

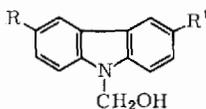
Jaafar Omran und Maximilian Zander

Notiz über Synthese und Reaktionen von *N*-Hydroxymethyl-carbazolen

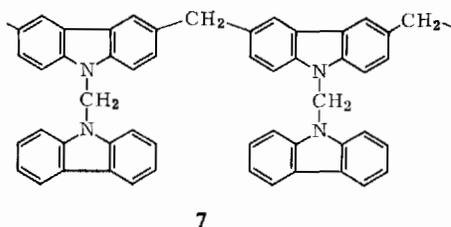
Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 19. Mai 1970)

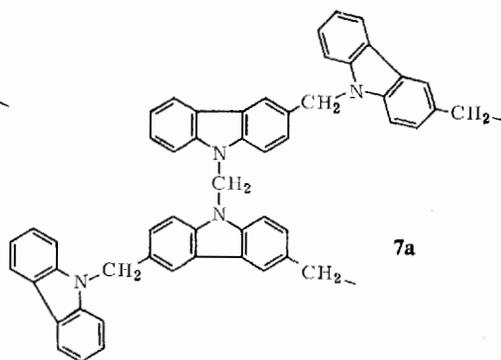
Die schon länger bekannte *N*-Hydroxymethylierung des Carbazols¹⁾ wurde auf 3-Methyl-, 3,6-Dimethyl-, 3-Brom-, 3,6-Dibrom- und 3-Chlor-carbazol übertragen. Bei deren Umsetzung mit Paraformaldehyd in Anwesenheit von KOH in Toluol entstehen die *N*-Hydroxymethyl-carbazole **2–6** in Ausbeuten von ca. 40–90%.



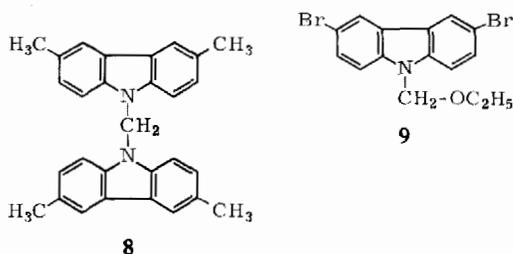
	R	R'
1	H	H
2	H	CH ₃
3	CH ₃	CH ₃
4	H	Br
5	Br	Br
6	H	Cl



7

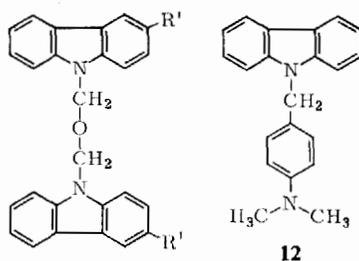


7a



8

9



10: R' = H

11: R' = Br

12

N-Hydroxymethyl-carbazole sind gegen Säuren nicht stabil. — Die Einwirkung katalytischer Mengen HCl auf den Grundkörper **1** in einem polaren Lösungsmittel liefert ein höhermolekulares nicht-kristallisierendes Produkt, dessen mittleres Molekulargewicht in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zwischen ca. 700 und 1300 liegt, und dem nach Bildungsweise, Elementaranalyse und IR-Spektrum (exp. Teil) das Strukturprinzip **7** oder **7a** zukommt.

Die Einwirkung von HCl auf das in 3- und 6-Stellung des Carbazolkerns substituierte **3** in Alkohol liefert nur ein dimeres Produkt **8**, dessen Konstitution sich eindeutig aus Elementaranalyse, Massenspektrum und IR-Spektrum (siehe exp. Teil) ergibt. — Bei **5** wird in der gleichen Reaktion nur eine Verätherung der Hydroxymethyl-Gruppe mit dem als Lösungsmittel verwendeten Alkohol unter Bildung von **9** beobachtet.

Die Bildung von Polykondensaten bleibt aus, wenn man die Einwirkung von HCl auf *N*-Hydroxymethyl-carbazol (**1**) in einem unpolaren Lösungsmittel (Benzol) vornimmt. Als Reaktionsprodukt erhält man ausschließlich den Äther **10** (Elementaranalyse, Massenspektrum, IR-Spektrum, siehe exp. Teil), analog aus **4** den Äther **11**.

Bei der Bildung von **7** bzw. **7a** sowie von **8** wirken Hydroxymethyl-carbazole als Alkylierungsmittel. Bei der Suche nach weiteren Beispielen für Alkylierungen mit Hydroxymethyl-carbazolen wurde die Umsetzung von **1** mit Dimethylanilin bei Anwesenheit katalytischer Mengen HCl untersucht, die in guter Ausbeute zu **12** führt. Die Konstitution der Verbindung folgt aus Bildungsweise, Elementaranalyse, UV-Spektrum (Alkyl-carbazol-Typ) und IR-Spektrum, das Substitution am N und *p*-Substitution im Benzolkern ausweist.

Herrn Dr. *W. Riepe*, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, den Herren *H. Dämmeier* und *S. Swoboda* für experimentelle Hilfe.

Beschreibung der Versuche *)

3-Methyl-N-hydroxymethyl-carbazol (2): Zu 3.50 g *3-Methyl-carbazol*²⁾ in 10 ccm Toluol werden bei 95° zunächst 0.04 ccm einer 5proz. Lösung von *Kaliumhydroxid* in *n*-Butanol, anschließend innerhalb 1 Stde. 0.70 g *Paraformaldehyd* gegeben und die Reaktionsmischung 2 Stdn. auf 95° gehalten. Das nach dem Erkalten auskristallisierte **2** (1.55 g = 38%) wird aus Äthanol umkristallisiert; fast farblose Nadeln vom Schmp. 123–124°.

$C_{14}H_{13}NO$ (211.3) Ber. C 79.56 H 6.20 N 6.63 O 7.57
Gef. C 79.23 H 6.40 N 6.63 O 7.39

3,6-Dimethyl-N-hydroxymethyl-carbazol (3): Wie vorstehend aus 3.00 g *3,6-Dimethyl-carbazol*³⁾ in 10 ccm Toluol mit 0.03 ccm einer 5proz. Lösung von *Kaliumhydroxid* in *n*-Butanol und 0.60 g *Paraformaldehyd*. Anschließend wird noch 1 Stde. erhitzt. Das nach dem Erkalten auskristallisierte **3** (2.20 g = 64%) wird aus Äthanol umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 139–139.5°.

$C_{15}H_{15}NO$ (225.2) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 O 7.10
Gef. C 79.69 H 7.25 N 6.34 O 6.93

*) Die Analysen wurden von A. Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium, Elbach, durchgeführt. Alle Schmp. sind unkorrigiert.

1) *M. Lange*, Dtsch. Reichs-Pat. 256757 (10. 5. 1912), C. **84** I, 975 (1913).

2) Dargestellt nach *W. Borsche*, *A. Witte* und *W. Bothe*, Liebigs Ann. Chem. **359**, 52 (1908).

3) Dargestellt nach *K. K. Pausacker* und *C. J. Schubert*, J. chem. Soc. [London] **1949**, 1384.

3-Brom-N-hydroxymethyl-carbazol (4): Zu 4.00 g 3-Brom-carbazol⁴⁾ in 20 ccm Toluol werden bei 95° 0.2 ccm einer 5proz. Lösung von Kaliumhydroxid in n-Butanol, anschließend innerhalb 2 Stdn. 0.55 g Paraformaldehyd gegeben. Dann wird 2 Stdn. auf 95° gehalten und das nach dem Erkalten auskristallisierte 4 (3.91 g = 87%) aus Benzol umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 130–131°.

$C_{13}H_{10}BrNO$ (276.1) Ber. C 56.56 H 3.65 Br 28.94 N 5.07
Gef. C 56.54 H 3.94 Br 28.88 N 5.02

3,6-Dibrom-N-hydroxymethyl-carbazol (5): Wie vorstehend aus 24 g 3,6-Dibrom-carbazol⁵⁾ in 90 ccm Toluol, 0.12 ccm 5proz. Lösung von Kaliumhydroxid in n-Butanol und 6.0 g Paraformaldehyd. Ausb. 15.5 g (59%), aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 161.5–162°.

$C_{13}H_9Br_2NO$ (355.0) Ber. C 43.97 H 2.55 Br 45.01 N 4.52
Gef. C 43.83 H 2.49 Br 44.97 N 4.70

3-Chlor-N-hydroxymethyl-carbazol (6): Wie bei 4 aus 10 g 3-Chlor-carbazol⁶⁾ in 60 ccm Toluol, 0.05 ccm 5proz. Lösung von Kaliumhydroxid in n-Butanol und 2.5 g Paraformaldehyd. Ausb. 8.4 g (73%), aus Äthanol/Wasser (1:1) farblose Nadeln vom Schmp. 118.5–119.5°.

$C_{13}H_{10}ClNO$ (231.7) Ber. C 67.40 H 4.40 N 6.05 O 6.91
Gef. C 67.43 H 4.41 N 5.91 O 6.69

Einwirkung von HCl auf N-Hydroxymethyl-carbazol (I): Zu einer Suspension von 20 g 1¹⁾ in 60 ccm siedendem Äthanol wird unter Rühren innerhalb 1 Min. 1.0 ccm konz. Salzsäure gegeben. Es entsteht vorübergehend eine klare Lösung, aus der nach kurzer Zeit das Polykondensat 7 (?) ausfällt. Nach 30 Min. läßt man abkühlen und saugt ab (16.4 g = 90%), weißes amorphes Pulver, das aus der Schmelze (ca. 260°) harzartig erstarrt. — IR (KBr): 2857 (CH_2); 874, 836, 830, 746/cm (γ -CH); keine NH-Absorption (Nujol).

$(C_{13}H_9N)_n$ Ber. C 87.13 H 5.05 N 7.82

Gef. C 86.81 H 5.48 N 7.71 Mittleres Mol.-Gew. (osmometr. in Benzol) 710
(bei Durchführung der Reaktion in Eisessig 1290)

Bis-[3,6-dimethyl-carbazolyl-(9)]-methan (8): Zu einer siedenden Lösung von 2.50 g 3,6-Dimethyl-N-hydroxymethyl-carbazol (3) in 20 ccm Äthanol werden 0.25 ccm konz. Salzsäure gegeben. Man hält 30 Min. im Sieden. Das nach dem Erkalten auskristallisierte 8 (1.80 g = 80%) bildet aus Toluol farblose Nadeln vom Schmp. 336–337°. — IR (KBr): 2874 (CH_2); 870, 801/cm (γ -CH); keine NH-Absorption (CS_2).

$C_{29}H_{26}N_2$ (402.5) Ber. C 86.53 H 6.51 N 6.96

Gef. C 86.46 H 6.27 N 7.08 Mol.-Gew. 402 (massenspektrometr.)

Im Massenspektrum tritt neben dem Molekülpeak ein Peak m/e 208 ($C_{15}H_{14}N$) mit hoher Intensität auf.

3,6-Dibrom-N-äthoxymethyl-carbazol (9): Zu einer siedenden Lösung von 5.00 g 3,6-Dibrom-N-hydroxymethyl-carbazol (5) in 40 ccm Äthanol werden 0.5 ccm konz. Salzsäure gegeben. Man hält 30 Min. im Sieden. Das nach dem Erkalten auskristallisierte 9 (4.60 g = 85%) bildet aus Äthanol farblose Plättchen vom Schmp. 122–123°.

$C_{15}H_{13}Br_2NO$ (383.1) Ber. C 47.03 H 3.42 Br 41.71 N 3.65 O 4.18
Gef. C 47.13 H 3.45 Br 41.98 N 3.84 O 4.04

⁴⁾ Dargestellt nach M. Kuroki, Kogyo Kagaku Zasshi 70, 63 (1967), C. A. 68, 12801 e (1968).

⁵⁾ Dargestellt nach H. Lindemann und F. Mühlhaus, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2372 (1925).

⁶⁾ Dargestellt nach V. P. Lopatinskii und J. P. Zherebtsov, Metody Polucheniya Khim. Reaktivov i. Preparatov No. 11, 102 (1964); C. A. 64, 19542 c (1966).

Bis-[carbazolyl-(9)-methyl]-äther (10): Zu einer siedenden Lösung von 59 g *N*-Hydroxymethyl-carbazol (**1**)¹⁾ in 400 ccm Benzol werden innerhalb 2 Min. 5.9 ccm konz. Salzsäure gegeben. Man hält 15 Min. im Sieden. Das nach dem Erkalten auskristallisierte **10** (49 g = 87%) bildet aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 230–232°. — IR (KBr): 2890 (CH₂); 1012 (CH₂—O—CH₂); 746/cm (γ-CH); keine NH-Absorption (CS₂).

C₂₆H₂₀N₂O (376.5) Ber. C 82.95 H 5.35 N 7.44 O 4.25

Gef. C 82.83 H 5.71 N 7.48 O 4.07

Mol.-Gew. 376 (massenspektrometr.)

Im Massenspektrum treten neben dem Molekülpeak Spitzen bei *m/e* 346 (C₂₅H₁₈N₂) und 180 (C₁₃H₁₀N) mit hoher Intensität auf.

Bis-[3-brom-carbazolyl-(9)-methyl]-äther (11): Zu einer siedenden Lösung von 1.00 g 3-Brom-*N*-hydroxymethyl-carbazol (**4**) in 50 ccm Benzol werden 0.10 ccm konz. Salzsäure gegeben. Man hält 15 Min. im Sieden. Das nach dem Erkalten auskristallisierte **11** (0.70 g = 72%) bildet aus Toluol farblose Nadeln vom Schmp. 206–207°. — IR (KBr): 2899 (CH₂); 1012 (CH₂—O—CH₂); 874, 802, 791, 746/cm (γ-CH); keine NH-Absorption (CS₂).

C₂₆H₁₈Br₂N₂O (534.3) Ber. C 58.45 H 3.39 Br 29.91 N 5.24 O 2.99

Gef. C 59.02 H 3.47 Br 29.22 N 5.26 O 2.79

N-[p-Dimethylamino-benzyl]-carbazol (12): 10 g *N*-Hydroxymethyl-carbazol (**1**)¹⁾ in 100 ccm Dimethylanilin werden bei 100° mit 0.5 ccm 5proz. Salzsäure versetzt und die Mischung noch 30 Min. auf 100° gehalten. Anschließend destilliert man das überschüssige Dimethylanilin i. Vak. ab und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol: 12.30 g (81%) fast farblose Plättchen vom Schmp. 180–181°.

IR (KBr): 2809 (CH₂, CH₃); 840, 810, 769/cm (γ-CH); keine NH-Absorption (CS₂).

UV (Äthanol): 343 mμ (lg ε 3.62), 328 (3.60), 294 (4.23), 262 (4.54), 235 (4.67).

C₂₁H₂₀N₂ (300.4) Ber. C 83.98 H 6.71 N 9.32 Gef. C 84.22 H 6.98 N 9.04

[177/70]