

## Alkaliinduzierte Bildung von *ortho*-Semidinen aus 3-Nitro- und 3-Azo-carbazolen – Synthese von 8,16-Dialkyldiindolo[3,2-*a,d*]phenazinen

E. Fanghänel und D. Chtcheglov

Merseburg, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Organische Chemie

Eingegangen am 17. Januar bzw. 5. Juni 1996

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Karl-Heinz Büchel zum 65. Geburtstag gewidmet

### Alkali-induced Formation of *ortho*-Semidines from 3-Nitro- and 3-Azocarbazoles – Synthesis of 8,16-Dialkyldiindolo[3,2-*a,d*]phenazines

**Abstract.** The *ortho*-semidines 9-alkyl-4-(9-alkylcarbazol-3-ylamino)-3-aminocarbazoles (**2a–d**) are formed either by reduction of 9-alkyl-3-nitro-carbazoles (**1a–d**) or of the azo- (**6**) or the azoxycarbazoles (**7**) with zinc in alkaline alcoholic solution. It could be shown by cross experiments that the se-

midines **2** result from an intramolecular rearrangement. The compounds **2a–d** are oxidized by air or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to the 8,16-dialkyldiindolo[3,2-*a,d*]phenazines (**3a–d**). Reduction of **1a–c** with Raney-alloy affords the 9-alkyl-3-azoxycarbazoles **7a–c** in good yields.

Durch Reduktion von 9-Alkyl-3-nitrocarbazolen mit Zink im ethanolisch-alkalischen Reaktionsmedium werden bei Anwesenheit von Luftsauerstoff 8,16-Dialkyldiindolo[3,2-*a,d*]-phenazine gebildet [1–3]. Da diese Verbindungen auch aus den entsprechenden Azocarbazolen entstehen, ist ein Reaktionsverlauf über Hydrazocarbazole zu vermuten.

Mit der vorliegenden Arbeit soll geklärt werden, ob die Phenazine über eine intra- oder intermolekulare Reaktion aus den Hydrazocarbazolen entstehen und inwieweit Zwischenprodukte auf diesem Reaktionsweg faßbar sind. Es wird über eine ungewöhnliche alkaliinduzierte *ortho*-Semidin-Umlagerung berichtet.

### Ergebnisse und Diskussion

Wir fanden, daß sich durch Reduktion von 9-Alkyl-3-nitrocarbazolen (**1a–d**) mit Zink unter Luftausschluß in ethanolisch-alkalischer Lösung 9-Alkyl-4-(9-alkylcarbazol-3-ylamino)-3-amino-carbazole **2a–d** (*o*-Semidine) bilden (**2d** wurde nur als Phenazin **3d** isoliert). In gleicher Weise entstehen die *o*-Semidine **2** auch aus Azo- (**6**) und Azoxycarbazolen (**7**), wie für **2a** gezeigt werden konnte (vgl. Schema 1).

Die Ausbeuten an **2** hängen stark vom Substitutionsmuster in **1** und von den Reaktionsbedingungen ab.

Bei Abwesenheit von Luftsauerstoff werden höhere Ausbeuten an **2** erhalten als unter Luft. Schutzgas (N<sub>2</sub>)

verhindert offensichtlich die Oxidation der gebildeten *o*-Semidine **2** zu den Phenazinen **3a–d**, die andererseits aus dem Reaktionsmedium durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid bequem darstellbar sind. Die *o*-Semidine **2** sind damit Zwischenprodukte bei der Darstellung von **3** [1–3].

Aus **1** bilden sich außer **2** auch eine Reihe von Nebenprodukten, wodurch die mäßigen Ausbeuten an den *o*-Semidinen **2** (< 50%) erklärbar werden.

Dünnschichtchromatographisch nachgewiesen und z.T. isoliert wurden 3-Aminocarbazole **4** und 3-Amino-4-ethoxycarbazole **5**. Da bei der Reduktion von **6** bzw. **7** zu **2** die Ethoxy-amino-carbazole nicht zu beobachten sind, wird ihre Bildung von den Nitrocarbazolen **1** abgeleitet (s. unten).

Für die Bildung der *o*-Semidine **2** ist ein stark alkalisches Reaktionsmedium notwendig (Verwendung von 50%iger Natronlauge). Mit verdünnterer Lauge (< 30%ig) bleibt die Reduktion auf der Stufe der Azo- (**6**) bzw. Azoxycarbazole (**7**) stehen, die als Gemische aus dem Reaktionsmedium ausfallen und so vor weiterer Reduktion geschützt werden.

Starken Einfluß auf die Ausbeute von **2** hat auch die Löslichkeit der Ausgangsstoffe **1** im Reaktionsmedium.

Wird für die im Vergleich zu **1a, b** schwerer löslichen Verbindungen **1c, d** die Lösungsmittelmenge vergrößert, so sinkt die Bildungswahrscheinlichkeit der bimolekular Zwischenprodukte **6** bzw. **7** und damit auch die Ausbeute an **2**. Der gleiche Effekt wird für **1a** bei

Vergrößerung des Lösungsmittelvolumens um das Dreifache beobachtet. Es verringert sich die Ausbeute an **2a** von 48% auf ca. 20% (abgeschätzt aus der Bildung von **3a**), und gleichzeitig steigt die Bildung von **5** von 9% auf mehr als 30% an. Für **2** war deshalb jeweils die Lösungsmittelmenge zu optimieren.

Neben Ethanol können auch Isopropanol und *n*-Propanol als Lösungsmittel für die Darstellung von **2** eingesetzt werden. Sie bieten jedoch gegenüber Ethanol keine wesentlichen Vorteile. In Methanol bleibt dagegen die Bildung von **2** aus. Neben viel unumgesetztem Ausgangsprodukt wurden nur Aminocarbazol **4a** und 3-Amino-9-ethyl-4-methoxycarbazol (**5f**) dünnschichtchromatographisch nachgewiesen. Daraus ist zu schließen, daß für die Semidinbildung aus **1** eine Reaktionstemperatur von mindestens 80 °C erforderlich ist, die in Methanol nicht erreicht wird.

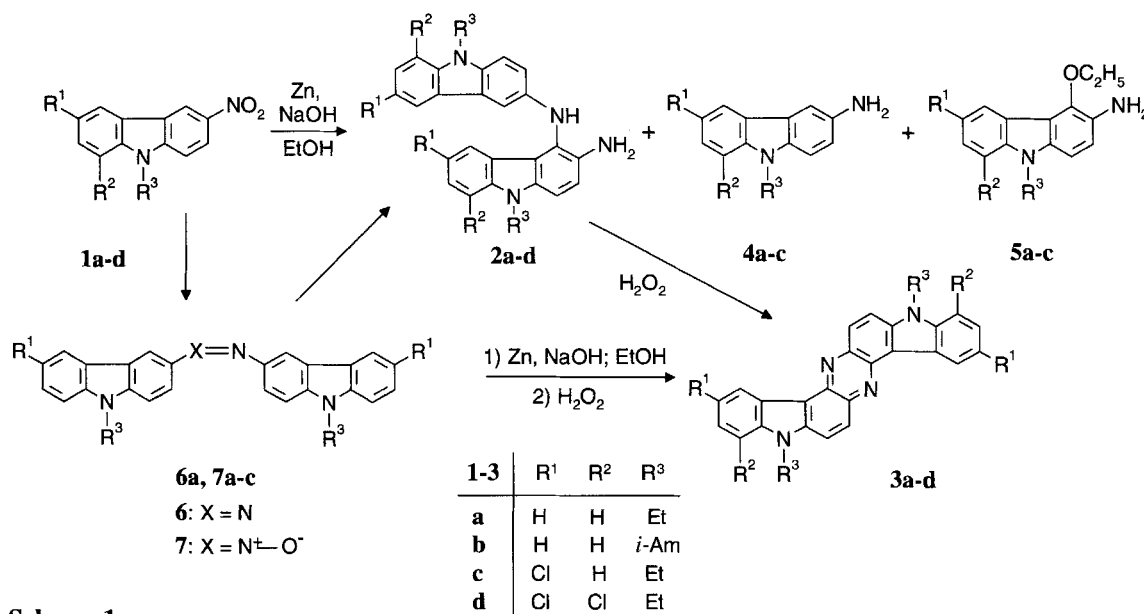
Wird das Reduktionsmittel Zink durch Aluminium oder Raney-Legierung ersetzt, so bilden sich aus **1a-c**

nur die Azoxycarbazole **7a-c**, die mit Raney-Legierung auf diesem Weg bequem darstellbar sind, sowie **4a-c** und **5a-c** als Nebenprodukte.

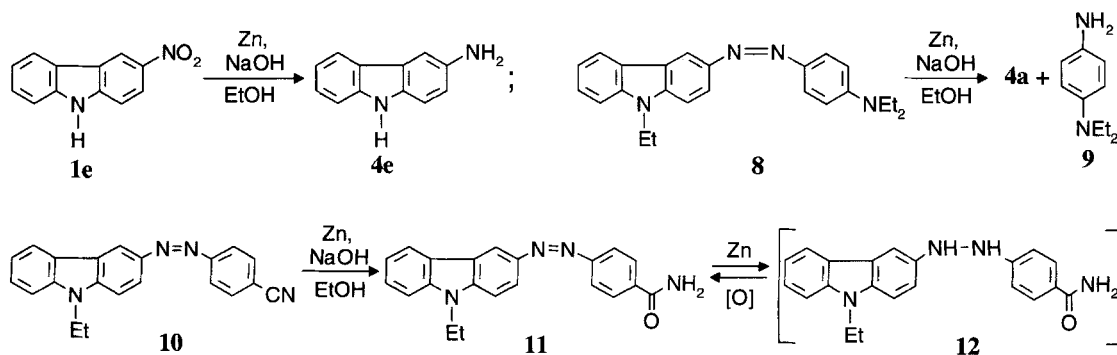
Versuche, die alkaliinduzierte *o*-Semidinbildung auf andere Typen von Nitro- bzw. Azocarbazolen zu übertragen, waren bisher nicht erfolgreich (Schema 2).

Das *N*-unsubstituierte 3-Nitrocarbazol (**1e**) ließ sich nur zum 3-Aminocarbazol (**4e**) reduzieren. Auch das Donator-substituierte Azocarbazol **8** konnte nur zu den Aminen **4a** und 4-(*N,N*-Diethylamino)-anilin **9** reduziert werden. Im Akzeptor-substituierten Azocarbazol **10** wurde die Cyanogruppe unter den basischen Bedingungen zum Amid verseift, und die Reduktion blieb auf der Stufe des Hydrazins **12** stehen, was durch Oxidation zur entsprechenden Azoverbindung **11** bewiesen wurde.

Kreuzungsexperimente ergaben, daß die alkaliinduzierte *o*-Semidinbildung zu **2** – wie die sauer-induzierte [4–6] und die katalytische [7] *o*-Semidinumlagerung

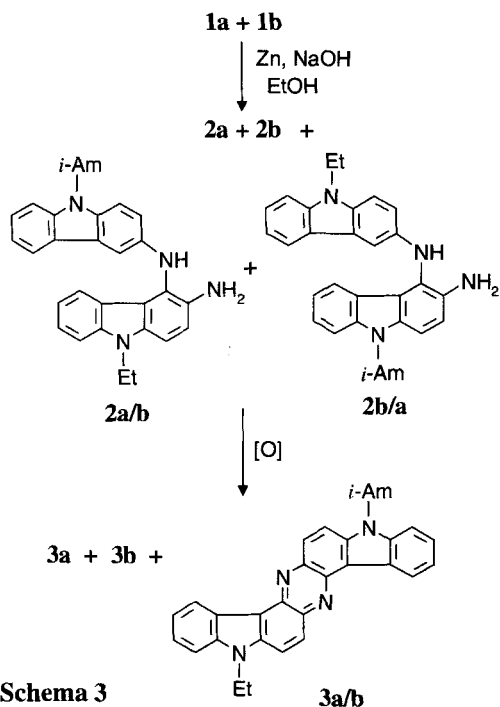


Schema 1



Schema 2

– intramolekular über Hydrazoverbindungen ablaufen muß. Aus einem 1:1-Gemisch von **1a** und **1b** entstehen die Semidine **2a** und **2b** im Gemisch mit den isomeren Semidinen **2a/b** und **2b/a**. Anschließende Oxidation dieser Semidine führt zum Gemisch der Phenazine **3a**, **3b**, **3a/b**, die dünnschichtchromatographisch getrennt

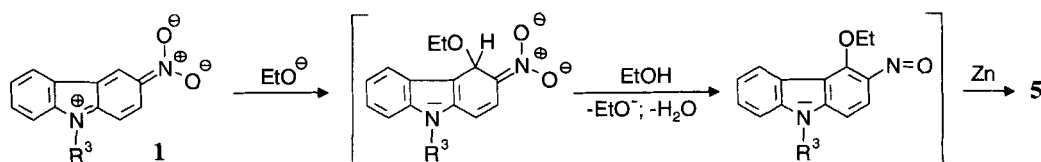
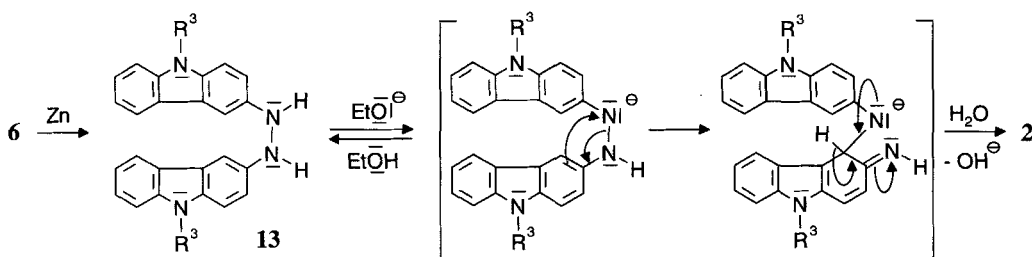


und isoliert wurden. Ihr Verhältnis wurde UV-VIS-spektroskopisch zu 1:1:2 abgeschätzt. Unterwirft man dagegen 9-*iso*-Amyl-3-nitrocarbazol (**1b**) und 3-Azoxy-9-ethylcarbazol (**7a**) gemeinsam der Reduktion, so entstehen nur die Semidine **2a** und **2b** (dünnschichtchromatographischer Nachweis). In gleicher Weise bilden sich bei der gemeinsamen Reduktion von **7a** und **7b** nach anschließender Oxidation die Phenazine **3a** und **3b** im Molverhältnis 1:1.

Zur Erklärung der ungewöhnlichen *o*-Semidinumlagerung nehmen wir an, daß unter den stark basischen Reaktionsbedingungen die durch Reduktion aus **1** über **6** bzw. **7** entstehenden Hydrazocarbazole **13** mit ihrer deprotonierten Form im Gleichgewicht stehen. In dieser sollte die *N-N*-Bindung so stark geschwächt sein, daß sie bei der erhöhten Reaktionstemperatur gespalten und synchron das Carbazol in 4-Stellung substituiert wird, wie das in Schema 4 dargestellt wurde. Neben einer Heterolyse der *N-N*-Bindung ist aber auch ihre homolytische Spaltung in Betracht zu ziehen. Zur Aufklärung des Mechanismus sind weitere Untersuchungen in Vorbereitung.

Die Bildung von **5** führen wir auf eine Addition des im Reaktionsmedium vorhandenen Alkoxids an das Nitrocarbazol **1** zurück. Da sich **5** auch unter Inertgasatmosphäre bildet, könnte der Reduktion durch Zink ein intramolekularer Redox-Schritt vorgelagert sein.

Für finanzielle Unterstützung wird dem DAAD, der Bayer AG und dem Fonds der Chemischen Industrie gedankt.



**Schema 5**

## Beschreibung der Versuche

IR: Philips PU 9624 FTIR-Spektrometer.  $^1\text{H-NMR}/^{13}\text{C-NMR}$ : Varian Gemini (300/75 MHz);  $\delta$ -Skala (ppm),  $J$  (Hz); interner Standard TMS. UV/VIS: Shimadzu UV-3101PC. DC-Alu-folien Kieselgel 60, Firma Merck. Elementaranalyse: C:  $\pm 0,2\%$ ; H:  $\pm 0,3\%$ ; N:  $\pm 0,2\%$ ; Cl:  $\pm 0,2\%$ .

Tab. 1 DC-Daten der Verbindungen 2–7, 9

Verb.	Laufmittel <sup>a)</sup>	$R_f$ -Wert	Entwicklungsweise <sup>b)</sup>	Farbe
2a	A	0,50	D	grau
2b	A	0,70	D	– „ –
2a/b	A	0,61	D	– „ –
3a	B	0,39	E	violett
3b	B	0,64	E	– „ –
3a/b	B	0,51	E	– „ –
4a	A	0,26	D	blau
4b	A	0,31	D	– „ –
4c	A	0,26	D	– „ –
4e	A	0,24	D	grau
	C	0,59	D	– „ –
5a	A	0,38	D	rosa
5b	A	0,45	D	– „ –
5c	A	0,38	D	– „ –
5f	A	0,30	D	– „ –
6a	B	0,47	E	blau
7a	B	0,26	E	braun-grün
7b	B	0,42	E	– „ –
7c	B	0,29	E	– „ –
9	A	0,19	D	rosa
	C	0,56	D	– „ –

<sup>a)</sup> A: Toluol/Diethylether 1/1; B:  $\text{CHCl}_3/n$ -Hexan 2/1; C: Toluol/Aceton 1/1

<sup>b)</sup> D: UV-Bestrahlung; E: HCl-Dämpfe

### 9-Alkyl-3-nitrocarbazole (1)

#### 9-Ethyl- (1a) und 9-iso-Amyl-3-nitrocarbazol (1b)

Zu einer Lösung von 0,1 mol des 9-Alkylcarbazols in 350 ml Eisessig tropft man bei 14 °C innerhalb von 1 h 4,65 ml (0,11 mol) in 20 ml Eisessig gelöste  $\text{HNO}_3$  (100%). Nach 6 h Röhren bei 23 °C wird mit 500 ml Wasser verdünnt. Nach 30 min wird abgesaugt und der Rückstand mit 1 l Wasser sowie mit 50 ml Ethanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

**1a:** Ausb. 21,4 g (89%),  $F$ . 128–129 °C ([8]: 129,5–130,0 °C).

**1b:** Ausb. 20,9 g (74%),  $F$ . 93–94 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,96 (s, H-4;  $^4J_{4,2}=2,0$ ); 8,35 (d, H-2;  $^3J_{2,1}=9,0$ ;  $^4J_{2,4}=2,0$ ); 8,11 (d, H-5;  $^3J_{5,6}\cong 8$ ); 7,55 (t, H-7;  $^3J\cong 8$ ); 7,44 (d, H-8;  $^3J_{8,7}\cong 8$ ); 7,35 (d, H-1;  $^3J_{1,2}=9,0$ ); 7,32 (t, H-6;  $^3J\cong 8$ ); 4,31 (t, N- $\text{CH}_2$ -;  $^3J=7,5$ ); 1,77–1,63 (m,  $3\times\text{H}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}<$ ); 1,02 (d,  $6\times\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ;  $^3J=6,2$ ).

#### 3-Chlor-9-ethyl-6-nitrocarbazol (1c)

Darstellung nach [9] durch Chlorierung von **1a** mit Sulfurylchlorid in Chlorbenzol.

Ausb. 79%,  $F$ . 176–178 °C ([9]: 177–178 °C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,93 (s, H-5;  $^4J_{5,7}=2,1$ ); 8,37 (d, H-7;  $^3J_{7,8}=9,1$ ;  $^4J_{7,5}=2,1$ ); 8,07 (s, H-4;  $^4J_{4,2}=1,9$ ); 7,49 (d, H-2;  $^3J_{2,1}=8,6$ ;  $^4J_{2,4}=1,9$ ); 7,39 (d, H-8;  $^3J_{8,7}=9,1$ ); 7,37 (d, H-1;  $^3J_{1,2}=8,6$ ); 4,38 (q,  $-\text{CH}_2$ -;  $^3J=7,3$ ); 1,45 (t,  $-\text{CH}_3$ ;  $^3J=7,3$ ).

#### 1,3-Dichlor-9-ethyl-6-nitrocarbazol (1d)

Zu einer Lösung von 4,8 g (0,02 mol) **1a** in 40 ml Chlorbenzol tropft man bei 50 °C unter Röhren 5 ml Sulfurylchlorid. Das Reaktionsgemisch wird erst 1 h bei 60 °C und dann 3 h bei 120 °C gerührt und danach das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit 50 ml Ethanol aufgeköcht und der Feststoff heiß abgesaugt. Das Produkt kristallisiert man aus 50 ml Eisessig um.

Ausb. 4,5 g (73%),  $F$ . 208–211 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,89 (s, H-5); 8,40 (d, H-7;  $^3J_{7,8}=9,1$ ); 7,98 (s, H-4); 7,47 (s, H-2); 7,44 (d, H-8;  $^3J_{8,7}=9,1$ ); 4,79 (q,  $-\text{CH}_2$ -;  $^3J=7,0$ ); 1,49 (t,  $-\text{CH}_3$ ;  $^3J=7,0$ ).

#### 3-Nitrocarbazol (1e)

Darstellung nach [10, 11] durch Nitrosierung von 9H-Carbazol in Essigsäure mit  $\text{NaNO}_2$ , Nitrierung des Nitrosoproduktes mit  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,4$ ) und alkalisch-alkoholische Hydrolyse von 3-Nitro-9-nitrosocarbazol.

Ausb. 69%,  $F$ . 208–209 °C ([10]: 208–210 °C; [12]: 215–217 °C).

### 9-Alkyl-4-(9-alkylcarbazol-3-ylamino)-3-aminocarbazole (2)

#### Variante A (aus 3-Nitrocarbazolen 1)

Zur Lösung von 0,05 mol **1** in siedendem Ethanol (**1a**, **b** 350 ml; **1c** 500 ml) gibt man unter kräftigem Röhren und in kleinen Portionen 16 g (0,4 mol) NaOH als heiße 50%ige wäßrige Lösung. Unter Einleitung von Stickstoff werden 13 g (0,2 mol) Zinkpulver innerhalb weniger Minuten zur siedenden Lösung unter intensivem Röhren portionsweise hinzugefügt. Es wird unter Röhren und Rückfluß bis zur vollständigen Entfärbung erhitzt (~ 3 h; **2c**: 6 h). Der gebildete hellgraue, lockere Niederschlag wird abgesaugt und mit 50 ml Ethanol gewaschen. Aus dem Rückstand extrahiert man **2** mit siedendem Toluol (**2a**, **c**) bzw. Diethylether (**2b**). Der Extrakt wird filtriert, auf ein Volumen von ca. 50 ml eingengt, mit 150 ml Ethanol verdünnt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt (**2b** bei –20 °C). Das ausgefallene Produkt saugt man ab und wäscht es mit Ethanol sowie wenig Diethylether. Im Filtrat (nach Abtrennung von **2**) werden **4** und **5** dünnschichtchromatographisch nachgewiesen (vgl. Tab. 1). Zur Isolierung eines Gemisches von **4a/5a** wird das Filtrat mit viel Wasser verdünnt und über Nacht stehengelassen, der Niederschlag abgesaugt, getrocknet (Ausb. ca. 35%) und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch das Verhältnis von **4a** : **5a** wie 3 : 1 abgeschätzt.

#### Variante B (2a aus 3-Azo-(6a) bzw. 3-Azoxy-9-ethylcarbazol (7a))

Zu einer Suspension von 5 mmol **6a** bzw. **7a** in 50 ml siedendem Ethanol werden 2 g (0,05 mol) NaOH als heiße 50%ige wäßrige Lösung zugegeben. Es wird weiter wie nach Variante A unter Verwendung von 1,3 g (0,02 mol) Zinkpulver und 5-stündigem Erhitzen verfahren. Der Toluolextrakt wird auf ein Volumen von 10 ml eingengt, mit 25 ml Ethanol verdünnt und über Nacht stehengelassen. Das ausgefallene Produkt saugt man ab und wäscht es mit Ethanol.

*Spektroskopische Daten der Verbindung 2a* (exemplarisch):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,94; 7,85 (d; d, H-5;  $5'$ ;  $^3J=7,9$ ; 7,7); 7,35 (s, H-4'); 7,33–7,22 (m,  $4\times\text{H}$ : H-6; -8; -7'; -8'); 7,14 (d, H-1';  $^3J=8,5$ ); 7,13 (d, H-1;  $^3J=8,3$ ); 7,03 (t, H-6'); 7,00 (d, H-2;

**Tab. 2** 9-Alkyl-4-(9-alkylcarbazol-3-ylamino)-3-aminocarbazole (**2a–c**)

Verb.	F. °C	Edukt	Variante	Ausb. %
<b>2a</b>	203–205	<b>1a</b>	A	48
		<b>6a</b> <sup>a)</sup>	B	61
		<b>7a</b>	B	58
<b>2b</b>	173–174	<b>1b</b>	A	41
<b>2c</b>	195–198	<b>1c</b>	A	35

<sup>a)</sup> **6a** wurde nach [1] durch Reduktion von **1a** mit Lithiumaluminiumhydrid in THF erhalten.

<sup>3</sup>J<sub>2,1</sub> = 8,3; 6,92 (t, H-7); 6,89 (d, H-2'; <sup>3</sup>J<sub>2,1'</sub> = 8,5; <sup>4</sup>J<sub>2,4'</sub> = 2,0); 5,55 (s, -NH-); 4,25 (q, -CH<sub>2</sub>-; <sup>3</sup>J = 7,1); 4,18 (q, -CH<sub>2</sub>-; <sup>3</sup>J = 7,1); 3,54 (s, -NH<sub>2</sub>); 1,37 (t, -CH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J = 7,1); 1,30 (t, -CH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J = 7,1). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 140,37; 140,16; 138,85; 136,30; 135,28; 134,63 (C3, C4, C3', C8a, C9a, C8a', C9a'); 125,32; 125,03 (C7, C7'); 123,86; 122,93; 122,54; 121,80 (C4a, C4b, C4a', C4b'); 118,28; 117,87 (C6, C6'); 115,96; 114,07 (C2, C2'); 109,26; 108,20; 108,00 (C8, C8', C4'); 106,49; 104,70 (C1, C1'); 37,51; 37,44 (-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-); 13,81 (2x-CH<sub>3</sub>). – MS, *m/e*: 418 (M<sup>+</sup>, 100%); 403. – IR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3419, 3345 (-NH<sub>2</sub>, -NH-); 3047 (ArH); 2974 (C-H); 1603 (Ar); 1471, 1452 (-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>3</sub>); 1331, 1301 (Ar-N). – UV-VIS (Ethanol),  $\lambda_{\max}$  (in nm) (lg  $\epsilon$ ): 277 (4,57); 300 (4,47); 369 (4,08).

### 8,16-Dialkyldiindolo[3,2-a,d]phenazine (**3**)

*Variante A* (aus **1**, vgl. auch [1])

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler werden 0,01 mol **1** wie für **2** unter *Variante A* beschrieben umgesetzt. Zum siedenden Reaktionsgemisch tropft man im Verlauf von 3 h 2 ml 30%iges Wasserstoffperoxid (Perhydrol) und erhitzt weitere 3 h. Das Produkt-Zink-Gemisch wird heiß abgesaugt, mit 100 ml 3%iger Salzsäure versetzt, 15 min gerührt, filtriert und der Rückstand mit Wasser und Aceton gewaschen (bis das Filtrat nur noch schwach gelb ist). Anschließend wird das Produkt aus Dimethylformamid umkristallisiert, nach einem Tag abgesaugt und mit Aceton gründlich gewaschen.

*Variante B* (aus **2**)

5 mmol **2** werden mit 100 ml Ethanol versetzt und unter Rückfluß und Rühren bis zum Sieden erhitzt. Zur heißen Suspension werden 2 g NaOH als 30%ige wäßrige Lösung unter gutem Rühren zugegeben. Danach wird das Reaktionsgemisch mit Wasserstoffperoxid nach *Variante A* oxidiert und aufgearbeitet.

*Variante C* (aus **7**)

5 mmol **7** werden wie zur Darstellung von **2** (*Variante B*) mit Zink reduziert und nach *Variante A* (s. oben) mit Wasserstoffperoxid zu **3** oxidiert und aufgearbeitet.

### Kreuzungsexperimente

Ein Gemisch von 1,20 g (5 mmol) **1a** und 1,41 g (5 mmol) **1b** wird nach *Variante A* zur Darstellung von **3** oder 1,08 g (2,5 mmol) **7a** und 1,41 g (5 mmol) **1b** bzw. 1,08 g (2,5 mmol) **7a** und 1,29 g (2,5 mmol) **7b** nach *Variante C* zum Phenazin-

**Tab 3** 8,16-Dialkyldiindolo[3,2-a,d]phenazine (**3a–d**)

Verb.	F. °C	Variante	Ausb. %
<b>3a</b>	345–348 <sup>a)</sup>	A	61
		B	94
		C	68
<b>3b</b>	285–287	A	56
		B	89
		C	64
<b>3c</b>	>360	A	48
<b>3d</b>	>360	A	9

<sup>a)</sup> **3a**: rotgelbe Nadeln und Sechsecke. Bei Temperaturerhöhung wandeln sich erst die sechseckigen Kristalle (286–288 °C) und danach die Nadeln (334–336 °C) in eine neue Modifikation um, die bei 345–348 °C schmilzt ([1] F. 336–338 °C).

gemisch umgesetzt. Das Gemisch wird dünnschichtchromatographisch getrennt (R<sub>F</sub>-Werte s. Tab. 1). Nach Entfernen der Flecken und Extraktion mit CHCl<sub>3</sub> werden die Lösungen spektroskopiert (Bestimmung der Extinktion bei 430 nm).

**3a**: <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): 9,15 (d, H-4(12)); <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 7,8; 8,48 (d, H-2(10); <sup>3</sup>J<sub>2,1</sub> = 9,3); 8,38 (d, H-1(9)); <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 9,3; 7,88 (d, H-7(15)); <sup>3</sup>J<sub>7,6</sub> = 7,8; 7,57 (t, H-6(14)); <sup>3</sup>J = 7,8; 7,47 (t, H-5(13)); <sup>3</sup>J = 7,8; 4,61 (q, 2x-CH<sub>2</sub>-; <sup>3</sup>J = 7,0); 1,57 (t, 2x-CH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J = 7,0). – MS, *m/e*: 413 (M<sup>+</sup>-1, 100%); 398; 370. – IR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3070 (ArH); 2978, (C-H); 1620 (Ar); 1539; 1446, 1433 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-); 1370 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-); 1312 (C-N). **3a, b**: UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$  (in nm) (lg  $\epsilon$ ): 279 (4,56); 320 (4,86); 430 (4,29); 495 (3,92).

**3a/b**: MS, *m/e*: 455 (M<sup>+</sup>-1, 100%); 398; 370.

**3c**: <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): 9,11 (s, H-4(12)); 8,52 (d, H-2(10)); 8,47 (d, H-1(9)); 7,95 (d, H-7(15)); 7,59 (d, H-6(14)); 4,77 (q, -CH<sub>2</sub>-); 1,47 (t, -CH<sub>3</sub>). – IR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3060 (ArH); 2968, (C-H); 1622 (Ar); 1537; 1458 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-); 1302 (C-N); 1153, 1109 (Ar-N); 806, 781 (ArH); 625 (Cl). – UV (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$  (in nm) (lg  $\epsilon$ ): 281 (4,67); 321 (4,91); 431 (4,37); 485 (4,06).

**3d**: UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$  (in nm) (lg  $\epsilon$ ): 283 (4,52); 322 (4,73); 428 (4,21); 489 (3,91).

### 3-Aminocarbazole (**4**)

9-Alkyl-3-aminocarbazole (**4a, b**)

Zur siedenden Lösung von 0,01 mol 3-Nitrocarbazol (**1a**): 2,40 g; **1b**: 2,82 g) in 70 ml Ethanol gibt man 12 ml konz. Salzsäure (0,13 mol) und 9 g Zinn(II)chlorid. Das Reaktionsgemisch wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, im Vakuum auf ein Volumen von ca. 20 ml eingengt und mit 150 ml Wasser verdünnt. Das Produkt wird abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Man löst den Rückstand in 50 ml Ethanol und gibt eine Lösung von 4 g NaOH in 100 ml Wasser zu. Das Produkt wird abgesaugt, getrocknet und aus Benzin (*Kp.* 85–130 °C) umkristallisiert.

**4a**: Ausb. 1,40 g (67%); F. 112–114 °C ([13]: 113–114 °C). **4b**: Ausb. 1,41 g (56%); F. 102–104 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,99 (d, H-5; <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8); 7,42 (s+t, H-4; -7); 7,33 (d, H-8; <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = 8); 7,21 (d, H-1; <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 8,5); 7,15 (t, H-6; <sup>3</sup>J = 8); 6,90 (d, H-2; <sup>3</sup>J<sub>2,1</sub> = 8,5; <sup>4</sup>J<sub>2,4</sub> = 1,7); 4,23 (t, N-CH<sub>2</sub>-; <sup>3</sup>J = 7,10); 3,59 (s, -NH<sub>2</sub>); 1,74–1,65 (m, 3xH, -CH<sub>2</sub>-CH<); 1,01 (d, 6xH, -CH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J = 5,6). – IR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3404, 3302 (NH<sub>2</sub>); 2954 (C-H);

1610 (Ar); 1495 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-); 1327 (Ar-N). – UV-VIS (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (in nm) (lg  $\epsilon$ ): 274 (4,19); 304 (4,21); 366 (3,53).

### 3-Amino-6-chlor-9-ethylcarbazol (**4c**)

2,75 g (0,01 mol) **1c** werden in 300 ml Ethanol wie zur Darstellung von **2c** reduziert. Das Reaktionsgemisch wird 12 h unter Stickstoff, Rühren und Rückfluß erhitzt. Zur Abtrennung der Hauptmenge von **2c** wird das Reaktionsgemisch heiß filtriert, das Filtrat abgekühlt, mit 50 ml Wasser versetzt, einige Stunden stehengelassen, nochmals filtriert und mit 500 ml Wasser verdünnt. **4c** wird abgesaugt, getrocknet und aus Benzin (*Kp.*: 85–130 °C) umkristallisiert.

Ausb. 1,13 g (46%); *F.* 119–121 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,92 (s, H-5; <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub>≅2); 7,35 (d, H-7; <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub>≅9; <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub>≅2); 8,07 (s, H-4; <sup>4</sup>J<sub>4,2</sub>≅2); 7,23 (d, H-8; <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub>≅9); 7,19 (d, H-1; <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub>≅9); 7,49 (d, H-2; <sup>3</sup>J<sub>2,1</sub>≅9; <sup>4</sup>J<sub>2,4</sub>≅2); 4,38 (q, -CH<sub>2</sub>-; <sup>3</sup>J=7,2); 3,47 (s, NH<sub>2</sub>); 1,45 (t, -CH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J=7,2). – IR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3396 (NH<sub>2</sub>); 2974, (C-H); 1620 (Ar); 1497 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-); 1315 (Ar-N). – UV-VIS (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (in nm) (lg  $\epsilon$ ): 279 (4,17); 311 (4,15); 375 (3,46).

### 3-Aminocarbazol (**4e**)

1,06 g (0,005 mol) **1e** werden in 35 ml siedendem Ethanol mit 2,0 g (0,05 mol) NaOH und 2,0 g (0,03 mol) Zinkpulver nach der Vorschrift zur Darstellung von **2** umgesetzt. Nach Erhitzen unter Rückfluß (~ 5 h) wird filtriert und das Filtrat mit Wasser verdünnt. Das Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und durch Vergleich mit einer authentischen Probe als 3-Amino-9H-carbazol **4e** identifiziert.

Ausb. 0,60 g (66 %).

### 3-Amino-4-ethoxy-9-ethylcarbazol (**5a**)

0,6 g (2,5 mmol) **1a** werden in 60 ml Ethanol nach der Vorschrift zur Darstellung von **2a** unter Verwendung von 2 g (0,05 mol) NaOH und 1,3 g (0,2 mol) Zinkpulver im Verlauf von 12 h reduziert. Nach Abtrennung der Hauptmenge von **2a** wird das Filtrat abgekühlt, mit 15 ml Wasser versetzt, einige Stunden stehengelassen und nochmals filtriert. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wird abdestilliert. Aus dem verbleibenden Rest extrahiert man das Amingemisch **4a** und **5a** mit 5 ml Toluol und trennt **5a** auf einer Säule (Ø 30 mm, h = 50 cm; Kieselgel 60 0,063–0,200 mm, Firma Merck) mit Toluol : Diethylether (2 : 1) ab.

Ausb. 110 mg (18%); *F.* 111–113 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8,19 (d, H-5 <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub>≅8); 7,42 (t, H-7; <sup>3</sup>J≅8); 7,33 (d, H-8; <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub>≅8); 7,18 (t, H-6; <sup>3</sup>J≅8); 7,01 (d, H-1; <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub>=8,5); 6,96 (d; H-2; <sup>3</sup>J<sub>2,1</sub>=8,5); 4,28 (q, N-CH<sub>2</sub>-; <sup>3</sup>J=7,2); 4,21 (q, O-CH<sub>2</sub>-; <sup>3</sup>J=7,0); 3,55 (s, -NH<sub>2</sub>); 1,56 (t, -CH<sub>3</sub> (O-Et); <sup>3</sup>J=7,0); 1,39 (t, -CH<sub>3</sub> (N-Et); <sup>3</sup>J=7,2). – MS, *m/e*: 254 (M<sup>+</sup>); 225; 211; 210; 196; 195; 181; 149; 91. – IR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3427, 3346 (NH<sub>2</sub>); 2983, (C-H); 2881 (O-CH<sub>2</sub>); 1598, 1506 (Ar); 1471, 1458 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-); 1331 (Ar-N); 1261 (Ar-O). – UV-VIS (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (in nm) (lg  $\epsilon$ ): 299 (4,32); 364 (3,78).

### 9-Alkyl-3-azoxycarbazole (**7a–c**)

Zur siedenden Lösung von 0,01 mol **1** in Ethanol (**1a, b**: 65 ml; **1c**: 100 ml) werden 3,2 g (0,08 mol) NaOH als heiße 50%ige wäßrige Lösung gegeben. Es wird Stickstoff eingeleitet und 1,0 g Raney-Legierung unter intensivem Rühren vorsichtig in

kleinen Portionen im Verlauf von 30 min hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt und danach von der anorganischen Phase dekantiert. Das Produkt wird heiß abgesaugt, mit heißem Ethanol gewaschen und anschließend aus einem Gemisch von Toluol und Ethanol (1:2) umkristallisiert.

**7a**: Ausb. 1,40 g (65%); *F.* 193–195 °C ([1]: 194–195 °C). – MS, *m/e*: 432 (M<sup>+</sup>, 100%); 416; 404; 240; 225; 210; 208; 194; 179. – IR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3060 (ArH); 2974, (C-H); 1597 (Ar); 1475, 1460 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-); 1346, 1329 (C-N).

**7b**: Ausb. 1,55 g (60%); *F.* 164–166 °C. – UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\text{max}}$  (in nm) (lg  $\epsilon$ ): 295 (4,49); 405 (4,45).

**7c**: Ausb. 1,67 g (67%); *F.* 235–238 °C. – UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\text{max}}$  (in nm) (lg  $\epsilon$ ): 299 (4,48); 403 (4,48).

### 3-(4'-N,N-Diethylamino-phenylazo)-9-ethylcarbazol (**8**); alkalische Reduktion von **8** zu 3-Amino-9-ethylcarbazol (**4a**) und 4-(N,N-Diethylamino)-anilin (**9**)

Zur Lösung von 2,1 g (0,01 mol) 3-Amino-9-ethylcarbazol **4a** und 2,1 ml konz. HCl in 25 ml 50%iger wäss. Essigsäure wird die Lösung von 0,7 g (0,011 mol) NaNO<sub>2</sub> in 2,5 ml Wasser bei 13–15 °C unter Rühren zugetropft. Man filtriert die Lösung nach 1 h und wäscht den Rückstand mit 5 ml 50%iger Essigsäure. Im Filtrat werden 3 g Natriumacetat unter Rühren aufgelöst und die Lösung von 2 g (0,013 mol) N,N-Diethylanilin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt, danach der Farbstoff abgesaugt und mit 50%iger Essigsäure gewaschen.

**8**: Ausb. 3,1 g (84%), *F.* 66–68 °C. – MS, *m/e*: 370 (M<sup>+</sup>, 100%); 355; 194; 179; 148. – IR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 2973 (C-H); 1597 (Ar); 1513, 1479 (N=N); 1398 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-); 1350, 1329 (C-N). – UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\text{max}}$  (in nm) (lg  $\epsilon$ ): 300 (4,20); 447, breit (4,42).

**4a, 9**: Zur siedenden Lösung von 185 mg (0,5 mmol) **8** in 35 ml Ethanol werden 0,2 g (5 mmol) NaOH als 30%ige Lauge und 0,33 g (5 mmol) Zinkpulver unter Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter N<sub>2</sub> und Rückfluß erhitzt. Nach dem Verschwinden der gelben Farbe (~ 5 h) werden dünn-schichtchromatographisch im Reaktionsgemisch als Hauptprodukte (neben teerartigen Verunreinigungen) 3-Amino-9-ethylcarbazol **4a** und 4-(N,N-Diethylamino)-anilin **9** nachgewiesen.

### 3-(4'-Cyano-phenylazo)-(10) und 3-(4'-Carbamoyl-phenylazo)-9-ethylcarbazol (**11**)

Zur Lösung von 3 g (0,025 mol) 4-Aminobenzonitril in 50 ml Essigsäure, 40 ml Wasser und 6,5 ml konz. HCl werden 2 g (0,029 mol) NaNO<sub>2</sub> in 10 ml Wasser bei 13–15 °C unter Rühren zugetropft. Nach 1 h wird die Lösung von 6 g (0,03 mol) 9-Ethylcarbazol in 70 ml Eisessig und danach die Lösung von 2,4 g (0,06 mol) NaOH in 5 ml Wasser unter Rühren und starker Kühlung hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und anschließend aus Ethanol umkristallisiert.

**10**: Ausb. 3,8 g (47%), *F.* 166–168 °C. – MS, *m/e*: 370 (M<sup>+</sup>, 86%); 194 (100%); 179. – IR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 2973 (C-H); 2223 (C≡N); 1595 (Ar); 1597, 1477, 1448, 1430 (N=N); 1379, 1363, 1336 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-); 1350, 1329 (C-N). – UV-VIS

(CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\text{max}}$  (in nm) (lg  $\epsilon$ ): 296 (4,45); 335 (4,26); 421 (4,41).

**11**: 162 mg (0,5 mmol) **10** werden in 35 ml Ethanol mit 0,2 g (5 mmol) NaOH als 50%ige Lauge und 0,33 g (5 mmol) Zinkpulver unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Rühren und Rückfluß bis zur Entfärbung der Lösung (9 h) erhitzt. Bei der anschließenden Filtration wird die Lösung durch Kontakt mit Luft sofort gelbrot. Das Filtrat engt man auf 15 ml ein und kühlt zur Kristallisation ab. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb. 133 mg (82%), *F.* 235–237 °C. – MS, *m/e*: 342 (M<sup>+</sup>, 100%); 324; 194; 179. – IR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3386, 3178 (NH<sub>2</sub>); 3051(ArH); 2978, 2931 (C-H); 1655 (C=O); 1618 (CONH<sub>2</sub>) 1595 (Ar); 1481, (N=N); 1405, 1383, (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-); 1336 (C-N). – UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\text{max}}$  (in nm) (lg  $\epsilon$ ): 296 (4,37); 334 (4,20); 409 (4,34).

Erhitzen unter Rückfluß von **10** in alkalischem Ethanol führt ebenfalls zu **11**.

## Literatur

- [1] J. B. Kyziol, W. P. Wozniak, *Roczniki Chem. [Ann. Soc. Chim. Polonorum]* **55** (1981) 937
- [2] K. Behrmann, E. Fanghänel, J. B. Kyziol, *Z. Chem.* **24** (1984) 20
- [3] W. Waclawek, H. Frey, J. B. Kyziol, E. Fanghänel, *J. Prakt. Chem.* **328** (1986) 546
- [4] H. J. Shine, H. Zmuda, H. Kwart, A. G. Horgan, M. Brechbiel, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5181
- [5] E. S. Rhee, H. J. Shine, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1000
- [6] A. Heesing, U. Schinke, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3319
- [7] C. J. Davies, B. T. Heaton, C. Jacob, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1177
- [8] B. K. Bandlish, H. J. Shine, *J. Heterocycl. Chem.* **12** (1975) 287
- [9] R. Dereser, Patent: I. G. Farbenind., D. R. P. 700554 (1937); *Chem. Abstr.* **35** (1941) 6976
- [10] T. S. Stevens, S. H. Tucker, *J. Chem. Soc.* **123** (1923) 2142
- [11] H. Fürst, J. Bosse, *Chem. Ber.* **84** (1951) 83
- [12] P. Welzel, *Chem. Ber.* **104** (1971) 808
- [13] H. Lindemann, *Chem. Ber.* **57** (1924) 558

## Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. E. Fanghänel  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Institut für Organische Chemie, Merseburg  
D-06099 Halle (Saale)