

## Über die Bromierung von 9-Vinylcarbazol

Von

**J. W. Breitenbach** und **J. Polaczek**\*

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 26. November 1970)

### *Bromination of N-Vinylcarbazole*

Bromination of N-vinylcarbazole under various conditions gives 3,6-dibromocarbazole, 3,6-dibromo-9-(1,2-dibromoethyl)-carbazole, 3,6-dibromo-9-(1-methoxy-2-bromoethyl)carbazole, and 3,6-dibromo-9-(1-ethoxy-2-bromoethyl)carbazole. 3,6-Dibromo-9-ethylcarbazole and 1,2-bis[9-(3,6-dibromocarbazolyl)]cyclobutane have been obtained from the corresponding carbazole derivatives, and poly-N-vinylcarbazole was brominated to poly-3,6-dibromo-9-vinylcarbazole. The bromination mechanism is discussed.

Bei der Bromierung von N-Vinylcarbazol wird unter verschiedenen Reaktionsbedingungen 3,6-Dibromcarbazol, 3,6-Dibrom-9-(1,2-dibromäthyl)carbazol, 3,6-Dibrom-9-(1-methoxy-2-bromäthyl)-carbazol und 3,6-Dibrom-9-(1-äthoxy-2-bromäthyl)-carbazol erhalten. Aus 9-Äthylcarbazol wurde 3,6-Dibrom-9-äthylcarbazol, aus 1,2-Bis(9-carbazyl)cyclobutan 1,2-Bis[9-(3,6-dibromcarbazyl)]cyclobutan und aus Poly-N-vinylcarbazol Poly-3,6-dibrom-9-vinylcarbazol dargestellt. Der Bromierungsmechanismus wird diskutiert.

In seinem Verhalten gegenüber Bromierungsmitteln unterscheidet sich 9-Vinylcarbazol (*NVC*) sehr stark von seinen anderen vinylaromatischen Analogenen. Die Ursachen dieser Unregelmäßigkeiten waren bislang nicht bekannt.

Wie *Polaczek* und *Pielichowski*<sup>1</sup> schon früher beobachtet haben, wird eine volle Bromierung von *NVC* mit Bromid-Bromat-Lösung (*BBL*) erst dann erreicht, wenn 3 Mole Brom pro Mol *NVC* verbraucht worden sind. Der dort vorgeschlagene Reaktionsmechanismus, der eine Substitution aller drei Wasserstoffatome der Vinylgruppe annahm, fand jedoch später keine

\* An dieser Arbeit nahm ich als UNO-Stipendiat teil, wofür ich der UNO sehr zu Dank verpflichtet bin. Ständige Adresse: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia (Śląska), Polen.

<sup>1</sup> *J. Polaczek* und *J. Pielichowski*, Roczn. Chem. (Ann. Soc. Chim. Polonorum) **40**, 495 (1966).

Bestätigung. Die Reaktion wies aber einen quantitativ so gut reproduzierbaren Verlauf auf, daß sie von *Pielichowski*<sup>2</sup> sogar zu analytischen Zwecken verwendet wurde. In einer Reihe von Arbeiten haben *Pielichowski* und *Talik*<sup>3-5</sup> die Synthese und die Eigenschaften zahlreicher halogenierter Derivate von *NVC* beschrieben; diese Arbeiten brachten aber auch keine genügende Erklärung des Mechanismus der Bromierungsreaktion.

Die Bromierung von *NVC* mit Hilfe verschiedener Bromierungsmittel und unter verschiedenen Bedingungen war auch Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen von *Breitenbach*, *Olaj* und *Horaček*<sup>6</sup>. Dabei wurde während der Bromierung eine Polymerisation des *NVC* beobachtet, die sich an Hand der bisherigen Ansichten über die Bromierung von Vinylaromaten nicht erklären ließ.

*Schostakowskij*, *Skworcowa* und *Domina*<sup>7</sup> waren schließlich der Meinung, daß die Produkte der Bromierung von N-Vinylpyrrolhomologen, u. a. auch *NVC*, keine definierten Verbindungen sind, sondern Charge-Transfer-Komplexe variabler Zusammensetzung darstellen, ohne allerdings Beweise für diese Anschauung beizubringen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Erscheinungen, die die *NVC*-Bromierung begleiten, näher zu untersuchen und den tatsächlichen Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären. Die durchgeführten Untersuchungen umfaßten die totale und partielle Bromierung von *NVC* mit *BBL*, sowie auch die Bromierung mit Brom in Benzol und in einigen Alkoholen. Außerdem wurde die Bromierung einiger anderer Carbazolderivate durchgeführt, die als Modellsbstanzten betrachtet werden können. Eine ausführliche Diskussion der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Bromierungsprodukte, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, wird an anderer Stelle erfolgen.

### Experimenteller Teil

Die (korr.) Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroschmelzpunktapparat nach *Kofler* bestimmt. Alle Elementaranalysen wurden von Dr. *J. Zak* am Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Wien durchgeführt. Die Konzentration von *HBr* wurde durch potentiometrische Titration mit 0.01*n*-methanol. *AgNO*<sub>3</sub>-Lösung ermittelt. Die Molekulargewichte wurden mit einem Dampfdruckosmometer (Mechrolab, Modell 301 A) in Benzol bzw. in 1.2-Dichloräthan bestimmt.

<sup>2</sup> *J. Pielichowski*, Chem. Anal. [Warschau] **11**, 905 (1966).

<sup>3</sup> *T. Talik* und *J. Pielichowski*, Roczn. Chem. (Ann. Soc. Chim. Polonorum) **41**, 849 (1967).

<sup>4</sup> *J. Pielichowski* und *T. Talik*, Roczn. Chem. (Ann. Soc. Chim. Polonorum) **42**, 591 (1968).

<sup>5</sup> *J. Pielichowski* und *T. Talik*, Roczn. Chem. (Ann. Soc. Chim. Polonorum) **43**, 2161 (1969).

<sup>6</sup> *J. W. Breitenbach*, *O. F. Olaj* und *H. Horaček*, derzeit noch unveröffentlichte Arbeiten.

<sup>7</sup> *M. F. Schostakowskij*, *G. G. Skworcowa* und *E. S. Domina*, Uspechi Chim. **38**, 892 (1969).

## 1. Die Reagentien

9-Vinylcarbazol (*NVC*), BASF, 3mal aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 64°.

9-Äthylcarbazol, Fluka rein, 2mal aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 68°.

1.2-Bis(9-dicarbazylo)cyclobutan, durch photochemische Cyclodimerisierung von *NVC* dargestellt<sup>8</sup> und aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 263°.

Poly-*NVC*, durch kationische Polymerisation von *NVC* dargestellt<sup>9</sup>, Schmp. 229—232°, Molgew. 4200 (in Benzol), mittlerer Polymerisationsgrad 22.

Carbazol, Loba-Chemie rein, umkristallisiert aus Aceton, Schmp. 246°.

KBr, KBrO<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>, Benzol, 1.2-Dichloräthan, Schwefelsäure, Methanol und Äthanol: Merck, p. A.

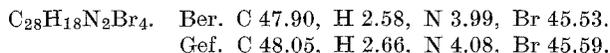
2. Die Bromierung mit *BBL*

Das zu untersuchende Carbazolderivat (0.01 Mol) wurde in 100 ml Benzol in einem Kolben aus dunklem Glas zuerst mit 100 ml 20proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und dann unter kräftigem (magnetischen) Rühren mit 0.3*m-BBL* (59.5 g KBr und 16.7 g KBrO<sub>3</sub> auf 1 l H<sub>2</sub>O) langsam (etwa 10 ml/Min., aus einem Tropftrichter) versetzt, bis eine beständige Gelbfärbung auftrat. Dann wurden die Phasen getrennt und die benzol. Phase zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Benzols (im Vak. bei Raumtemp.) wurde der feste Rückstand gewogen, aus Methanol umkristallisiert und analysiert.

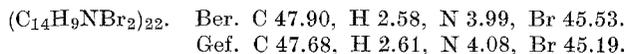
3.6-Dibromcarbazol, aus 1.67 g Carbazol, Verbrauch 66 ml *BBL*-Lösung, Schmp. 212°, Ausb. 2.84 g (86% d. Th.). Ein damit identisches Produkt wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen aus *NVC* erhalten. Aus 1.93 g *NVC* (Verbrauch 99 ml *BBL*), Ausb. 2.61 g (79% d. Th.). Die Identität der beiden Produkte wurde durch Mischschmp. bewiesen. Lit.<sup>10</sup> gibt Schmp. 212° an. Im Falle der Bromierung von *NVC* bildete sich als Nebenprodukt Bromacetaldehyd, der in der wäßrigen Phase verbleibt und starke tränenreizende Wirkung besitzt.

3.6-Dibrom-9-äthylcarbazol, aus 1.95 g 9-Äthylcarbazol, Verbrauch 66 ml *BBL*, Ausb. 3.02 g (86% d. Th.), Schmp. 141°; für ein Produkt der Äthylierung von 3.6-Dibromcarbazol mit Diäthylsulfat wird Schmp. 139° angegeben<sup>10</sup>.

1.2-Bis[9-(3.6-dibrom)carbazylo]cyclobutan, aus 1.93 g 1.2-Bis[9-carbazylo]cyclobutan, Verbrauch 69 ml *BBL*, Ausb. 3.42 g (97% d. Th.), weiße Kristalle, Schmp. 264°.



Poly-3.6-dibrom-9-vinylcarbazol, aus 1.93 g Poly-*NVC*, Verbrauch 71 ml *BBL*, Ausb. 2.98 g (83% d. Th.), Schmp. > 300°, Molgew. 7800 (in 1.2-Dichloräthan), mittlerer Polymerisationsgrad 22, unlöslich in Benzol.



<sup>8</sup> J. W. Breitenbach, F. Sommer und G. Unger, Mh. Chem. **101**, 32 (1970).

<sup>9</sup> J. Polaczek, in Vorbereitung.

<sup>10</sup> B. Hillger, Dissert. Technische Hochschule Braunschweig, 1926.

3. Partielle Bromierung von *NVC* mit *BBL*

Die partielle Bromierung wurde in derselben Weise wie unter 2, aber mit Benutzung der in Tab. 1 angegebenen *BBL*-Mengen ausgeführt, wobei das Reaktionsgemisch etwa 24 Stdn. in einem Scheidetrichter stehengelassen wurde, ohne die Schichten voneinander zu trennen. Nach dem Abfiltrieren von allenfalls auskristallisiertem Carbazol wurde die benzol. Schicht abgetrennt, zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen und dann mit 250 ml Methanol versetzt. Das ausgefällte Polymere wurde abfiltriert und die Lösung im Vak. bei Raumtemp. eingedampft. Die Wasserschicht wurde mit der Waschlösung vereinigt und darin HBr bestimmt (Tab. 1).

4. Bromierung von *NVC* mit Brom in Benzol

Zu 4.80 g (0.03 Mol) Brom in 100 ml getrocknetem (CaCl<sub>2</sub>) Benzol wurden in der unter 2. beschriebenen Apparatur 100 ml 0.1*m*-benzol. *NVC*-Lösung unter kräftigem Rühren tropfenweise langsam zugefügt. Dabei trat starke HBr-Bildung auf, die aber dank der sehr geringen Konzentration von *NVC* im Reaktionsgemisch keine Polymerisation zur Folge hatte (mit Methanol keine Ausfällung von Polymerem). Nach Abdampfen etwa der Hälfte des Lösungsmittels (im Vak. bei Raumtemp.) zur Entfernung des im System gelösten HBr wurde der Rückstand mit 100 ml getrockn. (CaCl<sub>2</sub>) n-Hexan versetzt, der ausgefällte Niederschlag abfiltriert und noch lösungsmittel-feucht in einen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beschickten Exsiccator gebracht.

Tabelle 1. Ergebnisse der partiellen Bromierung von 0.01 Mol *NVC* mit 0.3*m*-*BBL*

Brommenge		Ausbeute der einzelnen Produkte			Molver-	
ml <i>BBL</i>	mM	Carbazol*, g	Polymeres, g	Destillations- rückstand, g	HBr, mMol	hältnis HBr : Br <sub>2</sub>
0	0	—	—	1.88**	—	—
5.0	1.5	0.05	1.62***	0.23	1.08	0.72
33.3	10.0	0.03	0.03	2.05	7.90	0.79
66.7	20.0	—	Spuren	2.26	17.2	0.80
100.0	30.0	—	—	2.61†	28.1	0.94

\* Ohne Carbazol, das in der Benzolschicht gelöst war.

\*\* Reines *NVC*.

\*\*\* Molekulargewicht 2010, Bromgehalt 5.43%.

† Reines 3.6-Dibromcarbazol.

Das Produkt, 3.6-Dibrom-9-(1.2-dibromäthyl)carbazol, Ausb. 3.80 g (74% d. Th.), gelbliche Kristalle, Schmp. 122° (Zers.) hydrolysiert augenblicklich bei Zutritt der Luftfeuchtigkeit zu 3.6-Dibromcarbazol und Bromacetaldehyd.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NBr<sub>4</sub>. Ber. C 32.92, H 1.78, N 2.74, Br 62.57.

Gef. C 32.82, H 1.66, N 2.91, Br 62.87.

5. Bromierung von *NVC* mit Brom in Alkoholen

Zu 1.93 g *NVC* wurde in 100 ml Methanol bzw. Äthanol in der unter 2. beschriebenen Apparatur eine Lösung von 4.80 g Brom in 100 ml des gleichen Alkohols tropfenweise zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 500 ml Wasser behandelt, der Niederschlag abfiltriert, mit dem Alkohol nachgewaschen, bei Raumtemp. getrocknet, gewogen und aus demselben Alkohol umkristallisiert.

3.6-Dibrom-9-(1-methoxy-2-bromäthyl)carbazol, Ausb. 3.10 g (81% d. Th.), weiße Kristalle, Schmp. 123°.

Ein damit identisches Produkt wurde aus 5.11 g 3.6-Dibrom-9-(1.2-dibromäthyl)carbazol durch Auflösen in 100 ml Methanol erhalten; Ausb. 2.43 g (53% d. Th.).

$C_{15}H_{12}NOBr_3$ . Ber. C 39.00, H 2.62, N 3.03, Br 51.89.  
Gef. C 39.48, H 2.64, N 3.24, Br 51.52.

3.6-Dibrom-9-(1-äthoxy-2-bromäthyl)carbazol, Ausb. 2.94 g (77% d. Th.), weiße Kristalle, Schmp. 112°.

$C_{16}H_{14}NOBr_3$ . Ber. C 40.37, H 2.97, N 2.94, Br 50.38.  
Gef. C 40.40, H 2.92, N 3.04, Br 50.62.

## Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß während der Einwirkung von Brom auf *NVC* im wesentlichen folgende Reaktionen stattfinden:

1. Brom-Substitution in den Stellungen 3 und 6 des Carbazolring-systems,

2. Addition von Brom an die Vinylgruppe.

Infolge der obengenannten Reaktionen kommt es zur Bildung von 3.6-Dibrom-9-(1.2-dibromäthyl)carbazol, das bei der Bromierung von *NVC* mit Brom in wasserfr. benzol. Lösung in hoher Ausbeute entsteht und einwandfrei identifiziert wurde.

Die Fähigkeit des Carbazolring-systems zu einer Substitution in den Stellungen 3 und 6 war schon früher von *Hillger*<sup>10</sup> ausführlich untersucht und beschrieben worden. Unter den im exper. Teil angegebenen Bedingungen der Bromierung mit *BBL* reagieren die untersuchten, dem *NVC* analogen Carbazolderivate mit Brom in der gleichen Weise, wobei immer das Eintreten von 2 Bromatomen in das Carbazol-system festgestellt wurde. Kationisch gestartetes Poly-*NVC* liefert nach der Bromierung das entsprechende Poly-(3.6-dibrom-9-vinylcarbazol), das cyclische *NVC*-Dimere gibt 1.2-Bis[9-(3.6-dibromcarbazyl)]-cyclobutan und schließlich führt die Bromierung des 9-Äthylcarbazols zu 3.6-Dibrom-9-äthylcarbazol. Auch Carbazol läßt sich nach *Hillger*<sup>10</sup> unter diesen Bedingungen bromieren, die Reaktion verläuft aber wegen der geringen Löslichkeit des Carbazols in Benzol sehr langsam. Aus diesen Gründen

liegt die Annahme einer gleichartigen Substitution auch im Falle von *NVC* auf der Hand.

Die Addition von Brom an die Vinylgruppe verläuft höchstwahrscheinlich nach einem für derartige Reaktionen typischen Mechanismus, das entstandene 9-(1.2-Dibromäthyl)-derivat, das formal als ein  $\alpha$ -Bromamin betrachtet werden kann, wird aber in Gegenwart von Wasser (wie es bei der Bromierung mit *BBL* der Fall ist) sehr leicht zum hypothet. 3.6-Dibrom-9-(1-hydroxy-2-bromäthyl)-carbazol hydrolysiert, das analog dem 9-(1-Hydroxyäthyl)carbazol instabil sein sollte<sup>11</sup> und sich unter Bildung von 3.6-Dibromcarbazol und Bromacetaldehyd zersetzt. Die beiden letztgenannten Verbindungen konnten von uns in den Reaktionsprodukten nachgewiesen werden. Das Verhalten von  $\alpha$ -Bromaminen gegenüber Wasser wurde vor kurzem von *Böhme* und Mitarb.<sup>12-13</sup> am Beispiel der  $\alpha$ -Brommethyldialkylamine untersucht. Diese Verbindungen besitzen den typischen salzartigen Charakter resonanzstabilisierter Immonium- bzw. Carbeniumbromide und hydrolysieren augenblicklich zu Formaldehyd und dem entsprechenden Dialkylammoniumbromid. Dadurch scheint die von uns beobachtete hydrolytische Spaltung des 3.6-Dibrom-9-(1.2-dibromäthyl)carbazols durchaus plausibel. Eine zusätzliche Bestätigung des Hydrolysenmechanismus brachten die Versuche der Bromierung von *NVC* mit Brom in Methyl- und Äthylalkohol. Unter diesen Bedingungen führt Solvolyse zur Bildung der entsprechenden beständigen 9-(1-Alkoxyäthyl)derivate an Stelle des instabilen 9-(1-Hydroxyäthyl)derivates.

Wie die Ergebnisse der partiellen *NVC*-Bromierung zeigen (Tab. 1), verlaufen die beiden Hauptreaktionen (d. h. die Substitution und die Addition) parallel zueinander. Die Isolierung reiner Additions- bzw. Substitutionsprodukte schlug daher fehl. Darüber hinaus treten hier zwei weitere Nebenreaktionen auf: die Polymerisation von *NVC* unter dem Einfluß des bei der Substitutionsreaktion entwickelten Bromwasserstoffs und die Hydrolyse von *NVC*, die zur Bildung von Carbazol führt. Die beiden Nebenreaktionen ließen sich jedoch nur beobachten, solange nur ein verhältnismäßig geringer Bruchteil des *NVC* mit Brom reagiert hat, d. h., solange die Konzentration des nicht umgesetzten *NVC* noch hoch war. Aus diesem Grund wurde die Bromierung von *NVC* in Benzol so durchgeführt, daß die benzol. *NVC*-Lösung langsam zur benzol. Bromlösung zugegeben wurde, um zu erreichen, daß die *NVC*-Konzentration im Reaktionsgemisch stets klein blieb und die zu erwartende Polymerisation unterdrückt wurde.

<sup>11</sup> J. Polaczek, unveröffentlichte Arbeit.

<sup>12</sup> H. Böhme, E. Mundlos und O. E. Herboth, Chem. Ber. **90**, 2006 (1957).

<sup>13</sup> H. Böhme, W. Lehnert und G. Keitzer, Chem. Ber. **91**, 340 (1958).

Die erhaltenen Ergebnisse weichen von den früheren Angaben vor allem dahingehend ab, als sie eine Brom-Substitution in der Vinylgruppe endgültig ausschließen. Man ist daher zu der Annahme gezwungen, daß es sich bei der früher in einer Kurzmitteilung<sup>1</sup> beschriebenen Substanz nicht um 9-(1.2.2-Tribromvinyl)carbazol, sondern eher um ein Gemisch von 3.6-Dibromcarbazol und 3.6-Dibrom-9-(1.2-dibromäthyl)carbazol handelte, dessen hoher Bromgehalt zu falschen Schlüssen über die Bromierungsvorgänge am *NVC* Anlaß gegeben hat.

Herrn Dr. *O. F. Olaj* und *H. F. Kauffmann* danken wir für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen.