

**Pikrat:** Aus der Frakt. B (Sdp. 139–141°). Schmp. 157° (aus Äthanol), Lit.<sup>7)</sup>: Schmp. 180°.  $C_8H_{15}N \cdot C_6H_3N_3O_7$  (354.3) Ber. C 47.46 H 5.12 N 15.81 Gef. C 47.84 H 5.26 N 15.48

**Perchlorat:** Eine Lösung von 0.3 g der Frakt. B, Sdp. 139–141°, in 5 ccm Äther + 0.25 ccm Äthanol wurde vorsichtig tropfenweise mit 0.25 ccm konz. *Perchlorsäure* in 0.25 ccm Äthanol bis zum Umschlag von Kongorot versetzt. Dann gab man 30 ccm Äther zu und ließ zur Vollständigkeit der Kristallisation über Nacht im Eisschrank stehen. Ausb. 0.4 g, Schmp. 80° (aus Äther/Äthanol). Literaturangabe für 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-pyrrolidiniumperchlorat<sup>1)</sup> 185–186°, für 1.4.4-Trimethyl- $\Delta^2$ -tetrahydropyridiniumperchlorat<sup>7)</sup> 88–89°.

$C_8H_{15}N \cdot HClO_4$  (225.7) Ber. C 42.57 H 7.14 N 6.20 Gef. C 42.85 H 7.53 N 6.23

Das IR-Spektrum der Base, die aus dem Pikrat, Schmp. 157°, durch Kaliumcarbonat freigesetzt wurde, stimmte mit dem Spektrum des 1.4.4-Trimethyl- $\Delta^2$ -tetrahydropyridins, das nach l. c.<sup>7)</sup> dargestellt wurde, gut überein.

**Hydrierung des 1.4.4-Trimethyl- $\Delta^2$ -tetrahydropyridins (IX):** 0.6432 g der Base IX, Sdp. 139–141°, in 10 ccm Wasser, neutralisiert mit 4.98 ccm 1 *n* HCl, hatten in Gegenwart von 0.0245 g Platinoxid nach 1 Stde. 128 ccm (746 Torr, 20°) Wasserstoff (ber. 131 ccm) aufgenommen. Das Filtrat vom Katalysator wurde i. Vak. eingedampft. Die aus dem Hydrochlorid mit Kaliumcarbonat freigesetzte Base wurde in Äther aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Rückstand ging nach Abdampfen des Äthers bei 135° über. Das IR-Spektrum des Destillats stimmte mit dem Spektrum des 1.4.4-Trimethyl-piperidins (II) gut überein. Der Misch-Schmelzpunkt des Pikrats, Schmp. 229° (aus Wasser), mit dem von II war ohne Depression.

$C_8H_{17}N \cdot C_6H_3N_3O_7$  (356.3) Ber. C 47.19 H 5.66 N 15.73 Gef. C 47.52 H 5.83 N 15.92

HORST K. MÜLLER und WALTER KROMBHOLZ<sup>1)</sup>

## Synthesen von [Nitro-biphenyl]-alkyl-ketonen

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule für Schwermaschinenbau Magdeburg

(Eingegangen am 29. Juni 1960)

*Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet*

ULLMANN-Synthesen von [4-Halogen-3-nitro-aryl]-alkyl-ketonen mit Halogen-nitrobenzolen führen zu symm. [Dinitro-biphenyl]-diketonen neben anderen Nitro-biphenylderivaten. Die Ketone werden nach MEERWEIN-PONNDORF zu den entsprechenden racem. sek. Alkoholen reduziert.

Bisher wurden nur wenige durch Nitrogruppen substituierte Biphenyl-alkyl-ketone in der Literatur beschrieben. Uns interessierten die Darstellungsmöglichkeiten von symm. und besonders von unsymm. [Nitro-biphenyl]-alkyl-ketonen, die wir als Ausgangssubstanzen für weitere Synthesen benötigen.

<sup>1)</sup> Diplomarb. W. KROMBHOLZ, Univ. Halle 1959.

Zur Darstellung von derartigen Verbindungen wurden hauptsächlich zwei Methoden untersucht, die sich nur in der Reihenfolge der Substitution des Biphenyls unterscheiden. K. BERNHAEUER, P. MÜLLER und F. NEISER<sup>2)</sup> erhielten aus 4-Nitro-biphenyl nach FRIEDEL-CRAFTS 4'-Nitro-4-acetyl-biphenyl in 11-proz. Ausbeute. Versuche, ebenso 4'-Nitro-4-propionyl-biphenyl darzustellen, blieben ohne Erfolg. H. GRIEVE und D. H. HEY<sup>3)</sup> beschrieben die Nitrierung des 4-Acetyl-biphenyls zu 2'-Nitro- und 4'-Nitro-4-acetyl-biphenyl. Nach dieser Methode konnte 4'-Nitro-4-propionyl-biphenyl in 40-proz. Ausbeute gewonnen werden. Seine Konstitution ergab sich aus der Oxydation zur 4'-Nitro-biphenyl-carbonsäure-(4)<sup>3)</sup>.

Das 4'-Nitro-4-acetyl-biphenyl sowie das 4'-Nitro-4-propionyl-biphenyl konnten wir nach MEERWEIN-PONNDORF glatt zu den racem. Carbinolen 1-Hydroxy-1-[4'-nitro-biphenyl]-äthan bzw. 1-Hydroxy-1-[4'-nitro-biphenyl]-propan reduzieren.

Die Anwendung der beschriebenen Synthesen auf [Nitro-biphenyl]-ketone wird durch die Substitutionsregeln am Biphenylsystem erheblich eingeschränkt; sie versagen bei Biphenyl-mono- und -diketonen mit Nitrogruppen in beiden Aromaten. Deshalb entschieden wir uns für die Diarylsynthese nach F. ULLMANN<sup>4)</sup>, die bereits erfolgreich zur Darstellung von anderen Biphenylderivaten angewendet wurde.

ULLMANN-Synthesen mit [Halogen-nitro-aryl]-alkyl-ketonen erfordern schonende Bedingungen, um Nebenreaktionen an der Ketogruppe zu vermeiden. Eine sorgfältige Abstimmung der einflussnehmenden Faktoren war notwendig. Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit des kerngebundenen Halogens, die Überlagerung von stellungs- und mesomeriebedingten Effekten der Nitrogruppen auf die Halogenbindung waren ebenso zu beachten wie die sterische Hinderung, die Reaktionstemperatur oder die Beschaffenheit des verwendeten Kupfers.

Als Modellversuch wählten wir die ULLMANN-Reaktion zwischen 2-Jod-1,3-dinitrobenzol und *o*-Jodtoluol. Aus dem Extrakt des Rohproduktes konnte 2',6'-Dinitro-2-methyl-biphenyl neben den bereits bekannten Verbindungen 2,6,2',6'-Tetranitro-biphenyl<sup>5)</sup> und 2,2'-Dimethyl-biphenyl<sup>6)</sup> kristallin abgetrennt werden. Es entstanden nebeneinander die drei möglichen Reaktionsprodukte. Die Bildung eines unsymm. Biphenylderivates läßt auf eine annähernd gleiche Reaktionsbereitschaft des Halogens, induziert durch die *ortho*-ständigen Nitrogruppen, trotz der sterischen Hinderung schließen. 2-Jod-1,3-dinitrobenzol erschien uns danach zur Umsetzung mit [4-Halogen-3-nitro-aryl]-alkyl-ketonen geeignet.

Zur Synthese eines unsymmetrischen Biphenyl-alkyl-ketons wurde 4-Brom-3-nitroacetophenon in Nitrobenzol bei 165° mit 2-Jod-1,3-dinitrobenzol unter Zugabe von aktivierter Kupferbronze<sup>7)</sup> zur Reaktion gebracht. Nach Destillation und fraktionierter Kristallisation konnten zwei Verbindungen mit den Schmp. 77.5 und 87° abgetrennt werden. Die erstere erwies sich als 2,2'-Dinitro-4,4'-diacetyl-biphenyl. Es wurde durch das Disemicarbazon sowie das durch MEERWEIN-PONNDORF-Reduktion erhaltene 2,2'-Dinitro-4,4'-bis-[ $\alpha$ -hydroxy-äthyl]-biphenyl (I) identifiziert. Man erhält dieses Dinitro-diketon auch aus 4-Jod-3-nitroacetophenon allein, allerdings in mäßiger Ausbeute.

<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. [2] **145**, 306 [1936].      <sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] **1933**, 370.

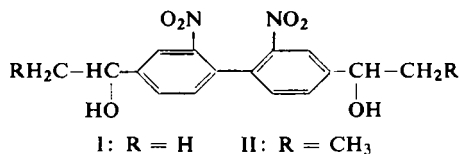
<sup>4)</sup> P. E. FANTA, Chem. Reviews **38**, 139 [1946].

<sup>5)</sup> W. BORSCHKE und D. RANTSCHKEFF, Liebigs Ann. Chem. **379**, 152 [1911].

<sup>6)</sup> F. ULLMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 1878 [1896].

<sup>7)</sup> E. C. KLEIDERER und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4219 [1933].

4-Jod-3-nitro-acetophenon konnte durch Nitrierung von 4-Jod-acetophenon in Salpetersäure bei 0° dargestellt werden. Auf die Verbindung vom Schmp. 87° (A) wird noch eingegangen.



Unter den gleichen Bedingungen führte auch die ULLMANN-Synthese des 4-Brom-3-nitro-propiofenons mit 2-Jod-1.3-dinitro-benzol zu zwei kristallinen Substanzen. Eine von diesen, mit dem Schmp. 99.5°, konnte als 2.2'-Dinitro-4.4'-dipropionyl-biphenyl durch das Disemicarbazon und das Reduktionsprodukt II festgelegt werden. Das bei 89° schmelzende Reaktionsprodukt (B) wird mit A zusammen erörtert. 4-Brom-3-nitro-propiofenon wurde ebenso wie 4-Jod-3-nitro-acetophenon gewonnen.

2.2'-Dinitro-4.4'-dipropionyl-biphenyl entstand auch bei dem Versuch, 4-Brom-3-nitro-propiofenon nach ULLMANN mit 2-Jod-1-nitro-3-methyl-benzol zu dem atropisomeren 2.6'-Dinitro-2'-methyl-4-propionyl-biphenyl zu verknüpfen. Außerdem konnte nur das bereits bekannte 6.6'-Dinitro-2.2'-dimethyl-biphenyl<sup>8)</sup> isoliert werden. Die Umsetzung weicht demnach der Bildung eines unsymm. Diaryls aus. Das deutet auf einen beträchtlichen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Ausgangssubstanzen hin.

Bei den ULLMANN-Synthesen von [4-Brom-3-nitro-aryl]-alkyl-ketonen mit 2-Jod-1.3-dinitro-benzol laufen nebeneinander zwei Reaktionen mit etwa gleichen Ausbeuten ab. Ein Teil der im Überschuß eingesetzten [4-Brom-3-nitro-aryl]-alkyl-ketone wird in symm. [Dinitro-biphenyl]-diketone übergeführt. Ein weiterer Anteil der [Brom-nitro-aryl]-alkyl-ketone reagierte mit 2-Jod-1.3-dinitro-benzol zu den Verbindungen A und B, deren Konstitution noch nicht vollständig geklärt ist. Sie bilden keine typischen Ketonderivate. Bei der Hydrierung mit Raney-Nickel werden 9 Mole Wasserstoff aufgenommen, entspr. 3 Nitrogruppen. Mit Pd-Mohr beträgt der Wasserstoff-Verbrauch dagegen 13 Mole. Nach den Elementaranalysen und weiteren Umsetzungen errechneten wir vorläufig die Summenformel C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> für A und C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> für B. Es handelt sich demnach um homologe, wahrscheinlich unsymm. Nitrobiphenylderivate. Die von J. FORREST<sup>9)</sup> kürzlich beschriebenen anomalen Seitenreaktionen bei ULLMANN-Synthesen geben keinen Hinweis auf die mögliche Konstitution, über die später berichtet werden wird.

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen die von W. DAVEY und R. W. LATTER<sup>10)</sup> und nachdrücklich von J. FORREST<sup>11)</sup> betonte Feststellung, daß kerngebundenes Halogen durch *ortho*-ständige Nitrogruppen am wirksamsten aktiviert wird. Während aber nach J. FORREST<sup>12)</sup> vorwiegend Jodaryl-derivate zur Selbstkondensation neigen, deutet die Bildung von symm. [Dinitro-biphenyl]-diketonen aus [4-Brom-3-nitro-aryl]-alkyl-ketonen auf einen zusätzlichen aktivierenden Einfluß der zum Brom *para*-ständigen Ketogruppe hin.

<sup>8)</sup> F. ULLMANN und L. FRENTZEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 727 [1905].

<sup>9)</sup> J. chem. Soc. [London] 1960, 566.

<sup>10)</sup> J. chem. Soc. [London] 1948, 264.

<sup>11)</sup> J. chem. Soc. [London] 1960, 592.

<sup>12)</sup> J. chem. Soc. [London] 1960, 594.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>13)</sup>

## 1. [Nitro-aryl]-alkyl-ketone

*4'-Nitro-4-propionyl-biphenyl*: 20 g *4-Propionyl-biphenyl* (Schmp. 97°) werden unter kräftigem Rühren bei -5 bis 0° in 500 ccm *Salpetersäure* ( $d = 1.46$ ) eingetragen. Die klare Lösung gießt man in das dreifache Volumen Wasser und kristallisiert das Rohprodukt zuerst aus Äthanol und danach aus Essigester um. Ausb. 9.7 g (40% d. Th.) gelblich glänzende Blättchen vom Schmp. 132.5°.

$C_{15}H_{13}NO_3$  (255.3) Ber. C 70.57 H 5.13 N 5.48 Gef. C 70.41 H 4.99 N 5.57

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führte zur *4'-Nitro-biphenyl-carbonsäure-(4)* vom Schmp. 336–338°<sup>3)</sup>.

*4-Jod-3-nitro-acetophenon*: 20 g *4-Jod-acetophenon* (Schmp. 83.5°) werden unter Rühren portionsweise in 100 ccm *Salpetersäure* ( $d = 1.5$ ) von 0° eingetragen. Nach 15 Min. wird auf 400 g Eis gegossen. Aus Methanol 21.8 g (92% d. Th.) zitronengelbe Blättchen vom Schmp. 115°.

$C_8H_6JNO_3$  (291.0) Ber. J 43.64 N 4.81 Gef. J 44.13 N 5.06

*4-Brom-3-nitro-propiofenon*: 48 g *4-Brom-propiofenon* (Schmp. 45.5°) werden bei 0° zu 200 ccm *Salpetersäure* ( $d = 1.5$ ) gegeben. Die klare Lösung wird auf 800 g Eis gegossen und das Rohprodukt aus 150 ccm Eisessig umkristallisiert. Man erhält 46 g (79% d. Th.) Substanz in gelblich glänzenden Blättchen vom Schmp. 76°.

$C_9H_8BrNO_3$  (258.1) Ber. C 41.86 H 3.10 N 5.42 Gef. C 42.25 H 3.23 N 5.51

## 2. Ullmann-Synthesen

*Reaktion von 2-Jod-1,3-dinitro-benzol mit*

a) *o-Jodtoluol*: Ein Gemisch von 7.35 g (0.025 Mol) *2-Jod-1,3-dinitro-benzol* und 5.75 g (0.025 Mol) *o-Jodtoluol* wird auf 210° erhitzt. Unter Rühren werden 5 g aktivierte Kupferbronze<sup>7)</sup> portionsweise zugegeben. Anschließend hält man die Temperatur 10 Min. auf 230°. Das dunkelgefärbte Reaktionsprodukt wird 1 Stde. mit 100 ccm Äthanol extrahiert. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisieren 0.4 g (10% d. Th.) *2,6,2',6'-Tetranitro-biphenyl*<sup>5)</sup> aus. Aus Eisessig (Aktivkohle) gelbliche Nadeln vom Schmp. 216°. Nach dem Einengen der Mutterlauge und Abkühlen auf 0° werden 0.6 g (9% d. Th.) *2',6'-Dinitro-2-methylbiphenyl* erhalten. Aus Eisessig Nadeln vom Schmp. 118°.

$C_{13}H_{16}N_2O_4$  (258.2) Ber. N 10.85 Gef. N 11.13

Aus der Destillation des Rückstandes i. Vak. erhält man 0.3 g (12% d. Th.) *2,2'-Dimethylbiphenyl*<sup>6)</sup> vom Schmp. 18°.

b) *4-Brom-3-nitro-acetophenon*: Der Lösung von 48 g (0.163 Mol) *2-Jod-1,3-dinitro-benzol* und 80 g (0.328 Mol) *4-Brom-3-nitro-acetophenon* in 120 ccm Nitrobenzol werden bei 160° im Ölbad unter Rühren 100 g Kupferbronze<sup>7)</sup> so zugesetzt, daß die Temperatur nicht über 165° steigt. Man hält noch 30 Min. auf 170°, verdünnt das abgekühlte Reaktionsgemisch mit Aceton und destilliert in mehreren Stunden mit Wasserdampf das Nitrobenzol ab. Der Rückstand wird 12 Stdn. mit Aceton extrahiert, der Extrakt mit 10 g Aktivkohle behandelt. Nach dem Abtreiben des Acetons werden durch Destillation i. Vak. (135–145°/1 Torr) 30 g eines hellgelben Produktes erhalten. Durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation aus verd. Essigsäure und aus Äthanol erhält man zwei Substanzen:

<sup>13)</sup> Alle Schmp. sind korrigiert.

*2,2'-Dinitro-4,4'-diacetyl-biphenyl* in fahlgelben, rhombischen Kristallen vom Schmp. 77–77.5°. Ausb. 13.5 g<sup>14)</sup>.

$C_{16}H_{12}N_2O_6$  (328.3) Ber. C 58.53 H 3.68 N 8.53 Gef. C 58.00 H 4.07 N 8.18

*Disemicarbazon*, Schmp. 246°.

$C_{18}H_{18}N_8O_6$  (442.4) Ber. C 48.86 H 4.09 N 25.33 Gef. C 48.26 H 4.05 N 24.97

Als zweite Kristallfraktion werden 9 g<sup>14)</sup> der Substanz A vom Schmp. 86–87° erhalten. Die gefundenen Analysenwerte

C 45.25 H 2.40 N 16.21

würden mit der Summenformel  $C_{14}H_9N_4O_8$  übereinstimmen.

*Katalytische Hydrierungen der Substanz A*: 0.5 g A in 50 ccm Dioxan nehmen in Gegenwart von 50 mg Pd-Mohr 510 ccm  $H_2$ , entspr. 13 Molen  $H_2$ , auf. Raney-Nickel überträgt auf 0.5 g A in 100 ccm Eisessig nur 345 ccm  $H_2$ , also 9 Mole.

c) *4-Brom-3-nitro-propiophenon*: 48 g (0.163 Mol) *2-Jod-1,3-dinitro-benzol* werden mit 84.6 g (0.328 Mol) *4-Brom-3-nitro-propiophenon* in 120 ccm Nitrobenzol gelöst. Mit 100 g Kupferbronze<sup>7)</sup> wird die Umsetzung, wie unter b) beschrieben, durchgeführt und auch ebenso aufgearbeitet. Aus der Destillation i. Vak. (125–135°/1 Torr) erhält man 31.6 g eines ähnlichen Produktes, das sich in den gleichen Lösungsmitteln ebenfalls in 2 Kristallfraktionen auftrennen läßt.

*2,2'-Dinitro-4,4'-dipropionyl-biphenyl* vom Schmp. 99.5° entsteht in schwach gelben Kristallen mit 12 g<sup>14)</sup> Ausbeute.

$C_{18}H_{16}N_2O_6$  (356.3) Ber. C 60.76 H 4.53 N 7.86 Gef. C 60.48 H 4.80 N 8.19

*Disemicarbazon*, Schmp. 190.5°.

$C_{20}H_{22}N_8O_6$  (470.5) Ber. C 51.63 H 4.71 N 23.82 Gef. C 51.35 H 4.52 N 23.22

Außerdem erhält man 15.4 g<sup>14)</sup> der Substanz B in gelben, flachen Nadeln vom Schmp. 89°. Die Analysenwerte sind

C 47.65 H 2.99 N 15.11,

nach denen die Summenformel  $C_{15}H_{11}N_4O_8$  errechnet wurde.

Die *katalytische Hydrierung* von 0.5 g Substanz B in den gleichen Lösungsmitteln wie unter b) führt mit Pd-Mohr zur Aufnahme von 12.6 Molen, mit Raney-Nickel zur Aufnahme von 9 Molen  $H_2$ .

*2,2'-Dinitro-4,4'-diacetyl-biphenyl* aus *4-Jod-3-nitro-acetophenon*: Zu 20 g *4-Jod-3-nitro-acetophenon* in 20 ccm Nitrobenzol gibt man bei 160–165° unter kräftigem Rühren 20 g Kupferbronze<sup>7)</sup>. Nach der unter b) beschriebenen Aufarbeitung wird i. Vak. bei 160°/5 Torr destilliert. Aus Äthanol umkristallisiert, werden 2.6 g (22% d. Th.) Substanz vom Schmp. 77–77.5° in fahlgelben Kristallen erhalten.

$C_{16}H_{12}N_2O_6$  (328.3) Ber. C 58.53 H 3.68 N 8.53 Gef. C 58.32 H 3.82 N 8.45

*2,2'-Dinitro-4,4'-dipropionyl-biphenyl*: 84.6 g (0.328 Mol) *4-Brom-3-nitro-propiophenon* und 43.1 g (0.163 Mol) *2-Jod-1-nitro-3-methyl-benzol* werden in 120 ccm Nitrobenzol gelöst. Nach der Reaktion in Gegenwart von 100 g Kupferbronze<sup>7)</sup> und der beschriebenen Aufarbeitung erhält man durch Destillation i. Vak. (160°/5 Torr) ein hellgelbes, festes Produkt. Aus Eisessig und aus Äthanol umkristallisiert, 13.2 g<sup>14)</sup> schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 99–99.5°. Diese sind identisch mit der unter c) beschriebenen Verbindung vom gleichen Schmp.

<sup>14)</sup> Für die Angabe des prozentualen Anteils der abgetrennten Substanzmengen an der theoret. Ausbeute fehlt die Berechnungsgrundlage.

Durch Extraktion des Destillationsrückstandes mit Äthanol kann eine geringe Menge 6,6'-Dinitro-2,2'-dimethyl-biphenyl vom Schmp.  $111^{\circ}$ <sup>8)</sup> isoliert werden.

### 3. [Nitro-biphenyl]-carbinole

*Allgemeine Vorschrift für die Meerwein-Ponndorf-Reduktion von [Nitro-biphenyl]-ketonen:* 0.01 Mol des Ketons werden in 100 ccm absol. Isopropylalkohol gelöst und mit 3 g (0.015 Mol) Aluminiumisopropylat versetzt. Die Reaktionstemperatur beträgt  $82^{\circ}$ . Während der Reduktion, die 6–9 Stdn. dauert, wird ein starker Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet. Das mitgerissene Aceton wird in einer wassergefüllten Vorlage abgefangen. Mit salzsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung wird der Verlauf der Reduktion kontrolliert. Das Reaktionsgemisch wird danach mit 40 ccm 80-proz. wäßr. Isopropylalkohol in der Siedehitze zersetzt. Man saugt vom ausgefallenen Aluminiumhydroxyd ab, das mehrmals mit Isopropylalkohol ausgekocht wird. Die Filtrate werden vereinigt, das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und das Rohprodukt umkristallisiert bzw. in einer Mikrodestillationsapparatur i. Vak. destilliert.

*DL-1-Hydroxy-1-[4'-nitro-biphenyl]-äthan:* 2.5 g (0.01 Mol) 4'-Nitro-4-acetyl-biphenyl werden in der oben beschriebenen Weise 8 Stdn. reduziert. Aus Benzol/Petroläther 2.33 g (95% d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp.  $105^{\circ}$ .

$C_{14}H_{13}NO_3$  (243.3) Ber. C 69.12 H 5.38 N 5.75 Gef. C 69.13 H 5.44 N 5.92

*DL-1-Hydroxy-1-[4'-nitro-biphenyl]-propan:* Die Reduktion von 2.55 g (0.01 Mol) 4'-Nitro-4-propionyl-biphenyl in der üblichen Weise ist nach 9 Stdn. beendet. Aus Äthanol 2.45 g (95% d. Th.) Substanz in schwachgelben, flachen Nadeln vom Schmp.  $110.5^{\circ}$ .

$C_{15}H_{15}NO_3$  (257.3) Ber. C 70.02 H 5.87 N 5.44 Gef. C 69.88 H 5.93 N 5.39

*2,2'-Dinitro-4,4'-bis-[ $\alpha$ -hydroxy-äthyl]-biphenyl(I):* 3.3 g (0.01 Mol) 2,2'-Dinitro-4,4'-diacetyl-biphenyl in 100 ccm absol. Isopropylalkohol werden mit 6 g (0.03 Mol) Aluminiumisopropylat innerhalb von 9 Stdn. wie üblich reduziert. Das erhaltene gelbe Öl wird i. Vak. destilliert (162–165°/12 Torr). Es erstarrt nach einigen Tagen in gelben Nadeln vom Schmp. 59–60°. Ausb. 2.85 g (85% d. Th.).

$C_{16}H_{16}N_2O_6$  (332.3) Ber. C 57.80 H 4.85 N 8.43 Gef. C 57.76 H 5.06 N 8.49

*2,2'-Dinitro-4,4'-bis-[ $\alpha$ -hydroxy-propyl]-biphenyl(II):* Aus 3.6 g (0.01 Mol) 2,2'-Dinitro-4,4'-dipropionyl-biphenyl erhält man nach dem Zersetzen als Rohprodukt ein Öl, das i. Vak. destilliert (158–161°/7 Torr) wird. Es kann nicht zur Kristallisation gebracht werden. Ausb. 3 g (82% d. Th.).

$C_{18}H_{20}N_2O_6$  (360.4) Ber. C 59.99 H 5.59 N 7.77 Gef. C 60.10 H 5.78 N 7.58