

Dieter Hellwinkel und Hermann Seifert

Ringschlußreaktionen von 2'-heterosubstituierten Biphenyl-2-diazonium-Salzen zu (spiro)cyclischen Tetraarylammonium-Salzen und Tribenz[*b.d.f*]azepinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

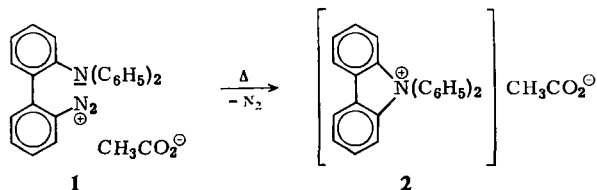
(Eingegangen am 15. Oktober 1971)

Neben den im Titel aufgeführten Verbindungen (**15–17**, **20**, **21**) wurden analog Phenyl-2,2'-biphenylylen-oxonium-Salze (**23**) und Tribenz[*b.d.f*]oxepin (**24**) dargestellt. Auch andere vom Carbazolssystem abgeleitete Alkyl-aryl-ammonium-Salze (**25**, **26**, **33**) waren nach dem gleichen Reaktionsprinzip zugänglich. Die UV-Spektren dieser Verbindungen ähneln den Spektren von 9,9-Dimethyl-fluoren bzw. 9,9'-Spiro-bifluoren, die NMR-Spektren zeigen die dem Stickstoff benachbarten Protonen der 2,2'-Biphenylylen-Gruppen bei den *N,N*-Dimethyl-carbazolium-Salzen stark entschirmt, bei den Bis-2,2'-biphenylylen-ammonium-Salzen dagegen stark abgeschirmt.

Ring Closure of 2'-Heterosubstituted Biphenyl-2-diazonium Salts to (Spiro)cyclic Tetraarylammonium Salts and Tribenz[*b.d.f*]azepines

Besides the title compounds (**15–17**, **20**, **21**) 2,2'-biphenylene(phenyl)oxonium salts (**23**) and tribenz[*b.d.f*]oxepine (**24**) were synthesized analogously. By the same reaction principles other alkylarylammonium salts derived from the carbazole system (**25**, **26**, **33**) were accessible. The u.v. spectra of these compounds are similar to the spectra of 9,9-dimethylfluorene or 9,9'-spirobifluorene. The n.m.r. spectra show strong deshielding for the protons near the nitrogen in the *N,N*-dimethylcarbazolium salts and strong shielding for the corresponding protons in the bis-2,2'-biphenylene ammonium salts.

Einfache Tetraphenylammonium-Salze sind bis heute unbekannt geblieben^{1–4}). Ob dies an der inhärenten Instabilität dieser Verbindungen oder nur an dem Fehlen geeigneter Synthesewege liegt, ist noch unentschieden. Daß spezielle Tetraarylammo-



1) *A. N. Nesmeyanov, T. P. Tolstaya und A. V. Grib, Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **153**, 608 (1963), *C. A.* **60**, 6812b (1964).

2) *L. G. Makarova und A. N. Nesmeyanov, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, OkhN* **6**, 617 (1945), *C. A.* **40**, 4686⁶ (1946).

3) *G. Wittig und E. Benz, Chem. Ber.* **92**, 1999 (1959).

4) *A. N. Nesmeyanov, Bull. Soc. chim. France* **1965**, 897.

nium-Salze aber durchaus leicht darstellbar und auch sehr stabil sind, wurde erstmals von *Nesmeyanov* und Mitarbb. gezeigt, die bei der thermischen Zersetzung von 2'-Diphenylamino-biphenyl-2-diazonium-acetat (**1**) das Diphenyl-2,2'-biphenylylen-ammonium- (9,9-Diphenyl-carbazolium)-Kation (**2**) erhielten¹⁾.

Dieses Verfahren basiert auf der Erfahrung⁵⁻⁷⁾, daß formal über Phenyl-Kationen ablaufende Arylierungen von freie Elektronenpaare aufweisenden Heteroatomzentren besonders glatt erfolgen, wenn das zur Oniumstufe aufzukoordinierende Zentrum — im obigen Falle der Stickstoff des Triarylamins — in ein fünfgliedriges Ringsystem eingebaut wird. Mit schlechteren Ausbeuten lassen sich auf diese Weise auch nicht-cyclische Diphenylchloronium-^{8,9)} und -bromonium-^{9,10)} sowie Triphenyloxonium-Salze¹¹⁾ herstellen. Alle Versuche, in vergleichbarer Reaktionsfolge Triphenylamin mit Benzoldiazonium- oder auch Diphenyljodonium-Salzen zum Tetraphenylammonium-Ion aufzukoordinieren, schlugen jedoch fehl^{1,2)}.

Im Rahmen unserer Arbeiten über organische Derivate penta- und hexakoordinierter höherperiodischer Elemente der fünften Hauptgruppe — die vor allem mit den sehr stabilen spirocyclischen Derivaten vom Bis- und Tris-2,2'-biphenylylen-Elementtyp durchgeführt wurden¹²⁻¹⁵⁾ — waren wir auch an den Reaktionsmöglichkeiten entsprechender spirocyclischer Ammoniumsysteme mit Nucleophilen interessiert¹⁶⁾. Hierzu synthetisierten wir auf dem eingangs vorgezeichneten Weg¹⁾ Bis-2,2'-biphenylylen-ammonium- (**15**)¹⁷⁾ und Bis-[4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen]-ammonium-Salze (**16**).

Ausgangspunkt waren die entsprechenden Dinitrobiphenyle **3**¹⁸⁾ und **4**^{19,20)}, die durch *Ullmann*-Kondensation aus *o*-Chlor-nitrobenzol bzw. 4-Jod-3-nitro-toluol gewonnen wurden. Partielle Reduktion mit Natriumpolysulfid lieferte die Amino-nitro-

⁵⁾ *L. Mascarelli*, *Atti-Linc.* (5), **16** 11, 582 (1907).

⁶⁾ *R. B. Sandin* und *A. S. Hay*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 274 (1952).

⁷⁾ *A. N. Nesmeyanov* und *T. P. Tolstaya*, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, OkhN* **4**, 647 (1959), *C. A.* **53**, 21 796 b (1959).

⁸⁾ *A. N. Nesmeyanov* und *T. P. Tolstaya*, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **105**, 95 (1955), *C. A.* **50**, 11 266 f (1956).

⁹⁾ Übersichtsartikel: *A. N. Nesmeyanov*, *L. G. Makarova* und *T. P. Tolstaya*, *Tetrahedron* [London] **1**, 145 (1957).

¹⁰⁾ *A. N. Nesmeyanov*, *T. P. Tolstaya* und *L. S. Isaeva*, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **104**, 872 (1955), *C. A.* **50**, 11 266 g (1956).

¹¹⁾ *A. N. Nesmeyanov* und *T. P. Tolstaya*, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **117**, 626 (1957), *C. A.* **52**, 9005 b (1958).

¹²⁾ *G. Wittig* und *D. Hellwinkel*, *Chem. Ber.* **97**, 769, 789 (1964).

¹³⁾ *D. Hellwinkel*, *Chem. Ber.* **98**, 576 (1965); **102**, 528 (1969).

¹⁴⁾ *D. Hellwinkel* und *G. Kilthau*, *Chem. Ber.* **101**, 121 (1968).

¹⁵⁾ Siehe auch *D. Hellwinkel*, *Colloques internationaux du Centre national de la Recherche scientifique* **182**, 177 (1970).

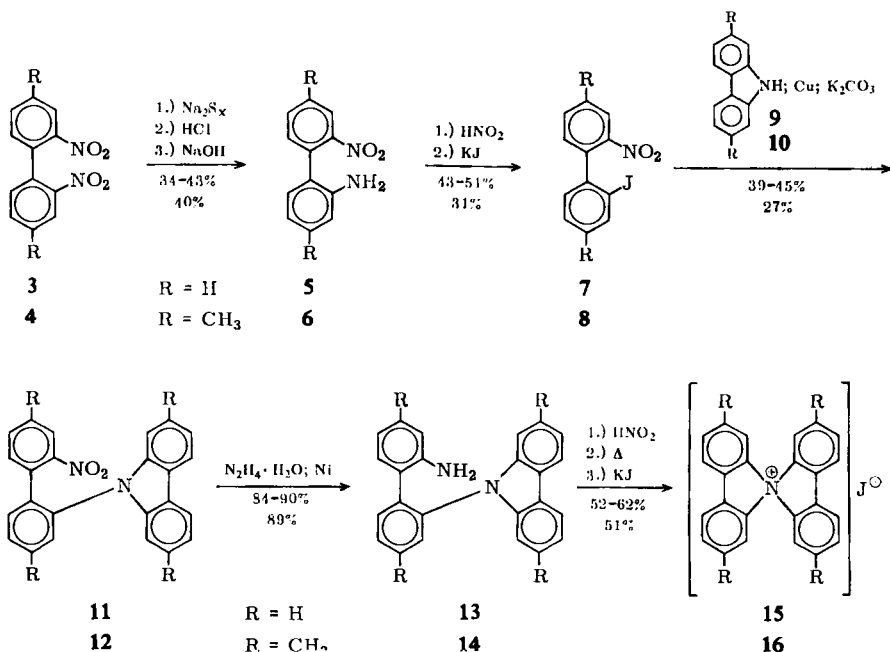
¹⁶⁾ Über diese Arbeiten wird gesondert berichtet.

¹⁷⁾ Kurzmittel.: *D. Hellwinkel* und *H. Seifert*, *Chem. Commun.* **1968**, 1683. — *Ann. b. d. Korr.* (14. 1. 1972): Mittlerweile wurde das Spiro-Kation **15** auch von anderer Seite beschrieben: *A. N. Nesmeyanov*, *T. P. Tolstaya*, *A. V. Grib*, *N. F. Sokolova* und *L. E. Orlova*, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **199**, 610 (1971); *Chem. Inform.* 1971-B47-299.

¹⁸⁾ *P. H. Gore* und *G. K. Hughes*, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 1615; *N. Kornblum* und *D. L. Kendall*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5782 (1952).

¹⁹⁾ *R. B. Carlin* und *G. E. Foltz*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 1997 (1956); *L. Mascarelli* und *B. Longo*, *Gazz. chim. ital.* **67**, 812 (1937).

²⁰⁾ *St. v. Niementowski*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **34**, 3332 (1901).



biphenyl **5**, **6**, Sandmeyer-Reaktion die Jodnitroderivate **7**, **8**, die dann zur Arylierung von Carbazol (**9**) bzw. 2,7-Dimethyl-carbazol (**10**)²⁰⁾ verwendet wurden (Stickstoffarylierung nach Ullmann^{21a, b)}). Reduktion der resultierenden 9-[2'-Nitro-2-biphenyl]-carbazole **11**, **12**, Diazotierung der Amine **13**, **14** in Essigsäure und Erwärmen führten schließlich zu den spirocyclischen Ammonium-Kationen **15**, **16**, die zunächst als Jodide isoliert und dann mit den verschiedensten Gegenionen kombiniert wurden (siehe exper. Teil).

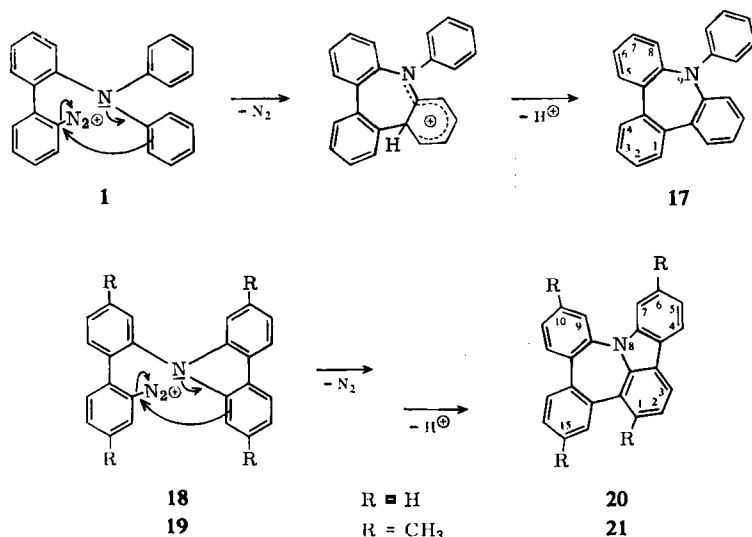
Kationen des Typs **15**, **16** sind besonders vorteilhaft als Gegenionen für bestimmte komplexe Anionen zu verwenden, wenn die Gefahr besteht, daß Tetraalkylammonium-Kationen durch diese deprotonierend angegriffen oder Tetraarylphosphonium- bzw. -arsonium-Kationen zur Pentavalenz aufkoordiniert werden²²⁾.

Da die Ausbeuten sowohl bei der Synthese der Spiroammonium-Salze **15**, **16** als auch bei dem Nesmeyanovschen Prototyp dieser Reaktion — den wir reproduzierten — nicht voll befriedigten, wurden die teerigen Nebenprodukte eingehend geprüft. Durch chromatographische Aufarbeitung erhielt man tatsächlich kristalline Substanzen mit allen Eigenschaften von Triarylaminen. Deren Bildung wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß das den Diazonium-Rest tragende Ring-Kohlenstoff-Atom (bzw.

21) 21a) F. Ullmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2382 (1903). Übersichtsartikel: R. M. Acheson, „Acridines“ in der Serie „The Chemistry of Heterocyclic Compounds“, S. 148, Interscience Publishers, New York 1956. Die Durchführung von N-Arylierungen ohne Solventien bringt bisweilen Vorteile: vgl. R. J. Walter, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5999 (1955); 21b) Vgl. auch D. Hellwinkel und M. Melan, Chem. Ber. **104**, 1001 (1971), und M. Melan, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970.

22) D. Hellwinkel und H. J. Wilfinger, Chem. Ber. **103**, 1056 (1970).

das daraus entstehende Carbonium-Zentrum) nicht nur vom ungebundenen Elektronenpaar des Stickstoffs, sondern auch vom (aktivierten) π -System eines benachbarten Aromatenringes angegriffen werden kann^{23,24}. Aus sterischen Gründen ist dies in den vorliegenden Fällen nur über die *o*-Positionen (zur *N*-Arylbindung) möglich, so daß aus 2'-Diphenylamino-biphenyl-2-diazonium-acetat (**1**) 9-Phenyl-9*H*-tribenz[*b.d.f*]azepin (**17**) und aus 2'-[9-Carbazolyl]-biphenyl-2-diazonium-acetat (**18**) Dibenz[4.5;6.7]azepino[1.2.3-*jk*]carbazol (**20**) hervorgehen müßten.



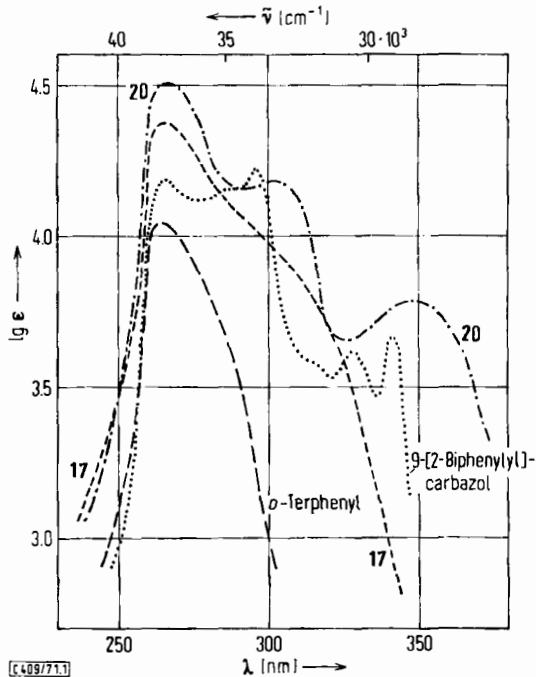
Analysen und spektroskopische Daten der isolierten Produkte sind mit den erwarteten Strukturen in Einklang. Im Massenspektrum von Phenyl-tribenzazepin **17** tritt der Molekülpeak $m/e = 319$ mit größter Intensität auf, das dem doppelt geladenen Molekül-Ion entsprechende Fragment $m/2e = 159.5$ erreicht noch 9.5% relative Intensität. Wegen der nicht ebenen Anordnung der drei Benzo-Gruppen in dieser Verbindung ist ein *o*-terphenyl-ähnliches UV-Spektrum zu erwarten²⁴. Tatsächlich besitzt **17** wie *o*-Terphenyl ein Absorptionsmaximum bei 265 nm ($\lg \epsilon = 4.38$).

Dibenz[4.5;6.7]azepino[1.2.3-*jk*]carbazol (**20**) zeigt im Massenspektrum den Molekülpeak $m/e = 317$ ebenfalls mit 100% relativer Intensität und das korrespondierende doppelt geladene Fragment $m/2e = 158.5$ mit 14% relat. Intensität. Das UV-Spektrum von **20** ($\lambda_{\max}/\lg \epsilon = 266/4.51; 303/4.18; 347/3.78$ in CCl₄) entspricht einer Addition der Spektren von Phenyl-tribenzazepin **17** (s. Abbild. 1) und 9-[2-Biphenyl]-carbazol ($\lambda_{\max}/\lg \epsilon = 265.4/4.19; 287$ (sh)/4.16; 296/4.22; 315 (sh)/3.58;

23) Diese Reaktionsmöglichkeit ist bisher vor allem zur Synthese von fünfgliedrigen Dibenzoheterocyclen ausgenutzt worden. DeLos F. DeTar, Organic Reactions, Vol. IX, S. 409. J. Wiley & Sons, Inc., New York 1957.

24) Unseres Wissens ist bisher nur eine Siebenring-Synthese (Tribenz[*b.d.f*]oxepin (**24**)) dieses Typs bekannt. A. J. Neale, T. J. Rawlings und E. B. McCall, Tetrahedron [London] **21**, 1299 (1965).

328/3.62; 341.5/3.67²⁵⁾), wobei die formal vom Biphenylcarbazol herrührenden Banden bathochrom verschoben sind, weil der Tribenzazepino-Anelland offensichtlich bessere Resonanzmöglichkeiten bietet als der 2-Biphenyl-Ligand.



Abbild. 1. UV-Spektren von 17, 20, 9-[2-Biphenyl]-carbazol und *o*-Terphenyl in Tetrachlor-kohlenstoff

Auch bei der Synthese des tetramethyl-substituierten Spiroammonium-Salzes 16 aus 19 fällt als Nebenprodukt ein analoges polycyclisches Triarylamin, das 1.6.10.15-Tetramethyl-dibenz[4.5;6.7]azepino[1.2.3-*jk*]carbazol (21) an, dessen Massenspektrum die einfach bzw. doppelt geladenen Molekül-Ionen $m/e = 373$ bzw. $m/2e = 186.5$ mit 100 bzw. 15% relat. Intensität zeigt. Im Protonenresonanzspektrum (CDCl_3) erscheinen die erwarteten vier Methylnsignale bei $\delta = 2.16, 2.31, 2.45$ und 2.59 jeweils mit gleicher Intensität.

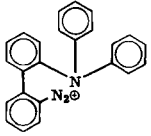
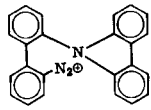
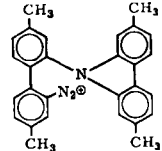
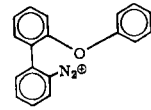
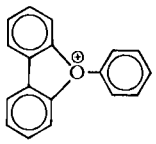
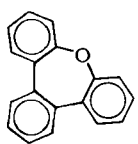
Verbindungen dieser Art, die laut Modell sehr starr sind, könnten eine stabile, chirale pyramidale Konfiguration aufweisen; das soll durch optische Aktivierungsversuche und/oder durch Einführung diastereotoper Gruppen geprüft werden.

Schließlich erhielt man auch beim Nacharbeiten der Nesmeyanovschen Phenyl-2.2'-biphenylen-oxonium-Salz (23)-Synthese aus 2'-Phenoxy-biphenyl-2-diazonium-acetat (22)⁷⁾ ein teeriges Nebenprodukt, aus dem durch Säulenchromatographie Tribenz[*b.d.f*]oxepin (24)²⁴⁾ gewonnen werden konnte. Auch hier sind die Spektral-daten [Massenspektrum: $m/e = 244, 100\%$; $m/2e = 122, 7.5\%$; $m/e = 215 (M - \text{COH})$

²⁵⁾ Vgl. auch das Spektrum von *N*-Phenyl-carbazol: M. Zander im UV-Atlas, H 16/1, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1961.

44%; $m/e = 216$ ($M - CO$), 26%; UV-Spektrum (CH_3OH): $\lambda_{max}/lg \epsilon = 238.5 \text{ nm}/4.43, 262/4.09^{24}$, terphenyl-ähnlich] für die angegebene Konstitution beweisend. Die Tab. 1 gibt die Ausbeutenverhältnisse an Onium-Salz und Siebenringprodukt für die einzelnen Ansätze wieder.

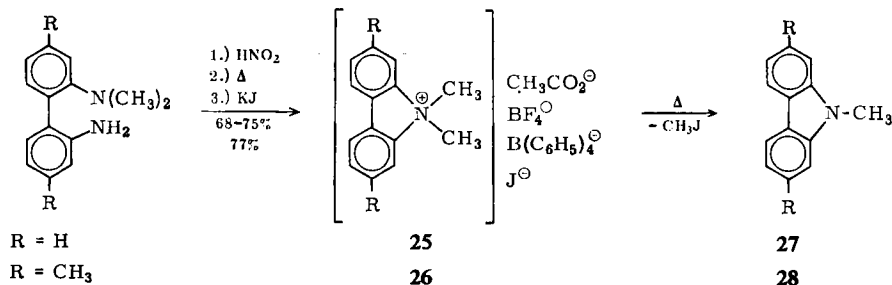
Tab. 1. Ausbeuten an Onium-Salz und Heteroepin bei den Zersetzungen von 2'-heterosubstituierten Biphenyl-2-diazonium-Salzen

Ausgangsprodukt	Oniumsalz, %	Heteroepin, %	$\frac{\text{Oniumsalz (\%)}}{\text{Heteroepin (\%)}}$
	2, 43	17, 25–27	~1.7
	15, 53–62	20, 13–17	~4
	16, 51	21, 8	~6.5
	23, 57–71	24, 1.6–2.2	~35
			
	23	24	

Die Produktverhältnisse bei diesen Cyclisierungsreaktionen blieben bei Veränderung der Reaktionsbedingungen im wesentlichen konstant. Daß das Bildungsverhältnis von spirocyclischem Ammoniumsalz 15 zum entsprechenden Siebenring 20 gegenüber dem Verhältnis an monocyclischem Ammoniumsalz 2 zu Siebenring 17 wesentlich erhöht ist, hängt damit zusammen, daß in 1 vier, in 18 dagegen nur zwei *o*-Phenylpositionen zur Siebenringbildung zur Verfügung stehen. Im diazotierten Äthersystem 22 sind ebenfalls nur zwei *o*-Positionen verfügbar, darüber hinaus sorgt hier auch die größere Elektronendichte am Sauerstoff für einen bevorzugten Angriff des intermediären Aryl-Kations am Heteroatom, so daß das besonders hohe Verhältnis von Oxoniumsalz 23 zu Tribenzoxepin 24 nicht überrascht.

Synthese weiterer Ammoniumsalze des Carbazolium-Typs

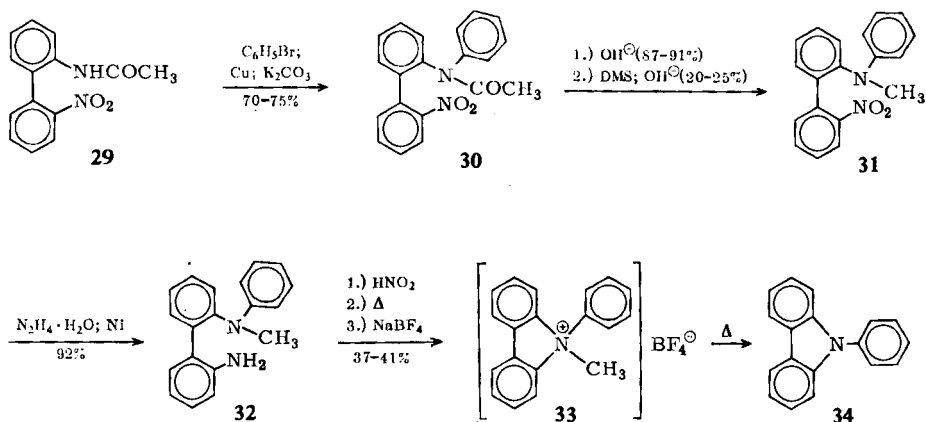
Außer den voll arylierten Ammoniumsalzen **2**, **15**, **16** ließen sich analog auch einige alkylgruppenhaltige Spezies dieses Typs herstellen. So erhält man beim Diazotieren und nachfolgenden Erwärmen von 2-Amino-2'-dimethylamino-biphenyl bzw. dessen 4,4'-Dimethylderivat in Essigsäure in guten Ausbeuten die entsprechenden Dimethyl-2,2'-biphenylylen-ammonium-acetate **25**, **26**, die als Tetrafluor- oder Tetraphenylborate charakterisierbar sind.



Das Dimethyl-2,2'-biphenylylen-ammonium-jodid (**25**, J^\ominus)¹⁷⁾ zerfällt langsam bereits bei Raumtemperatur, rasch beim Erhitzen (Zers.-P. 100°) zu 9-Methyl-carbazol (**27**) und Methyljodid. Die ungefähre Halbwertszeit des Zerfalls in Äthanol bei 50° beträgt 3 Minuten. Das vergleichbare Dimethyl-diphenyl-ammonium-jodid²⁶⁾ hingegen zersetzt sich erst bei höherer Temperatur (ca. 165°) in Methyl-diphenyl-amin und Methyljodid²⁶⁾, weil hier die Methylgruppen gegenüber einem nucleophilen Angriff des Jodid-Ions sterisch besser abgeschirmt sind und die Methyl-diphenyl-amin-Gruppe eine schlechter austretende Gruppe als der *N*-Methyl-carbazol-Rest ist.

Als letztes Glied in dieser Verbindungsserie wurde das Methyl-phenyl-2,2'-biphenylylen-ammonium-Kation (**33**) synthetisiert. Die Darstellung des hierzu erforderlichen 2-Nitro-2'-[*N*-methyl-anilino]-biphenyls (**31**) bereitete erhebliche Schwierigkeiten, da bei der Umsetzung von 2-Nitro-2'-amino-biphenyl mit der äquivalenten Menge Jodbenzol stets auch das entsprechende Diphenylderivat¹⁾ gebildet wurde. Eine Trennung des Gemisches war erst nach Acetylierung des Monophenylderivats und Säulenchromatographie möglich. Besser ließ sich das 2-Nitro-2'-[*N*-phenyl-acetamino]-biphenyl (**30**) durch Phenylieren von 2-Nitro-2'-acetamino-biphenyl (**29**) mit Brombenzol herstellen. Alkalische Verseifung des Acetylderivats **30** führte zu 2-Nitro-2'-anilino-biphenyl, das in Form des dunkelroten öligen Rohproduktes weiterverarbeitet wurde. Methylierung mit KOH/Dimethylsulfat lieferte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in geringer Ausbeute 2-Nitro-2'-[*N*-methyl-anilino]-biphenyl (**31**) in Form orangeroter Kristalle. Reduktion zum 2-Amino-Derivat **32**, anschließende Diazotierung in essigsaurer Lösung und gelindes Erwärmen bewirkten dann in gewohnter Weise die Cyclisierung, hier zum Methyl-phenyl-2,2'-biphenylylen-ammonium-Kation (**33**), das als Tetrafluorborat isoliert wurde. Auch bei dieser Cyclisierung wurde ein teeriges Nebenprodukt erhalten, das neben 9-Phenyl-carbazol laut Massenspektrum möglicherweise 9-Methyl-9*H*-tribenz[*b,d,f*]azepin enthält.

²⁶⁾ E. D. Hughes und D. J. Whittingham, J. chem. Soc. [London] 1960, 806; S. Gadomska und H. Decker, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2487 (1903).



Wegen der relativ geringen Stabilität dieses Salzes konnten keine voll befriedigenden Analysenwerte gefunden werden, die Spektraldaten δ_{CH_3} 4.54 (Aceton) (das entsprechende Signal des Methyl-triphenyl-ammonium-Ions liegt bei δ 4.67 in CDCl_3 ²⁷⁾, siehe auch nächstes Kapitel) sprechen jedoch klar für die angegebene Konstitution. **33** beginnt sich beim Erwärmen in Wasser bereits bei 80° zu *N*-Phenylcarbazol (**34**) zu zersetzen, erkenntlich an dem Auftreten einer durch das wasserunlösliche **34** hervorgerufenen Opaleszenz. In Gegenwart von Jodid-Ionen beginnt die Zersetzung schon bei ca. 55° . Auch in festem Zustand zerfällt das Tetrafluoroborat **33** langsam zu **34**, was die schwankenden Analysenwerte verständlich macht. Die größere Stabilität des nichtcyclischen Analogons Methyl-triphenyl-ammonium-tetrafluoroborat²⁷⁾ ist wieder auf dessen bessere sterische Abschirmung gegen einen nucleophilen Angriff auf die Methylgruppe und die geringere Austrittstendenz des Triphenylamin-Restes gegenüber dem Phenylcarbazol-Rest zurückzuführen.

Diazotiert man schließlich noch 2-Amino-2'-anilino-biphenyl unter vergleichbaren Bedingungen, so läßt sich nur 9-Phenyl-carbazol (**34**) isolieren.

UV-Spektren

Während für die UV-Spektren der einfachen Phenylammonium-Salze vom Anilinium-, Dimethyl-diphenyl-ammonium- und Methyl-triphenyl-Ammonium-Typ im

Tab. 2. UV-Banden von Phenyl-ammonium-Salzen

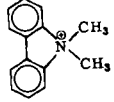
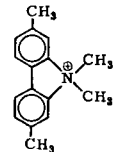
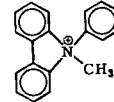
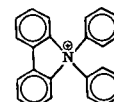
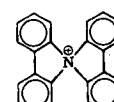
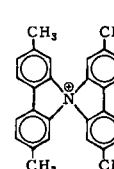
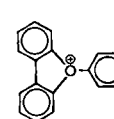
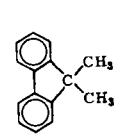
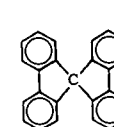
Verbindung	C_6H_6 ²⁸⁾	$\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3$ ²⁸⁾	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ BF_4^\ominus	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\overset{\oplus}{\text{N}}\text{CH}_3$ ²⁷⁾ BF_4^\ominus
aufgenommen in	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
α -Bande ^{a)}				
$\lambda(\text{nm})/\lg \epsilon$	254/2.31	254/2.20	255/2.66	257/3.0 261/3.0
ρ -Bande				
$\lambda(\text{nm})/\lg \epsilon$	203.5/3.87	203/3.88	207/4.16	— —

^{a)} Nur die intensivste der Banden in diesem Gebiet ist jeweils angegeben.

²⁷⁾ *St. v. Pine*, *J. org. Chemistry* **33**, 2554 (1968).

²⁸⁾ *L. Doub* und *J. M. Vandenbelt*, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2714 (1947).

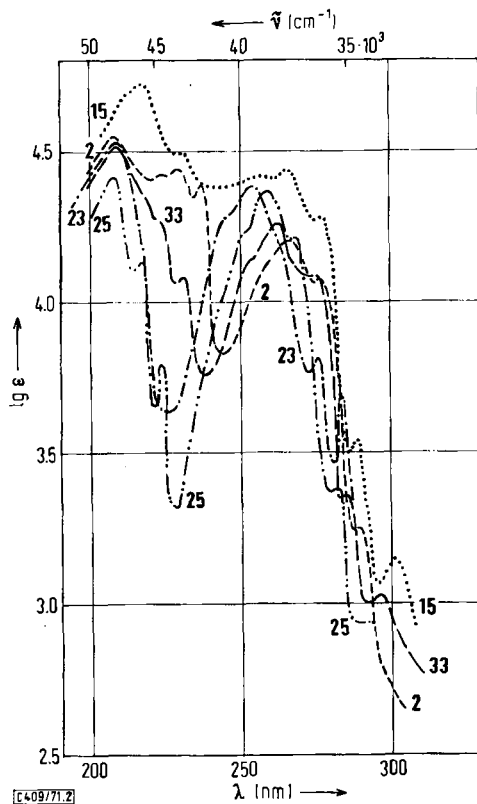
Tab. 3. UV-Banden von 2,2'-Biphenylylen-ammonium-tetrafluorboraten (in CH₃OH) und Vergleichssystemen (λ_{\max} in nm/lg ϵ)

	25	207.8/4.41; 216.8/4.13; 223.6/3.79; 250.4 (sh)/4.22; 259.8/4.36; 268.7/4.20; 282/3.38; 294 (sh)/2.94
	26	211.3/4.53; 218.7/4.19; 225.4/3.88; 258.2 (sh)/4.32; 268.2/4.46; 277.6/4.33; 291.7 (sh)/3.65; 301 (sh)/3.20
	33	210/4.52; 224 (sh)/4.26; 231.3/4.08; 254 (sh)/4.13; 263/4.25; 274.5 (sh)/4.09; 285/3.36; 297/3.02
	2	208/4.55; 224 (sh)/4.41; 229.5/4.44; 237.2/4.39; 266.8/4.20; 276.4/4.07; 289.5/3.25
	15	212.6 (sh)/4.68; 217.8/4.72; 231.3/4.49; 258.4/4.41; 265.8/4.44; 277/4.28; 288.8/3.54; 301/3.14
	16	212.6/4.72; 222.5/4.70; 232.5/4.53; 262 (sh)/4.54; 272.1/4.59; 284.2/4.49; 298.3 (sh)/3.81; 309 (sh)/3.29
	23	209/4.52; 245 (sh)/4.28; 254.3/4.38; 275.8/3.81; 284/3.68
	30)	(95proz. C ₂ H ₅ OH): 263/4.24; 290/3.85; 302/4.08
	30)	(95proz. C ₂ H ₅ OH): 228/4.27; 242/4.27; 265/4.26; 297/3.97; 308/4.12

29) P. M. Everitt und E. E. Turner, J. chem. Soc. [London] 1957, 3477.

30) J. H. Weisburger, E. K. Weisburger und F. E. Ray, J. Amer. chem. Soc. 72, 4253 (1950).

wesentlichen das Bandensystem des Benzols bestimmend ist, ähneln die Spektrenstrukturen der Ammonium-Salze mit 2,2'-Biphenylylen-Gruppen naturgemäß den Absorptionen des Fluorenychromophors (Abbild. 2, Tab. 3).



Abbild. 2. UV-Spektren der Tetrafluoroborate der Ammonium-Kationen **2**, **15**, **25**, **33** und des Oxonium-Kations **23** (in CH₃OH)

Zunehmende Substitution der Methyl-Liganden am Ammonium-Zentrum der cyclischen Verbindungen durch Phenyl-Gruppen führt zu bathochromen Bandenverschiebungen. Im spirocyclischen Bis-2,2'-biphenylylen-ammonium-Salz (**15**) schließlich ist die längstwellige Absorptionsbande bis 301 nm vorgerückt, ähnlich wie in der Fluoren-Reihe, wo beim Übergang vom 9,9-Dimethyl-fluoren zum 9,9'-Spiro-bifluoren ebenfalls bathochrome Verschiebungen auftreten. Letzteres wurde auf der Basis der Spirokonjugationshypothese interpretiert, derzufolge eine schwache konjugative Wechselwirkung zwischen den durch einen tetraedrischen Kohlenstoff getrennten perpendicularen π -Systemen vorliegen soll³¹⁾.

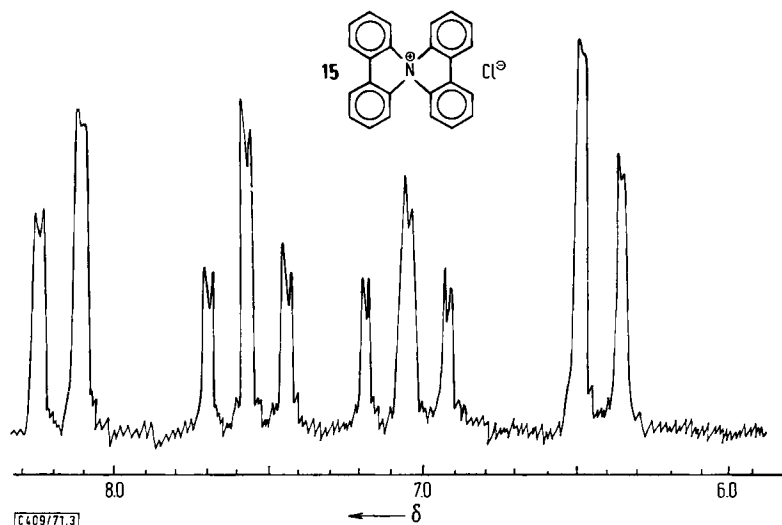
³¹⁾ H. E. Simmons und T. Fukunaga, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5208 (1967).

Es sei hier auch angemerkt, daß vergleichbare Spiro-onium-Salze der höheren Elemente der fünften Hauptgruppe, das Bis-2,2'-biphenylylen-phosphonium-^{32,33}) und -arsonium³²⁾-Kation, eine zusätzliche Bande im 350-nm-Gebiet aufweisen ($\lg \epsilon \approx 3.5$), die wahrscheinlich mit dem (d-p) π -Bindungsvermögen der höherperiodischen Zentralatome in Verbindung steht. Einzelheiten hierzu werden in anderem Zusammenhang mitgeteilt.

¹H-NMR-Spektren

Interessanterweise zeigte das Bis-2,2'-biphenylylen-ammonium-Kation (**15**) ein Protonenresonanzspektrum klassischer Einfachheit, dessen Signale durch den Vergleich mit dem Bis-[4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen]-ammonium-System (**16**) eindeutig zugeordnet werden können. Tab. 4 zeigt die Zuordnungen zusammen mit den Werten vergleichbarer neutraler und geladener Carbazol-Systeme.

Aus den Daten der Verbindungen mit 4,4'-Dimethyl-2,2'-biphenylylen-Gruppen geht hervor, daß in erster Linie die Resonanzsignale der Wasserstoffe in 3-Position sehr vom Substitutions- und Ladungsgrad des Stickstoffs beeinflusst werden. Im *N*-unsubstituierten (**10**) und im *N*-methylsubstituierten 2,7-Dimethyl-carbazol (**28**) liegt die Resonanz der 3-Wasserstoffe normal, d. h. sie ist vergleichbar mit den Signalen der übrigen aromatischen Wasserstoffe. Wird der Stickstoff durch eine zweite Methyl-Gruppe zur Onium-Struktur **26** aufkoordiniert, so erfahren diese Protonen eine drastische Entschirmung. Wird hingegen die Onium-Struktur im Spirosystem **16**

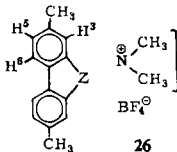
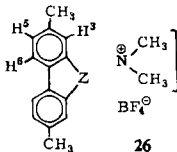
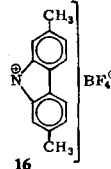
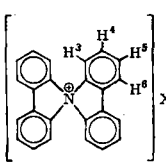


Abbild. 3. ¹H-NMR-Spektrum des Bis-2,2'-biphenylylen-ammonium-chlorids (**15**) in D₂O; Registrierbereich 500 Hz

³²⁾ H. J. Wilfinger, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970.

³³⁾ E. M. Richards und J. C. Tebby, J. chem. Soc. [London] C 1970, 1425.

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten (60 MHz) einiger Carbazol-Systeme

Z	Solvens	Multiplizität (), chemische Verschiebung δ (ppm) und Kopplungskonstanten <i>J</i> (Hz)				Z-CH ₃
		H ³	H ⁵	H ⁶	CH ₃	
NH 10	d ₆ - Aceton	(s) 7.27	(d) 6.99 <i>J</i> _{5,6} = 7.5	(d) 7.91 <i>J</i> _{5,6} = 7.5	(s) 2.47	—
NCH ₃ 28	CDCl ₃	(s) 7.13	(d) 7.03 <i>J</i> _{5,6} = 7.5	(d) 7.91 <i>J</i> _{5,6} = 7.5	(s) 2.56	(s) 3.72
 26	CDCl ₃	(s) 8.20	(d) 7.46 <i>J</i> _{5,6} = 7.8	(d) 7.77 <i>J</i> _{5,6} = 7.8	(s) 2.60	(s) 3.93
 26	Aceton	(s) ^{a)} 8.25	(d) ^{b)} 7.61 <i>J</i> _{5,6} = 7.8	(d) 8.05 <i>J</i> _{5,6} = 7.8	—	(s) 4.0
 16	CDCl ₃	(s) 6.68	(d) ^{c)} 7.64 <i>J</i> _{5,6} = 8.0	(d) 8.21 <i>J</i> _{5,6} = 8.0	(s) 2.40	—
X	Solvens	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	
d)		(d)	(t)	(t)	(d)	
e)		6.49	7.11	7.63	8.25	
Cl	D ₂ O	<i>J</i> _{3,4} = 8.0	<i>J</i> _{3,4} = 8.0 <i>J</i> _{4,5} = 8.0	<i>J</i> _{4,5} = 8.0 <i>J</i> _{5,6} = 8.0	<i>J</i> _{5,6} = 8.0	
 15	CDCl ₃	(d) 7.00 <i>J</i> _{3,4} = 8.0	(t) 7.60 <i>J</i> _{3,4} = 8.0 <i>J</i> _{4,5} = 8.0	(t) 7.90 <i>J</i> _{4,5} = 8.0 <i>J</i> _{5,6} = 8.0	(d) 8.50 <i>J</i> _{5,6} = 8.0	
d)		(d)	(t)	(t)	(d)	
f)		7.30	7.62	7.93	8.53	
BF ₄	Aceton	<i>J</i> _{3,4} = 8.0	<i>J</i> _{3,4} = 8.0 <i>J</i> _{4,5} = 8.0	<i>J</i> _{4,5} = 8.0 <i>J</i> _{5,6} = 8.0	<i>J</i> _{5,6} = 8.0	

^{a)} Für Proton 3 läßt sich im gedehnten Spektrum (Aceton, Registrierbereich 100 Hz) neben der *m*-Kopplung (*J*_{3,5} = 1.3 Hz) undeutlich eine weitere Kopplung mit *J* ≈ 0.7 Hz beobachten.

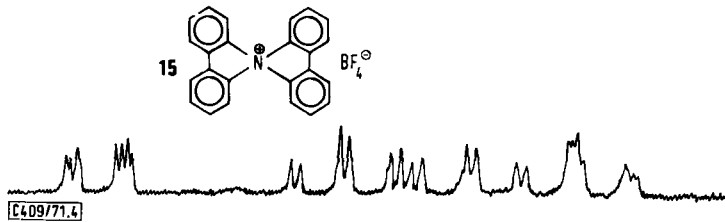
^{b)} Im fünfmal gedehnten Spektrum (Aceton, Registrierbereich 100 Hz) läßt sich für H⁵ neben der *o*-Kopplung (*J*_{5,6} = 7.7 Hz) und der *m*-Kopplung (*J*_{3,5} = 1.3 Hz) noch eine lang-range-Kopplung mit der Methylgruppe (*J*_{5,CH₃} ≈ 0.7 Hz) beobachten. Von den sechs zu erwartenden Signalen der beiden 1:3:4:4:3:1-Systeme sind allerdings jeweils nur die vier inneren Linien gut aufgelöst. Eine vergleichbare Kopplung eines *o*-Protons mit einer Methylgruppe (0.7 Hz) liegt im *p*-Nitro-toluol vor: B. Dischler, Z. Naturforsch. 26a, 888 (1965).

^{c)} Gedehntes Spektrum (CDCl₃, Registrierbereich 100 Hz). Es gilt das gleiche wie unter b); *J*_{5,6} = 7.8 Hz; *J*_{3,5} = 1.3 Hz; *J*_{5,CH₃} ≈ 0.6 Hz.

^{d)} Wegen der *m*-Kopplungen (*J* ≈ 1–1.5 Hz) sind alle Signale verbreitert bzw. schwach aufgefalten.

^{e)} Im gedehnten Spektrum (D₂O, Registrierbereich 100 Hz) sind für H⁴, H⁵ und H⁶ auch die *m*-Kopplungen sehr gut zu erkennen. Für H⁶ wird die *p*-Kopplung (*J*_{3,6}) zu ca. 0.5 Hz gefunden. H³ erscheint lediglich als breites Dublett (*J*_{3,4} = 7.4 Hz).

^{f)} Im gedehnten Spektrum (Aceton, Registrierbereich 100 Hz) (vgl. Abbildung) ist neben *o*- und *m*-Kopplung auch die *p*-Kopplung (*J*_{3,6} ≈ 0.6 Hz) für H⁶ mit seltener Klarheit zu erkennen.



Abbild. 4. ^1H -NMR-Spektrum des Bis-2,2'-biphenylyl-ammonium-tetrafluorborats (15) in Aceton; Registrierbereich 100 Hz

realisiert, so tritt eine Überkompensation des von der positiven Ladung des Zentralatoms herrührenden entschirmenden Einflusses durch den wegen der besonderen geometrischen Verhältnisse wirksam werdenden Abschirmeffekt der zweiten Carbazol-Einheit ein; die 3-Protonen erscheinen bei wesentlich höherer Feldstärke. (Auch bei einigen 9,9'-Spiro-bifluoren-Derivaten wurde für die 3-Protonen die Kernresonanzabsorption bei höchstem Feld gefunden³⁴⁾.)

Aus der Tab. 4 folgt weiterhin, daß die chemischen Verschiebungen aller aromatischen Protonen der einzelnen Kationen eine mehr oder weniger ausgeprägte Abhängigkeit vom Solvens und auch vom zugehörigen Anion zeigen, was einer systematischen Untersuchung wert sein dürfte.

Diese Arbeiten wurden mit Mitteln des *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, danken wir für Sachspenden und verschiedene Spektrenaufnahmen.

Beschreibung der Versuche

Chromatographische Trennverfahren

Für die *Dünnschichtchromatographie* verwendete man Kieselgel G nach *Stahl*. Die Substanzflecken wurden größtenteils mit Chromschwefelsäure, seltener mit Jod angefärbt oder aber durch Bestrahlen mit UV-Licht (Wellenlänge 254 oder 366 nm) sichtbar gemacht.

Für die *Säulenchromatographie* diente neutrales oder basisch eingestelltes Aluminiumoxid der Korngröße 0.05–0.2 mm.

Fraktionierte säulenchromatographische Trennungen wurden bei kleineren Ansätzen und wenn es auf eine besonders gute Reproduzierbarkeit ankam mit Aluminiumoxid (0.05–0.2 mm Korngröße) der höchsten Aktivitätsstufe bei einem Verhältnis Adsorbens/Adsorbat = 100:1 bis 200:1 durchgeführt. Die Maße der jeweils verwendeten Säule werden im folgenden in cm angegeben, wobei *d* den Durchmesser bezeichnet und *l* die Höhe des eingefüllten Adsorbens. *l'* ist die Höhe des mit Substrat (aus Methylenechlorid-Lösung) beladenen Adsorbens.

Schmelz- und Zersetzungspunkte bis 260° sind nicht korrigiert und wurden im Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli der Firma W. Büchi, Flawil/Schweiz, bestimmt. Schmelz- und Zersetzungspunkte oberhalb 260° sind im Aluminiumblock ohne Korrektur ermittelt worden.

Spektren

Die *Infrarot-Spektren* wurden in KBr mit den Spektrometern Modell 21 und Modell 221 der Firma Perkin-Elmer & Co. GmbH, Bodenseewerk Überlingen, aufgenommen.

³⁴⁾ G. Haas und V. Prelog, *Helv. chim. Acta* **52**, 1202 (1969).

Ultraviolett-Spektren wurden mit dem UV-Spektralphotometer Leitz-Unicam SP. 800 der Firma Ernst Leitz GmbH, Wetzlar, bzw. einem Zeiß-Gerät DMR-261-66/43 in der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG Ludwigshafen/Rhein vermessen.

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ wurden mit dem Gerät A 60 der Firma Varian Associates, Palo Alto, Californien aufgenommen.

Massenspektren sind mit dem Gerät Atlas- CH_4 bzw. mit dem doppeltfocussierenden Massenspektrometer der Firma Varian MAT, Bremen, vermessen worden.

Stickstoffarylierungen nach Ullmann^{21a,21b}) wurden in siedendem Nitrobenzol vorgenommen, wobei man das bei der Reaktion entstehende Wasser zusammen mit einem Teil des Nitrobenzols abdestillierte. Das vom Wasser befreite Nitrobenzol wurde wieder dem Reaktionsgemisch zugeführt. Dieses Verfahren ließ sich durch den kontinuierlichen Entzug des Wassers mittels eines mit feinkörnigem, wasserfreiem Calciumchlorid gefüllten Soxhlet-Extraktors vereinfachen^{21b}). Bei kleineren Ansätzen trat an die Stelle des Soxhlet-Extraktors ein kleiner Luftkühler, in den eine mit Calciumchlorid gefüllte Extraktorhülse geschoben worden und dessen oberem Ende ein Trockenrohr aufgesetzt war.

Als Kupferkatalysator für die Stickstoffarylierungen verwendete man käufliches „*Naturkupfer C*“ in Pulverform. K_2CO_3 wurde vorher fein pulverisiert und über Nacht bei 120° getrocknet. Nitrobenzol wurde über K_2CO_3 aufbewahrt.

*2,2'-Dinitro-biphenyl (3)*¹⁸⁾: In eine siedende Lösung von 600 g (3.8 Mol) *o*-Chlor-nitrobenzol in 1.8 l Dimethylformamid wurden unter Rühren 250 g (3.93 Mol) *Kupferpulver C* in kleinen Portionen so eingetragen, daß die Reaktion nicht zu heftig wurde. Nach 4–5 Stdn. fügte man unter heftigem Rühren vorsichtig weitere 250 g (3.93 Mol) Kupfer zu. Nach 15 Stdn. Rückkochen ließ man auf ca. 80° abkühlen und filtrierte zweimal durch große, doppelt gelegte Faltenfilter in 8–10 l Wasser, worauf das rohe 3 ausfiel. Nach Absaugen und Trocknen an der Luft 351 g (75%) = mittlere Ausb. aus mehreren Ansätzen. Aus Essigester (Aktivkohle, zum Filtrieren beheizten Trichter verwenden!) 294 g (63%) derbe, dunkelgelbe Kristalle, Schmp. $122-124^\circ$.

*Partielle Reduktion von 3 zu 5 mit Natriumpolysulfid*³⁵⁾: Zu einer Lösung von 0.665 Mol Natriumsulfidhydrat in 500 ccm Wasser gab man bei ca. $60-70^\circ$ portionsweise unter Rühren 40 g (1.25 Mol) Schwefel bis er völlig gelöst und eine klare, orange-gelbe Lösung entstanden war (ca. 30–45 Min.). Diese fügte man dann zu einer siedenden, gerührten Lösung von 140 g (0.57 Mol) *2,2'-Dinitro-biphenyl (3)* in 2 l Äthanol. Nach 3–4 Stdn. Kochen ließ man abkühlen und das schwarzbraune Gemisch über Nacht bei Raumtemp. stehen. Äthanol wurde dann i. Vak. im Rotationsverdampfer nahezu vollständig abgezogen, wobei ein schwarzbraunes, zähes Öl (ca. 200 ccm) zurückblieb, das unter lebhaftem Rühren in 1 l Eiswasser gegeben wurde. Das vom Öl dekantierte Wasser wurde dreimal mit je 100 ccm Äther durchgeschüttelt. Das dunkle Öl behandelte man vier- bis fünfmal mit je 200 ccm Äther, worauf man die vereinigten Extrakte filtrierte und die tiefbraune Ätherlösung über Nacht über viel festem Natriumhydroxid trocknete³⁶⁾. Es setzten sich größere Mengen von dunklen, flockigen Verunreinigungen ab, die abfiltriert wurden. Beim Einengen des Filtrats auf ca. 200–250 ccm fiel ein orangeroter Niederschlag aus (7–8 g, Schmp. $94-96^\circ$, Struktur unbekannt), der abgetrennt wurde. Aus dem tiefroten Filtrat konnte durch Einleiten eines kräftigen *Chlorwasserstoffstroms* (ca. 30 Min.) das *2-Nitro-2'-amino-biphenyl-hydrochlorid (5 \cdot \text{HCl})* als braungelber

³⁵⁾ J. A. Cade und A. Pilbeam, J. chem. Soc. [London] **1964**, 114; L. Mascarelli und D. Gatti, Gazz. chim. ital. **61**, 782 (1931).

³⁶⁾ D. Purdie, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2276 (1941).

und verklebter Niederschlag gefällt werden. Aus heißem Wasser (800 ccm, Aktivkohle, Filtrieren, Einengen auf 200 ccm) farblose bis schwach gelbliche Nadeln: 69.0 g (49%) (mittlere Ausb. aus mehreren Ansätzen), Schmp. 225–228° unter Aufschäumen und Zersetzung.

Zu 44.5 g (0.177 Mol) *Hydrochlorid* in 300 ccm warmem Wasser fügte man unter Rühren langsam 10 g (0.25 Mol) *Natriumhydroxid* in 80 ccm Wasser. Das *Amin 5* fiel als dunkelrotes Öl, das bisweilen beim Abkühlen kristallin erstarrte. Die Lauge dekantierte man und extrahierte sie dreimal mit je 50 ccm Äther. Die mit dem Amin vereinigten Extrakte wusch man mehrmals mit Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und entfernte das Lösungsmittel. Gelber, kristalliner Rückstand: 35.2 g (92.5%). Aus Methanol 29.4 g (77%) *2-Nitro-2'-amino-biphenyl (5)*, gelbe seidige Nadeln, Schmp. 66–67°.

2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyl-biphenyl (4)^{19,20}: In eine auf 170–180° erwärmte gerührte Lösung von 300 g (1.14 Mol) *4-Jod-3-nitro-toluol*³⁷ in 300 ccm Nitrobenzol wurden über eine Zeitspanne von 15 Min. 150 g (2.63 Mol) *Kupferpulver* gleichmäßig eingetragen, was lebhaftes Sieden verursachte. Nach 3 Stdn. Rückkochen und Abkühlen auf ca. 110° wurden mit Wasserdampf ca. 3–3.5 l Destillat übergetrieben. Der dabei zurückgebliebene braune Kristallkuchen wurde nach Dekantieren des Wassers in warmem Aceton (ca. 900 ccm) gelöst. Filtrieren von den Kupfersalzen, Behandeln mit Aktivkohle, erneutes Filtrieren, Einengen auf ca. 200–250 ccm und Köhlen lieferten schmutzig-gelbe Kristalle, 131.3 g (85%), Schmp. 135–137°. Aus Äthanol/Aktivkohle Schmp. 138–139°.

Partielle Reduktion von 4 zu 2-Nitro-2'-amino-4,4'-dimethyl-biphenyl (6)^{38,39}: *4* wurde in der bei der Reduktion von *3* zu *5* angegebenen Weise mit *Natriumpolysulfid* umgesetzt. Die bei der Aufarbeitung des aus 78 g (0.286 Mol) *4* entstandenen Reaktionsgemisches angefallene orangerote Ätherlösung (ca. 900 ccm) des rohen Amins *6* engte man nach Trocknen über Ätznatron auf ca. 250 ccm ein, wobei sich auch hier ein gelber Niederschlag unbekannter Zusammensetzung abzuschneiden begann (2.7 g). Nach Filtrieren wurde mit 250 ccm *2n HCl* durchgeschüttelt. Es bildeten sich zwei Phasen aus, dazwischen ein gelblicher Niederschlag von *6·HCl*. Dieses *Hydrochlorid* wurde abfiltriert (31.7 g), worauf man die Phasen trennte und die Ätherlösung nochmals mit je 80 ccm *2n HCl* extrahierte. Die vereinigten salzsauren Extrakte lieferten nach Einengen weitere 4.8 g rohes *6·HCl*. Gesamtausbeute 36.5 g (46%). Aus Wasser (Aktivkohle) 30.8 g (39%) schwach gelbliche Kristalle, Zers.-P. 124–126°.

Die freie Base *6* wurde aus dem Hydrochlorid, wie oben beschrieben, mit 89proz. Ausbeute freigesetzt: rotes Öl³⁸, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

IR von *6·HCl*: Ammoniumbande 3200, NO₂ 1510 und 1350/cm; ¹H-NMR von *6* (in CDCl₃): Aromatenmultipllett δ 7.70–6.50, NH₂ 3.77, CH₃ 2 s 2.33, 2.18, Verhältnis 6.44:2:6.3 (ber. 6:2:6).

*2-Jod-2'-nitro-biphenyl (7)*³⁵: 105 g (0.42 Mol) *2-Nitro-2'-amino-biphenyl-hydrochlorid (5·HCl)* wurden unter Rühren in 252 ccm halbkonz. *Salzsäure* suspendiert, worauf man bei –5° während 1 Stde. eine Lösung von 30 g (0.435 Mol) *Natriumnitrit* in 150 ccm Wasser zutropfte. Nach weiteren 2 Stdn. Rühren bei 0° zerstörte man durch vorsichtige Zugabe von Amidosulfonsäure überschüss. Nitrit. Die tiefrotbraune Lösung wurde in kleinen Portionen zu einer gut gerührten und auf 70° vorgewärmten *Kaliumjodid*-Lösung (140 g = 0.843 Mol in 140 ccm Wasser) gegeben. Nach weiteren 30 Min. Erwärmen auf 80° wurde die abgekühlte wäßr. Phase durch Zusatz von etwas Hydrogensulfid-Lauge entfärbt und von dem am Boden sitzenden schwarzen Öl dekantiert. Das Öl durchmengte man innig siebenmal mit je 100 ccm Benzol und dekantierte von den unlöslichen schwarzen Schmierern. Die vereinigten Extrakte

³⁷) C. Willgerodt und M. Simonis, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 269 (1906).

³⁸) L. Mascarelli und D. Gatti, Gazz. chim. ital. **59**, 858 (1929).

³⁹) A. Angeletti und A. Brambilla, Gazz. chim. ital. **60**, 967 (1930).

wurden filtriert und dreimal mit 10proz. wäßr. Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumhydroxid wurde das Lösungsmittel abrotiert und das verbleibende dunkle Öl mit wenig Methanol vermengt, worauf rohes **7** auskristallisierte. Nach zweimaligem Waschen mit wenig kaltem Methanol 64.4 g (47%) dunkelgelbe, derbe Kristalle, Schmp. 80–82°. Aus Methanol/Aktivkohle 51.3 g (38%), Schmp. 84°.

*2-Jod-2'-nitro-4,4'-dimethyl-biphenyl (8)*³⁹⁾: Die Diazotierung von 10.6 g (38 mMol) *2-Nitro-2'-amino-4,4'-dimethyl-biphenyl-hydrochlorid (6·HCl)* und Zersetzung der rotviolettten *Diazoniumsalz*-Lösung mit *Kaliumjodid* erfolgte, wie oben beschrieben. Das erhaltene braunschwarze Öl wurde dreimal mit je 100 ccm Äther ausgezogen, wobei der größte Teil in Lösung ging. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit Hydrogensulfitleauge, mit verd. Natronlauge und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen (Na₂SO₄) engte man die braune Lösung auf ca. 80 ccm ein und chromatographierte über neutrales Al₂O₃ (*d* = 3, *l* = 17, *l'* = 10) mit 900 ccm Cyclohexan/Benzol (1:1): 5.32 g (40%) hellgelbes **8**, Schmp. 77–80°. Aus Äthanol (Aktivkohle) 4.19 g (31%), Schmp. 80–81° (Literatur-Ausb. 9.6%^{39)!}.)

¹H-NMR (CDCl₃): Aromat. H δ 6.99–7.89; CH₃ s 2.36, 2.50.

*9-[2'-Nitro-2-biphenyl]-carbazol (11)*¹⁷⁾: 24 g (143.5 mMol) *Carbazol*, 40 g (123 mMol) *2-Jod-2'-nitro-biphenyl (7)*, 22 g (159 mMol) K₂CO₃ und 1.6 g *Kupferpulver* wurden unter Rühren und Abdestillieren des entstandenen Wassers 15–18 Stdn. auf 200–210° (Ölbadtemp.) erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde das aus der Schmelze an die kälteren Stellen der Apparatur sublimierende Carbazol durch Abschmelzen (fächelnde Bunsenbrennerflamme) dem Reaktionsgemisch wieder zugeführt. Das erkaltete Gemisch wurde nach Zerkleinern dreimal mit je 100 ccm CHCl₃ ausgezogen, die braune Lösung filtriert und nach Einengen über Al₂O₃ chromatographiert (Säule: *d* = 3.6, *l* = 40, *l'* = 12). Nach Eluieren mit 2.5–2.7 l Benzol/Cyclohexan (1:1) 19.2 g (43%) **11**, Schmp. 125–128°. Aus Äthanol/Benzol (3:1) 17.35 g (39%), Schmp. 129–131°. Weitere zweimal aus Äthanol: Schmp. 131–132°, hellgelbe Kristalle.

C₂₄H₁₆N₂O₂ (364.4) Ber. C 79.10 H 4.42 N 7.68 Gef. C 78.88 H 4.35 N 7.93

Massenspektrum: M⁺ *m/e* 364.

2,7-Dimethyl-9-[2'-nitro-4,4'-dimethyl-2-biphenyl]-carbazol (12): 2.05 g (10.5 mMol) *2,7-Dimethyl-carbazol (10)* (s. S. 905), 3.53 g (10 mMol) *2-Jod-2'-nitro-4,4'-dimethyl-biphenyl (8)*, 1.4 g (10.1 mMol) K₂CO₃, 150 mg *Kupferpulver* und 30 ccm Nitrobenzol wurden unter Rühren 20 Stdn. auf 210° (Ölbadtemp.) erhitzt. Nach Wasserdampfdestillation wurde das verbleibende dunkle Öl in Chloroform aufgenommen, worauf man die wäßr. Phase noch zweimal mit Chloroform auszog. Nach Filtrieren der vereinigten CHCl₃-Extrakte und Trocknen (Na₂SO₄) wurde die braun-schwarze Lösung auf ca. 30 ccm eingengt und über Al₂O₃ (neutral) chromatographiert (Säule: *d* = 3, *l* = 28, *l'* = 6); Fraktion 1–3 zu je 150 ccm, Fraktion 4–40 zu je 25 ccm; Laufmittel: Cyclohexan/Benzol (2:1). Nach Vereinigen der Fraktionen 5–38 und Abziehen des Elutionsmittels 1.53 g (36%) gelbes **12**, Schmp. 174–177° (ab 166° leichtes Sintern), laut DC-Chromatogramm noch mit geringen Mengen einer schneller laufenden Substanz verunreinigt. Aus Äthanol 1.15 g (27%) gelbe, glitzernde Kriställchen, Schmp. 178–180°.

C₂₈H₂₄N₂O₂ (420.5) Ber. C 79.97 H 5.75 N 6.66 Gef. C 79.60 H 5.90 N 6.89

¹H-NMR (CDCl₃): Aromat. H δ 6.90–7.88; CH₃ 3 s 2.14 (3 H), 2.39 (6 H), 2.46 (3 H).

Die Reduktion der Nitro-biphenyle zu den entsprechenden Aminen, nach Routine-Verfahren⁴⁰⁾ in äthanol. Lösung mit *Hydrazinhydrat* und *Raney-Nickel* durchgeführt, lieferte zu friedenstellende Ergebnisse.

⁴⁰⁾ Organikum, S. 486, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963.

9-[2'-Amino-2-biphenyl]-carbazol (13)¹⁷: Aus 51.6 g (0.141 Mol) 9-[2'-Nitro-2-biphenyl]-carbazol (11) Ausb. 43.7 g (92%), leicht gelbliche Kristalle, Schmp. 153—156°. Aus Äthanol 34.8 g (73%), Schmp. 156—158°, erneut aus Äthanol: 157—158°.

$C_{24}H_{18}N_2$ (334.4) Ber. C 86.19 H 5.42 N 8.37 Gef. C 86.10 H 5.55 N 8.37

2,7-Dimethyl-9-[2'-amino-4,4'-dimethyl-2-biphenyl]-carbazol (14): Die Reduktion von 1.2 g (2.85 mMol) 2,7-Dimethyl-9-[2'-nitro-4,4'-dimethyl-2-biphenyl]-carbazol (12) erbrachte 1.08 g (97.5%) 14. Aus Äthanol 830 mg (75%) farblose Kristalle, Schmp. 180—181°.

Bis-2,2'-biphenylen-ammonium-jodid (15)¹⁷: Zu einer auf -5° gekühlten Suspension von 28.5 g (85.15 mMol) 9-[2'-Amino-2-biphenyl]-carbazol (13) in 310 ccm Eisessig und 65 ccm Wasser wurden langsam unter Rühren 8.84 g (128 mMol) Natriumnitrit in 18 ccm Wasser getropft (Temp. nicht über 0°). Nach weiteren 60 Min. Rühren bei 0° und vorsichtiger Zugabe von 4.2 g (43.3 mMol) Amidosulfonsäure (kleine Portionen, da starkes Schäumen!) erwärmte man die tiefrote Diazoniumsalz-Lösung langsam unter Rühren auf $70-80^\circ$ (Wasserbad), wobei die Farbe nach hellgelb wechselte und sich ein brauner Teer abschied. Nach 1 Stde. bei dieser Temp. ließ man auf ca. 40° abkühlen und entfernte i. Vak. die Essigsäure (Rotationsverdampfer!). Der rotbraune, verklebte Rückstand wurde nun zwei- bis dreimal mit Chloroform behandelt und filtriert. Aus den vereinigten $CHCl_3$ -Auszügen wurde das Lösungsmittel i. Vak. bis fast zur Trockne abgezogen und der verbliebene Rückstand mehrmals mit Äther gut durchgemengt, worauf man den Äther jeweils dekantierte. Der nach Abziehen des Äthers aus den vereinigten Auszügen erhaltene braune Teer (10.7 g) wurde chromatographiert (Säule), wodurch man das polycyclische Amin 20 erhielt (s. S. 897). Das auf diese Weise von anorganischen Salzen und organischen Nebenprodukten und Verunreinigungen befreite Bis-2,2'-biphenylen-ammonium-acetat wurde nach Abdunsten der anhaftenden Ätherreste in warmem Wasser gelöst (ca. 270—300 ccm) und über Aktivkohle filtriert, worauf durch Zusatz von 50 g (0.301 Mol) Kaliumjodid in 50 ccm Wasser das Jodid gefällt wurde. 21.85 g (57%) schwach gelbliche, derbe Kristalle, Schmp. 285—288° (Zers.). Aus Wasser 16.7 g (44%), aus Chloroform/Äther feinkristallines Produkt.

$C_{24}H_{16}N_2J_2$ (445.3) Ber. C 64.73 H 3.62 J 28.49 N 3.15
Gef. C 64.48 H 3.71 J 28.38, 28.77 N 3.20

Bromid: Aus 15 und Silberbromid in Wasser/Aceton; Ausb. 91%. Zweimal aus Chloroform/Äther 81%, farblos, feinkristallin, Zers.-P. 319—321°.

$C_{24}H_{16}N_2Br_2$ (398.3) Ber. C 72.37 H 4.05 Br 20.06 N 3.51
Gef. C 72.25 H 4.32 Br 20.37 N 3.69

Chlorid: Aus 15 mit Silberchlorid; 88% farblose Kristalle aus Äthanol/Äther. Zers.-P. 325—328°. Sehr gut in Wasser löslich.

$C_{24}H_{16}N_2Cl_2$ (353.85) Ber. C 81.46 H 4.55 Cl 10.02 N 3.95
Gef. C 81.46 H 4.77 Cl 10.20 N 3.82

Trijodid: Aus 15 und J_2 in Äthanol; 91% braune, metallisch glänzende Nadeln. Aus Äthanol/Äther Schmp. 221—222°.

$C_{24}H_{16}N_2J_3$ (699.1) Ber. C 41.23 H 2.30 J 54.45 N 2.00
Gef. C 41.52 H 2.41 J 53.86 N 1.75

Tetrafluoroborat: Aus 15 und $NaBF_4$ in Wasser; Ausb. 88%. Aus Wasser 70%, farblose Kristalle, Schmp. 280—282° (Zers.).

$C_{24}H_{16}N_2[BF_4 \cdot H_2O]$ (423.2) Ber. C 68.11 H 4.28 N 3.30 Gef. C 68.00 H 4.59 N 3.10

Zweimal aus Äthanol: kristallwasserfreies Bis-2,2'-biphenylen-ammonium-tetrafluoroborat, Schmp. 270—272° (Zers.).

Trijodomercurat: Aus **15**, *Quecksilber(II)-jodid* und *Kaliumjodid* in Wasser/Aceton; 71% gelbe, verfilzte Nadeln, Schmp. 206–208° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{24}H_{16}N]HgJ_3$ (899.7) Ber. C 32.03 H 1.79 N 1.55 Gef. C 31.69 H 1.81 N 1.29

Tetraphenylborat: Aus **15** und *Natriumtetraphenylborat* in Wasser. Aus Dimethylformamid/Benzol 90%, Zers.-P. 286–291°. Bei Lagerung am Licht allmählich Gelbfärbung.

$C_{24}H_{16}N]C_{24}H_{20}B$ (637.6) Ber. C 90.41 H 5.69 N 2.19 Gef. C 90.21 H 5.91 N 2.08

Tris-2,2'-biphenylylen-phosphat: Aus **15** und *Kalium-tris-2,2'-biphenylylen-phosphat*⁴¹⁾ in Aceton; Ausb. 91.5%, Zers.-P. 283–286°, aus Aceton/Äther (lichtempfindlich).

$C_{24}H_{16}N]C_{36}H_{24}P$ (806.0) Ber. C 89.41 H 5.00 N 1.73 Gef. C 89.37 H 5.22 N 1.89

Pikrat: Aus **15** und *Kalium-pikrat* in wäBr. Äthanol, Ausb. 92%. Aus Äthanol/Wasser 79%, Schmp. 229–230°.

$C_{24}H_{16}N]C_6H_2N_3O_7$ (546.5) Ber. C 65.93 H 3.31 N 10.25 Gef. C 65.98 H 3.52 N 10.23

Dibenz[4,5;6,7]azepino[1,2,3-jk]carbazol (20): Die 10.7 g braunen Teers, die bei der Spiroammoniumacetat-Synthese (s. bei **15**) erhalten worden waren, löste man in Chloroform und chromatographierte über Al_2O_3 (neutral) (Säule: $d = 3$, $l = 20$, $l' = 18$). Durch 250 ccm Petroläther (40–60°), 250 ccm Petroläther (40–60°)/Cyclohexan (1:1) und 250 ccm Cyclohexan wurde *keine* Substanz von der Säule gewaschen. 800 ccm Cyclohexan/Benzol (1:1) eluierten dann (Fraktionen à 25 ccm) 4.25 g (16%) rohes, leicht gelbliches **20** (Fraktion 3–11 und 12–35 insgesamt). Das Produkt aus den Fraktionen 3–11 (1.01 g), das nur geringfügig verunreinigt war (DC-Kontrolle), wurde, da alle Kristallisationsversuche gescheitert waren, nochmals chromatographiert (Säule: $d = 2$, Adsorptionsmittel 120 g Al_2O_3 , neutral; Elutionsmittel Cyclohexan/Benzol 3:1, ca. 1.2 l). Man erhielt nach Vereinigen von 28 Fraktionen zu je 25 ccm 870 mg farbloses **20**, aus Äthanol 760 mg kleine, glitzernde Kristalle, Schmp. 123–126°. Aus Cyclohexan und nochmals aus Äthanol Schmp. 124–126°.

$C_{24}H_{15}N$ (317.4) Ber. C 90.82 H 4.76 N 4.41 Gef. C 90.50 H 4.84 N 4.49

Massenspektrum: M^+ *m/e* 317 (100%), M^{2+} *m/2e* 158.5 (14%).

Bis-[4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen]-ammonium-jodid (16): 830 mg (2.11 mMol) *2,7-Dimethyl-9-[2'-amino-4,4'-dimethyl-2-biphenyl]-carbazol (14)* wurden in 8 ccm *Eisessig* und 1.7 ccm Wasser suspendiert und mit 222 mg (3.21 mMol) *Natriumnitrit* in 1.5 ccm Wasser bei 0°, wie oben beschrieben, diazotiert. Erwärmen der rotbraunen *Diazoniumsalz*-Lösung und anschließende analoge Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferten neben 295 mg braunem Teer eine klare, farblose, wäßrige Lösung des *Bis-[4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen]-ammonium-acetats*, die in der Siedehitze auf ca. 10 ccm eingeengt wurde. Nach Zugabe von 3 g (18 mMol) *Kaliumjodid* in 5 ccm Wasser rötlich-brauner, klebriger Niederschlag von rohem **16**, 547 mg (51%), Schmp. 309–312° (Zers.), ab 300° zunehmende Braunfärbung. Umkristallisationsversuche aus den verschiedensten Solventien erbrachten stets aufgequollene, schmierige Niederschläge, so daß auf eine weitergehende Reinigung verzichtet werden mußte.

Tetrafluorborat: 480 mg (0.96 mMol) **16** wurden in 30 ccm warmem Aceton/Wasser (1:1), mit 1.1 g (10 mMol) *Natriumtetrafluorborat* in 10 ccm Aceton und 10 ccm Wasser versetzt. Einengen bis zur beginnenden Kristallisation lieferte nach Kühlen und Absaugen 365 mg (83%) weißes, kristallines Tetrafluorborat, Schmp. 314–316° (Zers.), aus Äthanol/Wasser.

$C_{28}H_{24}N]BF_4$ (461.3) Ber. C 72.89 H 5.24 N 3.03 Gef. C 72.87 H 5.65 N 2.81

⁴¹⁾ D. Hellwinkel, Chem. Ber. **99**, 3628 (1966).

1.6.10.15-Tetramethyl-dibenz[4.5;6.7]azepino[1.2.3-jk]carbazol (21): Die 295 mg Teer der Spiroammoniumacetat-Darstellung (s. bei 16) wurden über Aluminiumoxid chromatographiert (Säule: $d = 3$, $l = 13$, $r = 3$). 500 ccm Cyclohexan und 850 ccm Cyclohexan/ C_6H_6 (3:1) eluierten 86 mg (11%) rohes 21. Aus Äthanol 62 mg (8%) farblose Kristalle, Schmp. 206 bis 208°. Im festen Zustand wie auch in Lösung zeigte 21 bei UV-Lichtbestrahlung eine starke, blaue Fluoreszenz.

$C_{28}H_{23}N$ (373.5) Ber. C 90.04 H 6.20 N 3.75 Gef. C 89.33 H 6.44 N 3.87

Massenspektrum: M^+ m/e 373 (100%); M^{2+} $m/2e$ 186.5 (15%); $M-H = 372$ (5.5%), $M-15$ (CH_3) = 358 (9%), $M-30$ ($2 \times CH_3$) = 343 (10.5%).

1H -NMR (in $CDCl_3$): CH_3 4 s δ 2.16, 2.31, 2.45 und 2.59; arom. H m 6.85–7.85.

Diphenyl-2.2'-biphenylylen-ammonium-jodid (2)¹⁾ und 9-Phenyl-9H-tribenz[b.d.f.]azepin (17): Wie bei 11 (s. S. 895) wurden 21.7 g (66.6 mMol) 2-Jod-2'-nitro-biphenyl (7) mit 12.4 g (73.3 mMol) Diphenylamin, 9.7 g (70.0 mMol) K_2CO_3 und 1 g Kupferpulver umgesetzt. Säulenchromatographie über Al_2O_3 (neutral) mit Benzol/Cyclohexan (1:1) (1.8 l) lieferte 18.3 g (74%) 2-Nitro-2'-diphenylamino-biphenyl¹⁾, Schmp. 118–121°. Aus Äthanol 16.0 g (65%), Schmp. 121–123°, gelbe Kristalle.

Bei der Darstellung dieser Substanz nach der Literaturvorschrift¹⁾ aus 30.0 g (0.14 Mol) 2-Nitro-2'-amino-biphenyl (5), 90 ccm (0.8 Mol) Jodbenzol, 26 g K_2CO_3 und 2 g Cu erhielt man durch Säulenchromatographie über Al_2O_3 (neutral) mit Cyclohexan/Benzol (2:1) 4.2 g Triphenylamin (!) (aus Äthanol Schmp. 124–125°, Mischprobe, DC-Vergleich), 6.1 g eines Gemisches aus Triphenylamin und 2-Nitro-2'-diphenylamino-biphenyl und 44.5 g (86%) des letzteren. Aus Methanol/Essigester (3:1) 38.6 g (75%), Schmp. 123–125°.

Die Reduktion von 29.3 g (79.9 mMol) dieser Verbindung erfolgte, wie für das Carbazol-derivat 11 beschrieben: 24.8 g (92%) 2-Amino-2'-diphenylamino-biphenyl, Schmp. 106–109°. Aus Methanol 21.2 g (79%), Schmp. 108–110°, farblose Nadeln.

2: 23.2 g (69 mMol) 2-Amino-2'-diphenylamino-biphenyl wurden in 255 ccm Eisessig und 55 ccm Wasser suspendiert und bei -5° unter Rühren mit einer Lösung von 10 g (145 mMol) Natriumnitrit in 25 ccm Wasser diazotiert. Nach Erwärmen der rotvioletten Diazoniumsalz-Lösung auf $70-80^\circ$ wurde das Reaktionsgemisch, wie für 15 beschrieben, aufgearbeitet. Man erhielt so neben 8.05 g (37%) des in Form kleiner, dunkelgelber verklebter Klumpen angefallenen 17, das nur durch geringe Mengen Teer verunreinigt war, eine wäbr. Lösung (350 ccm) des Diphenyl-2.2'-biphenylylen-ammonium-acetats, aus der durch Zugabe von 46.5 g (0.28 Mol) Kaliumjodid in 50 ccm Wasser das Jodid 2 gefällt wurde. 13.5 g (44%) weiße bis schwach gelbliche Kristalle, Schmp. 275–278¹⁾ (Braunfärbung, Zers.). Aus Chloroform/Äther 12.6 g (41%); keine Veränderung des Schmelzpunktes.

17: Das vorstehend abgetrennte rohe 17 wurde zerkleinert und, um den anhaftenden Teer zu entfernen, mit kaltem Äthanol gewaschen und danach aus Äthanol/Benzol (1:1) (Aktivkohle) umkristallisiert: 5.78 g (26%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 160–162° (ab 157° Sintern). Nochmalige Umkristallisation lieferte ein immer noch hellgelbes Produkt vom Schmp. 162 bis 163°. Das DC (Laufmittel Cyclohexan) zeigte, daß die hellgelbe Färbung durch eine am Startpunkt haftende unbekannte Verunreinigung hervorgerufen wurde. Zur weiteren Reinigung wurden deswegen 700 mg (2.29 mMol) des gelben Produktes über Al_2O_3 (neutral) mit Cyclohexan chromatographiert: 650 mg farbloses 17. Aus Äthanol kleine glitzernde Kristalle vom Schmp. 162–163°.

$C_{24}H_{17}N$ (319.4) Ber. C 90.25 H 5.36 N 4.38 Gef. C 90.00 H 5.32 N 4.61

Massenspektrum: M^+ m/e 319 (100%); M^{2+} $m/2e$ 159.5 (9.5%); $M-77 = 242$ (2.5%), $M-78 = 241$ (6%), $M-79 = 240$ (4%).

Cyclisierung in Schwefelsäure: 10.5 g (31.2 mMol) 2-Amino-2'-diphenylamino-biphenyl wurden in 50 ccm halbkonz. Schwefelsäure suspendiert und mit 3.22 g (46.6 mMol) NaNO_2 in Wasser diazotiert. Die tiefgrüne Diazoniumsalz-Lösung wurde danach auf etwa 70–80° erwärmt (starkes Schäumen). Nach dem Abkühlen wurde mit Natronlauge neutralisiert. Die wäbr. Phase dekantierte man von dem an den Kolbenwandungen haftenden braunschwarzen Teer und engte sie auf ca. 100 ccm ein. Nach Zugabe von 20 g (0.12 Mol) Kaliumjodid in 25 ccm Wasser und Kühlen 3.94 g (28%) hellgelbes Diphenyl-2,2'-biphenylylen-ammonium-jodid (2).

Der beim Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung entstandene Teer wurde in Äther aufgenommen, dieser mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Chromatographie über Al_2O_3 (neutral) (Säule: $d = 3$, $l = 19$, $l' = 9.5$) mit ca. 1.8 l Cyclohexan/Benzol (3:1) ergab 1.845 g (18.5%) rohes 9-Phenyl-9H-tribenz[b.d.f.]azepin (17). Aus Äthanol/Benzol (3:1) (Aktivkohle) 1.29 g (13%) farblose Kristalle, Schmp. 161–163° (ab 158° Sintern) (Mischprobe).

2 als Tetrafluoroborat¹⁾: Aus Jodid 2 und Natriumtetrafluoroborat in Wasser. Ausb. 97%, leicht gelblich. Zweimal aus Äthanol (Aktivkohle) rein weißes Produkt, Schmp. 233–235° (Zers.).

Phenyl-2,2'-biphenylylen-oxonium-jodid (23) und Tribenz[b.d.f.]oxepin (24)

2-Nitro-2'-phenoxy-biphenyl¹⁾

a) 11 g (0.117 Mol) Phenol (Merck) und 6.55 g (0.117 Mol) pulverisiertes Kaliumhydroxid wurden unter Rühren zusammengeschmolzen. Das dabei entstehende Wasser zog man i. Vak. in ein zwischen Reaktionsgefäß und Pumpe eingefügtes, mit Calciumchlorid gefülltes Trockenrohr. Nach 1 Stde. bei 150° ließ man abkühlen und gab zu dem entstandenen Kaliumphenolat, das in kleinen, graubraunen Klumpen vorlag, weitere 11.7 g (0.124 Mol) Phenol sowie 38 g (0.117 Mol) 2-Jod-2'-nitro-biphenyl (7) und 1.5 g Kupferpulver. Dieses Gemisch wurde in der eingangs beschriebenen Apparatur unter Rühren langsam auf 160° (Ölbad) erwärmt und 5 Std. bei dieser Temp. gehalten. Danach wurde noch 1 Stde. auf 190° erhitzt, worauf man das erkaltete Reaktionsgemisch mehrmals mit Äther auszog. Die vereinigten Ätherextrakte (600 ccm) wurden nach Filtrieren dreimal mit verd. Natronlauge behandelt und danach mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen (Na_2SO_4) und Abdestillieren des Äthers verblieben 32.2 g eines dunkelgelben bis braunen Öls, das über Al_2O_3 (neutral) chromatographiert wurde (Fraktionen zu je 250 ccm, Säule: $d = 5$, $l = 50$, $l' = 7$). 1.5 l Cyclohexan und 2 l Cyclohexan/Benzol (6:1) eluierten kein Produkt (Fraktion 1–14), aber anschließend erhielten wir:

Fraktion	Elutionsmittel	Produkt
15–21	Cyclohexan/Benzol (5:1)	geringe Mengen mehrerer unbekannter Verbindungen
22–30	1 l Cyclohexan/Benzol (4:1) 1 l Cyclohexan/Benzol (3:1)	4.3 g eines unbekanntes Produktes (gelbliches Öl), das einen sehr ähnlichen R_F -Wert wie das gesuchte Produkt besitzt.
31–42	1 l Cyclohexan/Benzol (2:1)	5.8 g eines Gemisches aus 2-Nitro-2'-phenoxy-biphenyl und der obigen Verbindung.
43–64	4 l Cyclohexan/Benzol (1:1)	17.1 g 2-Nitro-2'-phenoxy-biphenyl; gelbes Öl, das laut DC (Laufmittel: Cyclohexan/Benzol 3:1) immer noch die unbekanntes Verbindung enthielt.
65–67	Cyclohexan/Benzol (1:2)	800 mg 2-Nitro-2'-phenoxy-biphenyl, DC rein, gelbliches Öl, das beim Aufbewahren an Luft kristallisierte. Aus Äthanol/Petroläther 60–70° (2:1) 590 mg, Schmp. 53–54°.

Die 17.1 g der Fraktionen 43–64 wurden in Methanol in der Wärme gelöst, worauf man die Lösung auf ca. 150 ccm einengte. Nach Kühlen und Animpfen kristallisierten 12.4 g (36%) hellgelbes *2-Nitro-2'-phenoxy-biphenyl*, Schmp. 52–54°.

b) 29.6 g (0.1 Mol) *o-Jod-diphenyläther* und 15.8 g (0.1 Mol) *o-Chlor-nitrobenzol* wurden in 70 ccm Nitrobenzol gelöst und zusammen mit 53 g (0.83 Mol) *Kupferpulver* unter Rühren 2 Stdn. auf 210–215° erhitzt. Nach Wasserdampfdestillation dekantierte man die verbliebene wäbr. Phase und schüttelte sie zweimal mit Chloroform aus. Der ölige organische Anteil wurde ebenfalls mit CHCl_3 mehrmals ausgezogen. Die Chloroform-Extrakte (750 ccm) wurden vereinigt, filtriert und getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben 27.2 g eines braunen Öls, das i. Vak. fraktioniert wurde. Das DC (Laufmittel Cyclohexan/Benzol 3:1) der bei 165–195°/0.01 Torr übergehenden Hauptfraktion (11.45 g gelbes Öl) zeigte noch erhebliche Verunreinigungen an. Die Chromatographie über Al_2O_3 (neutral) (Säule: $d = 3$, $l = 28$, $l' = 5$) mit Cyclohexan/Benzol (5:2) (ca. 3.8 l) lieferte 6.87 g (24%) rohes *2-Nitro-2'-phenoxy-biphenyl* als hellgelbes Öl. Aus Äthanol (Animpfen!) 5.26 g (18.1 mMol, 18%) hellgelbe Kriställchen, Schmp. 52–54°.

*2-Amino-2'-phenoxy-biphenyl*⁷⁾: 15.2 g (52.2 mMol) *2-Nitro-2'-phenoxy-biphenyl* wurden in gewohnter Weise reduziert. Man erhielt 12.1 g (89%) farblose Kristalle, Schmp. 78–81° (ab 75° Sintern). Zweimal aus Äthanol: 8.75 g (64%) reines Amin vom Schmp. 81–82°.

*Jodid 23*⁷⁾: 5.6 g (21.4 mMol) *2-Amino-2'-phenoxy-biphenyl* wurden in 80 ccm *Eisessig* und 15 ccm Wasser suspendiert und unter Rühren bei –5° mit 2.42 g (35 mMol) *Natriumnitrit* in 8 ccm Wasser diazotiert. Die hellgelbe *Diazoniumsalz*-Lösung wurde danach auf 85° erwärmt (bei 40–45° Einsetzen der N_2 -Entwicklung). Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wie bei **15** erbrachte neben 1.2 g rotbraunem Teer 200 ccm einer wäbr. Lösung des *Phenyl-2,2'-biphenylylen-oxonium-acetats*. Diese Lösung engte man auf ca. 120 ccm ein und gab in der Wärme 15 g (90.2 mMol) *Kaliumjodid* in 20 ccm Wasser zu: 5.65 g (71%) farblose bis hellgelbe Nadeln von *Jodid 23*, Schmp. 152–155° (Zers.), aus CHCl_3 /Äther 4.9 g (61.5%) farblose Kristalle, Zers.-P. 155–157°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}$ (372.2) Ber. C 58.08 H 3.52 J 34.09 Gef. C 58.04 H 3.50 J 35.08

Bei einem Parallelansatz wurden 4 g (15.3 mMol) *2-Amino-2'-phenoxy-biphenyl* gemäß der Literaturvorschrift⁷⁾ (keine Angabe der Ausb.) in 60 ccm 10proz. *Schwefelsäure* diazotiert. Das Erhitzen der *Diazoniumsalz*-Lösung und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erbrachten neben 1.25 g Teer 3.25 g (57%) *Jodid 23*.

Tetrafluoroborat: Aus *Jodid 23* und NaBF_4 in Wasser (90%), zweimal aus Äthanol Schmp. 193–195° (Zers.).

Tribenz[b.d.f.]oxepin (24): Die oben erhaltenen 1.2 g Teer wurden über Aluminiumoxid (neutral) chromatographiert (Säule: $d = 3$, $l = 16$, $l' = 9.5$). 250 ccm Cyclohexan/Benzol (3:1), 250 ccm 2:1 und 250 ccm 1:1 eluierten 115 mg (2%) rohes **24**, zweimal aus Äthanol (Aktivkohle) 78 mg (1.5%) feine, glitzernde Kristalle, Schmp. 112–113° (Lit.²⁴⁾: 115–116°.

Massenspektrum²⁴⁾: $\text{M}^+ m/e$ 244 (100%), entsprechend $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}$; $\text{M}^{2+}m/2e$ 122 (7.5%); $\text{M}-29$ (COH) = 215 (44%); $\text{M}-28$ = 216 (26%).

UV²⁴⁾ (in Methanol): $\lambda_{\text{max}}/\lg \epsilon$ 238.5 nm/4.43 und 262/4.09.

Die bei dem in 10proz. Schwefelsäure durchgeführten Parallelansatz erhaltenen 1.25 g Teer lieferten nach Säulenchromatographie über Al_2O_3 (neutral) 60 mg (1.6%) **24**.

*2-Nitro-2'-dimethylamino-biphenyl*¹⁷⁾: Zu 55 g (0.257 Mol) *2-Nitro-2'-amino-biphenyl* (**5**) und 52 g (0.52 Mol) pulverisiertem *Calciumcarbonat* in 500 ccm Aceton wurden während 2 Stdn.

90 g (0.634 Mol) *Methyljodid* in 60 ccm Aceton getropft. Danach wurde noch 3 Stdn. bei Raumtemp. und dann 15 Stdn. unter gelindem Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen filtrierte man von den Calciumsalzen ab, wusch mit Aceton gut nach und entfernte aus dem Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. Es verblieb ein dunkelrotes Öl, das fünfmal mit je 150 ccm warmem Äther ausgezogen wurde. Aus den vereinigten, orangefarbenen Extrakten wurde der Äther abgezogen und der gelbe, teilweise kristalline Rückstand, 54.6 g (88%), Schmelzbereich 117 bis 125°, zweimal aus Essigester/Methanol (Aktivkohle) umkristallisiert: 30.1 g (48%) gelbe Kristalle, Schmp. 133–135°.

$C_{14}H_{14}N_2O_2$ (242.3) Ber. C 69.40 H 5.82 N 11.56 Gef. C 69.54 H 6.00 N 11.68

1H -NMR (in $CDCl_3$): Aromat. H δ 7.01–8.02, CH_3 2.39.

2-Nitro-2'-dimethylamino-4,4'-dimethyl-biphenyl: Zu 7.0 g (28.9 mMol) *2-Nitro-2'-amino-4,4'-dimethyl-biphenyl* (6) und 5.75 g (57.5 mMol) $CaCO_3$ -Pulver in 60 ccm Aceton tropfte man während 2 Stdn. bei Raumtemp. 10 g (70.5 mMol) *Methyljodid* in 10 ccm Aceton. Danach hielt man noch 20 Stdn. bei gelindem Sieden. Die Aufarbeitung erfolgte, wie vorstehend beschrieben. Nach vergeblichen Versuchen, die nach Eindampfen der Ätherextrakte verbleibende rotgelbe Schmiere (4.1 g) zur Kristallisation zu bringen, lieferte eine Säulenchromatographie ($d = 2$, $l = 25$, $l' = 10$), unter Elution mit Cyclohexan/Benzol (3:1) (ca. 1.1 l) 2.82 g (36%) rohes *2-Nitro-2'-dimethylamino-4,4'-dimethyl-biphenyl*, Schmp. 82–85°, gelbe Kristalle. Aus Cyclohexan/Methanol 2.15 g (27%), Schmp. 86–87°.

$C_{16}H_{18}N_2O_2$ (270.3) Ber. C 71.08 H 6.71 N 10.36 Gef. C 70.92 H 6.44 N 10.42

1H -NMR (in CCl_4): Aromat. H δ 6.77–7.59, $(CH_3)_2N$ 2.37; CH_3 2.34, 2.44.

*2-Amino-2'-dimethylamino-biphenyl*¹⁷⁾: Aus 30.4 g (125 mMol) *2-Nitro-2'-dimethylamino-biphenyl* wurden durch Reduktion in der üblichen Weise 23.55 g (88%) gelbliches, nicht kristallisierendes Öl erhalten, das zur Identifizierung in das Acetylderivat umgewandelt wurde: 2.5 g (11.8 mMol) Öl wurden in 15 ccm Eisessig mit 1.4 g (13.7 mMol) *Acetanhydrid* versetzt. Nach 15 Min. Sieden und Abkühlen goß man in ca. 100 ccm Wasser, wobei sich ein gelbes Öl am Boden abschied, das nach Dekantieren der Wasserphase und Verreiben mit Äthanol kristallisierte: 2.72 g (91%) rohes *2-Dimethylamino-2'-acetamino-biphenyl*, Schmp. 100–103°. Aus Äthanol/Wasser (Aktivkohle) 2.18 g (73%) farblose Nadeln, Schmp. 105–107°.

$C_{16}H_{18}N_2O$ (254.3) Ber. C 75.56 H 7.13 N 11.01 Gef. C 75.49 H 7.31 N 10.89

1H -NMR (in CCl_4): Aromat. H + NH δ 6.94–8.67 (9 H); $(CH_3)_2N$ 2.61 (6 H); CH_3CO 1.84 (3 H).

2-Amino-2'-dimethylamino-4,4'-dimethyl-biphenyl: 1.9 g (7.02 mMol) *2-Nitro-2'-dimethylamino-4,4'-dimethyl-biphenyl* lieferten 1.55 g (92%) *Amin* als farbloses Öl, das nicht kristallisierte und direkt für die Darstellung des entsprechenden Ammoniumsalzes eingesetzt wurde.

Dimethyl-2,2'-biphenylen-ammonium-Salze (25)¹⁷⁾: 24.0 g (113 mMol) *2-Amino-2'-dimethylamino-biphenyl* wurden in einem Gemisch aus 425 ccm *Eisessig* und 87 ccm Wasser bei 0° mit 11.7 g (0.17 Mol) *Natriumnitrit* in 20 ccm Wasser diazotiert. Die rotbraune *Diazoniumsalz*-Lösung wurde danach langsam auf 60° erwärmt, wobei bei 38–40° die Farbe nach hellgrün wechselte. Nach 30 Min. war die Zersetzung beendet. Es wurde abgekühlt und, wie für 15 angegeben, aufgearbeitet. Nach Eindampfen der Ätherauszüge verblieben 3.6 g eines braunen viskosen Öls, das über Al_2O_3 (neutral) säulenchromatographiert wurde ($d = 2$, $l = 22$, $l' = 5$). Eluieren mit ca. 600 ccm Cyclohexan lieferte 540 mg (3%) *9-Methyl-carbazol* (27), das durch die schon bei der Synthese eingetretene Zersetzung des Ammonium-Kations 25 entstanden war. Aus Methanol (Aktivkohle) 410 mg (2%) farblose Kristalle, Schmp. 89 bis 90° (Mischprobe, DC- und IR-Spektrenvergleich).

Weiterhin lieferte die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches 21.8 g (76%) rohes *Dimethyl-2,2'-biphenylylen-ammonium-acetat* als dunkelgelben, kristallinen Niederschlag, der in 200 ccm Wasser aufgenommen wurde. Die Lösung wurde über Aktivkohle filtriert und auf 250 ccm aufgefüllt.

Tetrafluorborat: Aus dem *Acetat* mit *Natriumtetrafluorborat* in Wasser. Aus Äthanol/Aceton (1:1) 63.5% glitzernde Kristalle, Zers.-P. 220–222°.

$C_{14}H_{14}N]BF_4$ (283.1) Ber. C 59.40 H 4.98 N 4.94 Gef. C 59.32 H 5.25 N 5.19

Tetraphenylborat: Aus dem *Acetat* mit *Natriumtetraphenylborat* in Wasser, weißer gequollener Niederschlag. 5.02 g (72%), aus Aceton Nadeln, Schmp. 188–191° (Zers. unter Schäumen) (61%).

$C_{14}H_{14}N]C_{24}H_{20}B$ (515.5) Ber. C 88.54 H 6.64 N 2.71 Gef. C 88.52 H 6.90 N 2.53

Jodid: Aus dem *Acetat* mit *Kaliumjodid* in Wasser: 1.01 g (69%), Schmp. 100–102° (Zers. unter Aufschäumen, Entwicklung von Methyljodid). Umkristallisationsversuche aus Äthanol oder Wasser schlugen fehl wegen dabei bereits auftretender Zers. Eine durch Umfällen des Rohproduktes aus Chloroform/Äther bei Raumtemp. gereinigte Probe wurde 22 Std. bei Raumtemp. über P_4O_{10} i. Vak. getrocknet. Die am folgenden Tage vorgenommene Elementaranalyse ergab nur noch 3.86% Jodid (berechn. Wert 39.26%). Diese Probe zeigte den Schmp. 88–90° ohne erkennbares Schäumen und war bis auf einen ganz geringfügigen Rückstand in Äther löslich.

200 mg des rohen, frisch gefällten *Jodids* wurden in einem kleinen Becherglas trocken erhitzt: Zers. unter Aufschäumen, Geruch nach *Methyljodid*. Dunkelgelber Rückstand, aus Methanol/Aktivkohle 81.5 mg (73%) *9-Methyl-carbazol* (27), Schmp. 88–89° (DC-Vergleich, Mischprobe).

100 mg des rohen *Jodids* löste man unter Rühren und Erwärmen auf 50° (Wasserbad) in 10 ccm Äthanol. Die klare Lösung wurde 3 Min. bei dieser Temp. gehalten, danach mit Eis gekühlt. Der nach Zugabe von 30 ccm Äther ausgefallene weiße Niederschlag des unzerstörten *Jodids* wurde abgesaugt: 49.6 mg, Schmp. 101–103° (Schäumen!). Aus der eingeengten Mutterlauge kristallisierten 19.8 mg *9-Methyl-carbazol*, Schmp. 87–88°.

Dimethyl-[4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen]-ammonium-tetrafluorborat (26): 1.55 g (6.36 mMol) *2-Amino-2'-dimethylamino-4,4'-dimethyl-biphenyl* löste man in 25 ccm *Eisessig* und 5 ccm Wasser und diazotierte mit 655 mg (9.5 mMol) $NaNO_2$ in 2 ccm Wasser. Die rotbraune *Diazoniumsalz*-Lösung wurde danach unter Rühren langsam auf 65° (Wasserbad) erwärmt und 30 Min. bei dieser Temp. gehalten. Der nach Abziehen der Essigsäure verbleibende Rückstand wurde in gewohnter Weise aufgearbeitet. Die hierbei erhaltene wäßr., über Aktivkohle filtrierte Lösung (20 ccm) des rohen *Acetats* 26 (1.41 g, 77%) wurde mit 3.1 g (28.2 mMol) *Natriumtetrafluorborat* in Wasser versetzt. Schwach gelbliche Fällung von 1.45 g (87%) des *Tetrafluorborats* 26, Schmp. 220–222° (Zers.). Aus Äthanol (Aktivkohle) 1.22 g (73%). Noch zweimal aus Äthanol: Zers.-P. 224–226°, farblose Nadeln.

$C_{16}H_{18}N]BF_4$ (311.1) Ber. C 61.76 H 5.83 N 4.50 Gef. C 61.68 H 5.87 N 4.59

Methyl-phenyl-2,2'-biphenylylen-ammonium-Salze (33)

Umsetzung von 2-Nitro-2'-amino-biphenyl (5) mit einem Äquivalent *Jodbenzol*: 32.1 g (0.15 Mol) 5, 32.6 g (0.16 Mol) *Jodbenzol*, 13.8 g (0.1 Mol) K_2CO_3 und 1.5 g *Kupferpulver* wurden 16 Std. unter Rühren auf 190–195° (Ötemp.) erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das teerige Reaktionsgemisch in 350 ccm Äther aufgenommen, filtriert, zweimal mit verd. Salzsäure, zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen (80 ccm) chromatographierte man über Al_2O_3 (neutral) (Säule: $d = 5.1$, $l = 11$, $l' = 7$, Fraktionen zu

je 250 ccm). Aus den Fraktionen 1–5 (Cyclohexan/Benzol 1:1): 3.4 g *2-Nitro-2'-diphenyl-amino-biphenyl*, aus Äthanol 2.2 g, Schmp. 120–123°, Mischprobe. Die Fraktionen 6–16 (Cyclohexan/Benzol 1:2) waren ein Gemisch aus vorigem Produkt und *2-Nitro-2'-anilino-biphenyl*. Fraktionierung i. Hochvak. bei Sdp._{0.01} 171–181° erlaubte keine Auftrennung des Gemisches (21.3 g).

Das viskose, rote Öl wurde darauf in 120 ccm Benzol aufgenommen, mit 7.15 g (70 mMol) *Acetanhydrid* und wenigen Tropfen konz. *Schwefelsäure* versetzt und 18 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Nach Entfernen des Benzols i. Vak. wurde der braune Rückstand in 400 ccm Äther gelöst, zweimal mit verd. Natronlauge und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen (Na₂SO₄) wurde der Äther abgezogen und der Rückstand chromatographiert (*d* = 5.2, *l* = 22). Es wurde solange mit Benzol eluiert (1.2 l), bis sich im Eluat kein *2-Nitro-2'-diphenyl-amino-biphenyl* mehr feststellen ließ. Nach Abziehen des Lösungsmittels: 7.4 g, aus Äthanol 5.9 g, Schmp. 123–125°.

Durch 1.5 l Chloroform/Äthanol (4:1) wurden dann 12.54 g (25%) leicht grünliches *2-Nitro-2'-(N-phenyl-acetamino)-biphenyl* (**30**), Schmp. 178–181°, eluiert. Aus Äthanol/Benzol (Aktivkohle) 10.15 g (20%).

Andere Darstellung für 2-Nitro-2'-(N-phenyl-acetamino)-biphenyl (30)

2-Nitro-2'-acetamino-biphenyl (**29**)⁴²⁾: 21.4 g (0.1 Mol) *2-Nitro-2'-amino-biphenyl* (**5**) wurden in 150 ccm Benzol mit 15 g (0.147 Mol) *Acetanhydrid* und einigen Tropfen konz. *Schwefelsäure* versetzt. Nach 20 Stdn. unter gelindem Rückfluß und Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der gelbbraune, teils ölige Rückstand aus Äthanol (Aktivkohle) umkristallisiert. 19.2 g (74.5%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 155–157°.

¹H-NMR (in CDCl₃): Aromat. H + NH m δ 7.01–8.03; CH₃ 1.90.

30: Das gut gerührte Gemisch aus 13.9 g (54.1 mMol) **29**, 50 g (0.319 Mol) *Brombenzol*, 5.5 g (39.9 mMol) *K₂CO₃* und 600 mg *Kupferpulver* wurde 24 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Nach Wasserdampfdestillation wurde der kristalline Rückstand abfiltriert und in Chloroform gelöst. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und erneutem Filtrieren entfernte man das Lösungsmittel: rohes **30** (14.8 g, 82%). Aus Äthanol/Benzol (1:1) (Aktivkohle): 13.05 g (72%), Schmp. 184–186°, leicht gelbliche Kristalle. Noch zweimal aus Äthanol: Schmp. 186–188°, farblose Kristalle.

C₂₀H₁₆N₂O₃ (332.4) Ber. C 72.27 H 4.85 N 8.43 Gef. C 72.56 H 4.91 N 8.40

2-Nitro-2'-anilino-biphenyl: Zur siedenden Lösung von 19.8 g (59.6 mMol) *2-Nitro-2'-(N-phenyl-acetamino)-biphenyl* (**30**) in 900 ccm Äthanol gab man 50 g (0.889 Mol) *Kaliumhydroxid* in 140 ccm Wasser. Nach 24 Stdn. Rückflußkochen ließ man abkühlen, engte die hellgrüne Lösung auf ca. 150 ccm ein und fügte unter Rühren 700 ccm Wasser zu, wobei sich ein dunkelbraunes, schweres Öl abschied. Die wäbr. Phase wurde nach Dekantieren dreimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt und dieser mit dem Öl vereinigt. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Abziehen des Äthers verblieben 15.4 g (89%) *2-Nitro-2'-anilino-biphenyl* als dunkelrotes Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. Das DC-Chromatogramm (Laufmittel Benzol/Cyclohexan 2:1) zeigte, daß nur ganz geringe Mengen höhermolekularer Verunreinigungen vorhanden waren.

2-Nitro-2'-(N-methyl-anilino)-biphenyl (**31**): 3.7 g (12.75 mMol) *2-Nitro-2'-anilino-biphenyl* wurden in 50 ccm Aceton mit 3.5 g (62.3 mMol) pulverisiertem *Kaliumhydroxid* erwärmt (tiefviolett Gemisch) und mit 10 ccm *Dimethylsulfat* in 10 ccm Aceton während 30 Min. versetzt. Nach 45 Min. unter Rückfluß goß man in 200 ccm Wasser, wobei sich ein braunes

⁴²⁾ L. Mascarelli und D. Gatti, Gazz. chim. ital. **59**, 861 (1929).

Öl abschied, das nach Dekantieren des Wassers in 150 ccm Äther aufgenommen wurde. Nach mehrmaligem Waschen mit verd. Natronlauge und Wasser trocknete man über Natriumsulfat und zog das Lösungsmittel ab: 3.55 g dunkles Öl, das säulenchromatographiert wurde ($d = 3$, $l = 19$, $l' = 9$): nach 450 ccm Cyclohexan (keine Substanz) wurden 80 Fraktionen à 25 ccm abgenommen (Elutionsmittel je 650 ccm Cyclohexan/Benzol 2:1, 1:1 und 1:2):

Fraktion 1—6 Gemisch zweier unbekannter Verbindungen.

Fraktion 7—54 **31**, das mit einer weiteren unbekanntem, etwas schneller laufenden Substanz verunreinigt war.

Fraktion 55—67 Gemisch aus **31** und 2-Nitro-2'-anilino-biphenyl (740 mg).

Fraktion 67—80 letzteres und höhermolekulare Verbindungen.

Die Fraktionen 7—54 (1.08 g) wurden in Äthanol mit Aktivkohle behandelt, auf ca. 15 ccm eingeengt und zwei Tage gekühlt. 828 mg (21%) **31**, Schmp. 79—80° (ab 77° leichtes Sintern), orangefarbene Kristalle. Aus Äthanol und Petroläther (60—70°) Schmp. 81—82°.

$C_{19}H_{16}N_2O_2$ (304.35) Ber. C 74.98 H 5.29 N 9.20 Gef. C 75.15 H 5.33 N 9.03

1H -NMR (in $CDCl_3$): Aromat. H m δ 6.48—7.87 (13 H); CH_3 2.97 (3 H).

2-Amino-2'-[N-methyl-anilino]-biphenyl (**32**): 1.15 g (3.78 mMol) **31** ergaben bei der Reduktion in der üblichen Weise 990 mg (96%) rohes **32** als gelbes viskoses Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Methyl-phenyl-2,2'-biphenylylen-ammonium-tetrafluorborat (**33**): 580 mg (2.11 mMol) **32** wurden in 10 ccm Eisessig und 2 ccm Wasser mit 215 mg (3.11 mMol) Natriumnitrit in 1 ccm Wasser bei -5° unter Rühren diazotiert. Man rührte noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei 0° und zerstörte danach überschüss. Nitrit mit Amidosulfonsäure (ca. 60 mg). Die rotviolette Diazoniumsalz-Lösung wurde vorsichtig auf dem Wasserbad auf 55° erwärmt und bei dieser Temp. 15 Min. gehalten. Die Essigsäure wurde dann bei 45° i. Vak. etwa zur Hälfte entfernt und, nachdem man 1 g (9.11 mMol) Natriumtetrafluorborat in 20 ccm Wasser zugesetzt hatte, vollends abgezogen. Die nun folgende Aufarbeitung (wie bei **15**) lieferte neben braunem Teer (250 mg) leicht gelbliches **33**, 286 mg (39%), Schmp. 102—105° (Zers., sintert ab 97°). Aus Aceton/Äther und $CHCl_3$ /Äther 215 mg (29%), Zers.-P. 107—110° (schmilzt erst bei ca. 150° klar durch).

$C_{19}H_{16}N]BF_4$ (345.2) Ber. C 66.11 H 4.67 N 4.05 Gef. C 68.48 H 4.46 N 3.57

100 mg **33** wurden in 36 ccm Wasser unter Rühren in der Wärme gelöst (klare Lösung bei 50°). Die Hälfte der Lösung wurde abpipettiert und weiter erhitzt. Das Auftreten einer Opaleszenz, hervorgerufen durch das bei der Spaltung von **33** entstandene 9-Phenyl-carbazol (**34**) wurde bei 80° beobachtet. Nachdem man 15 Min. bei 85° gehalten hatte, wurde abgekühlt und mit Äther durchgeschüttelt. DC-Vergleich des eingeengten Ätherauszuges (Laufmittel Petroläther 60—70°) mit **34**. Zu der anderen Hälfte der wäbr. Lösung gab man 100 mg Kaliumjodid in 5 ccm Wasser und erwärmte; Auftreten von Opaleszenz ab 55 — 60° (DC-Vergleich). Auch beim Versuch, **33** i. Vak. über P_4O_{10} /Paraffinschnitzel bei 50° zu trocknen, war bereits Zers. festzustellen.

9-Methyl-9H-tribenz[b,d,f]azepin: Der Teer (250 mg) wurde in wenig Methylenchlorid gelöst und säulenchromatographiert ($d = 2$, $l = 14$, $l' = 2$, 500 ccm Cyclohexan und 150 ccm Cyclohexan/Benzol 5:1): 120 mg (24%) 9-Phenyl-carbazol (**34**), Mischprobe, DC-Vergleich. Weitere Elution mit 550 ccm Cyclohexan/Benzol (5:1) ergab ein Gemisch (65 mg, halbste Schmiere), dessen DC (Laufmittel Cyclohexan/Benzol 4:1) 9-Phenyl-carbazol und möglicherweise 9-Methyl-9H-tribenz[b,d,f]azepin zeigt.

Massenspektrum: 9-Methyl-9*H*-tribenz[*b.d.f*]azepin, $C_{19}H_{15}N$: 257.119848 (ber. 257.120444); $M-15 = C_{18}H_{12}N$: 242.096254 (ber. 242.096970); 9-Phenyl-carbazol, $C_{18}H_{13}N$: 243.104439 (ber. 243.104794); $m(C_{18}H_{13}N)/2e$: 121.551885 (ber. 121.552397).

2-Amino-2'-anilino-biphenyl-hydrochlorid: Die Reduktion von 3.8 g (13.1 mMol) rohem 2-Nitro-2'-anilino-biphenyl (s. S. 903) mit *Hydrazinhydrat* und *Raney-Nickel* in Äthanol. Lösung erbrachte 3.12 g (92%) rohes, nicht kristallisierendes 2-Amino-2'-anilino-biphenyl als braunes, viskoses Öl. Dessen äther. Lösung (200 ccm) schüttelte man mit 70 ccm 3*n* HCl gut durch, trennte den zwischen den Phasen schwebenden Niederschlag ab und zog die Ätherphase noch zweimal mit je 70 ccm HCl aus. Den Niederschlag gab man zu den vereinigten salzsauren Auszügen und engte diese in der Siederhitze ein. Nach Behandeln mit Aktivkohle und Kühlen kristallisierten 2.80 g Hydrochlorid (72%). Aus Wasser 2.25 g (58%) leicht graugrüne Schuppen, Schmp. 193–195° (Zers.).

Diazotierung von 2-Amino-2'-anilino-biphenyl-hydrochlorid: 1.4 g (4.72 mMol) Hydrochlorid wurden in 20 ccm 3*n* HCl unter Rühren auf ca. 60–70° erwärmt, dann auf 0° gekühlt. Zur gut gerührten Suspension gab man nun auf einmal eine Lösung von 550 mg (7.97 mMol) Natriumnitrit in 5 ccm Wasser⁴³⁾ und rührte dann noch 15 Stdn. bei Raumtemp. Das dunkelgrüne Reaktionsgemisch, aus dem sich ein braunschwarzes, zähes Öl abgeschieden hatte, gab man in 100 ccm Wasser, neutralisierte mit verd. Natronlauge und ätherte dreimal mit je 80 ccm aus. Die vereinigten Ätherextrakte lieferten nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels 1.3 g braunen Teer, der säulenchromatographiert wurde ($d = 2, l = 27, l' = 5$). Eluieren mit Cyclohexan/Benzol (4:1) (ca. 1.1 l) ergab 590 mg (51.5%) 9-Phenyl-carbazol (**34**); aus Äthanol Schmp. 90–91° (Mischprobe, DC-Vergleich).

Die gleiche Reaktion in 75proz. Essigsäure lieferte ebenfalls nur 9-Phenyl-carbazol.

2,7-Dimethyl-carbazol (10): Das Gemisch aus 66.4 g (0.398 Mol) Triäthylphosphit und 45.4 g (0.199 Mol) 2-Nitro-4,4'-dimethyl-biphenyl⁴⁴⁾ wurde in einer N_2 -Atmosphäre unter Rühren 16 Stdn. unter Rückfluß gehalten⁴⁵⁾. Danach destillierte man Triäthylphosphat sowie unumgesetztes Triäthylphosphit i. Wasserstrahlvak. ab. Das zurückgebliebene braune Öl, das beim Abkühlen kristallin erstarrte, wurde in 300 ccm Chloroform unter Erwärmen gelöst. Die filtrierte Lösung engte man bis zur beginnenden Kristallisation ein (ca. 180–200 ccm) und kühlte danach mit Eis. Nach Absaugen und Trocknen an der Luft 8.08 g (21%) **10**²⁰⁾, weiße bis schwach gelbe Blättchen; aus $CHCl_3$ rein weißes Produkt, 6.7 g (17%), Schmp. 280–281°.

Entfernen des Chloroforms aus den Mutterlaugen ergab 28.1 g (62%) braunes unumgesetztes Ausgangsprodukt. Aus Äthanol (Aktivkohle) und Petroläther (60–70°) 16.8 g hellgelbe Kristalle vom Schmp. 66–67° (Mischprobe).

9-Methyl-carbazol (27): Durch Methylierung von Carbazol mit Dimethylsulfat dargestellt⁴⁶⁾.

2,7,9-Trimethyl-carbazol (28): Die Darstellung erfolgte analog der von 9-Methyl-carbazol⁴⁶⁾ durch Methylierung von 875 mg (4.49 mMol) 2,7-Dimethyl-carbazol mit Dimethylsulfat: Ausb. 650 mg (69%), aus Äthanol 470 mg (50%), Schmp. 108–111°. Weitere zweimal aus Äthanol: Schmp. 112–113°, lange, farblose Nadeln.

$C_{15}H_{15}N$ (209.3) Ber. C 86.08 H 7.22 N 6.69 Gef. C 86.11 H 7.24 N 6.85

⁴³⁾ Reaktionsbedingungen vgl. C. Graebe und F. Ullmann, Liebigs Ann. Chem. **291**, 16 (1896); R. W. G. Preston, S. H. Tucker und J. M. L. Cameron, J. chem. Soc. [London] **1942**, 500; G. G. Coker, S. G. P. Plant und P. B. Turner, ebenda **1951**, 110.

⁴⁴⁾ E. E. J. Marler und E. E. Turner, J. chem. Soc. [London] **1932**, 2392.

⁴⁵⁾ J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie und R. J. G. Searle, J. chem. Soc. [London] **1965**, 4831.

⁴⁶⁾ T. S. Stevens und S. H. Tucker, J. chem. Soc. [London] **123**, 2140 (1923).

9-[2-Biphenyl]-carbazol: 5.52 g (33.1 mMol) Carbazol, 8.4 g (30 mMol) 2-Jod-biphenyl, 2.25 g (16.3 mMol) K_2CO_3 und 300 mg Kupferpulver ließ man, wie üblich, in 40 ccm Nitrobenzol 43 Stdn. reagieren und arbeitete das Reaktionsgemisch entsprechend auf. Nach Abziehen des Lösungsmittels (Chloroform) 6.1 g (63%) rohes, braunes 9-[2-Biphenyl]-carbazol, Schmp. 157–160°. Aus Äthanol/ $CHCl_3$ (3:1) (Aktivkohle) 5.15 g (54%) feine, glitzernde Kriställchen, Schmp. 161–162°. Nochmals aus Äthanol, Schmp. 162°.

$C_{24}H_{17}N$ (319.4) Ber. C 90.25 H 5.36 N 4.38 Gef. C 90.29 H 5.36 N 4.46

[409/71]
