

Franz Alfred Neugebauer und Hans Fischer

tert.-Butyl-substituierte Carbazole

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Molekulare Physik,
D 69 Heidelberg

(Eingegangen am 4. April 1972)

Die Synthese der tert.-butyl-substituierten Carbazole **1–3** und **7, 8** wird beschrieben: Die Friedel-Crafts-Reaktion des Carbazols mit tert.-Butylchlorid ergab **1, 2** und **3**. Die Substitution von tert.-Butylgruppen in **3** durch H über Nitro-, Amino- und Jodderivate lieferte **2, 7** und **8**. Alle NMR-Signale von **1–3** und **7, 8** ließen sich zuordnen. Die Reaktivität der sterisch abgeschirmten NH-Funktion in **3** wurde durch mehrere Umsetzungen charakterisiert.

tert-Butyl-Substituted Carbazoles

The synthesis of the *tert*-butyl substituted carbazoles **1–3** and **7, 8** is reported: Friedel-Crafts reaction of carbazole with *tert*-butyl chloride yielded **1, 2**, and **3**. Substitution of *tert*-butyl groups in **3** by H via nitro, amino and iodo derivatives gave **2, 7**, and **8**. All n.m.r. signals were assigned. The reactivity of the NH group in **3** was characterized by several chemical reactions.

Unsere Untersuchungen des 9-Carbazyl-Systems^{1,2)} gehen von den tert.-butyl-substituierten Carbazolen **1–3** und **7, 8** aus. Wir beschreiben hier die Darstellung dieser Carbazole und charakterisieren mit einigen Reaktionen die Eigenschaften der NH-Funktion in **3**, deren Reaktivität durch die tert.-Butylgruppen in 1- und 8-Stellung sterisch stark beeinflußt wird.

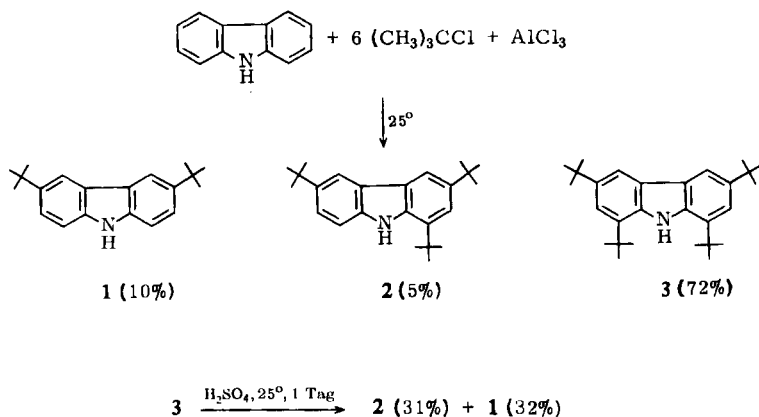
Das 3.6-Di-*tert*-butyl-carbazol (**1**) wurde bereits in der Friedel-Crafts-Reaktion von Carbazol mit tert.-Butylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid als Reaktionsprodukt nachgewiesen³⁾. Die Nacharbeitung zeigte, daß auch die tert.-butyl-substituierten Carbazole **2** und **3** gebildet werden. Unter den für unsere Zwecke optimierten Reaktionsbedingungen wurde **3** in 72% Ausbeute erhalten. Die chromatographische Auftrennung der Mutterlaugen ergab **1** (10%) und **2** (5%).

In stark saurem Medium findet bei **3** ein Austausch der tert.-Butylgruppen in 1- und 8-Stellung gegen Wasserstoff statt. Lösungen von **3** in konzentrierter Schwefelsäure liefern nach einem Tag bei Raumtemperatur **2** und **1**.

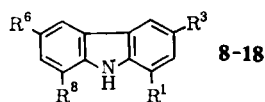
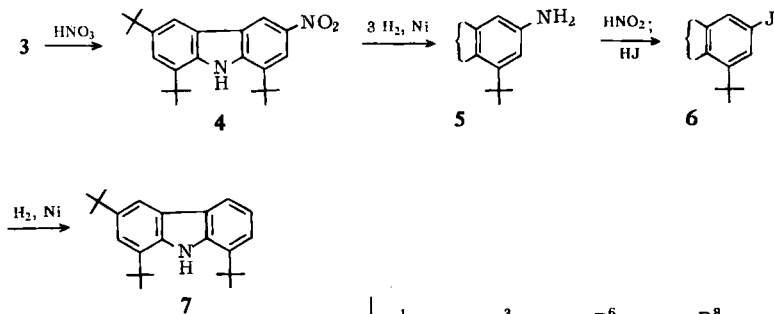
¹⁾ F. A. Neugebauer und H. Fischer, *Angew. Chem.* **83**, 756 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 732 (1971).

²⁾ F. A. Neugebauer, H. Fischer, S. Bamberger und H. O. Smith, *Chem. Ber.* **105**, 2694 (1972), nachstehend.

³⁾ N. P. Buu-Hoi und P. Cagniant, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **77**, 126 (1944).



Die tert.-butyl-substituierten Carbazole **2**, **7** und **8** lassen sich, wie das Beispiel **7** mit der Reaktionsfolge $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7$ zeigt, aus **3** über die entsprechenden Nitro-, Amino- und Jodderivate erhalten.



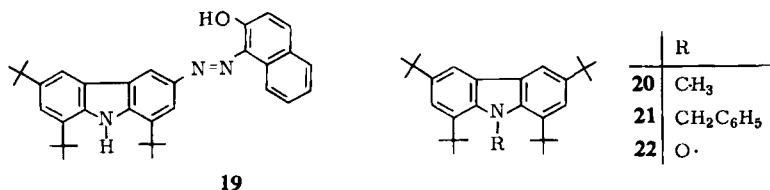
	R ¹	R ³	R ⁶	R ⁸
8	C(CH ₃) ₃	H	H	C(CH ₃) ₃
9	NO ₂	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃
10	C(CH ₃) ₃	NO ₂	NO ₂	C(CH ₃) ₃
11	NO ₂	C(CH ₃) ₃	NO ₂	C(CH ₃) ₃
12	NO ₂	NO ₂	NO ₂	C(CH ₃) ₃
13	NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂ ⁴⁾
14	NH ₂	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃
15	C(CH ₃) ₃	NH ₂	NH ₂	C(CH ₃) ₃
16	J	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃
17	C(CH ₃) ₃	J	J	C(CH ₃) ₃
18	C(CH ₃) ₃	J	H	C(CH ₃) ₃

Die Nitrierungsprodukte von **3** hängen von der Wahl der Nitrierungsbedingungen ab. Der Zusatz von konzentrierter Salpetersäure zu **3** in Eisessig ergibt bei Raum-

⁴⁾ W. Borsche und B. G. B. Scholten, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 596 (1917), s. S. 608.

temperatur die 3-Nitro-Verbindung **4** (66%) und geringe Mengen des 1-Nitro-Isomeren **9** (8%). Die Umsetzung von **3** in Eisessig/Acetanhydrid mit rauchender Salpetersäure liefert überwiegend das 3,6-Dinitro-Derivat **10** (53%) begleitet von kleinen Mengen des 1,6-Dinitro-Isomeren **11** (3%) und der 1,3,6-Trinitro-Verbindung **12** (10%). Bei der Nitrierung der 3-Nitro-Verbindung **4** entsteht bevorzugt **10** (77%) neben wenig **11** (10%), bei der Nitrierung der 1-Nitro-Verbindung **9** dagegen nur **11** (88%). Die Nitrierung von **4** mit rauchender Salpetersäure in Eisessig/Acetanhydrid ergibt **12** (61%). In rauchender Salpetersäure wird **12** in das bekannte 1,3,6,8-Tetranitro-carbazol **13**⁴⁾ umgewandelt. Die Konstitution der Nitrocarbazole **4**, **9**–**13** folgt aus den wechselseitigen Beziehungen und aus der Umwandlung von **4**, **9** und **10** in die tert.-butyl-substituierten Carbazole **7**, **2** und **8**. Wie die Nitrierung von **3**, **4** und **9** zeigt, verdrängt das Nitronium-Ion bevorzugt die tert.-Butylgruppe in 3-Stellung.

Die katalytische Hydrierung der Nitrocarbazole **4**, **9** und **10** mit Raney-Nickel in Äthanol liefert die leicht acetylierbaren Aminocarbazole **5**, **14** und **15**, die sich auf übliche Weise leicht diazotieren und mit Kaliumjodid zu den entsprechenden Jodverbindungen **6**, **16**–**18** umsetzen lassen. Die Diazoniumsalze koppeln mit β -Naphthol zu roten Azoverbindungen vom Typ **19**. Die Jodverbindungen **6**, **16**–**18** werden durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel im alkalischen Medium⁵⁾ leicht in die gesuchten tert.-butyl-substituierten Carbazole **7**, **2** und **8** übergeführt.



19

Alle Protonenresonanz-Signale der tert.-butyl-substituierten Carbazole **1**–**3** und **7**, **8** ließen sich durch Entkopplung und gegenseitigen Vergleich eindeutig zuordnen. Wie im unsubstituierten Carbazol⁶⁾ werden die 4,5-Protonen mit τ 2.05–2.29 auf der Niederfeldseite des aromatischen Protonenresonanz-Bereiches gefunden. Die Resonanz der 3,6-tert.-Butylgruppen mit τ 8.53–8.58 liegt in Tetrachlorkohlenstoff bei etwas höherem Feld als die Resonanz der 1,8-tert.-Butylgruppen mit τ 8.36–8.42.

Die sterische Abschirmung der NH-Funktion in 1,8-di-tert.-butyl-substituierten Carbazolen zeigt sich deutlich in der spezifisch kurzwelligen Lage der freien ν NH-Schwingung um 3520–3515/cm in den IR-Spektren der Carbazole **3**, **7** und **8** (KJ-Preßlinge). Die Abschirmung der NH-Funktion durch eine tert.-Butylgruppe in 1- oder 8-Stellung ergibt ν NH um 3490–3475/cm, während ν NH des unsubstituierten Carbazols (KJ) bei 3410/cm liegt.

Das Anion von **3** läßt sich überraschend leicht methylieren und benzylieren, obwohl der Carbazolstickstoff von großen tert.-Butylgruppen in 1- und 8-Stellung

⁵⁾ H. Kämmerer, L. Horner und H. Beck, Chem. Ber. **91**, 1376 (1958).

⁶⁾ P. J. Black und M. L. Heffernan, Austral. J. Chem. **18**, 353 (1965).

umgeben ist. Das NMR-Spektrum der *N*-Methylverbindung **20** zeigt im Vergleich zu **3** keine Besonderheiten. Im NMR-Spektrum der *N*-Benzyl-Verbindung **21** liegen jedoch die 2',6'-Phenylprotonen bei auffallend hohem Feld (τ 3.95). Diese Verschiebung kommt durch die anisotrope Wechselwirkung der *o*-Phenylprotonen mit dem Carbazolsystem zustande.

Carbazol wird in Gegenwart von Di-tert.-butyl-peroxid photolytisch zum Nitroxid, zum Carbazol-9-oxyl, oxydiert⁷⁾. **3** liefert unter diesen Bedingungen kein Nitroxid. Ersetzt man jedoch das Di-tert.-butyl-peroxid durch das kleinere Dimethylperoxid, dann läßt sich die photolytische Bildung des Nitroxids **22** ESR-spektroskopisch nachweisen²⁾.

Die *N*-Nitroso-Verbindung von **3** sollte auf übliche Weise⁸⁾ durch Umsetzung mit Natriumnitrit in Eisessig zugänglich sein. Bei dieser Reaktion entstanden jedoch die Nitrocarbazole **4** (25%) und **9** (32%). Die Reaktionsprodukte kann man erklären, wenn man annimmt, daß **3** in Eisessig zum Teil die tert.-Butylgruppe in 1-Stellung verliert und das entstehende Carbazol **2** zu **9** nitriert wird. Das Nitrocarbazol **4** wird wahrscheinlich direkt durch Nitrierung von **3** gebildet.

Die Umsetzungen zeigen, daß die NH-Funktion von **3** im neutralen oder basischen Medium mit kleinen Reaktionspartnern reagiert. Im sauren Medium werden bei **3** tert.-Butylgruppen in 1- bzw. in 8-Stellung abgespalten.

Den Herren Dr. *W. Otting* und Dr. *H. O. Smith* danken wir für die Aufnahme der IR- und NMR-Spektren, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit mit Sachmitteln.

Beschreibung der Versuche

Die Kernresonanzspektren wurden mit dem Spektrometer Varian HA-100 und die IR-Spektren mit dem Spektrometer Perkin-Elmer 621 aufgenommen.

1.3.6.8-Tetra-tert.-butyl-carbazol (3), 1.3.6-Tri-tert.-butyl-carbazol (2) und 3.6-Di-tert.-butyl-carbazol (1): Zur Suspension von 16.7 g Carbazol in 56 g tert.-Butylchlorid wurden bei Raumtemp. innerhalb 1 Stde. 13.5 g $AlCl_3$ unter Umschütteln zugesetzt. Dabei trat eine starke HCl-Entwicklung auf, die Reaktionsmischung färbte sich dunkelbraun, und das Carbazol ging in Lösung. Nach 24 Stdn. Aufbewahren bei Raumtemp. wurde mit Eiswasser zersetzt, zwischen Äther und Wasser aufgetrennt, die Ätherphase 2mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol 26.5 g (68%) farblose Kristalle (**3**) vom Schmp. 191–192°.

IR (KJ): ν_{NH} 3520, ν_{CH} (CH_3) 2960, 2900, 2865/cm.

NMR (CCl_4): 3.6-Di-tert.-butyl (**18**) s τ 8.56; 1.8-Di-tert.-butyl (**18**) s 8.42; 2.7-H (**2**) d 2.71 ($J_{2,4}; 5,7 = 2$ Hz); 4.5-H (**2**) d 2.17; NH (**1**) s 2.02.

$C_{28}H_{41}N$ (391.6) Ber. C 85.87 H 10.55 N 3.58

Gef. C 85.94 H 10.55 N 3.86 Mol.-Gew. 391 (Massenspektrum)

Der Abdampfrückstand der vereinigten Mutterlaugen wurde über Kieselgel (Merck) mit Benzin, gefolgt von Benzin/Cyclohexan (1:1) und Cyclohexan chromatographiert. Die

⁷⁾ *G. R. Luckhurst*, persönliche Mitteilung; *H. R. Falle* und *G. R. Luckhurst*, *Molecular Physics* **12**, 493 (1967).

⁸⁾ *A. Zeidler*, *Liebigs Ann. Chem.* **191**, 305 (1878).

Eluatfraktionen, die plattenschromatographisch kontrolliert wurden, lieferten nacheinander 1.5 g (4%) **3** vom Schmp. 191–192° (aus Äthanol), 1.8 g (5%) farblose Kristalle (**2**) vom Schmp. 136–137° (aus Methanol) und 2.8 g (10%) farblose Kristalle (**1**) vom Schmp. 228 bis 229° (aus Cyclohexan).

2: IR (KJ): ν_{NH} 3490, ν_{CH} (CH_3) 2950, 2900, 2860/cm.

NMR (CCl_4): 3.6-Di-tert.-butyl (**18**) $s \tau$ 8.53; 1-tert.-Butyl (**9**) s 8.42; 2-H d 2.72 ($J_{2,4} = 2$ Hz); 4-H d 2.29; 5-H breit. s 2.07 ($J_{5,7} \approx 2$ Hz, $J_{5,8} \approx 1$ Hz); 7-H m 2.67 ($J_{7,8} = 8$ Hz); 8-H m 2.77; NH s 2.26.

$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}$ (335.5) Ber. C 85.91 H 9.91 N 4.18 Gef. C 86.14 H 9.93 N 4.42

1: IR (KJ): ν_{NH} 3410, ν_{CH} (aromat.) 3060, ν_{CH} (CH_3) 2960, 2900, 2860/cm.

NMR (CCl_4): 3.6-Di-tert.-butyl (**18**) $s \tau$ 8.58; 1.8-H (**2**) d 3.01 ($J_{1,2}; 7,8 = 8$ Hz); 2.7-H (**2**) q 2.69 ($J_{2,4}; 5,7 = 2$ Hz); 4.5-H (**2**) d 2.05.

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}$ (279.4) Ber. C 85.97 H 9.02 N 5.01 Gef. C 86.27 H 9.30 N 4.92

1 und **2** durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf **3**: 1.0 g pulverisiertes **3**, in 10 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, stand 1 Tag bei Raumtemperatur. Die Mischung wurde zwischen Benzin und Wasser aufgetrennt, die Benzinzphase 2mal mit Wasser gewaschen, i. Vak. abgedampft und der Rückstand über Kieselgel (Merck) wie oben chromatographiert. Die Aufarbeitung des fraktionierten Eluats ergab aufeinanderfolgend: 50 mg **3** vom Schmp. 190–191° (aus Äthanol); 200 mg farblose Schmierer; 250 mg (31%) **2** vom Schmp. 135–136°, Misch-Schmp. 136–137° (aus Methanol/Wasser), und 210 mg (32%) **1** vom Schmp. 227–228°, Misch-Schmp. 227–228° (aus Benzin).

3-Nitro-1.6.8-tri-tert.-butyl-carbazol (**4**) und 1-Nitro-3.6.8-tri-tert.-butyl-carbazol (**9**)

a) Zu 3.9 g **3**, in 300 ccm Eisessig heiß gelöst, wurden unter Rühren bei Raumtemp. 3 ccm konz. Salpetersäure ($d = 1.42$) getropft. Nach 20 Min. Rühren der gelben Reaktionsmischung bei 25° wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt, abgesaugt und über Kieselgel (Merck) mit Cyclohexan/Benzol (3:1) chromatographiert. Der Abdampfrückstand des Eluats der ersten gelben Zone ergab aus Methanol 300 mg (8%) dunkelgelbe Kristalle (**9**) vom Schmp. 145–146°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ (380.5) Ber. C 75.75 H 8.48 N 7.36

Gef. C 75.66 H 8.55 N 7.25 Mol.-Gew. 380 (Massenspektrum)

Der Abdampfrückstand des Eluats der zweiten gelben Zone lieferte aus Äthanol 2.5 g (66%) zitronengelbe Kristalle (**4**) vom Schmp. 227–228°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ (380.5) Ber. C 75.75 H 8.48 N 7.36

Gef. C 75.79 H 8.39 N 7.55 Mol.-Gew. 380 (Massenspektrum)

b) Zur Lösung von 3.9 g **3** in 300 ccm Eisessig wurden bei 15° portionsweise unter Rühren 2.8 g NaNO_2 gegeben. Nach 15 Min. Rühren bei 25° wurde wie bei a) aufgearbeitet: 1.2 g (32%) **9** vom Schmp. 145–146° und 0.95 g (25%) **4** vom Schmp. 227–228°.

3.6-Dinitro-1.8-di-tert.-butyl-carbazol (**10**)

a) Zu 10 g **3** in 300 ccm Eisessig + 30 ccm Acetanhydrid wurden bei Raumtemp. unter Rühren 15 ccm rauchende Salpetersäure ($d = 1.5$) getropft, dann wurde 10 Min. bei 70° gerührt. Beim Abkühlen auf 10° fiel ein nahezu farbloses Produkt aus. Aus Tetrahydrofuran 5.0 g (53%) farblose Kristalle (**10**) vom Schmp. 289–290°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ (369.4) Ber. C 65.02 H 6.28 N 11.38 Gef. C 64.78 H 6.15 N 11.56

Das Filtrat und die Mutterlauge wurden zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase wurde 2mal mit Wasser gewaschen, i. Vak. abgedampft und der Rückstand

über Kieselgel (Merck) mit Benzol chromatographiert. Das Eluat der ersten gelben Zone ergab aus Essigester/Methanol 0.3 g (3%) gelbe Kristalle, *1,6-Dinitro-3,8-di-tert.-butyl-carbazol* (**11**) vom Schmp. 208–209°, Misch-Schmp. 208–209°. Das Eluat der zweiten leicht gelben Zone lieferte aus Äthanol 0.1 g (1%) **10** vom Schmp. 289–290°. Das Eluat der dritten gelben Zone ergab aus Essigester/Methanol 1.0 g (10%) gelbe Kristalle, *1,3,6-Trinitro-8-tert.-butyl-carbazol* (**12**) vom Schmp. 239–241°, Misch-Schmp. 239–241°.

b) Zu 1.0 g **4**, in 20 ccm *Eisessig* heiß gelöst, wurde bei 25° 1 ccm rauchende *Salpetersäure* ($d = 1.5$) gegeben. Das ausgefallene Produkt wurde 1 Stde. später abgesaugt. Aus Essigester 0.7 g (72%) **10** vom Schmp. 290–291°. Das Filtrat und die Mutterlaugen wurden wie bei a) aufgearbeitet: 100 mg (10%) **11** vom Schmp. 209–210° und noch 50 mg (5%) **10** vom Schmp. 290–291°.

1,6-Dinitro-3,8-di-tert.-butyl-carbazol (**11**): Zu 1.0 g **9** in 20 ccm *Eisessig* wurde bei 25° 1 ccm rauchende *Salpetersäure* ($d = 1.5$) getropft. Nach 1 Stde. wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Essigester/Äthanol umkristallisiert: 600 mg (62%) gelbe Nadeln vom Schmp. 209–210°. Die Aufarbeitung des Filtrates und der Mutterlauge ergab weitere 250 mg (26%) vom Schmp. 208–210°; Ausb. insgesamt 88%.

$C_{20}H_{23}N_3O_4$ (369.4) Ber. C 65.02 H 6.28 N 11.38 Gef. C 65.01 H 6.25 N 11.43

1,3,6-Trinitro-8-tert.-butyl-carbazol (**12**): 4.0 g **4** in 300 ccm *Eisessig* + 50 ccm *Acetanhydrid* wurden bei 30° mit 5 ccm rauchender *Salpetersäure* ($d = 1.5$) versetzt und 20 Min. bei 30° belassen. Dann wurde 20 Min. auf 70° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt und abgesaugt. Aus Essigester/Methanol 2.3 g (61%) gelbe Kristalle vom Schmp. 240–241°.

$C_{16}H_{14}N_4O_6$ (358.3) Ber. C 53.63 H 3.94 N 15.64 Gef. C 53.61 H 3.94 N 15.41

1,3,6,8-Tetranitro-carbazol (**13**): 1.0 g **12** wurde in kleinen Portionen unter Rühren in 20 ccm rauchende *Salpetersäure* ($d = 1.5$) eingetragen und die Mischung 15 Min. bei 25° gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Zusatz von 20 ccm Wasser gefällt, abgesaugt und aus Tetrahydrofuran umkristallisiert: 200 mg gelbe Kristalle vom Schmp. 293–294°; Misch-Schmp. 293–294°⁴).

$C_{12}H_5N_5O_8$ (347.2) Ber. C 41.51 H 1.45 N 20.17 Gef. C 41.42 H 1.45 N 20.46

1-Amino-3,6,8-tri-tert.-butyl-carbazol (**14**): 900 mg **9**, in 100 ccm Äthanol suspendiert, und 2.0 g *Raney-Nickel* wurden bis zur Beendigung der *Wasserstoff*-Aufnahme (180 ccm H_2) hydriert, der Katalysator abfiltriert und das Filtrat i. Vak. abgedampft. Der Rückstand ergab aus Methanol/Wasser 600 mg (72%) farblose Nadeln vom Schmp. 197–199°.

IR (CCl₄): ν_{NH} 3475, ν_{NH_2} 3430, 3350, ν_{CH} (CH₃) 2960, 2900, 2860/cm.

$C_{24}H_{34}N_2$ (350.5) Ber. C 82.23 H 9.78 N 7.99 Gef. C 82.11 H 9.76 N 8.06

Acetylierung von 14: 100 mg **14** in 1 ccm *Acetanhydrid* wurden aufgekocht, das überschüss. Acetanhydrid wurde mit Wasser zersetzt und das Produkt abgesaugt. Aus Methanol/Wasser 90 mg *1-Acetamino-3,6,8-tri-tert.-butyl-carbazol* vom Schmp. 159–160°.

$C_{26}H_{36}N_2O$ (392.6) Ber. C 79.54 H 9.24 N 7.14 Gef. C 79.55 H 9.21 N 7.18

3-Amino-1,6,8-tri-tert.-butyl-carbazol (**5**): 800 mg **4** in 40 ccm Äthanol, 20 ccm Essigester und 2.0 g *Raney-Nickel* wurden wie bei **14** umgesetzt. Aus Methanol/Wasser 600 mg (81%) farblose Kristalle vom Schmp. 159–160°.

IR (KJ): ν_{NH} 3520, ν_{NH_2} 3450, 3380, ν_{CH} (CH₃) 2960, 2900, 2860/cm.

$C_{24}H_{34}N_2$ (350.5) Ber. C 82.23 H 9.78 N 7.99 Gef. C 82.15 H 9.82 N 8.18

Acetylierung von 5: 100 mg **5** wurden wie bei **14** umgesetzt. Aus Methanol/Wasser 90 mg *3-Acetamino-1.6.8-tri-tert.-butyl-carbazol* vom Schmp. 217–218°.

$C_{26}H_{36}N_2O$ (392.6) Ber. C 79.54 H 9.24 N 7.14 Gef. C 79.96 H 9.56 N 7.38

3.6-Diamino-1.8-di-tert.-butyl-carbazol (15): 3.0 g **10** in 30 ccm Tetrahydrofuran und 5.0 g *Raney-Nickel* wurden wie bei **14** umgesetzt. Aus Methanol/Wasser 1.8 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 254–255°.

IR (KJ): ν_{NH} 3515, ν_{NH_2} 3390, 3310, ν_{CH} (CH_3) 2960, 2900, 2860/cm.

$C_{20}H_{27}N_3$ (309.4) Ber. C 77.62 H 8.80 N 13.58 Gef. C 77.59 H 8.73 N 13.55

1-Jod-3.6.8-tri-tert.-butyl-carbazol (16): 1.5 g **14** in 30 ccm *Eisessig* wurden bei 15° mit 350 mg $NaNO_2$ unter Rühren diazotiert. Die orangefarbene *Diazoniumsalz*-Lösung gab man bei 15° zur Lösung von 10 g NaJ in 5 ccm Wasser und 95 ccm *Eisessig*. Anschließend wurde 15 Min. auf dem Dampfbad erhitzt, zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase 3 mal mit Wasser gewaschen, i. Vak. abgedampft und der Rückstand über Kieselgel (Merck) mit Cyclohexan chromatographiert. Aus Äthanol 700 mg (36%) farblose Kristalle vom Schmp. 152–153°.

IR (KJ): ν_{NH} 3475, ν_{CH} (CH_3) 2960, 2900, 2860/cm.

$C_{24}H_{32}JN$ (461.4) Ber. C 62.47 H 6.99 N 3.04 Gef. C 62.51 H 6.94 N 2.86

3-Jod-1.6.8-tri-tert.-butyl-carbazol (6): 2.5 g **5** in 50 ccm *Eisessig*, 15°, 600 mg $NaNO_2$; 15 g NaJ in 10 ccm Wasser und 140 ccm *Eisessig* wurden wie bei **16** umgesetzt. Aus Äthanol 1.5 g (46%) farblose Kristalle vom Schmp. 135–136°.

IR (KJ): ν_{NH} 3510, ν_{CH} (CH_3) 2960, 2900, 2860/cm.

$C_{24}H_{32}JN$ (461.4) Ber. C 62.47 H 6.99 N 3.04 Gef. C 62.46 H 6.87 N 2.78

3.6-Dijod-1.8-di-tert.-butyl-carbazol (17) und 3-Jod-1.8-di-tert.-butyl-carbazol (18): 1.0 g **15** in 40 ccm *Eisessig*, 15°, 500 mg $NaNO_2$; 15 g NaJ in 10 ccm Wasser und 140 ccm *Eisessig* wurden wie bei **16** umgesetzt. Der Abdampfrückstand wurde über Kieselgel (Merck) mit Cyclohexan chromatographiert. Die vorderen Fraktionen ergaben aus Essigester/Äthanol 240 mg (14%) farblose Kristalle (**17**) vom Schmp. 230–231°.

IR (KJ): ν_{NH} 3515, ν_{CH} (CH_3) 2960, 2900, 2860/cm.

$C_{20}H_{23}J_2N$ (531.2) Ber. C 45.22 H 4.36 N 2.64 Gef. C 45.21 H 4.51 N 2.51

Die folgenden Fraktionen lieferten aus Essigester/Methanol 700 mg (54%) farblose Kristalle (**18**) vom Schmp. 204–205°.

IR (KJ): ν_{NH} 3515, ν_{CH} (CH_3) 2960, 2900, 2860/cm.

$C_{20}H_{24}JN$ (405.3) Ber. C 59.27 H 5.97 N 3.46 Gef. C 59.02 H 5.88 N 3.50

1.3.6-Tri-tert.-butyl-carbazol (2): 800 mg **16** in 100 ccm Äthanol, 500 mg pulverisiertes *KOH* und 5.0 g *Raney-Nickel* wurden bis zur Beendigung der *Wasserstoff*-Aufnahme (40 ccm H_2) hydriert, der Katalysator abfiltriert und das Filtrat i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Methanol/Wasser 540 mg (93%) farblose Kristalle vom Schmp. 136–137°; Misch-Schmp. 136–137°.

1.3.8-Tri-tert.-butyl-carbazol (7): 1.5 g **6** in 50 ccm Tetrahydrofuran und 50 ccm Äthanol, 1.0 g pulverisiertes *KOH* und 5.0 g *Raney-Nickel* wurden wie vorstehend umgesetzt. Aus Essigester/Äthanol 1.0 g (92%) farblose Kristalle vom Schmp. 131–132°.

IR (KJ): ν_{NH} 3520, ν_{CH} (CH_3) 2960, 2900, 2860/cm.

NMR (CCl₄): 3-tert.-Butyl (9) s τ 8.54; 1,8-Di-tert.-butyl (9+9) 2 s 8.38 und 8.36; 2-H d 2.70 (*J*_{2,4} = 2 Hz); 4-H d 2.18; 5-H m 2.17 (*J*_{5,6} = 7.5 Hz; *J*_{5,7} = 1.3 Hz); 6-H m 2.98 (*J*_{6,7} = 7 Hz); 7-H m 2.81; NH s 1.92.

C₂₄H₃₃N (335.5) Ber. C 85.91 H 9.91 N 4.18 Gef. C 86.11 H 9.69 N 4.15

1,8-Di-tert.-butyl-carbazol (8): 300 mg 17 und 18 (Rohprodukt) in 20 ccm Tetrahydrofuran und 10 ccm Äthanol, 300 mg pulverisiertes KOH und 2.0 g Raney-Nickel wurden wie bei 2 umgesetzt. Aus Äthanol 120 mg farblose Kristalle vom Schmp. 173–174°.

IR (KJ): νNH 3515, νCH (CH₃) 2960, 2925, 2900, 2860/cm.

NMR (CCl₄): 1,8-Di-tert.-butyl (18) s τ 8.38; 2,7-H (2) breites q 2.80 (*J*_{2,3} = 8 Hz; *J*_{2,4} = 1.7 Hz); 3,6-H (2) m 2.96 (*J*_{3,4} = 8 Hz); 4,5-H (2) m 2.18; NH s 1.82.

C₂₀H₂₅N (279.4) Ber. C 85.97 H 9.02 N 5.01 Gef. C 86.15 H 9.26 N 5.31

1,6,8-Tri-tert.-butyl-carbazol-3-azo-1'-naphthol-(2') (19): 500 mg 5 in 25 ccm Eisessig wurden bei 15° mit 110 mg NaNO₂ diazotiert und bei 0° der Lösung von 300 mg Naphthol-(2) in 5 ccm Dimethylformamid und 15 ccm Pyridin zugesetzt. Die rote Reaktionsmischung wurde kurz auf 50° erwärmt und bis zur leichten Trübung Wasser zugegeben. Das in der Kälte ausgefallene Reaktionsprodukt ergab aus Essigester/Methanol 200 mg rotbraune Kristalle vom Schmp. 233–234°.

C₃₄H₃₉N₃O (505.7) Ber. C 80.75 H 7.77 N 8.31 Gef. C 80.84 H 8.09 N 8.10

3,6,8-Tri-tert.-butyl-carbazol-1-azo-1'-naphthol-(2'): 500 mg 14, 25 ccm Eisessig, 110 mg NaNO₂; 300 mg Naphthol-(2), 5 ccm DMF und 25 ccm Pyridin wurden wie vorstehend umgesetzt. Aus Essigester/Methanol 250 mg rotbraune Kristalle vom Schmp. 203–204°.

C₃₄H₃₉N₃O (505.7) Ber. C 80.75 H 7.77 N 8.31 Gef. C 80.45 H 7.77 N 8.61

9-Methyl-1,3,6,8-tetra-tert.-butyl-carbazol (20): 2.0 g 3 in 50 ccm DMF, 10 g pulverisiertes BaO, 1.0 g pulverisiertes Ba(OH)₂·8H₂O und 10 ccm Methyljodid rührte man 15 Stdn. bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wurde zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase mit Wasser gewaschen, i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit Cyclohexan über Kieselgel (Merck) chromatographiert. Der Abdampfrückstand der ersten Fraktionen ergab aus Essigester/Methanol 800 mg farblose Kristalle vom Schmp. 185–186°.

NMR (CCl₄): 1,8-Di-tert.-butyl (18) s τ 8.36; 3,6-Di-tert.-butyl (18) s 8.53; 9-CH₃ (3) s 6.60; 2,7-H (2) d 2.61 (*J*_{2,4} = 2 Hz); 4,5-H (2) d 2.39.

C₂₉H₄₃N (405.6) Ber. C 85.86 H 10.69 N 3.45 Gef. C 85.14 H 10.63 N 3.34

1,3,6,8-Tetra-tert.-butyl-9-benzyl-carbazol (21): 4.0 g 3 in 100 ccm DMF, 10 g pulverisiertes BaO, 1.0 g Ba(OH)₂·8H₂O und 9 g Benzylbromid rührte man 2 Tage bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wurde zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand ergab aus Essigester/Äthanol 2.3 g farblose Kristalle vom Schmp. 178–179°.

NMR (CCl₄): 1,8-Di-tert.-butyl (18) s τ 8.38; 3,6-Di-tert.-butyl (18) s 8.65; 2,7-H und 4,5-H (2 mal 2) 2 d 2.59 und 2.63 (*J*_{2,4;5,7} = 2 Hz); 9-CH₂ (2) s 4.84; 3',4',5'-H (Phenyl) (3) m 3.37; 2',6'-H (Phenyl) (2) q 3.95.

C₃₅H₄₇N (481.7) Ber. C 87.26 H 9.83 N 2.91 Gef. C 87.45 H 10.10 N 2.89