

Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Eine Wiederholung dieses Umkristallisierens liefert 3.2 g (61% d.Th.) reine *cis*-Hexahydro-anthranilsäure vom Schmp. 235°. Ab 160° tritt unter dem Mikroskop Sublimation ein; Misch-Schmp. mit der *trans*-Säure 217–219°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aceton und Äther; in Alkohol viel leichter löslich als die *trans*-Säure.

Bei 130° i. Vak. über Diphosphorpentoxyd verlieren 84.2 mg Säure 3.8 mg Wasser. Ber. H<sub>2</sub>O 4.51, gef. H<sub>2</sub>O 4.50.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N + 3/8 H<sub>2</sub>O (149.9) Ber. C 56.07 H 9.24 N 9.34

Gef. C 56.13 H 9.23 N 9.59 Äquiv.-Gew. 150.5 (wasserhalt.)<sup>\*)</sup>

„ „ 143.5 (wasserfrei)<sup>\*)</sup>

<sup>\*)</sup> titrimetr. mit 0.1*n* HClO<sub>4</sub> in Eisessig (Indicator: Kristallviolett)

Kupfersalz: Methanol. Lösungen von Kupferacetessigester und der Aminosäure (Mol.-Verhältnis 1:2) werden vereinigt und die tiefblaue Lösung stark eingeengt. Die auskristallisierende, dunkelblaue Komplex-Verbindung wird abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen. Zur Analyse löst man das Salz in verd. Schwefelsäure und titriert mit Kaliumjodid + Thiosulfat-Lösung.

(C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Cu (347.9) Ber. Cu 18.27 Gef. Cu 18.19

Auch aus der wäbr. Lösung der *cis*-Aminosäure fällt mit ammoniakal. Kupfer-Lösung das Komplexsalz langsamer aus als das der *trans*-Form.

*N*-Benzoyl-*cis*-hexahydro-anthranilsäure: Die Darstellung erfolgt wie die der *trans*-Verbindung; Schmp. 175.5–177° nach zweimaligem Umkristallisieren aus 50-proz. Alkohol.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N (247.3) Ber. C 67.98 H 6.93 N 5.67 Gef. C 68.22 H 7.02 N 5.95

Umlagerung der *cis*-Hexahydro-anthranilsäure in die *trans*-Form: 0.5 g *cis*-Säure werden mit 5 ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr 10 Stdn. auf 180–200° erhitzt. Aus dem Abdampfrückstand wird wie oben die freie Säure gewonnen, die aus Wasser + Aceton umkristallisiert bei 271–273° schmilzt und mit der *trans*-Säure keine Schmp.-Erniedrigung zeigt. Mit Kupferacetessigester in Methanol fällt sofort das hellblaue, für die *trans*-Form charakteristische Komplexsalz aus. Die *trans*-Säure wird nach der gleichen Behandlung unverändert zurückgewonnen (Schmp. 270–271°).

Dicyclohexyl-amin-dicarbonsäure-(2.2') (V): Die bei der Hydrierung von Tetrahydro-anthranilsäure-äthylester erhaltene Fraktion II siedet bei 137–138°/10<sup>-3</sup> Torr und stellt den Diäthylester von V dar. Äquiv.-Gew.: Ber. 325.3, gef. 327. 5 g Ester werden mit 20 ccm 10-proz. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Eindampfen bleibt ein bräunliches, krist. Hydrochlorid zurück; aus Dioxan + Wasser (19:1) Schmp. 242°. Die mit Silbercarbonat erhaltene freie Säure schmilzt aus Wasser umkristallisiert bei 244°. Äquiv.-Gew.: Ber. 269.3, gef. 272 (titrimetr. mit 0.1*n* HClO<sub>4</sub> in Eisessig; Indicator: Kristallviolett).

## 82. Heinrich Leditschke: Über eine vereinfachte Täubersche Carbazol-Synthese

[Aus dem Zentrallaboratorium der Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius & Brüning]

(Eingegangen am 13. Dezember 1952)

Es wird über eine vereinfachte Synthese von Carbazolen aus 2.2'-Diamino-diphenylen berichtet.

Nach der Täuberschen Carbazol-Synthese<sup>1)</sup> erhält man Carbazol und dessen Derivate durch 15stdg. Erhitzen von 2.2'-Diamino-diphenyl und dessen Substitutionsprodukten mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im Einschlußrohr auf 200°. Es wurde gefunden, daß man ohne Druck und in kürzerer

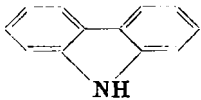
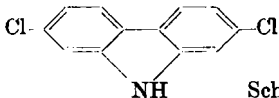
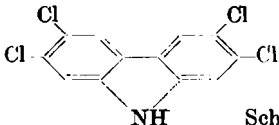
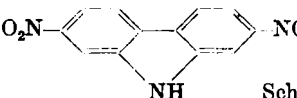
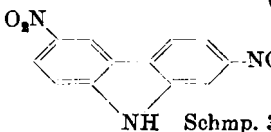
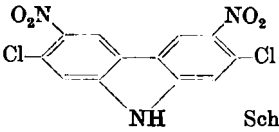
<sup>1)</sup> E. Täuber, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 200 [1891].

Zeit zum Ziele kommt, wenn man 2.2'-Diamino-diphenyl und dessen Derivate im offenen Gefäß mit konzentrierter Phosphorsäure (d 1.84) 5 Stdn. auf 200° erhitzt. Man erhält so Carbazol und dessen Derivate in fast quantitativer Ausbeute.

Eine Ausnahmestellung nehmen das 4.4'-Dinitro-2.2'-diamino-diphenyl<sup>2)</sup> und das 4.5'-Dinitro-2.2'-diamino-diphenyl<sup>2)</sup> ein. Sie geben schon bei kurzem Erhitzen mit konzentrierter Phosphorsäure die entsprechenden Dinitrocarbazole, die aber bei längerer Einwirkung der heißen Phosphorsäure sich leicht wieder zersetzen.

Es wurden aus den in der folgenden Tafel angegebenen 2.2'-Diamino-diphenylen die entsprechenden Carbazole, die außer Carbazol, 2.3.6.7-Tetrachlor-carbazol<sup>3)</sup> und 2.7-Dinitro-carbazol<sup>5)</sup> bisher unbekannt waren, erhalten.

Tafel. Carbazole aus 2.2'-Diamino-diphenylen

| Ausgangs Verbindung                                      | Reaktionsprodukt                          |  |
|--|---|--|
|  | Name                                      | Formel   |
| 2.2'-Diamino-diphenyl                                    | Carbazol                                  | <br>I<br>Schmp. 238°                    |
| 4.4'-Dichlor-2.2'-diamino-diphenyl <sup>4)</sup>         | 2.7-Dichlor-carbazol                      | <br>II<br>Schmp. 204°                   |
| 4.5.4'.5'-Tetrachlor-2.2'-diamino-diphenyl <sup>3)</sup> | 2.3.6.7-Tetrachlor-carbazol <sup>3)</sup> | <br>III<br>Schmp. 263°                  |
| 4.4'-Dinitro-2.2'-diamino-diphenyl <sup>2)</sup>         | 2.7-Dinitro-carbazol <sup>5)</sup>        | <br>IV<br>Schmp. 342°<br>(Zers.)       |
| 4.5'-Dinitro-2.2'-diamino-diphenyl <sup>2)</sup>         | 2.6-Dinitro-carbazol                      | <br>V<br>Schmp. 329 – 330°<br>(Zers.) |
| 4.4'-Dichlor-5.5'-dinitro-2.2'-diamino-diphenyl          | 2.7-Dichlor-3.6-dinitro-carbazol          | <br>VI<br>Schmp. 384°<br>(Zers.)      |

<sup>2)</sup> Shin-ichi Sako, C. 1937 I, 3795.

<sup>3)</sup> F. L. W. van Roosmalen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas [4] 53, 15, 359 [1934] (C. 1934 I, 3205).

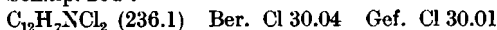
<sup>4)</sup> J. chem. Soc. [London] 1937, 37–38.

<sup>5)</sup> P. A. S. Smith u. B. B. Brown, J. Amer. chem. Soc. 73, 2435–2437 [1951].

## Beschreibung der Versuche

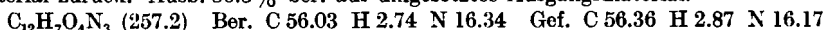
Carbazol (I): 50 g 2.2'-Diamino-diphenyl werden mit 278 g Phosphorsäure (d 1.85) unter gutem Rühren auf 200–210° erhitzt. Nach  $\frac{1}{4}$  Stde. scheidet sich schon Carbazol aus. Nach 5 Stdn. saugt man die heiße Lösung von abgeschiedenem Carbazol ab und wäscht mit Wasser neutral. Man erhält 45 g Carbazol vom Schmp. 238° (quantitat. Ausb.).

2.7-Dichlor-carbazol (II): 75 g 4.4'-Dichlor-2.2'-diamino-diphenyl<sup>4)</sup> werden mit 418 g Phosphorsäure (d 1.85) 5 Stdn. auf 200° erhitzt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 67 g II. Zur Analyse wird aus Xylol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 204°.

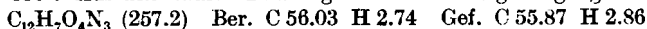


2.3.6.7-Tetrachlor-carbazol (III): 96.6 g 3.3'.4.4'-Tetrachlor-6.6'-diamino-diphenyl<sup>3)</sup> werden mit 435 g Phosphorsäure unter gutem Rühren 5 Stdn. auf 200° erhitzt. Nachdem man heiß abgesaugt und mit heißer Phosphorsäure (62-proz.) gewaschen hat, bis das Filtrat gelblich ist, wird zuletzt der Rückstand mit Wasser neutral gewaschen. Ausb. 88 g hellgraue Nadelchen vom Schmp. 263° (96% d.Th.).

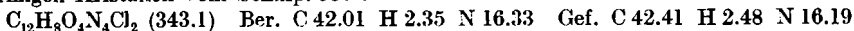
2.7-Dinitro-carbazol<sup>6)</sup> (IV): 6 g 4.4'-Dinitro-2.2'-diamino-diphenyl<sup>2)</sup> werden mit 56 g Phosphorsäure (d 1.85) so lange auf 200° erhitzt, bis sich ein dicker Kristallbrei abscheidet. Bei längerem Erhitzen tritt Zersetzung der abgeschiedenen Kristalle ein! Man saugt dann heiß ab, wäscht mit heißer Phosphorsäure (62-proz.) und zuletzt mit Wasser neutral. Man erhält 1.6 g gelbe Nadelchen vom Schmp. 339–340°, die zur Analyse aus Aceton umkristallisiert werden. Lange, dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 342° (Zers.). Aus dem sauren Filtrat erhält man durch Versetzen mit Wasser 4 g Ausgangsmaterial zurück. Ausb. 86.5% ber. auf umgesetztes Ausgangsmaterial.



2.6-Dinitro-carbazol (V): 3 g 4.5'-Dinitro-2.2'-diamino-diphenyl<sup>2)</sup> werden mit 18 g Phosphorsäure (62-proz.) 5 Min. auf 200° erhitzt und wie beim 2.7-Dinitro-carbazol weiterbehandelt. Man erhält 0.3 g gelbliche Nadelchen vom Schmp. 329–330° (Zers.), die zur Analyse aus wäBr. Aceton umkristallisiert werden. Gelbe Nadelchen vom Schmp. 329–330°. Aus dem sauren Filtrat gewinnt man 2.5 g Ausgangsmaterial zurück.



4.4'-Dichlor-5.5'-dinitro-2.2'-diamino-diphenyl: 4.4'-Dichlor-2.2'-diamino-diphenyl wird in üblicher Weise acetyliert, mit Salpetersäure (d 1.52) nitriert und die Acetyl-Verbindung verseift. Man erhält nach zweimaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol das 4.4'-Dichlor-5.5'-dinitro-2.2'-diamino-diphenyl in gelben, würfelförmigen Kristallen vom Schmp. 330°.



2.7-Dichlor-3.6-dinitro-carbazol (VI): 3.5 g 4.4'-Dichlor-5.5'-dinitro-2.2'-diamino-diphenyl werden mit 150 g Phosphorsäure (d 1.84) langsam auf 190° erhitzt. Es entsteht zuerst eine klare, gelbe Lösung. Nach einigen Minuten scheidet sich ein dicker Brei von feinen Nadelchen ab, die heiß abgesaugt und mit heißer Phosphorsäure (62.7%) gewaschen werden, bis das Filtrat farblos ist. Dann wird mit Wasser neutral gewaschen. Man erhält 1.2 g bräunliche Nadelchen vom Schmp. 318° (Zers.). Durch Lösen in Aceton und Verdampfen des größten Teils des Lösungsmittels erhält man braune Nadelchen vom Schmp. 381° (Zers.). Zur Analyse wird nochmals 2 mal aus Nitrobenzol umkristallisiert; Schmp. 384° (Zers.).

