

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 eintritt¹⁻³. 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 erhalten⁴, *Allan* und *Podstata* bromierten das 3,6-Dichlorcarbazol zu 1,8-Dibrom-3,6-dichlorcarbazol und 1-Brom-3,6-dichlorcarbazol⁵.

Das 9-Methylcarbazol wird nach *Gasgrove* und *Waters* zu einem Gemisch von 3,6-Dibrom-9-methylcarbazol und 1,3,6-Tribrom-9-methylcarbazol bromiert⁶. *Mizuch* und *Sanchenko* haben eine Methode zur Synthese von 1,3,6-Tribromcarbazol beschrieben, wobei Carbazol mit einem Bromat—Bromid-Gemisch in Essigsäure bromiert wurde⁷. 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^{2, 7-13}. 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 läßt⁸. Die genannte Reaktion verläuft mit einem 100proz. Umsatz so, daß sie zur quantitativen Bestimmung von 9-Vinylcarbazol verwendet wurde^{9, 10}. Unsere späteren Untersuchungen haben den Verlauf dieser Reaktion nicht völlig klar gemacht¹¹⁻¹³.

Schostakovskij et al.¹⁴ 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 gestützt¹⁴. *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-Vinylcarbazols² 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 führt³. Versuche, zur Aufklärung des Mechanismus Produkte einer teilweisen Bromierung von 9-Vinyl-

Tabelle 1. ¹H-NMR-Spektren der Bromcarbazole (τ -Werte)

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

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

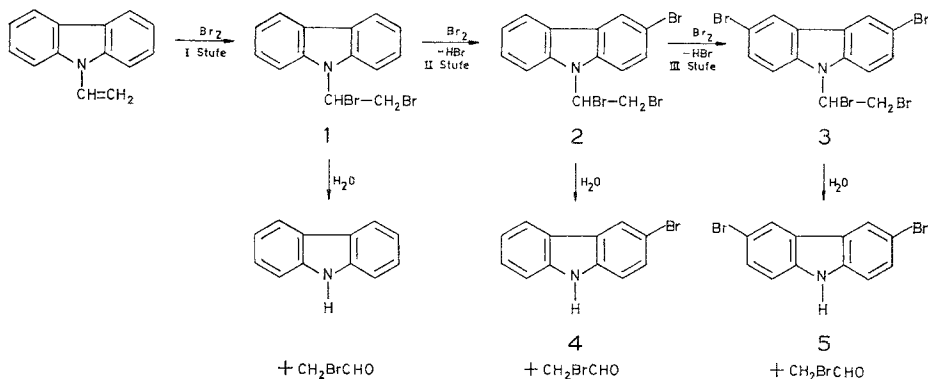
** Alkyl-Protonen: α -Methylen 6,00 ($J = 7$), β -Methylen 8,25—8,75, Methyl 9,40 ($J = 7$).

carbazol zu erhalten, führten zunächst zur Entstehung eines Polymeren², 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 bromiert². 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 P₂O₅ getrocknet; Ausb. 96,3%. Schmp. (nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol) 198—199 °C (Lit. ¹ 199°).

C₁₂H₈BrN. 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 Al₂O₃ gefüllten Trennsäule (60 × 2,5 cm) mit Benzol + Isooktan (1 : 1) getrennt. Ausb. 0,60 g (41,6%); Schmp. 86—88 °C.

C₁₅H₁₄BrN. 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. ² 212°).

C₁₂H₇Br₂N. 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.

C₁₅H₁₃Br₂N. 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_F* 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_F* = 0,17 erhalten, ferner 2,80 g 1,3,6-Tribromcarbazol, Schmp. 192 bis 194 °C (Lit. ⁷ 184°), *R_F* = 0,24, schließlich auch 0,60 g 1,3,6,8-Tetrabromcarbazol, Schmp. 234—235 °C (Lit. ⁷ 231,5°), *R_F* = 0,42. Identifizierung der erhaltenen Verbindungen erfolgte mit NMR, Dünnschicht-Chromatographie und Elementaranalyse.

1,3,6-Tribromcarbazol.

C₁₂H₆Br₃N. 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 dünnsschicht-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

- ¹ *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.
- ² *J. W. Breitenbach und J. Polaczek*, Mh. Chem. **102**, 711 (1971).
- ³ *M. Kuroki*, Kogyo Kagaku Zasshi **70**, 63 (1967), Chem. Abstr. **68**, 12802 (1968).

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