

MAXIMILIAN ZANDER und WALTER FRANKE

**Synthese einiger Naphthocarbazole**

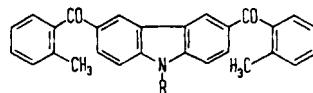
Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 3. September 1962)

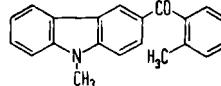
Aus Carbazol bzw. 9-Methyl-carbazol und *o*-Toluylchlorid werden die Ketone Ia, Ib und II und aus diesen durch Pyrolyse nach Elss die Naphthocarbazole IIIa, IVa und VI sowie ihre *N*-Methyl-Derivate IIIb und IVb erhalten. Das Naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol (IIIa) ist auch aus  $\beta$ -Anthramin und Phenylhydrazin zugänglich.

Im Zusammenhang mit spektroskopischen Arbeiten in der Carbazolreihe interessierten die Naphthocarbazole IIIa, IVa und VI. In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese dieser Verbindungen berichtet.

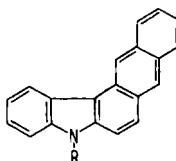
Carbazol reagiert mit 2 Moll. *o*-Toluylchlorid und Aluminiumchlorid zu dem entsprechenden Diketon. Da beim Carbazol und seinen *N*-Alkyl-Derivaten Friedel-Crafts-Reaktionen mit Säurechloriden ausschließlich in 3- und 6-Stellung erfolgen<sup>1)</sup>, muß der Di-*o*-toluylverbindung die Konstitution Ia zukommen. Analog erhält man aus 9-Methyl-carbazol das Diketon Ib. — Carbazol sowie 9-Methyl-carbazol bilden bei der Friedel-Crafts-Synthese auch bei unzureichender Menge an Säurechlorid bevorzugt Diketone<sup>1)</sup>. 9-Methyl-3-*o*-toluyl-carbazol (II) kann aber erhalten werden, wenn man



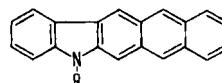
I a,b  
a: R = H b: R = CH<sub>3</sub>



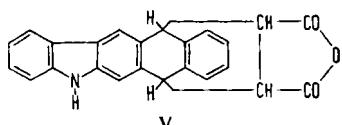
II



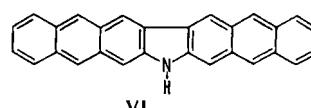
III a,b  
a: R = H b: R = CH<sub>3</sub>



IV a,b  
a: R = H b: R = CH<sub>3</sub>



V



VI

<sup>1)</sup> S. G. P. PLANT, K. M. ROGERS und S. B. C. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 1935, 741.

zu der gut gerührten Mischung von 9-Methyl-carbazol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff *o*-Tolylchlorid allmählich zutropft, d. h. so arbeitet, daß 9-Methyl-carbazol ständig im Überschuß vorhanden ist.

Die Ketone Ia, Ib und II wurden der Pyrolyse (Elbs-Reaktion) bei ca. 420° unterworfen. Da die Ringschlüsse sowohl linear als auch angular erfolgen können, entstehen Isomerengemische. Neben den Ringschlüssen findet teilweise Entmethylierung statt, so daß man bei der Elbs-Reaktion von Ib und II außer *N*-Methyl-naphthocarbazolen die entsprechenden unsubstituierten Carbazole erhält.

Die Elbs-Reaktion von II führt zu vier Verbindungen, deren Trennung und Reindarstellung durch Säulenchromatographie, Vakuumsublimation und Kristallisation gelang. — Das Naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol (IIIa) konnte durch direkten Vergleich mit der authentischen, noch auf einem anderen Wege erhältlichen Substanz identifiziert werden. IIIa bildet sich aus  $\beta$ -Anthramin und Phenylhydrazin bei längerem Kochen in Natriumhydrogensulfatlösung. Da die 1-Stellung des Anthracens wesentlich reaktiver als die 3-Stellung ist, kann die Bucherer-Synthese nur zu dem Naphthocarbazol IIIa führen. — In größerer Menge als IIIa bildet sich bei der Pyrolyse von II das entsprechende *N*-Methyl-naphthocarbazol IIIb. Das Ultraviolettspektrum von IIIb ist bis auf eine der Methylsubstitution entsprechende Rotverschiebung mit dem Spektrum von IIIa identisch (Abbild. 1). Im Gegensatz zu IIIa zeigt die methylierte Verbindung im Infrarotspektrum keine NH-Valenzschwingung.

Als am schwersten lösliches Produkt der Elbs-Reaktion erhält man ein orangefarbenes Naphthocarbazol mit Schmp. > 400°. Die geringe Löslichkeit und der hohe Schmelzpunkt sind am besten mit einer linearen Struktur vereinbar. — Der Konstitutionsbeweis für das Naphtho-[2'.3':2.3]-carbazol (IVa) war mit Hilfe des Infrarotspektrums möglich. Die für die Aufklärung des Substitutionstyps von Benzolderivaten nützlichen  $\gamma$ -CH-Schwingungen<sup>2)</sup> lassen sich analog für die Konstitutionsaufklärung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen heranziehen<sup>3)</sup>. Die Verhältnisse sollten durch den Ersatz einer aromatischen C—C-Bindung durch die NH- bzw. N-CH<sub>3</sub>-Gruppe in solchen polycyclischen Systemen nicht wesentlich geändert werden. In der Tab. sind die  $\gamma$ -CH-Schwingungen von Carbazol, 9-Methyl-carbazol, der drei isomeren Monobenzocarbazole und der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Naphthocarbazole angegeben. Der Konstitution entsprechend zeigen Carbazol und 9-Methyl-carbazol intensive Absorptionsbanden lediglich in dem für Ringe mit vier benachbarten CH-Gruppen („quartett“-Gruppierung<sup>3)</sup>) charakteristischen Bereich. Dem mittleren Ring im 1.2- und 3.4-Benzo-carbazol mit zwei benachbarten CH-Gruppen („duo“-Gruppierung) entspricht wie bei polycyclischen Kohlenwasserstoffen eine intensive „duo“-Bande (860—800/cm). Die „duo“-Banden von Naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol (IIIa) und seinem *N*-Methyl-Derivat (IIIb) liegen nur unwesentlich außerhalb dieses Bereichs. Auch hier dürfte die Zuordnung eindeutig sein. Das Fehlen einer „duo“-Bande bei dem in Frage stehenden Naphthocarbazol spricht ein-

2) s. L. J. BELLAMY, „Ultrarotspektrum und chemische Konstitution“, S. 60ff, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955.

3) M. P. GROENEWEDE, Colloquium Spectroscopicum Internationale VI (Amsterdam 1956), S. 579, Pergamon Press Ltd., London; M. ZANDER, Chem. Ber. 92, 2744 [1959]; Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie 15, 362 [1962].

deutig für die Konstitution IVa. Naphtho-[2'.3':2.3]-carbazol (IVa) sowie sein *N*-Methyl-Derivat IVb haben ebenso wie 2.3-Benzo-carbazol intensive Absorptionen nur im „solo“- und „quartett“-Bereich. — Abbild. 2 gibt die Ultraviolettspektren von Naphthocarbazol IVa und seinem *N*-Methyl-Derivat IVb, das sich ebenfalls bei der

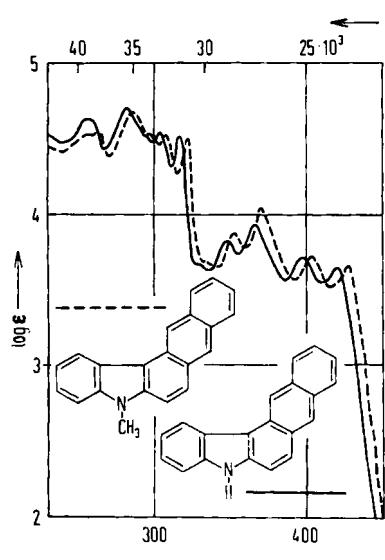


Abbildung. 1

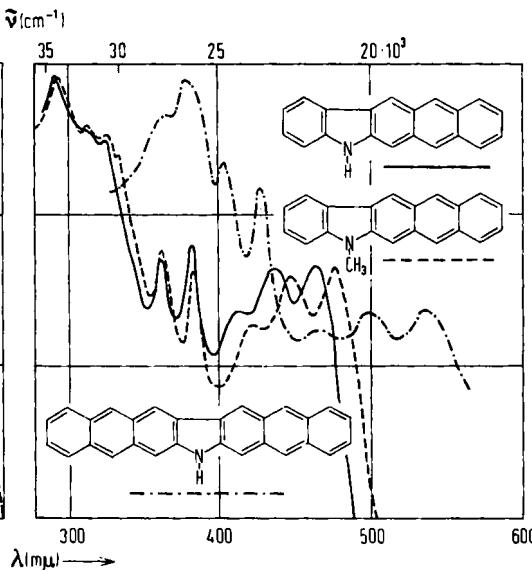


Abbildung. 2

Abbildung. 1. Absorptionsspektren

Naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol (IIIa) in Äthanol (—): (Maxima der Banden in  $\text{m}\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern) 420 (3.64), 397 (3.71), 367 (3.93), 348 (3.82), 332 (3.67), 317 (4.50), 306 (4.54), 283 (3.70), 258 (3.62).

*N*-Methyl-naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol (IIIb) in Äthanol (---): 427 (3.66), 404 (3.71), 370 (4.04), 352 (3.86), 334 (3.68), 322 (4.50), 308 (4.52), 286 (4.67), 263 (4.52), 256 (4.52).

Abbildung. 2. Absorptionsspektren

Naphtho-[2'.3':2.3]-carbazol (IVa) in Trichlorbenzol (—): (Maxima der Banden in  $\text{m}\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern) 463 (3.65), 435 (3.64), 412 (3.38), 382 (3.80), 362 (3.70), 325 (3.48), 312 (3.55), 292 (4.93) (ab 330  $\text{m}\mu$  in Benzol).

*N*-Methyl-naphtho-[2'.3':2.3]-carbazol (IVb) in Trichlorbenzol (---): 476 (3.66), 447 (3.59), 422 (3.28), 382 (3.64), 362 (3.77), 327 (4.53), 314 (4.59), 294 (4.92) (ab 330  $\text{m}\mu$  in Benzol).

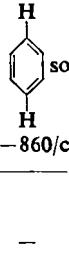
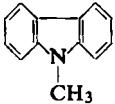
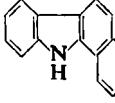
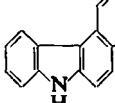
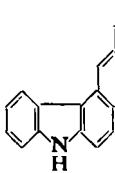
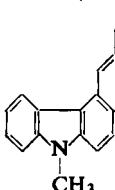
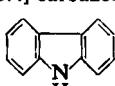
Dinaphtho-[2'.3':2.3;2''.3'':6.7]-carbazol (VI) in Trichlorbenzol (----): 535 (3.38), 497.5 (3.37), 465 (3.26), 426 (4.18), 403 (4.36), 377.5 (4.88), 365 (4.66). — Wegen der extremen Schwerlöslichkeit von VI sind die gemessenen  $\log \epsilon$  unsicher.

Pyrolyse von II bildet, wieder. Im Infrarotspektrum unterscheidet sich IVb von IVa durch das Fehlen der NH-Valenzschwingung. Naphtho-[2'.3':2.3]-carbazol (IVa) reagiert leicht mit siedendem Maleinsäureanhydrid. Das entstehende Monoaddukt hat nach dem Ultraviolettspektrum (s. Versuchsteil), das einem substituierten Carbazol entspricht, die Konstitution V.

Von den Verbindungen, die bei der Elbs-Reaktion des 3.6-Di-*o*-toluyl-carbazols (Ia) entstehen können, sollte sich das Dinaphtho-[2'.3':2.3;2''.3'':6.7]-carbazol (VI) durch besonders geringe Flüchtigkeit und Löslichkeit auszeichnen. Da diese Verbindung

## IR-Absorption von polycyclischen Carbazolen

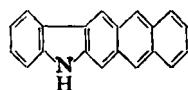
 $\gamma$ -CH-Schwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a)</sup>

Verbindung	910 - 860/cm	860 - 800/cm	810 - 750/cm	770 - 730/cm
	—	—	—	747 (756)
Carbazol				
	—	—	—	744 (750)
9-Methyl-carbazol				
	—	817	—	737 (756)
1,2-Benzo-carbazol				
	—	804	—	741 (750 [Schu])
3,4-Benzo-carbazol				
	868 (890)	797	—	734 (744 [Schu])
Naphtho-[2',3':3,4]-carbazol (IIIa)				
	868 (890)	790	—	738 (729)
N-Methyl-naphtho-[2',3':3,4]-carbazol (IIIb)				
	863	—	—	737
2,3-Benzo-carbazol				

## Fortsetzung der Tabelle

 $\gamma$ -CH-Schwingungen ( $\text{cm}^{-1}$  a))

Verbindung				
	910—860/cm	860—800/cm	810—750/cm	770—730/cm

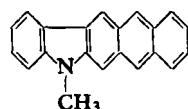


Naphtho-[2'.3':2.3]-carbazol (IVa)

887 (904)

—

—

733 (746 [Schu],  
739 [Schu])

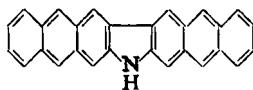
N-Methyl-naphtho-[2'.3':2.3]-carbazol (IVb)

885 (898,  
876)

—

—

728 (741)

Dinaphtho-[2'.3':  
2.3;2''.3'':6.7]-  
carbazol (VI)895 (908,  
864)

—

—

732 (745  
[Schu], 740)

a) Alle Spektren wurden in KBr-Preßlingen mit einem IR-Spektrometer Modell 21 (Perkin-Elmer & Co. GmbH.) aufgenommen. — Die jeweils erste Zahl bezeichnet die intensivste Bande jeder Bandengruppe, während weitere schwächere Banden in ( ) gesetzt sind; Schu = Schulter. Die vNH-Banden der untersuchten (nicht-methylierten) Carbazole liegen sämtlich bei  $3.00 \pm 0.02 \mu$  (NaCl).

b) Eine Bande mittlerer Intensität bei 782/cm (1.2-Benzo-carbazol) bzw. 786/cm (3.4-Benzo-carbazol) konnte nicht zugeordnet werden.

wegen ihres Ultraviolettspektrums besonders interessante, wurde das Produkt<sup>a</sup> der Elbs-Reaktion so aufgearbeitet, daß man den am schwersten löslichen Anteil in reiner Form isolierte. Der Konstitutionsbeweis für das in roten Platten kristallisierende Dinaphthocarbazol VI war wiederum mit Hilfe des Infrarotspektrums möglich. VI hat  $\gamma$ -CH-Banden lediglich im „solo“- und „quartett“-Bereich (s. Tab.), was nach allen bisherigen Erfahrungen jede andere Struktur sicher ausschließt. — Aus dem Produkt der Elbs-Reaktion des 9-Methyl-3.6-di-*o*-toluyl-carbazols (Ib) wurde als am schwersten lösliche Verbindung ebenfalls VI isoliert, das durch Entmethylierung entstanden ist. Das Ultraviolettspektrum des Dinaphthocarbazols VI ist in Abbild. 2 mit aufgeführt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE \*)

**9-Methyl-3-*o*-toluyl-carbazol (II):** Zu 30 g 9-Methyl-carbazol und 25 g *Aluminiumchlorid* in 100 ccm Schwefelkohlenstoff werden bei ca. 30° (Badtemperatur) unter gutem Rühren 25 g *o-Toluylchlorid* in 100 ccm Schwefelkohlenstoff innerhalb von 20 Min. zugetropft. Die Reaktionsmischung wird weitere 20 Min. unter Rühren bei 30° gehalten und anschließend mit Eis/verd. Salzsäure zersetzt. Man läßt einige Stdn. stehen, wobei sich etwas 9-Methyl-3,6-di-*o*-toluyl-carbazol (Ib) ausscheidet, das abfiltriert wird. Die Schwefelkohlenstofflösung wird gut mit Wasser und Ammoniak gewaschen und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Für die unten beschriebene Pyrolyse nach Elbs wird das zurückbleibende rohe Keton II verwendet. — Zur Analyse wurde eine Probe des rohen Ketons mit wenig Benzol und Äther behandelt. Das kristallisierte Produkt löste man in siedendem Leichtbenzin (55—75°), goß die Lösung von etwas zurückbleibendem Öl ab und ließ auskristallisieren. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man farblose Kristalle vom Schmp. 98—99°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb und schlägt bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure nach Hellgrün um.

$C_{21}H_{17}NO$  (299.4) Ber. N 4.68 Gef. N 4.97

**Pyrolyse des Ketons II nach Elbs:** Das rohe Keton II wird durch Auskochen mit Xylol getrocknet, das Xylol abdestilliert und der Rückstand unter  $CO_2$  30 Min. auf 420—440° erhitzt. Das erhaltene Rohprodukt (23 g) wird mit 220 ccm Xylol ausgekocht. Der in Xylol unlösliche Anteil (0.56 g) enthält nach den Ultraviolettspektren praktisch das gesamte Naphtho-[2'.3':2.3]-carbazol (IVa), während in der Xylollösung die Naphthocarbazole IIIa, IIIb und IVb verbleiben. — Der xylolunlösliche Anteil wird bei 300°/0.1 Torr sublimiert, wobei man 0.40 g Naphthocarbazol IVa erhält, das zur weiteren Reinigung aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert wird. — *Naphtho-[2'.3':2.3]-carbazol* (IVa) kristallisiert in orangegelben Platten, die bis 400° nicht schmelzen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist braungelb und schlägt bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure nach Blau um.

$C_{20}H_{13}N$  (267.3) Ber. C 89.86 H 4.90 N 5.24 Gef. C 89.57 H 5.09 N 5.51

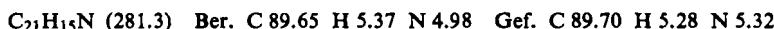
**Maleinsäureanhydrid-Addukt (V):** 50 mg IVa werden in 0.5 g *Maleinsäureanhydrid* ca. 5 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wird mit heißem Xylol verdünnt, das auskristallisierende *Addukt V* noch heiß abgesaugt und gut mit Xylol gewaschen; farblose Kristalle, die sich bei ca. 300° unter Dunkelfärbung zersetzen. UV-Absorptionsbanden (Kaliumsalz der von V abgeleiteten Dicarbonsäure in 50-proz. Äthanol) in  $\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern: 338 (3.50), 324 (3.66), 300 (4.33), 263 (4.38), 240 (4.68).

$C_{24}H_{15}NO_3$  (365.4) Ber. N 3.83 Gef. N 3.79

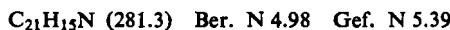
Die oben erhaltene Xylollösung wird an *Aluminiumoxyd* chromatographiert. In folgender Reihenfolge werden eluiert: 1) *N*-Methyl-naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol (IIIb) (5.9 g); 2) *N*-Methyl-naphtho-[2'.3':2.3]-carbazol (IVb) (0.26 g); 3) Naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol (IIIa) (0.4 g). Aus den letzten Fraktionen gewann man eine sauerstoffhaltige Verbindung (1.86 g): orangefarbene breite Nadeln aus Trichlorbenzol vom Schmp. 237—238°. Nach der Analyse (gef. C 81.03; H 4.29; N 4.52) handelt es sich um ein *N*-Methyl-naphthocarbazol-chinon (ber. für  $C_{21}H_{13}NO_2$ , C 81.03; H 4.21; N 4.51). Die Verbindung gibt mit alkalischer *Natriumdithionit*lösung eine rote Küpe. Daß das N-Atom substituiert ist, wird durch das *Infrarotspektrum* bestätigt (keine NH-Valenzschwingung). Diese Verbindung ist nach den Ultra-

\*) Die Analysen wurden von A. BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr) ausgeführt. — Alle Schmpp. sind unkorr. und in evak. Kapillaren genommen.

violettspektren im Rohprodukt der Elbs-Reaktion nicht nachweisbar und entsteht wahrscheinlich erst während der Chromatographie durch Oxydation eines der beiden *N*-Methyl-naphthocarbazole III b oder IVb. — Das aus dem Chromatogramm erhaltene III b wurde zur Befreiung von etwas anwesendem IVb nochmals an Aluminiumoxyd in Xylool chromatographiert und aus den ersten Fraktionen in reiner Form isoliert. — *N*-Methyl-naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol (III b) kristallisiert aus Eisessig in gelben, breiten Nadeln vom Schmp. 186—186.5°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot und schlägt bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure nach Violett um.

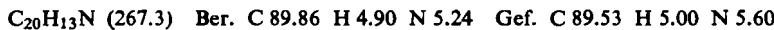


Das aus dem ersten Chromatogramm isolierte IVb wurde nochmals an Aluminiumoxyd in Xylool chromatographiert. — *N*-Methyl-naphtho-[2'.3':2.3]-carbazol (IVb) kristallisiert aus Xylool in orangegelben Nadeln vom Schmp. 218—219°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist braungelb und schlägt bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure nach Blau um.



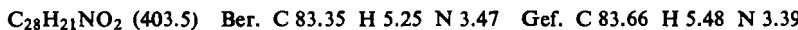
*Naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol* (III a) aus dem ersten Chromatogramm wurde aus Xylool umkristallisiert und erwies sich nach Schmp., Misch-Schmp. (keine Depression), Ultraviolettspektren und Infrarotspektrum als identisch mit dem aus  $\beta$ -Anthramin und Phenylhydrazin erhaltenen Produkt.

*Naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol* (III a) aus  $\beta$ -Anthramin und Phenylhydrazin: 2 g  $\beta$ -Anthramin, 1 g Phenylhydrazin und 14 ccm frisch hergestellte 36-proz. Natriumhydrogensulfatlösung werden 30 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Insgesamt werden weitere 3 g Phenylhydrazin in größeren Zeitabständen hinzugegeben. Nach dem Abkühlen wird das rohe Naphthocarbazol III a abgesaugt und von ölichen Anteilen durch Behandeln mit Äthanol befreit; Ausb. 1.3 g (47% d. Th.). Zur Reinigung wird fraktioniert i. Vak. sublimiert. Der bis 220°/0.2 Torr sublimierte Anteil (1.1 g) gibt nach Umkristallisieren aus Toluol reines *Naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol* (III a); gelbgrüne Platten vom Schmp. 228—228.5°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot und schlägt bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure nach Violett um.



Aus dem Rückstand der obigen Sublimation erhält man bei weiterem Erhitzen bis ca. 270°/0.2 Torr 50 mg einer bisher nicht aufgeklärten Stickstoff-Verbindung vom Schmp. 330°.

*3.6-Di-o-tolyl-carbazol* (Ia): In eine Mischung von 20 g *Carbazol* und 38 g *o-Tolylchlorid* in 150 ccm Schwefelkohlenstoff werden unter Eiskühlung allmählich 38 g *Aluminiumchlorid* gegeben. Die Reaktionsmischung wird insgesamt 10 Min. unter Eiskühlung und anschließend weitere 35 Min. bei 30—40° im Wasserbad gehalten. Die anfangs rote Farbe der Lösung schlägt allmählich nach Braun um. Nach Zersetzung mit Eis/verd. Salzsäure wird das als festes Produkt anfallende I a abgesaugt und zunächst mit Salzsäure, dann mit Wasser und Ammoniak ausgekocht; Ausb. 27 g (56% d. Th.). — Aus Xylool erhält man *3.6-Di-o-tolyl-carbazol* (Ia) in fast farblosen Kristallen vom Schmp. 252—253°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb; sie ändert sich nicht merklich bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure.



*9-Methyl-3.6-di-o-tolyl-carbazol* (Ib): Aus 15 g *9-Methyl-carbazol*, 30 g *o-Tolylchlorid*, 75 ccm Schwefelkohlenstoff und 30 g *Aluminiumchlorid* erhält man wie vorstehend 34 g (98% d. Th.) Diketon Ib. Wegen der leichteren Löslichkeit der Verbindung ist es erforderlich, den Schwefelkohlenstoff abzutreiben. — Aus Xylool bildet *9-Methyl-3.6-di-o-tolyl-carbazol* (Ib)

farblose Kristalle vom Schmp. 268.5–269.5°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb; sie ändert sich nicht merklich bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure.

$C_{29}H_{23}NO_2$  (417.5) Ber. C 83.43 H 5.55 N 3.35 Gef. C 83.75 H 5.70 N 3.29

*Dinaphtho-[2'.3':2.3; 2''.3'':6.7]-carbazol (VI)*

a) *Aus 3.6-Di-o-tolyl-carbazol (Ia):* 20 g Ia werden unter  $CO_2$  45 Min. auf 400–420° erhitzt. Das Rohprodukt wird zweimal mit je 100 ccm Xylol ausgekocht und der in heißem Xylol unlösliche Anteil (8 g) bis 500°/0.2 Torr fraktioniert sublimiert. Der schwerflüchtigste Anteil (0.14 g) wird einige Male aus Trichlorbenzol umkristallisiert, bis die nach Absaugen des in schönen roten Platten auskristallisierenden Dinaphthocarbazols VI erhaltenen Mutterlaugen nur noch schwach gelb gefärbt sind.

b) *Aus 9-Methyl-3.6-di-o-tolyl-carbazol (Ib):* Aus 12 g Ib erhält man, wie oben beschrieben, 75 mg sublimiertes Dinaphthocarbazol VI, das, aus Trichlorbenzol umkristallisiert, nach Kristallform, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure, Infrarot- und Ultraviolettspektrum mit dem Produkt aus Ia identisch ist. — *Dinaphtho-[2'.3':2.3; 2''.3'':6.7]-carbazol (VI)* kristallisiert in schönen roten Platten, die bis 400° nicht schmelzen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot und schlägt bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure nach Blau um.

$C_{28}H_{17}N$  (367.4) Ber. C 91.52 H 4.66 N 3.81 Gef. C 91.94 H 4.63 N 3.80