

WALTER RIED und WERNER STORBECK¹⁾Über heterocyclische Siebenringsysteme, XI²⁾**Ringschlußreaktionen mit *o,o'*-Diamino-biphenyl**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main
(Eingegangen am 28. Juli 1961)

Die Umsetzung von *o,o'*-Diamino-biphenyl mit Carbonsäuren, Acetessigestern und Orthoestern, ferner die thermische Kondensation von *o*-Acylamino-*o'*-amino-biphenyl-Derivatea wird beschrieben.

Frühere Mitteilungen²⁻⁴⁾ zeigten die Fähigkeit von *o*-Phenylendiamin, Naphthylendiamin-(1.2) und -(2.3), sich mit bifunktionellen aliphatischen Verbindungen (z. B. Crotonsäure, β -Halogen-carbonsäuren u. a.) zu heterocyclischen Siebenringsystemen mit 2 Stickstoffatomen zu vereinigen. Im *o,o'*-Diamino-biphenyl erfordert die *ortho*-ständige Anordnung der beiden primären Aminogruppen an zwei verschiedenen Benzolkernen lediglich einen Amidin-Ringschluß über ein Kohlenstoffatom zur Ausbildung des 5*H*-Dibenzo[*d,f*][1.3]diazepins⁵⁾ (I).

Die von S. SAKO⁶⁾ gefundene Synthese der Stammverbindung erfolgt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende Xylollösung von Mono- oder auch Bis-formylamino-biphenyl. Zur Herstellung von 6-substituierten Derivaten wurde ebenfalls von SAKO die Umsetzung von Mono-acylamino-amino-biphenyl in Phosphortrichlorid im geschlossenen Rohr bei 140° beschrieben, später von anderen Autoren⁷⁾ für das 6-Styrylderivat als Kondensationsmittel Phosphoroxychlorid in Benzol angegeben.

Die bisher einzige Methode, direkt vom *o,o'*-Diamino-biphenyl zum Diazepinsystem zu gelangen, ist nur für die 6-Phenyl- und die 6-*p*-Nitrophenyl-Verbindung beschrieben⁸⁾. Benzonitril und *p*-Nitro-benzonitril werden in einer Benzolsulfonsäure-Schmelze mit *o,o'*-Diamino-biphenyl zu 6-Phenyl- bzw. 6-[*p*-Nitro-phenyl]-5*H*-dibenzo[*d,f*][1.3]diazepin umgesetzt.

Zur Herstellung pharmakologisch interessierender Derivate von Ia wurde eine unter milden Bedingungen verlaufende Synthesemethode gesucht, die eine Reinigung von schwer abtrennbaren Phosphorverbindungen vermeidet.

Zunächst ausgeführte Versuche, analog der verbesserten Synthese von Benzimidazolen⁹⁾ aus Carbonsäuren und *o*-Phenylendiamin durch Erhitzen von *o,o'*-Diamino-biphenyl in

¹⁾ Dissertat. W. STORBECK, Univ. Frankfurt a. M. 1961.

²⁾ X. Mittel.: W. RIED und E. TORINUS, Chem. Ber. **92**, 2902 [1959].

³⁾ W. RIED und G. URLASS, Chem. Ber. **86**, 1101 [1953].

⁴⁾ W. RIED und W. HÖHNE, Chem. Ber. **87**, 1801 [1954].

⁵⁾ Bezeichnung nach C. A. **52**, Subj. Index A—J [1958], 858s; s. auch PATTERSON, CAPPELL und WALKER, The Ring Index, Sec. Edition, Nr. 3677, Amer. Chem. Soc. 1960.

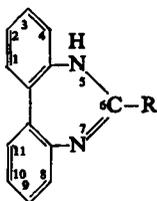
⁶⁾ Mem. of the Coll. of Engineering Kyushu Imp. Univ. Vol. **6**, 263 [1932]; ref. C. A. **26**, 3246 [1932].

⁷⁾ A. E. BLOOD und C. R. NOLLER, J. org. Chemistry **22**, 873 [1957].

⁸⁾ A. E. S. FAIRFULL, D. A. PEAK, W. F. SHORT und T. I. WATKINS, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4700.

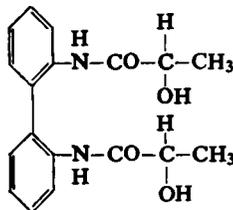
⁹⁾ M. A. PHILLIPS, J. chem. Soc. [London] **1928**, 2393 und 3134.

4 *n* HCl mit Essigsäure und anderen Carbonsäuren zum Ziel zu gelangen, blieben auch nach längerer Reaktionszeit erfolglos. Für die Kondensationsfähigkeit des Acylamids mit der primären Aminogruppe im gleichen Molekül zeigte sich die Dissoziationskonstante (*K*) der Carbonsäurekomponente ohne Einfluß. So wurde aus *o,o'*-Diamino-biphenyl und Milchsäure ($K = 1.55 \cdot 10^{-2}$) *o,o'*-Bis-lactylamino-biphenyl (II) erhalten, das auch nach 24 stdg. trockenem Erhitzen bei 225° nicht in das entsprechende Diazepin übergeführt werden konnte. Oxalsäure ($K_1 = 3.5 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 4 \cdot 10^{-5}$) lieferte in gesättigter wäßriger Lösung das 6.7-Dioxo-5.6.7.8-tetrahydro-dibenzo[e.g][1.4]diazocin (III), von SAKO⁶⁾ bereits durch Erhitzen des *o,o'*-Diamino-biphenyl-oxalates in *m*-Kresol hergestellt.



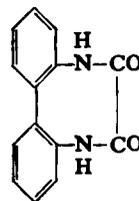
I (a-f)

- a: R = H
 b: R = C₆H₄·SO₃H(o)
 c: R = CH₃



II

- d: R = C₂H₅
 e: R = OC₂H₅
 f: R = C₆H₅



III

Auch mehrfacher Wechsel der Bedingungen führte nicht zu einem Hinweis, daß außer dem genannten Diazocin (III) auch die Diazepin-carbonsäure-(6) entstehen kann. Selbst mit Trichloressigsäure ($K = 1.50 \cdot 10^{-1}$) führten Reaktionen in der Schmelze (30 Stdn. bei 160°) oder in verschiedenen Lösungsmitteln nicht zum Diazepinsystem. Das *o,o'*-Diamino-biphenyl unterscheidet sich somit von *o*-Phenylendiamin oder den 1.2- und 1.3-diprimären aliphatischen Diaminen, deren Reaktionsfähigkeit mit den einfachen Carbonsäuren zu cyclischen Amidinen bereits von A. LADENBURG¹⁰⁾ bzw. A. W. HOFMANN¹¹⁾ erkannt wurde.

Die Reaktionen des *o,o'*-Diamino-biphenyls mit Säureanhydriden führen nur in einem Ausnahmefall, nämlich mit *o*-Sulfo-benzoesäureanhydrid¹²⁾ zu dem entsprechenden 6-[*o*-Sulfo-phenyl]-5*H*-dibenzo[*d,f*][1.3]diazepin (Ib). Mit je einem Mol. Säureanhydrid und *o,o'*-Diamino-biphenyl entsteht sonst überwiegend *o*-Monoacylamino-*o'*-amino- neben Bis-acylamino-biphenyl, mit größeren Mengen Säureanhydrid steigt der Anteil an Bis-acylamino-biphenyl.

Bei Einwirkung von Säurechloriden, z. B. Acetylchlorid, auf *o,o'*-Diamino-biphenyl in Xylol entsteht aus äquimolaren Mengen hauptsächlich *o*-Amino-*o'*-acetamino-biphenyl-hydrochlorid neben etwa 5% *o,o'*-Bis-acetamino-biphenyl. Auch azeotropes Abdestillieren von Salzsäure und Wasser zusammen mit Xylol zeigte die Stabilität des Monoacetylderivates, es trat keine Umsetzung ein. Das Diacetylprodukt selbst erhielt E. TÄUBER¹³⁾ nach Destillation unter Normaldruck unverändert zurück.

Eine Steigerung der Reaktivität der Carbonsäure durch eine α -ständige Carbonylgruppe reicht zur Kondensation mit *o,o'*-Diamino-biphenyl nicht aus, wie Versuche mit Brenztrau-

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 677 [1875].

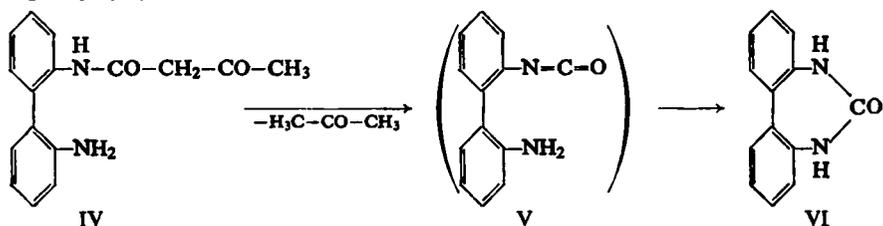
¹¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2332 [1888].

¹²⁾ Farbwerke Hoechst AG (Erf. H. MOHRKE, H. KOCH und H. VON FREYBERG), Dtsch. Bundes-Pat. Nr. 865305; C. 1954, 6346.

¹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 198 [1891].

bensäure unter den Bedingungen von D. C. MORRISON für *o*-Phenylendiamin¹⁴⁾ zeigten. Während bei letzterem mit α -Ketosäuren schon unter Raumtemperatur die Chinoxalinderivate in guter Ausbeute entstehen, reagiert *o,o'*-Diamino-biphenyl nicht. Die verhältnismäßig leichte Entstehung des obengenannten Dioxo-tetrahydro-dibenzo[*e,g*][1.4]diazocins III mit Oxalsäure ist somit ein Sonderfall.

Der Einfluß einer β -ständigen Carbonylgruppe auf die Kondensationsfähigkeit von Estern mit *o,o'*-Diamino-biphenyl wurde am Beispiel des Acetessigesters geprüft. Während *o,o'*-Diamino-biphenyl mit Malonester, Phthalsäureester und Oxalester keine definierten Verbindungen lieferte¹⁵⁾, entsteht mit Acetessigester in der Schmelze sowie in unpolaren Lösungsmitteln das 6-Oxo-6.7-dihydro-dibenzo[*d,f*][1.3]diazepin (VI). Die Konstitution wurde durch Analyse und Misch-Schmelzpunkt mit einer authent. Probe gesichert, hergestellt durch Harnstoffschmelze des *o,o'*-Diamino-biphenyls¹⁶⁾. In Pyridin/Piperidin entsteht außer VI das *o*-Amino-*o'*-acetoacetylaminobiphenyl (IV).



Wir postulieren eine thermische Spaltung der Acetoacetylgruppe in Aceton und den unbeständigen Isocyansäureester V, der unter intramolekularer Addition zum 7-Ring-Harnstoff VI führt.

Mit Aldehyden reagierte *o,o'*-Diamino-biphenyl unter den Bedingungen der Benzimidazol-Synthese¹⁷⁾ mit Kupfer(II)-Salzen nicht zu Diazepinen.

Eine weitere Ringschlußmethode, die Reduktion von *o*-Nitro-acylamino-benzol zu Benzimidazolen¹⁸⁾, führte mit granuliertem Zinn, Zinkstaub und amalgamiertem Aluminium¹⁹⁾ von *o*-Nitro-*o'*-acylamino-biphenyl nur zu *o*-Amino-*o'*-acylamino-biphenyl. Die Basen wurden als farblose Harze erhalten und als Salze analysiert.

Thermische Kondensation der freien Basen (26 Stdn., 220°) führte bei *o*-Amino-*o'*-formylamino-biphenyl zu zwei Umsetzungsprodukten (s. Tab. 1). Aus dem methanol-lösllichen Anteil wurde Ia in geringer Ausbeute als Pikrat und Hydrogentartrat isoliert; der Rückstand lieferte eine gelbe, dimolekulare Verbindung. Bei thermischer Kondensation der entsprechenden Acetyl- und Propionylverbindung wurden ausschließlich die gelben dimolekularen Verbindungen neben entacetyliertem Ausgangsmaterial erhalten.

Dabei zeigte sich eine Abhängigkeit der Ausbeute an gelben Farbstoffen vom Schwefelgehalt der Ausgangsbasen, die durch partielle Reduktion des *o,o'*-Dinitro-biphenyls mit

14) J. Amer. chem. Soc. 76, 4483 [1954].

15) R. J. W. LE FÉVRE, J. chem. Soc. [London] 1929, 733.

16) ST. VON NIEMENTOWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3325 [1901].

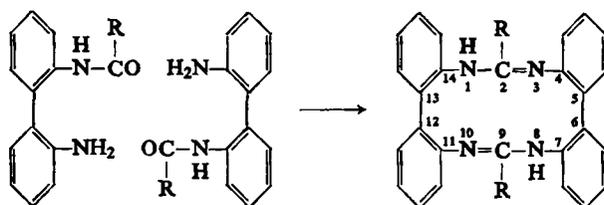
17) R. WEIDENHAGEN und U. WEEDEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2347 [1938].

18) H. HÜBNER und C. RUDOLPH, Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 471 [1875].

19) A. WOLF, Angew. Chem. 68, 152 [1956].

Natriumpolysulfid^{20,8)} hergestellt waren. Schwankungen der Ausbeute zwischen 24.3 und 0.65% wurden bei unterschiedlicher Befreiung vom Schwefel festgestellt, analog den Befunden von BREDERECK und Mitarbb.²¹⁻²³⁾ bei der Synthese des 4.5-Diphenyl-imidazols. Die Anwesenheit von Schwefel ist jedoch zur Umsetzung nicht unbedingt erforderlich; so konnte aus *o,o'*-Bis-formylamino-biphenyl durch 30 Min. langes Erhitzen auf 260–280° das identische Kondensationsprodukt erhalten werden, wie ein Vergleich der Infrarotspektren und anderer Daten zeigte. Aus der Bisacetylverbindung entstand auch bei 290–310° in 90 Min. kein Kondensationsprodukt.

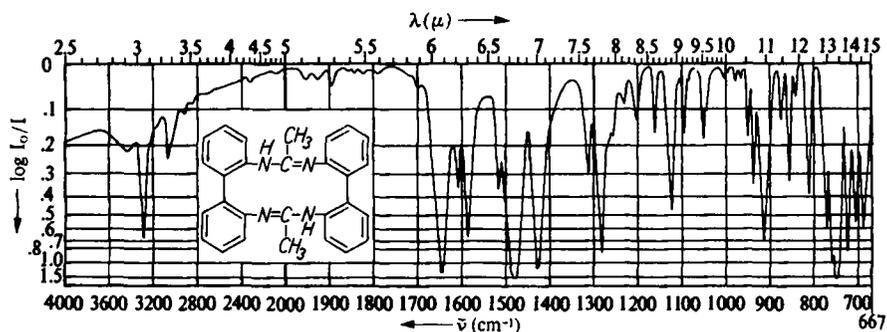
Zur Konstitutionsermittlung der gelben Produkte wurde außer den Elementaranalysen und Mol.-Gewichtsbestimmungen ein Abbau mit Säure ausgeführt, der in einem Schritt zum *o,o'*-Diamino-biphenyl zurückführte. Ferner lassen sich die gelben Farbstoffe z. B. mit Zinkstaub in Eisessig unter augenblicklicher Entfärbung reduzieren; mit Natriumnitrit in Eisessig entstehen gelbe Nitrosoderivate. Einbau von Schwefel oder Ringbeteiligung seitens des Biphenyls zum Typ des Phenanthridins oder des 1.6-Diaza-pyrens konnten damit ausgeschlossen werden. Es werden daher für die gelben Kondensationsprodukte 14-gliedrige Ringe angenommen:



VII: R = H; VIII: R = CH₃; IX: R = C₂H₅

Aus Stuart-Briegleb-Kalotten ließ sich das Modell dieses 14-Rings spannungsfrei aufbauen.

Als bisher erste Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden dargestellt das 4.5;6.7;11.12;13.14-Tetrabenzol-1.3.8.10-tetraaza-cyclotetradecahexaen-(2.4.6.9.11.13) (VII) und die 2.9-Dimethyl-Verbindung VIII. Beim 2.9-Diäthyl-Derivat IX reichte die Ausbeute zur Ausführung einer Analyse nicht aus.



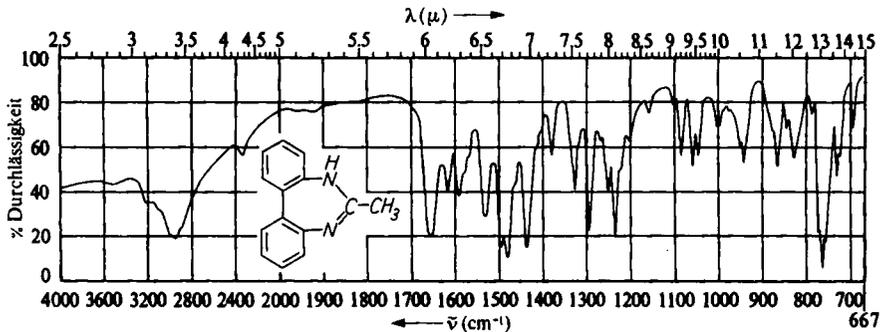
Abbild. 1. IR-Spektrum von VIII (fest, 2 mg in 300 mg KBr)

20) D. PURDIE, J. Amer. chem. Soc. 63, 2276 [1941].

21) H. BREDERECK und G. THEILIG, Chem. Ber. 86, 88 [1953].

22) H. BREDERECK, R. GOMPPER und D. HAYER, Chem. Ber. 92, 338 [1959].

23) H. BREDERECK und R. GOMPPER, Chem. Ber. 87, 700 [1954].



Abbild. 2. IR-Spektrum von 1c (fest, 1,5 mg in 250 mg KBr), Perkin-Elmer, Mod. 21

Die Infrarotspektren von VIII und dem 6-Methyl-5*H*-dibenzo[*d,f*][1,3]diazepin (1c) zeigen hinsichtlich der N-H-Bande bei 3280/cm im 14-Ring bzw. bei 3200/cm im Diazepin insofern einen Unterschied, als die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke beim 14-Ring nicht gegeben erscheint, während beim Diazepin die verbreiterte C=N-Bande bei 1660/cm auf eine solche Wasserstoffbrücke zwischen beiden N-Atomen im 7-Ring schließen läßt.

Die asymmetrische C-CH₃-Gerüstschwingung ist bei 1430/cm im 14-Ring, bei 1410/cm im 7-Ring zu beobachten, während die symmetrische C-CH₃-Gerüstschwingung nur im 7-Ring bei 1380/cm auftritt.

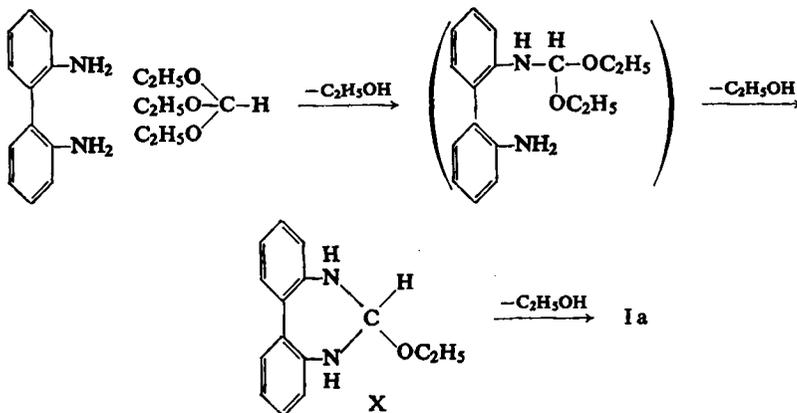
Zum präparativen Strukturbeweis wurde *o,o'*-Diamino-biphenyl entsprechend der Synthese des *N,N'*-Diphenyl-formamidins aus Anilin²⁴⁾ unter verschiedenen Bedingungen mit Orthoameisensäure-äthylester umgesetzt. Das hierbei erhaltene, nicht kristallisationsfähige Harz lieferte ein Pikrat, dessen Schmelzpunkt und Analysenwerte Ia entsprechen.

Bei Anwendung von 3 Moll. Orthoester auf 1 Mol. Base traten Nebenprodukte auf; die Ausbeute an Diazepin überschritt nur wenig 50% d. Th. Die Umsetzungen mit anderen Orthoestern im Molverhältnis 4:1 lieferten die 6-substituierten Diazepinderivate 1c-f gemäß Tab. 2. Die Ausbeuten zeigten sich in weiten Grenzen von der Reaktionszeit und -temperatur abhängig. Um vergleichbare Werte über die Reaktivität der Orthoester zu erhalten, wurden die sonstigen Ansatzbedingungen möglichst gleichartig gehalten. Die Ausbeuten von Ia wurden über das Pikrat bestimmt, die der 6-substituierten Derivate nach Kristallisation des Destillationsrückstandes aus Benzol. Aus den Werten der Tab. 2 ergeben sich mehrere Folgerungen:

1. Die Ausbeute an Dibenzo-diazepinen sinkt in der aliphatischen Reihe mit zunehmender Kettenlänge des Substituenten am Orthoester.
2. Die Phenylsubstitution am Zentralatom des Orthoameiseneesters führt zu einer Reaktivität, die zwischen der des Orthoameiseneesters und des Orthoessigesters einzustufen ist.
3. Orthokohlensäureester reagiert in gleicher Weise wie die übrigen Orthoester, die Reaktivität ist der des Orthopropionsäureesters ähnlich.
4. Die Steigerung der Temperatur oberhalb von 160° beeinflußt die Diazepinbildung verhältnismäßig wenig.

²⁴⁾ R. WALTHER, J. prakt. Chem. 53, 472 [1896].

Die Vorstellungen über einen stufenweisen Ablauf der Reaktion gemäß folgendem Schema:



lassen sich durch die Auffindung der Zwischenstufe X belegen. X kristallisiert bei unvollständiger Umsetzung aus dem Destillationsrückstand des Orthoameisenesters nach Aufnehmen in absol. Äthanol bzw. kann durch Cyclohexan aus dessen Lösung in Chloroform gefällt werden.

Bei allen Umsetzungen des *o,o'*-Diamino-biphenyls mit Orthoameisensäure-äthylester wird in Ausbeuten bis zu 21% d. Th. ein farbl. hochschmelzendes Nebenprodukt (A) erhalten. Die Bearbeitung dieses mindestens dimolekularen Kondensationsproduktes und seiner Beziehungen zu dem Tetradecahexaen VII soll weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Bei den Umsetzungen mit den anderen Orthoestern wurden keine analogen Nebenprodukte gefunden. Die Reaktion zwischen Orthoester und Diamin ist nicht von einem Überschuß an Orthoester abhängig, wenn durch laufende Entfernung des Äthanolis das Gleichgewicht in Richtung des Kondensationsproduktes verschoben wird. Eine Katalyse durch Säure ist nicht erforderlich.

Das chemische Reaktionspotential zwischen dem diprimären Amin und Orthoestern wird durch die starke Positivierung des zentralen Kohlenstoffatoms im Orthoester infolge der drei umgebenden Alkoxygruppen geliefert. Ferner bilden die bei den Umsetzungen frei werdenden Bildungsenergien des angenähert aromatischen 7-Ringsystems und des stufenweise frei werdenden Alkohols die Triebkraft der Reaktion. Unter Zusammenwirken dieser gleichgerichteten Kräfte wird die am *o,o'*-Diamino-biphenyl erschwerte Cyclisierung zum Dibenzo-diazepin selbst ohne äußere Energiezufuhr möglich.

Wir danken den FARBWERKEN HOECHST AG, insbesondere Herrn Dr. P. HARTMANN und Fräulein R. WETZEL, Organisch-Chemisches Institut der Universität Frankfurt a. M., für die sorgfältige Aufnahme der IR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

o,o'-Bis-lactylamino-biphenyl (II): 1.85 g (0.01 Mol) *o,o'*-Diamino-biphenyl werden mit 5 ccm DL-Milchsäure (80%) zunächst 5 Stdn. auf dem Dampfbad, danach 6 Stdn. auf dem Drahtnetz unter Rückfluß langsam auf 130° Innentemp. erhitzt. Nach Abkühlen und Zugabe von 30 ccm Wasser scheiden sich farblose Kristalle ab, die aus Methanol, danach aus Essigester umkristallisiert werden. Schmp. 218.5°, Ausb. 1.4 g (42.6% d. Th.).

$C_{18}H_{20}N_2O_4$ (328.3) Ber. C 65.83 H 6.13 N 8.53 Gef. C 65.16 H 6.11 N 8.50

6.7-Dioxo-5.6.7.8-tetrahydro-dibenzo[e.g][1.4]diazocin (III): 9.25 g (0.05 Mol) *o,o'*-Diamino-biphenyl werden mit der heißen Lösung von 6.50 g (0.05 Mol) Oxalsäure-dihydrat in 5 ccm Wasser übergossen und mit aufgesetztem Steigrohr im Glycerinbad in 15 Min. auf 100° erhitzt. Schon nach wenigen Minuten scheidet sich III in gelben Plättchen ab und in weiteren 30 Min. tritt Verfestigung zu einem Kristallbrei ein. Überschüss. Oxalsäure wird durch Behandeln mit 150 ccm Wasser entfernt, nicht umgesetzte Base durch zweimaliges Auskochen des Rückstandes mit je 100 ccm Methanol (3.0 g). Ausb. 6.0 g (50% d. Th.). Mit 10 g Oxalsäure-dihydrat Ausb. 9.2 g (77% d. Th.). III ist fast unlöslich in Wasser sowie allen üblichen Lösungsmitteln und wird aus einer Lösung in konz. Salzsäure durch Verdünnen mit Wasser unverändert zurückerhalten. Schmp. 186° (Zers.).

$C_{14}H_{10}N_2O_2$ (238.2) Ber. C 70.58 H 4.23 N 11.76 Gef. C 69.78 H 4.23 N 11.56

Das IR-Spektrum (fest, 2 mg in 300 mg KBr) zeigt die der Erwartung entsprechende Bandenlage.

6-[*o*-Sulfo-phenyl]-5H-dibenzo[d.f][1.3]diazepin (Ib): Die Lösung von 1.85 g (0.01 Mol) *o,o'*-Diamino-biphenyl in 20 ccm 1.2-Dichlor-benzol zeigt nach Zugabe einer Lösung von 1.85 g (0.01 Mol) *o*-Sulfo-benzoesäureanhydrid in 15 ccm 1.2-Dichlor-benzol sofort eine farblose Ausfällung. Durch 1 stdg. Erhitzen auf 220° Badtemp., Absaugen und Waschen mit Benzol auf der Nutsche werden 3.7 g gelbe Prismen erhalten. Zweimalige Umkristallisation aus Methanol ergibt 3.0 g (87% d. Th.) vom Schmp. 399°.

$C_{19}H_{14}N_2O_3S$ (350.4) Ber. C 65.12 H 4.02 N 7.99 S 9.15

Gef. C 65.16 H 4.02 N 7.44 S 8.32

6-Oxo-6.7-dihydro-dibenzo[d.f][1.3]diazepin (VI): 1.85 g (0.01 Mol) *o,o'*-Diamino-biphenyl werden mit 1.30 g (0.01 Mol) Acetessigester und 5 ccm Benzol 5 Stdn. unter Rückfluß auf dem Dampfbad erhitzt. Nach Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand weitere 10 Stdn. bei 180–200° Badtemp. gehalten. Das zurückbleibende Harz (2.6 g) löst sich in 10 ccm heißem Methanol nur teilweise; der ungelöste Anteil (0.88 g, 41% d. Th.) kristallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 311–313° unter Sublimieren.

$C_{13}H_{10}N_2O$ (210.2) Ber. C 74.26 H 4.79 N 13.32 Gef. C 74.02 H 4.74 N 13.23

Der methanolgelöste Anteil liefert ein Harz, das keine kristallisationsfähigen Anteile enthält und mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung nicht reagiert. Ohne Benzol entstehen aus einer Schmelze gleicher Mengen in 5 Stdn. bei langsam von 100 auf 190° erhöhter Badtemp. nach gleicher Aufarbeitung 1.13 g (53.8% d. Th.) VI. Der Misch-Schmp. mit authent. Material¹⁶⁾ aus *o,o'*-Diamino-biphenyl und Harnstoff ist ohne Depression. Das IR-Spektrum (fest, 2 mg in 300 mg KBr) zeigt die der Erwartung entsprechende Bandenlage.

o-Amino-*o'*-acetoacetyl-amino-biphenyl (IV): Die Lösung von 5.55 g (0.03 Mol) *o,o'*-Diamino-biphenyl in 30 ccm Pyridin wird, mit 3.90 g (0.03 Mol) Acetessigester und 10 Tropfen Piperidin versetzt, 24 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß erhitzt. Der durch Vakuumdest. erhaltene Rückstand wird auf dem Dampfbad zweimal mit 50 ccm Äther behandelt und

1 g unlöslicher Anteil erhalten, der aus Eisessig 0.3 g krist. VI liefert. Nach 48 Stdn. kristallisieren aus dem Äther noch 0.08 g unreines VI. Die äther. Lösung schüttelt man zweimal mit je 50 ccm Wasser, 50 ccm 10-proz. Essigsäure und nochmals mit 50 ccm Wasser aus, trocknet mit 20 g Na₂SO₄ und läßt den Äther verdunsten. Der durchsichtige harzartige Rückstand wird erneut mit 100 ccm Äther aufgenommen, der ungelöst bleibende Teil abgetrennt und mit kaltem Wasser behandelt. Hierbei erfolgt kristalline Verfestigung; die Verbindung ist nach Absaugen und Trocknen nicht umkristallisierbar und wird nach Trocknen i. Hochvak. (bei 20°) analysiert. Ausb. 0.45 g (5.5% d. Th.) vom Schmp. 93° (Zers.).

C₁₆H₁₆N₂O₂ (268.3) Ber. C 71.62 H 6.01 N 10.44 Gef. C 73.18 H 6.10 N 10.92

o-Amino-*o'*-formylamino-biphenyl: 9.7 g (0.04 Mol) *o*-Nitro-*o'*-formylamino-biphenyl (hergestellt durch partielle Reduktion des *o,o'*-Dinitro-biphenyls und Formylierung nach FAIRFULL⁸), Schmp. 132°) werden in 300 ccm 96-proz. Äthanol gelöst. 11 g Aluminiumringe (Firma Raschig, Ludwigshafen) werden mit 50 ccm 2*n* NaOH bis zur Wasserstoffentwicklung behandelt, mit dest. Wasser alkalifrei gewaschen, mit einer Lösung von 1.5 g HgCl₂ in 30 ccm dest. Wasser 20 Min. stehengelassen und nach Dekantieren von der HgCl₂-Lösung mehrfach mit dest. Wasser gewaschen. Die amalgamierten Aluminiumringe werden in die abgekühlte Lösung der Nitroverbindung eingebracht und der Ansatz auf dem Dampfbad 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei man nach 30 Min. und nach 4 Stdn. je 6 ccm dest. Wasser zusetzt. Am anderen Morgen gibt man 200 ccm Methanol zu, erwärmt auf 70° und saugt von Al(OH)₃ und Metallresten ab. Der Rückstand auf dem Filter wird mit Methanol gewaschen und die Waschflüssigkeit zusammen mit dem Filtrat bis zur Trockne eingengt. Der fast farblose harzartige Rückstand kristallisiert aus allen üblichen Lösungsmitteln nicht. Ausb. 5.8 g (68% d. Th.). Die Reduktion gelingt nicht in Methanol, in Essigsäure mit Zinkstaub nur mit 41% Ausbeute. Die Base bildet mit einem Mol. Weinsäure ein saures Tartrat. Hierzu werden 1.07 g (0.005 Mol) Base mit 0.75 g (0.005 Mol) Weinsäure und 1 ccm Wasser kurz erhitzt. Das *Hydrogentartrat* kristallisiert aus Methanol in gelben Nadeln vom Schmp. 125° mit einer Ausb. von 1.45 g (79% d. Th.).

C₁₃H₁₂N₂O·C₄H₆O₆ (362.3) Ber. C 56.54 H 5.00 N 7.73
Gef. C 56.60 H 5.34 N 7.94

o-Amino-*o'*-acetamino-biphenyl: 10.25 g (0.04 Mol) *o*-Nitro-*o'*-acetamino-biphenyl (hergestellt nach PURDIE²⁰), Schmp. 160°) liefert, nach vorstehendem Beispiel reduziert, 8.5 g (94% d. Th.) schwach gelbes, nicht kristallisationsfähiges Harz. Eine Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure lieferte nur 27.7% d. Th.

Pikrat: 0.23 g (0.001 Mol) Harz und 0.23 g (0.001 Mol) Pikrinsäure bilden nach Erhitzen in 25 ccm absol. Benzol zum Sieden und 48stdg. Stehenlassen 0.35 g (77% d. Th.) kristallinen *Pikrat* vom Schmp. 239°.

C₁₄H₁₄N₂O·C₆H₃N₃O₇ (455.3) Ber. N 15.38 Gef. N 15.74

o-Amino-*o'*-propionylamino-biphenyl: 10.8 g (0.04 Mol) *o*-Nitro-*o'*-propionylamino-biphenyl (als nicht kristallisationsfähiges Harz aus *o*-Nitro-*o'*-amino-biphenyl (42.8 g) und Propionsäureanhydrid (100 g) erhalten) werden, wie oben beschrieben, reduziert und 9.2 g (95% d. Th.) fast farbloses Harz erhalten. 0.24 g (0.001 Mol) Base, gelöst in 5 ccm absol. Benzol, werden mit der Lösung von 0.23 g (0.001 Mol) Pikrinsäure in 5 ccm absol. Benzol nach Filtration beider Lösungen vereinigt und zum Sieden erhitzt, 10 ccm Benzol zugesetzt und nach nochmaligem Erhitzen zum Sieden und 24stdg. Stehenlassen das *Pikrat* abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.20 g (43% d. Th.) vom Schmp. 225–227° (Zers.). Durch Auskochen mit 50 ccm absol. Benzol steigt der Schmp. auf 227–229° (Zers.).

C₁₅H₁₆N₂O·C₆H₃N₃O₇ (469.4) Ber. N 14.92 Gef. N 14.83

Tab. 1. Übersicht über die durch thermische Kondensation dargestellten Verbindungen

Ver- such Nr.	Ausgangs- verbindung	Tempe- ratur	Zeit in Stdn.	Reaktions- produkt	Ausb. % d. Th.	Aussehen und Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Mol.- Gew. gef.	Analyse C H N		
1	<i>o</i> -Amino- <i>o</i> '-formyl- amino-biphenyl	225°	24	5 <i>H</i> -Dibenzo- [<i>d,f</i>][1,3]- diazepin (Ia)	9.3	gelbes Harz; Pikrat Schmp. 233° Tarttrat Schmp. 185° gelbe Nadeln 282—284°	$C_{13}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (423.3) $C_{13}H_{10}N_2 \cdot C_4H_6O_6$ (344.3) $C_{26}H_{20}N_4$ (388.5)	— Ber. 53.90 Gef. 54.03 Ber. 59.29 Gef. 58.55 Ber. 80.39 Gef. 80.34	3.09 3.41 4.68 4.69 5.19 4.82	16.54 16.20 8.13 8.24 14.42 14.61	
2	<i>o,o</i> '-Bis-formyl- amino-biphenyl	260—280°	0.5	Tetradeca- hexaen VII	5	gelbe Nadeln 270°	$C_{28}H_{20}N_4$ (388.5)	Identität des Infrarot- spektrums mit dem der vorstehenden Verbindung			
3	<i>o</i> -Amino- <i>o</i> '-acet- amino-biphenyl	225°	26	Dimethyl- tetradeca- hexaen VIII	24.3	gelbe Nadeln 285—287°	$C_{28}H_{24}N_4$ (416.5)	377 bzw. 385	Ber. 80.74 Gef. 80.79	5.80 4.95	13.45 14.47

Allgemeine Darstellungsvorschriften zu Tab. I

Versuche Nr. 1 und 3: Die aus der Reduktion mit amalgamierten Al-Ringen erhaltenen Basen werden im offenen Rundkolben 24 bzw. 26 Stdn. auf 225° im Ölbad erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird feinst gepulvert und in verschiedener Weise aufgearbeitet.

Versuch Nr. 1: Aus 7.8 g Base entstehen 2.2 g Rohprodukt (Schwefelgehalt 1.2%) diese liefern nach Erhitzen mit 20 ccm und Waschen mit 10 ccm Methanol 1.0 g unlöslichen Anteil. Aus der Lösung und der Waschflüssigkeit entstehen nach Destillation zur Trockne 0.6 g Ia als glasklares gelbes Harz. Aus 0.2 g (0.001 Mol) Ia und 0.23 g (0.001 Mol) Pikrinsäure, in je 1 ccm absol. Äthanol gelöst, werden nach zweimaligem Erhitzen zum Sieden 0.2 g Ia-Pikrat erhalten, die nach einer Umkristallisation aus 40 ccm Methanol analysiert werden. Zur Herstellung des Ia-Tartrates werden 0.45 g (0.0025 Mol) Ia in 6 ccm absol. Äthanol gelöst, mit 0.38 g (0.0025 Mol) Weinsäure in 3.5 ccm absol. Äthanol zum Sieden erhitzt und die nach 24 Stdn. erhaltenen schwach gelben Mikrokristalle vom Schmp. 175° (Zers.) aus Methanol umkristallisiert und nach 48stdg. Trocknen über P₂O₅ bei 50°/12 Torr mit Schmp. 185° analysiert. Zur Aufarbeitung des in Methanol unlöslichen Anteiles werden 30 g Al₂O₃ (standard. nach BROCKMANN, Fa. Merck AG) in ein Rohr zu einer 30 cm hohen Säule eingefüllt, mit 40 ccm Benzol befeuchtet und die 45° warme, zuvor heiß filtrierte Lösung von 1 g in 120 ccm Benzol unter schwachem Saugen mit der Wasserstrahlpumpe durch die Al₂O₃-Säule filtriert. Die Säule wird mit 40 ccm Benzol nachgewaschen und aus dem Filtrat nach Abdestillieren von 120 ccm Benzol 0.40 g (5.7% d. Th) VII in gelben Nadeln erhalten. Die Umkristallisation erfolgt aus Benzol.

In einem gleichartigen Versuch entstehen aus 25 g Ausgangsbasis 5.5 g methanolunlösliches Rohprodukt, das 2.6 g (11% d. Th.) VII liefert.

Mol.-Gew. 398 (Mikro-RAST in Campher, nach konst. Trocknen i. Hochvak. bei 50°).

Das Infrarot-Spektrum (fest, 2 mg in 300 mg KBr) zeigt Maxima bei 3280, 1645 und 1610/cm.

Versuch Nr. 3: Bei Herstellung des *o*-Nitro-*o'*-amino-biphenyls wird durch Eingießen des Destillationsrückstandes in Wasser, Ausäthern und direkt anschließende Acetylierung ein schwefelreiches Ausgangsmaterial erhalten. Die aus 8.5 g *o*-Amino-*o'*-acetamino-biphenyl entstandene Schmelze wird wegen völliger Löslichkeit in Methanol direkt in Benzol gelöst und durch Säulenfiltration entsprechend Versuch 1 aufgearbeitet. Ausb. 2.0 g (24% d. Th.) VIII. Bei Herstellung des *o*-Nitro-*o'*-amino-biphenyls über das Hydrochlorid enthält die acetylierte Base vor der Kondensation nur 0.12% Schwefel und liefert nach gleicher Aufarbeitung 0.05 g (0.65%) VIII. Aus dem Filtrat von VIII wird *o,o'*-Diamino-biphenyl erhalten.

Mol.-Gew. 377 bzw. 385 (Mikro-RAST in Campher, nach konst. Trocknen i. Hochvak. bei 50°).

Das Infrarot-Spektrum (fest, 2 mg in 300 mg KBr) zeigt Maxima bei 3280, 1645, 1610 und 1430/cm.

Versuch Nr. 2: 1.2 g (0.005 Mol) *o,o'*-Bis-formylamino-biphenyl (Schmp. 137°) bringt man in einem Reagenzglas unter ständigem Rühren mit einem Thermometer auf dem Drahtnetz zum Schmelzen und hält 30 Min. bei 260–280°. Die erkaltete dunkle Schmelze zeigt nach Erhitzen mit 3 ccm 96-proz. Äthanol einen unlöslichen Anteil, der, abgesaugt und mit Äthanol gewaschen und getrocknet, 0.05 g (5% d. Th.) beträgt. Das Infrarot-Spektrum (fest, 2 mg in 300 mg KBr) ist identisch mit dem von VII.

Einwirkung von HCl auf VII: 0.388 g (0.001 Mol) werden in einer Mischung von 15 ccm 96-proz. Äthanol und 15 ccm konz. Salzsäure (37-proz.) 11 Stdn. bei 150° Badtemp. unter Rückfluß erhitzt. Gegen den Siedeverzug werden keine Tonscherben, sondern Gaspelchen eingebracht. VII bildet zunächst, ohne gelöst zu werden, ein rotes Hydrochlorid, das unter

Tab. 2. Übersicht über die Orthoestersynthese von 5*H*-Dibenzo[*d,f*]1,3-diazepinen und deren Salze

Verbindung	Ausgangs- verbindung Äthylester von Ortho-	Mol- verhältnis Ester zu Base	Tem- peratur °C	Zeit in Stdtn.	Ausb. in % d. Th.	Aussehen u. Schmp. der Verb. u. Salze	Summenformel (Mol.-Gew.)	Mol.- Gew. gef.	Analyse C H N
Ia	-ameisensäure	8:1	160	48	92.7	farbl. Harz; Pikrat Schmp. 235°	$C_{13}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (423.3)	—	Ber. 53.90 3.09 16.54 Gef. 53.92 3.15 15.96
	-ameisensäure	8:1	160	24	82.7	Tartrat	$C_{13}H_{10}N_2 \cdot C_4H_6O_6$ (344.3)		Ber. 59.29 4.68 8.13 Gef. 59.53 4.62 8.58
	-ameisensäure	4:1	20	144	11.8	Schmp. 186°	$C_{14}H_{12}N_2$ (208.26)	234	Ber. 80.74 5.80 13.45 Gef. 80.80 6.12 12.47
	-essigsäure	4:1	150	24	24.0	Phosphat Schmp. 285° (Zers.)	$C_{14}H_{12}N_2 \cdot H_3PO_4$ (306.3)		Ber. 54.90 4.93 9.14 10.11 Gef. 55.54 5.27 8.81 9.59
Id	-propionsäure	4:1	180	24	24.7	farbl. Nadeln Schmp. 232°	$C_{15}H_{14}N_2$ (222.3)	201	Ber. 81.04 6.34 12.60 Gef. 80.57 5.74 13.31
	-propionsäure	4:1	160	24	22.5	farbl. Nadeln Schmp. 135°	$C_{15}H_{14}N_2O$ (238.3)	225	Ber. 75.60 5.92 11.75 Gef. 75.44 5.92 11.49
Ie	-kohlenensäure	4:1	160	12	18.9	Hydrochlorid Schmp. 329°	$C_{15}H_{14}N_2O \cdot HCl$ (274.7)		Ber. 65.57 5.50 10.19 12.90 Gef. 66.60 5.61 9.97 12.49
	-kohlenensäure	4:1	160	12	21.0	farbl. Nadeln Schmp. 167°	$C_{19}H_{14}N_2$ (270.3)	255	Ber. 84.41 5.22 10.36 Gef. 83.53 5.20 10.73
If	-benzoesäure	4:1	220	18	46.3	Hydrochlorid Schmp. 338°			
	-benzoesäure	4:1	220	12	48.1				
	-benzoesäure	4:1	20	37	85.1				

Tgc.

Aufspaltung eine farblose Lösung liefert. Nach Filtration und Destillation von Lösungsmitteln wird der Rückstand von 0.5 g in 5 ccm Wasser gelöst, filtriert und durch Zugabe von 0.5 ccm konz. Ammoniak ein Öl erhalten, das sich spontan in farblose Kristallplättchen von *o,o'*-Diamino-biphenyl umwandelt. Ausb. 0.28 g (76% d. Th.). Der Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Substanz liegen bei 79°. Die Base kuppelt nach Diazotierung mit alkal. Naphthol-lösung und liefert in absol. Äthanol mit Oxalsäure-dihydrat das Oxalat vom Zers.-Punkt 148°.

Nitrosierung von VII: 0.194 g (0.0005 Mol) werden in einer Mischung aus 50 ccm Eisessig und 10 ccm Benzol zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen in Abständen von 24 Stdn. 3 mal mit je 1 g festem NaNO₂ versetzt. Nach Absaugen von Natriumacetat und unumgesetzten Anteilen scheidet sich aus dem auf 5 ccm eingeengten Filtrat die Dinitrosoverbindung ab, die mit 2 Moll. Kristallwasser aus Methanol kristallin erhalten wird. Ausb. 0.12 g (54% d. Th.), Schmp. 134°, mit negativer Liebermann-Reaktion.



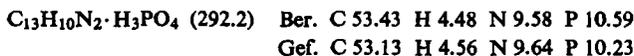
Umlagerungsversuche von VII: Durch 32stdg. Erhitzen unter Rückfluß mit Natriumalkoholat in absol. Äthanol entsteht eine gelbe, unschmelzbare Natriumverbindung; in Orthoameisensäure-äthylester tritt nach 32stdg. Erhitzen keine Reaktion ein.

Versuch Nr. 4: Die thermische Kondensation von 11 g *o-Amino-o'-propionylamino-biphenyl* mit anschließender Aufarbeitung gemäß Versuch Nr. 3 liefert 2.9 g rohes IX, nach dessen Säulenfiltration infolge starker Adsorption nur 4 mg in hellgelben Kristallen vom Schmp. 276° erhalten werden.

Darstellungsvorschriften und Ergänzungen zu Tab. 2

1.85 g (0.01 Mol) *o,o'*-Diamino-biphenyl werden mit dem angegebenen molaren Überschuß an Orthoester unter Rückflußkühlung mit CaCl₂-Rohr im Ölbad erhitzt bzw. bei Raumtemp. stehengelassen und wie folgt aufgearbeitet.

5H-Dibenzo[d,f][1.3]diazepin (Ia): Durch Absaugen wird das hochschmelzende Nebenprodukt A (s. S. 464) abgetrennt, danach durch Destillation unter vermindertem Druck Äthanol und Orthoameisensäure-äthylester entfernt und der Rückstand in 12 ccm absol. Äthanol unter Erhitzen gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten das *6.7-Dihydro-6-äthoxy-5H-dibenzo[d,f][1.3]diazepin (X)* aus. Das Filtrat bildet durch mehrfaches Erhitzen zum Sieden mit einer Lösung von 2.3 g (0.01 Mol) *Pikrinsäure* in 12 ccm absol. Äthanol das *Pikrat von Ia*, das aus Methanol umkristallisiert wird. Während das in Äther mit Chlorwasserstoff erhaltene *Ia-Hydrochlorid* unscharf schmilzt und nur durch seinen Zers.-P. bei 250° charakterisiert werden kann, ist das *Ia-Phosphat* mit der berechneten Menge 85-proz. Phosphorsäure in absol. Äthanol in guter Ausb. herstellbar und durch eine Umkristallisation aus 40-proz. Methanol in farblosen Kristallen vom Schmp. 247° zu erhalten.



Das Hydrogentartrat wird gemäß den Angaben zu Tab. 1 hergestellt.

6-Methyl-5H-dibenzo[d,f][1.3]diazepin (Ic): Nach Steigerung der Badtemp. auf 190° bei 17 Torr löst man den Destillationsrückstand in 10 ccm Benzol heiß, filtriert und kristallisiert die blaßgelben Kristalle (Schmp. 166°) zur Entfärbung mit Kohle aus Benzol um, Schmp. 168°.

Bei Umsetzung von 0.01 Mol Diaminobiphenyl mit 0.011 Mol Orthoessigester in 20 ccm Benzol, 12 Stdn. bei 120°, unter Zugabe von 1 Tropfen konz. Salzsäure entstehen 1.35 g Ic (65%), ohne Salzsäure 1.45 g Ic (69%) und ohne Salzsäure in 2 ccm Benzol bei 140° 1.8 g Ic (86%). Mol.-Gew. 234 (Mikro-RAST, in Campher).

Das IR-Spektrum (fest, 1.5 mg in 250 mg KBr) zeigt Maxima bei 3200, 3000, 1660, 1615 und 1440/cm.

Das Hydrochlorid ist hygroscopisch und schmilzt entsprechend dem Wassergehalt zwischen 80° und 229° (Zers.). Das Phosphat hat in Wasser nur begrenzte Löslichkeit und wird durch Zugabe einer Lösung von 2.6 g 85-proz. Phosphorsäure in 10 ccm 96-proz. Äthanol zu einer Lösung von 4 g Ic in 50 ccm 96-proz. Äthanol in schwach gelben Plättchen erhalten. Ausb. 5.3 g (91.3%). Durch Umkristallisieren aus 120 ccm 50-proz. Methanol steigt der Schmp. von 267° auf 285° (Zers.).

6-Äthyl-5H-dibenzo[d,f][1.3]diazepin (Id): Die Verbindung scheidet sich schon nach 3 Stdn. in blaßgelben Nadeln teilweise ab, nach Kristallisation des Destillationsrückstandes aus Benzol steigert die folgende Umkristallisation aus Benzol den Schmp. nur um 1°.

Mol.-Gew. 201 (Mikro-RAST, in Campher).

Das IR-Spektrum (fest, 1.5 mg in 250 mg KBr) zeigt die der Erwartung entsprechende Bandenlage.

Das Hydrochlorid wird durch Lösen von 0.1 g Base in 60 ccm absol. Äther hergestellt; die filtrierte Ätherschicht einer im Scheidetrichter geschüttelten, über 5 g Na₂SO₄ getrockneten Mischung aus 40 ccm Äther und 10 ccm konz. Salzsäure sowie 0.2 ccm konz. Salzsäure werden der Lösung zugesetzt und die farblosen Mikrokristalle nach einigen Stunden abgesaugt und getrocknet. Ausb. 0.095 g (82% d. Th.), Schmp. 204–206°.

6-Äthoxy-5H-dibenzo[d,f][1.3]diazepin (Ie): Aus dem Destillationsrückstand von 1.2 g kristallisieren nach Lösen in 9 ccm absol. Äthanol mit Kohle 0.45 g. Umkristallisieren aus Benzol steigert den Schmp. 135° nicht.

Mol.-Gew. 225 (Mikro-RAST, in Campher).

Das Hydrochlorid wird durch Lösen von 0.1 g Base in 30 ccm absol. Äther und Zugabe von 0.3 ccm konz. Salzsäure hergestellt. Nach 24stdg. Trocknen über Silicagel bei 20°/12 Torr wird der Schmp. 329°, nach 48 Stdn. über P₂O₅ bei 50°/12 Torr Absinken des Schmp. auf 325° beobachtet. Das Hydrochlorid ist farblos und wasserlöslich.

6-Phenyl-5H-dibenzo[d,f][1.3]diazepin (If): Der Destillationsrückstand wird aus 15 ccm Benzol kristallisiert in gelben Nadeln erhalten, die durch eine Umkristallisation mit Kohle aus Benzol entfärbt werden. Im Unterschied zu den aliphatischen Derivaten ist die gelbe Verunreinigung schwerer zu entfernen.

Bei Raumtemperatur benötigt das *o,o'*-Diamino-biphenyl 8 Tage bis zur restlosen Lösung danach tritt spontan die zunehmende Abscheidung von If ein.

Mol.-Gew. 255 (Mikro-RAST, in Campher).

Das IR-Spektrum (fest, 1.5 mg in 250 mg KBr) zeigt die der Erwartung entsprechende Bandenlage.

Das Hydrochlorid wird nach Lösen von 0.1 g Base in 30 ccm absol. Äther hergestellt, wie bei Id beschrieben, und in farblosen Mikrokristallen erhalten. Ausb. 0.11 g (97% d. Th.).

6-Äthoxy-6.7-dihydro-5H-dibenzo[d,f][1.3]diazepin (X) und Nebenprodukt A (s. S. 464): 5.55 g (0.03 Mol) *o,o'*-Diamino-biphenyl und 19.5 ccm (0.12 Mol) Orthoameisensäure-äthylester werden 24 Stdn. bei 140° Badtemp. unter Rückfluß gehalten. Das während der Reaktion farblos amorph abgeschiedene Nebenprodukt A wird abgesaugt und der Destillationsrückstand des Filtrates (4.9 g) mit 200 ccm absol. Äthanol zum Sieden erhitzt und abgesaugt. Der in Äthanol unlösliche Anteil von 3.7 g schwach gelbem X wird in 25 ccm Benzol gelöst,

filtriert und durch Fällen mit 100 ccm n-Hexan werden 1.3 g farbloses *X* vom Schmp. 160° erhalten. Nach 48stdg. Trocknen bei 50°/12 Torr Schmp. 164°. Die labile Verbindung gibt infolge teilweiser Abspaltung von Äthanol bei der folgenden Hochvakuumtrocknung (50°) ungenaue Analysenwerte, während das Mol.-Gew., ohne zusätzliche Trocknung ausgeführt, richtig erhalten wird.

$C_{15}H_{16}N_2O$ (240.3) Ber. C 74.97 H 6.71 N 11.65 Gef. C 76.96 H 5.14 N 13.73
Mol.-Gew. 237 (Mikro-RAST, in Campher)

Die Überführung von *X* in *Ia* erfolgt durch 8stdg. Erhitzen von 0.72 g (0.003 Mol) *X* in 3.2 ccm (0.02 Mol) Orthoameisenester bei 160° Badtemp. unter Rückfluß. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Esters wird der Rückstand in 5 ccm absol. Äthanol gelöst und nach Zugabe von 0.69 g (0.003 Mol) Pikrinsäure in 7 ccm absol. Äthanol durch 2 Min. langes Erhitzen das *Ia*-Pikrat (0.80 g, 63% d. Th.) erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material 235°. Durch direktes Behandeln von *X* mit Pikrinsäure in Benzol entsteht das Pikrat nicht.

Das Nebenprodukt *A* (Schmp. 303°) ist farblos und in allen üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, ebenso auch in Campher.

Einwirkung von *HCl* auf *A*: 0.388 g *A* wurden, wie auf S. 468 für VII beschrieben, behandelt. Im Gegensatz zu VII bildet *A* kein rotes Salz mit *HCl*. Nach 11 Stdn. bei 150° Badtemp. und Aufarbeitung wurden 0.25 g (68% d. Th.) *o,o'*-Diamino-biphenyl erhalten, Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Verbindung 79°.

Durch Umkristallisation von 0.4 g *A* aus 50 ccm Pyridin werden nach 1 Monat 0.1 g der reinen Substanz erhalten. Die Analysenwerte werden mit den für die Verbindung VII berechneten Werten verglichen:

Ber. C 80.38 H 5.18 N 14.42 Gef. C 79.91 H 5.34 N 15.08
