

Über die Umsetzung von Carbazolykalium mit 9-Bromanthracen und Nitrobenzol

Maximilian Zander

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

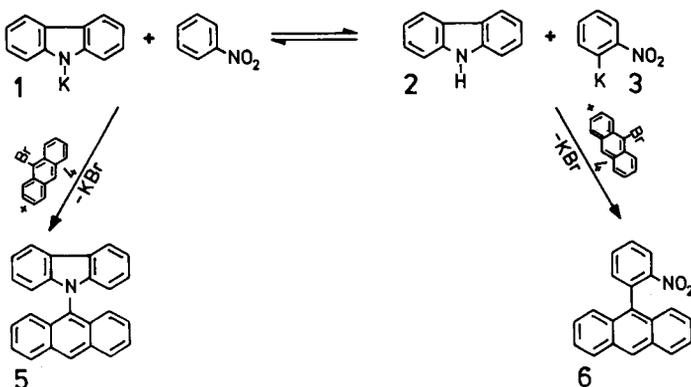
Eingegangen am 22. März 1982

Reaction of Carbazolyipotassium with 9-Bromoanthracene and Nitrobenzene

The formation of 9-(9-anthryl)carbazole (**5**) and 9-(2-nitrophenyl)anthracene (**6**) from 9-bromoanthracene (**4**), carbazole and nitrobenzene in the presence of potassium carbonate and catalytic amounts of copper is explained with the assumption of a trans-metallation equilibrium between carbazolyipotassium and nitrobenzene.

9-Arylcarbazole sind wegen ihrer photophysikalischen Eigenschaften von Bedeutung (Twisted Intramolecular Charge Transfer(TICT)-Fluoreszenz¹), intramolekulare Triplett-Triplett-Energieübertragung²); daher interessierten uns Synthesemethoden für diese Stoffklasse im allgemeinen und für das in der Literatur bisher nicht beschriebene 9-(9-Anthryl)carbazol (**5**) im besonderen.

Für 9-Arylcarbazole sind mehrere Synthesemethoden vorgeschlagen worden^{2,3}, von denen die folgende sich als besonders brauchbar erwiesen hat: Umsetzung von Carbazol mit Arylhalogenid bei Anwesenheit von Kaliumcarbonat und katalytischen Mengen Kupfer in siedendem Nitrobenzol⁴. Für die Synthese von **5** verwendeten wir als Arylhalogenid 9-Bromanthracen (**4**).



Das gewünschte **5** wurde in einer Ausbeute von 10% (bezogen auf Carbazol, hochdruck-flüssigkeitschromatographisch (HPLC)) gebildet. Die Konstitution der in reiner Form isolierten Verbindung ergibt sich aus Bildungsweise, Summenformel (Elementaranalyse, Massenspektrum), IR-Spektrum (keine NH-Absorption) und UV-Spektrum; letzteres entspricht wegen der Nicht-Planarität der Verbindung einer Addition der Absorption der Teilchromophore Carbazol und Anthracen.

Neben Anthracen und einer geringen Menge 9,9'-Bianthracen (0.5%, HPLC) entsteht unerwartet 9-(2-Nitrophenyl)anthracen (**6**) (3.6%, bezogen auf **4**, HPLC), das auf anderem Wege schon früher erhalten wurde⁵). Eine Umsetzung des Arylhalogenids mit dem Lösungsmittel Nitrobenzol wurde in den schon bekannten, analogen 9-Arylcarbazol-Synthesen⁴) nicht beobachtet.

Wir postulieren folgenden Mechanismus: Das aus Carbazol (**2**) und Kaliumcarbonat gebildete Carbazolylkalium (**1**) steht mit *ortho*-ständig zur Nitrogruppe metalliertem Nitrobenzol **3** in einem Ummetallierungs-gleichgewicht. **1** resp. **3** reagieren mit 9-Bromanthracen unter Bildung von **5** resp. **6**. Selbst wenn das der **6**-Bildung vorgelagerte Gleichgewicht weitgehend auf der linken Seite liegt, können **5** und **6** in vergleichbaren Ausbeuten entstehen, wenn die Geschwindigkeitskonstante der **6**-Bildung deutlich größer als die der **5**-Bildung ist.

Der postulierte Mechanismus ist in Übereinstimmung mit folgenden Beobachtungen: (1) **6** entsteht in nur geringer Ausbeute (0.5%, bezogen auf **4**, HPLC), wenn Carbazol im Reaktionsgemisch nicht anwesend ist. (2) Fehlen im Reaktionsgemisch sowohl Carbazol wie Kaliumcarbonat, so werden als Reaktionsprodukte nur Anthracen (1.0%, HPLC) und 9,9'-Bianthracen (0.6%, HPLC, wahrscheinlich durch Ullmann-Reaktion) gebildet.

Arylierungen von Nitrobenzol in der hier beschriebenen Weise waren bisher offenbar nicht bekannt.

Herrn D. Kampf danke ich für wertvolle experimentelle Hilfe.

Experimenteller Teil

Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC): Hewlett-Packard 1084 B mit UV-Detektor 79875; Nucleosil® 5-C₁₈, 5 μ (Macherey-Nagel & Co., Düren), 200 \times 4 mm innerer Durchmesser, Acetonitril/Wasser (1:1) für 10 min isokratisch, dann mit Gradient in 20 min bis Acetonitril/Wasser (7:3). Alle quantitativen Analysen erfolgten in den durch Vakuumsublimation erhaltenen Rohprodukten unter Eichung mit den authentischen reinen Verbindungen. – MS: Hewlett-Packard 5995 A. – UV: Perkin-Elmer 556. – IR: Perkin Elmer 283 B.

9-(9-Anthryl)carbazol (**5**) und 9-(2-Nitrophenyl)anthracen (**6**): 3.00 g Carbazol, 6.00 g 9-Bromanthracen, 1.50 g Kaliumcarbonat (wasserfrei) und 0.15 g Kupferpulver werden in 15 ml Nitrobenzol 25 h rückfließend unter Rühren zum Sieden erhitzt. Anschließend wird heiß filtriert, das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben und der erhaltene Rückstand bei 250°C/10⁻³ Torr sublimiert. Das Sublimat (1.80 g) chromatographiert man an Kieselgel (Woelm TSC, Akt.-St. III, Säulendurchmesser 50 mm, Füllhöhe 250 mm). Zuerst erhält man mit Benzin (100–125°C) als Elutionsmittel die Fraktionen 1 bis 20 (je 200 ml), dann mit Benzin/Benzol (1:1) die Fraktionen 21 bis 30 (je 200 ml). Durch Einengen der Fraktionen werden erhalten: Aus Fraktion 4 Anthracen (0.30 g); aus den Fraktionen 9 bis 11 rohes **5** (0.27 g, 90proz. nach UV-Spektroskopie), das durch eine weitere Chromatographie an Aluminiumoxid (Woelm TSC, Akt.-St. III) in Benzin (100–125°C) in reiner Form gewonnen wird; aus Fraktion 24 Carbazol (0.04 g); aus Fraktion 25 nach einer Kristallisation aus Benzin (100–125°C) reines **6** (0.25 g).

9-(9-Anthryl)carbazol (**5**): Schwach gelbe Platten, Schmp. 252–253°C (aus Benzol). – MS (70 eV): m/e (%) = 343 (100) M⁺. – UV (Benzol): λ_{\max} (lg ϵ) = 389 nm (3.82), 368 (3.91), 349 (3.82), 338 (3.88), 292 (4.23), 254 (5.16, in Cyclohexan).

C₂₆H₁₇N (343.4) Ber. C 90.93 H 4.99 N 4.08 Gef. C 90.87 H 5.10 N 4.01

9-(2-Nitrophenyl)anthracen (6): Orangefarbene Nadeln, Schmp. 147–148 °C (aus Benzin), Lit.⁵⁾ 150–151 °C, dünn- und hochdruck-flüssigkeitschromatographisch einheitlich. – MS (70 eV): m/e (%) = 299 (100) M^+ .

$C_{20}H_{13}NO_2$ (299.3) Ber. C 80.25 H 4.38 N 4.68 O 10.69
Gef. C 80.28 H 4.44 N 4.59 O 10.54

Die Ansätze ohne Carbazol resp. ohne Kaliumcarbonat und Carbazol wurden in sonst völlig gleicher Weise wie der voranstehende Versuch durchgeführt.

- 1) *W. Rettig* und *M. Zander*, Chem. Phys. Lett. **87**, 229 (1982).
- 2) *M. Zander*, Z. Naturforsch., Teil A **23**, 950 (1968).
- 3) *M. Zander* und *W. H. Franke*, Chem. Ber. **97**, 304 (1964).
- 4) *F. D. Hager*, Organic Syntheses, Coll., Vol. I, S. 544ff., 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York 1961; *R. F. Bridger*, *D. A. Law*, *D. F. Bowman*, *B. S. Middleton* und *K. U. Ingold*, J. Org. Chem. **33**, 4329 (1968); *M. Zander*, Z. Naturforsch., Teil A **25**, 440 (1970).
- 5) *S. C. Dickerman*, *A. M. Felix* und *L. B. Levy*, J. Org. Chem. **29**, 26 (1964).

[86/82]