

Photoanilid-analoge Umlagerungen von *N*-Acyl-Derivaten des 5*H*-Benzo[*b*]carbazols

Maximilian Zander

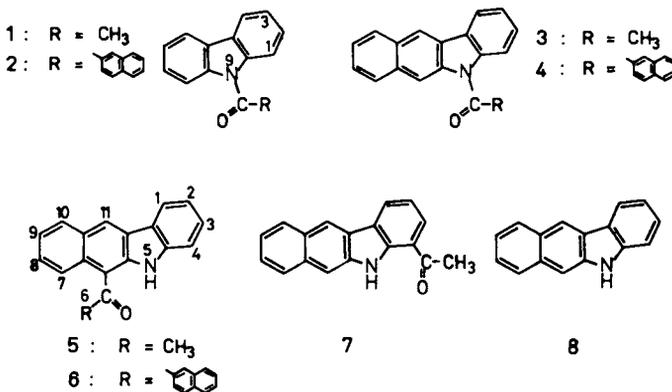
Laboratorium der Rütgerswerke AG,
Kekuléstr. 30, D-4620 Castrop-Rauxel

Eingegangen am 26. Februar 1981

Photoanilide-Analogous Rearrangements of *N*-Acyl Derivatives of 5*H*-Benzo[*b*]carbazole

The known photo rearrangement of *N*-acetylcarbazole yielding carbazole ketones has also been observed for the *N*-acetyl and *N*-(2-naphthoyl) derivatives **3**, **4** of 5*H*-benzo[*b*]carbazole (**8**), whereas *N*-(2-naphthoyl)carbazole (**2**) is photochemically almost stable. An explanation for this different behaviour on the basis of the term schemes of the compounds studied is suggested.

Bei der „Photoanilid-Umlagerung“¹⁾ von 9-Acetylcarbazol (**1**)^{2,3)} entsteht als Hauptprodukt die 1-Acetyl-Verbindung (unter den von uns angewandten Bedingungen 31%, UV-spektroskopisch), außerdem die 3-Acetyl-Verbindung sowie Carbazol. Der photochemische Primärschritt (homolytische Spaltung der C – N-Bindung unter Bildung des entsprechenden Radikalpaars im Lösungsmittelkäfig) erfolgt aus dem niedrigsten Singulett-Anregungszustand (¹ π, π^*)²⁾. Analoges Verhalten war für das bisher nicht untersuchte 5-Acetyl-5*H*-benzo[*b*]carbazol (**3**) zu erwarten, da die Termschemata von **1** und **3**⁴⁾ vergleichbar sind.



Bei der Belichtung von **3** (Cyclohexan, 20°C, unter Stickstoff, 8 h) entsteht als Hauptprodukt das bisher nicht beschriebene Acetyl-Derivat **5** (11%, hochdruckflüssigkeits-chromatographisch) neben einem Acetyl-Derivat der wahrscheinlichen Konstitution **7** (7%) und 5*H*-Benzo[*b*]carbazol (**8**) (ca. 1.5%).

Die Konstitution **5** folgt aus der Summenformel (Elementaranalyse, Massenspektrum) sowie dem ¹H-NMR-Spektrum. Im 400-MHz-Spektrum beobachtet man 11 chemische Verschiebungen

für die 11 chemisch unterschiedlichen Protonen (Formel 5). Die Zuordnung der Protonen 5, 6 und 11 erfolgte direkt aufgrund der chemischen Verschiebungen und fehlender Kopplungen, die der übrigen Protonen durch Doppelresonanzexperimente (siehe exp. Teil). – Die Konstitution 7 erscheint plausibel aufgrund der Bildungsweise der Verbindung, der Summenformel (Elementaranalyse, Massenspektrum) und der wie bei 5 relativ langwelligen Lage der Carbonylvalenzschwingung (3: 1695, 5: 1638, 7: 1655 cm^{-1}), die mit dem Vorliegen einer intramolekularen Wasserstoffbrücke vereinbar ist⁵⁾.

Im Gegensatz zu 1 und 3 ist der niedrigste Singulett-Anregungszustand des 5-(2-Naphthoyl)-5*H*-benzo[*b*]carbazols (4) ein n, π^* -Zustand⁴⁾. Wenig unterhalb dieses Anregungszustandes liegen ein ${}^3n, \pi^*$ -Zustand der CO-Gruppe, ein ${}^3\pi, \pi^*$ -Zustand des vom übrigen chromophoren System isolierten Naphthalin-Chromophors und der niedrigste ${}^3\pi, \pi^*$ -Zustand des Benzocarbazol-Chromophors in dieser Reihenfolge^{4,6)}. Die Annahme scheint plausibel, daß bei 4 die Photoreaktion aus dem ${}^1\pi, \pi^*$ -Zustand nicht mit der strahlungslosen Desaktivierung (via Internal Conversion, Intersystem Crossing und intramolekularer Triplett-Triplett-Energieübertragung^{4,6)}) in den niedrigsten Triplett-Zustand der Verbindung konkurrieren kann, aus dem allerdings eine Photoreaktion erfolgen könnte.

Als Produkte der bisher nicht beschriebenen Photoreaktion von 4 (gleiche Bedingungen wie bei 1 und 3) wurden 8 (3.5%, hochdruckflüssigkeits-chromatographisch), 2-Naphthalincarbaldehyd (1%) und ein Photoumlagerungsprodukt der wahrscheinlichen Konstitution 6 (17%, UV-spektroskopisch) beobachtet. – Die Konstitution 6 steht in Übereinstimmung mit der Summenformel (Elementaranalyse, Massenspektrum) und der aufgrund der Lage der Carbonylvalenzschwingung (1638 cm^{-1}) wahrscheinlich vorliegenden intramolekularen Wasserstoffbrücke.

Das Termschema des 9-(2-Naphthoyl)carbazols (2) ist dem von 4 ähnlich; jedoch gehört der niedrigste Triplett-Zustand zu dem vom übrigen System isolierten Naphthalin-Chromophor^{4,6)}. Bei Energieübertragung in diesen Triplett-Zustand würde das System die Energiehyperfläche verlassen, auf der die Photoreaktion erfolgen kann. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung erweist sich 2 (unter den wie bei 1, 3 und 4 angewandten Bedingungen) als photochemisch weitgehend stabil: ca. 90% des Ausgangsmaterials wurden zurückerhalten und Photoumlagerungsprodukte in einer Ausbeute von nur ca. 5% (UV-spektroskopisch) beobachtet, d. h. in signifikant geringerer Ausbeute als bei 1 (31%), 3 (18%) und 4 (17%).

Herrn Dr. R. Benn, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, danke ich für die Durchführung und Interpretation der 400-MHz-¹H-NMR-Experimente, meinen Mitarbeitern Herrn K. Bullik und Herrn D. Kämpf für wertvolle experimentelle Hilfe.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Brucker WH 400; Homodecoupling-Experimente mit Standardeinheit (Decouplerleistung 5 dB unter 0.2 Watt); bei NOE-Differenzspektren lag die Leistung des H₂-Pulses 22 dB unter 0.2 Watt. – IR: Perkin-Elmer 283 B. – UV: Perkin-Elmer 556. – MS: Hewlett-Packard 5995 A. – Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie (HPLC): Hewlett-Packard 1084 B mit UV-Detektor 79875; Nucleosil[®] 5-C₁₈, 5 μ (Macherey-Nagel und Co., Düren), 200 \times 4 mm innerer Durchmesser, Acetonitril/Wasser (1:1), isokratisch. – DC (präparativ): Kieselgel SIL G-100 UV₂₅₄, 1 mm (Macherey-Nagel und Co., Düren); Benzol/Heptan 7:3.

Durchführung der photochemischen Experimente: 0.70 g Edukt (1, 2, 3, 4) wurden in 1700 ml Cyclohexan unter Luftabschluß und Überleiten von N₂ 8 h mit einer Quecksilberdampf-Hochdruck-Tauchlampe (Philips HPK, 125 W) bei 20°C belichtet (Magnetrührer). Anschließend wurde mittels Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt und das Rohprodukt (0.65–0.70 g) hochdruckflüssigkeits-chromatographisch und/oder UV-spektroskopisch untersucht. (Hierbei erfolgten die quantitativen HPLC-Analysen nach Eichung mit den authentischen

Substanzen.) Zur Isolierung reiner Verbindungen wurde das Rohprodukt über Aluminiumoxid (Woelm TSC, Aktivitätsstufe III) oder Kieselgel (Woelm TSC, Aktivitätsstufe III) mit Benzin/Benzol (2:1) als Elutionsmittel chromatographiert. Die UV-spektroskopisch charakterisierten Eluate wurden eingengt und gegebenenfalls durch präparative Schichtchromatographie weiter aufgetrennt.

Belichtung von 9-Acetylcarbazol (1): Im Rohprodukt (s. o.) wurden UV-spektroskopisch 31% 1-Acetylcarbazol ermittelt. Säulenchromatographisch (Aluminiumoxid) wurden in reiner Form 0.16 g (23%) 1-Acetylcarbazol erhalten, Nadeln vom Schmp. 130–131 °C (aus Benzol) (Lit.⁷⁾ 136 °C). Das UV-Spektrum stimmt mit dem in Lit.²⁾ überein.

Belichtung von 5-Acetyl-5*H*-benzo[*b*]carbazol (3): Im Rohprodukt (s. o.) wurden durch HPLC und UV-spektroskopisch 11% 6-Acetyl-5*H*-benzo[*b*]carbazol (5) und 7% 4-Acetyl-5*H*-benzo[*b*]carbazol (?) (7) ermittelt. Nach Säulen- (Aluminiumoxid) und präparativer Schichtchromatographie erhielt man 35 mg (5%) 5 und 6 mg (0.9%) 7?.

5: Gelbe Nadeln, Schmp. 167–168 °C (aus Benzol). – MS (70 eV): m/e (%) = 259 (100) M^+ , 216 (72) M^+ – CH_3CO . – 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 8.235 (d, $^3J_{1,2}$ = 7.8 Hz, H-Numerierung entsprechend Formel 5: 1-H), 7.34 (ddd, $^3J_{2,3}$ = 6.0 Hz, 2-H), 7.5 (AB-Teil eines ABX-Systems, 3-, 4-H), 10.595 (s, 5-H), 2.978 (s, 3 H, CH_3), 8.463 (d, $^3J_{7,8}$ = 8.5 Hz, 7-H), 7.70 (m, $^3J_{8,9}$ = 6.7, $^4J_{8,10}$ = 1.2 Hz, 8-H), 7.53 (m, $^3J_{9,10}$ = 8.0, $^4J_{9,7}$ \approx 1 Hz, 9-H), 8.169 (dd, 10-H), 8.767 (s, 11-H). – IR (CS_2): 3400 (NH), 1638 cm^{-1} (C=O). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 422 nm (3.98), 354 (4.08), 284 (4.70), 254 (4.50), 238 (4.62).

$C_{18}H_{13}NO$ (259.3) Ber. C 83.37 H 5.05 N 5.40 Gef. C 83.09 H 5.15 N 5.23

7: Gelbe Nadeln, Schmp. 203–204 °C (aus Benzol). – MS (70 eV): m/e (%) = 259 (100) M^+ , 216 (64) M^+ – CH_3CO . – IR (CS_2): 3422 (NH), 1655 cm^{-1} (C=O). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 416 nm (3.97), 334 (4.58), 260 (4.81), 252 (4.87).

$C_{18}H_{13}NO$ (259.3) Ber. N 5.40 Gef. N 5.02

Belichtung von 5-(2-Naphthoyl)-5*H*-benzo[*b*]carbazol (4): Im Rohprodukt (s. o.) wurden UV-spektroskopisch 17% 6-(2-Naphthoyl)benzo[*b*]carbazol (?) (6) ermittelt. Säulenchromatographisch (Kieselgel) erhielt man 5 mg (0.7%) 6?, gelbe Prismen, Schmp. 178–179 °C (aus Benzol). – MS (70 eV): m/e (%) = 371 (100) M^+ , 216 (31) M^+ – $C_{10}H_7CO$. – IR (CS_2): 3425 (NH), 1638 cm^{-1} (C=O). – UV (Benzol): λ_{max} (lg ϵ) = 435 nm (3.93), 335 (4.10), 290 (3.58).

$C_{27}H_{17}NO$ (371.4) Ber. N 3.77 Gef. N 3.49

¹⁾ D. Bellus, Adv. Photochem. **8**, 141 (1971).

²⁾ H. Shizuka, M. Kato, T. Ochiai, K. Matsui und T. Morita, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 67 (1970).

³⁾ G. N. Invanov, V. Ya. Tolmacheva und V. P. Lopatinskii, Izv. Tomsk. Politekh. Inst. **250**, 162 (1975) [Chem. Abstr. **86**, 106287q (1977)].

⁴⁾ M. Zander, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 1161 (1968).

⁵⁾ M. Zander, Chem.-Ztg. **99**, 502 (1975).

⁶⁾ M. Zander, Z. Naturforsch., Teil A, **24**, 1387 (1969).

⁷⁾ E. Meitzner, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2327 (1935).

[71/81]