

**Darstellung und Charakterisierung aminosubstituierter Diindolophenazine -
Diindolophenazin-Azofarbstoffe als potentielle Sensibilisatoren für die
Elektrofotografie**

Dissertation



zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Bernd Knackfuß
geb. am 10.07.1969 in Frankfurt/Oder

Gutachter:

1. Prof. Dr. Egon Fanghänel
2. Prof. Dr. Horst Hartmann
3. Doz. Dr. Wolf Habicher

Verteidigungsdatum: 05. 07. 2000

Inhalt

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Allgemeiner Teil	3
2.1. Darstellung geeigneter Ausgangsstoffe für die basisch-induzierte ortho-Semidinumlagerung	3
2.1.1. Darstellung von 9-(4-Acetylaminophenyl)-3-nitrocarbazol, 9-Acetylaminophenyl)-3-chlor-6-nitrocarbazol und 9-(2-Acetylaminophenyl)-3-nitrocarbazol	3
2.1.2. Darstellung von 9-Isoamyl-3,6-dinitrocarbazol, 3,6-Dinitro-9-phenylcarbazol und 9-(4-Acetylaminophenyl)-3,6-dinitrocarbazol	7
2.2. Darstellung aminosubstituierter Diindolophenazine	9
2.2.1. Darstellung von 8,16-Bis-(4-aminophenyl)diindolo[3,2- <i>a,h</i>]phenazin und 8,16-Bis-(4-aminophenyl)-5,13-dichlordiindolo[3,2- <i>a,h</i>]phenazin	9
2.2.2. Darstellung von 5,13-Diamino-8,16-diisoamyl-diindolo[3,2- <i>a,h</i>]phenazin, 5,13-Diamino-8,16-diphenyl-diindolo[3,2- <i>a,h</i>]phenazin und 8,16-Bis-(4-aminophenyl)-5,13-diaminodiindolo[3,2- <i>a,h</i>]phenazin	15
2.2.3. Darstellung aminosubstituierter Dipyrrolophenazine	19
2.2.4. Darstellung von 1,7-Bis-(4-aminophenyl)dipyrrolo[3,2- <i>a,h</i>]phenazin und 8,16-Bis-(4-aminophenyl)-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydro-diindolo[3,2- <i>a,h</i>]phenazin	19

2.3.	Darstellung von Azofarbstoffen aus aminosubstituierten Diindolophenazinen	24
2.3.1.	Azofarbstoffe von 1,7-Bis-(4-aminophenyl)dipyrrolo[3,2- <i>a,h</i>]phenazin und 1,7-Bis-(4-aminophenyl)-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodipyrrolo[3,2- <i>a,h</i>]phenazin	30
2.3.2.	Azofarbstoffe von 3-Amino-9-(2-amino-4-chlorphenyl)carbazol und 2-(2-Aminophenyl-6-ethyl-1-(9'-ethylcarbazol-3'-yl)imidazo[4,5- <i>c</i>]-carbazol	32
2.4.	Untersuchungen zum Mechanismus der basisch-induzierten ortho-Semidinumlagerung	36
2.5.	Versuche zur Verallgemeinerung der basisch-induzierten ortho-Semidinumlagerung	42
2.5.1.	Der Einfluß der Elektronendichte des Hydrazostickstoffs von Hydrazoaromaten auf die Acidität des Hydrazowasserstoffs	43
2.5.2.	Der Einfluß der N-N-Bindungsstärke auf das Reduktionsverhalten aromatischer Hydrazoverbindungen	44
2.5.3.	Der Einfluß der N-N-Bindungsstärke und der Elektronendichte des aromatischen π -Systems auf deren Neigung, nach dem Mechanismus der basisch-induzierten ortho-Semidinumlagerung Semidine zu bilden	45
2.5.4.	Darstellung von 1,7-Dimethyldipyrrolo[3,2- <i>a,h</i>]phenazin, 1,7-Diphenyldipyrrolo[3,2- <i>a,h</i>]phenazin und 8,16-Diethyl-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodipyrrolo[3,2- <i>a,h</i>]phenazin	46

2.5.5.	Darstellung von 5-Amino-1-methylindazol, 5-Azo-1-phenylindazol, 5-Azo-1-methylbenzimidazol und 5-Azo-1-phenylbenzimidazol	53
2.5.6.	Nitroisomere von 9-Ethylcarbazol als Ausgangsstoffe für die Semidinbildung	58
2.6.	Darstellung von Diethyldiindolo[3,2- <i>a,h</i>]phenazin durch Oxidation von 3-Amino-9-ethylcarbazol	62
2.7.	Fluoreszenzverhalten von Diindolo- und Dipyrrolo[3,2- <i>a,h</i>]phenazinen	64
3.	Zusammenfassung	73
4.	Abstract	76
5.	Beschreibung der Versuche	77
6.	Literaturverzeichnis	102

Lebenslauf

Name: Bernd Knackfuß

geboren: 10. Juli 1969 in Frankfurt/Oder

Familienstand: ledig

Schulbildung: September 1976 - August 1986 Polytechnische Oberschule in Radewege
September 1986 - August 1988 Erweiterte Oberschule in Ziesar

Wehrdienst: September 1988 - Januar 1990

Studium: September 1990 - Januar 1996 Chemiestudium an der Technischen Hochschule Merseburg (seit April 1993 MLU Halle-Wittenberg)

Diplomarbeit: „Synthese und Charakterisierung chiral-substituierter Cyclopentadienyl-Komplexverbindungen“ Arbeitsgruppe Dr. Zeijden (Diplom Januar 1996)

Tätigkeiten: Februar 1996 - April 1998 wiss. Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Prof. Fanghänel (MLU Halle-Wittenberg)
Februar 1999 - August 1999 wiss. Hilfskraft in der Arbeitsgruppe Prof. Fanghänel
seit September 1999 wiss. Mitarbeiter im Projekt „Lochleiter“

Kenntnisse: Englisch (Fachsprache); Russisch (Grundkenntnisse)
EDV (Textverarbeitung)

Merseburg, den 01.02.00

Merseburg, den 01.02.00

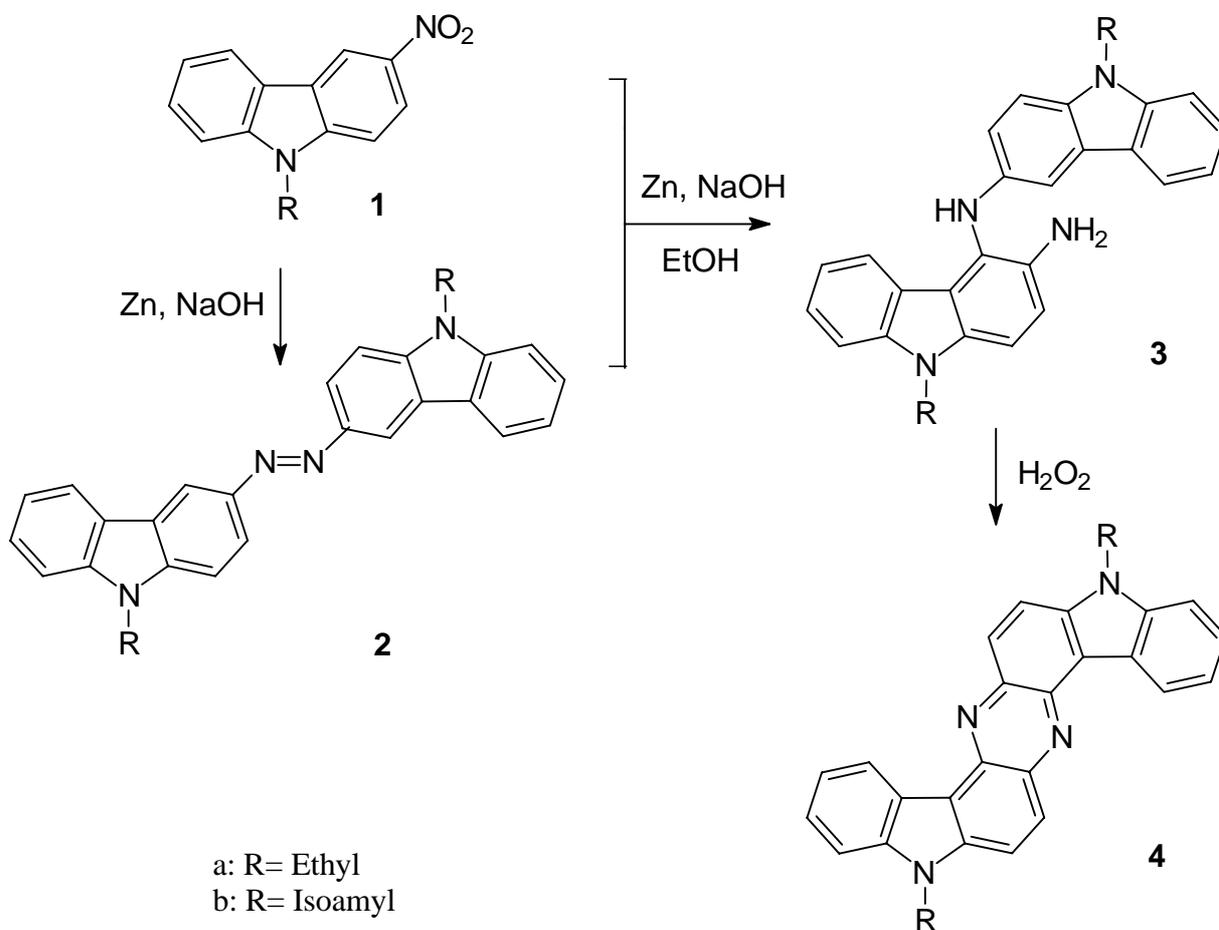
Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne fremde Hilfe und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe. Wörtliche bzw. inhaltliche Zitate wurden durch Quellenangaben kenntlich gemacht.

Bernd Knackfuß

1. Einleitung und Problemstellung

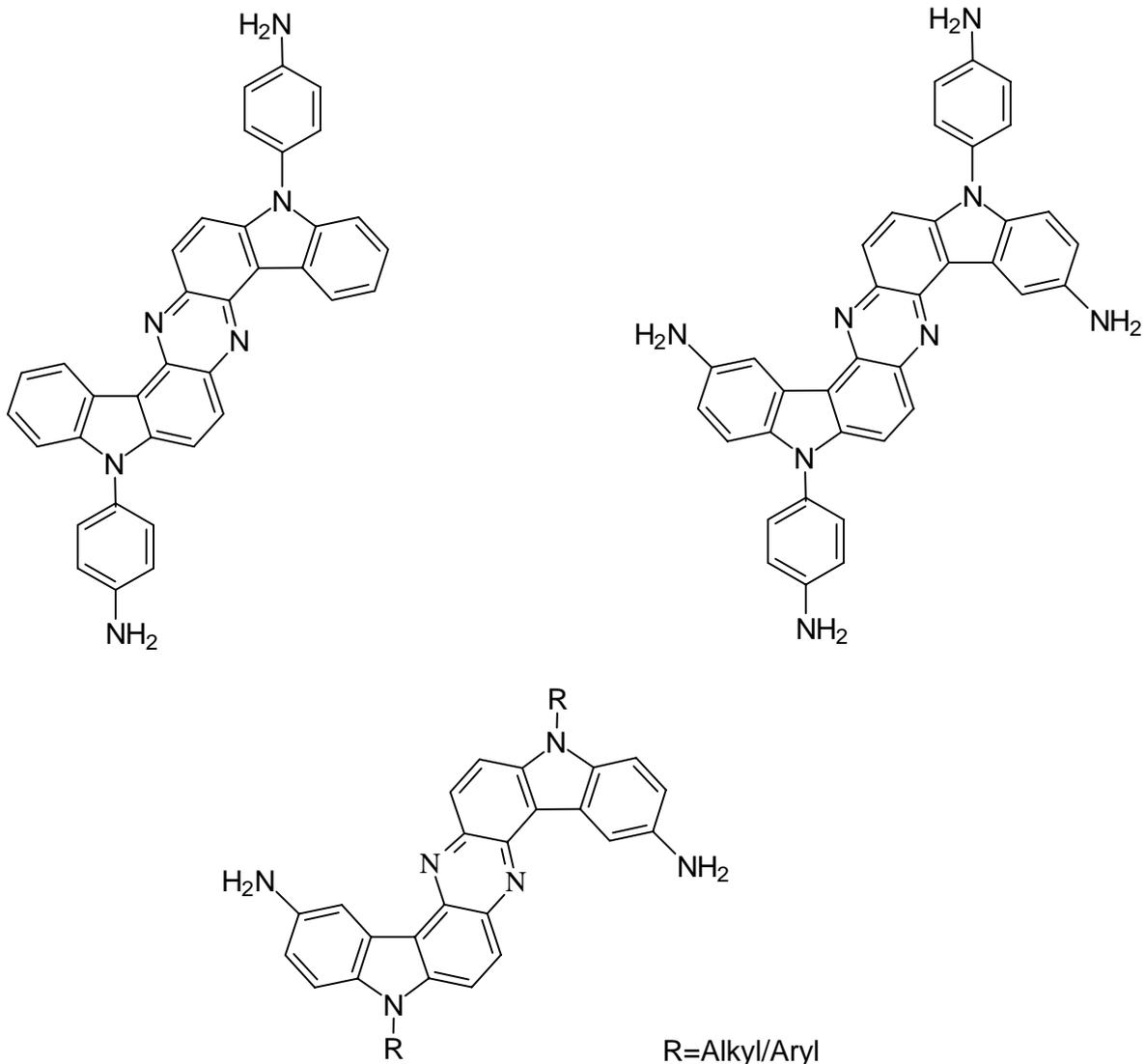
Die Reduktion von 9-Alkyl-3-nitrocarbazolen (**1a**, **1b**) bzw. 9-Alkyl-3-azocarbazolen (**2a**, **2b**) mit Zink führt im basisch-ethanolischen Reaktionsmedium zur Bildung von 8,16-Dialkyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazinen (**4a**, **4b**) [1-3]. Vermutet wurde, daß die aus den 9-Alkyl-3-nitrocarbazolen (**1a**, **1b**) entstehenden 9-Alkyl-3-azocarbazole (**2a**, **2b**) zu 9-Alkyl-3-hydrazocarbazolen reduziert werden, welche dann im stark basischen Medium durch Monodeprotonierung der Hydrazogruppe zu den 3-Amino-9,9'-dialkyl-4-(carbazol-3'-ylamino)carbazolen (**3a**, **3b**) umlagern (basisch-induzierte ortho-Semidinumlagerung) [4]. Diese Semidine konnten isoliert und charakterisiert werden. Die erstmalig beschriebene basisch-induzierte ortho-Semidinumlagerung ist, wie die sauer- bzw. katalytisch-induzierte ortho-Semidinumlagerung [5-8], eine intramolekulare Reaktion. Durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid gehen die Semidine in quantitativer Ausbeute in die 8,16-Dialkyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazine (**4a**, **4b**) über und sind somit Zwischenprodukte der Phenazinbildung (Schema 1).



Schema 1

Die Aufgabe der vorliegenden Promotionsarbeit war es, aminosubstituierte Diindolophenazine darzustellen und zu charakterisieren, um aus diesen durch Diazotierung und Kupplung Azofarbstoffe zu synthetisieren, welche auf ihre Eigenschaft hin, als elektrofotografische Sensibilisatoren fungieren zu können, untersucht werden sollten. Technisch verwendete Sensibilisatoren weisen eine Bis- bzw. Tris-Azostruktur auf, deshalb waren als Ausgangsstoffe mehrfach aminosubstituierte Diindolophenazine darzustellen, welche am Heterocyclus bzw. am aromatischen Substituenten aminosubstituiert sind. Die planare Struktur der Diindolophenazine wurde als günstige Voraussetzung für eine fotoinduzierte Elektronen-Lochpaar-Bildung angesehen [9].

Weiterhin war die Aufklärung des Mechanismus' der basisch-induzierten ortho-Semidinumlagerung und die Verallgemeinerungsfähigkeit dieser Reaktion Schwerpunkt der Untersuchungen. Folgende aminosubstituierte Phenazine waren Zielverbindungen:



2. Allgemeiner Teil

2.1. Darstellung geeigneter Ausgangsstoffe für die basisch-induzierte ortho-Semidinumlagerung

Zur Darstellung aminosubstituierter Diindolophenazine können unsubstituierte Diindolophenazine nitriert und anschließend reduziert werden. Die Synthese ist aber auch über die Umsetzung geeigneter Aminonitrocarbazole bzw. Dinitrocarbazole mit Zink in basisch-alkoholischer Lösung möglich, wobei die erhaltenen Semidine durch geeignete Oxidationsmittel zu den aminosubstituierten Diindolophenazinen oxidiert werden.

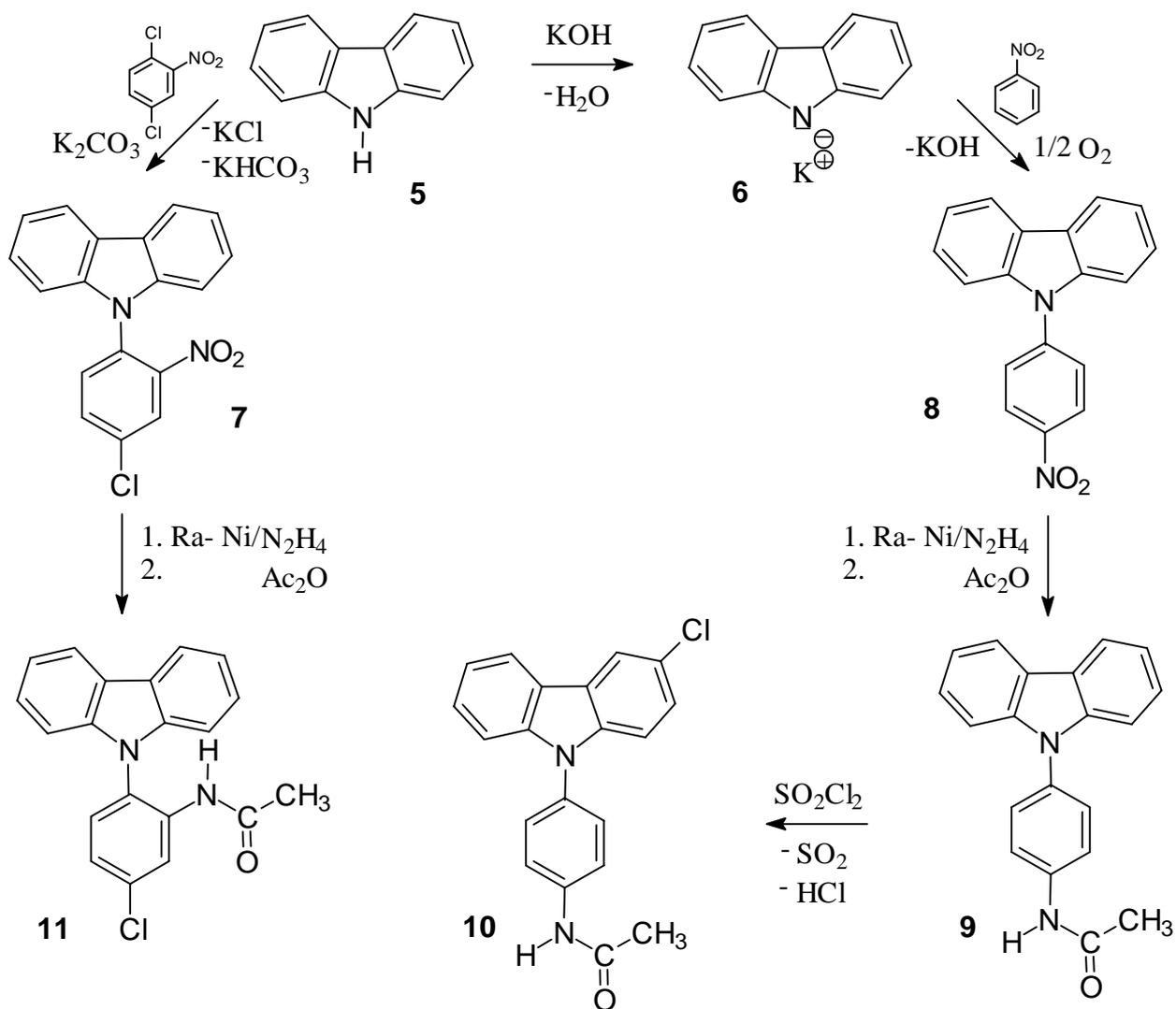
Versuche, definierte aminosubstituierte Diindolophenazine durch Nitrierung und anschließende Reduktion der entsprechenden Diindolophenazine zu erhalten, waren nicht erfolgreich, da bei der Nitrierung der Diindolophenazine in Eisessig bei 110 °C ein nicht trennbares Isomerengemisch mono- bzw. dinitrierter Diindolophenazine erhalten wurde. Die Variation der Reaktionstemperatur bzw. des Lösungsmittels führte, u. a. wegen der schlechten Löslichkeit der Diindolophenazine, zu keinem besseren Ergebnis.

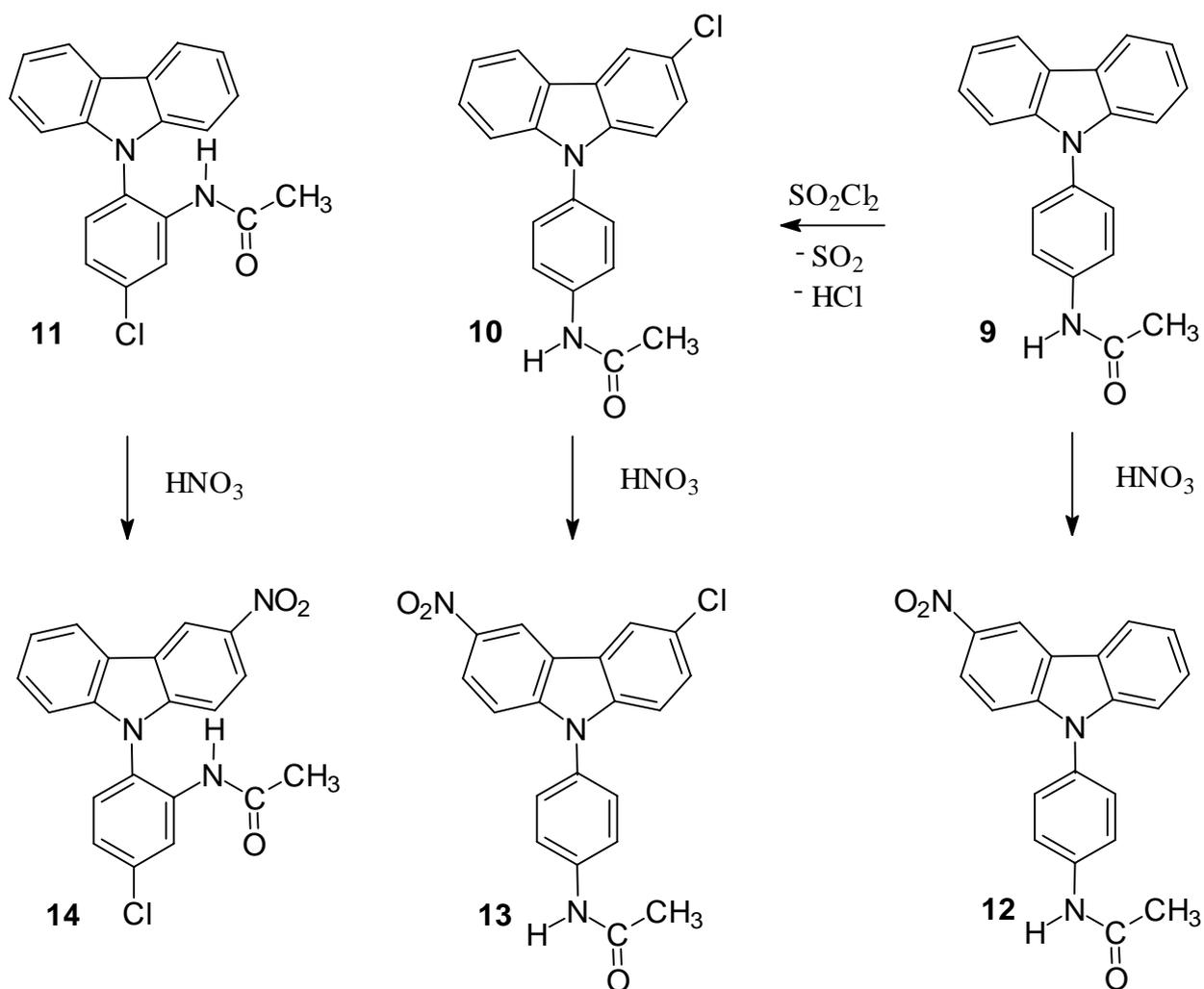
Es wurde daher versucht, geeignete Acetylamino- bzw. Dinitrocarbazole und Acetylamino-dinitrocarbazole darzustellen und diese Verbindungen einer basisch-induzierten ortho-Semidinumlagerung zuzuführen, um nach Oxidation der aminosubstituierten ortho-Semidine die entsprechenden aminosubstituierten Diindolophenazine zu erhalten.

2.1.1. Darstellung von 9-(4-Acetylamino-phenyl)-3-nitrocarbazol, 9-(4-Acetylamino-phenyl)-3-chlor-6-nitrocarbazol und 9-(2-Acetylamino-4-chlorphenyl)-3-nitrocarbazol

Zur Darstellung geeigneter Aminonitrocarbazole wurden 9-(4-Acetylamino-phenyl)carbazole in der 3- bzw. 6-Position nitriert. Die Bildung von 9-(4-Acetylamino-phenyl)carbazol (**9**) wurde nach Umsetzung des Carbazol-Kaliumsalzes (**6**) mit Nitrobenzol bei 80 °C zum 9-(4-Nitrophenyl)carbazol (**8**) [10] durch anschließende Reduktion von **1** mit Hydra-

zinhydrat/Raney-Nickel und Acetylierung mit Acetanhydrid/Essigsäure realisiert. Das 9-(4-Acetylaminophenyl)-3-chlorcarbazol (**10**) wurde durch Chlorierung des 9-(4-Acetylaminophenyl)carbazols (**9**) mit Sulfurylchlorid bei 60 °C in Chloroform erhalten. Das 9-(2-Acetyl-amino-4-chlorphenyl)carbazols (**11**) ist durch die Umsetzung von Carbazol (**1**) mit 2,4-Dichlor-1-nitrobenzol, K_2CO_3 und Kupferpulver als Katalysator [11], anschließende Reduktion mit Hydrazinhydrat und Acetylierung mit Acetanhydrid/Essigsäure darstellbar. Mit guten Ausbeuten lassen sich diese 9-(Acetylaminophenyl)carbazole mit 67%iger Salpetersäure in Eisessig bei 60-70 °C zum 9-(4-Acetylaminophenyl)-3-nitrocarbazol (**12**), 9-(4-Acetylaminophenyl)-3-chlor-6-nitrocarbazol (**13**) und 9-(2-Acetyl-amino-4-chlorphenyl)-3-nitrocarbazol (**14**) umsetzen. Die Struktur der dargestellten Verbindungen konnte durch elementaranalytische sowie 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. In Schema 2 wird der Reaktionsweg zur Darstellung dieser Verbindungen aufgezeigt.



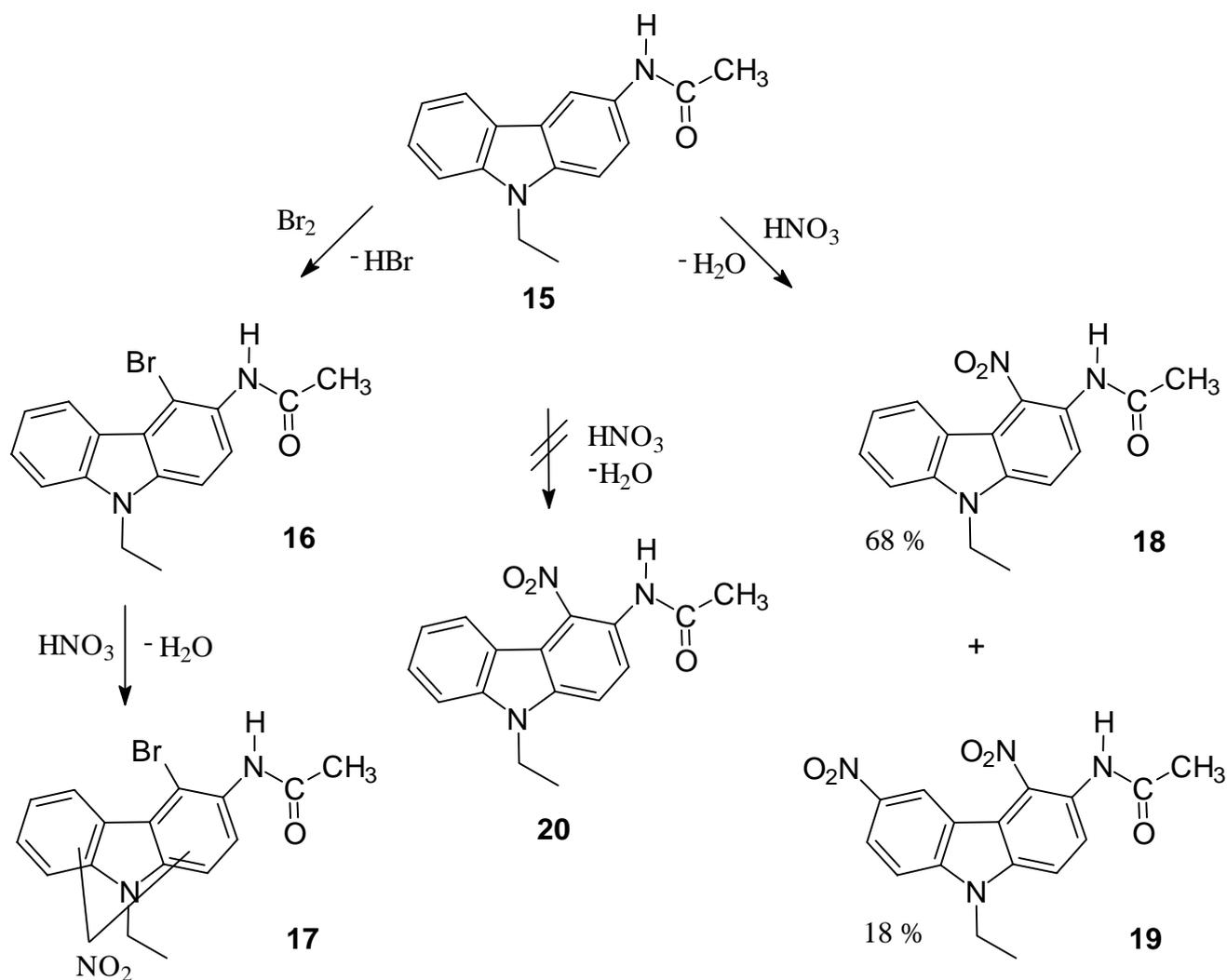


Schema 2

Der Versuch, das 3-Acetylamino-6-nitro-9-ethylcarbazol (**20**) darzustellen, war nicht erfolgreich, da sich bei der Nitrierung des 3-Acetylamino-9-ethylcarbazols (**15**) entgegen der Ergebnisse von Lancelot [12] ausschließlich das 3-Acetylamino-4-nitro-9-ethylcarbazol (**18**) und geringe Mengen des 3-Acetylamino-4,6-dinitrocarbazols (**19**) bildeten. Die Struktur der zwei erhaltenen Verbindungen konnte durch elementaranalytische sowie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3-Acetylamino-4,6-dinitro-9-ethylcarbazol (**19**) ist das Triplett-Signal der CH_3 -Gruppe bei 1,45 ppm und das Quartett-Signal der CH_2 -Gruppe bei 4,46 ppm lokalisiert, während die aromatischen Protonen-Signale bei 7,47 ppm (Dublett, H_1), 8,49 ppm (Dublett, H_2), 9,12 ppm (Singulett, H_5), 8,44 ppm (Dublett, H_7) und 7,71 ppm (Dublett, H_8) zu finden sind. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **19** ist mit den von Lancelot angegebenen Daten von 3-

Acetylamino-4,6-dinitrocarbazol identisch. Die Elementaranalyse von Verbindung **18** und **19** stimmt exakt mit den berechneten Werten überein.

Durch Blockierung der 4-Stellung am 3-Acetylamino-9-ethylcarbazol (**15**) wurde versucht, die Nitrierung in der 6-Stellung zu erzwingen. Zu diesem Zweck wurde das 3-Acetylamino-9-ethylcarbazol (**15**) in der 4-Stellung mit Br_2 in Chloroform bei RT bromiert und anschließend nitriert. Es konnte aber nur ein nicht trennbares Isomergemisch (**17**) isoliert werden (dünnschichtchromatografischer Nachweis), (Schema 3).

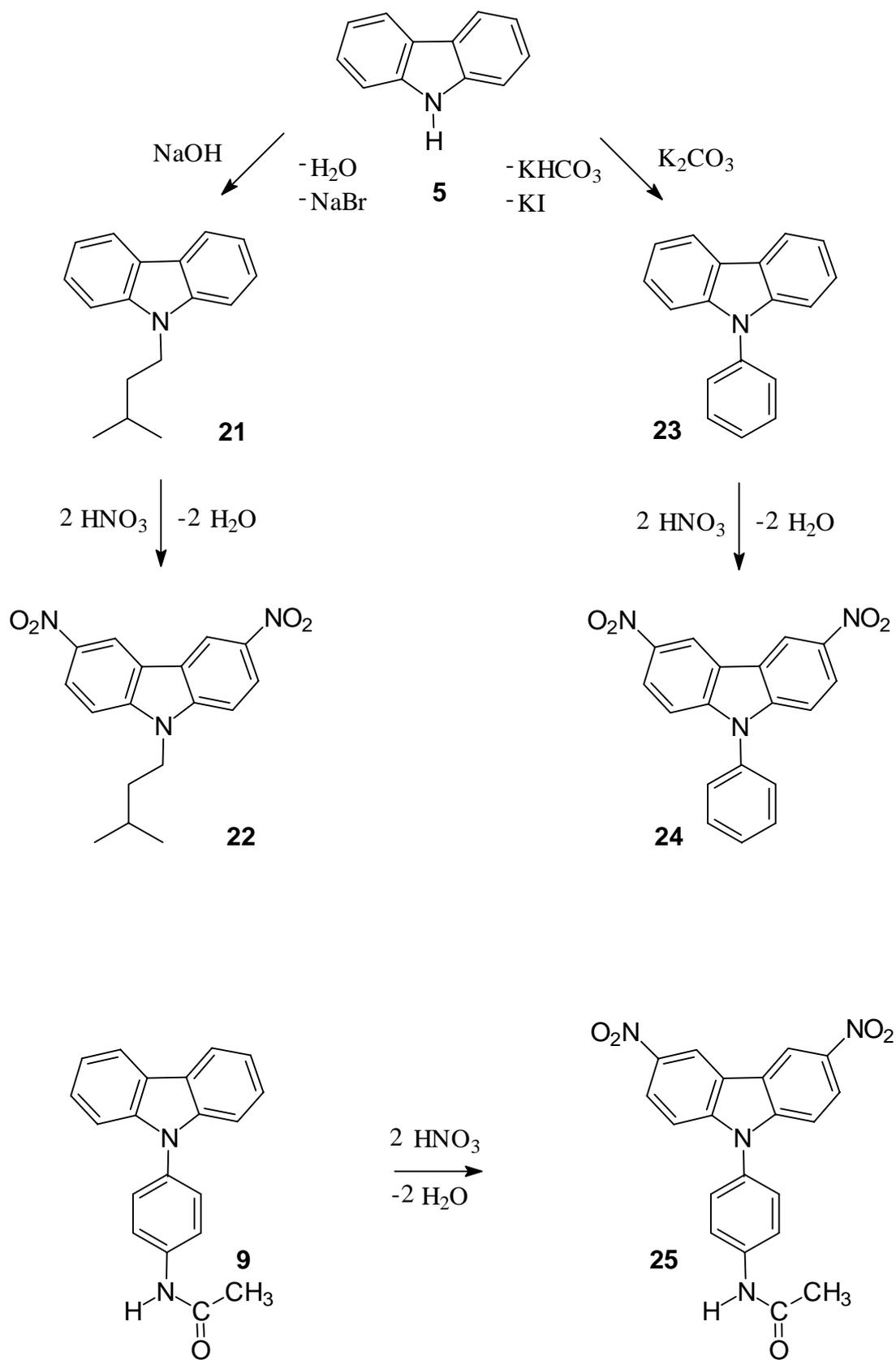


Schema 3

2.1.2 Darstellung von 9-Isoamyl-3,6-dinitrocarbazol, 3,6-Dinitro-9-phenylcarbazol und 9-(4-Acetylamino-phenyl)-3,6-dinitrocarbazol

Zur Darstellung von 9-Isoamyl-3,6-dinitrocarbazol (**22**) wurde das 9-Isoamylcarbazol (**21**) mit konzentrierter Salpetersäure in Eisessig bei 80 °C umgesetzt. Das 3,6-Dinitro-9-phenylcarbazol (**24**) erhält man durch die Umsetzung von 9-Phenylcarbazol (**23**) mit rauchender Salpetersäure in Nitrobenzol bei 10-20 °C. Die Synthese von 9-Phenylcarbazol (**23**) gelingt durch Phenylierung von Carbazol (**5**) mit Iodbenzol, K₂CO₃ und Kupferpulver als Katalysator bei 200 °C.

Aus dem 9-(4-Acetylamino-phenyl)carbazol (**9**) (Synthese siehe Abschnitt 2.1.) wurde durch Nitrierung mit konzentrierter Salpetersäure in Eisessig bei 110 °C das 9-(4-Acetylamino)-3,6-dinitrocarbazol (**25**) synthetisiert. Die Darstellung dieser Verbindungen wird in Schema 4 veranschaulicht. Die Struktur der erhaltenen Verbindungen konnte durch elementaranalytische sowie ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. So sind im ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **25** zwei Dublett-Signale bei 7,61 ppm und 7,91 ppm zu finden, welche den vier Protonen des Phenylringes zugeordnet werden können. Die Singulett-Signale der Methyl-Gruppe und des am Stickstoff gebundenen Wasserstoffs der Acetylamino-Gruppe sind bei 2,12 ppm bzw. 10,33 ppm lokalisiert, während die beiden Dublett-Signale der Protonen H_{1/8} und H_{2/7} bei 7,49 ppm bzw. 8,37 ppm zu finden sind. Das Singulett-Signal der Protonen H_{4/5} wird bei einer chemischen Verschiebung von 9,58 ppm beobachtet.



Schema 4

2.2. Darstellung aminosubstituierter Diindolophenazine

Durch die Umsetzung von 9-Alkyl- bzw. 9-Aryl-3,6-dinitrocarbazolen, 9-(4-Acetylaminophenyl)-3-nitrocarbazolen und 9-(4-Aminophenyl)-3,6-dinitrocarbazol mit Zink in basisch-alkoholischer Lösung und anschließende Oxidation soll aufgezeigt werden, inwieweit substituierte Hydrazocarbazole nach dem Mechanismus der basisch-induzierten ortho-Semidinumlagerung Semidine bilden, welche dann zu den entsprechenden Phenazinen oxidiert werden können.

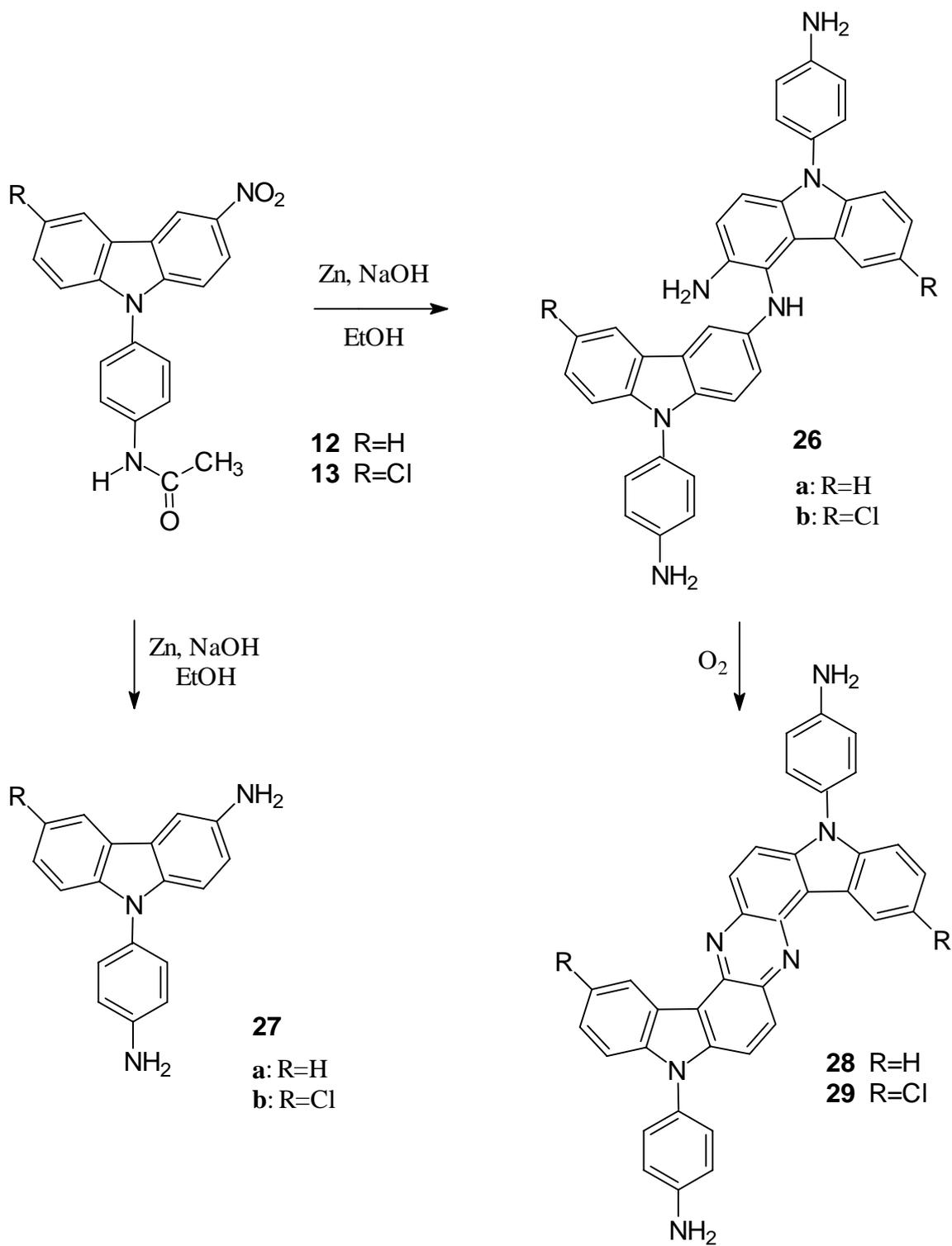
Wie in Abschnitt 1. bereits erörtert wurde, ist die Darstellung aminosubstituierter Diindolophenazine auch deshalb von besonderem Interesse, da durch die Einführung von Aminogruppen die Möglichkeit besteht, neuartige Azofarbstoffe zu synthetisieren und im Hinblick auf ihre Eigenschaften als elektrofotografische Sensibilisatoren zu charakterisieren.

2.2.1. Darstellung von 8,16-Bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin und 8,16-Bis(4-aminophenyl)-5,13-dichlordiindolo[3,2-*a,h*]phenazin

Zunächst wurde versucht, durch Reduktion und Umlagerung von 9-(4-Acetylaminophenyl)-3-nitrocarbazol (**12**) und 9-(4-Acetylaminophenyl)-3-chlor-6-nitrocarbazol (**13**) mit Zink im basisch-ethanolischen Reaktionsmedium bei 78 °C und Schutzgasatmosphäre (N₂) das entsprechende 3-Amino-9,9'-bis(4-aminophenyl)-4-(carbazol-3'-ylamino)carbazol (**26a**) und 3-Amino-9,9'-bis(4-aminophenyl)-4-(carbazol-3'-ylamino)-6,6'-dichlorcarbazol (**26b**) zu synthetisieren. Nach Entfärbung der Reaktionslösung konnten bei beiden Reaktionen zwei farblose, blau-fluoreszierende Verbindungen dünnschichtchromatografisch nachgewiesen werden, welche als das 3-Amino-9-(4-aminophenyl)carbazol (**27a**) und das 3-Amino-9,9'-bis(4-aminophenyl)-4-(carbazol-3'-ylamino)carbazol (**26a**) bzw. das 3-Amino-9-(4-aminophenyl)-6-chlorcarbazol (**27b**) und 3-Amino-9,9'-bis(4-aminophenyl)-4-(carbazol-3'-ylamino)-6,6'-dichlorcarbazol (**26b**) identifiziert werden konnten. Die Identifikation von 3-Amino-9-(4-aminophenyl)carbazol und 3-Amino-9-(4-aminophenyl)-6-chlorcarbazol erfolgte durch den Vergleich der R_f-Werte mit authentischen Proben, welche durch die Umsetzung

einer ethanolischen Lösung von **12** bzw. **13** mit Eisen [13] und anschließende Zugabe einer 50%igen wässrigen NaOH-Lösung bei 78 °C erhalten wurden. Die Semidine (**26a**, **26b**) konnten dünnschichtchromatografisch nur indirekt nachgewiesen werden, da diese Zwischenprodukte nicht isoliert und charakterisiert werden konnten. Wird eine Probe der entfärbten Reaktionslösung mit H₂O₂ versetzt und 10 min erhitzt, ist wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Semidine (**26a**, **26b**) ausschließlich das gebildete Phenazin (**28**, **29**) (Vergleich der R_f-Werte mit authentischer Probe) und das 3-Amino-9-(4-aminophenyl)carbazol (**27a**) bzw. 3-Amino-9-(4-aminophenyl)-6-chlorcarbazol (**27b**) dünnschichtchromatografisch nachweisbar. Nachdem bei 40 °C Luftsauerstoff in das Reaktionsgemisch eingeleitet wurde, fielen in beiden Versuchen orangefarbene Feststoffe aus der Reaktionslösung aus, welche nach Reinigung und Umkristallisation aus DMF ¹H-NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch untersucht wurden. Es konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei den isolierten Verbindungen um das 8,16-Bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**28**) und das 8,16-Bis(4-aminophenyl)-5,13-dichlordiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**29**) handelt. Der Bildungsweg wird in Schema 5 veranschaulicht. Die Ausbeuten von (**28**) und (**29**) betragen 26% bzw. 25%, und sind damit wesentlich geringer als die Ausbeute an Phenazin bei der Umsetzung von 9-Ethyl-3-nitrocarbazol (Ausbeute an Phenazin: 70%).

Aus der Literatur ist bekannt, daß aromatische Nitro- und Nitrosoverbindungen mit aromatischen Aminoverbindungen im basisch-alkoholischen Reaktionsmedium zu Azoxy- bzw. Azoverbindungen umgesetzt werden können [14-15]. Bei dieser Reaktion ist also neben der intermediären Bildung von 3-Azoxy- bzw. 3-Azocarbazolen, aus denen durch Reduktion und Umlagerung die Semidine und nach Oxidation die Phenazine entstehen, auch die Bildung von Azoxy- bzw. Azocarbazolen durch Reaktion der Nitro- bzw. Nitroso-Gruppe in 3-Position mit der Aminogruppe des Phenylringes in 9-Position sowie verschiedener oligomerer Azoxy- bzw. Azocarbazole möglich. Es ist daher überraschend, daß nach Beendigung der Reaktion ausschließlich das 3-Amino-9-(4-aminophenyl)carbazol und 8,16-Bis(4-aminophenyl)-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**28**) bzw. das 3-Amino-9-(4-aminophenyl)-6-chlorcarbazol und das 8,16-Bis(4-aminophenyl)-5,13-dichlordiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**29**) nachgewiesen werden konnte. Bei dieser Reaktion werden also alle o. g. Verbindungen zu den zwei Reaktionsprodukten umgesetzt, das jeweils gebildete Amin bewirkt aber eine erhebliche Ausbeuteminderung an Phenazin.



Schema 5

Abb. 1 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 8,16-Bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**28**). Erwartungsgemäß treten im Spektrum 1 Singulett-, 6 Dublett- und zwei Triplettsignale

auf. Das Singulett-Signal bei 5,57 ppm wurde den H-Atomen der beiden Amino-Gruppen zugeordnet. Dieses Signal wird nicht mehr beobachtet, wenn man die Probe vor der Messung mit D₂O schüttelt. Bei 6,86 ppm und 7,35 ppm sind zwei gekoppelte Dublett-Signale zu finden, welche den Protonen des Phenylringes zugeordnet werden können. Das Verhältnis der Integrale dieser zwei Signale gegenüber den übrigen aromatischen Protonensignalen beträgt, wie zu erwarten ist, 2:1. Die zwei gekoppelten Dublett-Signale der Protonen H_{1/9} und H_{2/10} sind bei 7,95 ppm und 8,35 ppm lokalisiert. Bei 9,17 ppm und 7,97 ppm findet man die Dublett-Signale von H₄+H₁₂ und von H₇+H₁₅. Die zwei gekoppelten Triplet-Signale bei 7,47 ppm und 7,50 ppm werden den Protonen H_{5/13} und H_{6/14} zugeordnet.

Im ¹H-NMR-Spektrum von 8,16-Bis(4-aminophenyl)-5,13-dichlorindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**29**) verschwindet im Vergleich zum ¹H-NMR-Spektrum von 8,16-Bis(4-aminophenyl)-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**28**) durch die Substitution des Wasserstoffs mit Chlor das Triplet-Signal H_{5/13}. Das Triplet bei 7,34 ppm geht in ein Dublett (7,71 ppm) und das Dublett bei 7,55 ppm in ein Singulett über. Die chemischen Verschiebungen bleiben mit der Ausnahme von H_{7/15} konstant ($\pm 0,07$ ppm). Das H_{7/15}-Signal ist im ¹H-NMR-Spektrum von 8,16-Bis(4-aminophenyl)-5,13-dichlorindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**29**) um 0,47 ppm tieffeldverschoben.

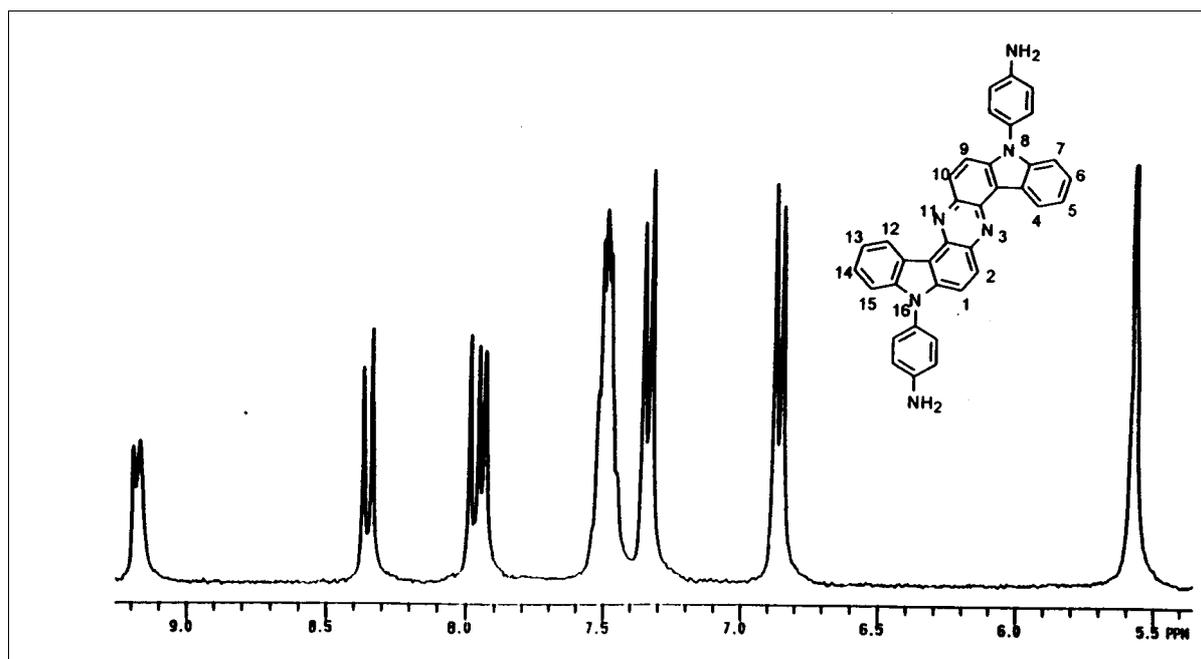
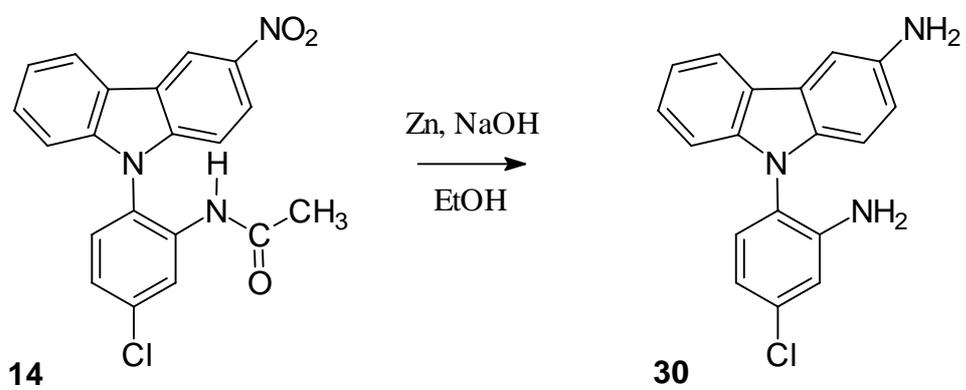


Abb 1: ^1H -NMR-Spektrum von 8,16-Bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**28**) (DMSO- d_6)

Der Versuch, durch Reduktion und Umlagerung von 9-(2-Acetylamino-4-chlorphenyl)-3-nitrocarbazol (**14**) mit Zink im basisch-ethanolischen Reaktionsmedium bei 78 °C unter Stickstoffatmosphäre sowie anschließender Oxidation mit Luftsauerstoff das 8,16-Bis(2-amino-4-chlorphenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin darzustellen, war nicht erfolgreich. Nach Entfärbung der Reaktionslösung konnte nur das 3-Amino-9-(2-amino-4-chlorphenyl)carbazol (**30**) in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert und ^1H -NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert werden, da sich das entsprechende Semidin offensichtlich nicht gebildet hatte (Schema 6). Das Verhalten aromatischer Hydrazoverbindungen in basisch-alkoholischer Lösung wird im erheblichen Maße von Elektronendichte des aromatischen π -Systems und der N-N-Bindungsstärke bestimmt (siehe Abschnitt 2.5.). Die 2-Position der Aminogruppe des Phenylringes bewirkt, im Vergleich mit einem in 4-Position aminosubstituierten Phenylring, eine Vergrößerung des Torsionswinkels zwischen dem Phenylring und dem Carbazol-Rest im Molekül. Deshalb wird, wegen der dadurch bedingten Verringerung der Elektronendichte des aromatischen π -Systems und einer vergleichsweise schwachen N-N-Bindungsstärke, die Bildung des Amins (**30**) beobachtet. Im Abschnitt 2.5. wird der Einfluß der Elektronendichte des aromatischen π -Systems und der N-N-Bindungsstärke auf die Produktbildung bei der Umsetzung von Nitro- bzw. Azoaromaten mit Zink in basisch-ethanolischer Lösung ausführlich erläutert.

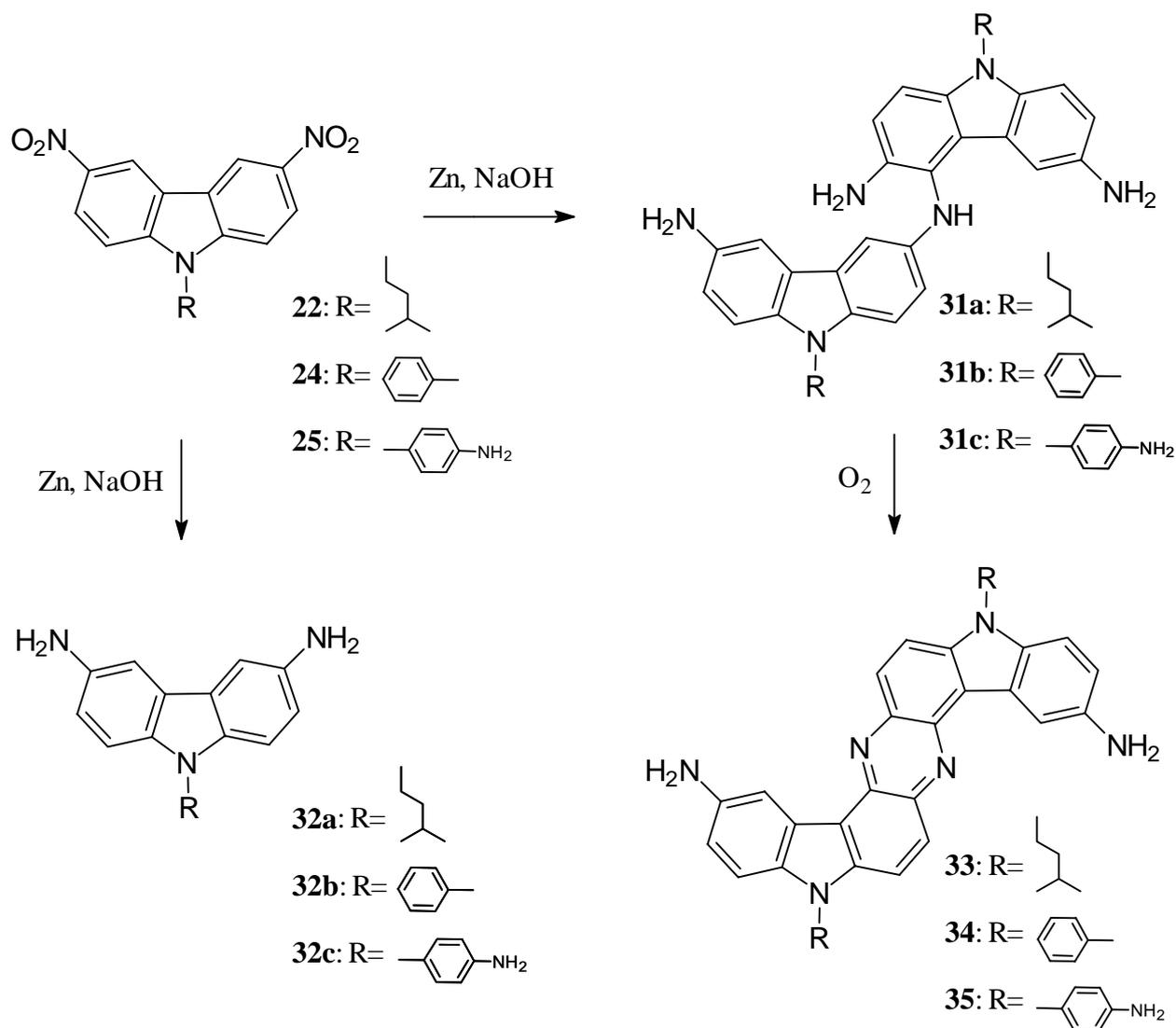


Schema 6

2.2.2. Darstellung von 5,13-Diamino-8,16-diisoamyl-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin, 5,13-Diamino-8,16-diphenyl-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin und 5,13-Diamino-8,16-bis(4-aminophenyl)-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin

Wie in früheren Arbeiten beschrieben, war die Umsetzung von 9-Alkyl-3-nitrocarbazolen zu den 8,16-Dialkyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazinen durch Reduktion mit Zink bisher nur in alkalisch-ethanolischem oder alkalisch-isopropanolischem Reaktionsmedium erfolgreich [16]. Da sich bei der basisch-induzierten ortho-Semidinumlagerung intermediär als Vorstufe Azoxy- bzw. Azocarbazole durch bimolekulare Reaktionen bilden, ist eine gute Löslichkeit der Ausgangsstoffe von entscheidender Bedeutung. Die zur Darstellung der o. g. aminosubstituierten Diindolophenazine verwendeten dinitrierten Carbazole (3,6-Dinitro-9-isoamylcarbazol (**22**), 3,6-Dinitro-9-phenylcarbazol (**24**) und 3,6-Dinitro-9-(4-acetylaminophenyl)carbazol (**25**)) sind in Ethanol und Isopropanol sehr schlecht löslich und können deshalb in diesen Lösungsmitteln nicht zu den entsprechenden aminosubstituierten Phenazinen umgesetzt werden. Als Lösungsmittel kommen Alkohole mit guter Ausgangsstoff- und Laugenlöslichkeit, genügend hohem Siedepunkt (in Methanol bleibt die Reduktion von 9-Alkyl-3-nitrocarbazolen - offensichtlich aufgrund der zu niedrigen Reaktionstemperatur - aus) und einer dem Ethanol bzw. Isopropanol ähnlichen Basizität in Frage. Zunächst wurde versucht, das 3,6-Dinitro-9-isoamylcarbazol (**22**), 3,6-Dinitro-9-phenylcarbazol (**24**) und das 9-(4-Acetylaminophenyl)-3,6-dinitrocarbazol (**25**) mit Zink in 2-Ethoxyethanol/NaOH als Reaktionsmedium (die dinitrierten Carbazole sind in 2-Ethoxyethanol gut löslich, es hat einen Siedepunkt von 135 °C und löst Laugen) zu den entsprechenden aminosubstituierten Diindolophenazinen umzusetzen. Nach Entfärbung der Reaktionslösung konnten bei den drei Reaktionen jeweils zwei farblose, blau-fluoreszierende Verbindungen dünnschichtchromatografisch nachgewiesen werden, welche als die entsprechenden Amine und Semidine identifiziert werden konnten. Die Identifikation der Amine erfolgte durch den Vergleich der R_f -Werte mit authentischen Proben, welche durch die Umsetzung einer HCl-sauren ethanolischen Lösung von **22**, **24** bzw. **25** mit Zink und anschließende Zugabe einer 50%igen wässrigen NaOH-Lösung bei 78 °C erhalten wurden. Die Semidine (**31a**, **31b** und **31c**) wurden indirekt dünnschichtchromatografisch nachgewiesen, da diese Zwischenprodukte nicht isoliert und charakterisiert werden konnten.

Wird eine Probe der entfärbten Reaktionslösung mit H₂O₂ versetzt und 10 min erhitzt, ist wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Semidine ausschließlich das gebildete Phenazin (**33**, **34** und **35**) (Vergleich der R_F-Werte mit authentischer Probe) und das entsprechende Amin (**32a**, **32b** und **32c**) dünnschichtchromatografisch nachweisbar. Nachdem bei 40 °C Luftsauerstoff eingeleitet wurde, färbte sich die Reaktionslösung intensiv rot, ein Feststoff fiel jedoch nicht aus. Die Isolierung der aminosubstituierten Diindolophenazine geschah durch Ausfällen mit Wasser, Abtrennung der Amine aus dem Produktgemisch durch Herauslösen mit 10%iger Salzsäure und säulenchromatografischer Feinreinigung. Die erhaltenen Verbindungen wurden ¹H-NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch untersucht. Es konnte der Beweis erbracht werden, daß es sich bei den isolierten Verbindungen um das 5,13-Diamino-8,16-diisoamyl-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**33**), 5,13-Diamino-8,16-diphenyl-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**34**) und 5,13-Diamino-8,16-bis(4-aminophenyl)-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**35**) handelt (Schema 7). Die Ausbeuten an Phenazin liegen bei den drei Reaktionen zwischen 9-13%. Wie in Abschnitt 2.2.1. bereits ausführlich erläutert wurde, ist auch bei diesen Reaktionen neben der intermediären Bildung von 3-Azoxycarbazolen und 3-Azocarbazolen, aus denen durch Reduktion und Umlagerung die Semidine und nach Oxidation die Phenazine entstehen, auch die Bildung verschiedener di- bzw. oligomerer Azoxy- bzw. Azocarbazole möglich. Es ist daher überraschend, daß nach Beendigung der Reaktion ausschließlich die Aminocarbazole und die Phenazine nachgewiesen werden konnten. Folglich werden bei diesen Reaktionen alle o. g. Verbindungen zu den jeweils zwei Reaktionsprodukten umgesetzt. Die Aminbildung bewirken aber eine erhebliche Ausbeuteminderung an Phenazin.



Schema 7

Für die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abb. 2) der 5,13-Diamino-8,16-diaryl- bzw. 5,13-Diamino-8,16-dialkyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazine (**33**, **34** und **35**) ist das Signalmuster des Diindolo-phenazinsystems (zwei Dublett-Signale im Bereich 6,9-7,5 ppm, zwei Dublett-Signale bei 7,9-8,3 ppm und ein Singulett bei 8,3-8,4 ppm) sehr charakteristisch, wobei die chemischen Verschiebungen der Protonen unabhängig von der Art des Substituenten in der 8- und 16-Stellung praktisch konstant bleiben ($\pm 0,15$ ppm).

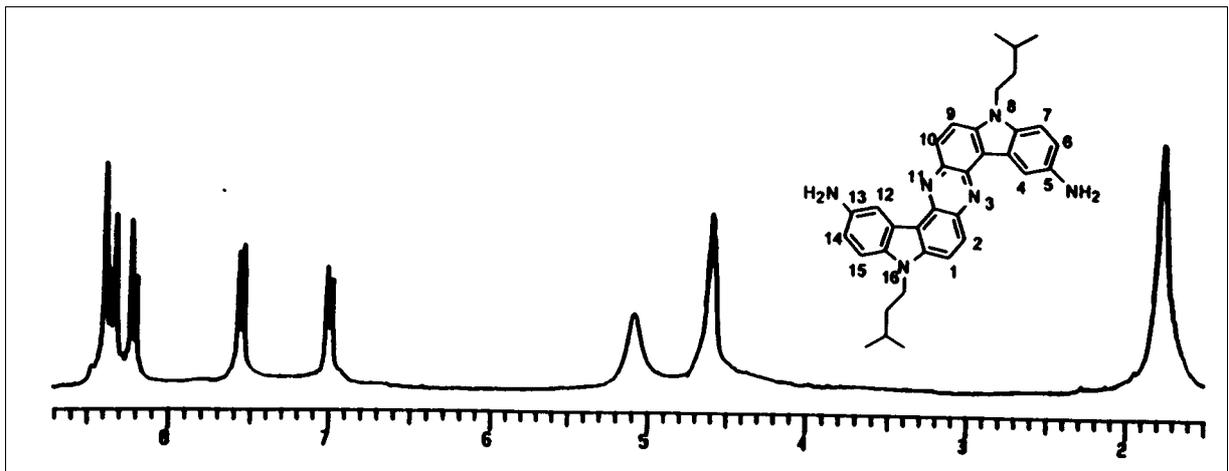


Abb. 2: ¹H-NMR-Spektrum von 5,13-Diamino-8,16-diisooamyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**33**) (DMSO-d₆)

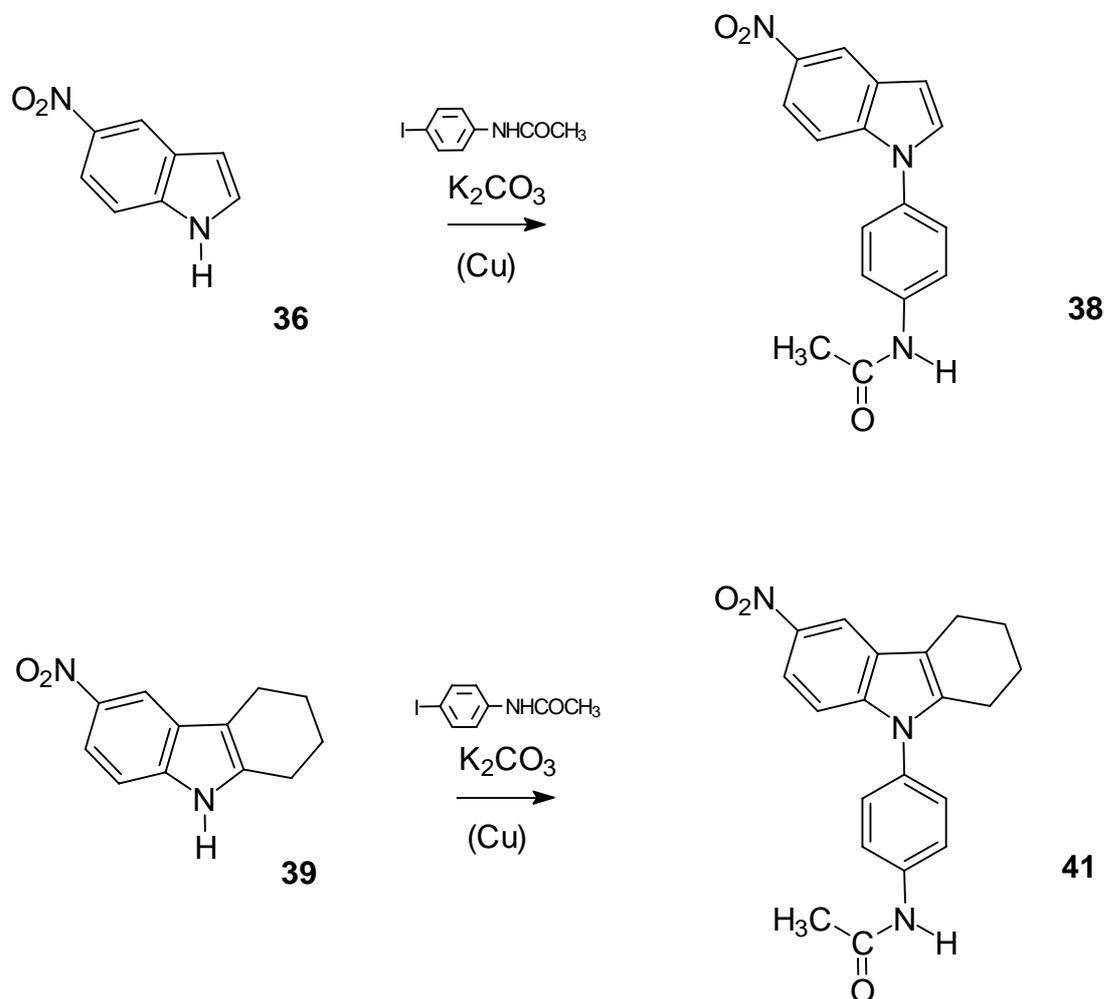
2.2.3. Darstellung aminosubstituierter Dipyrrolophenazine

Die basisch-induzierte ortho-Semidinumlagerung ist bisher nur bei der Umsetzung 9-N-substituierter 3-Nitro- bzw. Azocarbazole mit Zink in basisch-ethanolischer Lösung beobachtet worden. Es ist daher von besonderem Interesse, weitere aminosubstituierte kondensierte Phenazine darzustellen und deren Azofarbstoffe im Hinblick auf ihre elektrofotografische Empfindlichkeit zu charakterisieren.

2.2.4. Darstellung von 1,7-Bis(4-aminophenyl)dipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin und 8,16-Bis(4-aminophenyl)-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodiindolo[3,2-*a,h*]phenazin

Zur Darstellung geeigneter Aminonitroindole wurde das 5-Nitroindol (**36**) und das 3-Nitro-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**39**) in der 1- bzw. 9-Position acetylaminophenyliert.

Die Bildung von 1-(4-Acetylaminophenyl)-5-nitroindol (**38**) bzw. 9-(4-Acetylaminophenyl)-3-nitro-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**41**) wurde durch das Umsetzen von 5-Nitroindol (**36**) bzw. 3-Nitro-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**39**) mit 4-Acetylamino-1-iodbenzol, K₂CO₃ und Kupferpulver als Katalysator in DMF als Lösungsmittel bei 135 °C mit mäßigen Ausbeuten (35% bzw. 38%) realisiert. Die Struktur der erhaltenen Verbindungen konnte durch ¹H-NMR-spektroskopische sowie elementaranalytische Untersuchungen bestätigt werden (Schema 8).

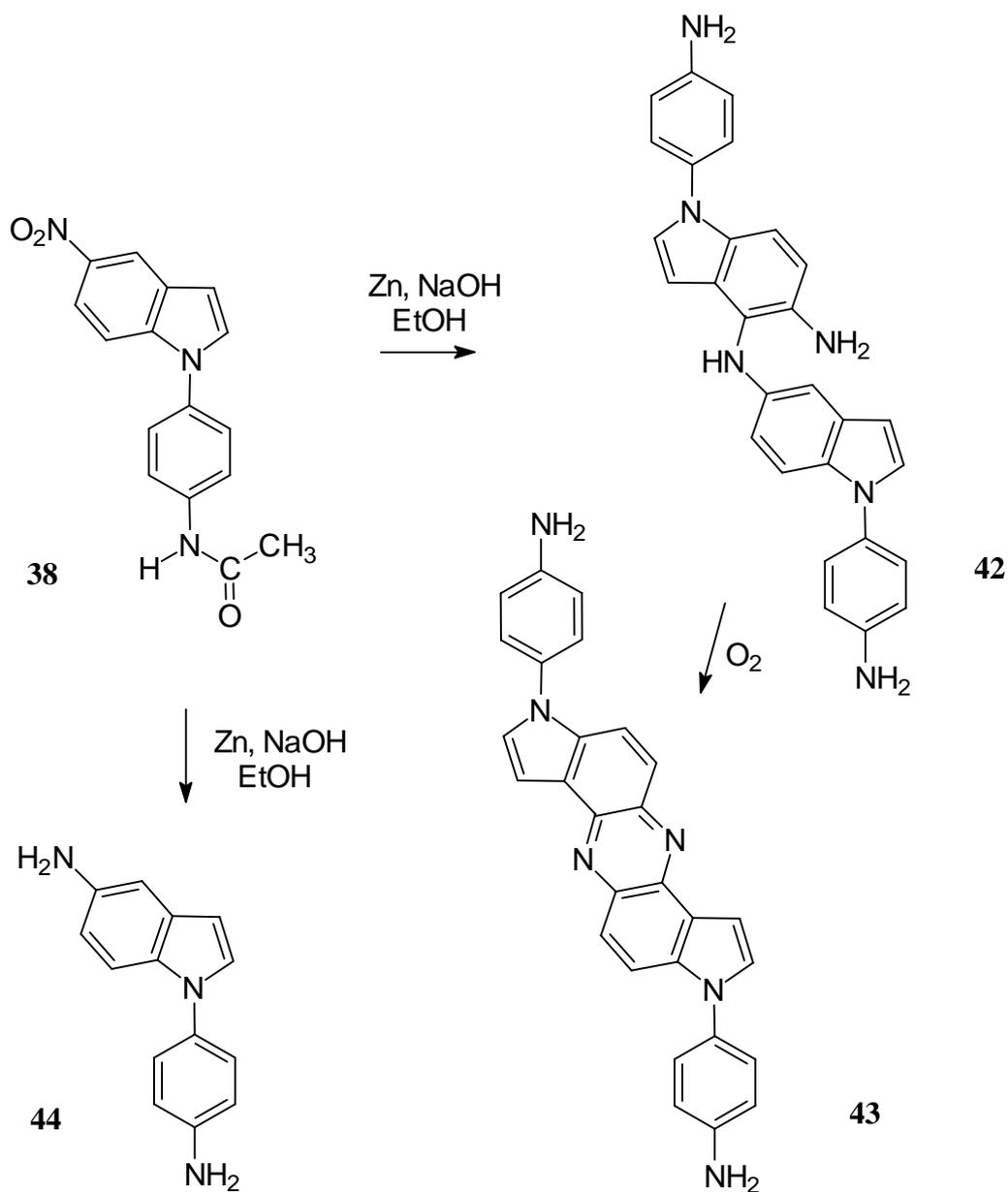


Schema 8

Zunächst wurde versucht, durch Reduktion, Umlagerung und anschließende Oxidation das 1-(4-Acetylaminophenyl)-5-nitroindol (**38**) bzw. 9-(4-Acetylaminophenyl)-3-nitro-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**41**) zum 1,7-Bis(4-aminophenyl)dipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**43**) bzw. 8,16-Bis(4-aminophenyl)-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**45**) umzusetzen. Nach Entfärbung der Reaktionslösung und darauffolgender 2-stündiger Einleitung von

Luft fielen bei beiden Reaktionen orange-farbene Feststoffe aus, welche nach Reinigung und Umkristallisation aus DMF $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sowie elementaranalytisch untersucht wurden. Es konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei den isolierten Verbindungen um das 1,7-Bis(4-aminophenyl)dipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**43**) bzw. 8,16-Bis(4-aminophenyl)-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**45**) handelt, welche mit einer Ausbeute von 26% bzw. 29% erhalten wurden. Die Problematik der geringen Produktausbeute ist in den Abschnitten 2.2.1. bzw. 2.2.2. bereits ausführlich erörtert worden. Der Bildung der Phenazine **43** und **45** wird am Beispiel von Substanz **43** in Schema 9 veranschaulicht.

Die nach Entfärbung der Reaktionslösung entstandenen Semidine konnten dünnschichtchromatografisch nur indirekt nachgewiesen werden, da diese Zwischenprodukte nicht isoliert und charakterisiert wurden. Wird eine Probe der entfärbten Reaktionslösung mit H_2O_2 versetzt und 10 min erhitzt, ist wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Semidine ausschließlich das gebildete Phenazin (**43**, **45**) (Vergleich der R_f -Werte mit authentischer Probe) und das 5-Amino-1-(4-aminophenyl)indol (**44**) bzw. 3-Amino-9-(4-aminophenyl)-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**46**) (Vergleich der R_f -Werte mit authentischen Proben, welche durch Umsetzen einer HCl-sauren, ethanolischen Lösung von **38** bzw. **41** mit Zink und anschließende Zugabe einer 50%igen wässrigen NaOH-Lösung bei 78 °C erhalten wurden) dünnschichtchromatografisch nachweisbar, wobei die farblose, blau-fluoreszierende Substanz, welche vor der Oxidation dünnschichtchromatografisch erfaßt werden konnte, quantitativ zum Phenazin umgesetzt wurde.



Schema 9

Abb. 3 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 8,16-Bis(4-aminophenyl)-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**45**). Das Multiplett-Signal bei 1,92 ppm wurde den Protonen $\text{H}_{4/7}$ bzw. $\text{H}_{12/15}$ zugeordnet, während die Triplet-Signale der Protonen $\text{H}_{13/14}$ sowie $\text{H}_{5/6}$ und das Singulett-Signal der Amino-Gruppe bei 2,64 ppm, 3,41 ppm bzw. 5,30 ppm lokalisiert sind. Bei 6,77 ppm und 7,12 ppm bzw. 7,57 ppm und 7,71 ppm sind jeweils zwei gekoppelte Dublett-Signale zu finden, welche den Protonen des Phenylringes bzw. den Protonen $\text{H}_{1/9}$ und $\text{H}_{2/10}$ zugeordnet werden können.

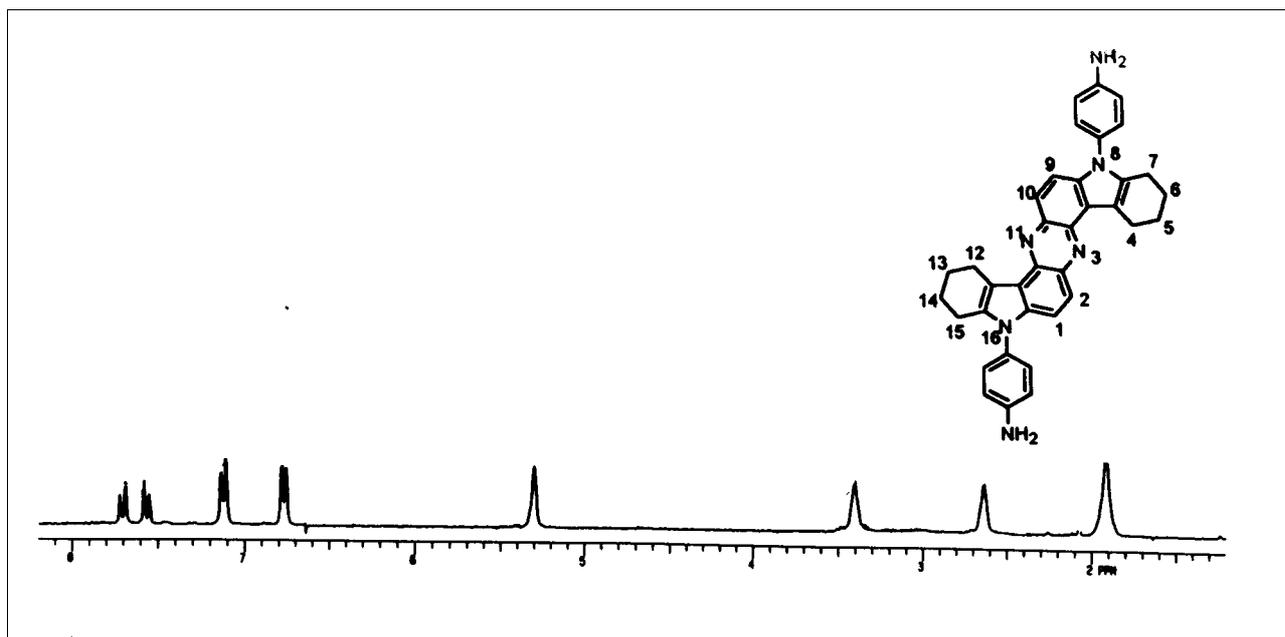
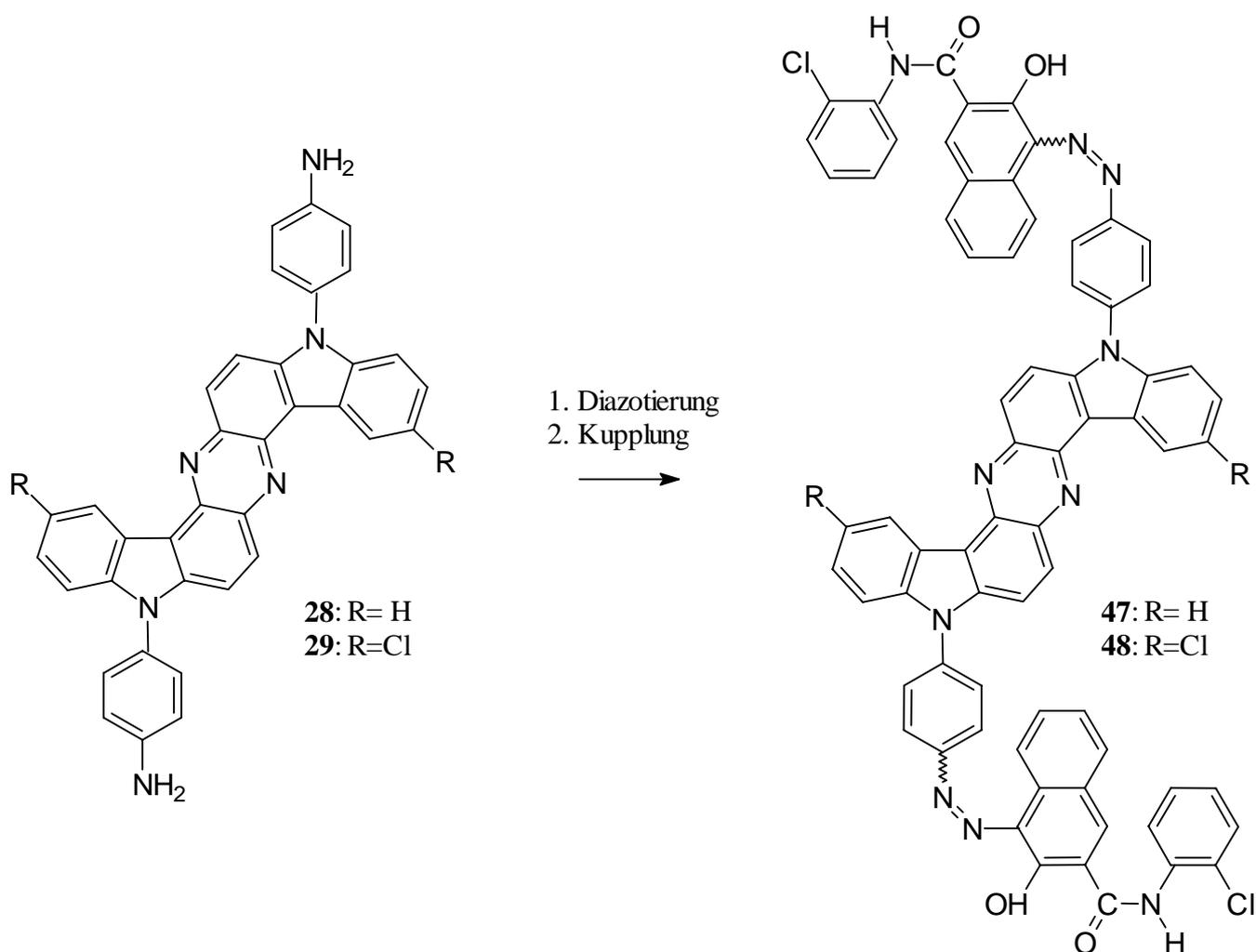


Abb. 3: ¹H-NMR-Spektrum von 1,7-Bis(4-aminophenyl)-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydroindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**45**) (DMSO-*d*₆)

2.3. Darstellung von Azofarbstoffen aus aminosubstituierten Diindolophenazinen

Unter den etablierten Verfahren zur Reproduktion von Informationen hat das elektrofotografische Kopierverfahren eine herausragende Bedeutung. Die Elektrofotografie basiert auf der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit infolge der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Fotoleitern [17]. Neben anorganischen Fotoleitern auf Selen- bzw. Zinkoxid-Basis finden eine Vielzahl polymerer und niedermolekularer organischer Verbindungen (z. B. Poly-(N-vinylcarbazol) [18-19]) wegen ihrer Elektronendonator-Eigenschaft als Fotoleiter Anwendung. Intensive Forschungen auf dem Gebiet von Azopigment-Sensibilisatoren fanden vor allem in Japan und Deutschland [20-21] in entsprechenden Patenten ihren Niederschlag. Hervorragenden Sensibilisator-Farbpigmenten ist eine effiziente fotoinduzierte Elektronen-Loch-Paar-Bildung eigen. Als Sensibilisatoren für die Elektrofotografie werden Azofarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum, das im Bereich von 500 nm bis 600 nm liegt und einer elektrofotografischen Empfindlichkeit von $\leq 0,5 E_{0,5}/\mu\text{Jcm}^{-2}$ eingesetzt. Die in der Firma Syntec GmbH Wolfen durchgeführten Messungen zur Bestimmung der elektrofotografischen Empfindlichkeit verschiedener Azofarbstoffe lassen die empirische Folgerung zu, daß vornehmlich Azofarbstoffe mit einem Akzeptor im Diazoniumteil und Naphthol-AS-Kuppler bestimmter Struktur elektrofotografische Sensibilität besitzen. Durch Verstarrung des Moleküls erhöht sich wegen der Unterdrückung thermischer Desaktivierungsprozesse angeregter Zustände die elektrofotografische Sensibilität des Azofarbstoffs. Da das starre Phenazin-Molekül als Akzeptor aufzufassen ist, erschien es erfolgversprechend, geeignete Diindolophenazin-Azofarbstoffe darzustellen und ihre elektrofotografische Empfindlichkeit zu bestimmen. Literaturrecherchen ergaben, daß verschiedene Phenazin- und Phenazin-N,N-dioxid-Azofarbstoffe eine hohe elektrofotografische Sensibilität aufweisen [22-23]. Zur Darstellung der Diindolophenazin-Azofarbstoffe wurden die aminosubstituierten Diindolophenazine mit NaNO_2 in HCl-saurer Suspension bei 0 °C diazotiert. Die Bildung der Diazoniumsalze ist durch IR-spektroskopische Untersuchungen gesichert worden [2245-2280 cm^{-1} ($-\text{N}\equiv\text{N}^+$), 1080-1090 cm^{-1}

¹ (BF₄⁻)]. Die Kupplung der Diazoniumsalze mit Naphthoesäure-2-chloranilid wurde in DMSO und Natriumacetat als Hilfsbase bei Raumtemperatur durchgeführt, da sich das Naphthoesäure-2-chloranilid in vielen Versuchen der Syntec GmbH Wolfen als einer der günstigsten Naphthol-AS-Kuppler für die Darstellung elektrofotografisch wirksamer Azopigmente erwiesen hat. In Schema 10 wird der Bildungsweg der Azofarbstoffe **47** bzw. **48** veranschaulicht.



Schema 10

Abb. 4 zeigt das UV-VIS-Spektrum des Azofarbstoffs von 8,16-Bis(4-aminophenyl)-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**47**). Das Spektrum weist im UV-Bereich ein Maximum bei 318 nm und im sichtbaren Bereich zwei Maxima bei 427 nm und 532 nm auf. Die elektrofotografische Empfindlichkeit im Testsystem beträgt 1,2 E_{0,5}/μJcm⁻² und ist für eine industrielle Nutzung des Azofarbstoffes **47** leider zu gering. Das UV-VIS-Spektrum des Azofarbstoffs von 8,16-Bis(4-aminophenyl)-5,13-dichlordiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**48**) ist

dem des Azofarbstoffs von 8,16-Bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**47**) sehr ähnlich. Die elektrofotografische Empfindlichkeit des Azofarbstoffes wurde nicht bestimmt, da die erhaltene Substanz nicht den erforderlichen, sehr strengen Reinheitskriterien entsprach (siehe Elementaranalyse, experimenteller Teil).

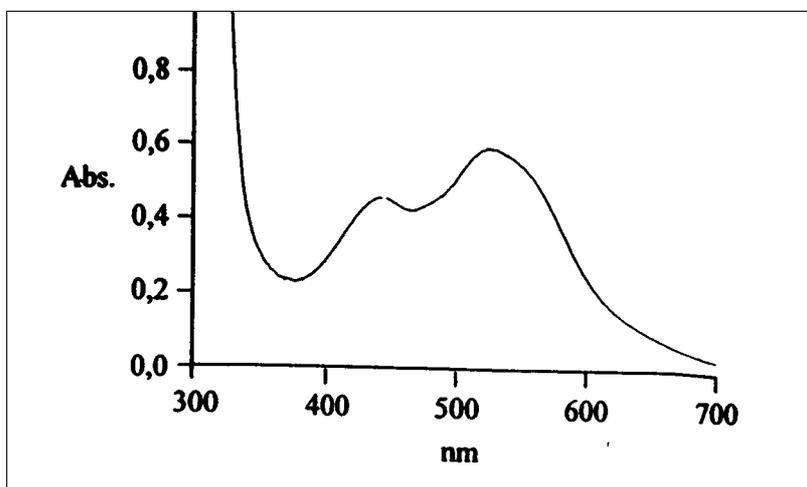
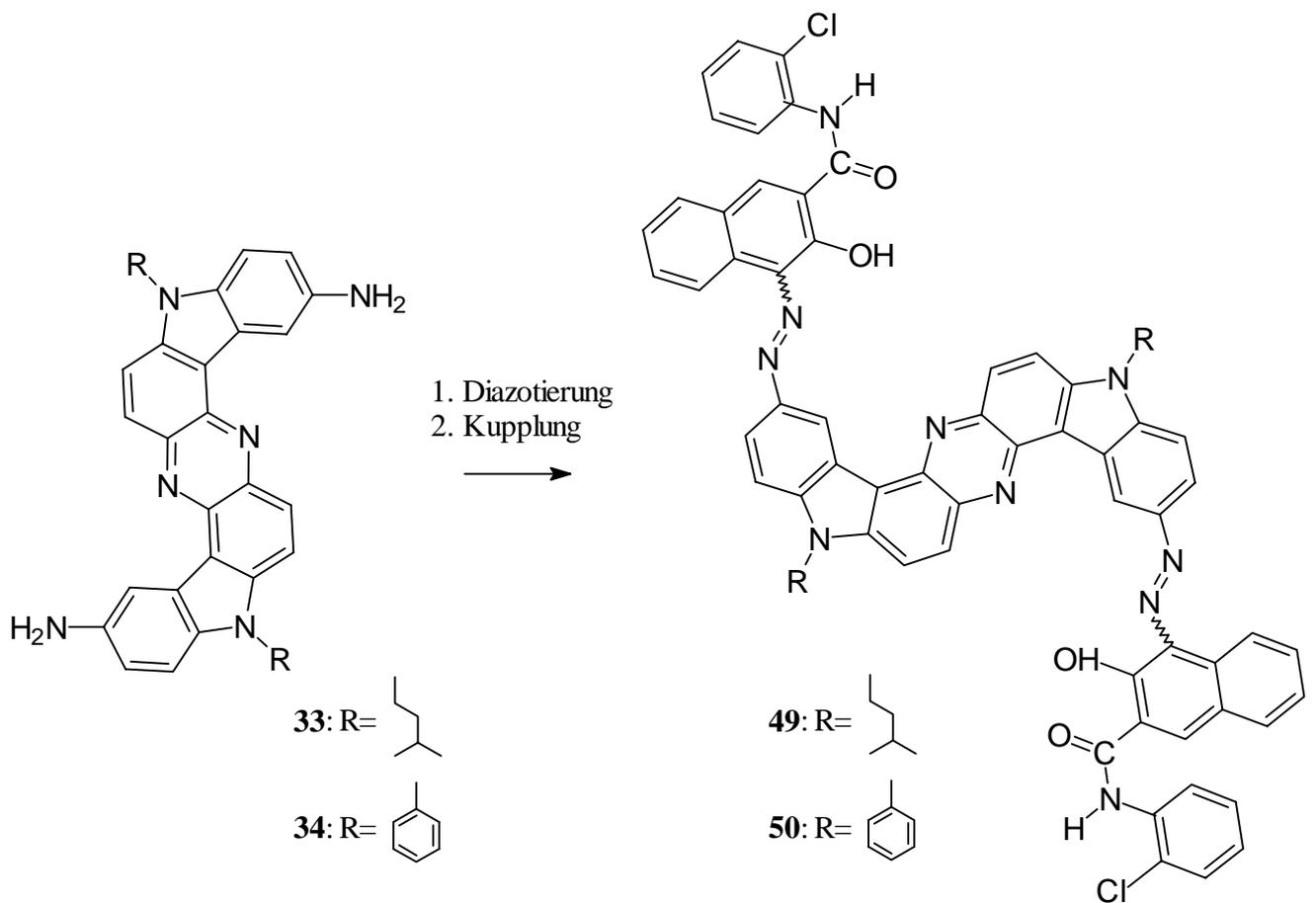


Abb. 4: UV-VIS-Spektrum des Azofarbstoffs von 8,16-Bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**47**), (DMF)

Die Azofarbstoffe von 5,13-Diamino-8,16-diphenyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**50**) und 5,13-Diamino-8,16-diisoamyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**49**) wurden, wie die o.g. Azofarbstoffe, durch Diazotierung mit NaNO_2 in HCl-saurer Suspension und Kupplung in DMSO mit Naphthoesäure-2-chloranilid dargestellt (Schema 11).



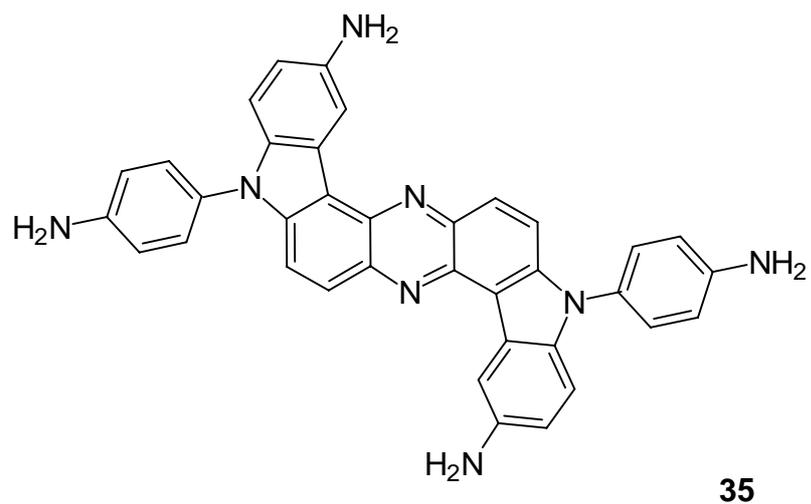
Schema 11

Das UV-VIS-Spektrum des Azofarbstoffs von 5,13-Diamino-8,16-diphenyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**50**) weist im sichtbaren Bereich zwei Maxima bei 428 nm und 556 nm auf und liegt daher in einem für eine elektrofotografische Lampenbelichtung günstigen Bereich. Die elektrofotografische Empfindlichkeit des Azofarbstoffes ist sehr gering. Dieser Azofarbstoff ist daher für eine industrielle Nutzung ungeeignet. Das UV-VIS-Spektrum des Azofarbstoffs von 5,13-Diamino-8,16-diisoamyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**49**) ist dem des Azofarbstoffs von 5,13-Diamino-8,16-diphenyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**50**) sehr ähnlich. Im sichtbaren Bereich sind zwei Maxima bei 416 nm und 558 nm zu finden. Die elektrofotografische Empfindlichkeit des Azofarbstoffes ist allerdings ebenfalls sehr gering.

Die Synthese des Azofarbstoffes von 5,13-Diamino-8,16-bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**51**), (Schema 12) erwies sich im Hinblick auf die Erfüllung der strengen Reinheitskriterien als schwierig, da bei der Diazotierung auch bei sehr vorsichtiger Zugabe der NaNO₂-Lösung und guter Kühlung N₂-Abspaltung beobachtet wurde. Folglich stimmen die elementaranalytisch bestimmten Werte für C, N, H und Cl nicht exakt mit den berechneten Werten überein (Tab. 1).

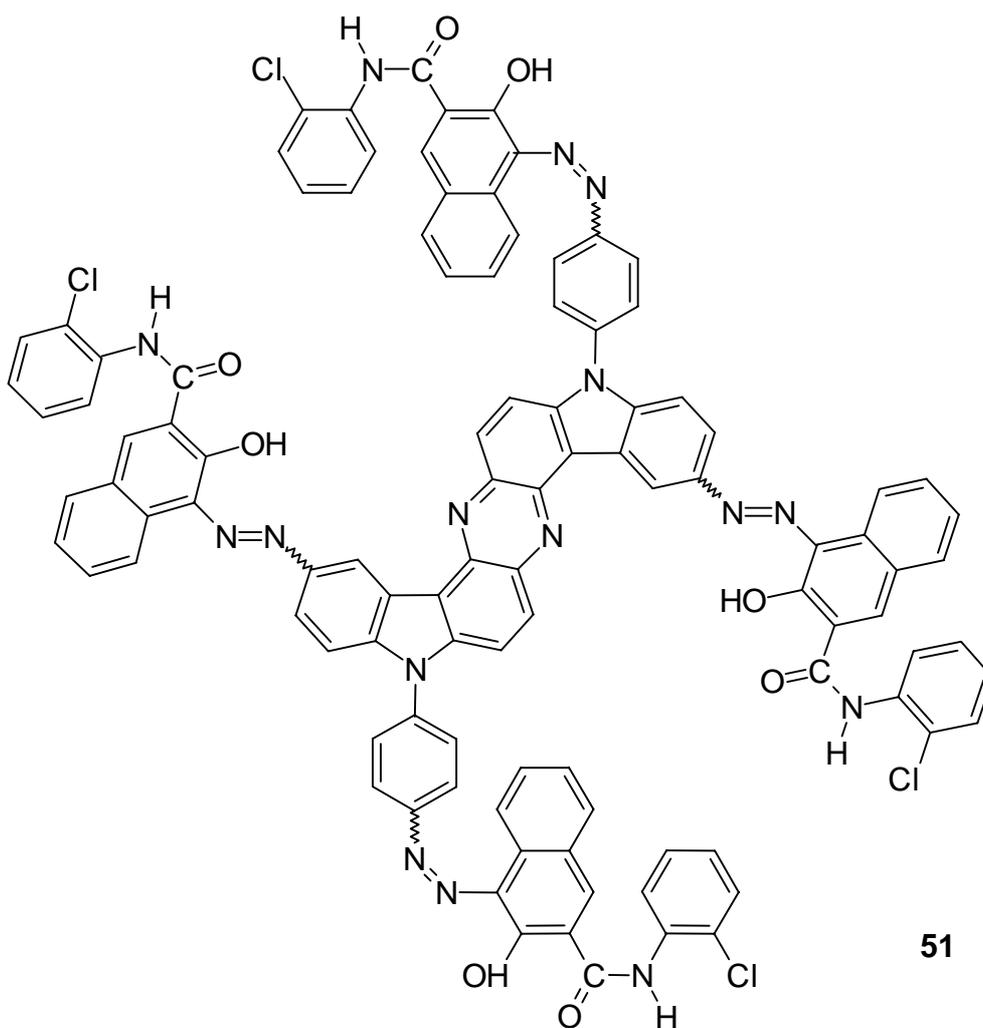
Berechnet	C: 69,18	N: 12,41	H: 3,46	Cl: 7,85
Gefunden	C: 68,59	N: 12,18	H: 3,74	Cl: 7,34

Tab. 1: Elementaranalytisch berechnete und gefundene Werte von Substanz **51**



1. Diazotierung
2. Kupplung

↓



Schema 12

Der Azofarbstoff von 5,13-Diamino-8,16-bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**51**) weist im UV-VIS-Spektrum ein Maximum im sichtbaren Bereich bei 537 nm sowie zwei Schultern bei 390 nm und 590 nm auf. Die elektrofotografische Empfindlichkeit eines Testsystems unter Verwendung des Farbstoffs betrug $1,1 E_{0,5}/\mu\text{Jcm}^{-2}$. Er hat damit die besten Sensibilisierungseigenschaften von allen untersuchten Diindolophenazinazopigmenten. Offensichtlich wirkt sich die Erhöhung der Zahl der Azochromophore auf vier positiv auf die Sensibilisierungseigenschaften aus. Dennoch ist die mit diesem Farbstoff zu erreichende elektrofotografische Empfindlichkeit für eine industrielle Anwendung ebenfalls zu niedrig.

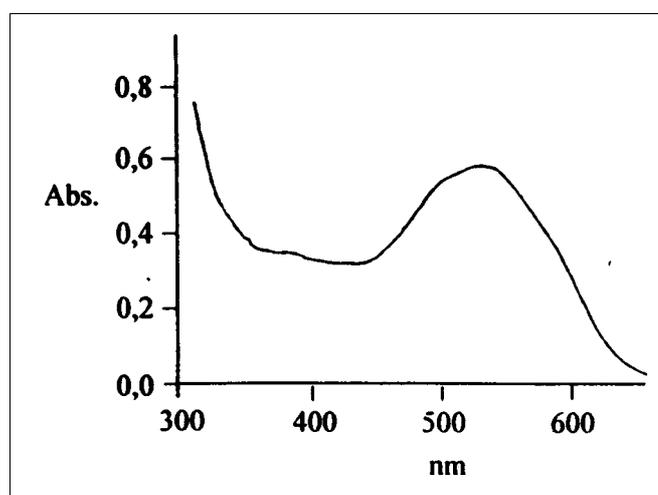
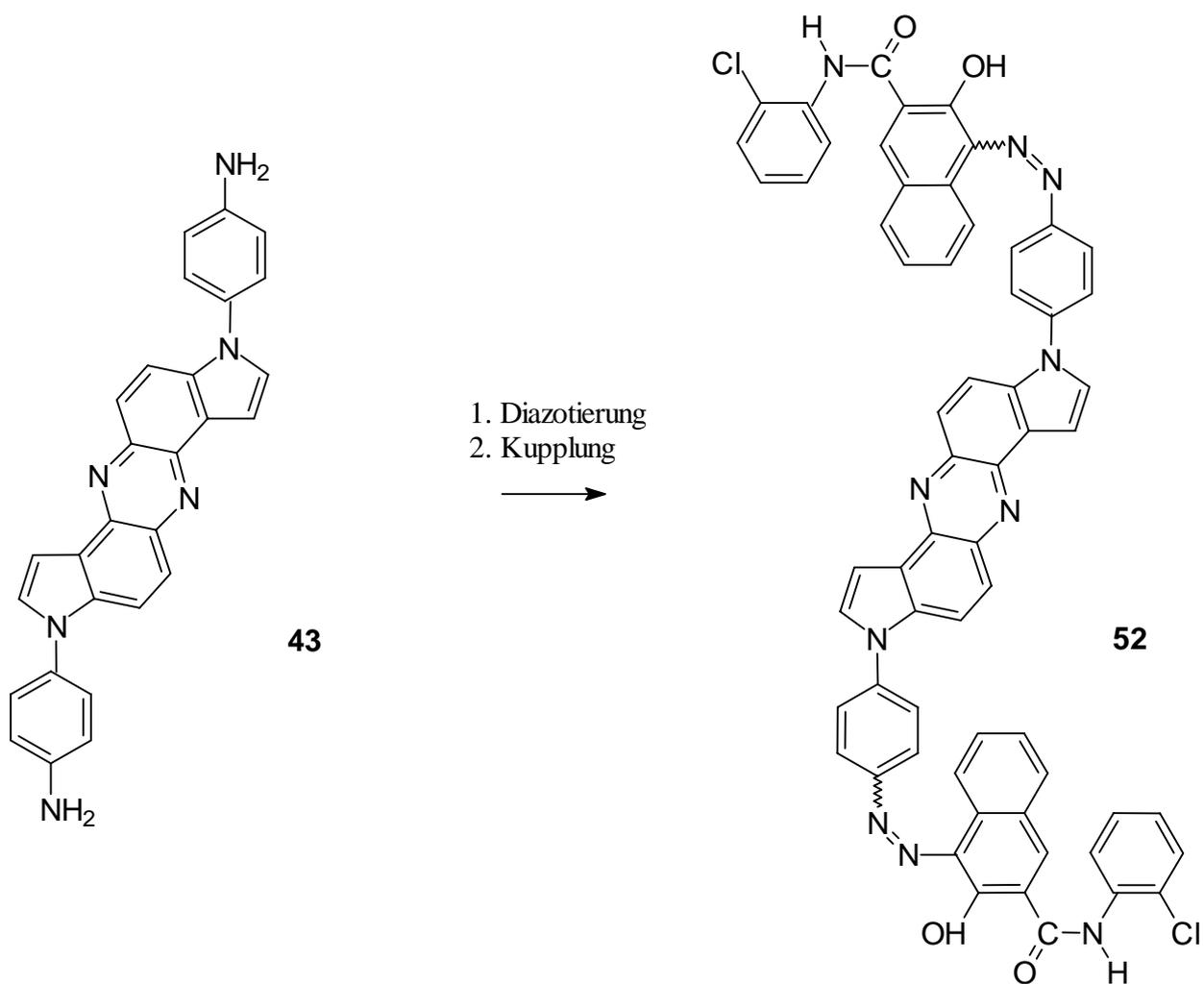


Abb. 5: UV-VIS-Spektrum des Azofarbstoffs von 5,13-Diamino-8,16-bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**51**), (DMF)

2.3.1. Azofarbstoffe von 1,7-Bis(4-aminophenyl)dipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin und 8,16-Bis-(4-aminophenyl)-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodiindolo[3,2-*a,h*]phenazin

Die Azofarbstoffe von 1,7-Bis(4-aminophenyl)dipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**52**) bzw. 8,16-Bis-(4-aminophenyl)-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**53**) wurden durch Diazotierung mit NaNO_2 in HCl-saurer Suspension und Kupplung in DMSO mit Naphthoesäure-2-chloranilid dargestellt. In Schema 13 wird die Darstellung der Azofarbstoffe **52** bzw. **53** am Beispiel der Synthese von Azopigment **52** illustriert.

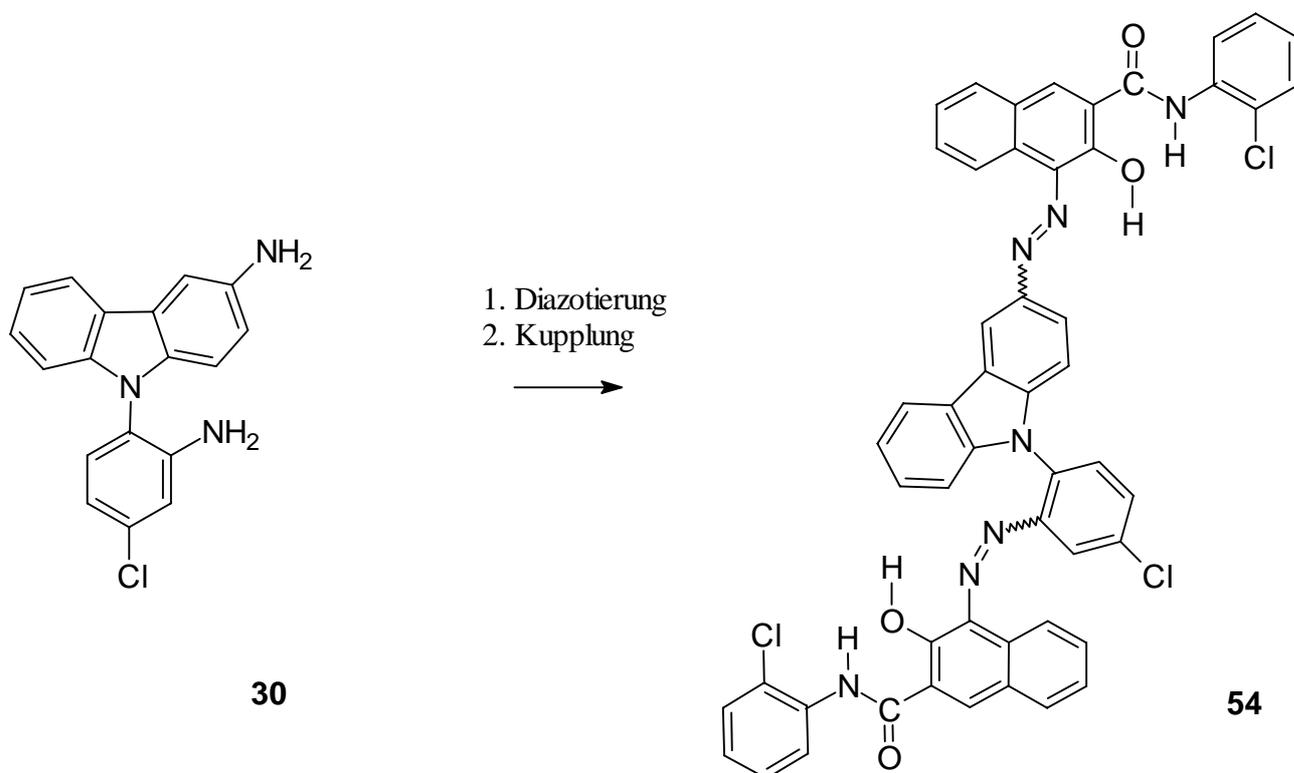


Schema 13

Das UV-VIS-Spektrum von **52** weist im sichtbaren Bereich zwei Maxima bei 417 nm und 533 nm auf. Wegen der - gegenüber dem Azopigment **52** - sehr ähnlichen Struktur, ist das UV-VIS-Spektrum des Azofarbstoffs **53** der Form nach nahezu identisch, wobei die zwei Absorptionsmaxima - geringfügig bathochrom verschoben - bei 427 nm und 534 nm zu finden sind. Die Bestimmung der elektrofotografischen Empfindlichkeit der Azofarbstoffe **52** bzw. **53** steht noch aus.

2.3.2. Azofarbstoffe von 3-Amino-9-(2-amino-4-chlorphenyl)carbazol und 2-(2-Amino-phenyl)-6-ethyl-1-(9'-ethylcarbazol-3'-yl)imidazo[4,5-c]carbazol

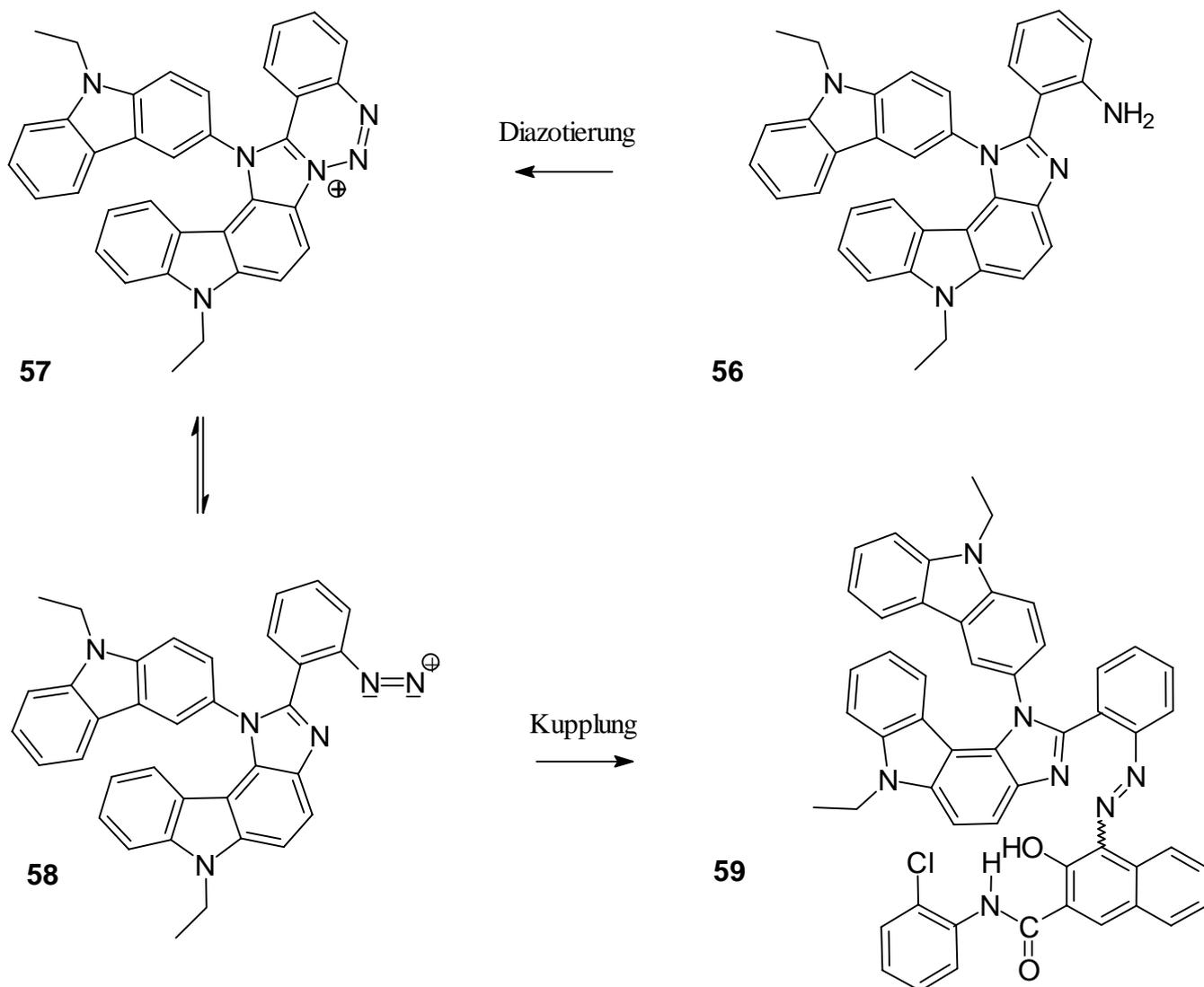
Einige Azofarbstoffe aminosubstituierter Carbazole weisen eine hohe elektrofotografische Sensibilität auf [24-26]. Es lag deshalb nahe, daß bei der Umsetzung von 9-(4-Amino-2-chlorphenyl)-3-nitrocarbazol (**14**) mit Zink in basisch-ethanolischer Lösung erhaltene 3-Amino-9-(4-amino-2-chlorphenyl)carbazol (**30**) zu diazotieren und mit dem Naphthol-AS-Kuppler zum entsprechenden Azofarbstoff umzusetzen, um dessen elektrofotografische Empfindlichkeit zu bestimmen. Die Synthese des Azofarbstoffs wird in Schema 13 aufgezeigt.



Schema 13

Der Azofarbstoff (**54**) weist im sichtbaren Bereich des UV-VIS-Spektrums ein Maximum bei 534 nm und eine Schulter bei 600 nm auf. Die elektrofotografische Empfindlichkeit des Azofarbstoffs ist allerdings äußerst gering, so daß dieser Weg nicht weiter verfolgt wurde.

Literaturrecherchen haben gezeigt, daß Imidazocarbazol-Azofarbstoffe auf ihre Eigenschaften als Sensibilisatoren für die Elektrofotografie bisher nicht untersucht wurden. Daher wurde ein Vertreter dieser Stoffklasse synthetisiert und charakterisiert. Zur Darstellung von 2-(2-Aminophenyl)-6-ethyl-1-(9'-ethylcarbazol-3'-yl)imidazo[4,5-c]carbazol (**56**) wurde das 3-Amino-9,9'-diethyl-4-(carbazol-3'-ylamino)carbazol (**3a**) mit 2-Nitrophenylaldehyd zum 2-(2-Nitrophenyl)-6-ethyl-1-(9'-ethylcarbazol-3'-yl)imidazo[4,5-c]carbazol (**55**) umgesetzt. Anschließend wurde die Nitrogruppe der Verbindung mit Zinn(II)chlorid in Ethanol/Salzsäure zur Aminogruppe reduziert. Die Diazotierung des 2-(2-Aminophenyl)-6-ethyl-1-(9'-ethylcarbazol-3'-yl)imidazo[4,5-c]carbazols (**56**) gelang in HCl-saurer Suspension mit NaNO_2 . IR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß die $-\text{N}\equiv\text{N}^{\oplus}$ -Bande im Spektrum fehlt, da sich durch einen intramolekularen Angriff des nucleophilen Stickstoffs in 3-Stellung an die elektrophile Diazoniumgruppe das Triazinium-Salz (**57**) bildet [27-30]. Da die N-N-Bindung nur sehr schwach ist, stellt sich in Lösung offensichtlich ein Gleichgewicht zwischen dem Diazoniumsalz (**58**) und dem Triaziniumsalz (**57**) ein, so daß Kupplung mit dem Naphthol-AS-Kuppler beobachtet wird (Schema 14).



Schema 14

Das UV-VIS-Spektrum des Azofarbstoffes **59** zeigt im UV-Bereich zwei Maxima bei 341 nm und 355 nm, sowie zwei Maxima bei 403 nm und 517 nm im sichtbaren Bereich. Der Azofarbstoff besitzt keine elektrofotografische Empfindlichkeit.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zur elektrofotografischen Empfindlichkeit der in dieser Arbeit vorgestellten Azofarbstoffe zusammengefasst. Die Azofarbstoffe absorbieren alle in einem Bereich, der für elektrofotografische Sensibilisatoren für Lampenbelichtung gefordert wird. Die Azofarbstoffe **47** und **51** besitzen mit Werten von $1,2 \text{ E}_{0,5}/\mu\text{Jcm}^{-2}$ bzw. $1,1 \text{ E}_{0,5}/\mu\text{Jcm}^{-2}$ eine mittlere elektrofotografische Empfindlichkeit, während die elektrofotografische Empfindlichkeit der Azopigmente auf Basis der übrigen aminosubstituierten Diindolophenazine (**49** und **50**) sehr gering ist. Die vorliegenden

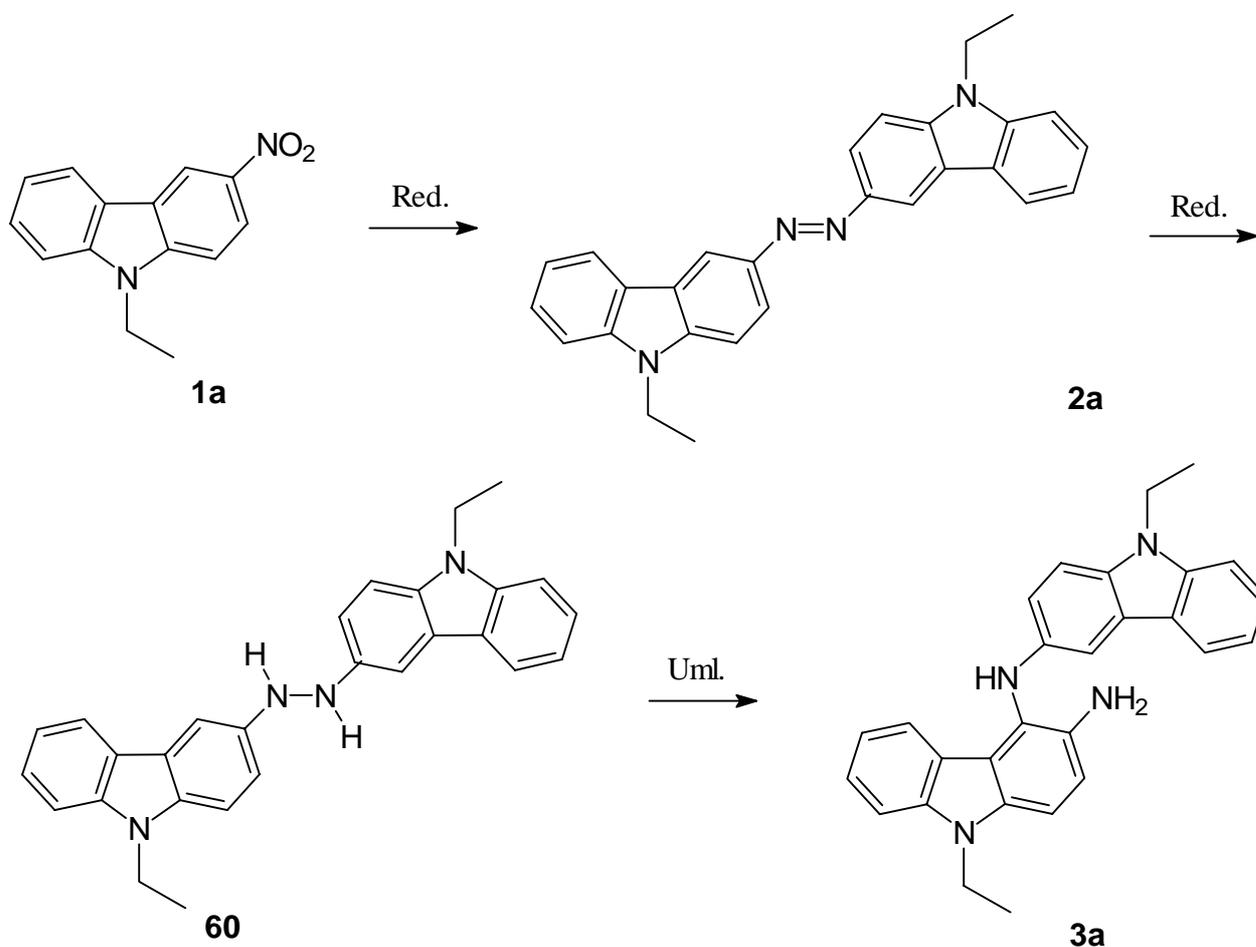
Ergebnisse zeigen, daß die Azopigmente der am Phenylring aminosubstituierten Diindolophenazine eine gegenüber den Azopigmenten der in 5- bzw. 13-Stellung aminosubstituierten Diindolophenazine deutlich höhere elektrofotografische Empfindlichkeit besitzen, wobei das Azopigment **51**, welches sowohl am Phenylring als auch in 5- bzw. 13-Stellung durch Azogruppen substituiert ist, die höchste elektrofotografische Sensibilität aufweist. Die vorliegenden Ergebnisse lassen die Vermutung zu, daß für Azopigmente auf Diindolophenazinbasis die Substitution des Diindolophenazin-Systems mit Azogruppen in 4-Stellung am Phenylring einen sehr günstigen Einfluß auf die elektrofotografische Sensibilität ausübt, während bei Substitution des Diindolophenazin-Systems mit Azogruppen in 5- bzw. 13-Stellung (Azopigmente **49** und **50**) eine nur geringe elektrofotografische Sensibilität beobachtet wird.

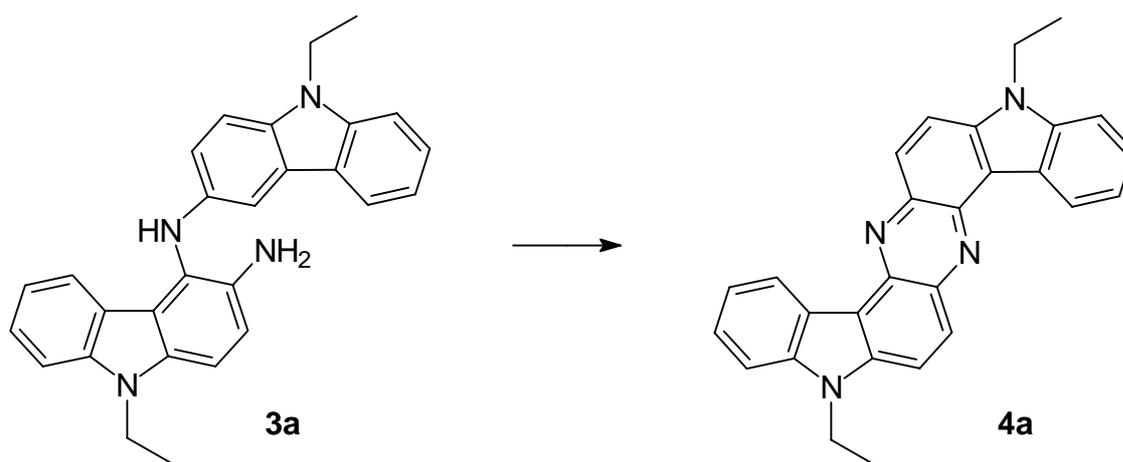
Azopigment	λ_{\max} (nm)	$E_{0,5}/\mu\text{Jcm}^{-2}$
47	532	1,2
49	558	gering
50	556	gering
51	537	1,1
54	534	keine
59	517	keine

Tab. 2: Elektrofotografische Empfindlichkeit und Absorptionsmaximum der Azopigmente **47**, **49**, **50**, **51**, **54** und **59**

2.4. Untersuchungen zum Mechanismus der basisch-induzierten ortho-Semidinumlagerung

Bekannt ist, daß sich durch Reduktion von 9-Alkyl-3-nitrocarbazolen **1a**, **1b** zunächst Azo- und Azoxycarbazole **2a**, **2b** bilden, welche wahrscheinlich zu Hydrazocarbazolen **60a**, **60b** weiterreduziert werden. Die Hydrazocarbazole **60a** und **60b**, so wurde vermutet, lagern dann nach Monodeprotonierung der Hydrazo-Gruppe intramolekular zu 3-Amino-9,9'-dialkyl-4-(carbazol-3'-ylamino)carbazolen **3a**, **3b** um [31]. Der intramolekulare Verlauf der basisch-induzierten ortho-Semidinumlagerung wurde durch Kreuzungsexperimente nachgewiesen. Die Semidine lassen sich durch Oxidation mit Luftsauerstoff bzw. Perhydrol in die Phenazine **4a** und **4b** überführen und sind somit Zwischenprodukte der Phenazinbildung (vgl. Schema 15). Die Bildung der Semidine durch eine radikalische intramolekulare Umlagerung wurde nicht vermutet, konnte aber auch nicht ausgeschlossen werden.

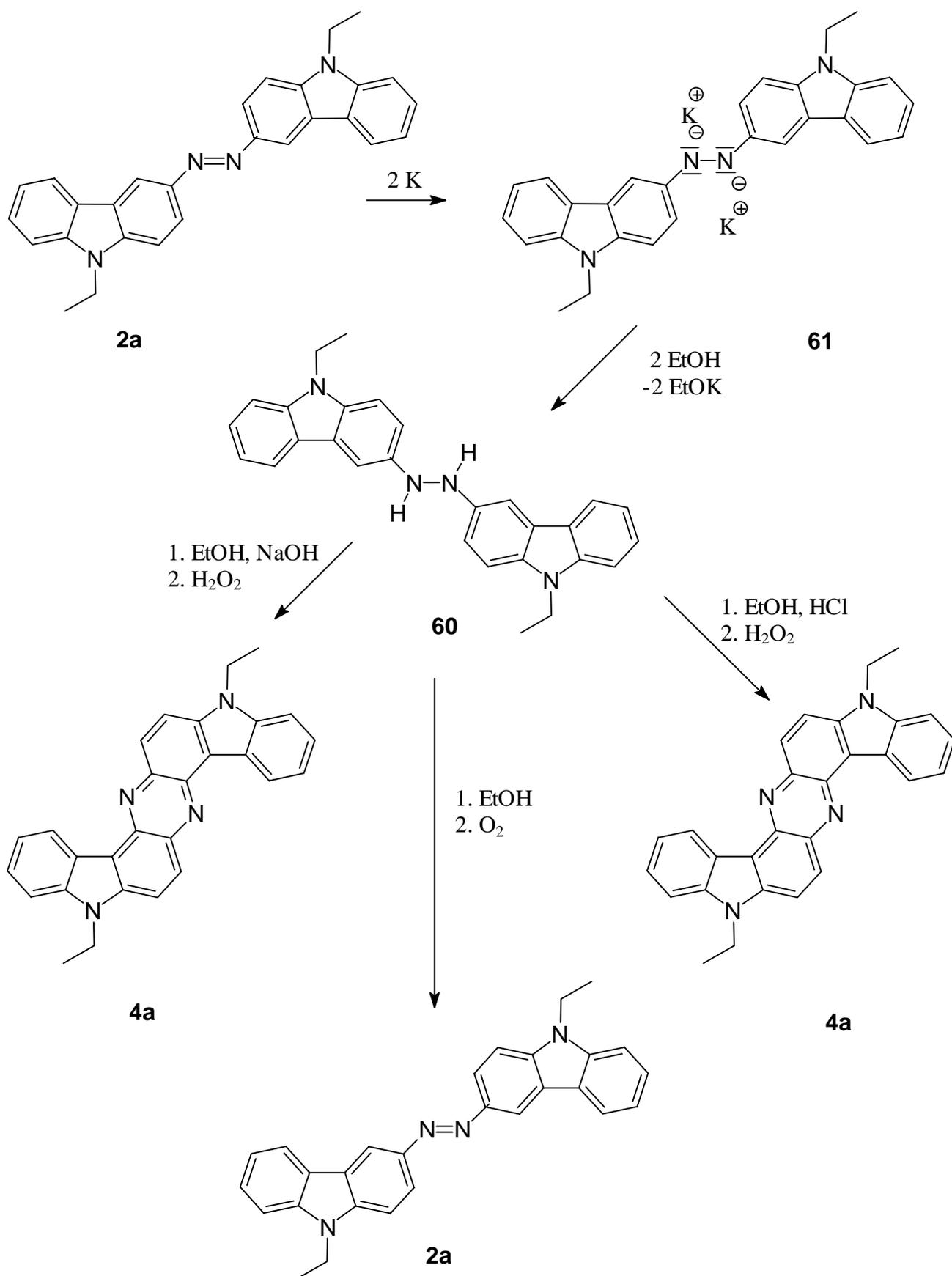




Schema 15

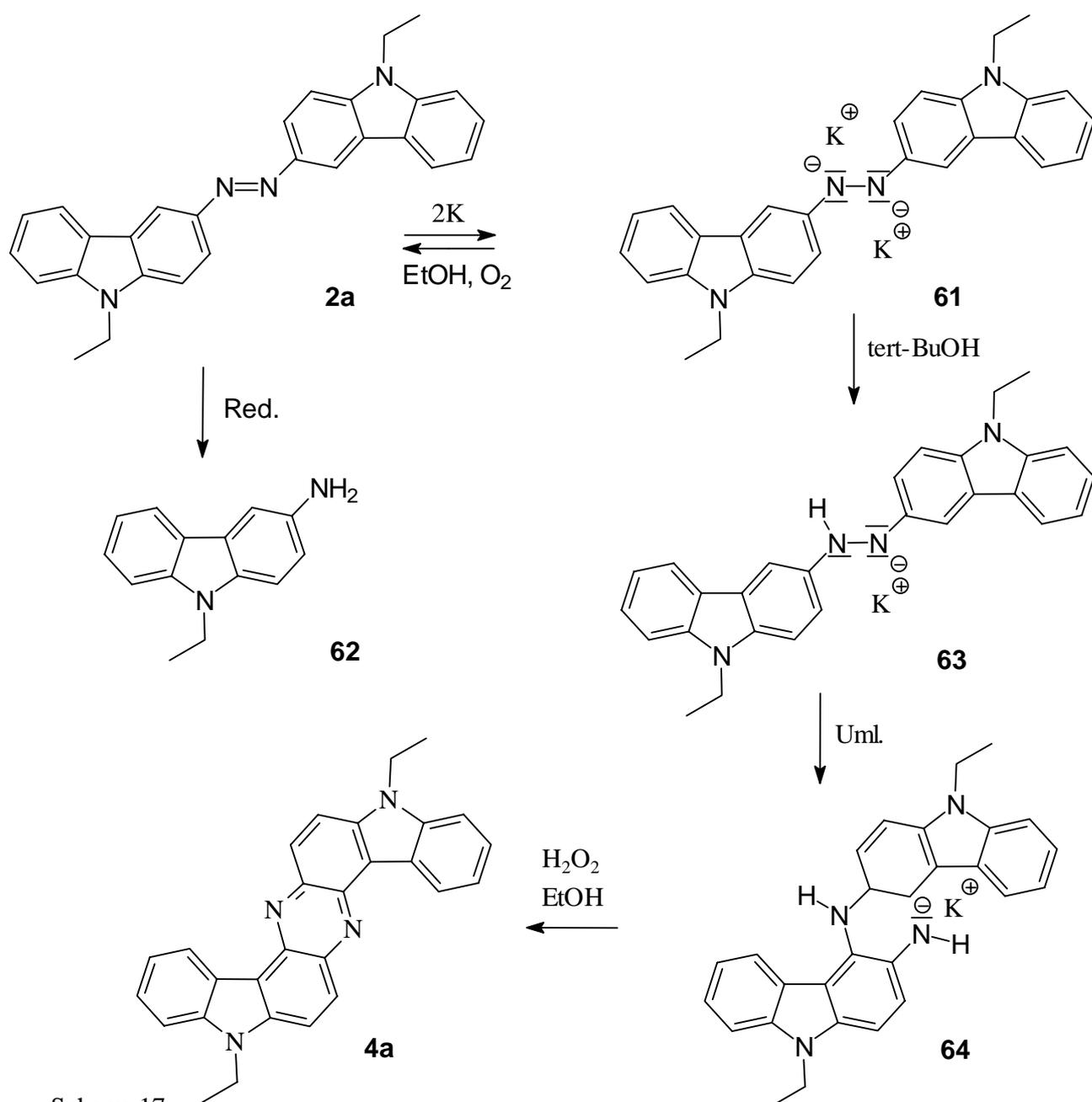
Untersuchungen zum Mechanismus der basisch-induzierten ortho-Semidinumlagerung sollten klären, welche Verbindung intramolekular umlagert.

Aus der Literatur ist die Umsetzung von Azoverbindungen mit Alkalimetallen zu Azodialkaliverbindungen bekannt [32]. Aus dem 9-Ethyl-3-azocarbazol (**2a**) konnte durch Umsetzung mit metallischem Kalium bei 80 °C in Toluol das Dikaliumsalz (**61**) synthetisiert werden, welches nach Abtrennen des Toluols und Zugabe von Ethanol zum 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60a**) umgesetzt wurde. Das 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60a**) wurde nicht isoliert und charakterisiert. Der Nachweis für das Vorliegen dieser Verbindung wurde durch eine sauer-induzierte ortho-Semidinumlagerung in sauerstofffreier HCl-saurer ethanolischer Lösung bei 70 °C und anschließende Oxidation des gebildeten Semidins (**3a**) (dünnschichtchromatografischer Nachweis) zum Phenazin (**4a**), welches in sehr hoher Ausbeute erhalten und identifiziert werden konnte, erbracht. In neutraler ethanolischer Lösung wird das 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60**) auch nach mehrstündigem Kochen nicht zum Semidin (**3a**) umgesetzt; nach Oxidation wurde nur das 3-Azo-9-ethylcarbazol (**2a**) und kein Phenazin (**4a**) erhalten. Wird die neutrale ethanolische Lösung von 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60**) mit 50%iger sauerstofffreier NaOH-Lösung versetzt, tritt bei 78 °C sehr schnell die Umlagerung zum Semidin (**3a**) ein (dünnschichtchromatografischer Nachweis). Nach Oxidation des Semidins (**3a**) mit Perhydrol konnte das Phenazin (**4a**) mit einer Ausbeute von 76% erhalten und identifiziert werden (vgl. Schema 16).



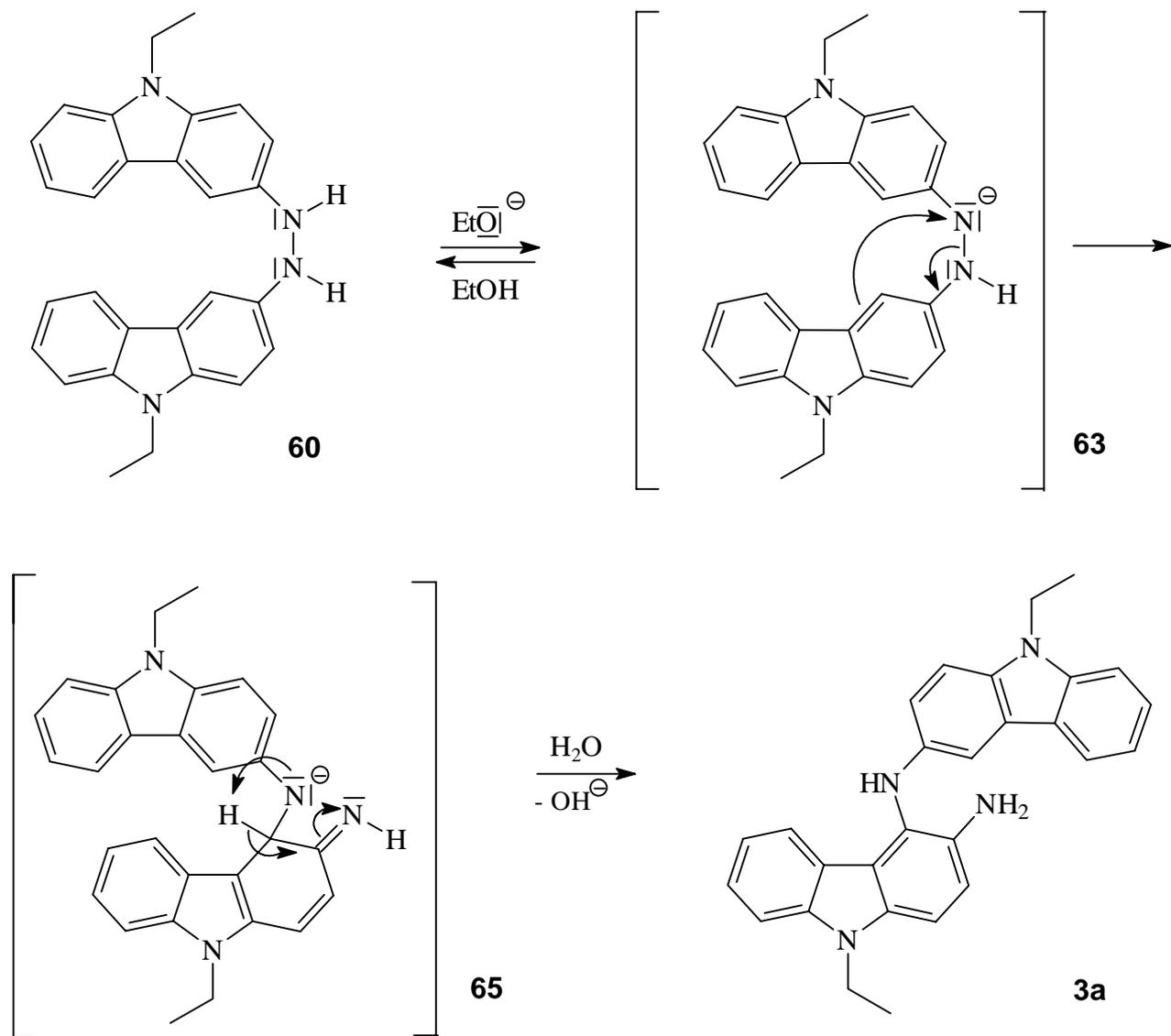
Schema 16

Der Nachweis, daß das 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60**) nach Monodeprotonierung der Hydrazogruppe umlagert, wurde durch Monoprotonierung von 9-Ethyl-3-azodikaliumcarbazol (**61**) mit einer equimolaren Menge tert-Butanol in Dioxan bei 80 °C erbracht. Das auf diesem Wege erhaltene Semidin (**64**) (dünnschichtchromatografischer Nachweis) wurde durch Oxidation ins Phenazin (**4a**) überführt und identifiziert (Ausbeute 81%) (vgl. Schema 17). Das 9-Ethyl-3-azodikaliumcarbazol (**61**) lagert auch nach mehrstündigem Kochen in Dioxan nicht zum Semidin (**3a**) um. Nach Protonierung von **61** und Oxidation mit Luftsauerstoff konnte nur das 9-Ethyl-3-azocarbazol (**2a**), (Ausbeute 79%) und das 3-Amino-9-ethylcarbazol (**62**) (Ausbeute 21%) isoliert und charakterisiert werden.



Schema 17

Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen wird die basisch-induzierte ortho-Semidinumlagerung durch Monodeprotonierung von 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60**) durch das Hydroxid- bzw. Ethoxid-Anion ausgelöst. Es wird vermutet, daß das monodeprotonierte 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**63**) bei erhöhter Temperatur in einer "konzertierten elektrophilen aromatischen Substitution" über eine nicht faßbare, nitrenartige Zwischenstufe zum Semidin (**64**) reagiert (vgl. Schema 18). Die Bildung eines freien Nitrens durch heterolytische N-N-Bindungsspaltung wird nicht für wahrscheinlich gehalten, da die Umlagerung zum Semidin regioselektiv abläuft und Kreuzungsexperimente gegen diesen Weg sprechen [31]. Außerdem ist es wahrscheinlich, daß sich bei der Umlagerung des deprotonierten Hydrazocarbazols (**63**) durch die Bildung eines freien Nitrens neben dem Semidin (**3a**) auch das 3-Azo-9-ethylcarbazol (**2a**) entsteht, da das freie Nitren sehr schnell zu Verbindung **2a** dimerisieren sollte. Als Nebenprodukt der basisch-induzierten ortho-Semidinumlagerung wurde bei den oben beschriebenen Reaktionen aber nur das 3-Amino-9-ethylcarbazol (**62**) dünnschichtchromatografisch nachgewiesen. Wird das 3-Azodikalium-9-ethylcarbazol (**61**) in toluolischer Suspension bei 0 °C durch Zugabe von Ethanol protoniert, bildet sich nach Oxidation von 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60**) neben dem 3-Azo-9-ethylcarbazol (**2a**), (Ausbeute 79%) das 3-Amino-9-ethylcarbazol (**62**) mit einer Ausbeute von 21%. Die Bildung von 3-Amino-9-ethylcarbazol (**62**) sollte wegen dieses experimentellen Befundes ein Nebenprodukt der Metallierung von 3-Azo-9-ethylcarbazol (**44**) sein. Unter dieser Voraussetzung ist die Umsetzung von 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60**) in basisch-ethanolischer Lösung eine Reaktion, bei der das Semidin (**3a**) mit quantitativer Ausbeute gebildet wird. Über den Zusammenhang von NH-NH-Bindungsstärke und Umlagerungstendenz wird in Abschnitt 2.5. berichtet.



Schema 18

2.5. Versuche zur Verallgemeinerung der basisch-induzierten ortho-Semidinumlagerung

Frühere Untersuchungen zur Verallgemeinerung der basisch-induzierten ortho-Semidinumlagerung [33] lassen die Vermutung zu, daß ausschließlich die Nitroaromaten bzw. Azoaromaten, welche eine ähnliche π -Elektronendichte wie die der 3-Nitro- bzw. 3-Azo-9-alkylcarbazole besitzen, durch die Umsetzung mit Zink im basisch-ethanolischen Reaktionsmedium zu den entsprechenden ortho-Semidinen umgelagert werden können. Nitro- bzw. Azoaromaten, deren π -System elektronenärmer ist als das der 3-Nitro- bzw. 3-Azo-9-alkylcarbazole, wie das des 3-Nitrodibenzofurans, werden unter den genannten Bedingungen nur zu den entsprechenden Hydrazoverbindungen reduziert, während man bei der Umsetzung von Nitro- bzw. Azoaromaten (z. B. 9-Ethylcarbazol-3-azo-1'-(4'-dimethylamino)benzol), deren π -System elektronenreicher ist, die entsprechenden Aminoverbindungen erhält. Im Folgenden wird aufgezeigt werden, inwieweit diese Vermutung auf andere Nitro- bzw. Azoaromaten übertragbar ist.

Zum besseren Verständnis der sehr komplexen Vorgänge basisch-induzierter ortho-Semidinumlagerungen wurden quantenmechanische Untersuchungen, und zwar PPP- und AM1-Berechnungen an strukturoptimierten Hydrazo- bzw. monodeprotonierten Hydrazoarenoheterocyclen durchgeführt. Die Berechnung der π -Elektronendichte wurde mit einem unveröffentlichten WIN PPP-Programm von T. Moschny und die AM1-Berechnungen mit einem MOPAC 6-Programm (J. J. P. Stewart, F. J. Seiler; Res. Lab. public domain Version für MS-DOS) vorgenommen. Durch diese Berechnungen sollten, da alle Umsetzungen unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden, tendenzielle Aussagen über das Reaktionsverhalten aromatischer Hydrazoverbindungen bei der Umsetzung mit Zink im basisch-ethanolischen Reaktionsmedium möglich sein.

Da die π -Elektronendichte am Hydrazostickstoff von der π -Elektronendichte des aromatischen Substituenten über die Mesomerie des freien Elektronenpaares am Hydrazostickstoff mit dem π -System beeinflußt wird, wurde zur Bestimmung der relativen Elektronendichte des aromatischen π -Systems die berechnete π -Elektronendichte am Hydrazostickstoff herangezogen.

In Tabelle 3 sind die N-Elektronendichte, die π -Elektronendichte und die NH-NH-Bindungsstärke der zwei Stickstoffatome der Hydrazogruppe sowie die Elektronendichte des hydrazosubstituierten C-Atoms von 3-Hydrazodibenzofuran (**66**), 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60**) und 1-(9-Ethylcarbazol-3-yl)-2-(4-dimethylaminophenyl)hydrazin (**67**) aufgeführt.

Substanz	NH-NH-Bindungsstärke	N-Elektronendichte	N- π -Elektronendichte	C-Elektronendichte
66	0,98	5,15	1,73	3,99
60	0,97	5,17	1,74	4,01
67	0,96	5,18	1,75	4,02

Tab. 3: Berechnete Elektronendichte, π -Elektronendichte und NH-NH-Bindungsstärke der NH-NH-Stickstoffatome sowie die Elektronendichte des hydrazosubstituierten C-Atoms von 3-Hydrazodibenzofuran (**66**), 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60**) und 1-(9-Ethylcarbazol-3-yl)-2-(4-dimethylaminophenyl)hydrazin (**67**)

2.5.1. Der Einfluß der Elektronendichte des Hydrazostickstoffs von Hydrazoaromaten auf die Acidität des Hydrazowasserstoffs

Die Acidität des Hydrazowasserstoffs und somit das Gleichgewicht zwischen dem Hydrazoaromaten und dem monodeprotonierten Hydrazoaromaten hängt von der Elektronendichte am Hydrazostickstoff und damit von der π -Elektronendichte des aromatischen Substituenten (Mesomerie des freien Elektronenpaares des Hydrazostickstoffs mit dem aromatischen Rest) ab. Außerdem beeinflusst die Größe des aromatischen π -Systems des aromatischen Substituenten (Delokalisation der negativen Ladung des deprotonierten Hydrazostickstoffs) sowie der Elektronendichte des hydrazosubstituierten C-Atoms des aromatischen Substituenten (beeinflusst induktiv die Elektronendichte am Hydrazostickstoff) die Acidität des Hydrazowasserstoffs. Die Acidität des Hydrazowasserstoffs wird durch Mesomerie mit einem elektronenarmen, großen aromatischen π -System und induktiv durch

eine geringe Elektronendichte am hydrazosubstituierten C-Atom erhöht, da diese Einflüsse eine Minderung der Elektronendichte am Hydrazostickstoff bewirken. Das durch Monodeprotonierung entstehende Hydrazid-Anion wird durch Delokalisierung der negativen Ladung in einem großen, elektronenarmen aromatischen π -System besser stabilisiert. Nach diesen Überlegungen sollte - in Verbindung mit den in Tab. 3 angegebenen, berechneten Werten - die Acidität des Hydrazowasserstoffs von Substanz **66** am höchsten und für Substanz **67** am geringsten sein.

2.5.2. Der Einfluß der N-N-Bindungsstärke auf das Reduktionsverhalten aromatischer Hydrazoverbindungen

Die Reduzierbarkeit aromatischer Hydrazoverbindungen bei der Umsetzung mit Zink im basisch-ethanolischen Reaktionsmedium (Konkurrenzreaktion zur basisch-induzierten ortho-Semidinumlagerung) zum Amin sollte vor allem von der NH-NH-Bindungsstärke und der Stabilität der sich intermediär bildenden Verbindungen abhängen. Die berechnete NH-NH-Bindungsstärke der Hydrazogruppe wird bei Verbindung **67** (vgl. Tab. 4) durch eine hohe Elektronendichte am Hydrazostickstoff herabgesetzt. Die NH-NH-Bindung sollte bei dieser Verbindung, im Vergleich mit Verbindung **60** bzw. **66**, am leichtesten spaltbar sein.

Die bei der Reduktion von aromatischen Hydrazoaromaten intermediär gebildeten Verbindungen können sich außerdem durch Mesomerie mit einem großen aromatischen π -System besser stabilisieren.

In Übereinstimmung mit diesen Modellvorstellungen wird Verbindung **67** bei der Umsetzung mit Zink im basisch-ethanolischen Reaktionsmedium, wegen der gegenüber den Verbindungen **60** und **66** kleineren NH-NH-Bindungsstärke, zu den entsprechenden Aminen reduziert. Die Brauchbarkeit der auf quantenchemischen Berechnungen beruhenden Modellvorstellungen wird im Folgenden an weiteren ausgewählten Verbindungen nachgewiesen.

Substanz	NH-NH-Bindungsstärke
66	0,98
60	0,97
67	0,96

Tab. 4: Berechnete NH-NH-Bindungsstärke von Verbindung **66**, **60** und **67**

2.5.3. Der Einfluß der N-N-Bindungsstärke und der Elektronendichte des aromatischen π -Systems von Hydrazoverbindungen auf deren Neigung, nach dem Mechanismus der basisch-induzierten ortho-Semidinumlagerung Semidine zu bilden

Die basisch-induzierte ortho-Semidinumlagerung wird als eine intramolekulare Umlagerung nach dem Mechanismus einer "konzertierten elektrophilen aromatischen Substitution" mit heterolytischer N-N-Bindungsspaltung angesehen. Danach sollten deprotonierbare Hydrazoaromaten mit einer hohen Elektronendichte des aromatischen π -Systems, einer schwachen NH-NH-Bindung sowie einer hohen Elektrophilie des nitrenartigen Stickstoffs, gut umlagern. Dabei ist zu beachten, daß Hydrazoaromaten mit einer gegenüber Verbindung **60** kleineren NH-NH-Bindungsstärke bei der Umsetzung mit Zink im basisch-ethanolischen Reaktionsmedium Amine bilden. Da das aromatische π -System von Verbindung **66**, im Vergleich mit Substanz **60**, elektronenärmer und die NH-NH-Bindungsstärke höher ist, ist weder Reduktion (zu hohe NH-NH-Bindungsstärke), noch Umlagerung (zu hohe NH-NH-Bindungsstärke, aromatisches π -System ist für einen elektrophilen Angriff des nitrenartigen Stickstoffs zu elektronenarm) möglich, so daß nach Oxidation die Azoverbindung und nicht das Phenazin (als Produkt der Umlagerung) isoliert wird.

Die hohe Elektronendichte des aromatischen π -Systems und des hydrazosubstituierten Kohlenstoffs von Verbindung **67** bewirken eine derart starke Schwächung der NH-NH-Bindungsstärke, daß Reduktion zu den entsprechenden Aminen beobachtet wird.

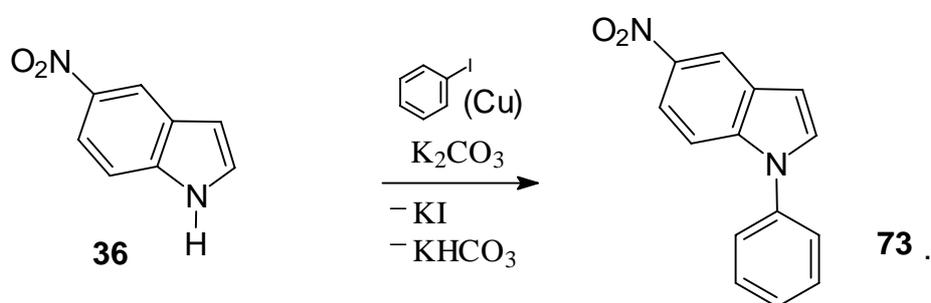
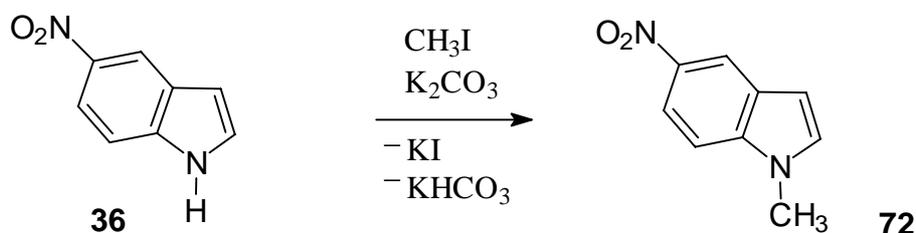
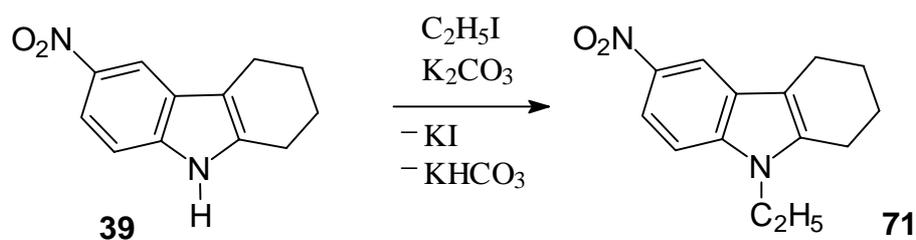
2.5.4. Darstellung von 8,16-Diethyl-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodiindolo[3,2-*a,h*]phenazin, 1,7-Dimethyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin und 1,7-Diphenyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin

Zur Abschätzung der Verallgemeinerungsfähigkeit der basisch-induzierten ortho-Semidinumlagerung wurden N-alkylierte bzw. N-arylierte 5-Nitroindole in die Untersuchungen einbezogen. Die Elektronendichte des aromatischen π -Systems und die N-N-Bindungsstärke N-alkylierter bzw. N-arylierter 5-Hydrasoindole (**68**, **69** und **70**) entspricht der von 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60**) (Tab. 5). Es lag deshalb aus o. g. Gründen nahe, diese Verbindungen mit Zink im basisch-ethanolischen Reaktionsmedium umzusetzen.

Substanz	N- π -Elektronendichte	NH-NH-Bindungsstärke
68	1,74	0,97
69	1,74	0,97
70	1,74	0,97
60	1,74	0,97

Tab. 5: Berechnete NH-NH-Bindungsstärke und π -Elektronendichte des Hydrazostickstoffs von 9-Ethyl-3-hydrazo-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**68**), 5-Hydrazo-1-methylindol (**69**), 5-Hydrazo-1-phenylindol (**70**) und 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60**)

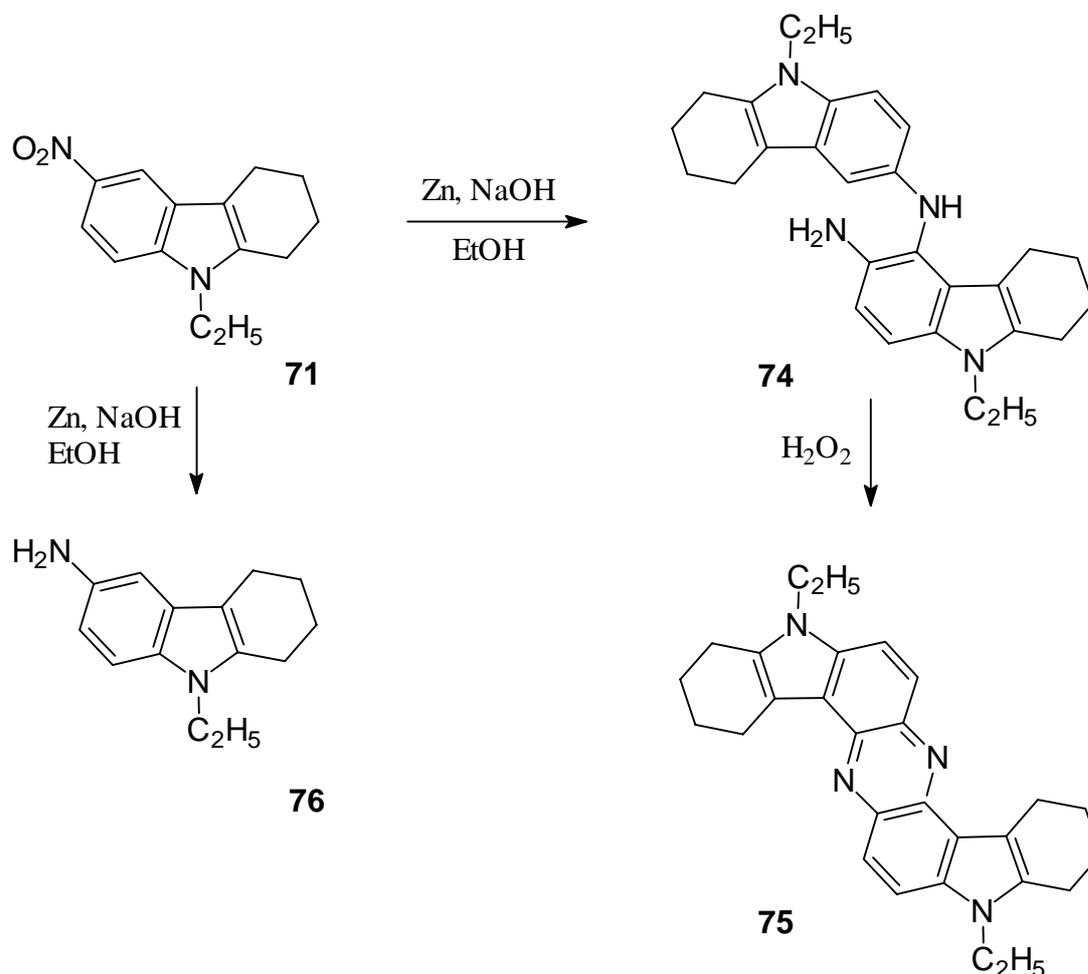
Zur Darstellung von 9-Ethyl-3-nitro-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**71**) und 1-Methyl-5-nitroindol (**72**) wurden das N-unsubstituierte 3-Nitro-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**39**) bzw. 5-Nitroindol (**36**) mit Methyljodid bzw. Ethyljodid in DMF bei 20 °C unter Verwendung von K_2CO_3 als Protonenfänger [34] umgesetzt. Das 5-Nitro-1-phenylindol (**73**) wurde durch Arylierung von 5-Nitroindol (**36**) mit Iodbenzol in DMF bei 135 °C dargestellt, wobei Kupferpulver als Katalysator und K_2CO_3 als Protonenfänger zugesetzt wurden (Schema 19).



Schema 19

Das 9-Ethyl-3-nitro-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**71**) konnte unter Standardbedingungen erfolgreich zum 8,16-Diethyl-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**75**) umgesetzt werden. Nach Entfärbung der Reaktionslösung konnten dünnschichtchromatografisch zwei farblose, blau fluoreszierende Substanzen (das 3-Amino-9-ethyl-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**76**) und das 3-Amino-9,9'-diethyl-4-(5',6',7',8'-tetrahydrocarbazol-3'-ylamino)-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**74**)) identifiziert werden. Die Identifikation von 3-Amino-9-ethyl-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**76**) erfolgte durch den Vergleich der R_f -Werte mit einer authentischen Probe, welche durch die Umsetzung einer HCl-sauren ethanolischen Lösung von **71** mit Zink und anschließende Zugabe einer 50%igen wässrigen NaOH-Lösung bei 78 °C erhalten wurde. Das Semidin (**74**) konnte dünnschichtchromatografisch nur indirekt nachgewiesen werden, da dieses Zwischenprodukt nicht isoliert und charakterisiert werden konnte. Wird eine Probe der entfärbten Reaktionslösung mit H_2O_2 versetzt und 10 min erhitzt, ist wegen der Oxidationsempfindlichkeit des Semidins (**74**)

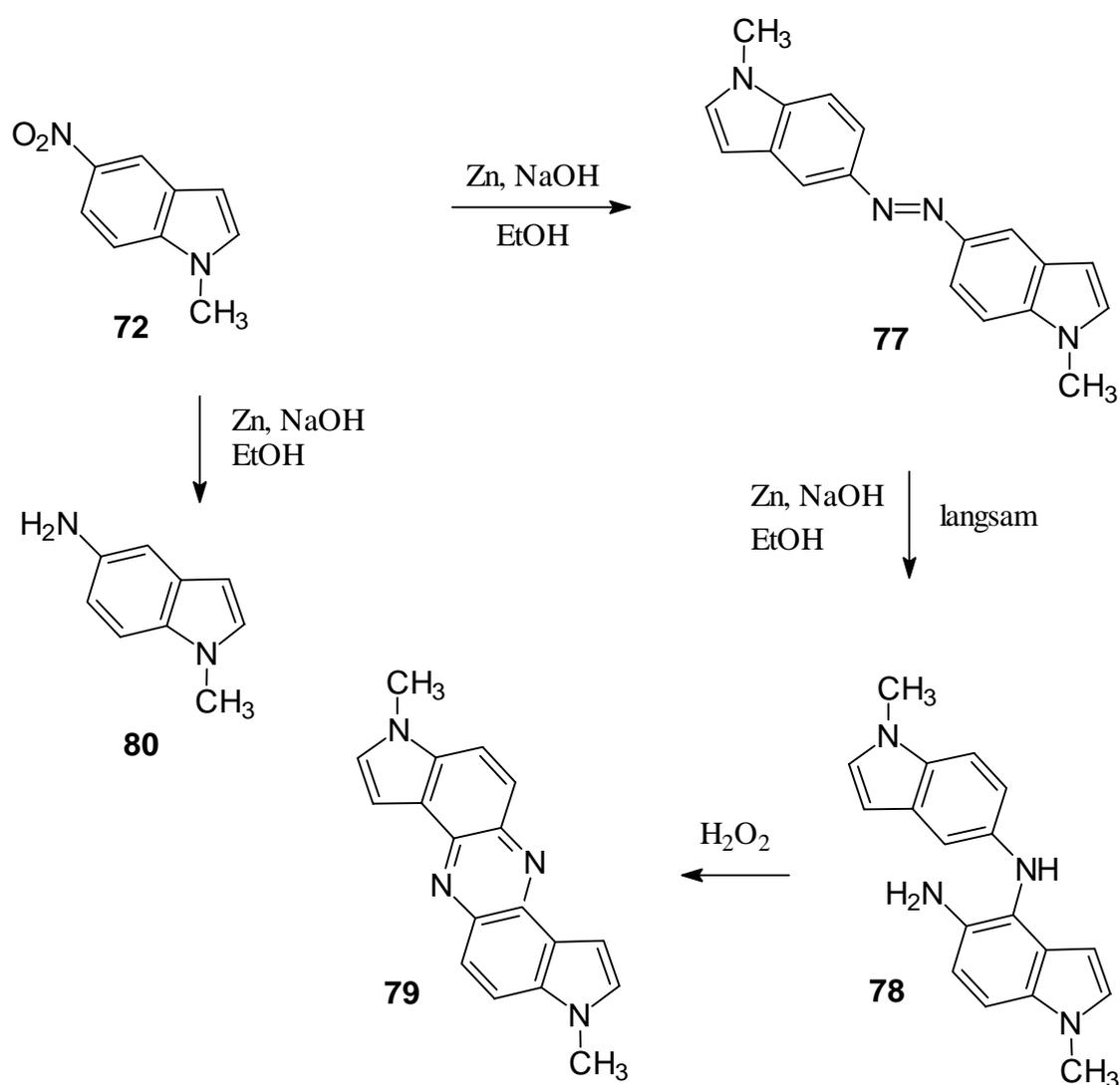
ausschließlich das gebildete Phenazin (**75**) (Vergleich der R_f -Werte mit authentischer Probe) und das 3-Amino-9-ethyl-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**76**) dünn-schichtchromatografisch nachweisbar. Durch Zugabe von Perhydrol wurde das Semidin (**74**) zum Phenazin (**75**) oxidiert. In Schema 20 ist der Bildungsweg des Phenazins aufgezeigt.



Schema 20

Der ausgefallene gelb-orangefarbene Feststoff wurde nach Reinigung und Umkristallisation aus DMF ¹H-NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch untersucht. Im ¹H-NMR-Spektrum von 8,16-Diethyl-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodiindolo[3,2-a,h]phenazin (**75**) ist folgendes Signalmuster zu beobachten: ein Triplet bei 1,22 ppm (H₄), ein Multiplet bei 1,92 ppm (H₆, H₇), ein Triplet bei 2,26 ppm (H₅), zwei Dubletts der aromatischen Protonen H₁ und H₂ bei 7,71 ppm bzw. 8,04 ppm und die Signale der zwei chemisch identischen Ethylgruppen mit einem Triplet bei 1,32 ppm und einem Quartett bei 4,30 ppm.

Als weitere Nitroverbindungen wurden das 1-Methyl-5-nitroindol (**72**) und das 5-Nitro-1-phenylindol (**73**) unter Standardbedingungen der alkaliinduzierten ortho-Semidinumlagerung unterzogen. Nach Umsetzung des 1-Methyl-5-nitroindols (**72**) mit Zink in basisch-ethanolischer Lösung und anschließende Oxidation mit H_2O_2 , konnte das 5-Azo-1-methylindol (**77**) mit einer Ausbeute von 27% und das 1,7-Dimethyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**79**) mit einer Ausbeute von 7% isoliert und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert werden. Das bei der Reduktion als Hauptprodukt gebildete 5-Amino-1-methylindol (**80**) wurde dünnschichtchromatografisch durch den Vergleich der R_f -Werte mit einer authentischen Probe (Synthese nach [35]) nachgewiesen (Schema 21).



Schema 21

Eine Verbesserung der Ausbeute an Phenazin wurde durch 6-stündiges Kochen des entfärbten Reaktionsgemisches erreicht. Die zeitliche Änderung der Reaktionsführung führte zu einer Ausbeute an 5-Azo-1-methylindol (**77**) von 4% und an 1,7-Dimethyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**79**) von 31%. Die Azoverbindung war dünnschichtchromatografisch auch nach 24 Stunden Reaktionszeit noch nachweisbar. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit der Umlagerung kann auf die niedrige Acidität des Hydrazostickstoffs der Hydrazoverbindung zurückgeführt werden. Dagegen lagert sich das monoprotonierte Dikaliumsalz von 5-Azo-1-methylindol (**81**), das aus dem Dikaliumsalz durch Zugabe einer äquimolaren Menge an tert-Butanol erhalten wurde, in Dioxan bei 80 °C nach einer Reaktionszeit von 30 min nahezu quantitativ zum Semidin (**78**) um. Durch die Umsetzung von 5-Azo-1-methylindol (**77**) mit Zink im basisch-ethanolischen Reaktionsmedium unter Standardbedingungen konnte gezeigt werden, daß der relativ hohe Anteil an 5-Amino-1-methylindol (**80**) auf die geringe Ausbeute der sich intermediär bildenden Azo- bzw. Azoxyindole zurückzuführen ist. Das 5-Azo-1-methylindol (**77**) reagiert nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden und anschließende Oxidation des Semidins (**78**) mit H₂O₂ zum 1,7-Dimethyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**79**) mit nahezu quantitativer Ausbeute.

Abb. 8 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von 1,7-Dimethyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**79**). Bei 4,02 ppm ist das Singulett-Signal der beiden chemisch identischen Methylgruppen zu finden. Die zwei Singulett-Signale bei 7,29 ppm und 7,54 ppm können den Protonen in den Stellungen H_{2/8} bzw. H_{3/9} zugeordnet werden. H_{6/12} und H_{5/11} erscheinen jeweils als Dublett bei 7,88 ppm bzw. 8,13 ppm.

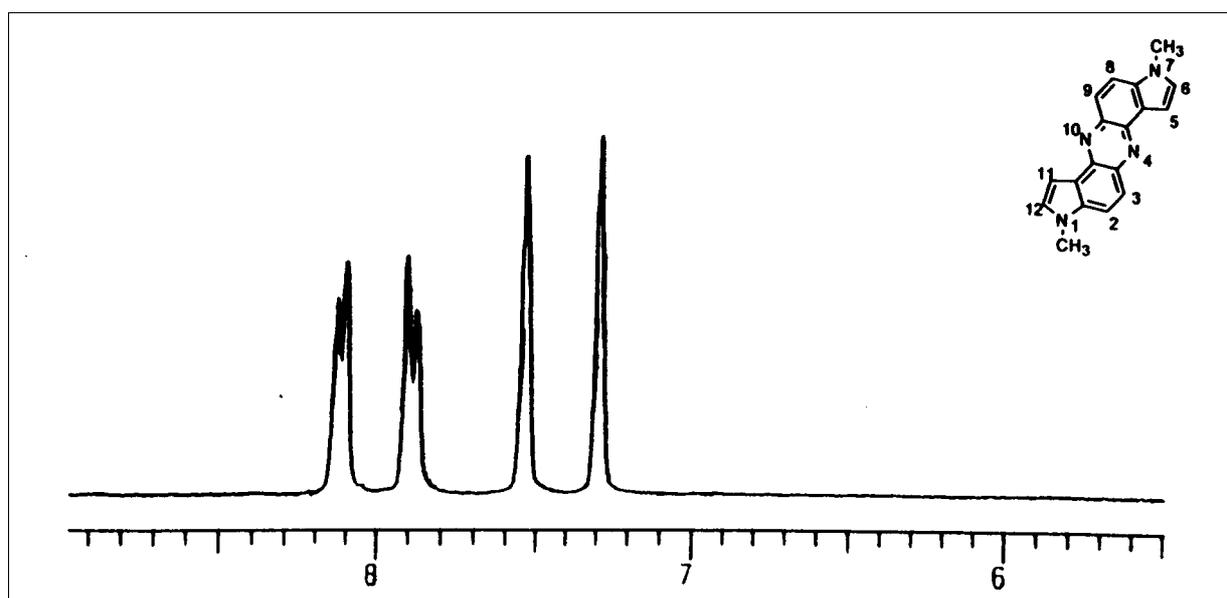
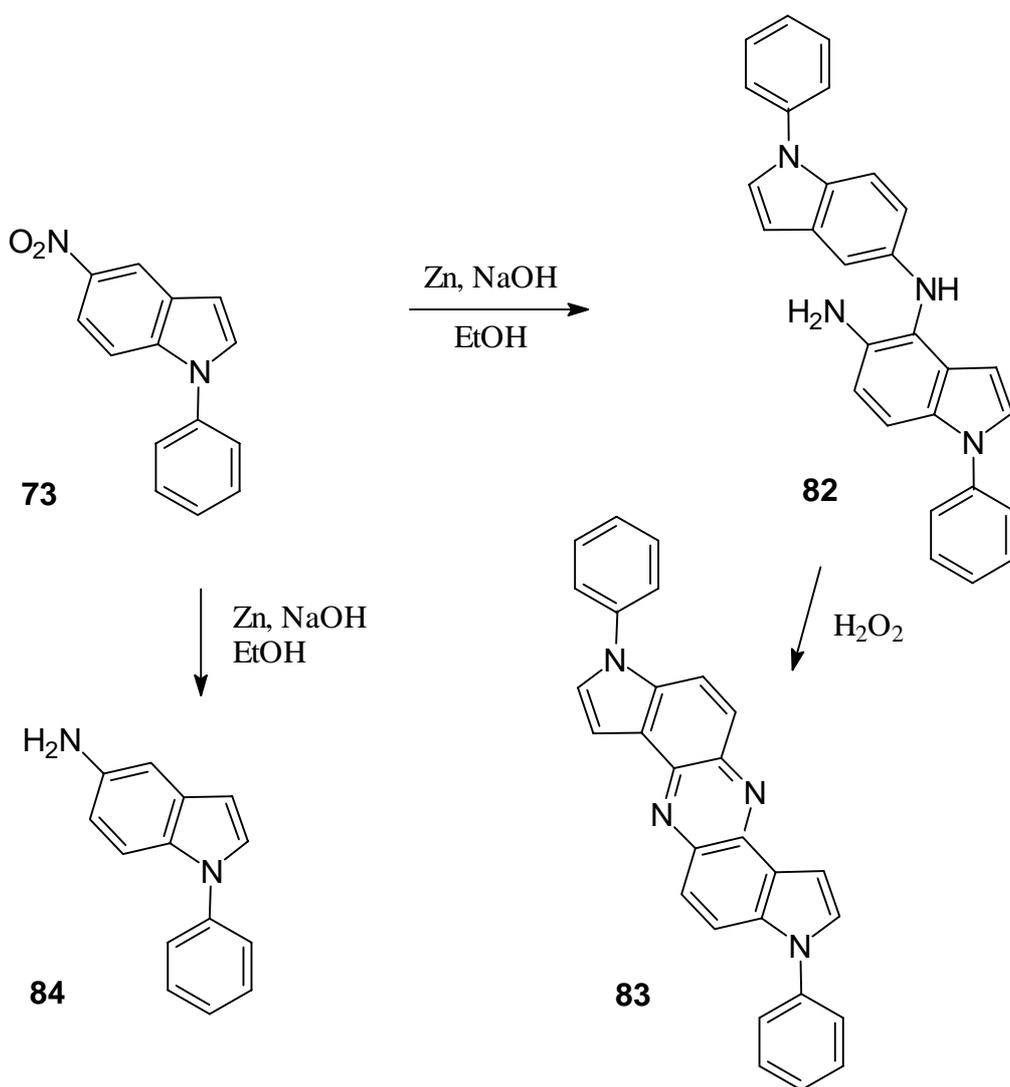


Abb.8: ¹H-NMR-Spektrum von 1,7-Dimethyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**79**) (DMSO-d₆)

Ähnlich wie **72** konnte auch das 5-Nitro-1-phenylindol (**73**) durch Reduktion mit Zink in basisch-ethanolischer Lösung und anschließende Oxidation mit H_2O_2 nach Entfärbung der Reaktionslösung mit einer Ausbeute von 34% zum 1,7-Diphenyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**83**) umgesetzt werden, wobei auch bei dieser Reaktion das 5-Amino-1-phenylindol (**84**) als Hauptprodukt gebildet wird (dünnschichtchromatografischer Nachweis; Vergleich der R_f -Werte mit einer authentischen Probe, dargestellt durch die Umsetzung von **73** mit Zink in einer HCl-sauren Lösung bei 78 °C), (Schema 22).



Schema 22

Die Struktur von 1,7-Diphenyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**83**) konnte durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische sowie elementaranalytische Untersuchungen bestätigt werden. Die beiden Triplet-Signale und das Dublett-Signal der beiden chemisch identischen Phenylgruppen sind bei 7,52 ppm, 7,66 ppm und 7,71 ppm zu finden. Die Signallagen der Protonen in den Stellungen $\text{H}_{2/8}$ (Singulett, 7,55 ppm), $\text{H}_{3/9}$ (Singulett, 7,85 ppm) und $\text{H}_{6/12}$ (Dublett, 7,97 ppm) sind gegenüber den entsprechenden Protonen von 1,7-Dimethyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**79**) um 0,1-0,3 ppm tieffeldverschoben, während das Dublett-Signal von $\text{H}_{5/11}$ (8,03 ppm) um 0,1 ppm nach höherem Feld verschoben ist.

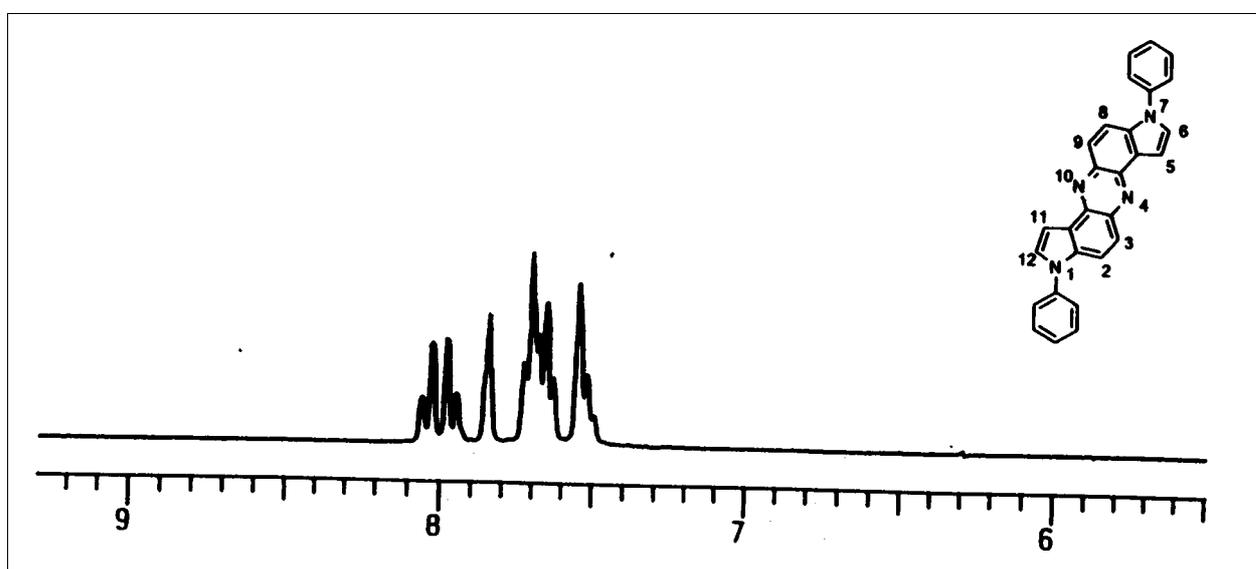


Abb.9: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,7-Diphenyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**83**) (DMSO-d_6)

2.5.5. Darstellung von 5-Amino-1-methylindazol, 5-Azo-1-phenylindazol, 5-Azo-1-methylbenzimidazol und 5-Azo-1-phenylbenzimidazol

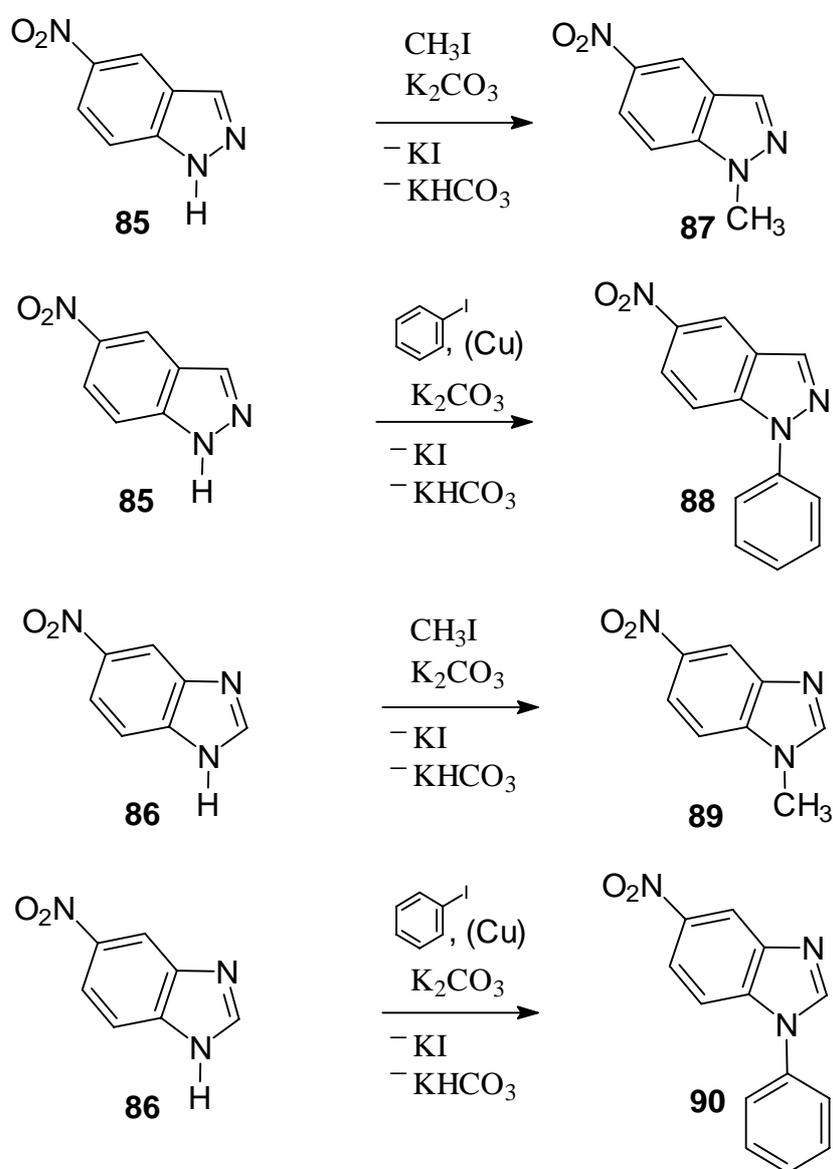
Versuche, die alkaliinduzierte ortho-Semidin-Bildung auf weitere Typen benzoheterocyclischer Nitroverbindungen zu übertragen, waren bisher nicht erfolgreich. Die Verbindungen 1-Methyl- bzw. 1-Phenyl-5-nitroindazol (**87** bzw. **88**) sowie 1-Methyl- bzw. 1-Phenyl-5-nitrobenzimidazol (**89** bzw. **90**) konnten unter Standardbedingungen nicht in die entsprechenden Semidine und damit in die Phenazine überführt werden. Bei der Umsetzung der Verbindungen **87**, **88**, **89** bzw. **90** bildeten sich lediglich die Hydrazo- bzw. Azoverbindungen und das entsprechende Amin.

Ein Verständnis für dieses Verhalten kann wieder aus den quantenchemisch berechneten Daten für die Hydrazoverbindungen abgeleitet werden. Nach diesen Berechnungen ist die Elektronendichte des aromatischen π -Systems N-alkylierter bzw. N-arylierter 5-Hydrazoindazole bzw. 5-Hydrazobenzimidazole etwas geringer als das der N-alkylierten 3-Hydrazocarbazole. In Tabelle 5 sind die π -Elektronendichte des Hydrazostickstoffs, die Elektronendichte des hydrazosubstituierten Kohlenstoffs und die NH-NH-Bindungsstärke von 5-Hydrazo-1-methylindazol (**91**), 5-Hydrazo-1-phenylindazol (**92**), 5-Hydrazo-1-methylbenzimidazol (**93**), 5-Hydrazo-1-phenylbenzimidazol (**94**) und 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60**) aufgeführt.

Substanz	N- π -Elektronendichte	C-Elektronendichte	NH-NH-Bindungsstärke
91	1,74	4,02	0,96
92	1,73	4,01	0,97
93	1,73	4,01	0,97
94	1,73	4,00	0,97
60	1,74	4,01	0,97

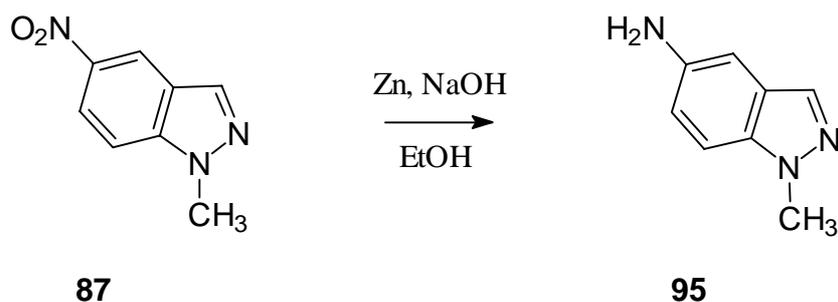
Tab. 5: Berechnete π -Elektronendichte des Hydrazostickstoffs, Elektronendichte des hydrazosubstituierten Kohlenstoffs und die NH-NH-Bindungsstärke der Verbindungen **91**, **92**, **93**, **94** und **60**

Zur Darstellung von 1-Methyl-5-nitroindazol (**87**) und 1-Methyl-5-nitrobenzimidazol (**89**) wurden das N-unsubstituierte 5-Nitroindazol (**85**) bzw. 5-Nitrobenzimidazol (**86**) mit Methyljodid in DMF bei 20 °C unter Verwendung von K₂CO₃ als Protonenfänger umgesetzt. Das 5-Nitro-1-phenylindazol (**88**) und das 5-Nitro-1-phenylbenzimidazol (**90**) wurden durch Arylierung des N-unsubstituierten 5-Nitroindazol (**85**) bzw. 5-Nitrobenzimidazol (**86**) mit Iodbenzol in DMF bei 135 °C erhalten, wobei Kupferpulver als Katalysator und K₂CO₃ als Protonenfänger zugesetzt wurden (Schema 23).

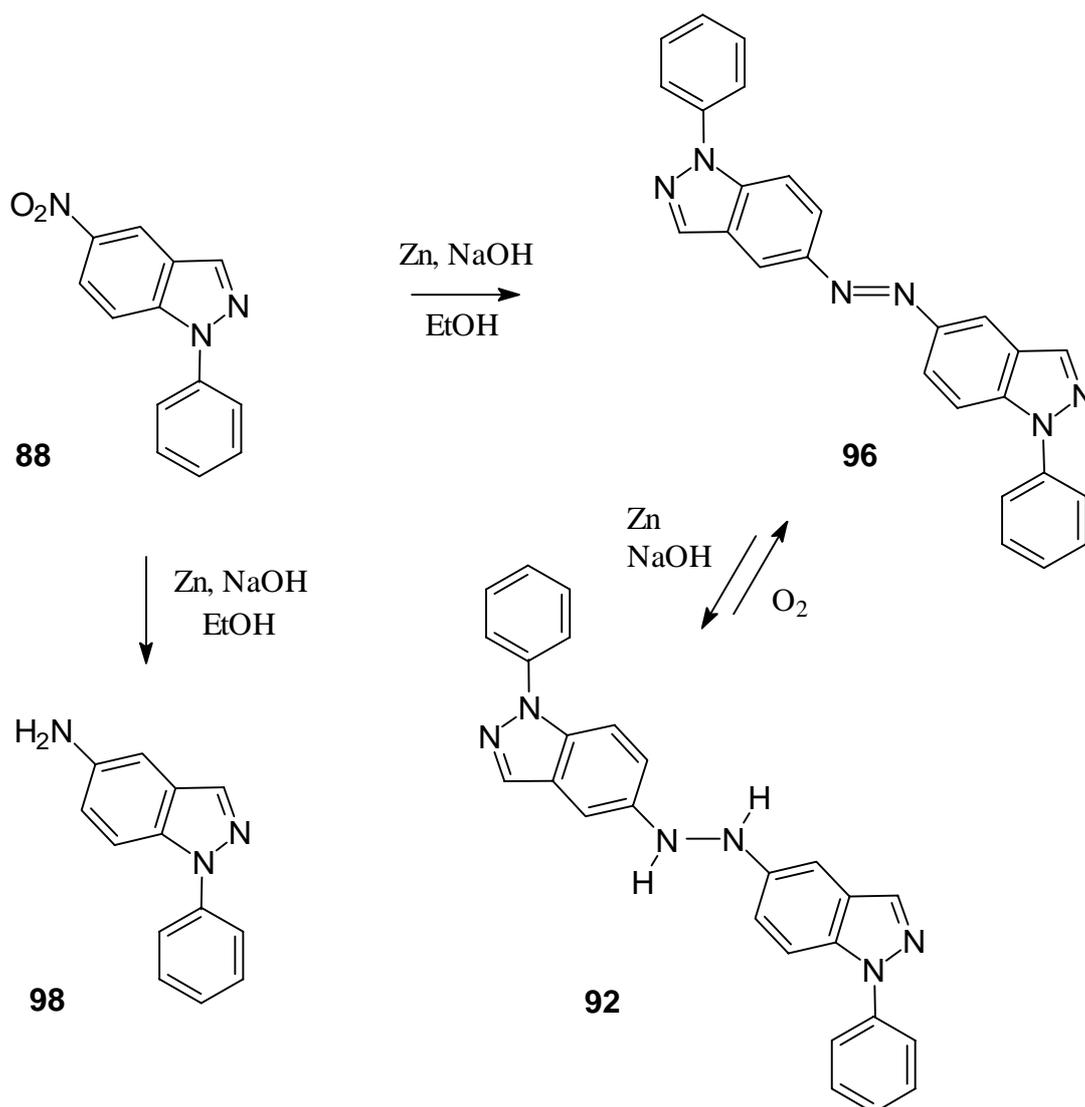


Schema 23

Das 1-Methyl-5-nitroindazol (**87**) und das 5-Nitro-1-phenylindazol (**88**) ließen sich durch die Umsetzung mit Zink im basisch-ethanolischen Reaktionsmedium nur zum 5-Amino-1-methylindazol (**95**) (dünnschichtchromatografischer Nachweis; Vergleich der R_f -Werte mit einer authentischen Probe, dargestellt nach [36]) bzw. 5-Hydrazo-1-phenylindazol (**92**) reduzieren. Bei der Reduktion von 5-Nitro-1-phenylindazol (**88**) unter den für die Semidinbildung optimierten Bedingungen wurde eine farblose Lösung erhalten, welche sich bei Kontakt mit Luft durch Bildung von 5-Azo-1-phenylindazol (**96**) gelb färbt. Die nach Abkühlung des Reaktionsgemisches ausgefallenden gelben Kristalle wurden isoliert und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sowie elementaranalytisch dem 5-Azo-1-phenylindazol (**96**) zugeordnet. Bei der Reaktion bildete sich als Hauptprodukt das 5-Amino-1-phenylindazol (**98**) (dünnschichtchromatografischer Nachweis; Vergleich der R_f -Werte mit einer authentischen Probe, dargestellt durch die Umsetzung von **88** mit Zink in einer HCl-sauren Lösung bei 78 °C). Auch durch mehrtägiges Kochen der farblosen Reaktionslösung und bei Verwendung von 2-Methoxyethanol als Lösungsmittel (Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 135 °C) konnte die N-N-Bindung nicht gespalten werden. Obwohl die π -Elektronendichte des aromatischen Substituenten von 5-Hydrazo-1-methylindazol (**91**) kleiner als die von 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60**) ist, wird bei der Reduktion von 1-Methyl-5-nitroindazol (**87**) mit Zink in basisch-ethanolischer Lösung die Bildung von 5-Amino-1-methylindazol (**95**) beobachtet. Die hohe Elektronendichte am hydrazosubstituierten C-Atom bewirkt eine Minderung der NH-NH-Bindungsstärke, so daß die NH-NH-Bindung reaktiv leicht spaltbar ist. Vermutlich wird daher das intermediär gebildete 5-Hydrazo-1-methylindazol (**91**) zum 5-Amino-1-methylindazol (**95**) reduziert (Schema 24).



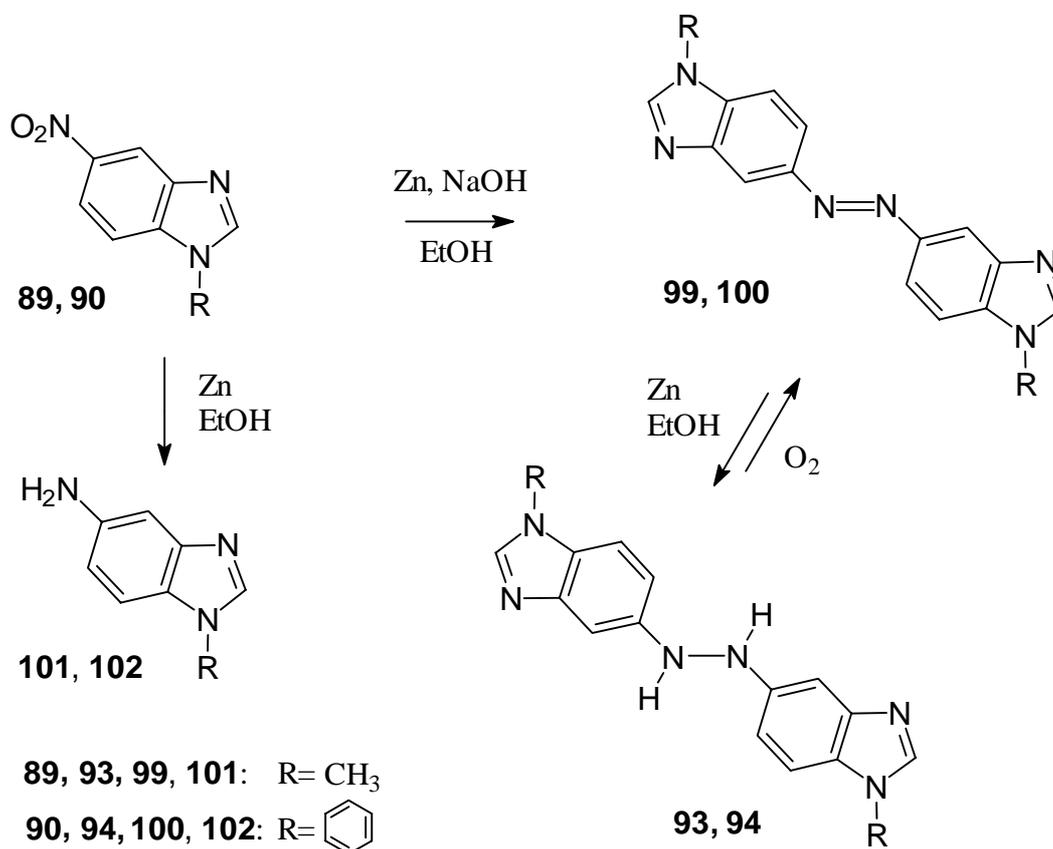
Schema 24



Schema 24

Auch das 1-Methyl-5-nitrobenzimidazol (**89**) und das 5-Nitro-1-phenylbenzimidazol (**90**) konnten durch Reduktion mit Zink im basisch-ethanolischen Reaktionsmedium nur zum 5-Hydrazo-1-methylbenzimidazol (**93**) bzw. 5-Hydrazo-1-phenylbenzimidazol (**94**) reduziert werden. Bei Kontakt mit Luft tritt sofort Oxidation zu den entsprechenden Azoverbindungen ein, die isoliert und charakterisiert werden konnten (Schema 25). Auch durch mehrtägiges Kochen der farblosen Reaktionslösung und bei Verwendung von 2-Methoxyethanol als Lösungsmittel wurde die N-N-Bindung nicht gespalten. Die Bildung von 5-Azo-1-methylbenzimidazol (**99**) bzw. Azo-1-phenylbenzimidazol (**100**) wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische sowie elementaranalytische Untersuchungen bestätigt. Bei der Umsetzung

von **89** bzw. **90** bildete sich als Hauptprodukt das 5-Amino-1-methylbenzimidazol (**101**) bzw. 5-Amino-1-phenylbenzimidazol (**102**) (dünnschichtchromatografischer Nachweis; Vergleich der R_f -Werte mit authentischen Proben, dargestellt nach [37-38]).



Schema 25

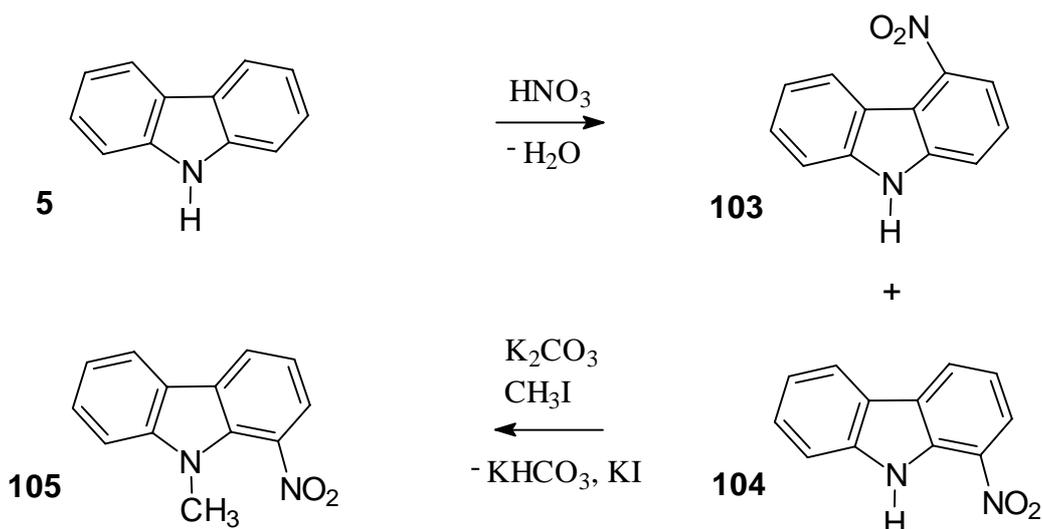
Das π -System der N-aryl- bzw. alkylsubstituierten 5-Nitroindazole bzw. 5-Nitrobenzimidazole ist gegenüber dem π -System von 9-Ethyl-3-nitrocarbazol (**1a**) elektronenärmer und befähigt die bei Reduktion mit Zink in basisch-ethanolischer Lösung gebildeten Hydrazoverbindungen daher nicht zur Umlagerung zu den entsprechenden Semidinen. Da die NH-NH-Bindung von 5-Hydrazo-1-methylindazol (**91**) schwächer als die von **92**, **93** und **94** ist, wird diese Verbindung zum Amin reduziert.

Die Hydrazoverbindung von 9-(2-Acetylamino-4-chlorphenyl)-3-nitrocarbazol (**14**), dessen aromatisches π -System elektronenärmer als das von 9-Ethyl-3-nitrocarbazol (**1a**) ist (N- π -Elektronendichte: 1,73), wird bei der Umsetzung mit Zink in basisch-ethanolischer Lösung zum Amin (**30**) reduziert, weil auch bei dieser Verbindung der elektronendichtereiche hydrazosubstituierte Kohlenstoff wegen der dadurch bedingten Schwächung der NH-NH-Bindungsstärke (NH-NH-Bindungsstärke: 0,96) die reduktive N-N-Bindungsspaltung ermöglicht.

Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen kann festgestellt werden, daß Nitro- bzw. Azoheteroaromaten, deren Elektronendichte des aromatischen π -Systems kleiner als die von 9-Ethyl-3-nitrocarbazol (**1a**) bzw. 3-Azo-9-ethylcarbazol (**2a**) ist, bei der Umsetzung mit Zink in basisch-ethanolischer Lösung die entsprechenden Hydrazoverbindungen bilden, welche, sobald ein, gegenüber dem 9-Ethyl-3-nitrocarbazol (**1a**), elektronendichtereicher hydrazosubstituierter Kohlenstoff die NH-NH-Bindungsstärke des Hydrazoaromaten stark herabsetzt, zu den entsprechenden Aminoverbindungen reduziert werden. Nitro- bzw. Azoheteroaromaten, deren Elektronendichte des aromatischen π -Systems dem von 9-Ethyl-3-nitrocarbazol (**1a**) bzw. 3-Azo-9-ethylcarbazol (**2a**) entspricht, bilden bei der Umsetzung mit Zink in basisch-ethanolischer Lösung die entsprechenden Semidine.

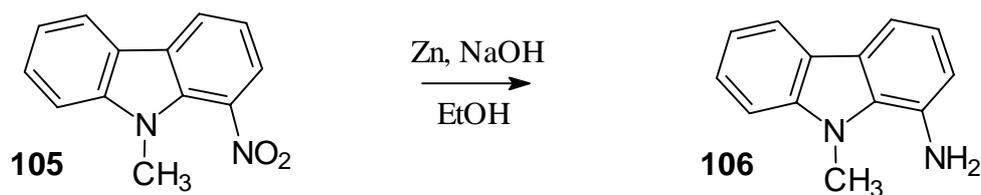
2.5.6. Nitroisomere von 9-Ethylcarbazol als Ausgangsstoffe für die Semidinbildung

Die erfolgreiche Umsetzung von 9-Alkyl-3-nitrocarbazolen zu den entsprechenden Semidinen wirft die Frage auf, ob auch das 1- bzw. 4-Nitroisomer mit Zink in basisch-ethanolischer Lösung ein Semidin bildet. Zur Darstellung von 9-Methyl-1-nitrocarbazol (**105**), [39] wird das Carbazol (**5**) in Eisessig bei 60 °C mit konzentrierter Salpetersäure nitriert und das entstehende Isomerengemisch mit CHCl_3 säulenchromatografisch aufgetrennt. Anschließend wird das erhaltene 1-Nitrocarbazol (**104**) mit Methyljodid und K_2CO_3 in DMF bei Raumtemperatur zum 9-Methyl-1-nitrocarbazol (**105**) umgesetzt (Schema 27).



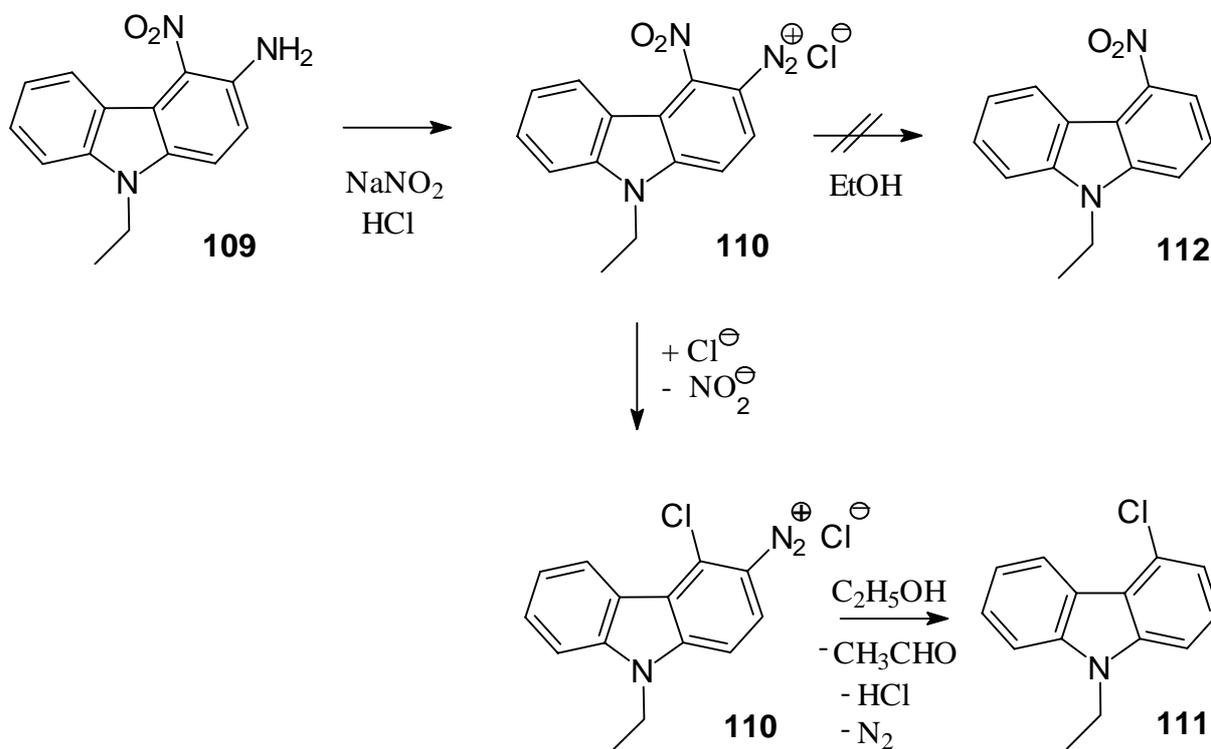
Schema 27

Das 9-Methyl-1-nitrocarbazol (**105**) ließ sich unter Standardbedingungen der Semidinbildung nur zum 1-Amino-9-methylcarbazol (**106**) reduzieren. Möglicherweise ist die Bildung des 1-Azo-9-methylcarbazols (**107**) durch die Methylgruppe sterisch gehindert, da das bei der Reduktion erwartete, intermediäre 1-Hydraso-9-methylcarbazol (**108**) nach Oxidation nicht als 1-Azo-9-methylcarbazol (**107**) dünnschichtchromatografisch nachgewiesen werden konnte (Schema 28).



Schema 28

Die Synthese von 9-Ethyl-4-nitrocarbazol (**112**) durch Diazotierung von 3-Amino-9-ethyl-4-nitrocarbazol (**109**) und anschließendem Verkochen des Diazoniumsalzes (**110**) gelang nicht, da bei der Diazotierung durch die starke Elektronenaffinität der Diazoniumgruppe die Nitrogruppe durch ein Chlorid-Ion nucleophil substituiert wird (Schema 29). Als Reaktionsprodukt wurde daher das 4-Chlor-9-ethylcarbazol (**111**) isoliert und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert.



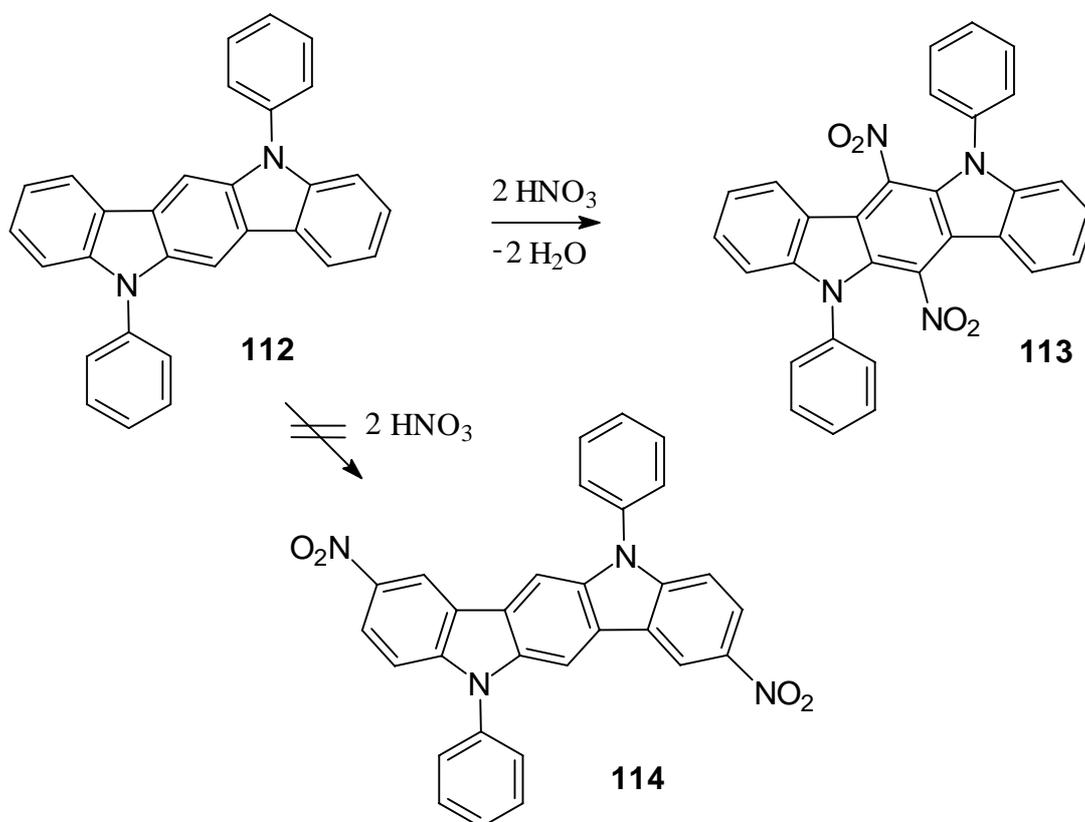
Schema 29

Da die quantenmechanisch berechnete Elektronendichte des aromatischen π -Systems und die N-N-Bindungsstärke von 4-Hydrazo-N,N'-diphenylindolo[3,2-b]carbazol (**115**) denen von 3-Hydrazo-9-ethylcarbazol (**60**), (Tabelle 6) entspricht wurde versucht, geeignete Nitro- bzw. Dinitro-N,N'-diphenylindolo[3,2-b]carbazole (z. B. **114**) zu synthetisieren, um diese mit Zink in basisch-alkoholischer Lösung zu den entsprechenden Semidinen bzw. Phenazinen umzusetzen.

Substanz	N- π -Elektronendichte	NH-NH-Bindungsstärke
60	1,74	0,97
115	1,74	0,97

Tab. 6: Berechnete N- π -Elektronendichte des Hydrazostickstoffs und NH-NH-Bindungsstärke von Verbindung **60** und **115**

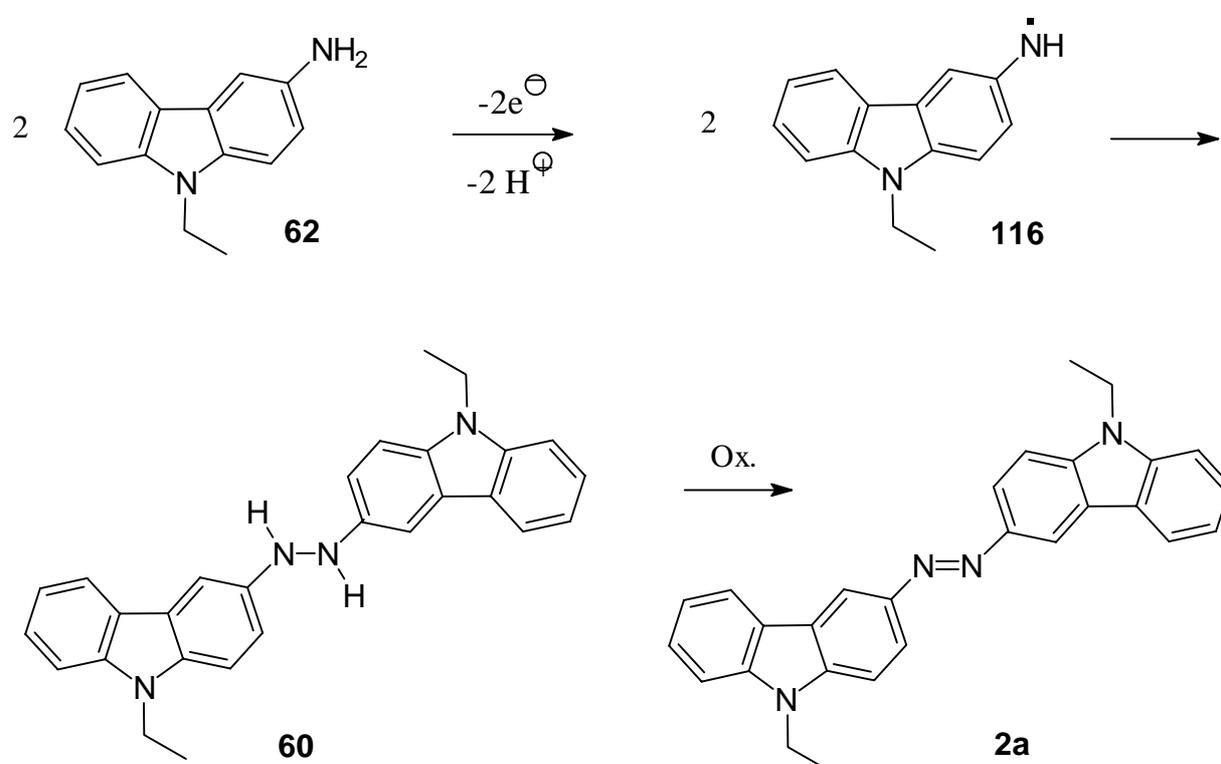
Das N,N'-Diphenylindolo[3,2-b]carbazol (**112**) konnte erfolgreich mit 40%iger Salpetersäure in Toluol bei 80 °C zum 6,12-Dinitro-N,N'-diphenylindolo[3,2-b]carbazol (**113**) umgesetzt werden (Schema 30). Allerdings ist diese Verbindung strukturell nicht für die Reduktion und Umlagerung zum Semidin geeignet. Die Struktur von 6,12-Dinitro-N,N'-diphenylindolo[3,2-b]carbazol (**113**) wurde durch ¹H-NMR-spektroskopische und elementaranalytische Untersuchungen bestätigt.



Schema 30

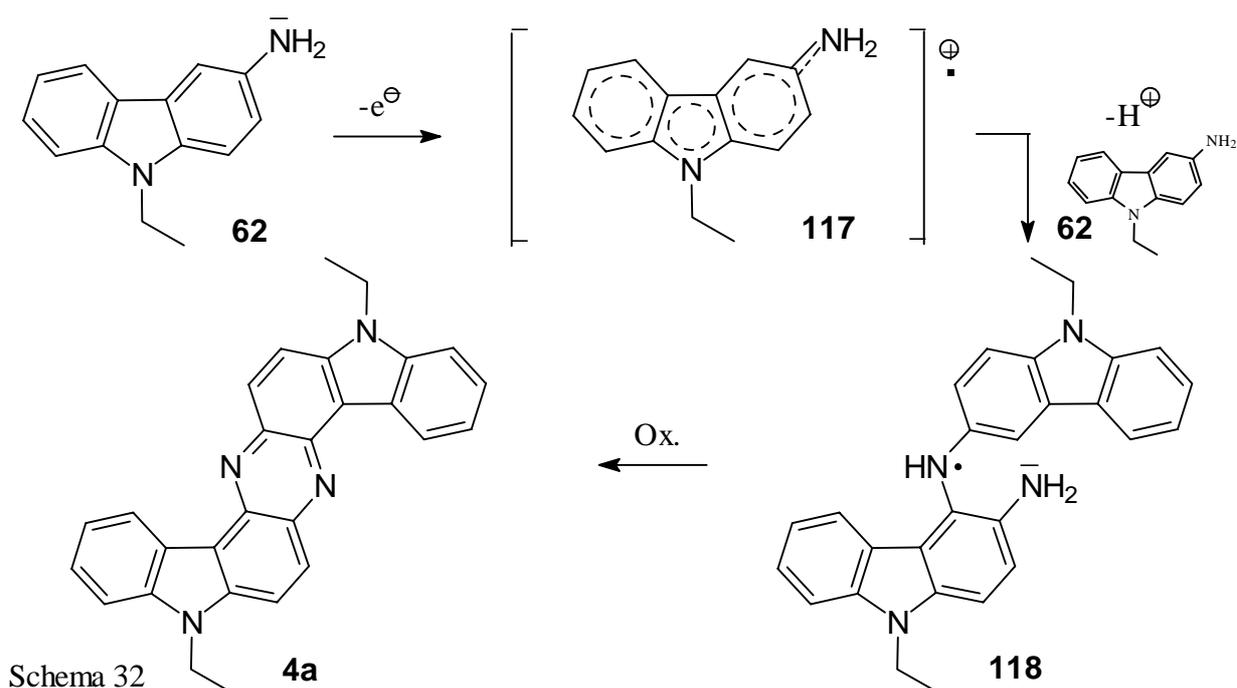
2.6. Darstellung von 8,16-Diethyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin durch Oxidation von 3-Amino-9-ethylcarbazol

Wird 3-Amino-9-ethylcarbazol (**62**) in basisch-ethanolischer Lösung mit H_2O_2 bei $78\text{ }^\circ\text{C}$ katalytisch oxidiert (Katalysator: Ethoxid-Anion), entsteht neben 3-Azo-9-ethylcarbazol (**2a**) auch 8,16-Diethyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**4a**) im Verhältnis 3:1. Aus der Literatur ist die Bildung einiger Azoaromaten durch katalytische Oxidation von Aminoaromaten in basisch-alkoholischer Lösung bekannt [40]. Als Katalysator fungiert bei diesen Reaktionen das *t*-Butanolat-Anion. Die Azoaromaten bilden sich durch Oxidation der Aminoaromaten zu Aminoaromat-Radikalen, die zu Hydrazoaromaten kombinieren und anschließend zu den Azoaromaten oxidiert werden [40]. In Schema 31 wird der Bildungsweg von 3-Azo-9-ethylcarbazol (**2a**) aufgezeigt.



Schema 31

Die Bildung von 8,16-Diethyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**2a**) ist bei der Oxidation von **62** auf zwei Wegen möglich. Das bei der Kombination von zwei 3-Amino-9-ethylcarbazol-Radikalen (**116**) entstehende, intermediäre 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60**) kann, bevor es zum 3-Azo-9-ethylcarbazol (**2a**) oxidiert wird, durch das Ethoxid- bzw. Hydroxid-Anion deprotoniert werden, zum Semidin (**3a**) umlagern und anschließend zum 8,16-Diethyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**4a**) oxidiert werden. Würde das 8,16-Diethyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**4a**) nach diesem Mechanismus gebildet, sollte sich bei sinkender Konzentration an Oxidanz im Verhältnis zu 3-Azo-9-ethylcarbazol (**2a**) mehr 8,16-Diethyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**4a**) bilden. Das 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60**) wird bei dieser Reaktionsführung langsamer zum 3-Azo-9-ethylcarbazol (**2a**) oxidiert. Dadurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, daß das 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60**) zum Semidin (**3a**) umlagert. Die Oxidation von 3-Amino-9-ethylcarbazol (**62**) ohne Zugabe von H₂O₂, also nur durch den im Ethanol gelösten Luftsauerstoff, ändert das Verhältnis der Ausbeuten an 8,16-Diethyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**4a**) zu 3-Azo-9-ethylcarbazol (**2a**) jedoch nicht. Beobachtet wurde, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Verringerung der Konzentration an Oxidanz stark abnimmt. Es wird vermutet, daß sich das 8,16-Diethyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**4a**) durch oxidative Kupplung [41-43] bildet, wobei sich das durch den Entzug eines Elektrons gebildete Radikalkation von 3-Amino-9-ethylcarbazol (**117**) elektrophil unter Ausbildung einer C-N-Bindung an das 3-Amino-9-ethylcarbazol (**62**) zum Semidin-Radikal (**118**) anlagert, welches anschließend zum Phenazin (**4a**) oxidiert wird (Schema 32).



2.7. Fluoreszenzverhalten von Diindolo- und Dipyrrolo[3,2-*a,h*]-phenazinen

Das Fluoreszenzverhalten der synthetisierten Diindolo- und Dipyrrolo-[3,2-*a,h*]phenazine ist durch die Einführung von Aminogruppen von besonderem Interesse, da die Verwendung dieser Verbindungen als Fluoreszenzsonden in der medizinischen Analytik möglich ist [44]. Außerdem wurden die synthetisierten Diindolo- und Dipyrrolo-[3,2-*a,h*]phenazine mit dem Fluoreszenzverhalten von Phenazin (**119**) verglichen, da die unterschiedlich heterocyclisch kondensierten Phenazine Änderungen des Fluoreszenzverhaltens erwarten lassen.

Das Phenazin (**119**) absorbiert im UV-VIS-Bereich, unabhängig vom Lösungsmittel, mit einem Maximum bei 363 nm [45-49]. Zum Fluoreszenzverhalten von Phenazin (**119**) wurden bereits umfangreiche Untersuchungen durchgeführt [50-54]. Eigene Messungen zum Fluoreszenzverhalten ergaben, daß das Phenazin (**119**), unabhängig vom Lösungsmittel, mit einem Maximum bei 448 nm emittiert. Die Quantenausbeute der Fluoreszenz fällt für das Phenazin (**119**) bei Verwendung von CH₂Cl₂ als Lösungsmittel mit <0,01 sehr gering aus.

Die Absorptionsspektren von **75**, **79** und **83** weisen erhebliche Unterschiede auf. Das 8,16-Diethyl-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**75**) absorbiert im UV-Bereich mit einem Maximum bei 311 nm und mit einer Doppelbande im sichtbaren Bereich, deren zwei Maxima bei 424 nm und 478 nm liegen, während das 1,7-Dimethyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**79**) und das 1,7-Diphenyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**83**) mit einer Bande (Schulter bei 350 nm) bei 412 nm bzw. 410 nm absorbieren. Die Fluoreszenzspektren der Dipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazine gleichen sich in Bezug auf die Bandenform weitgehend. Die drei Substanzen liefern in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel eine Fluoreszenzbande mit jeweils einem Maximum, während bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel die Substanzen **79** und **83** eine Doppelbande und Substanz **75** mit einer Bande (Schulter bei 540 nm) mit einem Maximum bei 500 nm emittieren. In einem polaren Lösungsmittel wie z. B. Acetonitril ist die Bandenform des Fluoreszenzspektrums der Verbindungen **75**, **79** und **83** unstrukturiert, d. h. die Fluoreszenzbande der Verbindungen weist keine Schulter auf. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels wird für diese Verbindungen eine bathochrome Verschiebung des

Fluoreszenzmaximums beobachtet. Die Anregungsspektren der Verbindungen entsprechen den Absorptionsspektren. Die Quantenausbeute der Fluoreszenz ist für das 8,16-Diethyl-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**75**) mit 0,93 am höchsten, während sie für das 1,7-Dimethyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**79**) und das 1,7-Diphenyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**83**) 0,66 bzw. 0,22 beträgt.

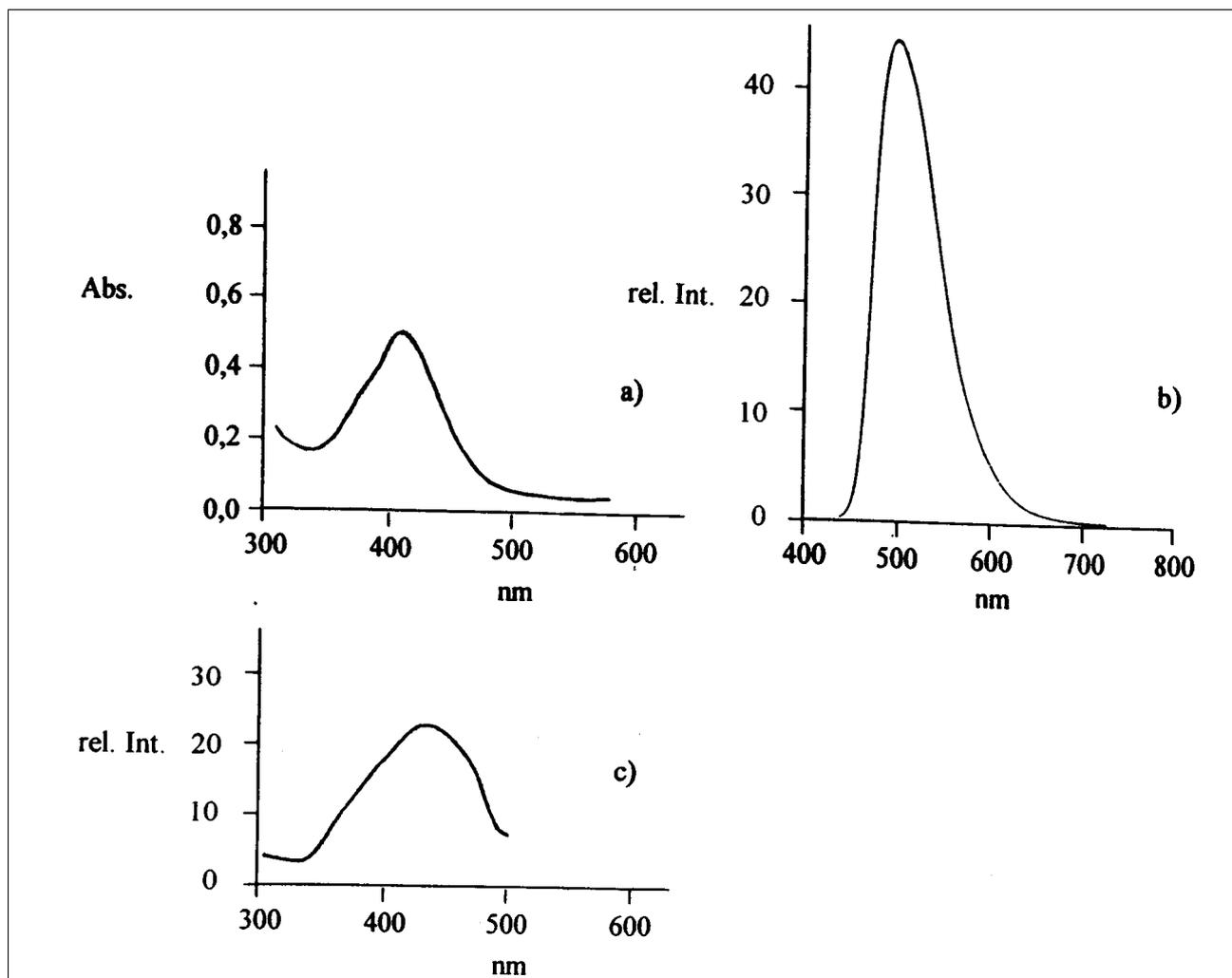


Abb. 10: a) UV-VIS-Spektrum (CHCl_3), b) Fluoreszenzspektrum (CH_2Cl_2) und c) Anregungsspektrum (CH_2Cl_2) von 1,7-Diphenyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**83**)

Substanz	λ_{\max} Fl. (nm)	λ_{\max} Fl. (nm)	λ_{\max} Fl.(nm)	Φ , $\lambda_{\text{anr.}}$ (nm)
	Toluol	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	CH ₂ Cl ₂
75	500	528	539	0,93 (425)
79	468, 483	496	507	0,66 (410)
83	462, 479	494	506	0,22 (410)

Tab. 7: Fluoreszenzquantenausbeute und Emissionsmaxima der Verbindungen **75**, **79** und **83**
Die in der Arbeit vorgestellten Diindolophenazine sind in Bezug auf ihr Absorptions- und Fluoreszenzverhalten in zwei Gruppen einteilbar. Die erste Gruppe umfaßt die in der 5- und 13-Stellung un- bzw. chlosubstituierten Diindolophenazine. Auffällig ist, daß die Art des sich in 8- bzw. 16-Stellung befindlichen Substituenten keinen Einfluß auf das Absorptionsverhalten ausüben, so daß die Form der UV-VIS-Spektren sowie die Lage der Maxima von 8,16-Diethyl-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**4a**), 8,16-Bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**28**) und 8,16-Bis(4-aminophenyl)-5,13-dichlor-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**29**) nahezu identisch sind. Diese Verbindungsklasse absorbiert im UV-Bereich mit einem Maximum bei 320 ± 1 nm und im sichtbaren Bereich mit einer Doppelbande (Schulter bei 460 nm), deren Maxima bei 432 ± 3 nm und 492 ± 2 nm zu finden sind. Diese Verbindungen zeigen im Fluoreszenzspektrum bei Verwendung von CH₂Cl₂ als Lösungsmittel eine unstrukturierte Bande mit einem Maximum bei 530 nm (**28**), 527 nm (**29**) bzw. 519 nm (**4a**). In Toluol als Lösungsmittel zeigt das Fluoreszenzspektrum der Verbindungen eine Bande (Schulter bei 550 nm) mit einem Maximum bei 511 nm (**28**) und 509 nm (**29**, **4a**). In polaren Lösungsmitteln wie z. B. Acetonitril wird bei Substanz **28** und **29** keine Fluoreszenz beobachtet, während das 8,16-Diethyl-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**4a**) mit einer Bande mit einem Maximum bei 522 nm emittiert (Tab. 9).

Substanz	λ_{\max} Fl. (nm)	λ_{\max} Fl. (nm)	λ_{\max} Fl.(nm)	Φ , $\lambda_{\text{Anr.}}$ (nm)
	Toluol	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	CH ₂ Cl ₂
28	511	530	-	0,37 (430)
29	509	527	-	0,34 (430)
4a	509	519	522	0,15 (430)

Tab. 9: Fluoreszenzmaxima und Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindungen **28**, **29** und **4a**

Die Verbindungen **28** und **29** sind, da sie starke Donor- (Aminogruppen) und Akzeptorgruppen (Azin-System) in konjugationsfähigen Positionen besitzen, im wesentlichen charge-transfer angeregt. Als Ursache für das Ausbleiben der Fluoreszenz in polaren Lösungsmitteln wird für die Verbindungen **28** und **29** angenommen, daß, vorausgesetzt der S_1 -Zustand ist polarer als der T_1 -Zustand, die Wechselwirkung von **28** bzw. **29** mit dem höher polaren Lösungsmittel die damit einhergehende Verringerung der Energiedifferenz zwischen dem S_1 -Zustand und dem T_1 -Zustand die strahlungslose Desaktivierung $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$ stark begünstigt. Da die strahlungslose Desaktivierung ein Konkurrenzprozeß der Fluoreszenz ist, wird für Verbindung **28** und **29** in polaren Lösungsmitteln keine Emission beobachtet [55-57]. Wird der Donorcharakter der Aminogruppen durch die Zugabe von Salzsäure (Protonierung der Aminogruppen) aufgehoben, wird bei den Substanzen **28** und **29** auch in polaren Lösungsmitteln wie Methanol Fluoreszenz beobachtet. Das Fluoreszenzspektrum der Verbindungen **28** und **29** zeigt nach Zugabe von Salzsäure eine Bande (Schulter bei 550 nm) mit einem Maximum bei 522 nm bzw. 520 nm.

Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels verschiebt sich das Fluoreszenzmaximum der Verbindungen **28**, **29** und **4a** bathochrom. Die Anregungsspektren der Verbindungen entsprechen den Absorptionsspektren. Die Quantenausbeute fällt für das 8,16-Diethyl-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**4a**) mit 0,15 am geringsten aus, während für das 8,16-Bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**28**) und das 8,16-Bis(4-aminophenyl)-5,13-dichlor-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**29**) Quantenausbeuten von 0,37 bzw. 0,34 ermittelt wurden (Tab. 9).

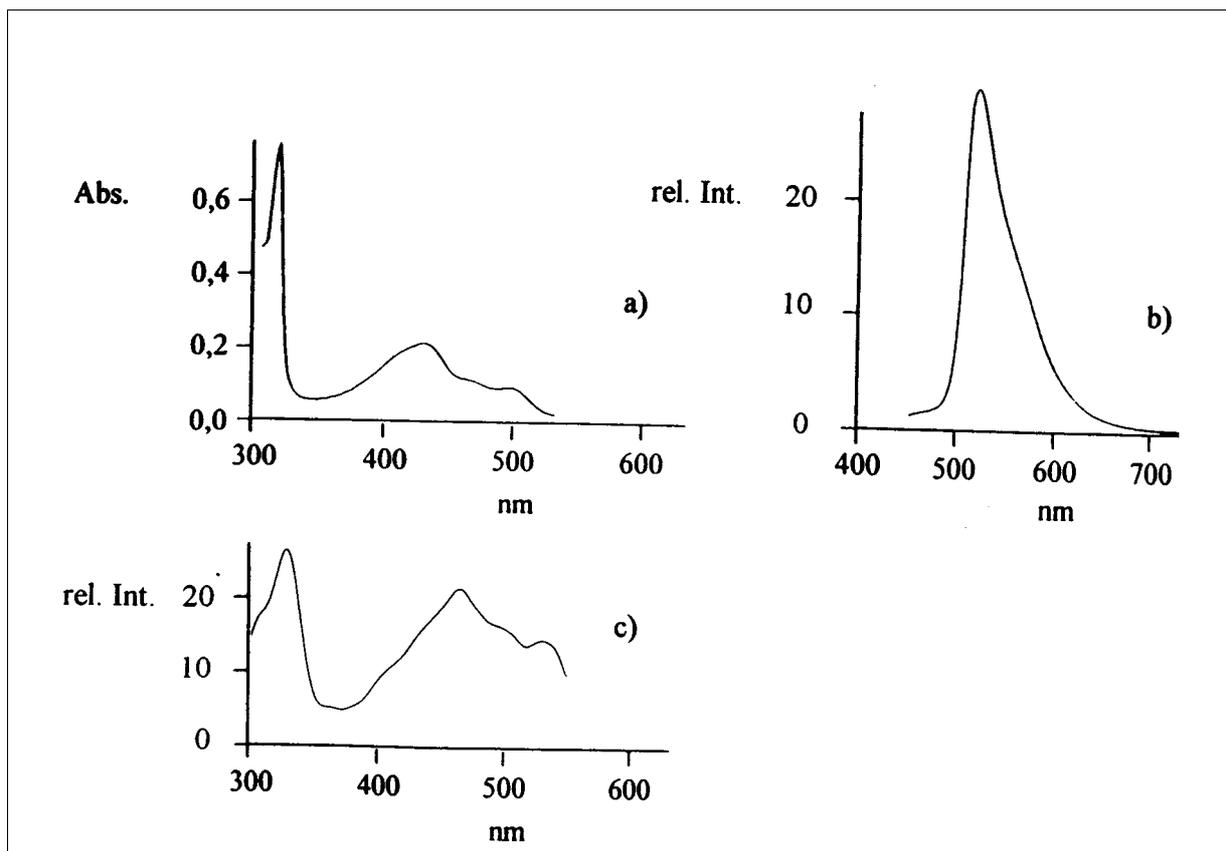


Abb. 11: a) UV-VIS-Spektrum (CHCl_3), b) Fluoreszenzspektrum (CH_2Cl_2) und c) Anregungs-
spektrum (CH_2Cl_2) von 8,16-Diethyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**4a**)

Die UV-VIS-Spektren von 5,13-Diamino-8,16-diisoamyl-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**33**), 5,13-Diamino-8,16-diphenyl-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**34**) und 5,13-Diamino-8,16-bis(4-aminophenyl)-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**35**) sind den UV-VIS-Spektren der Substanzen **28**, **29** und **4a** der Form nach sehr ähnlich. Diese Verbindungsklasse absorbiert im UV-Bereich mit einem Maximum bei 331 ± 1 nm und im sichtbaren Bereich mit einer Doppelbande (Schulter bei 480 nm), deren Maxima bei 452 ± 3 nm und 506 ± 2 nm zu finden sind. Die Art des sich in 8- bzw. 16-Stellung befindlichen Substituenten übt bei diesen Verbindungen also keinen Einfluß auf das Absorptionsverhalten im UV-VIS-Bereich aus. Die Substitution des Diindolophenazinsystems mit Aminogruppen in 5- bzw. 13-Stellung bewirkt aber, im Vergleich mit den UV-VIS-Spektren der Substanzen **28**, **29** und **4a**, eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima.

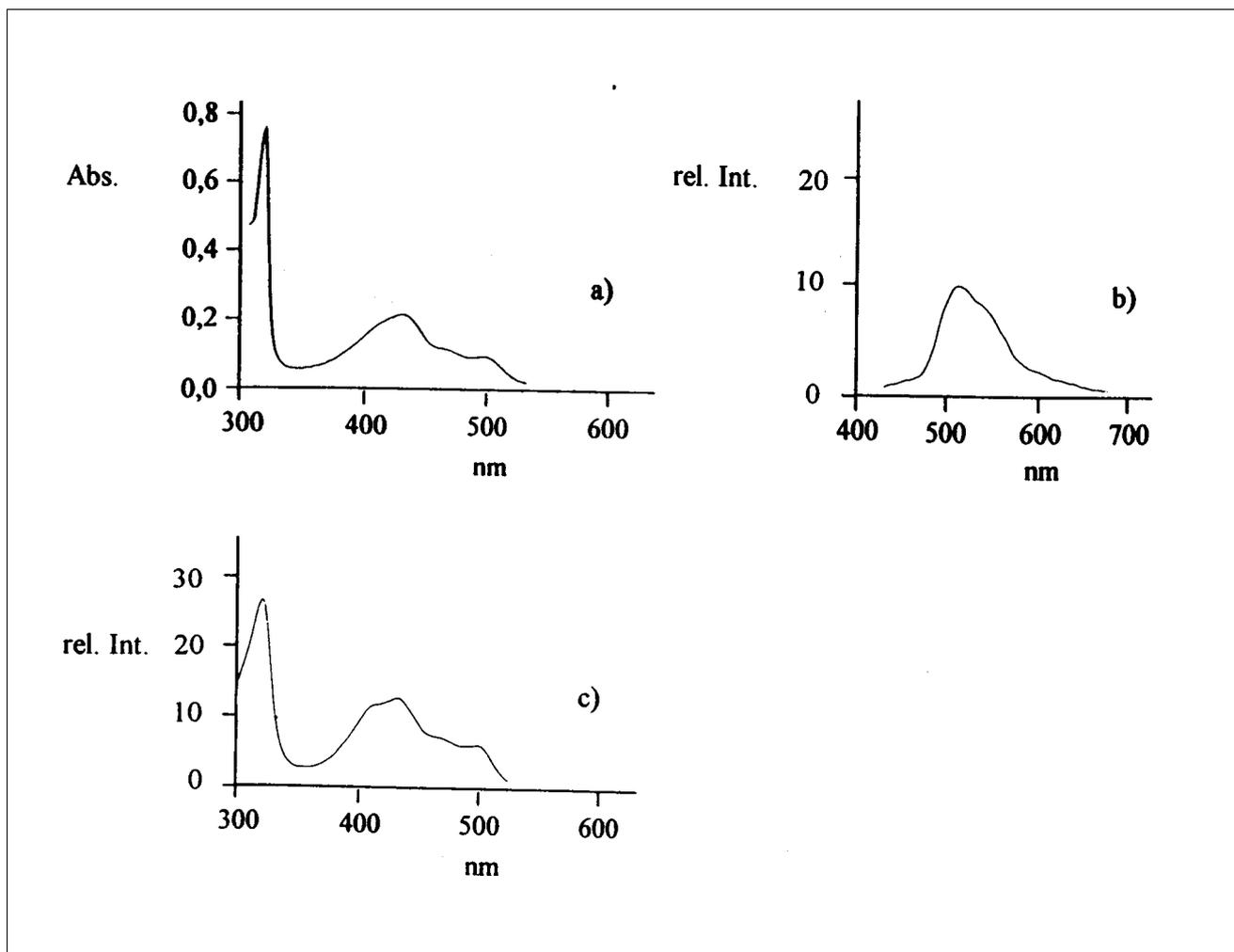


Abb.12: a) UV-VIS-Spektrum (CHCl_3), b) Fluoreszenzspektrum (CH_2Cl_2) und c) Anregungs-
spektrum (CH_2Cl_2) 5,13-Diamino-8,16-diphenyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**34**)

Die Verbindungen **33**, **34** und **35** zeigen im Fluoreszenzspektrum bei Verwendung von CH_2Cl_2 als Lösungsmittel eine Bande mit einem Maximum bei 521 nm (**33**), 515 nm (**34**) und 531 nm (**35**). In Toluol als Lösungsmittel fluoreszieren die Verbindungen mit einer Doppelbande, deren Maxima bei 485 bzw. 562 nm (**33**), 508 bzw. 555 nm (**34**) sowie 510 bzw. 564 nm (**35**) liegen. In polaren Lösungsmitteln wie z. B. Acetonitril wird keine Fluoreszenz beobachtet (Tab. 10).

Substanz	λ_{\max} Fl. (nm)	λ_{\max} Fl. (nm)	λ_{\max} Fl.(nm)	Φ , $\lambda_{\text{Anr.}}$ (nm)
	Toluol	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	CH ₂ Cl ₂
33	485, 562	521	-	0,11 (450)
34	508, 555	515	-	0,10 (450)
35	510, 564	531	-	0,15 (450)

Tab. 10: Fluoreszenzmaxima und Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindungen **33**, **34** und **35**

Die Verbindungen **33**, **34** und **35** sind, da sie starke Donorsubstituenten (Aminogruppen) am Phenazinakzeptor in konjugationsfähigen Positionen aufweisen, im wesentlichen charge-transfer angeregt. Deshalb wird angenommen, daß, wie bereits erläutert wurde, die strahlungslose Desaktivierung $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$ als Konkurrenzprozeß die Fluoreszenz von **33**, **34** und **35** in polaren Lösungsmitteln völlig verdrängt. Wird der Donorcharakter der Aminogruppen durch die Zugabe von Salzsäure (Protonierung der Aminogruppen) aufgehoben, wird bei den Substanzen **33**, **34** und **35** auch in polaren Lösungsmitteln wie Methanol Fluoreszenz beobachtet. Das Fluoreszenzspektrum der Verbindungen **33**, **34** und **35** zeigt nach Zugabe von Salzsäure eine strukturierte Bande (Schulter bei 540 nm) mit einem Maximum bei 518 nm, 508 nm bzw. 505 nm.

Die Anregungsspektren der Verbindungen entsprechen den Absorptionsspektren. Die Quantenausbeute fällt für das 5,13-Diamino-8,16-diphenyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**34**) mit 0,10 am geringsten aus, während für das 5,13-Diamino-8,16-diisoamyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**33**) und das 5,13-Diamino-8,16-bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**35**) Quantenausbeuten von 0,11 bzw. 0,15 ermittelt wurden (Tab. 10).

Die UV-VIS-Spektren von 8,16-Bis(4-aminophenyl)-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**45**) ist den UV-VIS-Spektren der Substanzen **28**, **29** und **4a** der Form nach sehr ähnlich. Diese Verbindung absorbiert im UV-Bereich mit einem Maximum bei 308 nm und im sichtbaren Bereich mit einer Bande (Schulter bei 475 nm), deren Maximum bei 425 nm zu finden ist. Die Modifikation des heterocyclisch kondensierten Phenazinsystems übt bei dieser Verbindungen also keinen großen Einfluß auf das Absorptionsverhalten im UV-VIS-Bereich aus. Die Modifikation bewirkt aber, im Vergleich mit den UV-VIS-Spektren der Substanzen **28**, **29** und **4a**, eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima. Das 1,7-

Bis(4-aminophenyl)dipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**43**) absorbiert im sichtbaren Bereich mit einer Bande, deren Maximum bei 420 nm liegt.

Die Verbindungen **45** und **43** zeigen im Fluoreszenzspektrum bei Verwendung von CH₂Cl₂ als Lösungsmittel eine Bande mit einem Maximum bei 523 nm (**45**) und 508 nm (**43**). In Toluol als Lösungsmittel zeigt das Fluoreszenzspektrum der Verbindungen eine Bande, deren Maximum bei 493 nm (Schulter bei 535 nm) (**45**) bzw. 475 nm (**43**) liegt. In polaren Lösungsmitteln wie z. B. Acetonitril wird keine Fluoreszenz beobachtet (Tab. 11).

Substanz	λ_{\max} Fl. (nm)	λ_{\max} Fl. (nm)	λ_{\max} Fl.(nm)	Φ , $\lambda_{\text{Anr.}}$ (nm)
	Toluol	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	CH ₂ Cl ₂
45	493	523	-	0,82 (425)
43	475	508	-	0,13 (420)

Tab. 11: Fluoreszenzmaxima und Quantenausbeute der Verbindungen **45** und **43**

Das Ausbleiben der Fluoreszenz von Substanz **45** bzw. **43** in polaren Lösungsmitteln ist bereits ausführlich erörtert worden (siehe Fluoreszenzverhalten aminosubstituierter Diindolophenazine). Wird der Donorcharakter der Aminogruppen durch die Zugabe von Salzsäure (Protonierung der Aminogruppen) neutralisiert, wird bei den Substanzen **45** und **43** auch in polaren Lösungsmitteln wie Methanol Fluoreszenz beobachtet. Das Fluoreszenzspektrum der Verbindungen **45** bzw. **43** zeigt nach Zugabe von Salzsäure eine Bande mit einem Maximum bei 549 nm (Schulter bei 580 nm) bzw. 521 nm.

Die Anregungsspektren der Verbindungen entsprechen den Absorptionsspektren. Die Quantenausbeute fällt für das 8,16-Bis(4-aminophenyl)-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**45**) mit 0,82 sehr hoch aus, während für das 1,7-Bis(4-aminophenyl)-dipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**43**) eine Quantenausbeute von 0,13 ermittelt wurde (Tab. 11).

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse zum Fluoreszenzverhalten der Diindolo- und Dipyrrolophenazine zeigen, daß, vermutlich wegen des ausgedehnteren aromatischen π -Systems, die Fluoreszenzmaxima der unterschiedlich heterocyclisch kondensierten Phenazine gegenüber dem Fluoreszenzmaximum von Phenazin um 100 nm bis 150 nm bathochrom verschoben sind. Eine Abhängigkeit der Lage des Fluoreszenzmaximums vom Lösungsmittel wurde nur bei den Diindolo- und Dipyrrolophenazinen beobachtet. Die Diindolo- und

Dipyrrolophenazine weisen eine gegenüber dem Phenazin deutlich höhere Fluoreszenzquantenausbeute auf. Eine Fluoreszenz in polaren Lösungsmitteln wird bei aminosubstituierten Diindolo- und Dipyrrolophenazinen nicht beobachtet, wohl aber nach Protonierung der Aminogruppe.

3. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neuartige aminosubstituierte Diindolophenazine darzustellen und zu charakterisieren, um aus diesen durch Diazotierung und Kupplung Azofarbstoffe zu synthetisieren sowie ihre elektrofotografische Wirksamkeit als Sensibilisatorpigmente zu bestimmen. Weiterhin sollte der Mechanismus der basisch-induzierten ortho-Semidinuumlagerung und die Verallgemeinerungsfähigkeit dieser Reaktion untersucht werden.

Die Darstellung der aminosubstituierten Diindolo- und Dipyrrrolophenazine gelang durch die Umsetzung von 9-(4-Acetylamino-phenyl)-3-nitrocarbazol (**12**), 9-(4-Acetylamino-phenyl)-3-chlor-6-nitrocarbazol (**13**), 1-(4-Acetylamino-phenyl)-5-nitroindol (**38**) und 9-(4-Acetylamino-phenyl)-3-nitro-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**41**) mit Zink in basisch-ethanolischer Lösung bzw. mit 3,6-Dinitro-9-isoamylcarbazol (**22**), 3,6-Dinitro-9-phenylcarbazol (**24**) und 9-(4-Acetylamino-phenyl)-3,6-dinitrocarbazol (**25**) in 2-Ethoxyethanol. Nach Oxidation der Semidine mit Luftsauerstoff konnten die Phenazine isoliert und charakterisiert werden. Die Azofarbstoffe von 8,16-Bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**47**) und 5,13-Diamino-8,16-bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**51**) weisen eine mittlere, die von 5,13-Diamino-8,16-diisoamyl-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**49**) und 5,13-Diamino-8,16-diphenyl-diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**50**) eine äußerst geringe elektrofotografische Aktivität auf. Die Azofarbstoffe von 3-Amino-9-(2-amino-4-chlorphenyl)carbazol (**54**) und 2-(2-Amino-phenyl)-6-ethyl-1-(9'-ethyl-carbazol-3'-yl)imidazo[4,5-*c*]carbazol (**59**) sind elektrofotografisch inaktiv.

Durch Modellreaktionen konnte der Beweis erbracht werden, daß die Bildung der Semidine auf die Monodeprotonierung der Hydrazogruppe intermediär gebildeter Hydrazocarbazole und anschließende konzertierte Umlagerung unter N-N-Bindungsspaltung zurückzuführen ist. Zur Erzeugung der monodeprotonierten Spezies wurde das 3-Azodikalium-9-ethylcarbazol (**61**) mit einer äquivalenten Menge tert-Butanol umgesetzt. Das 3-Azodikalium-9-ethylcarbazol (**61**) lagert thermisch ebensowenig um, wie das 9-Ethyl-3-hydrazocarbazol (**60**). Vermutet wird, daß durch Deprotonierung und erhöhte Temperatur in einer stark labilisierten N-N-Bindung der deprotonierte Stickstoff der Hydrazogruppe einen nitrenartigen Charakter erhält, welcher dann zu der "konzertierten aromatischen Substitution" unter N-N-Bindungsspaltung führt.

Für das 8,16-Diethyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**4a**) konnte gezeigt werden, daß die Synthese dieser Verbindung auch durch Oxidation von 3-Amino-9-ethylcarbazol (**62**) mit dem Ethoxid-Anion als Katalysator und durch eine sauer-induzierte ortho-Semidinumlagerung mit anschließender Oxidation möglich ist. Das 8,16-Diethyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (**4a**) ist auch durch die Umsetzung von 3-Azodikalium-9-ethylcarbazol (**61**) in basisch-ethanolischer Lösung und anschließende Oxidation des gebildeten Semidins mit hoher Ausbeute (76%) darstellbar.

Die basisch-induzierte ortho-Semidinumlagerung konnte auf Nitroindolverbindungen übertragen werden. Zur Darstellung der Semidine **75**, **78** und **82** wurde das 3-Nitro-9-ethyl-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**71**), 5-Nitro-1-phenylindol (**73**) und 1-Methyl-5-nitroindol (**72**) mit Zink in basisch-ethanolischer Lösung umgesetzt. Durch anschließende Oxidation mit H₂O₂ wurden aus den Semidinen die Phenazine **76**, **79** und **83** dargestellt, welche isoliert und charakterisiert werden konnten. Versuche, die basisch-induzierte ortho-Semidinumlagerung auf Nitrobenzimidazol- und Nitroindazolverbindungen zu übertragen, waren nicht erfolgreich. Mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß bei der Umsetzung von Nitro- bzw. Azoaromaten mit Zink in basisch-ethanolischer Lösung neben der N-N-Bindungsstärke der Hydrazogruppe der entsprechenden Hydrazoaromaten die Elektronendichte des aromatischen π -Systems einen wesentlichen Einfluß auf die Art der Produkte hat, die unter standardisierten Reaktionsbedingungen umgesetzt werden. Die auf quantenmechanischer Basis ableitbaren Prognosen zur Produktbildung decken sich befriedigend mit den Versuchsergebnissen. Aus den vorliegenden Ergebnissen kann gefolgert werden, daß Nitro- bzw. Azoaromaten mit einem elektronenärmeren aromatischen π -System als das von 3-Nitro- bzw. 3-Azo-9-ethylcarbazol bei der Umsetzung mit Zink in basisch-ethanolischer Lösung zu Hydrazo- oder Aminoaromaten reduziert werden, während sich bei der Umsetzung von Nitro- bzw. Azoaromaten mit einem elektronenreicheren π -System als das von 3-Nitro- bzw. 3-Azo-9-ethylcarbazol bevorzugt die entsprechenden Aminoverbindungen bilden. Die basisch-induzierte ortho-Semidinumlagerung wird bei der Umsetzung von Nitro- bzw. Azoaromaten mit einer gegenüber dem 3-Nitro- bzw. 3-Azo-9-ethylcarbazol vergleichbaren Elektronendichte und N-N-Bindungsstärke beobachtet. Die synthetisierten, neuartigen Phenazine wurden durch ihr Fluoreszenzverhalten charakterisiert. Bemerkenswert ist die hohe Fluoreszenzquantenausbeute von Verbindung **75** mit 0,93 (CH₂Cl₂). Die Quantenausbeuten der anderen Vertreter liegen zwischen 0,82 und 0,10. Es handelt sich damit

um stark fluoreszierende Verbindungen. Die Lage der Fluoreszenzmaxima und die Fluoreszenzintensität hängen vom Lösungsmittel ab.

Die Einführung von Aminogruppen führt bei den synthetisierten Phenazinen zu einer Änderung des Fluoreszenzverhaltens, da diese Verbindungen in polaren Lösungsmitteln (z. B. Acetonitril), gegenüber den unsubstituierten Vertretern, ausschließlich strahlungslos desaktivieren.

4. Formation and characterisation of amino-substituted diindolophenazines - diindolophenazine-azo dyes as sensitizer in the electrophotography

keywords: semidine, phenazine, ortho-semidine rearrangement, azo dye, carbazole

Abstract: 8,16-bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazine, 8,16-bis(4-aminophenyl)-5,13-dichlordiindolo[3,2-*a,h*]phenazine, 8,16-bis(4-aminophenyl)-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodiindolo[3,2-*a,h*]phenazine and 1,7-bis(4-aminophenyl)dipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazine are formed by reduction and alkaline-induced ortho-semidine rearrangement of 9-(4-acetylaminophenyl)-3-nitrocarbazole, 9-(4-acetylaminophenyl)-3-chloro-6-nitrocarbazole, 9-(4-acetylaminophenyl)-3-nitro-5,6,7,8-tetrahydrocarbazole and 1-(4-acetylaminophenyl)-5-nitroindole with zinc in an alkaline ethanolic solution and following oxidation by air. It could be found, that the formation of 5,13-diamino-8,16-bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazine, 5,13-diamino-8,16-diisoamyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazine and 5,13-diamino-8,16-diphenyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazine are successful when using 2-ethoxyethanol as reaction medium. The azo dyes of 8,16-bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazine and 5,13-diamino-8,16-bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazine have an moderate electrophotographic sensitivity.

It could be shown by different reactions that the formation of semidines as essential intermediates of the phenazines is initiated by deprotonation of the 3-hydrazocarbazoles and followed by a rearrangement via a concerted N-N-bondcleavage.

8,16-diethyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazine was also formed by a catalytic oxidation of 3-amino-9-ethylcarbazole and by acid-induced ortho-semidine rearrangement of 3-hydrazo-9-ethylcarbazole followed by oxidation of the semidine.

The alkaline-induced ortho-semidine rearrangement also occurs with 5-nitroindoles. 1,7-dimethyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazine, 1,7-diphenyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazine and 8,16-diethyl-4,5,6,7,12,13,14,15-octahydrodiindolo[3,2-*a,h*]phenazine could be formed by reduction of 1-methyl-5-nitroindole, 5-nitro-1-phenylindole or 9-ethyl-3-nitro-5,6,7,8-tetrahydrocarbazole with zinc in an alkaline ethanolic solution and oxidation of the intermediate ortho-semidines with H₂O₂. The new phenazines could be characterized by NMR-spektroskopy and there emission. The quantum yields of fluorescence are high (between 0,10 and 0,93).

5. Beschreibung der Versuche

Die analytischen Daten wurden mit folgenden Geräten bestimmt:

¹ H-NMR:	Varian Gemini (300/75 Mhz)
IR:	Philips PU 9624 FTIR-Spektrometer
Elementaranalyse:	Leco CHNS-923
UV/VIS:	Shimadzu UV-3101PC
Fluoreszenz:	Perkin Elmer LS 50B

Die synthetisierten Verbindungen wurden elementaranalytisch charakterisiert. Die Analysenwerte liegen in den Erwartungsbereichen.

Der Verlauf der Versuche wurde dünnschichtchromatografisch kontrolliert (DC-Alufolien, Kieselgel 60, Firma Merck). Für präparative säulenchromatografische Trennungen wurde Kieselgel 60 (0,063-0,200 mm, Firma Merck) eingesetzt.

9-Ethyl-3-nitrocarbazol (1a) [80]

Darstellung nach [80] durch Nitrierung von 9-Ethylcarbazol mit konzentrierter Salpetersäure in Eisessig.

Ausb.: 89%, Fp. 127-129 °C (127-129 °C [80])

3-Azo-9-ethylcarbazol (2a) [81]

Darstellung nach [81] durch Reduktion von 9-Ethyl-3-nitrocarbazol (**1a**) mit LiAlH₄ in THF.

Ausb.: 68%, Fp. 205-206 °C (205-206 °C [81])

8,16-Diethyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (4a) [82]

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders vermerkt, unter gereinigtem Argon als Schutzgas (Schlenk-Technik) durchgeführt. Vor Gebrauch wurden die verwendeten Lösungsmittel nach den üblichen Methoden [83] absolutiert und mit Schutzgas gesättigt. Die Oxidation der Semidine mit Perhydrol und die Aufarbeitung der erhaltenen Phenazine erfolgte nicht unter Anwendung der Schlenk-Technik.

Variante A

Zu einer Lösung von 0,433g (0,0001 mol) 3-Azo-9-ethylcarbazol (**2a**) in 50ml Toluol gibt man bei 80 °C 0,391g (0,001 mol) Kalium hinzu. Das Reaktionsgemisch wird bis zur vollständigen Entfärbung kräftig gerührt, wobei das 3-Azodikalium-9-ethylcarbazol (**61**) als grüner Feststoff ausfällt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf RT wird das nicht umgesetzte Kalium mit einer Pinzette aus dem Reaktionsgemisch entfernt und das 3-Azodikalium-9-ethylcarbazol (**61**) vom Toluol durch dekantieren abgetrennt. Das 3-Azodikalium-9-ethylcarbazol (**61**) wird zweimal mit 30 ml Toluol gewaschen, wobei auch hier die Entfernung des Toluols durch dekantieren erfolgt. Anschließend wird das erhaltene Produkt in 10 ml Toluol suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur gibt man unter kräftigem Rühren und Kühlung drei Tropfen sauerstofffreies Ethanol dazu und versetzt die so erhaltene, fast farblose Lösung von 3-Hydrazo-9-ethylcarbazol (**60**) mit einem sauerstofffreien Gemisch aus 50 ml Ethanol und 15 ml 37%iger Salzsäure, rührt bei 78 °C etwa 40 min, verkocht den Chlorwasserstoff, versetzt die Lösung mit zwei Tropfen Perhydrol,

rührt eine Stunde bei 60 °C, destilliert das Lösungsmittel ab und trennt auf einer Säule (Ø 30 mm, h=30cm) mit Chloroform auf.

Ausb.: 0,29g (76%) Fp. 345-348 °C (345-348 °C [74])

¹H-NMR (DMSO-d₆), δ[ppm]: 9,15(d, C4(12)-H); 8,48(d, C2(10)-H); 8,38(d, C1(9)-H); 7,88 (d, C7(15)-H); 7,57 (t, C6(14)-H); 7,47 (t, C5(13)-H); 4,61 (q, 2×-CH₂-); 1,57 (t, 2×-CH₃)

MS, m/e: 413 (M⁺-1, 100%); 398; 370

IR (KBr), ν[cm⁻¹]: 3070 (ArH); 2978 (C-H); 1620 (Ar); 1539, 1446, 1433 (-CH₃, -CH₂-); 1370 (-CH₃, -CH₂-); 1312 (C-N); 1147, 1126, 1101 (Ar-N); 806, 782, 739 (ArH)

UV (CHCl₃), λ_{max}[nm] (lgε): 279 (4,56); 320 (4,86); 430 (4,29); 495 (3,92)

Variante B

Die wie in Variante A dargestellte toluolische Lösung von 3-Hydrazo-9-ethylcarbazol (**60**) versetzt man bei RT mit einer sauerstofffreien Lösung von 1,6g (0,04 mol) NaOH (50%ige wässrige Lösung) in 35 ml Ethanol, kocht eine Stunde unter Rückfluß, gibt bei 60 °C zwei Tropfen Perhydrol hinzu und rührt bei dieser Temperatur eine weitere Stunde. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel ab, suspendiert das Produkt in 15 ml Wasser, saugt ab, trocknet das Produkt im Exsikkator über Calciumchlorid und trennt auf einer Säule (Ø 30mm, h=30cm) mit Chloroform auf.

Ausb.: 0,29g (76%)

Variante C

Zu einer Lösung von 0,433g (0,0001mol) 3-Azo-9-ethylcarbazol (**2a**) in 50 ml Dioxan gibt man bei 80 °C 0,391g (0,001 mol) Kalium hinzu und rührt bei dieser Temperatur 6 Stunden. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf RT wird das nicht umgesetzte Kalium mit einer Pinzette aus dem Reaktionsgemisch entfernt und bei 0 °C 0,074g (0,0001 mol) tert-Butanol in 5 ml Dioxan langsam hinzugegeben. Anschließend erhitzt man eine Stunde auf 80 °C, gibt 5 Tropfen Ethanol zur Reaktionslösung hinzu, destilliert das Lösungsmittel ab, löst das erhaltene Semidin in 35 ml Ethanol, erhitzt auf 60 °C, gibt 2 Tropfen Perhydrol zur

Reaktionslösung hinzu, rührt bei dieser Temperatur eine Stunde, destilliert das Lösungsmittel ab und trennt auf einer Säule (\varnothing 30mm, h=30cm) mit Chloroform auf.

Ausb.: 0,34g (81%)

Variante D

Zu einer Lösung von 2,1g (0,1 mol) 3-Amino-9-ethylcarbazol (**62**) in 30 ml Ethanol gibt man bei 40 °C 1,6g (0,04 mol) NaOH (50%ige wässrige Lösung) und anschließend vorsichtig 2 ml Perhydrol tropfenweise hinzu, erhitzt das Reaktionsgemisch 24 Stunden unter Rückfluß, destilliert das Lösungsmittel ab, versetzt den Rückstand mit 20 ml Wasser, saugt ab, trocknet das erhaltene Produktgemisch und trennt auf einer Säule (\varnothing 30 mm, h=30cm) mit Chloroform auf.

Daten von **2a**

Ausb.: 0,31g (15%)

Daten von **4a**

Ausb.: 0,10g (5%)

9-(4-Chlor-2-nitrophenyl)carbazol (7) [60]

9-(4-Chlor-2-nitrophenyl)carbazol (**7**) wurde nach [60] durch Umsetzung von Carbazol (**5**) mit 1,4-Dichlor-3-nitrobenzol dargestellt.

Ausb.: 35%, Fp. 134-136 °C (135-136 °C [60])

9-(4-Nitrophenyl)carbazol (8) [58]

In einem Schmelztigel werden 16,7g (0,1 mol) Carbazol (5) mit 6,17g (0,11 mol) KOH auf 340 °C bis zur Schmelze erhitzt, nach Abkühlen zerkleinert, bei 70 °C in 130 ml Nitrobenzol gelöst und 12 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen wird das Produkt mit Methanol ausgefällt, abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert.

Ausb.: 18,6g (68%), Fp. 212 °C (209-211 °C [58], 211-213 °C [59])

9-(4-Acetylamino-phenyl)carbazol (9) [61]

In einem Kolben mit Rührer und Innenthermometer werden 13,8g (0,05 mol) 9-(4-Nitrophenyl)carbazol (8) in 280 ml Ethanol gelöst. Anschließend tropft man 40 ml Hydrazinhydrat zur Reaktionslösung, erhitzt vorsichtig auf 40 °C und gibt eine ethanolische Suspension von Raney-Nickel (Darstellung nach [62]) in kleinen Portionen hinzu. Der Reaktionsbeginn macht sich durch Stickstoffentwicklung bemerkbar. Die Zugabe der nächsten Menge Katalysator erfolgt erst, wenn die Gasentwicklung merklich nachgelassen hat. Tritt bei weiterem Katalysatorzusatz keine Gasentwicklung mehr auf, wird das überschüssige Hydrazinhydrat verkocht und der Katalysator abfiltriert. Die so erhaltene farblose Lösung versetzt man mit 15 ml Acetanhydrid und kocht eine Stunde unter Rückfluß. Nach Abkühlen saugt man das ausgefallene Produkt ab und kristallisiert aus Ethanol um.

Ausb.: 11,08g (78%), Fp. 254-257 °C (257 °C [61], 260 °C [63])

IR (KBr): 1662 cm⁻¹ (C=O)

C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O	Ber.: C 79,98	H 5,36	N 9,32
(300,34)	Gef.: C 79,81	H 5,53	N 9,29

9-(4-Acetylamino-phenyl)-3-chlorcarbazol (10)

Zu einer Lösung von 3,0g (0,01 mol) 9-(4-Acetylamino-phenyl)carbazol (**9**) in 100 ml Chloroform tropft man bei 60 °C 1,46g (0,011 mol) Sulfonylchlorid in 30 ml Chloroform innerhalb von einer Stunde zu und rührt drei weitere Stunden bei dieser Temperatur. Die Reaktion ist beendet, wenn der Nachweis des entstehenden HCl-Gases negativ ausfällt. Anschließend destilliert man das Chloroform ab und kristallisiert den Rückstand zweimal aus Ethanol/Wasser 2:1 um.

Ausb.: 2,07g (62%) Fp. 199-200 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ[ppm] 2,12 (s, 1 H); 7,30 (t, 1 H); 7,34 (dd, 2 H); 7,43 (d, 1 H); 7,47 (t, 1 H); 7,54 (d 2 H); 7,87 (d, 2 H); 8,29 (d, 1 H); 8,37 (s, 1 H); 10,25 (s, 1 H)

IR (KBr): 1662 cm⁻¹ (C=O)

C ₂₀ H ₁₅ N ₂ OCl	Ber.: C 71,75	H 4,51	N 8,37	Cl 10,58
(334,79)	Gef.: C 71,89	H 4,77	N 8,34	Cl 10,59

9-(2-Acetylamino-4-chlorphenyl)carbazol (11)

Zu einer Lösung von 3,42g (0,01 mol) 9-(4-Chlor-2-nitrophenyl)carbazol (**7**) in 40 ml Eisessig /20 ml Acetanhydrid gibt man bei 90 °C 3,17g (0,05 mol) Zinkpulver vorsichtig in kleinen Portionen hinzu, kocht bis zur völligen Entfärbung der Reaktionslösung unter Rückfluß, saugt ab, fällt das Produkt mit Wasser aus und kristallisiert aus Ethanol um.

Ausb.: 1,68g (50%) Fp. 201-203 °C

IR (KBr): 1672 cm⁻¹ (C=O)

C ₂₀ H ₁₅ N ₂ OCl	Ber.: C 71,75	H 4,51	N 8,37	Cl 10,58
(334,79)	Gef.: C 71,82	H 4,71	N 8,31	Cl 10,51

9-(4-Acetylamino-phenyl)-3-nitrocarbazol (12)

In einem Kolben mit Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer werden 9,0g (0,03 mol) 9-(4-Acetylamino-phenyl)carbazol (**9**) bei 70 °C in 250 ml Eisessig gelöst. Im Verlauf von einer Stunde tropft man 4,95g (0,033 mol) Salpetersäure (42%ig) in 15 ml Eisessig hinzu, rührt drei weitere Stunden bei dieser Temperatur, läßt die Lösung auf RT abkühlen, saugt das ausgefallene Produkt ab und kristallisiert aus Eisessig um.

Ausb.: 7,98g (77%), Fp. 227-228 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ[ppm] 2,13 (s, 3 H); 3,38 (d, 1 H); 7,41 (t, 1 H); 7,44 (d 1 H); 7,56 (t, 1 H); 7,58 (d, 2 H); 7,91 (d, 2 H); 8,31 (d 1 H); 8,50 (d, 1 H); 9,28 (s, 1 H); 10,29 (s, 1 H)

IR (KBr): 1666 cm⁻¹ (C=O); 1342 cm⁻¹ (NO₂)

C ₂₀ H ₁₅ N ₃ O ₃	Ber.: C 69,56	H 4,37	N 12,17
(345,34)	Gef.: C 69,51	H 4,42	N 12,07

9-(4-Acetylamino-phenyl)-3-chlor-6-nitrocarbazol (13)

Zu einer Lösung von 2,0g (0,006 mol) 9-(4-Acetylamino-phenyl)-3-chlorcarbazol (**11**) in 35 ml Eisessig tropft man bei 70 °C 0,99g (0,0066 mol) Salpetersäure (42%ig) langsam hinzu und rührt bei dieser Temperatur weitere zwei Stunden. Anschließend erhitzt man für eine Stunde auf 110 °C, läßt die Lösung auf RT abkühlen, fällt mit Wasser aus, saugt ab und fällt das in wenig Ethanol gelöste Produkt dreimal durch Zugabe von Wasser um.

Ausb.: 1,94g (85%) Fp. 208-209 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ[ppm] 2,13 (s, 3 H); 7,42 (d, 1 H); 7,49 (d, 1 H); 7,60 (d, 1 H); 7,62 (d, 2 H); 7,95 (d, 2 H); 8,37 (d, 1 H); 8,71 (s, 1 H); 9,41 (s, 1 H); 10,35 (s, 1 H)

IR (KBr): 1667 cm⁻¹ (C=O); 1340 cm⁻¹ (NO₂)

C ₂₀ H ₁₄ N ₃ O ₃ Cl	Ber.: C 63,25	H 3,71	N 11,06	Cl 9,33
(379,78)	Gef.: C 63,51	H 3,89	N 10,79	Cl 9,41

9-(2-Acetylamino-4-chlorphenyl)-3-nitrocarbazol (14)

In einem Kolben mit Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer werden 10,1g (0,03 mol) 9-(2-Acetylamino-4-chlorphenyl)carbazol (**10**) bei 70 °C in 250 ml Eisessig gelöst. Im Verlauf von einer Stunde tropft man dann 4,95g (0,033 mol) Salpetersäure (42%ig) in 15 ml Eisessig hinzu, rührt noch drei weitere Stunden bei dieser Temperatur, fällt das Produkt mit Wasser aus und kristallisiert aus Ethanol um.

Ausb.: 6,81g (60%), Fp. 234-236 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ[ppm] 1,68 (s, 3 H); 7,11 (d, 1 H); 7,18 (d, 1 H); 7,39 (t, 1 H); 7,43 (d, 1 H); 7,51 (t, 1 H); 7,53 (d, 1 H); 8,15 (s, 1 H); 8,29 (d, 1 H); 8,51 (d, 1 H); 9,28 (s, 1 H); 9,53 (s, 1 H)

IR (KBr): 1664 cm⁻¹ (C=O); 1345 cm⁻¹ (NO₂)

C ₂₀ H ₁₄ N ₃ O ₃	Ber.: C 63,25	H 3,71	N 11,06	Cl 9,33
(379,79)	Gef.: C 63,21	H 3,79	N 11,10	Cl 9,37

3,6-Dinitro-9-isoamylcarbazol (22)

In eine Lösung von 7,12g (0,03 mol) 9-Isoamylcarbazol (**21**) in 45 ml Eisessig tropft man vorsichtig bei 70 °C 5,92g (0,063 mol) Salpetersäure (67%ig). Anschließend wird eine Stunde bei 80 °C gerührt, auf RT abgekühlt, das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und aus DMF/n-Butanol 1:1 umkristallisiert.

Ausb.: 6,87g (70%) Fp. 244-246 °C

IR (KBr): 1313 cm⁻¹ (NO₂)

C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₄	Ber.: C 62,38	H 5,23	N 12,84
(327,32)	Gef.: C 62,31	H 5,43	N 12,96

3,6-Dinitro-9-phenylcarbazol (24) [65]

Zu einer Lösung von 7,3g (0,03 mol) 9-Phenylcarbazol (**23**) in 30g Nitrobenzol gibt man vorsichtig bei 15 °C 3,9g (0,062 mol) 100%ige Salpetersäure, rührt bei dieser Temperatur zwei Stunden, wäscht anschließend die nicht umgesetzte Salpetersäure durch Schütteln der Suspension mit Wasser aus, entfernt das Nitrobenzol durch Wasserdampfdestillation und kristallisiert aus DMF/n-Butanol 1:2 um.

Ausb.: 2,76g (27,6%) Fp. 314-316 °C (289 °C [65], 309-310 °C [66])

IR (KBr): 1336 cm⁻¹ (NO₂)

C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₄	Ber.: C 64,87	H 3,32	N 12,61
(333,29)	Gef.: C 64,69	H 3,43	N 12,63

9-(4-Acetylaminophenyl)-3,6-dinitrocarbazol (25) [64]

In einem Kolben mit Rührer und Tropftrichter werden 9,0g (0,03 mol) 9-(4-Acetylaminophenyl)carbazol (**9**) bei 110 °C in 150 ml Eisessig gelöst. Anschließend tropft man im Verlauf von einer Stunde 6,09g (0,066 mol) Salpetersäure (67%ig) hinzu, rührt eine weitere Stunde, saugt ab, trocknet und kristallisiert aus DMF/n-Butanol 1:3 um.

Ausb.: 9,24g (79%), Fp. 306-309 °C (234 °C [64])

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ[ppm] 2,12 (s, 3 H); 7,49 (d, 2 H); 7,61 (d, 2 H); 7,91 (d, 2 H); 8,37 (d, 2 H); 9,58 (s, 2 H); 10,33 (s, 1 H)

IR (KBr): 1661 cm⁻¹ (C=O); 1344 cm⁻¹ (NO₂)

C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₅	Ber.: C 61,54	H 3,61	N 14,54
(390,34)	Gef.: C 61,50	H 3,74	N 14,51

8,16-Bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (28),**8,16-Bis(4-aminophenyl)-5,13-dichlordiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (29)**

In einem Kolben mit Rührer, Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Innenthermometer werden 6,91g (0,02 mol) **12** [1,9g (0,005 mol) **13**] in 140ml [**13**: 35 ml] bei 78 °C in Ethanol suspendiert [**13** gelöst]. Anschließend gibt man unter kräftigem Rühren 6,4g (0,16 mol) [**13**: 1,6g (0,04mol)] NaOH als heiße 50%ige wässrige Lösung vorsichtig in kleinen Portionen zu. Unter Einleitung von Stickstoff werden 5,2g (0,08 mol) [**13**: 1,3g (0,02 mol)] Zinkpulver innerhalb weniger Minuten zur Lösung portionsweise hinzugefügt. Die Suspension wird bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung (ca. 3-4 Stunden) unter Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wird bei 40 °C drei Stunden Luft eingeblasen, das Produkt-Zink-Gemisch abgesaugt, mit wenig Ethanol gewaschen, getrocknet, in 200 ml [**13**: 50 ml] 5%iger Salzsäure suspendiert und bei RT bis zur vollständigen Auflösung des Zinkpulvers gerührt. Anschließend saugt man ab, suspendiert das Produkt in 40 ml [**13**: 10 ml] 2%iger wässriger NaOH-Lösung, rührt eine Minute, saugt erneut ab, wäscht mit viel Wasser und danach mit wenig Ethanol, trocknet und kristallisiert aus DMF [**13**: DMSO)] um.

28: Ausb.: 1,37g (25%) Fp. >360 °C

¹H-NMR (DMSO_d₆): δ[ppm] 5,57 (s, 4 H); 6,86 (d, 4 H); 7,35 (d, 4 H); 7,47 (t, 2 H); 7,50 (t, 2 H); 7,95 (d, 2 H); 7,97 (d, 2 H); 8,35 (d, 2 H); 9,17 (d, 2 H)

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lgε): 258 (4,69), 282 (4,61), 321 (4,78), 430 (4,28), 491 (4,00)

C ₃₆ H ₂₄ N ₆	Ber.: C 79,98	H 4,47	N 15,54
(540,61)	Gef.: C 80,12	H 4,34	N 15,47

29: Ausb.: 0,38g (25%) Fp. >360 °C

¹H-NMR (DMSO_d₆): δ[ppm] 5,62 (s, 4 H); 6,85 (d, 4 H); 7,35 (d, 4 H); 7,44 (d, 2 H); 7,49 (d, 2 H); 7,94 (d, 2 H); 8,41 (d, 2H); 9,07 (s, 2 H)

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lgε): 259 (4,70), 284 (4,61), 320 (4,79), 435 (4,27), 492 (4,01)

C ₃₆ H ₂₂ N ₆ Cl ₂	Ber.: C 70,94	H 3,63	N 13,79	Cl 11,63
(609,49)	Gef.: C 70,79	H 3,69	N 13,71	Cl 11,51

3-Amino-9-(2-amino-4-chlorphenyl)carbazol (30)

Zu einer Lösung von 3,8g (0,01 mol) 9-(2-Acetylamino-4-chlorphenyl)-3-nitrocarbazol (**14**) in 50 ml Eisessig/20 ml Essigsäureanhydrid gibt man bei 90 °C 3,28g (0,05 mol) Zinkpulver vorsichtig in kleinen Portionen hinzu, kocht bis zur völligen Entfärbung der Lösung unter Rückfluß, saugt heiß ab, fällt mit Wasser aus, saugt erneut ab und suspendiert den erhaltenen weißen Feststoff in 50 ml Ethanol, gibt 2,0g (0,05 mol) NaOH als heiße 50%ige wässrige Lauge hinzu, kocht eine Stunde unter Rückfluß, fällt das Produkt mit Wasser aus und kristallisiert aus Toluol um.

Ausb.: 2,43g (79%) Fp. 156-158 °C

¹H-NMR (DMSO_{d6}): δ[ppm] 4,27 (s, 4 H); 6,72 (d, 1 H); 6,99 (d, 1 H); 7,03 (t, 1 H); 7,11 (d, 1 H); 7,16 (d, 1 H); 7,23 (t, 1 H); 7,37 (d, 1 H); 7,48 (d, 1 H); 8,11 (d, 1 H); 8,45 (s, 1 H); 9,88 (s, 1 H)

C ₃₆ H ₂₆ N ₈	Ber.: C 70,25	H 4,58	N 13,65	Cl 11,52
(307,77)	Gef.: C 70,21	H 4,61	N 13,64	Cl 11,49

5,13-Diamino-8,16-diisoamyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (33)

5,13-Diamino-8,16-bis(4-aminophenyl)diindolo[3,2-*a,h*]phenazin (35)

5,13-Diamino-8,16-diphenyldiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (34)

1,7-Bis(4-aminophenyl)dipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (45)

8,16-Bis(4-aminophenyl)-4,5,6,7,12,13,14,15-oktahydrodiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (43)

Zu einer Suspension von 0,05 mol Dinitro- bzw. Dinitroacetylaminocarbazol (**22**, **24** und **25**) in 350 ml siedendem Ethoxyethanol (**38** und **41** in 350 ml Ethanol) gibt man unter kräftigem Rühren 16g (0,4 mol) NaOH als heiße 50%ige wässrige Lösung vorsichtig zu. Unter Stickstoffatmosphäre werden 26g (0,4 mol) Zinkpulver innerhalb weniger Minuten zur siedenden Lösung portionsweise hinzugefügt. Man kocht unter Rückfluß und Stickstoffatmosphäre bis sich die Lösung vollständig entfärbt hat, läßt die Lösung auf 35 °C abkühlen, leitet vier Stunden lang Luft ein, saugt ab und fällt das Produkt mit 750 ml Wasser und 10g NaCl (gelöst im Wasser) aus, saugt ab, suspendiert den Filtrückstand in 250 ml

10%ige Salzsäure, rührt 10 Minuten, saugt ab, wäscht den Filtrerrückstand mit 50 ml 1%iger wäßriger NaOH-Lösung und anschließend mit 100 ml Wasser, trocknet und trennt auf einer Säule (\varnothing 3 cm, h=30 cm; Kieselgel 60, Firma Merck) mit Aceton/Toluol 2:1 auf.

Daten für Substanz **33**

Ausb.: 1,71g (13%) Fp. >360 °C

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] 1,04 (s, 12 H); 1,77 (m, 6 H); 4,59 (t, 4 H); 5,10 (s, 4 H); 6,99 (d, 2 H); 7,56 (d, 2 H); 8,22 (d, 2 H); 8,34 (d, 2 H); 8,39 (s, 2 H)

UV-VIS (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg\epsilon$): 305 (4,61), 458 (4,03), 519 (3,95)

$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_6$	Ber.: C 77,25	H 6,85	N 15,89
(528,66)	Gef.: C 77,03	H 6,97	N 15,71

Daten für Substanz **35**

Ausb.: 1,18g (8%) Fp. >360 °C

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] 5,32 (s, 4 H); 5,44 (s, 4 H); 6,87 (d, 2 H); 6,90 (d, 4 H); 7,21 (d, 2 H); 7,31 (d, 4 H); 7,92 (d, 2 H); 8,17 (d, 2 H); 8,39 (s, 2 H)

UV-VIS (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg\epsilon$): 457 (4,03), 513 (3,94)

$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_8$	Ber.: C 75,77	H 4,59	N 19,63
(570,64)	Gef.: C 75,49	H 4,71	N 19,71

Daten für Substanz **34**

Ausb.: 1,37g (10%) Fp. >360 °C

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ [ppm] 5,19 (s, 4 H); 6,91 (d, 2 H); 7,31 (d, 2 H); 7,74 (m, 10 H); 8,02 (d, 2 H); 8,21 (d, 2 H); 8,41 (s, 2 H)

UV-VIS (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg\epsilon$): 372 (3,99), 457 (4,04), 509 (3,94)

$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6$	Ber.: C 79,98	H 4,47	N 15,54
(540,61)	Gef.: C 79,63	H 4,64	N 15,41

Daten für Substanz **45**

Ausb.: 6,39g (29%) Fp. >360 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ[ppm] 5,30 (s, 4 H); 6,79 (d, 4 H); 7,28 (d, 4 H); 7,44 (d, 2 H); 7,63 (d, 2 H); 7,89 (d+d, 4 H)

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lgε): 420 (4,31)

C ₂₈ H ₂₀ N ₆	Ber.: C 76,35	H 4,57	N 19,08
(440,51)	Gef.: C 76,31	H 4,62	N 19,01

Daten für Substanz **43**

Ausb.: 7,13g (26%) Fp. >360 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ[ppm] 1,92 (m, 8 H); 2,64 (p, 4 H); 3,41 (p, 4 H); 5,30 (s, 4 H); 6,77 (d, 4 H); 7,13 (d, 4 H); 7,57 (d, 2 H); 7,71 (d, 2 H)

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lgε): 308 (4,69), 425 (4,31)

C ₃₆ H ₃₂ N ₆	Ber.: C 78,80	H 5,88	N 15,31
(548,69)	Gef.: C 78,71	H 5,93	N 15,29

2-(2-Aminophenyl)-6-ethyl-1-(9'-ethylcarbazol-3'-yl)imidazo[4,5-c]carbazol (56) [67]

Synthese durch Umsetzung von 3-Amino-4-(carbazol-3'-ylamino)-9,9'-diethylcarbazol (**3a**) mit 2-Nitrobenzaldehyd und anschließende Reduktion mit Zinn(II)chlorid in HCl-saurem Ethanol [67].

Ausb.: 74%, Fp. 178-181 °C (178-181 °C [67])

Azofarbstoffe (47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54 und 59)

Zu einer Suspension von 0,002 mol Phenazin bzw. Imidazocarbazol (**28, 29, 30, 33, 35, 34, 45, 43** und **56**) in 20 ml Wasser, 0,2 mol Natriumtetrafluorborat und 14 ml Salzsäure (37%ig) tropft man bei 0 °C eine Lösung von 0,828g (0,012 mol) Natriumnitrit in 8 ml

Wasser langsam hinzu, daß die Temperatur 5 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe rührt man bei dieser Temperatur 20 min, saugt ab, wäscht mit 50 ml 3%iger HBF₄ und anschließend mit 50 ml Ether und trocknet das Diazoniumsalz bei ≈5 °C. Zu einer Lösung von 0,0044 mol Naphthoesäure-2-chloranilid und 0,01 mol Natriumacetat in 150 ml DMSO gibt man bei RT und Lichtausschluß das getrocknete Diazoniumsalz hinzu, rührt 24 Stunden, fällt den Farbstoff mit 1000 ml Wasser aus, saugt ab und reinigt das Produkt durch achtmalige Suspension und darauffolgendes dreistündiges Rühren in 250 ml Methanol.

Daten für das Diazoniumsalz von Substanz **28**

IR (KBr): 2245 cm⁻¹ (N≡N⁺), 1087 cm⁻¹ (BF₄⁻)

Daten für das Diazoniumsalz von Substanz **29**

IR (KBr): 2250 cm⁻¹ (N≡N⁺), 1087 cm⁻¹ (BF₄⁻)

Daten für das Diazoniumsalz von Substanz **33**

IR (KBr): 2267 cm⁻¹ (N≡N⁺), 1085 cm⁻¹ (BF₄⁻)

Daten für das Diazoniumsalz von Substanz **35**

IR (KBr): 2272 cm⁻¹ (N≡N⁺), 1085 cm⁻¹ (BF₄⁻)

Daten für das Diazoniumsalz von Substanz **34**

IR (KBr): 2258 cm⁻¹ (N≡N⁺), 1087 cm⁻¹ (BF₄⁻)

Daten für das Diazoniumsalz von Substanz **45**

IR (KBr): 2277 cm⁻¹ (N≡N⁺), 1084 cm⁻¹ (BF₄⁻)

Daten für das Diazoniumsalz von Substanz **43**

IR (KBr): 2281 cm⁻¹ (N≡N⁺), 1080 cm⁻¹ (BF₄⁻)

Daten für das Diazoniumsalz von Substanz **30**

IR (KBr): 2280 cm⁻¹ (N≡N⁺), 1082 cm⁻¹ (BF₄⁻)

Daten für das Diazoniumsalz von Substanz **56**

IR (KBr): 1087 cm⁻¹ (N≡N⁺), 1071 cm⁻¹ (BF₄⁻)

Daten für Azofarbstoff **47**

Ausb.: 1,81g (78%)

UV-VIS (DMSO): λ_{max} [nm] (lgε): 318 (4,73); 433 (4,37); 532 (4,49)

IR (KBr): 1679 cm⁻¹ (C=O)

C₇₀N₁₀H₄₂O₄Cl₂ Ber.: C 72,60 N 12,09 H 3,65 Cl 6,13

(1158,08) Gef.: C 72,47 N 11,99 H 3,74 Cl 6,22

Daten für Azofarbstoff **48**

Ausb.: 1,87g (76%)

UV-VIS (DMSO): λ_{max} [nm] (lgε): 316 (4,74); 430 (4,37); 531 (4,48)

IR (KBr): 1679 cm⁻¹ (C=O)

C₇₀N₁₀H₄₀O₄Cl₄ Ber.: C 68,52 N 11,41 H 3,28 Cl 11,55

(1226,97) Gef.: C 67,51 N 11,20 H 3,34 Cl 11,28

Daten für Azofarbstoff **49**

Ausb.: 1,64g (71%)

UV-VIS (DMSO): λ_{max} [nm] (lgε): 420 (4,39); 558 (4,48)

IR (KBr): 1678 cm⁻¹ (C=O)

C₆₈N₁₀H₅₄O₄Cl₂ Ber.: C 71,26 N 12,22 H 4,75 Cl 6,18

(1146,15) Gef.: C 71,47 N 12,07 H 4,91 Cl 6,27

Daten für Azofarbstoff **50**

Ausb.: 1,71 (71%)

UV-VIS (DMSO): λ_{max} [nm] (lgε): 428 (3,37), 556 (4,49)

IR (KBr): 1680 cm⁻¹ (C=O)

C₇₀N₁₀H₄₂O₄Cl₂ Ber.: C 72,60 N 12,09 H 3,65 Cl 6,13

(1158,08) Gef.: C 72,49 N 12,19 H 3,74 Cl 6,04

Daten für Azofarbstoff **51**

Ausb.: 1,69g (47%)

UV-VIS (DMSO): λ_{\max} [nm] (lg ϵ): 370 (3,35), 537 (4,48)

IR (KBr): 1678 cm^{-1} (C=O)

$\text{C}_{104}\text{N}_{16}\text{H}_{62}\text{O}_8\text{Cl}_4$ Ber.: C 69,18 N 12,41 H 3,46 Cl 7,85
(1805,56) Gef.: C 68,59 N 12,18 H 3,74 Cl 7,34

Daten für Azofarbstoff **52**

Ausb.: 1,66g (81%)

UV-VIS (DMSO): λ_{\max} [nm] (lg ϵ): 417 (3,29), 533 (4,51)

IR (KBr): 1679 cm^{-1} (C=O)

$\text{C}_{62}\text{N}_{10}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Cl}_2$ Ber.: C 72,58 N 13,65 H 3,73 Cl 6,91
(1025,96) Gef.: C 72,52 N 13,64 H 3,81 Cl 6,94

Daten für Azofarbstoff **53**

Ausb.: 1,79 (79%)

UV-VIS (DMSO): λ_{\max} [nm] (lg ϵ): 427 (3,74), 534 (4,50)

IR (KBr): 1678 cm^{-1} (C=O)

$\text{C}_{70}\text{N}_{10}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{Cl}_2$ Ber.: C 74,13 N 12,35 H 4,44 Cl 6,25
(1134,14) Gef.: C 74,12 N 12,31 H 4,48 Cl 6,21

Daten für Azofarbstoff **54**

Ausb.: 1,57g (85%)

UV-VIS (DMSO): λ_{\max} [nm] (lg ϵ): 534 (4,49)

IR (KBr): 1678 cm^{-1} (C=O)

$\text{C}_{52}\text{N}_7\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Cl}_3$ Ber.: C 67,51 N 10,59 H 3,48 Cl 11,49
(925,19) Gef.: C 67,53 N 10,59 H 3,54 Cl 11,56

Daten für Azofarbstoff **59**

Ausb.: 1,52g (92%)

UV-VIS (DMSO): λ_{\max} [nm] (lg ϵ): 341 (4,71), 355 (4,73), 403 (3,30), 517 (4,45)

IR (KBr): 1672 cm^{-1} (C=O)

$\text{C}_{52}\text{N}_7\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Cl}$ Ber.: C 75,40 N 11,84 H 4,62 Cl 4,28
(828,34) Gef.: C 75,49 N 11,91 H 4,67 Cl 4,21

3-Nitro-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (39) [68]

Darstellung nach [68] durch Nitrierung von 5,6,7,8-Tetrahydrocarbazol (Lancaster) mit KNO_3 in konzentrierter Schwefelsäure.

Ausb.: 67% Fp. (Ethanol) 173-174 °C (173-174 °C [68])

9-Ethyl-3-nitro-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (71) [69]

In eine Suspension von 1,66g (0,012 mol) K_2CO_3 in 60 ml DMF löst man 2,16g (0,01 mol) 3-Nitro-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**39**), tropft bei RT 1,6g (0,012 mol) Ethyliodid hinzu, rührt 24 Stunden, fällt das Produkt mit 250 ml Wasser aus, saugt ab und kristallisiert aus Eisessig um.

Ausb.: (78 %) Fp. 137-138 °C (136 °C [69])

1-Methyl-5-nitroindol (72) [70], 1-Methyl-5-nitroindazol (87) 1-Methyl-5-nitrobenzimidazol (89) [71]

In eine Suspension von 1,66g (0,012 mol) K_2CO_3 in 60 ml DMF löst man 0,01 mol 5-Nitroindol (**36**), 5-Nitrobenzimidazol (**86**) bzw. 5-Nitroindazol (**85**) und tropft bei RT 1,6g (0,012 mol) Methyljodid hinzu, rührt 24 Stunden, fällt das Produkt mit 250 ml Wasser aus, saugt ab und kristallisiert aus Petrolether um.

Daten von **72**

Ausb.: 1,44g (82 %) Fp. 169 °C (169 °C [70])

¹H-NMR (DMSO-d₆), δ[ppm]: 3,86 (s, 3 H); 6,73 (d, 1 H); 7,59 (d, 1 H); 7,63 (d, 1 H); 8,02 (d, 1 H); 8,56 (s, 1 H);

IR (KBr), ν[cm⁻¹]: 1330 (-NO₂)

C₉N₂H₈O₂ Ber.: C 61,36 N 15,90 H 4,57

(176,17) Gef.: C 61,53 N 15,99 H 4,54

Daten von **87**

Ausb.: 1,43g (81%) Fp. 148-149 °C

¹H-NMR (CDCl₃), δ[ppm]: 4,11 (s, 3 H); 7,42 (d, 1 H); 8,15 (s, 1 H); 8,24 (d, 1 H); 8,68 (s, 1 H)

IR (KBr), ν[cm⁻¹]: 1340 (-NO₂)

C₈N₃H₇O₂ Ber.: C 54,24 N 23,72 H 3,98

(177,16) Gef.: C 54,31 N 23,75 H 4,01

Daten von **89**

Ausb.: 1,40g (79 %) Fp.151-152 °C (209 °C [71], 209-211 °C [72])

¹H-NMR (CDCl₃), δ[ppm]: 3,91 (s, 3 H); 7,43 (d, 1 H); 8,03 (s, 1 H); 8,24 (d, 1 H); 8,69 (s, 1 H)

IR (KBr), ν[cm⁻¹]: 1324 (-NO₂)

C₈N₃H₇O₂ Ber.: C 54,24 N 23,72 H 3,98

(177,16) Gef.: C 54,34 N 23,64 H 3,94

5-Nitro-1-phenylindol (73), 5-Nitro-1-phenylindazol (88), 5-Nitro-1-phenylbenzimidazol (90) [73], 1-(4-Acetylamino-phenyl)-5-nitroindol (38) und 9-(4-Acetylamino-phenyl)-3-nitro-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (41)

In eine Lösung von 0,02 mol 5-Nitroindol (**36**) 5-Nitrobenzimidazol (**86**), 5-Nitroindazol (**85**) bzw. 3-Nitro-5,6,7,8-tetrahydrocarbazol (**39**) und 2,67 ml (0,022 mol) Iodbenzol bzw. 1-Acetylamino-4-iodbenzol in 20 ml DMF suspendiert man 3,96g (0,04 mol) K₂CO₃ und 0,2g Kupferpulver und kocht das Reaktionsgemisch 12 Stunden [**85** und **86**: 6 Stunden] unter

Rückfluß. Anschließend saugt man nach Abkühlen ab, fällt das Produkt mit 100 ml Wasser aus, saugt ab, trocknet, löst das Produkt in Toluol [**88** und **90** in Chloroform, **38** und **41** in Toluol/Aceton 1:1], saugt über eine mit Kieselgel 60 (Firma Merck) gefüllte Fritte (Höhe an Kieselgel ca. 4 cm) ab, destilliert das Toluol/Aceton bzw. Chloroform ab und kristallisiert den erhaltenen gelben Feststoff aus Ethanol [(**88**) aus Petrolether] um.

Daten von **73**

Ausb.: 2,72g (57%) Fp. 76-77 °C

¹H-NMR (CDCl₃), δ[ppm]: 6,84 (d, 1 H); 7,43 (t, 1 H); 7,40 (d 1 H); 7,49 (d, 2 H); 7,53 (t, 2 H); 7,54 (d, 1 H); 8,09 (d, 1 H); 8,62 (s, 1 H)

IR (KBr), ν[cm⁻¹]: 1340 (-NO₂)

C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₂	Ber.: C 70,58	N 11,75	H 4,23
(238,25)	Gef.: C 70,44	N 11,67	H 4,40

Daten von **88**

Ausb.: 2,52g (53%) Fp. 163-164 °C

IR (KBr), ν[cm⁻¹]:1348 (-NO₂)

C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₂	Ber.: C 65,27	N 17,56	H 3,79
(239,23)	Gef.: C 65,24	N 17,51	H 3,86

Daten von **90**

Ausb.: 2,17g (45%) Fp. 117-119 °C (134 °C [73], 162-163 °C [74])

¹H-NMR (CDCl₃), δ[ppm]: 7,49 (d, 1 H); 7,53 (t, 1 H); 7,61 (d, 2 H); 7,62 (t, 2 H); 8,25 (d, 1 H); 8,31 (s, 1 H); 8,79 (s, 1 H)

IR (KBr), ν[cm⁻¹]: 1334 (-NO₂)

C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₂	Ber.: C 65,27	N 17,56	H 3,79
(239,23)	Gef.: C 65,24	N 17,51	H 3,86

Daten von **38**

Ausb.: 2,07g (35%) Fp. 198-199 °C

¹H-NMR (CDCl₃), δ[ppm]: 1,57 (s, 3 H); 6,82 (d, 1 H); 7,41 (m, 5 H); 7,70 (d, 2 H); 8,08 (d, 1 H); 8,62 (s, 1 H)

IR (KBr), ν[cm⁻¹]: 1341 (-NO₂)

C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₃	Ber.: C 65,08	N 14,23	H 4,44
(295,30)	Gef.: C 65,12	N 14,17	H 4,57

Daten von **41**

Ausb.: 2,65g (38%) Fp. 237-239 °C

¹H-NMR (CDCl₃), δ[ppm]: 1,64 (s, 3 H); 1,88 (m, 4 H); 2,53 (t, 2 H); 2,78 (t, 2 H); 7,09 (d, 1 H); 7,27 (d, 2 H); 7,49 (s, 1 H); 7,67 (d, 2 H); 7,97 (d, 1 H)

IR (KBr), ν[cm⁻¹]: 1338 (-NO₂)

C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O ₃	Ber.: C 68,75	N 12,03	H 5,48
(349,39)	Gef.: C 68,67	N 11,94	H 5,61

8,16-Diethyl-4,5,6,7,12,13,14,15-octahydrodiindolo[3,2-*a,h*]phenazin (75)

5-Azo-1-methylindol (77), 1,7-Dimetyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (79) und

1,7-Diphenyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (83)

In eine Lösung von 0,005 mol **71**, **72** bzw. **73** in 35 ml siedendem Ethanol gibt man unter kräftigem Rühren 1,6g (0,04 mol) NaOH als heiße 50%ige wässrige Lösung vorsichtig in kleinen Portionen zu. Unter Einleitung von Stickstoff werden 1,3g (0,02 mol) Zinkpulver portionsweise hinzugefügt. Die Lösung wird bis zur vollständigen Entfärbung zwei Stunden unter Rückfluß gekocht [**72** weitere 6 Stunden]. Anschließend tropft man zum siedenden Reaktionsgemisch 0,5 ml 30%iges Wasserstoffperoxid im Verlauf von zwei Stunden zu und erhitzt weitere zwei Stunden. Das Produkt-Zink-Gemisch wird heiß abgesaugt, mit 100 ml 3%iger Salzsäure versetzt, bis zur vollständigen Auflösung des Zinkpulvers bei RT gerührt, abgesaugt, mit 50 ml 3%iger wässriger NaOH-Lösung und anschließend mit 100 ml Wasser gewaschen und Verbindung **75** bzw. **83** aus DMF umkristallisiert. Das bei der Umsetzung von **72** erhaltene Gemisch aus 5-Azo-1-methylindol (**77**) und 1,7-Dimethyldipyrrolo[3,2-*a,h*]phenazin (**79**) wird nach Abtrennung des Zinkpulvers auf einer Säule mit Toluol (Ø 30 mm, h= 30 cm, Kieselgel 60, Firma Merck) aufgetrennt. Beide Substanzen werden aus DMF umkristallisiert.

Daten von **75**

Ausb.: 0,89g (42%) Fp. 358-361 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆), δ[ppm]: 1,22 (t, 4 H); 1,32 (t, 6 H); 1,92 (p, 8 H); 2,26 (t, 4 H); 4,30 (q, 4 H); 7,71 (d 2 H); 8,04 (d, 2 H)

UV-VIS (CHCl₃), λ_{max}[nm] (lgε): 310 (4,71), 425 (4,30), 468 (3,91)

C ₂₈ H ₃₀ N ₄	Ber.: C 79,58	N 13,26	H 7,15
(422,58)	Gef.: C 79,41	N 13,07	H 7,43

Daten von **77**

Ausb.: 0,058 g (4%) Fp. 210-213 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆), δ[ppm]: 3,80 (s, 6 H); 6,61 (d, 2 H); 7,38 (d, 2 H); 7,53 (d, 2 H); 7,76 (d, 2 H); 8,12 (s, 2 H)

UV-VIS (CHCl₃), λ_{max}[nm] (lgε): 369 (4,48)

C ₁₈ H ₁₆ N ₄	Ber.: C 74,98	N 19,43	H 5,59
(288,36)	Gef.: C 75,02	N 19,37	H 5,63

Daten von **79**

Ausb.: 0,44 g (31%) Fp. 342-343 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆), δ[ppm]: 4,02 (s, 6 H); 7,29 (d, 2 H); 7,53 (d, 2 H); 7,89 (d, 2 H); 8,11 (d, 2 H)

UV-VIS (CHCl₃), λ_{max}[nm] (lgε): 412 (4,34)

C ₁₈ H ₁₄ N ₄	Ber.: C 75,50	N 19,57	H 4,93
(286,34)	Gef.: C 75,38	N 19,51	H 5,02

Daten von **83**

Ausb.: 0,58 g (32%) Fp. 289-291 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆), δ[ppm]: 7,52 (t, 2 H); 7,55 (d, 2 H); 7,65 (t, 4 H); 7,71 (d, 4 H); 7,85 (d, 2 H); 7,97 (d, 2 H); 8,04 (d, 2 H)

UV-VIS (CHCl₃), λ_{max}[nm] (lgε): 410 (4,32)

C ₂₈ H ₁₈ N ₄	Ber.: C 81,93	N 13,65	H 4,42
(410,48)	Gef.: C 81,85	N 13,57	H 4,53

5-Azo-1-phenylindazol (96)

5-Azo-1-methylbenzimidazol (99)

5-Azo-1-phenylbenzimidazol (100)

Zu einer Lösung von 0,005 mol **88**, **89** bzw. **90** in 35 ml siedendem Ethanol gibt man unter kräftigem Rühren 1,6g (0,04 mol) NaOH als heiße 50%ige wässrige Lösung vorsichtig in kleinen Portionen zu. Unter Einleitung von Stickstoff werden 1,3g (0,02 mol) Zinkpulver portionsweise hinzugefügt. Die Lösung wird bis zur vollständigen Entfärbung unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird bei 60 °C eine min Luft eingeleitet, das ausgefallene Produkt-Zink-Gemisch heiß abgesaugt, mit 100 ml 3%iger Salzsäure versetzt, bis zur vollständigen Auflösung des Zinkpulvers bei RT gerührt, abgesaugt, mit 50 ml 3%iger wässriger NaOH-Lösung und anschließend mit 100 ml Wasser gewaschen und Verbindung **96** bzw. **99** aus DMSO umkristallisiert.

Substanz **100** wird nach Abtrennung des Zinkpulvers auf einer Säule mit Toluol/Aceton 1:5 (Ø 30 mm, h= 30 cm, Kieselgel 60, Firma Merck) aufgetrennt und aus DMF umkristallisiert.

Daten von **96**

Ausb.: 0,85g (41%) Fp. 277-279 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆), δ[ppm]: 7,46 (t, 2 H); 7,64 (t, 4 H); 7,82 (d, 4 H); 7,96 (d, 2 H); 8,10 (d, 2 H); 8,49 (s, 2 H); 8,58 (s, 2 H)

UV-VIS (CHCl₃), λ_{max}[nm] (lgε): 377 (4,48)

C₂₆H₁₈N₆ Ber.: C 75,35 N 20,28 H 4,37

(414,45) Gef.: C 75,38 N 20,22 H 4,41

Daten von **99**

Ausb.: 0,54g (37%) Fp. 328-330 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆), δ[ppm]: 3,94 (s, 6 H); 7,79 (d, 2 H); 7,87 (d, 2 H); 8,14 (s, 2 H); 8,31 (s, 2 H)

UV-VIS (CHCl₃), λ_{max}[nm] (lgε): 356 (4,48)

C₁₆H₁₄N₆ Ber.: C 66,19 N 28,95 H 4,86

(290,32) Gef.: C 66,02 N 28,73 H 4,97

Daten von **100**

Ausb.: 0,66g (32%) Fp. 314-315 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆), δ[ppm]: 7,54 (t, 2 H); 7,59 (t, 2 H); 7,67 (t, 4 H); 7,75 (d, 2 H); 7,77 (d, 2 H); 7,99 (d, 2 H); 8,35 (s, 2 H); 8,72 (s, 2 H)

UV-VIS (CHCl₃), λ_{max}[nm] (lgε): 362 (4,47)

C ₂₆ H ₁₈ N ₆	Ber.: C 75,35	N 20,28	H 4,37
(414,45)	Gef.: C 75,29	N 20,20	H 4,45

1-Nitrocarbazol (104) [75]

Die Darstellung von 1-Nitrocarbazol (**104**) erfolgte durch Nitrierung von Carbazol mit konzentrierter Salpetersäure in Eisessig nach [75].

Ausb.: 76%, Fp. 164 °C (164-165 °C [75])

9-Methyl-1-nitrocarbazol (105) [76]

In eine Lösung von 2,12g (0,01 mol) 1-Nitrocarbazol (**104**) 25 ml DMF werden 2,76g (0,02 mol) K₂CO₃ suspendiert. Anschließend tropft man bei RT 1,7g (0,012 mol) Ethyliodid hinzu, rührt 24 Stunden, fällt das Produkt mit 150 ml Wasser aus, saugt ab und kristallisiert aus Ethanol um.

Ausb.: 1,87 g (83%), Fp. 79-80 °C (91-93 °C [76], 92-93 °C [77])

¹H-NMR (DMSO-d₆), δ[ppm]: 3,81 (s, 3 H); 7,35 (2 t, 2 H); 7,59 (t, 1 H); 7,73 (d, 1 H); 8,04 (d, 1 H); 8,27 (d, 1 H); 8,54 (d, 1 H)

IR (KBr), ν[cm⁻¹]: 1317 (-NO₂)

$C_{13}H_{10}N_2O_2$	Ber.: C 69,02	N 12,38	H 4,45
(226,23)	Gef.: C 68,90	N 12,42	H 4,49

3-Amino-9-ethyl-4-nitrocarbazol (**109**) [79]

Zur Darstellung von 3-Amino-9-ethyl-4-nitrocarbazol (**109**) wurde das 3-Acetylamino-9-ethyl-4-nitrocarbazol mit NaOH in Ethanol nach [79] umgesetzt.

Ausb.: 71%, Fp. 117-119 °C (117-119 °C [79])

4-Chlor-9-ethylcarbazol (**111**)

Zu einer Suspension von 2,57g (0,01 mol) 3-Amino-9-ethyl-4-nitrocarbazol (**109**) in 20 ml Wasser und 14 ml Salzsäure (37%ig) tropft man bei 0 °C eine Lösung von 4,14g (0,06 mol) Natriumnitrit in 10 ml Wasser so langsam hinzu, daß die Temperatur 5 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe rührt man 20 Minuten bei dieser Temperatur, saugt ab, wäscht mit 50 ml 3%iger Salzsäure und anschließend mit 50 ml Ether. Das erhaltene Diazoniumsalz wird in 50 ml Ethanol gelöst, zwei Stunden unter Rückfluß gekocht, die Lösung auf ca. 10 ml eingengt und im Kühlschrank bei -20 °C über Nacht stengelassen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und aus Petrolether umkristallisiert.

Ausb.: 1,87g (81%), Fp. 57-58 °C

MS, m/e: 229 (M^+ , 100%)

1H -NMR ($CDCl_3$), δ [ppm]: 1,41 (t, 3 H); 4,36 (q, 2 H); 7,19 (d, 1 H); 7,27 (t, 1 H); 7,29 (d, 1 H); 7,35 (t, 1 H); 7,41 (d, 1 H); 7,51 (t, 1 H); 8,61 (d, 1 H)

$C_{14}H_{12}N_1Cl_1$	Ber.: C 73,21	N 6,01	H 5,26	Cl 15,43
(229,69)	Gef.: C 73,08	N 5,91	H 5,53	Cl 15,21

2,8-Dinitro-N,N'-diphenylindolo[3,2-b]carbazol (113)

Zu einer Suspension von 4,09g (0,01 mol) N,N'-Diphenylindolo[3,2-b]carbazol (**112**) in 150 ml Toluol gibt man bei RT 7,62g 40%ige Salpetersäure hinzu, erwärmt die Suspension auf 80 °C bis alles N,N'-Diphenylindolo[3,2-b]carbazol in Lösung gegangen ist, rührt anschließend bei dieser Temperatur noch eine Stunde, läßt abkühlen, filtriert den orange-roten Niederschlag ab, wäscht das Produkt mit Methanol und kristallisiert aus DMF um.

Ausb.: 4,23g (85%), Fp. 362 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆), δ[ppm]: 7,22 (d, 2 H); 7,37 (t, 2 H); 7,59 (d, 2 H); 7,66 (m, 10 H); 7,82 (d, 2 H)

C ₃₀ H ₁₈ N ₄ O ₄	Ber.: C 72,28	N 11,24	H 3,64
(498,48)	Gef.: C 73,20	N 11,24	H 3,81

6. Literaturverzeichnis

- [1] J. B. Kyziol, W. P. Wozniak, *Roczniki Chem. [Ann. soc. Chim. Polonorum]* **1981**, 55, 937
- [2] K. Behrmann, E. Fanghänel, J. B. Kyziol, *Z. Chem.* **1984**, 24, 20
- [3] W. Waclowek, H. Frey, J. B. Kyziol, E. Fanghänel, *J. prakt. Chem.* **1986**, 328, 546
- [4] D. Chtegelow, *Diss. Merseburg* **1996**, 10 f.
- [5] J. W. B. Reesor, G. F. Wright, *J. org. Chem.* **1957**, 22, 375
- [6] D. Chtegelow, *Diss. Merseburg* **1996**, 13 f.
- [7] P. Ham, C. Hyward, *J. Med. Chem.* **1993**, 36, 1104-1107
- [8] P. Ziersch, *Ber. d. Chem. Ges.* **1909**, 42, 3797
- [9] E. Fanghänel, L. v. Hinh, R. Ackermann, A. Richter, DE 19654492, **1996**, C. A. 129:68840
- [10] A. de Montmollin, *Helv. Chim. Acta* **1923**, 6, 96
- [11] H. G. Dunlop, S. Horwood, St. H. Tucker, *J. Chem. Soc.* **1945**, 1951
- [12] J. C. Lancelot, J. M. Gazengel, M. Robba, *Heterocyclic Chem.* **1981**, 18, 1282
- [13] A. de Montmollin, G. de Montmollin, *Helv. Chim. Acta* **1923**, 6, 100
- [14] H. Roos, *Frddl.* **1934**, 22, 1001
- [15] W. Miecznikowska, *Chim. Acta* **1962**, 8, 632
- [16] D. Chtegelow, *Diss. Merseburg* **1996**, 8
- [17] J. Auth, D. Genzow, K. H. Herrmann, *Photoelektrische Erscheinungen*, Akademie-Verlag, Berlin, **1977**
- [18] J. M. Pearson, M. Stolka, *Poly-(N-Vinylcarbazole)*, *Polymer Monographs Vol 6*, New York-London-Paris, Gordon and Breach Sci. Publ., **1981**
- [19] W. Klöpffer, *Kunststoffe*, **1971**, 61, 533
- [20] S. Otsuka, M. Rin, JP 61112154, **1991**, C. A. 115:34221
- [21] E. Fanghänel, L. v. Hinh, R. Ackermann, A. Richter, DE 19654492, **1996**, C. A. 129:68840
- [22] M. Sasaki, T. Tomotsu, H. Adachi, C. Tanaka, JP 07070456, **1995**, C. A. 123:22134

- [23] T. Niimi, M. Umeda, M. Hashimoto, JP 02146050, **1990**, C. A. 113:221298
- [24] E. Myamoto, Y. Imanaka, JP 08146628, **1996**, C. A. 125:181257
- [25] T. Yoshitomi, Y. Toshihiko, H. Yushina, JP 19860522, **1987**, C. A. 109:30038
- [26] E. V. Lamanskaya, D. V. Pebalk, B. V. Kotov, L. A. Perelman, L. I. Kostenko, SU 1533535, **1995**, C. A. 124:18373
- [27] P. Beak, W. R. Messer, *Org. Photochemistry* **1969**, 2, 125
- [28] H. Meyer, I. Menzel, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 739, 56
- [29] I. H. Boyer, R. Selvarajan, *J. Heterocyclic Chem.* **1969**, 6, 503
- [30] K. P. Zeller, H. Meier, E. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, 766, 375
- [31] D. Chtegelow, *Diss. Merseburg* **1996**, 12
- [32] J. W. B. Reesor, G. F. Wright, *J. org. Chem.* **1957**, 22, 375
- [33] D. Chtegelow, *Diss. Merseburg* **1996**, 13 f.
- [34] P. Ham, C. Hyward, *J. Med. Chem.* **1993**, 36, 1104-1107
- [35] W. S. Terent' ew, *Zh. Obshch. Khim.* **1959**, 29, 317, 322
- [36] G. Boyer et. al., *Magn. Reson. Chem.* **1991**, 29, 638
- [37] H. Fries, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1927**, 454, 307
- [38] J. R. Phillips, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 2822
- [39] P. Ziersch, *Ber. d. Chem. Ges.* **1909**, 42, 3797
- [40] L. Horner, J. Dehnert, *Ber. d. Chem. Ges.* **1963**, 96, 786
- [41] G. B. Afanas'era, V. I. Vysokov, O. N. Chupaktim, *Geterotsikl Soedin* **1989**, 1011
- [42] N. P. Loveless, K. C. Brown, *J. org. Chem.* **1981**, 46, 1182
- [43] A. A. Kiryushkin, I. N. Koval'shuk, *Zh. Org. Khim.* **1984**, 24, 1052
- [44] A. Meyer, S. Neuenhofer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1097
- [45] J. J. Aaron et. al., *Spektrochim. Acta* **1995**, 51, 603-616
- [46] F. Benayache et. al., *J. Chem. Res. Miniprint* **1981**, 6, 1957-1971
- [47] Y. S. Lebedev, A. N. Sidorov, *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* **1981**, 47, 1220-1221
- [48] A. Modler-Spreitzer, A. Mannschreck, *J. Chem. Res. Miniprint* **1995**, 5, 1229-1251
- [49] I. Emerson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2319 f.
- [50] A. Schuette, M. Jodi, T. T. Ndou, I. M. Warner, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 5309-5314
- [51] A. Kanemoto et. al., *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3567-3570
- [52] V. V. Osipov, M. N. Usacheva, I. I. Dilung, *J. Appl. Spectrosc. (Engl. Transl.)* **1983**, 39, 1181-1185

- [53] V. V. Osipov, A. Ritter, A. Ya, V. N. Yankovich, *Russ. J. Phys. Chem.* (Engl. Transl.) **1992**, *66*, 696-699
- [54] D. W. Abbott, T. Dinh, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 41-45
- [55] H. Labhard, *Experimentia* **1969**, *15*, 65
- [56] W. Liptay, *Exites State*, E. C. LIM.-Academic Press, New York, **1974**, 129
- [57] N. G. Bachsiev, *Usp. Chem.* **1969**, *48*, 1644
- [58] A. de Montollin, *Helv. Chim. Acta* **1923**, *6*, 96
- [59] P. Khan, *J. Chem. Soc.* **1970**, 85f.
- [60] H. G. Dunlop, S. Horwood, St. H. Tucker, *J. Chem. Soc.* **1945**, 1951
- [61] A. de Montollin, *Helv. Chim. Acta* **1923**, *6*, 96
- [62] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, **1988**, 655
- [63] J. A. Nehmes, B. Tucker, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1523
- [64] A. de Montollin, *Helv. Chim. Acta* **1923**, *6*, 100
- [65] R. P. Gilman, D. Stuckwisch, *J. Amer. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1729, 1732
- [66] M. S. Pulichowski, A. Puszynski, *Monatsh. Chem.* **1974**, *105*, 772
- [67] D. Chtegelow, *Diss. Merseburg* **1996**, 102
- [68] D. Perkin, K. Plant, *J. Chem. Soc.* **1921**, 1832
- [69] F. D. Brunton et. al., *J. Chem. Soc.* **1956**, 4783
- [70] J. Challis, P. Lawson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1973**, *2*, 918f.
- [71] R. L. Aliprandi et. al., *Ann. Chim. (Rome)* **1958**, *48*, 1349, 1355
- [72] J. Bergman, P. Sand, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1957-1960
- [73] O. v. Walter, P. J. Kessler, *J. Prakt. Chem. (2)* **1906**, *74*, 204
- [74] S. W. Joseph, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1101
- [75] P. Ziersch, *Ber. d. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 3797
- [76] L. Hey, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2276, 2286
- [77] J. B. Kyziol, Z. Daszkiewicz, J. Hepter, *Org. Mass. Spektrom.* **1987**, *22*, 39-42
- [78] D. Chtegelow, *Diss. Merseburg* **1996**, 106
- [79] D. Chtegelow, *Diss. Merseburg* **1996**, 106
- [80] D. Chtegelow, *Diss. Merseburg* **1996**, 87

- [81] B. Kyziol, W. P. Wozniak, *Polish J. of Chem.* (Formerly *Roczniki Chem.*) **1981**, 55, 937
- [82] D. Chtegelow, *Diss. Merseburg* **1996**, 91
- [83] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, **1988**, 646, 658
- [84] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, G. Thime Verlag, Stuttgart-New York, **1983**, 87