2,3,4-Tetrahydro-Derivat 10 stattfindet (diese Verbindung wurde allerdings nicht nachgewiesen), das durch eine zweifache Umalkylierung mit anschließender Dehydrierung 2 liefern könnte. Ein solcher Reaktionsverlauf stünde der *Schroeter*-Umlagerung¹⁰⁾ von 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-phenanthren in das entsprechende Octahydroanthracen sowie der *Jacobsen*-Umlagerung¹¹⁾ nahe. Für einen derartigen Mechanismus müßte jedoch gefordert werden, daß neben 2 auch das Produkt 11 der einfachen Umalkylierung mit nachfolgender Dehydrierung entsteht. Das bekannte Dibenzocarbazol 11¹²⁾, das UV-spektroskopisch aufgrund seiner langwelligen Absorption leicht nachweisbar ist (Nachweisgrenze: 0.1%), wurde jedoch im Reaktionsprodukt der Umsetzung von 1 mit Benzol/AlCl₃ nicht beobachtet. Dieser Mechanismus steht auch damit nicht in Einklang, daß es nicht gelingt, 5*H*-Benzo[*b*]carbazol (12) in Benzol/AlCl₃ oder in der AlCl₃/NaCl-Schmelze in 11*H*-Benzo[*a*]carbazol (7) umzulagern. Vielmehr wird das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten. Die Nachweisgrenze für 7 neben 12 (Phosphorimetrie¹³⁾) beträgt 0.5%.



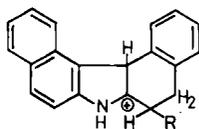
Die beiden wesentlichen, aus den Experimenten abgeleiteten Merkmale der Umlagerung 1 → 2, daß 1. die Umlagerung über dehydrierbare, d. h. hydroaromatische Zwischenstufen erfolgt, und daß 2. Dibenzocarbazol 11 nicht gebildet wird, legen nun einen Mechanismus nahe, bei dem zunächst aus einem 5,6-Dihydro-Derivat von 1 (3 und/oder 9) das durch das einsame Elektronen-paar des Stickstoffs stabilisierte Carbenium-Ion 13 entsteht, das dann über das Spiro-Kation 14 und das Carbenium-Ion 15 die Dihydroverbindung 5 (aus 3) bzw. das Phenyl-Derivat 16 (aus 9) bildet. Dehydrierung von 5 bzw. Benzoleliminierung aus 16 liefern dann 2. Im letzteren Fall sollte auch das Dehydrierungsprodukt von 16 auftreten. In allerdings geringen Mengen wurde im Reaktionsprodukt der Umsetzung von 1 mit Benzol/AlCl₃ ein *x*-Phenyl-dibenzo[*a,g*]carbazol beobachtet. Die Isolierung gelang durch präparative Gaschromatographie. Die Konstitution ergibt sich aus dem Massenspektrum und dem UV-Spektrum (siehe exp. Teil), das bis auf eine geringe bathochrome Verschiebung dem Spektrum von 2 entspricht.

¹⁰⁾ G. Schroeter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60, 2035 (1927); J. Schlegel und G. Kölling, Erdöl Kohle, Erdgas Petrochem. 20, 727 (1967).

¹¹⁾ H. Krauch und W. Kunz, Reaktionen der organischen Chemie, S. 333, Dr. Alfred Hüthig-Verlag, Heidelberg 1966; H. J. Shine, Aromatic Rearrangements, Kapitel 1, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1967.

¹²⁾ M. Zander und W. Franke, Chem. Ber. 98, 2814 (1965).

¹³⁾ M. Zander, Phosphorimetry, Academic Press, New York-London 1968.



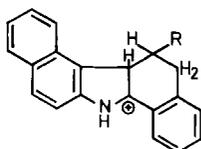
13

R = Phenyl, H



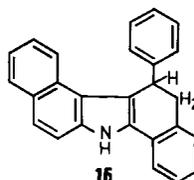
14

R = Phenyl, H



15

R = Phenyl, H



16

Der für die Umlagerung 1 → 2 hier vorgeschlagene Mechanismus fügt sich in die Mechanismen anderer bekannter Umlagerungen wie der Dienon-Phenol-Umlagerung¹⁴⁾, der Umlagerung 2,3-disubstituierter Indole^{9, 15)} und der Phenol-Phenol-Umlagerung¹⁶⁾. Jedoch erfordert der diskutierte Mechanismus der Umlagerung 1 → 2, daß zunächst aus 1 ein 5,6-Dihydro-Derivat entsteht. Während die Bildung von 9 ohne weiteres plausibel ist, verlangt die von 3 die Übertragung von Hydrid-Ionen im Reaktionsgeschehen. Wir vermuten, daß sie aus der Dehydrierung von sowohl 9, als auch oligomerem Material stammen.

Die Umlagerung 1 → 2 wird nicht nur in Benzol/AlCl₃ sondern auch in der AlCl₃/NaCl-Schmelze beobachtet²⁾, was nicht im Widerspruch zum angenommenen Mechanismus steht. Das im Primärschritt des Reaktionsablaufs am Carbenium-Ion von 1 hier angreifende Nucleophil sollte 1 selbst sein.

Herrn Dr. *W. Riepe*, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, danken wir für die Messung der Massenspektren, Herrn Dr. *H.-D. Sauerland*, Rütgerswerke AG, Duisburg-Meiderich, für die Durchführung der gaschromatographischen Arbeiten sowie Herrn Dr. *R. Thoms*, Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel, für die hochdruckflüssigkeitschromatographischen Analysen.

Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden von A. Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium, 5210 Elbach, ausgeführt. Für die hochdruckflüssigkeitschromatographischen Untersuchungen verwendete man ein Hewlett-Packard-Gerät 1010 A, das zum schnellen Registrieren der Ultraviolettpektren hochdruckflüssigkeitschromatographisch getrennter Komponenten umgerüstet war¹⁷⁾. Schmp. sind unkorrigiert.

¹⁴⁾ *H. Hart* und *G. J. Karabatsos*, *Advances in Alicyclic Chemistry*, Vol. 1, S. 207; Academic Press, New York 1966; *B. Capon* und *C. W. Rees*, *Organic Reaction Mechanism*, S. 224; Interscience Publ., London 1968; *B. S. Thyagaran*, *Mechanism of Molecular Migrations*, Vol. 1, S. 247; Interscience Publ., New York 1968; *B. Miller*, *Acc. Chem. Res.* **8**, 245 (1975).

¹⁵⁾ *R. J. Sundberg*, *The Chemistry of Indoles*, S. 316ff., Academic Press, New York 1970.

¹⁶⁾ *R. Futaki*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 6245.

¹⁷⁾ *R. Thoms* und *M. Zander*, *Z. Anal. Chem.* **282**, 443 (1976).

Umsetzung von 7H-Dibenzo[c,g]carbazol (1) mit Benzol/AlCl₃: Zu einer siedenden Lösung von 3.00 g **1** in 45 ml Benzol wurden rasch 3.00 g AlCl₃ gegeben, die Mischung ließ man 2 h unter Rühren sieden. Anschließend wurde der Ansatz mit Eis/HCl zersetzt, das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand nach zweimaligem Auskochen mit verd. Salzsäure und Wasser sowie Waschen mit Wasser und Ammoniak sublimiert (300°C/10⁻³ Torr). Man erhielt 1.60 g Sublimat und 1.06 g eines roten, glasartigen Rückstandes der Elementaranalyse C 89.07, H 4.80, N 5.00 und einer mittleren Mol.-Masse 889 (osmometr. in DMF). Das Sublimat wurde an Aluminiumoxid (Typ S, standardisiert für Säulenchromatographie, Riedel-de Haën) mit n-Hexan/Benzol/Methanol (50:45:5) chromatographiert. Die Chromatographie verfolgte man durch Messung der UV-Spektren der Eluate. Die Eluate nach dem Vorlauf wurden eingengt und das ausgefallene Material aus n-Hexan umkristallisiert; 15 mg x-Phenyl-7H-dibenzo[c,g]carbazol (**4**), Nadeln vom Schmp. 201–203°C. – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 368 (4.23), 351 (4.09), 336 (3.78), 304 (4.17), 284 (4.52), 224 nm (4.59); 7H-Dibenzo[c,g]carbazol (**1**) (Dioxan): 365 (4.48), 347 (4.30), 332 (3.92), 300 (4.38), 277 (4.56), 220 nm (4.58). – Charakteristische IR-Banden (KBr): 3448 (NH), 743, 703 cm⁻¹ (Phenylrest).

C₂₆H₁₇N (343.4) Ber. C 90.93 H 4.99 N 4.08 Gef. C 91.10 H 4.87 N 4.09

Eine kleine Probe des obigen Sublimats wurde gaschromatographisch aufgetrennt (1-m-Kupfersäule, Flüssigkristall Eastman No. 11132, 2.5%, auf Chromosorb WAW-DMCS, 100 bis 120 mesh, 245°C isotherm), die Verbindungen **1**, **2**, **3** und ein x-Phenyl-dibenzo[a,g]carbazol in Substanz isoliert und in nachstehender Weise identifiziert. **1** und **2**: Durch Vergleich der UV-Spektren der isolierten Verbindungen mit denen authent. Substanzen; **3**: Mol.-Masse 269 (MS) (C₂₀H₁₅N), UV-Spektrum, Phosphoreszenzspektrum und Phosphoreszenzlebensdauer identisch mit dem der authent. Substanz (siehe nachstehende Darstellung); x-Phenyl-dibenzo[a,g]carbazol: Mol.-Masse 343 (MS) (C₂₆H₁₇N), UV (Ethanol): λ_{\max} = 366, 349, 303, 291 nm. 7H-Dibenzo[a,g]-carbazol (**2**) (Ethanol): 365, 348, 301, 290 nm.

5,6-Dihydro-7H-dibenzo[c,g]carbazol (3): Eine Lösung von 1.50 g 2-Tetralon, 2.00 g Natriumacetat und 2.50 g 2-Naphthylhydrazin-hydrochlorid in 40 ml Ethanol wird 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 80 ml Wasser erhält man 2.50 g des Hydrazons, das in 40 ml HCl-gesättigter Essigsäure 15 min auf dem Wasserbad erhitzt wird. Anschließend verdünnt man mit Wasser, filtriert das ausgefallene Produkt ab (1.50 g), wäscht mit Wasser und chromatographiert nach dem Trocknen an Aluminiumoxid (Typ S, standardisiert für Säulenchromatographie, Riedel-de Haën) mit Benzol. Die hellblau fluoreszierende Zone wird auf 10 ml eingengt, mit 30 ml n-Hexan versetzt, zum Sieden erhitzt und die überstehende Lösung vom Öl dekantiert. Aus der Lösung kristallisieren 0.11 g (4%) **3** in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 148°C. – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 346 (3.96), 339 (4.05), 333 (4.11), 297 (4.23), 276 (4.31), 257 (4.29), 250 (4.28), 223 nm (4.73). – Phosphoreszenzspektrum (Ethanol, 77 K): 478, 518, 550 nm; Phosphoreszenzlebensdauer: 3.05 s.

C₂₀H₁₅N (269.3) Ber. C 89.19 H 5.69 N 5.14 Gef. C 89.19 H 5.62 N 5.20

Dehydrierungsversuche mit 5,6-Dihydro-7H-dibenzo[a,g]carbazol (5)⁷⁾: 0.10 g **5** in 2 ml Benzol wurden jeweils mit 0.10 g SnCl₄, 0.10 g AlCl₃ sowie 0.10 g SnCl₄ + 0.10 g AlCl₃ 10 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das nach Zersetzung mit Eis/HCl erhaltene Rohprodukt (0.10 g) wurde phosphorimetrisch (Ethanol-Ethylbromid 1:1, v/v, 77 K, Schlüsselbande 484 nm) quantitativ auf entstandenes **2** untersucht.

Zur Tabelle: Die in der Tab. angegebenen Produktverteilungen der Umsetzungen von **1** mit Benzol/AlCl₃ bei An- bzw. Abwesenheit von SnCl₄ erhielt man aus folgendem Versuch: 1.00 g **1**, 1.00 g Aluminiumchlorid, (1.00 g Zinn(IV)-chlorid), 15 ml Benzol; 2.5stdg. Kochen unter Rückfluß. Die Aufarbeitung bis zum Sublimat (0.35 bzw. 0.30 g) erfolgte wie oben beschrieben. Die

gaschromatographische quantitative Analyse (Analysenbedingungen s. o.) wurde mit Perylen als innerem Standard ausgeführt.

Umsetzung von 5,6-Dihydro-7H-dibenzo[c,g]carbazol (3) in der AlCl₃/NaCl-Schmelze: Eine innige Mischung von 0.10 g 3, 1.50 g AlCl₃ und 0.30 g NaCl wurde 7 min auf 140 °C gehalten, anschließend die Schmelze mit Eis/HCl zersetzt, der Rückstand (0.10 g) mit verd. Salzsäure und Wasser ausgekocht sowie mit Wasser und Ammoniak gewaschen und sublimiert (300 °C/10⁻³ Torr). Das Sublimat (33 mg) wurde durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (Fertigsäule Hewlett-Packard, Kieselgel Lichrosorb SI 100, 10 µm, Merck-Darmstadt, 7.5 v/v, CHCl₃/n-Hexan, UV-Detektion bei 277 nm) mit gleichzeitigem Messen der UV-Spektren der getrennten Substanzen¹⁷⁾ untersucht. Die Identifizierung der Verbindungen 2, 5 und 8 erfolgte durch Vergleich der UV-Spektren mit denen authent. Substanzen.

1,2,3,4-Tetrahydro-7H-dibenzo[a,g]carbazol (8): Eine innige Mischung von 12.00 g 1, 180 g AlCl₃ und 36 g NaCl wurde 7 min auf 140 °C gehalten, anschließend die Schmelze mit Eis/HCl zersetzt, der Rückstand (11.50 g) mit verd. Salzsäure und Wasser ausgekocht sowie mit Wasser und Ammoniak gewaschen und zweimal sublimiert (320 °C/10⁻³ Torr). Das Sublimat (3.00 g) chromatographierte man an Aluminiumoxid (Typ S, standardisiert für Säulenchromatographie, Riedel-de Haën) in Benzol/Methanol/n-Hexan (45:5:50). Die Eluate der ersten hellblau fluoreszierenden Zone wurden eingengt, aus Benzin (50–70 °C) umkristallisiert (0.20 g) und nochmals an Aluminiumoxid in Benzol/n-Hexan/Chloroform (10:16:1) chromatographiert. Kristallisation aus Benzin (50–70 °C) lieferte 15 mg (0.12%) 8, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 198–200 °C. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 357 (3.73), 341 (3.79), 306 (4.26), 282 (4.60), 254 (4.59), 247 nm (4.60); 11H-Benzo[a]carbazol (7) (Dioxan): 353 (3.83), 337 (3.78), 306 (4.35), 280 (4.67), 252 (4.68), 244 nm (4.64).

C₂₀H₁₇N (271.4) Ber. C 88.54 H 6.32 N 5.16

Gef. C 88.57 H 6.19 N 5.31 Mol.-Masse 271 (MS)

Umsetzung von 5H-Benzo[b]carbazol (12) mit AlCl₃: Bei der Umsetzung von 1.00 g 12 mit 1.00 g AlCl₃ in 15 ml Benzol, Siedehitze, 2.5 h, wurde quantitativ das Ausgangsmaterial zurückerhalten, ebenso in einer AlCl₃/NaCl-Schmelze von 12 (140 °C/7 min).

[395/76]