

GÜNTHER SEIDL¹⁾ und ROLF HUISGENMittlere Ringe, XXII²⁾

Die Reaktionen der 1.2-Benzo-cyclenyl-(4)-amine mit salpetriger Säure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

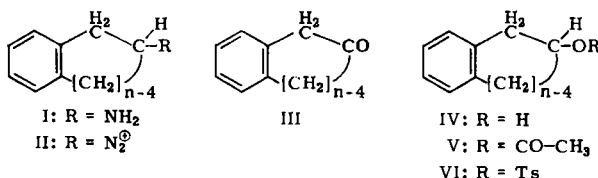
(Eingegangen am 23. September 1963)

Die Produkte des Zerfalls der 1.2-Benzo-cyclenyl-(4)-diazonium-Ionen (II) in Essigsäure werden mit denen der Acetolyse der 1.2-Benzo-cyclenyl-(4)-tosylate (VI) verglichen. Die erste Reaktion vollzieht sich am Beispiel des Vertreters mit 7-gliedrigem Ring mit 53-proz., die zweite mit 89-proz. Konfigurationserhaltung.

A. DARSTELLUNG DER AMINE, PRODUKTE DER DESAMINIERUNG UND STERISCHER ABLAUF

Das 2-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (I, $n = 6$) ist durch Reduktion des β -Naphthylamins mit Natrium in Amylalkohol leicht zugänglich³⁾. Die höheren Homologen I, $n = 7, 8$, ließen sich durch Druckhydrierung der 1.2-Benzo-cyclenone-(4) (III, $n = 7, 8$) in mit Ammoniak gesättigtem Äthanol in Gegenwart von Raney-Nickel mit 85–90% Ausbeute gewinnen. Auch die Reduktion der Ketoxime mit Lithiumaluminiumhydrid bot einen brauchbaren Weg.

E. BAMBERGER und R. MÜLLER⁴⁾ betonten, daß I, $n = 6$, ohne Analogie mit aromatischen oder aliphatischen Basen sei. Das Nitrit der primären Base I, $n = 6$, ließ sich nämlich aus siedendem Wasser umkristallisieren; erst zwischen 160 und 190° kam es zu Stickstoffentwicklung unter Bildung von Dihydronaphthalin. Beim Erwärmen von I, $n = 6$, mit einem Äquiv. Amylnitrit trat neben Amylalkohol ein Dihydronaphthalin auf, das später als das 1.2-Isomere erkannt wurde⁵⁾. Die Umsetzung des Amins I, $n = 6$, mit Natriumnitrit in heißer verd. Schwefelsäure ergab Naphthalin als Ergebnis einer Redoxreaktion⁴⁾. Das angestrebte 2-Hydroxy-tetralin wurde nicht erhalten.



Unter mehreren geprüften Varianten erwies sich folgende Ausführungsform der Desaminierung als günstig. Das Amin wurde in Eisessig mit 1.3 Äquiv. Äthyl- oder Isoamylnitrit 12 Stdn. bei 20° und anschließend 1 Stde. bei 90–100° umgesetzt. Man

1) Versuche der Jahre 1959/60.

2) XXI. Mitteil.: R. HUISGEN und H. SEIDL, Chem. Ber. **96**, 2740 [1963].

3) E. B. H. WASER und H. MÖLLERING, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, S. 499.

4) Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 347, 1112 [1888].

5) F. STRAUS und L. LEMMEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 25 [1921].

gelangte nach alkalischer Hydrolyse der Ester V und Destillation zu 40–50% neutralen Produkten, die der quantitativen Infrarotanalyse unterworfen wurden. Im basischen Anteil fand sich unverändertes primäres Amin.

Das 2-Amino-tetralin (I, $n = 6$) lieferte so bei der Acetolyse des Diazonium-Ions II, $n = 6$, ein Gemisch von Alkohol und Olefin im Verhältnis 3 : 1. Die beiden möglichen Richtungen der Eliminierung wurden dabei besprochen; neben β -Tetralol (IV, $n = 6$) trat das α -Isomere (VIII) als Ergebnis einer Hydridwanderung auf. Die Produktbilanz verrät Beziehungen zu derjenigen der Acetolyse des Tetralyl-(2)-tosylats (VI, $n = 6$) in Gegenwart von Natriumacetat⁶⁾ (Tabelle).

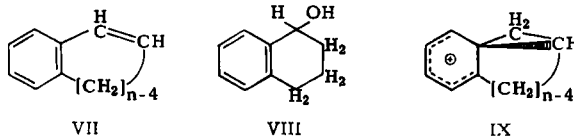
Zusammensetzung der Acetolysenprodukte in Gew.-% des destillierten Neutralanteils.

A: Produkt aus Tetralyl-(2)-diazonium-Ion (12 Stdn. 20°, 1 Sde. 90–100°)

B: Produkt aus Tetralyl-(2)-tosylat (350 Stdn. 50°)

	Tetralol		Dihydronaphthalin	
	β -	α -	1.2-	1.4-
A	48	29	8	15
B	34	16	31	19

Die Steigerung des Olefinanteils auf 50% im Produkt der Tosylat-Solvolyse ist möglicherweise auf die längere Reaktionsdauer im sauren Medium zurückzuführen. Auffallend ist das Überwiegen der 2.3-Eliminierung im Produkt aus I, $n = 6$; da die säurekatalysierte Polymerisation des 1.2-Dihydro-naphthalins rascher ist als die des 1.4-Isomeren⁶⁾, müssen die Olefin-Verhältnisse der Tab. auf unterschiedliche Primärprodukte zurückgehen. Die Verhältnisse der isomeren Tetralole sind ähnlich.



Die Reaktion des 1.2-Benzo-cycloheptenyl-(4)-amins (I, $n = 7$) mit Äthyl- oder Isoamylnitrit unter Standardbedingungen erbrachte nach Esterhydrolyse ein flüchtiges Produkt, das 86% des Alkohols IV, $n = 7$, und 14% des Alkens VII, $n = 7$, enthielt. Die Isolierung von IV, $n = 7$, als kristallisiertes *p*-Benzolazobenzoat gab keinen Anhaltspunkt für das Auftreten eines isomeren Alkohols. Die Acetolyse des Tosylats VI, $n = 7$, (12 Stdn. 80°) hatte zu den gleichen Produkten im Verhältnis 92 : 8 geführt⁶⁾.

Der aus I, $n = 8$, analog erhaltene flüchtige Neutralanteil bestand nach der IR-Analyse zu 95% aus 1.2-Benzo-cyclooctenol-(4) (IV, $n = 8$). Der Rest entfiel möglicherweise auf das Olefin VII, $n = 8$, dessen Erfassung in so geringer Konzentration unsicher ist.

Aufschlußreich für die Gegenüberstellung der Tosylat-Solvolyse und des Alkyldiazonium-Zerfalls ist der Vergleich des *sterischen Ablaufs*. Die Racematspaltung des Amins I, $n = 7$, wurde mit *D*-Weinsäure in Äthanol erzielt. Das optisch reine Amin

⁶⁾ R. HUISGEN und G. SEIDL, Chem. Ber. 96, 2730 [1963].

mit $[\alpha]_D^{25}$: $+45.5^\circ$, das 22° höher schmilzt als das Racemat, erbrachte unter den Standardbedingungen der Desaminierung einen (+)-Alkohol IV, $n = 7$, mit 53-proz. optischer Reinheit. Die Antipoden des 1.2-Benzo-cycloheptenols-(4) mit $[\alpha]_D^{25}$: $\pm 34.9^\circ$ haben wir früher beschrieben⁶⁾. Ein Kontrollversuch zeigte, daß Essigsäure keine Racemisierung des aktiven IV, $n = 7$, auslöst.

Die Polarisierbarkeitsbeiträge der Hydroxyl- und Aminogruppe sind ähnlich⁷⁾. Eine größere Zahl von konfigurationsgleichen Aminen und Alkoholen der Cyclohexanreihe zeigen nicht nur gleiche Drehungsrichtung, sondern auch spezifische Drehungen vergleichbarer Größenordnung⁷⁾. Unsere Vermutung, daß (+)-Amin und (+)-Alkohol der 1.2-Benzo-cycloheptenyl-(4)-Reihe gleich konfiguriert sind, ist also nicht unbegründet.

Unter Berücksichtigung dieser Annahme vollzog sich somit der Zerfall des Diazonium-Ions II, $n = 7$, in Eisessig mit 53-proz. Konfigurationserhaltung neben 47% Racemisierung. Ein Versuch in Essigsäure/Wasser (20 : 80 Vol.-%) wies im Carbinolanteil mit 65% auf eine etwas höhere Retention.

B. DISKUSSION

Formolyse und Acetolyse der 1.2-Benzo-cyclenyl-(4)-tosylate (VI) zeigen in der Kinetik eine kräftige Hilfeleistung des β -ständigen aromatischen Restes bei der Ionisation. Dieser Nachbargruppeneffekt wächst von $n = 6$ bis $n = 8$; in dieser Folge wird nämlich das Phenonium-Ion IX zunehmend frei von Extraspannung⁸⁾. Bei der Formolyse und Acetolyse von VI, $n = 7$, 8, tritt das Phenonium-Ion IX, $n = 7$, 8, auch weitgehend als produktbestimmende Zwischenstufe auf, wie man aus dem fehlenden bzw. geringen Olefinanteil schließen kann. Bei VI, $n = 6$, scheint dagegen die Produktbestimmung auf der Stufe des sekundären Carbonium-Ions zu erfolgen, das möglicherweise mit IX, $n = 6$, im Gleichgewicht vorliegt⁶⁾.

Die charakteristischen Unterschiede im Ablauf der Halogenid- oder Tosylat-Solvolyse einerseits und der Umsetzung der Alkylamine mit salpetriger Säure andererseits wurden von R. HUISGEN und C. RÜCHARDT⁹⁾ auf die *Besonderheiten der Energieprofile* zurückgeführt. Im Zerfall des Alkyldiazonium-Ions liegt der einzige exotherme Weg zum Carbonium-Ion. Der Übergangszustand der Ionisation wird hier schon bei geringer Streckung der C—N-Bindung erreicht, während derjenige der Tosylat-Solvolyse schon dem Carbonium-Ion geometrisch ähnlich ist. Nachbargruppenhilfen sind beim Alkyldiazonium-Zerfall nicht erforderlich, da der spätere Carbonium-Kohlenstoff in der Aktivierungskonfiguration nur eine bescheidene positive Teilladung zu tragen hat.

Die Formolyse und Acetolyse des optisch aktiven Tosylats VI, $n = 7$, vollziehen sich mit 100-proz. bzw. 89-proz. Konfigurationserhaltung; diese wurde als Ergebnis einer doppelten WALDEN-Umkehr mit dem verbrückten Ion IX, $n = 7$, als Zwischenstufe angesprochen⁶⁾. Der entsprechende Zerfall des Diazonium-Ions II, $n = 7$, in Essigsäure zeigt mit 53% Retention nicht nur eine geringere Stereoselektivität; es kann nicht einmal als sicher gelten, ob das Phenonium-Ion IX, $n = 7$, für den unter Retention ablaufenden Reaktionszweig verantwortlich ist.

Während α -Phenyl-äthylidiazonium-Ion in Eisessig mit nur 8% Retention neben 92% Racemisierung in das Acetat übergeht⁹⁾, reagieren die äquatorialen Amine der Cyclohexan- und Decalin-Reihe mit salpetriger Säure unter weitgehender Konfigurations-

⁷⁾ J. H. BREWSTER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5875, 5883 [1959].

⁸⁾ R. HUISGEN, G. SEIDL und I. WIMMER, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. **601**, 1, 21 [1956].

erhaltung¹⁰). Diese kann die Folge einer Orientierung im Diazonium-Ionenpaar oder vielleicht auch eines nucleophilen Vorderseitenangriffs sein⁹). Da auch dem Diazonium-Ion II, $n = 7$, eine äquatoriale Vorzugskonformation zukommt, ist es wohl statthaft, die Verhältnisse vom 6- auf den 7-gliedrigen Ring zu übertragen.

Die nahezu quantitative Bildung von IV, $n = 8$, bzw. seines Acetats aus II, $n = 8$, ohne begleitendes Olefin legt IX, $n = 8$, als entscheidende Zwischenstufe nahe. Die Bildung des verbrückten Ions IX, $n = 8$, braucht dabei aber nicht gleichzeitig mit der Stickstoffabspaltung zu erfolgen. Vielmehr könnte ein primär entstandenes klassisches sekundäres Carbonium-Ion in das hier besonders günstige⁸) Ion IX, $n = 8$, übergehen. Von den guten konformativen Voraussetzungen für den Phenonium-Ringschluß überzeugt man sich leicht am Modell. Das sekundäre Carbonium-Ion vermag in zwei spiegelbildisomeren Konformationen aufzutreten, die sich leicht ins Gleichgewicht setzen. Dieser Übergang einer Konformation in die andere erfolgt wahrscheinlich nicht schneller — eher sogar langsamer¹¹) — als die Bildung des verbrückten Ions IX. Der Weg über das klassische Carbonium-Ion ist also nicht notwendig mit vollständiger Racemisierung verbunden.

Die bei der Acetolyse von II, $n = 6-8$, vorliegenden mehrgipfligen Energieprofile bieten somit mehrere mechanistische Möglichkeiten; das Versuchsmaterial gestattet keine eindeutige Festlegung in jedem Einzelfall.

Das Arbeitsprogramm genoß die dankenswerte Unterstützung der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der 1.2-Benzo-cyclenyl-(4)-amine

*2-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (I, $n = 6$)*³): Das kristalline *Acetat* schmolz bei 161 bis 162°.

1.2-Benzo-cycloheptenyl-(4)-amin (I, $n = 7$)

a) *3.4-Oxido-1.2-benzo-cyclohepten-(1)*⁸) überführten wir durch 6stdg. Kochen mit Magnesiumbromid (aus Magnesium und Äthylenbromid bereitet) in absol. Äther zu 90% in das bei 144–145°/15 Torr siedende *1.2-Benzo-cycloheptenon-(4)* (III, $n = 7$)¹²); inzwischen wurde dies auch von anderer Seite beschrieben¹³). 50.0 g III, $n = 7$, wurden in 500 ccm mit Ammoniak gesättigtem, absol. Äthanol gelöst und mit 2 g Raney-Nickel und 5 g Ammoniumchlorid im Magnetrührautoklaven unter 70–80 at *Wasserstoff* auf 80–100° erhitzt; die Wasserstoffaufnahme war nach 3 Stdn. abgeschlossen. Die vom Katalysator abgesaugte Lösung wurde auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingeengt. Nach Eingießen in Wasser wurde das Produkt in Äther aufgenommen, dem wir mit überschüss. $2n$ HCl die basischen Anteile entzogen. Die Aufarbeitung der sauren Phase mit Ammoniak/Äther lieferte das primäre Amin I, $n = 7$, das bei 132–133°/11 Torr als farbloses Öl übergang und zu Kristallen mit Schmp. 53–54° erstarrte; Ausb. 45.2 g

¹⁰) A. K. BOSE, *Experientia* [Basel] **9**, 256 [1953]; W. G. DAUBEN, R. C. TWEIT und C. MANNERSKANTZ, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4420 [1954]; A. STREITWIESER und C. E. COVERDALE, ebenda **81**, 4275 [1959].

¹¹) Ähnlichen Verhältnissen begegneten D. J. CRAM und J. E. MCCARTHY, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2866 [1957], beim Zerfall des 3-Phenyl-butyl-(2)-diazonium-Ions.

¹²) Dieser Versuch wurde von Dr. J. H. M. HILL, München 1957, ausgeführt.

¹³) T. A. CRABB und K. SCHOFIELD, *J. chem. Soc.* [London] **1958**, 4276.

(90%). Das aus äther. Lösung mit 1.1 Äquivv. Eisessig gefällte *Acetat* mit Schmp. 120–122° ist nicht hygroskopisch und in der Handhabung bequem.

$C_{11}H_{15}N \cdot C_2H_4O_2$ (221.3) Ber. C 70.56 H 8.65 N 6.33 Gef. C 70.43 H 8.57 N 6.25

Das mit Tosylchlorid bereitete *p-Toluolsulfonamid* kristallisierte aus Äthanol in farblosen, bei 115–116° schmelzenden Nadeln.

$C_{18}H_{21}NO_2S$ (315.4) Ber. C 68.54 H 6.71 N 4.44 Gef. C 68.56 H 6.70 N 4.18

b) Rohes *III*, $n = 7$, wurde mit Hydroxylammoniumacetat in siedendem Äthanol zu 87% in das bei 86–88° schmelzende *1.2-Benzo-cyclohepton-(4)-oxim* übergeführt. Dessen Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erbrachte 55% des kristallisierten *Acetats* von *I*, $n = 7$.

Racematspaltung von I, $n = 7$: In die Lösung von 15.0 g *D-Weinsäure* (100 mMol) in 100 ccm 96-proz. Äthanol ließen wir bei 60–70° unter Rühren eine Lösung von 16.1 g *I*, $n = 7$ (100 mMol) in 70 ccm Äthanol einfließen. Anschließend wurde noch 5 Stdn. bei 65° gerührt, kurz auf 75° erhitzt und abgesaugt: 10.5 g Tartrat mit Schmp. 185–187° und $[\alpha]_D^{25}$: +29.3° blieben zurück. Viermaliges Umlösen aus 70-proz. Äthanol lieferte 7.6 g *optisch reines Hydrogentartrat* in farblosen derben Tafeln, Schmp. 189–190°, $[\alpha]_D^{25}$: +30.4° (Wasser, 3-proz. Lösung); Ausb. 50%.

$C_{11}H_{15}N \cdot C_6H_6O_4$ (311.3) Ber. C 57.87 H 6.80 N 4.49 Gef. C 57.82 H 6.92 N 4.38

Das *optisch reine Amin* wurde aus dem Tartrat mit Kalilauge/Äther erhalten. Nach Destillation bei 132–133°/11 Torr aus dem Schwertkolben kristallisierte das Amin. Die aus Benzin umgelösten farblosen Spieße zeigten Schmp. 75–76° und $[\alpha]_D^{25}$: +45.5° (Benzol, 10-proz. Lösung). Das aus dem Amin erneut bereitete *D-Tartrat* war in Schmp. und Drehwert mit obigem Präparat identisch. *Acetat* des reinen (+)-*I*, $n = 7$: Schmp. 129–130°, $[\alpha]_D^{25}$: +31.8° (Eisessig, 10-proz. Lösung).

1.2-Benzo-cyclooctenyl-(4)-amin (I, n = 8)

a) 50.0 g des *Ketons III*, $n = 8$,¹⁴⁾ wurden, wie oben für *I*, $n = 7$, beschrieben, der Druckhydrierung in ammoniakgesättigtem Äthanol unterzogen und erbrachten nach Destillation bei 150–152°/12 Torr 42.8 g *Amin* (85%) als farbloses viskoses Öl. Das *Acetat* schmolz bei 123 bis 124.5°.

b) Der Lösung von 8.0 g *1.2-Benzo-cyclooctenon-(4)-oxim*¹⁴⁾ in 25 ccm absol. Äther wurden 100 ccm einer äther. 0.05 *M* Lösung von Lithiumaluminiumhydrid zugetropft. Nach 6 stdg. Rückflußkochen wurde tropfenweise mit 20-proz. Natronlauge, dann mit Wasser versetzt. Die Destillation gab 5.8 g *I*, $n = 8$ (78%)¹²⁾.

Desaminierungen

Desaminierung von I, n = 6

a) 7.0 g *Aminacetat* (33.8 mMol) wurden in 60 ccm Eisessig gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 4.0 ccm *Äthylnitrit* (48.0 mMol) versetzt. Nach 12 Stdn. bei Raumtemperatur und einstdg. Erwärmen auf siedendem Wasserbad wurde in 500 ccm Wasser eingegossen und ausgeäthert. Die Ätherphase wurde mit 2 *n* HCl von basischen Anteilen befreit und eingedampft; das neutrale Rohprodukt unterwarfen wir der Esterhydrolyse durch 2 stdg. Kochen mit 50 ccm 5-proz. methanol. KOH. Im Anschluß an die übliche Aufarbeitung mit Wasser/Äther gingen zwischen 75 und 135°/12 Torr 2.45 g Produkt über. Bei der erneuten Destillation aus dem Mikrokölbchen wurde der Olefin- und Alkoholanteil bestmöglich getrennt und der quantitativen IR-Analyse zugeführt. Die Meßtechnik und die geeigneten spezifischen Absorptionsbanden wurden früher beschrieben⁶⁾. *α-Tetralol* wurde zusätzlich noch durch Chromsäureoxydation der Alkoholfraktion zu *α-Tetralon* nachgewiesen (vgl. I. c.⁶⁾); dessen bei 247–248° schmelzendes *2.4-Dinitrophenylhydrazon* wurde in einer Ausbeute isoliert, die 25% des flüchtigen Desaminierungsprodukts entspricht.

¹⁴⁾ R. HUISGEN, E. RAUENBUSCH und G. SEIDL, Chem. Ber. 90, 1958 [1957].

Die auf eingesetztes Amin berechnete Gesamtausbeute an *Tetralolen* und *Dihydronaphthalinen* betrug 49%. Bei den Ausbeutangaben der Tab. (S. 250) handelt es sich um Mittelwerte mehrerer Versuche.

Der größte Teil des Fehlbetrages entfiel auf nichtumgesetztes I, $n = 6$, das sich aus der wäßrig-sauren Mutterlauge mit Alkali abscheiden ließ; auf die quantitative Rückgewinnung wurde verzichtet. Längere Reaktionszeiten oder größerer Überschuß an Äthyl- oder Isoamylnitrit führten zwar zu einem höheren Umsatz an primärem Amin; das stärker verschmutzte Produkt — es traten neue IR-Banden und starke Verfärbung auf — empfahl jedoch diese Arbeitsweise nicht.

b) Zur Diazotierung von 5.0 g I, $n = 6$, (34.0 mMol) in Eisessig wurden 3.1 g *Natriumnitrit* (45 mMol) verwendet, sonst aber wie oben verfahren. Mit 21% Gesamtausbeute an *Tetralolen* und *Dihydronaphthalinen* blieb die Ergiebigkeit hinter der unter a) beobachteten zurück. Auch die Reaktionen mit Natriumnitrit in wäßr. Perchlorsäure oder mit Isoamylnitrit und etwas Toluolsulfonsäure in Chloroform erwiesen sich als weniger günstig.

Desaminierung von I, n = 7: 6.0 g *Aminacetat* (27.2 mMol) wurden in 50 ccm Eisessig mit 3.2 ccm Äthyl- oder 3.7 ccm *Isoamylnitrit* (1.4 Moläquivv.) wie oben behandelt. Nach Abtrennen der Basen und alkalischer Hydrolyse destillierten wir den Neutralanteil bei 140–145°/13 Torr als farbloses Öl (2.02 g). Die quantitative IR-Analyse⁶⁾ zeigte 86% des Carbinols IV, $n = 7$, im Destillat an; da außer den Banden des Olefins VII, $n = 7$, keine weiteren auftraten, nahmen wir an, daß der ganze Fehlbetrag (14%) auf Kosten von VII, $n = 7$, ging. Die Banden des isomeren 1.2-Benzocycloheptenols-(3) waren nicht erkennbar. Ausbeute 46% (bez. auf eingesetztes I, $n = 7$).

Die IR-Analyse wurde durch eine quantitative Isolierung des Carbinols IV, $n = 7$, mittels *p-Benzolazobenzoylchlorids* (vgl. I. c.⁶⁾ ergänzt.

Desaminierung des optisch aktiven I, n = 7

a) In Eisessig: 3.0 g (+)-*Aminhydrogentartrat* mit $[\alpha]_D^{25}$: +30.4° wurden wie oben desaminiert und aufgearbeitet. Unter Berücksichtigung einer 16-proz. Beimischung des inaktiven Olefins zeigte das destillierte *Carbinol* $[\alpha]_D^{25}$: +18.4° (Benzol, 10-proz. Lösung), einer 53-proz. optischen Reinheit entsprechend. Das Rohdestillat wurde zur Entfernung des flüssigen Olefins auf Ton scharf abgepreßt und wies dann Schmp. 69–72° und $[\alpha]_D^{25}$: +18.3° auf.

Mit einem aus den Mutterlauge der Racemat-Trennung isolierten (-)-*Amin I, n = 7*, mit nur 22-proz. optischer Reinheit, wurde ein Parallelversuch ausgeführt. Das zu 45% (bez. auf eingesetztes I, $n = 7$) isolierte Produkt enthielt 14% Olefin VII, $n = 7$, neben einem Carbinol IV, $n = 7$, mit $[\alpha]_D^{25}$: -4.0°; auch daraus errechnet sich eine 53-proz. Konfigurationserhaltung neben Racemisierung. Das auf Ton abgepreßte Carbinol war praktisch olefinfrei, wie $[\alpha]_D^{25}$: -4.0° lehrte.

b) In wäßriger Essigsäure: 2.4 g I, $n = 7$, mit $[\alpha]_D^{25}$: +45.3° (Benzol, 10-proz. Lösung) wurden in 5 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser gelöst und bei 20° unter Rühren langsam mit 1.45 g *Natriumnitrit* (1.4 Moläquivv.) versetzt. Nach 2 Std. bei Raumtemperatur war die Stickstoffentwicklung nahezu abgeschlossen; es wurde noch 30 Min. auf 90–100° erhitzt. Die übliche Aufarbeitung mit Esterverseifung gab 45% d. Th. eines destillierten Produkts, das 74% IV, $n = 7$, und 26% VII, $n = 7$, enthielt. Aus der für das Gemisch gemessenen Drehung $[\alpha]_D^{25}$: +16.85° (Benzol, 10-proz. Lösung) berechnet man für den Carbinolanteil $[\alpha]_D^{25}$: +22.8°, was 65-proz. optische Reinheit bedeutet. Das vom Olefin befreite kristalline Rohcarbinol zeigte $[\alpha]_D^{25}$: +22.7°.

Desaminierung von I, n = 8: 2.5 g *Aminacetat* (10.6 mMol) wurden mit Äthylnitrit wie üblich desaminiert; auch die Aufarbeitung folgte der Beschreibung für I, $n = 6$. Bei 153–155°/12 Torr wurden 0.78 g Destillat erhalten, das sich in der IR-Analyse⁶⁾ als 95-proz. reines 1.2-Benzocyclooctenol-(4) (IV, $n = 8$) erwies. Ausbeute 40% (bez. auf eingesetztes Amin).