

Harald Suhr, Ursula Schöch und Günter Rosskamp

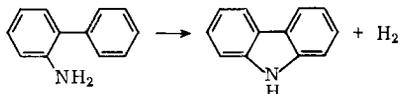
Organische Reaktionen im Plasma von Glimmentladungen, IX¹⁾

Notiz zur Synthese von Carbazol durch dehydrierende Cyclisierung

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 2. November 1970)

Bei Temperaturen von 500–800° läßt sich in Gegenwart von Luft 2-Amino-biphenyl zu Carbazol cyclisieren²⁾. Wegen der drastischen Reaktionsbedingungen entstehen dabei meistens größere Mengen an Teer. Im Plasma von Glimmentladungen läßt sich die gleiche dehydrierende Cyclisierung schon unter relativ schonenden Bedingungen erzielen:



Es werden dazu Dämpfe von 2-Amino-biphenyl bei 1–2 Torr und einer Geschwindigkeit von etwa 5 g/Stde. in der schon früher beschriebenen Weise³⁾ durch eine Hochfrequenzglimmentladung geleitet. Verdampfungsgefäß und Reaktionsgefäß sind doppelwandig und werden zur Erzielung eines genügend hohen Dampfdruckes auf 100–115° gehalten. Ein großer Teil (etwa 60–70%) des entstehenden Carbazols scheidet sich an den Wänden des thermostatisierten Reaktionsgefäßes ab. Schmp. nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol 237°. Misch-Schmp. mit authent. Material (Schmp. 239°): 238°. Weiteres Carbazol kondensiert zusammen mit nichtumgesetztem Ausgangsmaterial in Kühlfallen bei –78° aus. Daneben entstehen aus 2-Amino-biphenyl stets kleinere Mengen an Benzol, Anilin und Biphenyl. Mit zunehmender Energiedichte steigt der Anteil der Fragmentierungsprodukte geringfügig an (Tab. 1). Die Produktzusammensetzungen wurden gaschromatographisch unter Verwendung der artspezifischen Korrekturfaktoren bestimmt (F u. M 5750, 1 m, 11% Apiezon L auf Chromosorb W 60–80 mesh). Kontrollversuche ergaben, daß die im Plasma herrschende Gastemperatur für eine thermische Cyclisierung nicht ausreicht.

Carbazol läßt sich auch durch dehydrierende Cyclisierung aus Diphenylamin im Plasma herstellen. Der gleiche Ringschluß wurde auch bei der Pyrolyse⁴⁾ und der Photolyse⁵⁾ von Diphenylamin nachgewiesen. Im Plasma verläuft die Reaktion mit einer Ausbeute von etwa 25%. Mit steigender Energiedichte findet man in zunehmendem Maße das Ringschlußprodukt (Tab. 2). Neben Benzol, Anilin und Biphenyl werden dabei zahlreiche, zum Teil höhermolekulare Stoffe gefunden.

Die Ähnlichkeit der Produkte aus 2-Amino-biphenyl und Diphenylamin legt den Gedanken an einen gemeinsamen Reaktionsmechanismus nahe. Diphenylamin kann sich im Massen-

¹⁾ VII. Mittel.: H. Suhr und G. Kruppa, Liebigs Ann. Chem., im Druck; VIII. Mittel.: H. Suhr, J. of Microwave power, im Druck.

²⁾ Monsanto Chemical Co (Erf. C. Conover), Amer. Pat. 2479211, Aug. 16, 1949, C. A. 43, 9086 (1949).

³⁾ H. Suhr und U. Schücker, Synthesis 1970, 431.

⁴⁾ C. Graebe, Liebigs Ann. Chem. 174, 177 (1874).

⁵⁾ H. Linschitz und K.-H. Grellmann, J. Amer. chem. Soc. 86, 303 (1964).

Tab. 1. Umsetzung von 2-Amino-biphenyl im Plasma

Sendeenergie Watt	Verd.-Temp.	% Umsatz	Benzol	Reaktionsgemische in Gew.-Proz.			nicht identifiziert	Ringschluß*) Fragmentierung
				Anilin	Biphenyl	Carbazol		
16	101°	3	3.2	4.5	4.5	87.8	—	7.2
25	101°	10	2.6	5.3	4.9	87.2	—	6.8
35	101°	6	3.0	8.0	8.4	80.5	—	4.1
34	105°	24	0.4	6.1	7.0	82.0	5	6.1

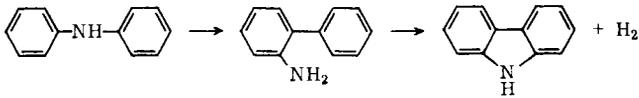
*) g Carbazol/g (Benzol + Anilin + Biphenyl).

Tab. 2. Produkte aus Diphenylamin (Verd.-Temp. 94.5°)

Sendeleistung Watt	% Umsatz	Benzol	Reaktionsgemische in Gew.-Proz. (unkorr.)			nicht identifiziert	Ringschluß**) Fragmentierung
			Anilin*)	Biphenyl	Carbazol		
34	6.2	6	25	25	21	23	0.50
52	27.5	3	18	19	19	41	0.65
72	50.5	2	14	16	19	49	0.81
97	40.2	1	12	9	30	47	1.73

*) Enthält etwa 10% Benzonitril. **) Gew.-Proz. Carbazol/(Gew.-Proz. (Benzol + Anilin + Biphenyl)).

spektrometer⁶⁾ und unter Plasmabedingungen⁷⁾ in 2-Amino-biphenyl umlagern. In allen Diphenylamin-Ansätzen ließ sich etwa 1% Amino-biphenyl nachweisen. Da diese Verbindung leicht zum Carbazol cyclisiert, ist anzunehmen, daß sie intermediär in wesentlich größeren Mengen auftritt. Vermutlich führt der Weg vom Diphenylamin zum Carbazol zunächst über eine Umlagerung zum 2-Amino-biphenyl:



Bei der Umsetzung von 2-Amino-biphenyl entsteht umgekehrt stets etwas Diphenylamin (0.1—1%). Möglicherweise handelt es sich auch hier um eine intramolekulare Isomerisierung. Wahrscheinlich ist jedoch Diphenylamin durch Reaktion von intermediär entstehenden Phenylradikalen mit Anilin entstanden.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

⁶⁾ J. H. D. Eland und C. J. Danby, J. chem. Soc. [London] 1965, 5935.

⁷⁾ H. Suhr und R. I. Weiss, Veröffentlichung in Vorbereitung.