

## Über die Bromierung von Carbazol und 9-Vinylcarbazol

Von

**J. Pielichowski und J. Kyzioł**

Aus dem Instytut Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej, Kraków, und Instytut Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej, Opole, Polen

(Eingegangen am 8. April 1974)

### *Bromination of Carbazole and 9-Vinylcarbazole*

A method of synthesizing 3-bromocarbazole, 3,6-dibromocarbazole, 1,3,6-tribromocarbazole and 1,3,6,8-tetrabromocarbazole is described.

The mechanism of bromination of 9-vinylcarbazole was examined, and found to proceed by addition of two bromine atoms to the vinyl group in the first stage, followed by substitution in positions 3 and 6 in the carbazole ring. The following intermediates were obtained: 9-(1,2-dibromoethyl)carbazole and 3-bromo-9-(1,2-dibromoethyl)carbazole.

Carbazol ist besonders leicht bromierbar, wobei je ein Bromatom in Position 3 und 6 des Carbazolringes eintritt<sup>1-3</sup>. Die Bromierung des Carbazols und seiner Derivate war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, doch wurde insbesondere das Problem der Synthese der Polybromderivate nicht völlig gelöst.

*Buu-Hoi* hat durch Bromierung des 3-Chlor-9-butylcarbazols 1,6,8-Tribrom-3-chlor-9-butylcarbazol erhalten<sup>4</sup>, *Allan* und *Podstata* bromierten das 3,6-Dichlorcarbazol zu 1,8-Dibrom-3,6-dichlorcarbazol und 1-Brom-3,6-dichlorcarbazol<sup>5</sup>.

Das 9-Methylcarbazol wird nach *Gasgrove* und *Waters* zu einem Gemisch von 3,6-Dibrom-9-methylcarbazol und 1,3,6-Tribrom-9-methylcarbazol bromiert<sup>6</sup>. *Mizuch* und *Sanchenko* haben eine Methode zur Synthese von 1,3,6-Tribromcarbazol beschrieben, wobei Carbazol mit einem Bromat—Bromid-Gemisch in Essigsäure bromiert wurde<sup>7</sup>. Von denselben Autoren stammt eine ziemlich komplizierte Methode zur Herstellung des 1,3,6,8-Tetrabromcarbazols aus der Carbazol-3-sulfonsäure, bei der in erster Stufe sie die 1,6,8-Tribromcarbazol-3-sulfonsäure erhalten wird; darauf folgte Abspaltung der Sulfonsäuregruppe, und ein weiterer Bromierungsprozeß liefert 1,3,6,8-Tetrabromcarbazol.

Besonders interessant unter Bromierungsreaktionen von Carbazol-derivaten ist die des 9-Vinylcarbazols. Dieser Reaktion wurde eine Reihe von Untersuchungen gewidmet, jedoch wurde keine volle Lösung gefunden<sup>2, 7-13</sup>. In einem früheren Bericht wurden bedeutende Anomalien im Bromierungsprozeß des 9-Vinylcarbazols geschildert, wobei sich an ein Carbazolmolekül 3 Bromatome anlagerten, was sich aber auf Grund der bekannten Bromierungsreaktionen der Vinylverbindungen kaum begründen läßt<sup>8</sup>. Die genannte Reaktion verläuft mit einem 100proz. Umsatz so, daß sie zur quantitativen Bestimmung von 9-Vinylcarbazol verwendet wurde<sup>9, 10</sup>. Unsere späteren Untersuchungen haben den Verlauf dieser Reaktion nicht völlig klar gemacht<sup>11-13</sup>.

*Schostakovskij* et al.<sup>14</sup> haben geglaubt, daß die Bromierung von 9-Vinylcarbazol darin besteht, daß etwa Charge-Transfer-Komplexe mit wechselnder Zusammensetzung entstehen; diese Auffassung wurde jedoch durch keine experimentellen Ergebnisse gestützt<sup>14</sup>. *Breitenbach* und *Polaczek* haben viel zur Erklärung der Bromierung von 9-Vinylcarbazol beigetragen, in dem sie ein Produkt einer erschöpfenden Bromierung — das 3,6-Dibrom-9-(1,2-dibromäthyl)-carbazol — isoliert, die Produkte seiner Hydrolyse untersucht und auf Grund dessen die Produkte der Bromierung des 9-Vinylcarbazols<sup>2</sup> bestimmt haben. Die genannten Autoren konnten jedoch den Chemismus der Reaktion nicht ermitteln, weil sie die Reihenfolge der Additions- und Substitutionsreaktionen nicht feststellen konnten.

### Diskussion der Ergebnisse

Auf Grund der obigen Aufführungen schien es zweckmäßig zu sein, eine eingehendere Untersuchung der Bromierung des Carbazols und 9-Vinylcarbazols sowie weitere Versuche zur Synthese der Polybromderivate des Carbazols durchzuführen und die Klarstellung des Mechanismus der Bromierung von 9-Vinylcarbazol sowie der Isolierung der Zwischen- und Zersetzungsprodukte anzustreben. Die erhaltenen Derivate wurden unter Anwendung der Dünnschichtchromatographie und der NMR-Spektren analysiert (Tab. 1).

Die Bromierung des Carbazols führt, je nach den Reaktionsbedingungen (angewendete Brommenge) zu 3-Bromcarbazol, 3,6-Dibromcarbazol, 1,3,6-Tribromcarbazol und 1,3,6,8-Tetrabromcarbazol.

Bei der Synthese von 1,3,6,8-Tetrabromcarbazol kann die Reaktion so geführt werden, daß entweder ein Gemisch von Tribrom- mit Tetrabromderivat oder nur Tetrabromderivat erhalten wird. Dieser Befund lag einer einfachen Methode der 1,3,6,8-Tetrabromcarbazol-Synthese zugrunde. Die Bromierung erfolgt gleichartig beim Carbazol

wie auch beim N-Alkylcarbazol. Die angegebenen Methoden sind verhältnismäßig einfach auszuführen und liefern hohe Ausbeuten.

Besonders interessant scheint, daß das Produkt der erschöpfenden Bromierung des 9-Vinylcarbazols 4 Bromatome enthält und daß dessen Hydrolyse zum 3,6-Dibromcarbazol führt<sup>3</sup>. Versuche, zur Aufklärung des Mechanismus Produkte einer teilweisen Bromierung von 9-Vinyl-

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Bromcarbazole ( $\tau$ -Werte)

Verbindung	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>9</sub>
3-Bromcarbazol	H <sub>1,2,7,8</sub> 2,45 $J = 7$		1,6	1,85 $J = 7$	2,80 $J = 6$	— 1,45
3,6-Dibromcarbazol	H <sub>1,2,7,8</sub> 2,84			H <sub>4,5</sub> 2,03		— 1,50
1,3,6-Tribromcarbazol	H <sub>2,4,5,7,8</sub> 2,45 — 2,71	2,35		H <sub>4,5</sub> 1,68		— 1,68
1,3,6,8-Tetrabromcarbazol		H <sub>2,7</sub> 2,16		H <sub>4,5</sub> 1,50 $J = 2$		— 1,50
3,6-Dibrom- 9-isopropylcarbazol *	H <sub>1,2,7,8</sub> 2,75 $J = 10$			H <sub>4,5</sub> 2,0		
3,6-Dibrom- **	H <sub>1,2,7,8</sub> 2,80 $J = 10$			H <sub>4,5</sub> 2,03		

\* Alkyl-Protonen: —C $\setminus$  5,23, Methyl 8,69 ( $J = 7$ ).

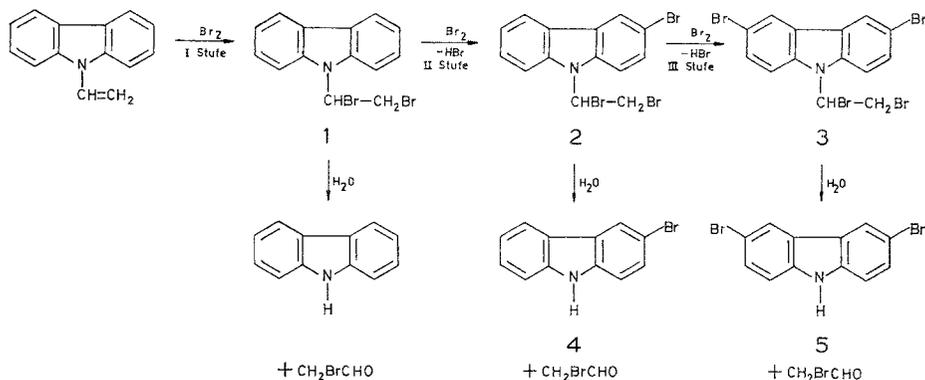
\*\* Alkyl-Protonen:  $\alpha$ -Methylen 6,00 ( $J = 7$ ),  $\beta$ -Methylen 8,25—8,75, Methyl 9,40 ( $J = 7$ ).

carbazol zu erhalten, führten zunächst zur Entstehung eines Polymeren<sup>2</sup>, das in Positionen 3 und 6 leicht weiter bromiert wurde.

Durch Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel zur Bromierung von 9-Vinylcarbazol konnten wir in der vorliegenden Arbeit die Entstehung des unerwünschten Polymeren vermeiden und dadurch diese Reaktion eingehender untersuchen.

Unter günstigen Bedingungen wurde 9-(1,2-Dibromäthyl)carbazol (1) erhalten, bei dessen Hydrolyse Carbazol entstand. Schließlich konnte die Bromierung des 9-Vinylcarbazols zu 3-Brom-9-(1,2-dibromäthyl)-carbazol (2) erzielt werden; Hydrolyse des letzteren führt zum 3-Bromcarbazol (4).

Diese Resultate führen zu folgendem Mechanismus der Bromierung von 9-Vinylcarbazol: In einer ersten Stufe werden zwei Bromatome an die Doppelbindung angelagert. Hiernach erfolgt Substitution durch ein Bromatom in der Position 3 des Carbazolringes; schließlich tritt bei der erschöpfenden Bromierung noch Substitution in Position 6 des Carbazolringes ein (Schema).



Bromiert man 9-Vinylcarbazol in einem Medium, das keine Bindung des entstehenden Bromwasserstoffs ermöglicht, polymerisiert sich — unter Katalyse durch HBr — die Vinylgruppe, und hiernach wird das entstandene Polymere bromiert<sup>2</sup>. Da dabei keine Bromierungs-Zwischenprodukte erhalten werden, läßt sich der Mechanismus der Reaktion nicht bestimmen. Die Bromierbarkeit des Polyvinylcarbazols macht die Untersuchung der Bromierungsreaktion von 9-Vinylcarbazol etwas kompliziert; sie scheint ja auf gleiche Reaktionsfähigkeit der Vinylgruppe und der Positionen 3 und 6 im Carbazolring während der Reaktion hinzuweisen. Jedoch zeigen die beschriebenen Untersuchungen ganz deutlich, daß in der Reihenfolge der Reaktionen die Vinylgruppe die erste ist, die einer Bromierung unterliegt.

### Experimenteller Teil

Die (korr.) Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroschmelzpunktapparat nach *Böetius* (DDR) bestimmt. NMR-Spektren mit dem Tesla-80, TMS als innerer Standard.

#### 1. Die Reagentien

Carbazol, Fluka rein; umkristallisiert aus Aceton, Schmp. 245°. 9-Vinylcarbazol, Fluka rein, umkristallisiert aus Äthanol, Schmp. 65°.

Benzol, Äthanol, Aceton, Pyridin, Essigsäure, Isopropyljodid, Isooktan, Methanol, Xylol, Brom, Hexan, Petroläther und n-Heptan p. A.: POCH Gliwice (Polen).

## 2. Die Bromierung

3-Bromcarbazol: 6,68 g Carbazol in 20 ml Pyridin wurden mit 6,40 g Brom in 10 ml Pyridin 2 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde in 200 ml 6*N*-HCl gegossen. Der erhaltene Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und in vacuo über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet; Ausb. 96,3%. Schmp. (nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol) 198—199 °C (Lit. <sup>1</sup> 199°).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>BrN. Ber. C 58,54, H 3,31, N 5,69, Br 32,46.  
Gef. C 58,64, H 3,23, N 5,75, Br 32,38.

3-Brom-9-isopropylcarbazol: 1,23 g 3-Bromcarbazol wurde in 20 ml Butanon gelöst, mit 0,40 g KOH in 1 ml Wasser versetzt und 3,4 g frisch destill. Isopropyljodid zugesetzt. Das Gemisch wurde 2 Stdn. zum Sieden erhitzt; hiernach wurden 200 ml Wasser zugesetzt. Das Rohprodukt wurde in einer mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefüllten Trennsäule (60 × 2,5 cm) mit Benzol + Isooktan (1 : 1) getrennt. Ausb. 0,60 g (41,6%); Schmp. 86—88 °C.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>BrN. Ber. C 53,96, H 6,04, N 6,00, Br 34,00.  
Gef. C 53,82, H 6,10, N 6,04, Br 34,04.

3,6-Dibromcarbazol: 6,68 g Carbazol in 40 ml Pyridin + 13,1 g Brom in 40 ml Pyridin wurden zum Sieden (115 °C) erhitzt; nach Abkühlen wurden 200 ml 6*N*-HCl zugegossen. Der Niederschlag wurde aus Essigsäure umkristallisiert; 11,08 g (84,0%) Produkt, Schmp. 212—213 °C (Lit. <sup>2</sup> 212°).

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>2</sub>N. Ber. C 44,37, H 2,18, N 4,31, Br 49,14.  
Gef. C 44,28, H 2,09, N 4,40, Br 49,05.

3,6-Dibrom-9-*n*-propylcarbazol: 2,09 g 9-*n*-Propylcarbazol werden in Pyridin gelöst und wie oben mit Brom gemischt. Rohprodukt 3,17 g (86,5%), Schmp. (aus Methanol) 94—95 °C.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>N. Ber. C 40,41, H 4,22, N 4,47, Br 50,90.  
Gef. C 40,34, H 4,18, N 4,42, Br 51,06.

## 1,3,6,8-Tetrabromcarbazol:

A) 3,34 g Carbazol (in 20 ml Pyridin) wurde mit 12,80 g Brom (in 50 ml Pyridin) bei Zimmertemp. gemischt, dann 20 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Stehen über Nacht wurde auf 150 ml konz. HCl + 600 g zerklein. Eis gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und in 100 ml Xylol gelöst.

Die dünnschicht-chromatographische Analyse (Silicagel-DC-Karten von Riedel-de Häen im zweiphasigen System Benzol + Isooktan (1 : 1) erwies die Anwesenheit von 3 Substanzen (*R<sub>F</sub>* 0,17, 0,24 und 0,42). Die Lösung in Xylol wurde deshalb in einer mit Silicagel (Merck) gefüllten Säule (200 × 4 cm) und Benzol + Isooktan (1 : 1) getrennt.

Hierdurch wurden 3,10 g 3,6-Dibromcarbazol, Schmp. 212—213 °C, *R<sub>F</sub>* = 0,17 erhalten, ferner 2,80 g 1,3,6-Tribromcarbazol, Schmp. 192 bis 194 °C (Lit. <sup>7</sup> 184°), *R<sub>F</sub>* = 0,24, schließlich auch 0,60 g 1,3,6,8-Tetrabromcarbazol, Schmp. 234—235 °C (Lit. <sup>7</sup> 231,5°), *R<sub>F</sub>* = 0,42. Identifizierung der erhaltenen Verbindungen erfolgte mit NMR, Dünnschicht-Chromatographie und Elementaranalyse.

## 1,3,6-Tribromcarbazol.

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>3</sub>N. Ber. C 35,68, H 1,50, N 3,47, Br 59,35.  
Gef. C 35,57, H 1,43, N 3,56, Br 59,30.

## 1,3,6,8-Tetrabromcarbazol.

$C_{12}H_5Br_4N$ . Ber. C 29,85, H 1,05, N 2,90, Br 66,20.  
Gef. C 29,73, H 0,99, N 2,98, Br 66,10.

B) 3,34 g Carbazol, in 50 ml Essigsäure gelöst, wurden mit 9,60 g Brom in 50 ml Essigsäure bei Zimmertemp. gemischt und 3 Stdn. auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Zimmertemp. wurde der Niederschlag abfiltriert und aus der Essigsäure umkristallisiert. 3,35 g 1,3,6,8-Tetrabromcarbazol, Schmp. 233—235 °C.

Aus dem Filtrat wurden 4,10 g 1,3,6-Tribromcarbazol, Schmp. 192 bis 194 °C, mittels Wasser gefällt.

C) 3,34 g Carbazol, in 50 ml Essigsäure gelöst, wurde mit 10,56 g Brom in 50 ml Essigsäure gemischt. Die Reaktion verlief wie bei B). Als Endprodukt wurde aber ausschließlich 1,3,6,8-Tetrabromcarbazol. 8,60 g, Schmp. 233—235 °C, erhalten (89% Ausb.).

## Bromierung des 9-Vinylcarbazols:

1. 3,94 g 9-Vinylcarbazol, in 20 ml Pyridin gelöst, wurde mit 3,12 g Brom in 10 ml Pyridin gemischt. Nach 5 Min. wurde diese Lösung auf 6proz. HCl-Lösung gegossen und 12 Stdn. stehengelassen.

Der Niederschlag wog nach Abfiltrieren, Waschen und Trocknen 3,30 g; Schmp. (aus Aceton) 245—247 °C; keine Schmelz-Temperatur-Erniedrigung mit Reincarbazol.

2. 1,95 g 9-Vinylcarbazol, in 20 ml trockenen Pyridin wurden mit 3,20 g Brom in 20 ml Pyridin bei — 15 °C 10 Stdn. reagieren lassen. Der entstandene Niederschlag wurde aus Toluol umkristallisiert: 1,0 g (40,5%) 3-Bromcarbazol, Schmp. 185—190 °C.

Die dünnenschicht-chromatographische Analyse (Silicagel-Platten, G-Merck, 0,5 mm Schicht mit 6% Apiezon N in Hexan imprägniert, 1 Stde. bei 60 °C getrocknet) bewies, daß 3-Bromcarbazol ( $R_F = 0,35$ ) neben Carbazol ( $R_F = 0,71$ ) und 3,6-Dibromcarbazol ( $R_F = 0,39$ ) anwesend war.

9-(1,2-Dibromäthyl)-carbazol: 1,95 g 9-Vinylcarbazol in 25 ml Benzol wurden mit 1,60 g Brom in 25 ml Benzol mit 1 ml Pyridin gemischt.

Hierzu wurden 150 ml n-Heptan zugesetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und in vacuo getrocknet. 3,80 g harzförmiges gelbliches Rohprodukt; Reinigung durch Lösen in  $CHCl_3$  und Wiederausfällen mit n-Heptan. Die so erhaltene kristallische Substanz schmilzt bei 70 °C (unter Zers.); 3,0 g, 84% Ausb. Bei längerem Stehen wird dieses Produkt unter Einwirkung von Feuchtigkeit zersetzt, wobei HBr und Bromacetaldehyd gebildet werden.

$C_{14}H_{11}Br_2N$ . Ber. C 47,60, H 3,11, N 3,96, Br 45,33.  
Gef. C 47,48, H 3,05, N 4,03, Br 45,44.

## Literatur

- <sup>1</sup> *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin: Vol. 20 (Hauptwerk), S. 438—439, I. Erg.-Werk, S. 286—287 und II. Erg.-Werk, S. 167—168.
- <sup>2</sup> *J. W. Breitenbach und J. Polaczek*, Mh. Chem. **102**, 711 (1971).
- <sup>3</sup> *M. Kuroki*, Kogyo Kagaku Zasshi **70**, 63 (1967), Chem. Abstr. **68**, 12802 (1968).

- <sup>4</sup> *N. P. Bui-Hoi* und *R. Royer*, *J. Org. Chem.* **16**, 1198 (1951).
- <sup>5</sup> *Z. J. Allan* und *J. Podstata*, *Chem. Listy* **52**, 948 (1958).
- <sup>6</sup> *S. L. Casgrove* und *W. A. Waters*, *J. Chem. Soc.* **1949**, 907.
- <sup>7</sup> *K. G. Mizuch* und *A. J. Sanchenko*, *J. Gen. Chem. [USSR]* **10**, 852 (1940); *Chem. Abstr.* **35**, 2509 (1941).
- <sup>8</sup> *J. Polaczek* und *J. Pielichowski*, *Roczn. Chem./Ann. Soc. Chim. Polonorum* **40**, 495 (1966).
- <sup>9</sup> *J. Pielichowski*, *Chem. Anal. [Warschau]* **11**, 905 (1966).
- <sup>10</sup> *J. Pielichowski* und *T. Talik*, *Chem. Anal. [Warschau]* **12**, 621 (1967).
- <sup>11</sup> *T. Talik* und *J. Pielichowski*, *Roczn. Chem./Ann. Soc. Chim. Polonorum* **41**, 849 (1967).
- <sup>12</sup> *J. Pielichowski* und *T. Talik*, *Roczn. Chem./Ann. Soc. Chim. Polonorum* **42**, 591 (1968).
- <sup>13</sup> *J. Pielichowski* und *T. Talik*, *Roczn. Chem./Ann. Soc. Chim. Polonorum* **43**, 2161 (1969).
- <sup>14</sup> *M. F. Schostakowskij*, *G. S. Skworcowa* und *E. S. Domina*, *Usp. Chim. [russ.]* **38**, 892 (1969); *Chem. Abstr.* **71**, 38673 a (1969).
- <sup>15</sup> *J. Pielichowski*, *Roczn. Chem./Ann. Soc. Chim. Polonorum* **45**, 497 (1971).

*Doz. Dr. J. Pielichowski*  
*Institut für Chemie und*  
*Chemische Technologie*  
*ul. Warszawske 24*  
*PL-31155 Kraków*  
*Polen*