

GEORG WITTIG und BERND REICHEL

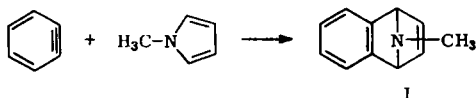
## Über das Verhalten von Dehydrobenzol gegenüber Pyrrol, *N*-Benzyl- und *N*-Phenyl-pyrrol<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

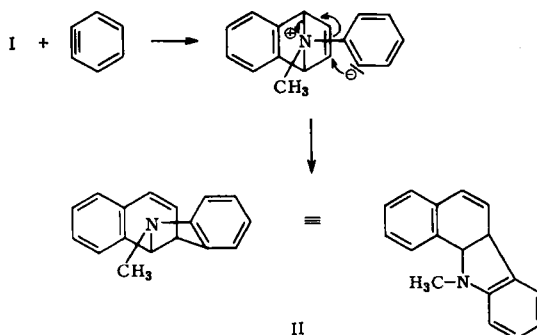
(Eingegangen am 2. Mai 1963)

*N*-Substituierte Pyrrollderivate gehen mit Dehydrobenzol eine normale Diels-Alder-Addition zu 1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endamin-Derivaten ein, die sich mit überschüssigem Dehydrobenzol weiter umwandeln können. Eine Ausnahme bildet das Pyrrol selbst, das sich mit Dehydrobenzol in substituierender Addition zum  $\alpha$ -Phenyl-pyrrol vereinigt.

Nach früheren Untersuchungen<sup>2)</sup> reagiert Dehydrobenzol mit *N*-Methyl-pyrrol, das als quasiaromatisches System wenig ausgeprägte Dieneigenschaften zeigt<sup>3)</sup>, in normaler Diels-Alder-Addition unter Bildung von *N*-Methyl-1.4-dihydro-naphthalin-1.4-endamin (I):



Das gleichzeitig zu isolierende *N*-Methyl-10.11-dihydro-1.2-benzo-carbazol (II) ist ein Folgeprodukt von I, das gemäß dem Schema:



entstanden ist<sup>4)</sup>.

Um zu prüfen, ob sich das hier deutlich werdende stark dienophile Verhalten von Dehydrobenzol nur auf den Einzelfall beschränkt, wurde das Studium auf Pyrrol selbst, auf *N*-Benzyl- und *N*-Phenyl-pyrrol ausgedehnt.

Bei Umsetzung von *o*-Fluor-brombenzol und Magnesium in Tetrahydrofuran mit Pyrrol im Molverhältnis 1:1 erhielt man als einziges Produkt in 26-proz. Ausbeute

<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. BERND REICHEL, Univ. Heidelberg 1960.

<sup>2)</sup> G. WITTIG und W. BEHNISCH, Chem. Ber. **91**, 2358 [1958].

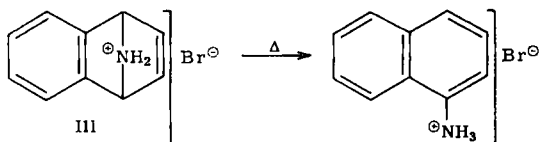
<sup>3)</sup> O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. **486**, 211 [1931]; **498**, 1 [1932].

<sup>4)</sup> Vgl. dazu H. HELLMANN und W. UNSELD, Liebigs Ann. Chem. **631**, 82 [1960].

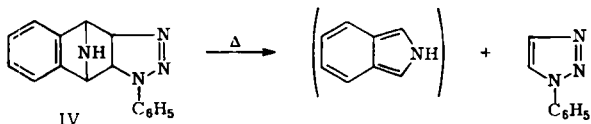
$\alpha$ -Phenyl-pyrrol vom Schmp. 131–132° (Zers.)<sup>5)</sup>. Demzufolge hatte Dehydrobenzol in einer „substituierenden Addition“<sup>3)</sup> mit dem Dien reagiert.

Abweichend verhielt sich das mit Methylmagnesiumjodid hergestellte *Pyrryl-magnesiumjodid*, als es bei –80° mit einer Lösung von *o*-Lithium-fluorbenzol<sup>6)</sup> in Äther vereinigt wurde. Außer *o*-Fluor-biphenyl (19%) und Triphenylen (2%) isolierte man ein im Hochvakuum sublimierbares Bromid der Summenformel  $C_{10}H_{10}NBr$  (6%), das bei 194° schmolz und sich dabei in heftiger Reaktion in  $\alpha$ -Naphthyl-ammoniumbromid<sup>7)</sup> umlagerte.

Offenbar lag *1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endammonium-bromid* (III) vor, das seine Bildung einer Diels-Alder-Addition verdankt. Beim Erhitzen erfolgt die Isomerisation, die der säurekatalysierten Umwandlung des 1.4-Dihydro-naphthalin-endoxyds zum  $\alpha$ -Naphthol analog ist<sup>8)</sup>.



Die hohe Basizität von III steht mit der Ringspannung im Pyrrolin-System im Zusammenhang. Nicht mit konz. Ammoniak, aber mit Triäthylamin oder Natronlauge ließ sich die zugehörige Base in Freiheit setzen. Das resultierende Öl lagerte Phenylazid zu dem unbeständigen Addukt IV an, das sich um 70° unter Abspaltung von *1-Phenyl-1.2.3-triazol*<sup>9)</sup> zersetzte<sup>10)</sup>:



Die Frage, warum Pyrrol und Pyrryl-magnesiumhalogenid ein unterschiedliches Verhalten gegenüber Dehydrobenzol zeigen, muß noch offen bleiben.

Besonderes Interesse bot *N-Benzyl-pyrrol*, da es im Gegensatz zu anderen Pyrrol-derivaten mit Acetylendicarbonsäure außer Produkten der substituierenden Addition

5) Zum Vergleich wurden  $\alpha$ -Phenyl-pyrrol aus Pyrrol-kalium und Brombenzol, G. PLANCHER und E. GHIGI, Gazz. chim. ital. **55**, 758 [1925], und *N*-Phenyl-pyrrol aus Muconsäure und Anilin, D. A. SHIRLEY, B. H. GROSS und P. A. ROUSSEL, J. org. Chemistry **20**, 228 [1955], sowie deren 1.3.5-Trinitrobenzol-Addukte bereitet. Es zeigte sich, daß die im BEILSTEIN-Handbuch XX/XXII, I. E.-W., S. 148 [1935], für das  $\alpha$ -Phenyl-pyrrol-Trinitrobenzol-Addukt gemachten Angaben auf das entsprechende *N*-substituierte Produkt zutreffen. Die Misch-Schmelzpunkte des aufzuklärenden Amins mit  $\alpha$ -Phenyl-pyrrol und ebenso ihrer Trinitrobenzolate vom Zers.-P. 124–125° zeigten keine Depression.

6) H. GILMAN und R. D. GORSICH, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2217 [1956].

7) Vergleichsweise hergestelltes  $\alpha$ -Naphthyl-ammoniumbromid zersetzte sich unscharf um 260° und zeigte im Misch-Schmelzpunkt mit dem Umlagerungsprodukt von III keine Depression. Die IR-Spektren beider Präparate waren identisch.

8) G. WITTIG und L. POHMER, Angew. Chem. **67**, 348 [1955].

9) O. DIMROTH und G. FESTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2222 [1910].

10) Über analoge Zersetzungsreaktionen s. G. WITTIG und L. POHMER, Chem. Ber. **89**, 1338 [1956]; G. WITTIG und E. KNAUSS, ebenda **91**, 898 [1958].

auch das zugehörige Dienaddukt liefert<sup>11)</sup>. Bei seiner Umsetzung mit *o*-Fluor-brombenzol und Magnesium in Tetrahydrofuran im Molverhältnis 1 : 2 isolierte man in 27-proz. Ausbeute *N*-Benzyl-10.11-dihydro-1.2-benzo-carbazol (II,  $C_6H_5 \cdot CH_2$  statt  $CH_3$ ), das bei seiner katalytischen Dehydrierung mit nahezu quantitativer Ausbeute in *N*-Benzyl-1.2-benzo-carbazol überging; sein Misch-Schmelzpunkt mit dem aus *N*-Lithium-1.2-benzo-carbazol und Benzylbromid erhaltenen Vergleichspräparat zeigte keine Depression.

Da das ebenfalls zu erwartende *N*-Benzyl-1.4-dihydro-naphthalin-1.4-endamin (I,  $C_6H_5 \cdot CH_2$  statt  $CH_3$ ) nur zu 4% aufzufinden war, wurde bei Wiederholung der Umsetzung das Molverhältnis 1 : 1 gewählt, um die Bildung des Folgeproduktes hintanzuhalten. Es gelang, bei fraktionierter Pikratfällung ein bei 153.5–154° (Zers.) schmelzendes Pikrat der zutreffenden Summenformel  $C_{17}H_{15}N \cdot C_6H_3N_3O_7$  (14%) abzutrennen. Für die Struktur I ( $C_6H_5 \cdot CH_2$  statt  $CH_3$ ) der Base spricht ihre thermische Isomerisierbarkeit zum *N*-Benzyl- $\alpha$ -naphthylamin, das sich identisch mit einem aus  $\alpha$ -Naphthylamin und Benzylalkohol bereiteten Präparat<sup>12)</sup> erwies. Die Ausbeute an II ( $C_6H_5 \cdot CH_2$  statt  $CH_3$ ) war bei diesem Ansatz verständlicherweise von vorher 27% auf 16% zurückgegangen.

Bei Einwirkung von *N*-Phenyl-pyrrol auf *o*-Fluor-brombenzol und Magnesium in Tetrahydrofuran im Molverhältnis 1 : 1<sup>13)</sup> wurden außer *N*-Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin (16%) zwei Isomere der Summenformel  $C_{22}H_{17}N$  erhalten, die formell als Reaktionsprodukte von zwei Dehydrobenzol-Molekeln mit einer Phenylpyrrol-Molekel anzusehen sind; die Ausbeute an der bei 152.5–153° schmelzenden Verbindung betrug 21%, diejenige des Isomeren vom Schmp. 140.5–141° 4%<sup>14)</sup>.

Das letztere Amin vom Schmp. 140.5–141° erwies sich als identisch mit *N,N*-Diphenyl- $\alpha$ -naphthylamin (VIII), das aus *N*-Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin und Jodbenzol präpariert wurde<sup>15)</sup>. Da für das isomere Amin vom Schmp. 152.5–153° die II analoge Struktur ( $C_6H_5$  statt  $CH_3$ ) des *N*-Phenyl-10.11-dihydro-1.2-benzo-carbazols (IX) anzunehmen war, wurde es zur Konstitutionsermittlung mit Chloranil zum *N*-Phenyl-1.2-benzo-carbazol dehydriert. Alle Versuche, diese Verbindung durch Phenylieren von 1.2-Benzo-carbazol herzustellen, scheiterten. Das Mißlingen ist darauf zurückzuführen, daß sich der mit dem Stickstoff zu verknüpfende Benzolkern senkrecht zur ebenen Benzocarbazol-Molekel einstellen muß, wie das Kalottenmodell zeigt.

11) L. MANDELL und W. A. BLANCHARD, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6198 [1957].

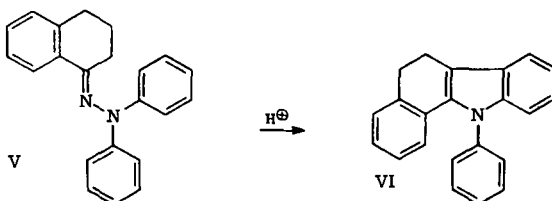
12) YAIR SPRINZAK, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3207 [1956].

13) Mitbearbeitet von WOLFGANG BEHNISCH, Dissertat. Univ. Tübingen 1958.

14) Bei Wiederholung des Ansatzes mit dem Molverhältnis 2 : 1 von Fluorbrombenzol und *N*-Phenyl-pyrrol stieg die Ausbeute an Amin vom Schmp. 153° auf 37% und die des Isomeren vom Schmp. 141° auf 6%.

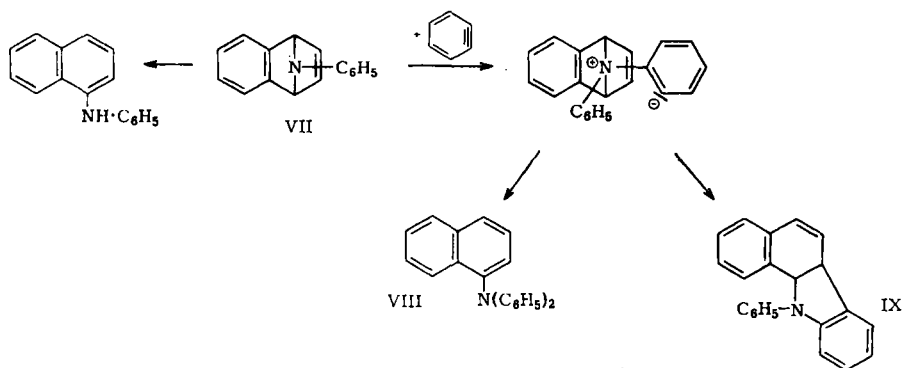
15) Das von R. HERZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 2541 [1890], aus  $\alpha$ -Brom-naphthalin mit Diphenylamin-kalium in siedendem Anilin bereitete Produkt ist das *N,N*-Diphenyl- $\beta$ -naphthylamin, wie die Nacharbeitung und dessen IR-Spektrum zeigten. Offenbar war es durch Addition von Diphenylamin an primär sich bildendes 1.2-Dehydronaphthalin entstanden; vgl. R. HUISGEN und J. SAUER, Angew. Chem. **72**, 93 [1960]. Daß der von R. HERZ angeführte Schmelzpunkt 142° mit dem des  $\alpha$ -Isomeren zufällig übereinstimmt, dürfte mit einem Druckfehler (142° statt 124°) zu erklären sein; tatsächlich schmolz die nach HERZ präparierte Verbindung bei 120–123°.

Der folgende Umweg erbrachte schließlich den gewünschten Strukturbeweis. Das aus  $\alpha$ -Tetralon mit asymm. Diphenylhydrazin in Gegenwart von Salzsäure entstehende Diphenylhydrazon V wandelte sich beim Erhitzen mit der Säure im Sinne der FISCHERSchen Indolsynthese:



in das erwartete *N*-Phenyl-3,4-dihydro-1,2-benzo-carbazol (VI) um, dessen IR-Spektrum mit seiner Konstitution im Einklang steht<sup>16)</sup>. Die Dehydrierung mit Chloranil lieferte *N*-Phenyl-1,2-benzo-carbazol, das nach Misch-Schmelzpunkt und IR-Spektrum mit dem oben erhaltenen Präparat identisch war.

Mit der Konstitutionsermittlung der bei der Umsetzung von *N*-Phenyl-pyrrol mit Dehydrobenzol entstehenden Amine dürfte auch deren Bildungsweise geklärt sein.



Das isolierte *N*-Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin ist der bei einer normalen Diels-Alder-Addition zu erwartenden Verbindung VII isomer und kann aus VII nur durch Sprengung der hier besonders labilen N-Brücke entstanden sein. Wahrscheinlich ist diese Umlagerung erst unter den Bedingungen der Aufarbeitung (Einwirkung von wäßrigem Ammoniumchlorid oder Chromatographieren an Aluminiumoxyd) erfolgt. Die außerdem erhaltenen Amine VIII und IX sind wiederum Folgeprodukte der Einwirkung von Dehydrobenzol auf VII, wie das Schema kommentarlos erkennen läßt.

<sup>16)</sup> Der Misch-Schmelzpunkt der bei 139,5–140° schmelzenden Verbindung VI mit dem bei 140,5–141° schmelzenden Diphenyl- $\alpha$ -naphthylamin zeigte eine starke Depression.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

## 1. Pyrrol und Dehydrobenzol

Sobald die Grignard-Reaktion von 30 mMol *o*-Fluor-brombenzol mit 30 mg-Atom Magnesium in 10 ccm absol. Tetrahydrofuran (alle Operationen unter Stickstoff) angesprungen war, fügte man 30 mMol Pyrrol und 10 ccm absol. Tetrahydrofuran hinzu, mäßigte die lebhaftige Umsetzung durch Kühlen und erhitze die Mischung nach Abklingen der Reaktion noch 1 Stde. zum Sieden. Nach Zersetzung mit gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung, Ausäthern und Trocknen der Extrakte über Magnesiumsulfat verjagte man die Solventien und chromatographierte den in Benzol aufgenommenen Rückstand (2.3 g) über 300 g basischem Aluminiumoxyd. Benzol eluierte  $\alpha$ -Phenyl-pyrrol, das nach Umkristallisation aus Petroläther bei 131–132° (Zers.) schmolz (Mischprobe mit Vergleichspräparat aus Pyrrol-kalium und Brombenzol)<sup>5)</sup>; Ausb. 26% d. Th.

$C_{10}H_9N$  (143.2) Ber. C 83.88 H 6.34 N 9.78 Gef. C 83.85 H 6.26 N 9.82

Sein Addukt mit 1.3.5-Trinitro-benzol bildete rote Nadeln vom Zers.-P. 124–125° (Mischprobe mit Vergleichspräparat<sup>5)</sup>).

$C_{10}H_9N \cdot C_6H_3N_3O_6$  (356.3) Ber. C 53.94 H 3.40 N 15.73 Gef. C 53.93 H 3.42 N 15.91

Das vergleichsweise aus Anilin und Muconsäure bereitete *N*-Phenyl-pyrrol vom Schmp. 61<sup>5)</sup> bildete mit 1.3.5-Trinitro-benzol ein gelbes, bei 80° schmelzendes Addukt.

$C_{10}H_9N \cdot C_6H_3N_3O_6$  (356.3) Ber. C 53.94 H 3.40 N 15.73 Gef. C 53.74 H 3.41 N 15.73

## 2. Pyrrol-magnesiumjodid und Dehydrobenzol

Zu 90 mMol *o*-Fluor-brombenzol in 50 ccm absol. Äther ließ man bei –75° im Laufe von 2 Stdn. unter Rühren 90 mMol Butyllithium in 73 ccm Äther zutropfen. Zu dieser nach H. GILMAN und R. D. GORSICH<sup>6)</sup> bereiteten Lösung von *o*-Lithium-fluorbenzol fügte man in 1 Stde. 30 mMol aus Pyrrol und Methylmagnesiumjodid in 20 ccm absol. Äther hergestelltes Pyrrol-magnesiumjodid, wobei die Temperatur der Reaktionslösung –65° nicht überstieg. Nach dem Auftauen über Nacht (Gilman-Test noch positiv) zersetzte man die Mischung mit Wasser und Ammoniumchlorid-Lösung und verjagte den Äther.

Das verbleibende Öl (15 g) wurde vom schwarzen Bodensatz (0.4 g) dekantiert und bei 1 Torr destilliert. Die bei 85–90° übergehende Fraktion (1.0 g) erstarrte und enthielt 0.89 g *o*-Fluor-biphenyl, das nach Umkristallisation aus Methanol bei 73.5–74° schmolz (Mischprobe). Dieselbe Verbindung wurde aus der nächsten bei 90–105° übergehenden Fraktion durch Behandeln mit Petroläther abgetrennt; Gesamtausbeute 19% d. Th. Aus dem Destillationsrückstand ließen sich durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd mit Cyclohexan und Benzol 2% d. Th. an Triphenylen isolieren. — Der schwarze Bodensatz, der beim Waschen mit Chloroform nahezu farblos wurde, war 1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endammoniumbromid, das sich bei 180° (0.1 Torr) unzersetzt sublimieren ließ und dann bei 194° schmolz. Bei zweimaligem Umkristallisieren aus Acetonitril unter Zusatz von Aktivkohle erhielt man farblose Kristalle<sup>17)</sup>.

$C_{10}H_{10}N]Br$  (224.1) Ber. C 53.59 H 4.50 N 6.25 Br 35.66

Gef. C 53.77 H 4.73 N 6.31 Br 35.96

Das zunächst scharf bei 194° schmelzende Endammoniumbromid lagerte sich hierbei in lebhafter Reaktion zum  $\alpha$ -Naphthyl-ammoniumbromid um, das sofort erstarrte und sich erst

<sup>17)</sup> Daß sich das Produkt als reines Bromid erwies, obwohl bei der Aufarbeitung in der wäßrigen Phase Chlor- und Jodionen zugegen waren, muß wohl mit der Ätherlöslichkeit des Halogenids im Zusammenhang stehen.

bei 260–270° zersetzte. Das aus  $\alpha$ -Naphthylamin und konz. Bromwasserstoffsäure hergestellte Vergleichspräparat zeigte nach Umkristallisation aus Acetonitril keine Schmelzpunktsdepression bei der Mischprobe mit dem Umlagerungsprodukt.

10 mg des *Bromids III* wurden mit einigen Tropfen *Triäthylamin* erwärmt. Nach Zugabe von wenig Methanol kristallisierte Triäthyl-ammoniumbromid vom Zersetzungsintervall 230–240° (Mischprobe) aus. Der nach Abziehen der flüchtigen Anteile verbliebene Rückstand wurde in Petroläther aufgenommen, nach dessen Verdunsten ein nicht kristallisierendes Öl resultierte, das mit *Phenylazid* das Addukt IV lieferte. Das Rohprodukt zersetzte sich bei etwa 70°, und bei 80° (0.1 Torr) sublimierte unreines *1-Phenyl-1.2.3-triazol* vom Schmp. 50 bis 63° über.

Zum gleichen Endprodukt gelangte man, als man 55 mg des Bromids III in wenig konz. Natronlauge löste, das sich abscheidende Amin in Petroläther aufnahm und mit einigen Tropfen Phenylazid umsetzte. Nach 24 Stdn. entfernte man bei 14 Torr die flüchtigen Anteile, zuletzt bei 60° und zog den Rückstand mit Cyclohexan aus. Nach dessen Verjagen verblieben 29 mg eines Kristallisates, das bei Hochvakuumsublimation bei 80° 82% d. Th. an *1-Phenyl-1.2.3-triazol* vom Schmp. 51–54° lieferte. Der Misch-Schmelzpunkt mit einem aus Phenylazid und Acetylen bereiteten Vergleichspräparat vom Schmp. 56°<sup>9)</sup> ergab keine Depression.

### 3. *N-Benzyl-pyrrol und Dehydrobenzol*

Sobald die Grignard-Reaktion von 30 mMol *o-Fluor-brombenzol* und 30 mg-Atom Magnesium in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran angesprungen war, gab man 30 mMol *N-Benzyl-pyrrol*<sup>18)</sup> hinzu, mäßigte die lebhafte Reaktion durch Kühlen und erhitze nach ihrem Abklingen noch 30 Min. zum Sieden. Nach Zersetzung mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und wiederholtem Ausäthern verjagte man die Solventien und chromatographierte den Rückstand (6.1 g) an Aluminiumoxyd. Die ersten beiden Fraktionen beim Eluieren mit Benzol und Chloroform bestanden aus 3.2 g eines kristallisierenden Öles. Beim Aufnehmen in Methanol verblieben 0.8 g *N-Benzyl-10.11-dihydro-1.2-benzo-carbazol*, das, aus wenig Methanol umkristallisiert, bei 100–140° (0.01 Torr) sublimierte und aus Äther umgelöst, bei 135° schmolz.

$C_{23}H_{19}N$  (309.4) Ber. C 89.28 H 6.19 N 4.53 Gef. C 89.31 H 5.97 N 4.60

Die methanolische Waschflüssigkeit wurde mit den nächstfolgenden öligen Fraktionen des Eluates (insgesamt 1.4 g) vereinigt und i. Vak. eingengt. Aus dem Konzentrat ließen sich mit ätherischer Pikrinsäure 2.0 g des Pikrates vom *N-Benzyl-1.4-dihydro-naphthalin-1.4-endamin* vom Schmp. 147–148° ausfällen; Ausb. 14% d. Th. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolz es bei 153.5–154°.

$C_{17}H_{15}N \cdot C_6H_3N_3O_7$  (462.4) Ber. C 59.74 H 3.92 N 12.12 Gef. C 59.77 H 4.03 N 11.69

Beim Lösen einer Probe des Pikrates in verd. Ammoniak ließ sich mit Äther das freie Amin extrahieren, das beim Verjagen des Solvens als hellgelbes Öl verblieb.

Als man die Reaktionsprodukte eines weiteren Ansatzes i. Hochvak. (0.1 bis 0.01 Torr) bei Temperaturen bis 235° (Badtemperatur) übertrieb, konnte aus den zuletzt übergelassenen Anteilen *N-Benzyl- $\alpha$ -naphthylamin* vom Schmp. 61–68° isoliert werden, das nach Umkristallisation aus Äthanol identisch mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 66–67°<sup>12)</sup> war.

Zum *Strukturbeweis* wurden 0.1 g *N-Benzyl-10.11-dihydro-1.2-benzo-carbazol* mit 35 mg Palladium-Tierkohle vermischt unter Kohlendioxyd 4 Stdn. auf 190° erhitzt. Nach Auf-

<sup>18)</sup> Dargestellt nach B. ODDO, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2432 [1914], aus Pyrrol-kalium und Benzylbromid.

nahme des Dehydrierungsproduktes in Benzol und nach Filtration resultierte das *N-Benzyl-1.2-benzo-carbazol* vom Schmp. 136–140° in nahezu quantitativer Ausbeute. Es schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 144–145°.

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>N (307.4) Ber. C 89.87 H 5.57 N 4.56 Gef. C 90.00 H 5.44 N 4.65

Zur Herstellung des Vergleichspräparates wurden 10 mMol *1.2-Benzo-carbazol*<sup>19)</sup> vom Schmp. 224–225° in 50 ccm absol. Äther mit 10 mMol Butyllithium in 9 ccm Äther metalliert und nach Zugabe von 10 mMol *Benzylbromid* über Nacht stehengelassen. Das in 95-proz. Ausbeute resultierende *N-Benzyl-1.2-benzo-carbazol* vom Schmp. 138–142° schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 147–148° und ergab bei der Mischprobe mit der oben erhaltenen Verbindung keine Schmelzpunktsdepression.

#### 4. *N-Phenyl-pyrrol* und *Dehydrobenzol*<sup>13)</sup>

Man ließ zu 33 mg-Atom Magnesium in 2 ccm absol. Tetrahydrofuran 30 mMol *o-Fluor-brombenzol* in 5 ccm absol. Tetrahydrofuran zutropfen und fügte nach Anspringen der Grignard-Reaktion 30 mMol *N-Phenyl-pyrrol*<sup>5)</sup> (Schmp. 59–60.5°) in 5 ccm desselben Solvens hinzu. Nach beendeter Umsetzung im Verlaufe von etwa 2 Stdn. zersetzte man die Mischung mit 70 ccm gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, schüttelte die wäßrige Phase zweimal mit Tetrahydrofuran aus und goß die vereinigten organischen Phasen unter starkem Rühren in 200 ccm Wasser, aus dem sich beim Zentrifugieren ein mit Kristallen durchsetztes Öl abschied. Dieses hinterließ beim Digerieren mit Methanol und wenig Petroläther 1.84 g Kristalle vom Schmp. 90–130°, die nach Umlösen aus Methanol 21% (bez. auf Fluor-brombenzol) *N-Phenyl-10.11-dihydro-1.2-benzo-carbazol* (IX) vom Schmp. 152.5–153° lieferten.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N (295.4) Ber. C 89.46 H 5.80 N 4.74 Gef. C 89.22 H 5.62 N 5.03  
Mol.-Gew. nach RAST (Campher) 265

Aus den vereinigten Mutterlaugen erhielt man nach Verjagen der Solventien durch Sublimation bei 100° (14 Torr) 28% des eingesetzten *N-Phenyl-pyrrols* vom Schmp. 54.5–56.5° zurück. Der in Cyclohexan gelöste Sublimationsrückstand wurde über Aluminiumoxyd chromatographiert und mit Cyclohexan eluiert. Man isolierte *N,N-Diphenyl- $\alpha$ -naphthylamin* (VIII), das nach Umkristallisation aus Methanol und Aceton bei 140.5–141° schmolz; Ausb. 4.1%, bez. auf Fluor-brombenzol.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N (295.4) Ber. C 89.46 H 5.80 N 4.74 Gef. C 89.22 H 5.82 N 4.87

Eluieren mit Tetrachlorkohlenstoff lieferte anfangs wenig IX vom Schmp. 148–151°, dann Fraktionen, die durch Sublimation bei 100° (0.01 Torr) 16% d. Th. *N-Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin* vom Schmp. 57–59° ergaben. Er stieg nach erneutem Sublimieren der Substanz bei 125° (14 Torr) und nach Umkristallisation aus Petroläther (auf 0° abgekühlt) auf 60.5–61° und wurde bei der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat nicht erniedrigt<sup>20)</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N (219.3) Ber. C 87.64 H 5.98 N 6.39 Gef. C 87.75 H 6.09 N 6.42

2.0 mMol *N-Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin* und 5.0 mMol *Jodbenzol* wurden mit etwa 1 g Kaliumcarbonat und wenig Naturkupfer C in 5 ccm Nitrobenzol unter Rühren 18 Stdn. gekocht. Nach dem Durchschütteln mit Wasser und nach Filtration und Verjagen des Solvens wurde der beim Behandeln mit Methanol pulvrig gewordene Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. an dem bei 140–141° schmelzenden *Diphenyl- $\alpha$ -naphthylamin* 70% d. Th., Mischprobe mit dem oben erhaltenen Präparat ohne Schmelzpunktsdepression.

19) Dargestellt nach S. H. OAKESHOTT und S. G. P. PLANT, J. chem. Soc. [London] 1928, 1840.

20) Die Schmelzpunktsdepression mit *N-Phenyl-pyrrol* vom Schmp. 59–60.5° betrug etwa 20°.

*Zur Konstitution von N-Phenyl-10.11-dihydro-1.2-benzo-carbazol (IX)*

*Dehydrierung:* 0.20 mMol IX und 0.20 mMol Chloranil wurden in 3 ccm Xylol 3 Stdn. gekocht. Nach Absaugen des auskristallisierten Tetrachlorhydrochinons vom Schmp. 225 bis 226° wurde die Mutterlauge mit Natronlauge behandelt und das Solvens entfernt. Das aus Methanol umkristallisierte *N-Phenyl-1.2-benzo-carbazol* schmolz bei 71–74°; Ausb. 39% d. Th.

*Vergleichspräparat:* 39 mMol  $\alpha$ -Tetralon und 39 mMol *asymm. Diphenylhydrazin* wurden mit 7 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm Wasser etwa 45 Min. auf 100° erhitzt. (Eine vor dem Erhitzen entnommene Probe erstarrte zu einem Kristallbrei, der nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Methanol das um 180° sich zersetzende  $\alpha$ -Tetralon-diphenylhydrazon V lieferte.) Nach dem Absaugen und Behandeln mit wenig Äther wurde das entstandene *N-Phenyl-3.4-dihydro-1.2-benzo-carbazol* (VI) aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. an der bei 139.5–140° schmelzenden Verbindung 46% d. Th.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N (295.4) Ber. C 89.46 H 5.80 N 4.74 Gef. C 89.48 H 5.66 N 4.84

Zur Dehydrierung wurden 10 mMol VI mit 10 mMol Chloranil in 20 ccm Xylol 18 Stdn. gekocht. Die Aufarbeitung wie oben lieferte 88% d. Th. *N-Phenyl-1.2-benzo-carbazol* vom Schmp. 70–73°, der nach wiederholtem Umkristallisieren der Verbindung aus Methanol auf 77–79° stieg und bei der Mischprobe mit dem oben erhaltenen Präparat nicht erniedrigt wurde<sup>21)</sup>.

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N (293.4) Ber. C 90.07 H 5.15 N 4.78 Gef. C 89.84 H 5.30 N 5.03

<sup>21)</sup> Bei Wiederholung der Dehydrierung von VI unter den bei IX beschriebenen Bedingungen betrug die Ausbeute an Phenyl-benzocarbazol 70% d. Th.; ein Hinweis darauf, daß sich VI leichter als IX dehydrieren läßt.