

die Bromcyan-Aufspaltung¹⁾ im wesentlichen unzweifelhaft aus dem gebromten Amid, $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_3.N(CN).(CH_2)_3.Br$, besteht und somit bis auf das endständige Bromatom die Struktur des gesuchten Triamins besitzt. Aber auch hieraus war es mir nicht möglich, durch Kondensation mit Phthalimidkalium und Verseifung des wenig erquicklich aussehenden Kondensationsproduktes zum Chlor-, Brom- oder Jodhydrat des Triamins zu gelangen, so daß ich einstweilen diese sehr zeitraubenden Versuche aufgegeben habe. Soviel kann man jedenfalls sagen, daß die Synthese der nach mancher Richtung interessanten Triamine, $NH_2.X.NH.X.NH_2$, mit etwas längeren Kohlenstoffketten X . sich erheblich schwieriger gestalten wird, als die Darstellung des einzigen bisher bekannten Körpers von diesem Typus, der Base $NH_2.(CH_2)_3.NH.(CH_2)_3.NH_2$, die sich nach Hofmann²⁾ ohne größere Schwierigkeiten unter den Einwirkungsprodukten von Athylenbromid auf Ammoniak fassen läßt.

454. J. v. Braun: Umwandlung hydrierter Carbasole in Derivate des *o*-Amido-diphenyls.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Vor nicht langer Zeit ist von Borsche³⁾ gezeigt worden, daß der von Drechsel⁴⁾ am Cyclohexanon und von Baeyer⁵⁾ an der Cyclohexanon-carbonsäure mit Hilfe von Phenylhydrazin durchgeführte Fischersche Indol-Ringschluß sich auch bei den Alkylderivaten des Hexanons und bei substituierten Phenylhydrazinen durchführen läßt, und daß die dabei entstehenden tetrahydrierten Carbazol-Verbindungen sich (ähnlich den Indolen) mit Zinn und Salzsäure zu hexahydrierten Carbazolen reduzieren lassen. Den Gedanken, auf die dadurch leicht zugänglich gewordenen, in dem einen Kern vollständig hydrierten Verbindungen der Carbazol-Reihe die Chlorphosphor-Aufspaltung, die sich bei hydrierten Indolen durchführen läßt⁶⁾, anzuwenden, hat auf Borches

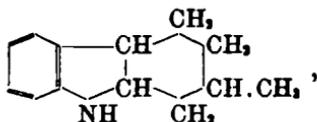
¹⁾ Diese Berichte 40, 3931 [1907]. ²⁾ Diese Berichte 23, 1711 [1890].

³⁾ Ann. d. Chem. 359, 49 [1908].

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 69 [1888].

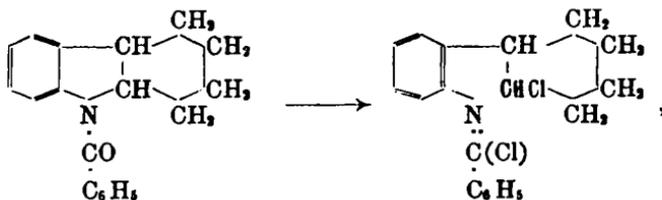
⁵⁾ Ann. d. Chem. 278, 88 [1894]. ⁶⁾ Diese Berichte 37, 4581 [1904].

Veranlassung W. Bothe zu realisieren versucht¹⁾ und zwar am 4-Methyl-hexahydrocarbazol,



ohne indessen ein wohlcharakterisiertes Aufspaltungsprodukt isolieren zu können.

Da ich bisher auf cyclische Basen, die der Aufspaltung durch Chlorphosphor widerstehen, nicht gestoßen war und die Kenntnis solcher Fälle mir von Wert schien, so habe ich im Einverständnis mit Hrn. Prof. Borsche diese Versuche wieder aufgenommen. Dabei konnte ich feststellen, daß die Aufarbeitung der bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Benzoylderivate von Hexahydrocarbazolen resultierende Reaktionsmasse in der Tat Schwierigkeiten bietet, daß sich aber aus ihr doch wohlcharakterisierte Aufspaltungsprodukte isolieren lassen; sie sind chlorfrei, relativ arm an Wasserstoff und erweisen sich — wie an dem nicht substituierten Vertreter der Körperklasse nachgewiesen wurde — als Derivate des *o*-Amido-diphenyls. Sie kommen jedenfalls dadurch zustande, daß das primäre chlorhaltige Aufspaltungsprodukt, z. B.



Salzsäure verliert und der entstandene partiell hydrierte Benzolkern (wahrscheinlich unter Mitwirkung des Chlorphosphors) zum aromatischen Kern oxydiert wird.

Wird Hexahydrocarbazol nach Schotten-Baumann benzoiliert, so erhält man die Benzoylverbindung als ein dickes gelbliches Öl, das durch Destillation in Vakuum (Sdp. ca. 270° unter 10 mm Druck) gereinigt werden kann.

0.2053 g Subst.: 9.3 ccm N (7°, 736 mm).

$C_{12}H_{14}N.CO.C_6H_5$. Ber. N 5.05. Gef. N 5.31.

Mischt man es mit 1 Mol. PCl_5 und erwärmt auf dem Wasserbade, so geht der Chlorphosphor langsam in Lösung. Man steigt dann mit der Temperatur im Ölbad auf 120° herauf, bleibt etwa

¹⁾ Vergl. dessen Dissertation, Göttingen 1908.

eine Stunde bei dieser Temperatur, kühlt ab und setzt Wasser zu. Das ausgefällte, gelbbraun gefärbte Öl wird nun zur Reinigung in Alkohol gelöst, durch Zusatz von Ligroin werden schmierige Bestandteile ausgefällt, das Filtrat eingedampft und der schon hellere Rückstand noch ein- bis zweimal in derselben Weise behandelt. Das nach dieser Behandlung hellgelb gewordene Öl erstarrt, wenn man es einige Zeit in der Kälte stehen läßt, wird auf Ton von öligen Beimengungen befreit und kann schließlich durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol schneeweiß erhalten werden.

0.1782 g Sbst.: 0.5439 g CO₂, 0.0913 g H₂O. — 0.2177 g Sbst.: 10.3 ccm N (23°, 744 mm).

C₆H₅.C₆H₄.NH.CO.C₆H₅. Ber. C 83.51, H 5.5, N 5.13.

Gef. > 83.24, • 5.7, • 5.22.

Die Verbindung, die bei 95° schmilzt¹⁾, erweist sich identisch mit dem Benzoylderivat des *o*-Amido-diphenyls, das zum Vergleich aus dem Fluorenon nach der Methode von Graebe²⁾ dargestellt wurde.

Ganz ähnlich verläuft auch die Reaktion zwischen Chlorphosphor und dem bereits von Borsche (l. c.) dargestellten Benzoylderivat des 4-Methyl-hexahydrocarbazols (siehe Formel S. 2880) vom Schmp. 89°. Das in analoger Weise isolierte Reaktionsprodukt ist in Alkohol etwas schwieriger löslich, scheidet sich daraus als weiße faserige Krystallmasse ab und schmilzt bei 122°.

0.1223 g Sbst.: 0.3724 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.1990 g Sbst.: 9 ccm N (23°, 741 mm).

CH₃.C₆H₄.C₆H₄.NH.CO.C₆H₅. Ber. C 83.62, H 5.92, N 4.87.

Gef. > 83.05, > 5.72, > 4.97.

Die Ausbeuten an den Aufspaltungsprodukten sind relativ gering (20—25% der Theorie), so daß für die Darstellung des *o*-Amido-diphenyls selbst die Methode kaum in Betracht kommen dürfte. Sie mag aber vielleicht gelegentlich von Nutzen sein für die Darstellung substituierter *o*-Amidodiphenyl-Körper, für die es an anderen Methoden fehlt, um so mehr als es nicht ausgeschlossen ist, daß man durch Anwendung von Resten anderer Säuren, als der Benzoesäure, zu schwerer löslichen und daher leichter faßbaren Aufspaltungsprodukten gelangen wird.

¹⁾ In der kurzen Notiz in der Wallach-Festschrift (S. 349) ist versehenlich der Schmp. 102° angegeben worden.

²⁾ Ann. d. Chem. 279, 266 [1894].