

HANS MUSSO und GERHARD SANDROCK

Über Wasserstoffbrücken, VIII¹⁾Gibt es intramolekulare Wasserstoffbrücken in *o*-Amino-phenolen und 2-Amino-2'-hydroxy-biphenylen?

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

(Eingegangen am 3. März 1964)

Beim *o*-Amino-phenol gelingt es IR-spektroskopisch auch durch partielle Deuterierung nicht, eine Wasserstoffbrücke zwischen der Amino- und Hydroxygruppe nachzuweisen; selbst dann nicht, wenn zwei *o*-ständige Methylgruppen die Substituenten aufeinanderdrücken. Eine Methylgruppe am Stickstoff aber gestattet es der Hydroxygruppe, bei einem geringen Prozentsatz der Molekeln eine H-Brücke zum Elektronenpaar der Methylaminogruppe auszubilden. — Während in 2-Amino-biphenylen die Aminogruppe zu Acceptoren wie $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OCH}_3$ und $-\text{OH}$ keine Brückenbildung eingeht, liegt im 2-Amino-2'-hydroxy-biphenyl eine H-Brücke zur Aminogruppe vor, die durch zwei Methylgruppen in 6,6'-Stellung sterisch verhindert wird. — Die Darstellung der 2-Amino-2'-hydroxy-biphenyle erfolgte durch partielles Diazotieren und Verkohlen der 2,2'-Diamino-Verbindungen.

In zahlreichen Arbeiten ist IR-spektroskopisch an der langwelligen Verschiebung der OH-Valenzschwingungsbande festgestellt worden, daß phenolische Hydroxygruppen zu folgenden *o*-ständigen Acceptoren intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden können^{2,3)}. $\text{X} = -\text{C}_6\text{H}_5$ ^{2,4)}, $-\text{C}=\text{C}$ ²⁾, $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ²⁾, $-\text{C}=\text{C}$ ⁵⁾, $-\text{C}=\text{N}$ ^{5,6)}, $-\text{OH}$ ⁶⁾, $-\text{OCH}_3$ ²⁾, $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ⁷⁾, $-\text{F}$ ^{2,6)}, $-\text{Cl}$ ^{2,6)}, $-\text{Br}$ ^{2,6)}, $-\text{J}$ ^{2,6)}, $-\text{CO}_2\text{R}$ ⁸⁾, $-\text{CO}_2\text{H}$ ^{6,8)}, $-\text{COCH}_3$ ⁸⁾, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ²⁾, $-\text{NHC}_6\text{H}_5$ ⁹⁾, $-\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ⁷⁾, $-\text{CH}_2-\text{NHR}$ ⁷⁾, $-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}$ ⁷⁾, $-\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$ ⁷⁾, $-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ ⁷⁾, $-\text{NO}_2$ ^{2,6)}.



Die Festigkeit der Bindung (in kcal/Mol) ist nicht direkt aus $\Delta\tilde{\nu}$ zu entnehmen und wird durch die Acidität des Protons, die Stärke des Acceptors, die Möglichkeit zu

- 1) VII. Mittel. : K. HAFNER, H. E. A. KRAMER, H. MUSSO, G. PLOSS und G. SCHULZ, Chem. Ber. 97, 2066 [1964], vorstehend.
- 2) A. W. BAKER und A. T. SHULGIN, J. Amer. chem. Soc. 80, 5358 [1958].
- 3) Zusammenfassung: M. TICHÝ, Chem. Listy 54, 506 [1960].
- 4) H. MUSSO und S. v. GRUNELIUS, Chem. Ber. 92, 3101 [1959].
- 5) A. ALLERHAND und P. v. R. SCHLEYER, J. Amer. chem. Soc. 85, 866 [1963].
- 6) A. CABANA, J. L. PATERAUDE, C. SANDORFY und P. M. G. BAVIN, J. phys. Chem. 64, 1941 [1960].
- 7) H. H. FREEDMAN, J. Amer. chem. Soc. 83, 2900 [1961].
- 8) J. C. DEARDEN und W. F. FORBES, Canad. J. Chem. 38, 1837 [1960].
- 9) H. MUSSO, Chem. Ber. 95, 1711 [1962].

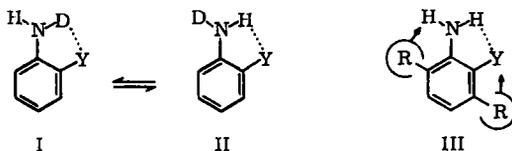
einem mesomeren Bindungsausgleich sowie durch den O—H···X-Abstand und -Winkel bedingt, wobei die Ausbildung eines ebenen sechsgliedrigen Chelatringes besonders günstig ist.

Bei Anilinderivaten wird der gleiche Effekt nur dann gefunden, wenn der Aminogruppe in der *o*-Stellung relativ starke Acceptoren gegenüberstehen, z. B. Y = —CO₂R^{8, 10, 11}), —CO₂H^{8, 10, 12}), —COCH₃^{8, 10, 12}), —NO₂^{8, 11}), —N=N—C₆H₅¹¹). Bei schwachen Brücken ist der Einfluß auf die beiden NH-Valenzschwingungsbanden gering und nicht so eindeutig als Beweis für die Brücke zu interpretieren.

Obwohl in Äthanolaminderivaten³), im *o*-Dimethylamino-phenol²) und *o*-Hydroxydiphenylamin⁹) H-Brücken von der Hydroxygruppe zum freien Elektronenpaar der Aminogruppe deutlich zu erkennen sind, ist der Nachweis beim freien *o*-Aminophenol bisher nicht gelungen (vgl. l. c.²). Deshalb werden in der vorliegenden Arbeit *o*-Amino-phenole und Biphenylderivate, in denen sich Hydroxy- und Aminogruppen sehr nahe kommen können, erneut mit drei speziellen, besonders empfindlichen IR-Methoden in 10⁻³*m* Tetrachlorkohlenstofflösung untersucht.

1. Nach L. J. BELLAMY und R. L. WILLIAMS¹³) wird der Frequenzabstand von symmetrischer und asymmetrischer N—H-Valenzschwingung einer freien Aminogruppe durch die empirische Gleichung $1: \bar{\nu}_s = 345.5 + 0.876 \bar{\nu}_{as}$ wiedergegeben, die von A. N. HAMBLY und B. V. O'GRADY¹⁴) für Anilinderivate modifiziert wurde (Gl. 2): $\bar{\nu}_s = 948.2 + 0.7633 \bar{\nu}_{as}$. Deutliche negative Abweichungen von diesen Gleichungen (—10/cm) deuten auf schwache Wasserstoffbrücken von der Aminogruppe zum *o*-Substituenten hin ($\Delta\bar{\nu}$ für Y = F: —2.1; Cl: —6.2; Br: —8.4; J: 11.9/cm).

2. Wird eine freie Aminogruppe partiell deuteriert, so beobachtet man zwischen den asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der NH₂- und ND₂-Gruppen je eine NH- und ND-Bande, die durch die monodeuterierte NHD-Gruppe verursacht werden. A. G. MORITZ¹¹) hat gezeigt, daß diese Banden durch eine Wasserstoffbrücke der Aminogruppe zu einem *o*-ständigen Substituenten in Dubletts aufgespalten werden, denn dann sind zwei *cis*-



trans-Konformationen I und II möglich, die natürlich etwas verschiedene N—H- und N—D-Frequenzen haben müssen. Die Frequenzdifferenz steigt mit zunehmender Stärke der H-Brücke ($\Delta\bar{\nu}$ NHD für Y = F: 0.0; Cl: 11.0; Br: 15.1; J: 29.2/cm). Auf diesem Wege konnten H-Brücken in *o*-Chlor-, -Brom-, -Jod- und -Cyan-anilin nachgewiesen werden, nicht aber in *o*-Fluor-, -Alkoxy- und -Phenyl-anilin¹⁴). Es sei aber erwähnt, daß bereits große unpolare Substituenten, z. B. eine tert.-Butylgruppe, ebenfalls eine Unsymmetrie der NHD-Gruppe und somit eine Aufspaltung der entsprechenden Banden hervorrufen können, ohne daß eine H-Brücke vorliegt¹⁵).

¹⁰) A. N. HAMBLY und B. V. O'GRADY, Austral. J. Chem. 16, 459 [1963].

¹¹) A. G. MORITZ, Spectrochim. Acta [London] 16, 1176 [1960]; 18, 671 [1962].

¹²) A. N. HAMBLY, Rev. pure appl. Chem. 11, 212 [1961].

¹³) Spectrochim. Acta 9, 341 [1957].

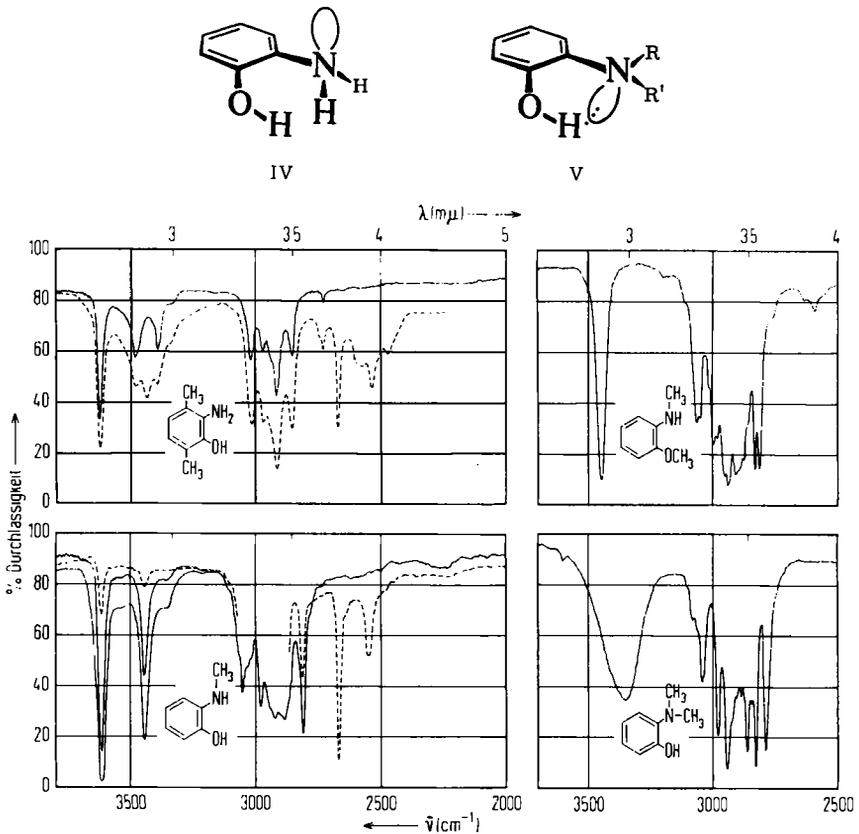
¹⁴) Austral. J. Chem. 16, 626 [1963].

¹⁵) A. N. HAMBLY und B. V. O'GRADY, Chem. and Ind. 1963, 86.

3. Durch *o*-ständige unpolare Substituenten werden die zur H-Brückenbindung befähigten Gruppen aufeinandergedrückt, z. B. in III. Bei *o*-Nitro-phenolen bewirkt dieser Stützeffekt durch *o*-Methyl-Gruppen eine sehr starke langwellige Verschiebung und Verbreiterung der OH-Bande; bei *o*-Nitro-methylanilinen aber wird die Nitrogruppe bereits so stark aus der Molekelebene herausgedreht, daß die langwellige Verschiebung der NH-Bande zurückgeht¹⁶⁾. In einem *o*-Amino-phenol sollte eine Verdrillung der Aminogruppe ihr freies Elektronenpaar in die Benzolebene bringen und einer H-Brücke von der OH-Gruppe aus besser zugänglich machen; so wird jedenfalls das Auftreten der OH...N-Brücke im *o*-Dimethylamino-phenol erklärt²⁾.

o-AMINO-PHENOLE

Die Daten in Tab. 1 zeigen, daß es mit diesen Methoden nicht möglich ist, im *o*-Amino-phenol und sogar in der 3.6-Dimethyl-Verbindung eine wasserstoffbrückenartige Wechselwirkung zwischen der Amino- und Hydroxygruppe nachzuweisen. Die nicht ebene Aminogruppe wird also durch die Mesomerie ihres freien Elektronen-



Abbild. 1. 3700–2000/cm-Ausschnitte der IR-Spektren von oben links: 2-Amino-3.6-dimethyl-phenol, oben rechts: 2-Methylamino-anisol, unten links: 2-Methylamino-phenol und unten rechts: 2-Dimethylamino-phenol; ---deutert

¹⁶⁾ H. Musso, Chem. Ber. **95**, 1722 [1962].

Tab. 1. IR-Absorptionsbanden von 2-Amino-phenolen ($\bar{\nu}$ in cm^{-1})

	ν_{OH}	$\nu_{\text{NH}_2, \text{as}}$	$\nu_{\text{NH(D)}}$	$\nu_{\text{NH}_2, \text{s}}$	ν_{OD}	$\nu_{\text{ND}_2, \text{as}}$	$\nu_{\text{ND(H)}}$	$\nu_{\text{ND}_2, \text{s}}$	$\nu_{\text{e. def.}}$ Gl. 1	$\nu_{\text{e. gef.}}$ Gl. 2	ν_{as}	$\frac{\nu_{\text{NH/VND}}}{\nu_{\text{NH/D}}}$	ν_{s}
Phenol	3610												
4-Amino-3-methyl-phenol	3619	3459	3381						-5.1	-4.1			
2-Amino-anisol		3486		3394					+5.2	+5.9			
2-Amino-3-methyl-anisol		3484	3436	3396		2599	2542	2482	+2.5	+1.4	1.341	1.352	1.368
2-Amino-phenol (IV)	3616	3483	3440	3395	2673	2599	2537	2483	+1.6	+2.8	1.340	1.356	1.367
2-Amino-4-methyl-phenol	3619	3486		3396					+3.2	+2.1			
2-Amino-3-methyl-phenol	3619	3482	3436	3395	2675	2597	2539	2483	+0.7	+2.1	1.340	1.353	1.366
2-Amino-3,6-dimethyl-phenol	3623	3481	3453	3396	2677	2592	2539	2487	-1.2	+0.4	1.342	1.354	1.365

paares mit der π -Wolke des Benzolringes in der Konformation IV so fixiert, daß weder ihr Elektronenpaar noch ihre Protonen in eine für H-Brücken günstige Lage zur Hydroxygruppe kommen können¹⁷⁾.

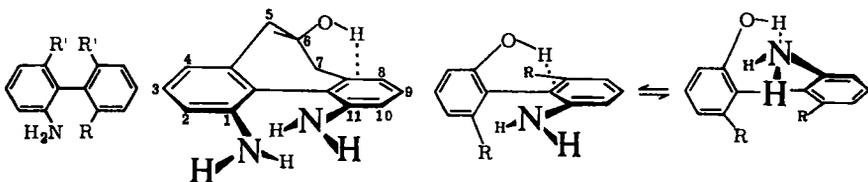
Im 2-Methylamino-phenol dagegen erkennt man im IR-Spektrum (Abbild. 1, Tab. 2) an der wenig intensiven um etwa 75/cm langwellig verschobenen OH-Absorption bei 3540/cm, daß ein geringer Prozentsatz der Molekeln in der Konformation V (R = H, R' = CH₃) vorliegt. Die langwellige Schulter an der N-H-Bande bei 3360/cm kann nicht auf eine Wasserstoffbrücke vom Typ N-H...O-H zurückgeführt werden, denn sie fehlt im 2-Methylamino-anisol und wird demnach durch die freie Valenzschwingung der am Elektronenpaar durch die Hydroxygruppe gebundenen Methylaminogruppe verursacht, in der die N-H-Bindung mehr sp³-Charakter besitzen dürfte¹⁸⁾. Genau so ist die verschobene NH-Bande bei 3400/cm im Spektrum des 2-Hydroxy-diphenylamins zu deuten, die früher einer N-H...O-H-Brücke zugeschrieben wurde⁹⁾, und die im 2-Methoxy-diphenylamin nicht auftritt (Tab. 2).

Tab. 2. IR-Absorptionsbanden von 2-Methylamino-phenolen ($\bar{\nu}$ in cm⁻¹)

	ν_{OH} frei	ν_{OH} ass	$\Delta\nu_{OH}$	ν_{NH} frei	ν_{NH} ass	$\Delta\nu_{NH}$
2-Methylamino-anisol				3447		
2-Methylamino-phenol	3616	3540 s	-75	3446	3360	-86
2-Dimethylamino-phenol	3609	3353	-256			
4-Hydroxy-diphenylamin	3617			3436		
2-Hydroxy-diphenylamin	3618	3541	-77	3431		-31
		3470	-142	3400		
2-Methoxy-diphenylamin				3428		

HYDROXY- UND AMINO-BIPHENYLE

Aus Tab. 3 und Abbild. 2 und 3 geht hervor, daß in allen untersuchten 2-Amino-biphenylen (VI bis XIII) die Aminogruppe weder als Donor zu den π -Elektronen des anderen aromatischen Ringes noch zu Amino-, Nitro-, Methoxy- oder Hydroxygruppen in 2'-Stellung fungieren kann. Bei den antisymmetrischen und symmetrischen N-H-Valenzschwingungen treten keine negativen Abweichungen von Gleichung 1



VI: R = R' = H

VII: R = NH₂, R' = H

VIII: R = NH₂, R' = CH₃

IX: R = NO₂, R' = H

X: R = OCH₃, R' = H

XI

XIIa: R = H

XIIIa: R = CH₃

XIIb: R = H

XIIIb: R = CH₃

¹⁷⁾ vgl. M. ARONEY und R. J. W. LE FÈVRE, J. chem. Soc. [London] 1960, 2161, über die Konformation der Aminogruppe im Anilin.

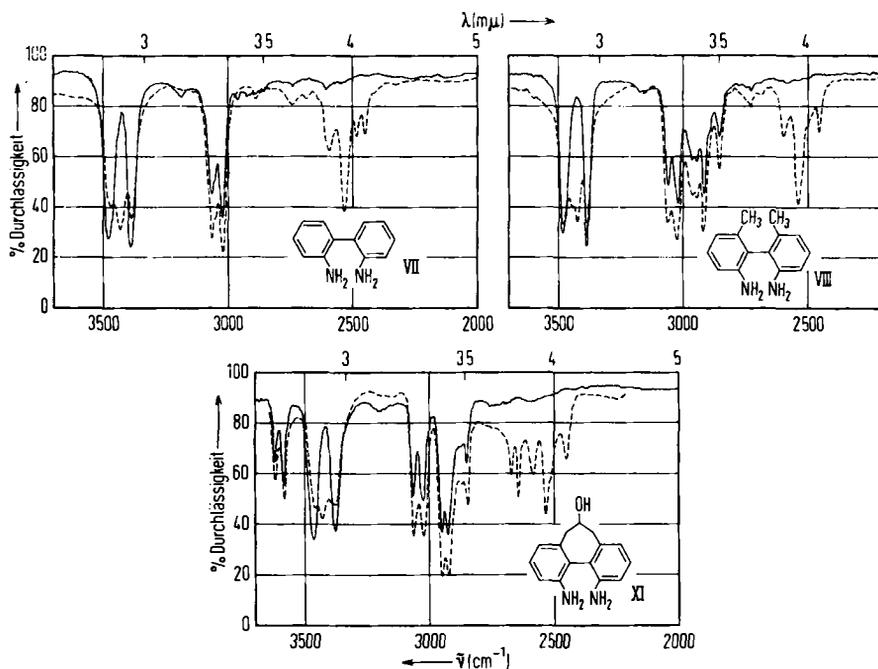
¹⁸⁾ vgl. P. J. KRÜGER, Spectrochim. Acta [London] 19, 705 [1963].

und 2 auf; auch die Spektren der partiell deuterierten Verbindungen liefern keinen Hinweis.

Im Spektrum des verbrückten 2,2'-Diamino-biphenyls XI erkennt man lediglich an den OH-Banden bei 3622 und 3585/cm (Abbild. 2), daß die alkoholische Hydroxygruppe am mittleren Brücken-C-Atom bei etwa 50% der Molekeln zu den π -Elektronen des aromatischen Ringes assoziiert ist.

Nur beim 2-Amino-2'-hydroxy-biphenyl (XII) zeigt das Spektrum (Abbild. 3) 3 Banden für die Hydroxy- und 4 für die Aminogruppe.

Die kleine Spitze bei 3607/cm ist der freien Hydroxygruppe und die etwas verbreiterte und langwellig verschobene bei 3544/cm der H-Brücke zum anderen Benzolring, also der Konformation XIIa zuzuordnen. Die breite Absorption um 3200/cm zeigt an, daß auch eine Konformation XIIb möglich ist, in der etwa 50% der Hydroxygruppen eine H-Brücke zum freien Elektronenpaar der Aminogruppe ausbilden. Dementsprechend findet man für die Aminogruppe zwei Bandenpaare bei 3485 und

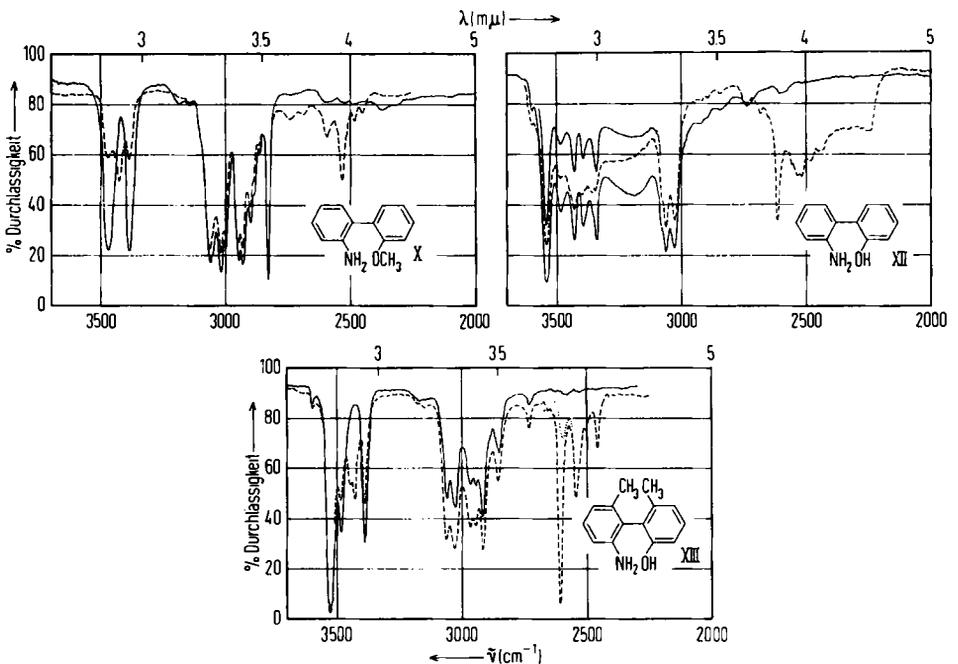


Abbild. 2. 3700—2000/cm-Ausschnitte aus den IR-Spektren von oben links: 2,2'-Diamino-biphenyl (VII), oben rechts: 2,2'-Diamino-6,6'-dimethyl-biphenyl (VIII) und unten: verbrücktes 2,2'-Diamino-biphenyl (XI); ----deutert

3395 sowie 3431 und 3345/cm. Die ersten beiden Banden sind den asymmetrischen und symmetrischen NH-Valenzschwingungen der Aminogruppe in der Konformation XIIa, die anderen beiden den entsprechenden Schwingungen in der Konformation XIIb zuzuordnen, bei der durch die H-Brücke der sp^3 -Charakter zugenommen haben muß. Diese H-Brücke sollte durch zwei Methylgruppen in 6,6'-Stellung in XIII sterisch

Tab. 3. IR-Absorptionsbanden von Amino- und Hydroxy-biphenylen ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1})

	ν_{OH}	ν_{NH_2} as	$\nu_{\text{NH(D)}}$	$\nu_{\text{NH}_2\text{s}}$	ν_{OD}	ν_{ND_2} as	$\nu_{\text{ND(H)}}$	$\nu_{\text{ND}_2\text{s}}$	ν_s ber. Gl. 1	ν_s gef. Gl. 2
4-Amino-biphenyl		3484		3398					-0.5	+0.5
2-Amino-biphenyl (VI)		3480	3435	3393		2597	2538	2487 2455	+1.0	+2.7
2.2'-Diamino-biphenyl (VII)		3478	3434	3388		2596	2538	2485 2453	+4.2	+6.3
2.2'-Diamino-6.6'-dimethyl-biphenyl (VIII)		3483	3445 3427	3389		2598	2543	2502 2458 2457	+8.4	+9.7
2-Nitro-2'-amino-biphenyl (IX)		3475	3436	3390		2593	2536	2488 2457	-0.2	+2.2
2-Amino-2'-methoxy-biphenyl (X)		3478	3432	3391		2596	2536	2485 2452	+1.2	+3.3
2-Amino-2'-hydroxy-biphenyl (XII)	3607 3544 3200	3485 3431	(3434) (3406)	3395 3345	(2685) 2620 2250		2539 2519	2482 2440	+3.4 +6.0	+4.2 +16.2
2-Amino-2'-hydroxy-6.6'-dimethyl-biphenyl (XIII)	3603 3531	3488	3449 3433	3395	2660 2610		2545	2507 2462	+5.9	+6.3
1.11-Diamino-6-hydroxy-6.7-dihydro-5H-dibenz[a,c]cyclohepten (XI)	3622 3585	3465	3433	3377	2672 2646	2589	2538	2452	+3.8	+8.1



Abbild. 3. 3700–2000/ cm^{-1} -Ausschnitte aus den IR-Spektren von oben links: 2-Amino-2'-methoxy-biphenyl (X), oben rechts: 2-Amino-2'-hydroxy-biphenyl (XII) und unten: 2-Amino-2'-hydroxy-6.6'-dimethyl-biphenyl (XIII); ---deutert

verhindert werden. In XIII sollten deshalb die Banden bei 3431, 3345 und 3200/cm fehlen und das ist, wie Abbild. 3, unten, zeigt, der Fall.

Es fällt auf, daß bei den beiden 6.6'-Dimethyl-biphenylen VIII und XIII sowie bei XI die Abweichungen von Gleichung 1 und 2 recht stark positiv sind und daß die Spektren des partiell deuterierten VIII und XIII eine geringe Aufspaltung der NH(D)-Bande zeigen, die jedoch bei der ND(H)-Bande nur als geringfügige Unsymmetrie zu erkennen ist. Man kann dieses rein sterisch wie in 2-[tert.-Butyl]-anilin erklären¹⁵⁾.

Die 2-Amino-2'-hydroxy-biphenyle wurden durch partielles Diazotieren und Verkochen der 2.2'-Diamino-biphenyle dargestellt und als Acetylderivate charakterisiert.

Fräulein U. SCHWABE danken wir für die sorgfältige Aufnahme zahlreicher IR-Spektren, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die großzügige Unterstützung. G. S. wurde vom FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE durch ein Stipendium gefördert, wofür wir ebenfalls danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gittergerät Modell 421 $5 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3} m$ in Tetrachlorkohlenstoff bei einer Schichtdicke von 5 cm aufgenommen. Es wurde mit reinem Lösungsmittel kompensiert und, wie bereits früher angegeben, deuteriert¹⁹⁾. Der maximale Meßfehler betrug $\pm 2/cm$.

Alle Verbindungen wurden bis zur Schmp.-Konstanz gereinigt und vor der Messung frisch sublimiert. Die Schmp. wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und korrigiert.

2-Amino-2'-hydroxy-biphenyl (XII): Eine Lösung von 5.00 g *2.2'-Diamino-biphenyl* in 3 ccm konz. Schwefelsäure und 200 ccm Wasser wurde mit 1.89 g Natriumnitrit unter Eiskühlung diazotiert. Nach 1 Stde. gab man 50 ccm halbkonz. Schwefelsäure hinzu. Das Gemisch wurde 1 Stde. auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt, der teerige Niederschlag von der erkalteten Lösung abfiltriert und das Filtrat ausgeäthert; darauf wurde die Lösung mit Natronlauge auf pH 11–12 gebracht, der gelbbraune Niederschlag abfiltriert und das Filtrat wieder ausgeäthert. Beide Ätherextrakte wurden verworfen. Nach Neutralisieren auf pH 7–8 wurde die Lösung ausgeäthert und der nach Trocknen und Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand (1.83 g) bei 95° i. Hochvak. sublimiert. Ausb. 1.73 g (34.6% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 91–92°.

$C_{12}H_{11}NO$ (185.2) Ber. C 77.81 H 5.99 N 7.56 Gef. C 77.50 H 6.00 N 7.83

2-Acetamino-2'-acetoxy-biphenyl: 200 mg XII wurden in Pyridin/*Acetanhydrid* (1:1) über Nacht stehengelassen. Nach Verdampfen des Lösungsmittelgemisches und Kristallisieren des öligen Rückstands aus Cyclohexan Ausb. 223 mg (86% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 95–96°. Zur Analyse wurde 3 mal aus Cyclohexan umkristallisiert und i. Hochvak. bei 70–80° getrocknet.

$C_{16}H_{15}NO_3$ (269.3) Ber. C 71.36 H 5.61 N 5.20 CH_3CO 32.0
Gef. C 71.85 H 5.65 N 5.49 CH_3CO 32.5

2-Diacetamino-2'-acetoxy-biphenyl: 250 mg XII wurden 2 Stdn. in 15 ccm *Acetanhydrid* mit etwas wasserfreiem Natriumacetat gekocht. Nach Abdampfen i. Vak. und zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol wurden 283 mg (67.5% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 120–121° erhalten. Zur Analyse wurde 3 mal aus Benzol umkristallisiert und bei 80° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{18}H_{17}NO_4$ (311.3) Ber. C 69.44 H 5.50 N 4.50 CH_3CO 41.4
Gef. C 69.38 H 5.50 N 4.57 CH_3CO 41.5

¹⁹⁾ H. MUSSO und I. SEEGER, Chem. Ber. 93, 796 [1960].

2-Amino-2'-methoxy-biphenyl (X): 5.0 g *2-Nitro-2'-methoxy-biphenyl*²⁰⁾ wurden mit Raney-Nickel in 80 ccm Äthanol bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur hydriert. Nach Aufnahme der ber. *Wasserstoff*-Menge erhält man nach Filtrieren und Eindampfen 3.7 g (85% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 78–79°. Zur Analyse wurde bei 70° i. Hochvak. sublimiert.

$C_{13}H_{13}NO$ (199.2) Ber. C 78.36 H 6.58 N 7.03 CH_3O 15.57
Gef. C 78.46 H 6.44 N 7.28 CH_3O 15.58

2-Nitro-2'-amino-biphenyl (IX): Die partielle Reduktion von *2,2'-Dinitro-biphenyl* mit *Natriumpolysulfid*²¹⁾ lieferte nach chromatographischer Reinigung in Benzol an Kieselgel und Umkristallisieren aus Ligroin 35% d. Th. gelbe Nadeln vom Schmp. 69–70° (Lit.²¹⁾: 94–94.5°. Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 65–70° sublimiert.

$C_{12}H_{10}N_2O_2$ (214.2) Ber. C 67.28 H 4.71 N 13.08 Gef. C 67.37 H 4.80 N 13.09

Das *Acetat* schmolz bei 159–160° (Lit.²¹⁾: 159–160°).

2-Amino-2'-hydroxy-6,6'-dimethyl-biphenyl (XIII): Eine Lösung von 2.12 g *2,2'-Diamino-6,6'-dimethyl-biphenyl* (VIII) in 25 ccm Wasser und 5 g konz. *Schwefelsäure* wurde mit 0.69 g *Natriumnitrit* unter Eiskühlung diazotiert und die dunkelrote Diazoniumsalzlösung durch Eintropfen in 150 ccm 110–120° heiße, halbkonz. *Schwefelsäure* zersetzt. Das erkaltete, stark saure Reaktionsgemisch wurde mit konz. Ammoniak auf pH 1 gebracht und der ausgefallene rote Niederschlag abfiltriert; anschließend wurde in alkalischer Lösung ein gelber Niederschlag abfiltriert. Beim Neutralisieren auf pH 7–7.5 fiel dann ein fast farbloser Niederschlag aus, der nach Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Benzol 245 mg farblose Kristalle vom Schmp. 158–159° ergab. Der Rückstand aus der Mutterlauge lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol 60 mg Kristalle vom gleichen Schmp. Gesamtausb. 305 mg (14.4% d. Th.). Zur Analyse wurde bei 95–100° i. Hochvak. sublimiert.

$C_{14}H_{15}NO$ (213.3) Ber. C 78.84 H 7.09 N 6.57 Gef. C 79.00 H 7.06 N 6.63

2-Acetamino-2'-acetoxy-6,6'-dimethyl-biphenyl: 96 mg XIII in 10 ccm Pyridin/*Acetanhydrid* (1:1) wurden nach 12 Stdn. Stehenlassen i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde aus Cyclohexan umkristallisiert, wobei 110 mg (83% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 141–142° anfielen, die man zur Analyse bei 120° i. Hochvak. sublimierte.

$C_{18}H_{19}NO_3$ (297.3) Ber. C 72.70 H 6.44 N 4.71 $COCH_3$ 29.0
Gef. C 72.50 H 6.34 N 4.83 $COCH_3$ 28.6

1,11-Diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (XI): 980 mg *1,11-Dinitro-6-hydroxy-6,7-dihydro-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten*²²⁾ wurden in 45 ccm Äthanol mit Raney-Nickel bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck hydriert. Nach Aufnahme von 95% der ber. *Wasserstoff*-Menge erhielt man nach Abfiltrieren und Abdampfen des Lösungsmittels beim Umkristallisieren aus Benzol farblose Kristalle, die zur Analyse i. Hochvak. sublimiert wurden. Ausb. 627 mg (80% d. Th.), Schmp. 163–164°.

$C_{15}H_{16}NO_2$ (240.3) Ber. C 74.97 H 6.71 N 11.66 Gef. C 75.00 H 6.57 N 11.68

²⁰⁾ I. D. COLBERT, D. FOX und W. A. SKINNER, J. Amer. chem. Soc. 75, 2249 [1953].

²¹⁾ D. PURDIE, J. Amer. chem. Soc. 63, 2276 [1941].

²²⁾ R. NEWMAN, P. RUTKIN und K. MISLOW, J. Amer. chem. Soc. 80, 465 [1958].