

Benzidin-Umlagerung in vielgliedrigen Ringsystemen

Fritz Vögtle* und Klaus Böckmann

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 11. August 1978

Die sterische Beeinflussbarkeit der Benzidin-Umlagerung wird an zwei gegensätzlichen Beispielen ($1 \rightarrow 2$ und $3 \rightarrow 4$) untersucht: A. Wanderung eines Benzolkerns aus einem 12-gliedrigen Ringsystem heraus, B. Knüpfung des Biphenylsystems in einem sterisch gespannten Cyclus. Beide Umlagerungen führen zu den gewünschten Benzidinen **2** bzw. **4**, letztere verläuft jedoch mit wesentlich geringerer Ausbeute und führt zu einer Reihe von Nebenprodukten. *syn* \rightleftharpoons *anti*-Konformationsänderungen im 12-gliedrigen Ringsystem laufen jeweils parallel. Die Umlagerungen scheinen nur über die ungehinderte Seite des Ringsystems zu verlaufen. Die Benzidin-Umlagerung erweist sich als geeignete Methode zur Synthese intraanular phenyl-substituierter Ringverbindungen.

The Benzidine Rearrangement in Many-Membered Cycles

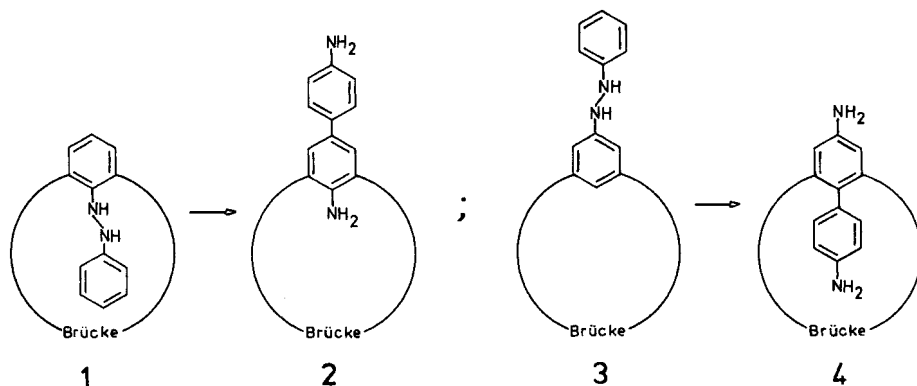
The steric control of the benzidine rearrangement was investigated on two contradictory examples ($1 \rightarrow 2$ and $3 \rightarrow 4$): A. migration of a phenyl ring out of a twelve-membered cyclus, B. formation of the biphenyl unit inside a sterically strained ring system. Both rearrangements lead to the expected benzidines **2** and **4**, respectively. The latter rearrangement occurred with a much lower yield, and by-products were formed. Conformational *syn* \rightleftharpoons *anti* changes of the twelve-membered ring system go along with the rearrangements, which seem to be directed only over the unhindered side of the ring system. The benzidine rearrangement is shown to be a well-suited method for the synthesis of ring compounds bearing intraanular phenyl groups.

1. Einleitung

Sterische Effekte der Benzidin-Umlagerung¹⁾ sind bekannt. Eine andersartige sterische Beeinflussung als durch voluminöse Reste²⁾ scheint uns allgemein durch Ersatz von Substituenten an sterisch einflußreicher Position durch $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken³⁾ möglich zu sein. Eine solche Überbrückung hat den Vorteil, daß durch verschiedene, z. B. homologe, Oligomethylenbrücken sterische Effekte abgestuft und systematisch unter weitgehendem Vermeiden zusätzlicher mesomerer und polarer Effekte erzielt werden. Hinzu kommt, daß starke Beeinflussungen erreichbar sind: eine kurze Brücke läßt der Umlagerungsreaktion wenig Spielraum, eine längere mehr.

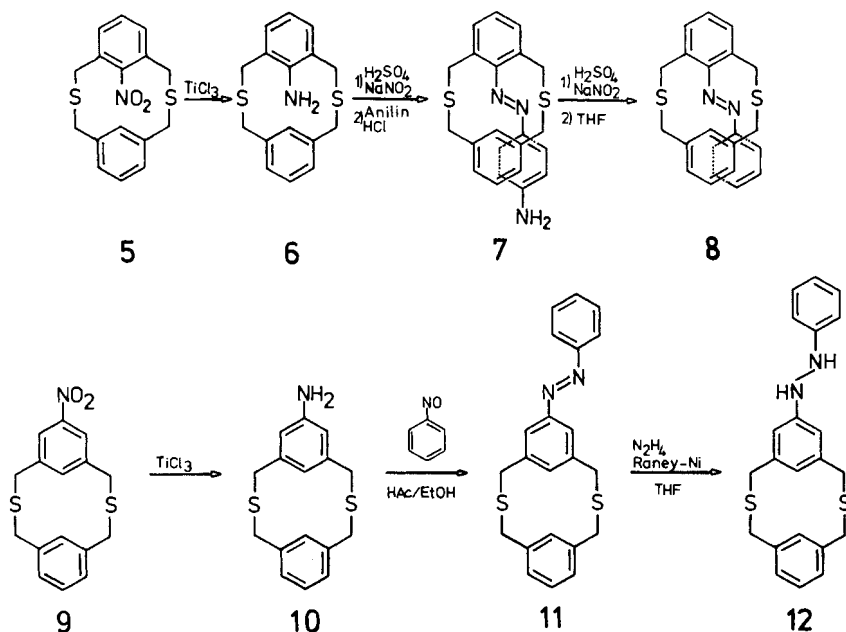
Die Benzidin-Umlagerung erschien für eine solche Untersuchung besonders geeignet: a) Es handelt sich um eine intramolekulare C–C-Bindungsknüpfungsreaktion, die zu einem stabilen Produkt (Benzidin) führt; b) die Reaktion verläuft rasch und in der Regel glatt; c) der Mechanismus ist zwar nicht in allen Einzelheiten geklärt⁴⁾, jedoch grenzen die bisher gewonnenen Erkenntnisse die Anzahl der Möglichkeiten ein. Die Frage

lautete insbesondere, ob durch die Brücke in **1** bzw. deren Variation eine Beschleunigung der Benzidin-Umlagerung aus dem Ringsystem heraus (von innen nach außen) und analog eine sterische Erschwerung durch die Brücke in **3** bei der Umlagerung von außen nach innen zu beobachten sei:



Interessant erschien auch die Frage, ob die Umlagerungen jeweils nur über diejenige Seite des Moleküls verlaufen können, die nicht von der Brücke schon belegt ist (s. u.).

2. Synthese der Hydrazobenzole



Als Modellringssystem wurde das 12-gliedrige Dithia[3.3]metacyclophan-System ausgewählt, dessen konformative Flexibilität (*syn/anti*-Umwandlung) bereits gut unter-

sucht ist⁹⁾, und das die zusätzliche Möglichkeit bietet, durch Desulfurisierung nach verschiedenen Methoden zu den [2.2]Metacyclophan-Kohlenwasserstoffen zu gelangen.

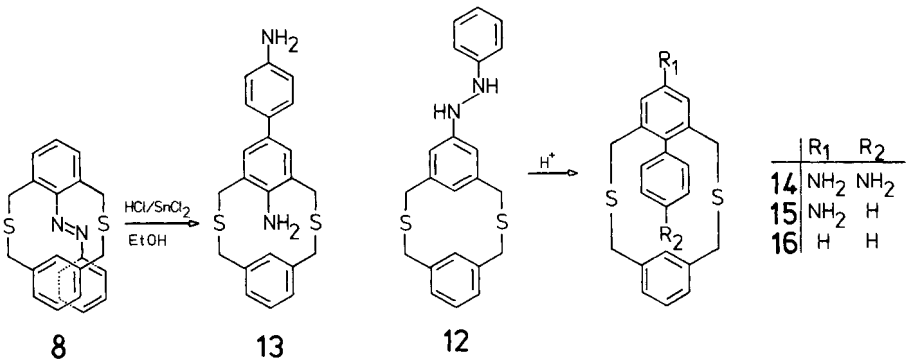
Folgende Synthesewege wurden beschrieben: Azobenzol-System im Innern des mittelliedrigen Ringes (5–8); Hydrazobenzol-System extraanular (9–12).

Die Syntheseschritte sind im Experimentellen Teil im einzelnen beschrieben.

3. Benzidin-Umlagerungen

A. *Benzidin-Umlagerung von innen nach außen*: Das intraanulare Azobenzolsystem **8** lieferte nach Reduktion mit SnCl_2/HCl in Ethanol unmittelbar das entsprechende Benzidin **13** mit „nach außen“ gewandelter Phenylengruppe. Die Umlagerung verläuft bei Raumtemperatur spontan ohne nennenswerte Nebenprodukte – die sterische Hinderung des intraanularen Substituenten scheint die Umlagerung zu beschleunigen.

B. *Benzidin-Umlagerung von außen nach innen*: Die reduktive Umlagerung des externen Azobenzols **11** lieferte eine Verbindung, deren Konstitution zunächst nicht ohne weiteres zu klären war. Erst nach Synthese der Vergleichssubstanz **16** mit Biphenylgruppierung auf unabhängigem Wege⁵⁾ erwies sich das Umlagerungsprodukt als **14**: Seine Desaminierung liefert über das isolierbare Monoamin **15** das Biphenylderivat **16**. Daraus kann geschlossen werden, daß die Benzidin-Umlagerung **11** → **14** in der Tat von außen nach innen abläuft. Zur Beendigung der Reaktion sind erhöhte Temperatur, Säureüberschuß und längere Reaktionszeit notwendig. Die Ausbeute ist gering, und zahlreiche Nebenprodukte werden gebildet; die Umlagerung ist offensichtlich erschwert.



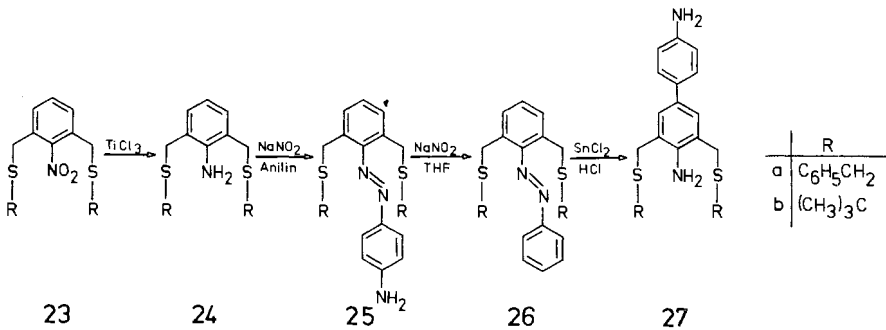
Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist bemerkenswert: in THF läuft die Umsetzung schon bei Raumtemperatur ab. Eine Erhöhung der Ausbeute ist allerdings nicht festzustellen. Bei Einsatz der entsprechenden Hydrazoverbindung **12** als Ausgangssubstanz verläuft die Reaktion analog zur reduktiven Umlagerung ausgehend von der Azoverbindung **11**.

Die Benzidin-Umlagerung ist damit eine geeignete Methode zur Synthese von (2,6)- und (3,5)-Biphenylophanen bzw. zur Einführung von Phenylsubstituenten in das Innere vielgliedriger Ringsysteme.

wird⁷⁾, so muß bei dem Schritt der endgültigen C–C-Bindungsknüpfung aus einem „face-to-face“-orientierten cyclophan-artigen Übergangszustand (**18** bzw. **21**) heraus das Biphenylsystem erhalten werden, das in der planaren Anordnung besonders stabil ist und diese zu erreichen sucht. Nun ist die coplanare Anordnung des Biphenylsystems nach der Umlagerung **A** von innen nach außen (in **19**) ohne Problem möglich, jedoch nicht bei der Umlagerung von außen nach innen (in **22**). Es muß daher wahrscheinlich eine gleichzeitige Verdrehung des Biphenylsystems während des letzten Umlagerungsschrittes **21** → **22** angenommen werden.

5. Benzidin-Umlagerung offenkettiger Vergleichssysteme

Die Durchführbarkeit der Benzidin-Umlagerung war erst an analogen offenkettigen 2,6-disubstituierten Azobenzolen **26a**, **b** erprobt worden. Wegen der 1,2,3-Anordnung der Substituenten ist die Bildung des *ortho*-Diphenylins nicht möglich, die Entstehung von *ortho*-Semidinen sollte sterisch gehindert sein.



Zusammen mit der durch die Umlagerung bewirkten sterischen Entspannung des Moleküls wird eine hohe Benzidin-Ausbeute wahrscheinlich. Dies ließ sich experimentell bestätigen. Die Ausbeute betrug 75% und liegt damit deutlich höher als die im cyclischen System **12** → **14** erhaltene von 54%.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die als Ausgangsverbindungen benötigten Amine **6**, **10**, **24** wurden aus den Nitroverbindungen **5**, **9**, **23** durch Reduktion mit Titan(III)-chlorid gewonnen⁸⁾. Diese wurden durch Umsetzung des 2,6-Bis(brommethyl)nitrobenzols⁵⁾ und des 3,5-Bis(brommethyl)nitrobenzols (s. u.) mit den entsprechenden Mono- oder Dithiolen dargestellt⁹⁾; die Umsetzungen zu den Cyclophanen müssen nach dem Verdünnungsprinzip vorgenommen werden¹⁰⁾. Ausbeuten und Daten der neuen Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

1,3-Dimethyl-5-nitrobenzol: Die Darstellung erfolgte ausgehend von 1-Amino-2,4-dimethylbenzol durch Acetylierung¹¹), Nitrierung¹²), Verseifung, Diazotierung und Verkoehung¹³). Aus 121 g (1 mol) Xylidin Ausb. 45 g (30%), Schmp. 72°C (aus Ethanol).

*1,3-Bis(brommethyl)-5-nitrobenzol*¹⁴): Die Darstellung konnte erheblich verbessert werden: 22.7 g (150 mmol) 1,3-Dimethyl-5-nitrobenzol werden mit 62.4 g (350 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 500 ml Dichlormethan unter Belichtung mit einer 200-Watt-Glühlampe 36 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich. Das zurückbleibende Öl wird in heißem Ethanol gelöst; beim Abkühlen kristallisiert das Produkt aus: 20.9 g (45%), Schmp. 102–105°C.

6-Nitro-2,11-dithia[3.3]metabenzophan (9): 6.18 g (20 mmol) 1,3-Bis(brommethyl)-5-nitrobenzol, gelöst in 250 ml Benzol, 3.4 g (20 mmol) 1,3-Bis(mercaptomethyl)benzol und 2.24 g (40 mmol) Kaliumhydroxid, gelöst in 240 ml Ethanol/10 ml Wasser, werden unter N₂ innerhalb von 8 h zu 1 l siedendem Ethanol getropft. Die ethanolische Lösung wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und an einer Kieselgelsäule (Macherey, Nagel & Co., Düren, 0.063–0.1 mm) mit Toluol als Eluent gereinigt. Ausb., physikalische Daten und Analyse siehe Tab. 1.

Reduktion der Nitro- zu den entsprechenden Aminoverbindungen: Die Methode in Lit.⁸) wurde modifiziert: 350 ml 15proz. Titan(III)-chlorid-Lösung werden im Wasserstrahlvakuum bei 100°C zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird nach Belüften mit N₂ in 100 ml Ethanol und 200 ml Benzol aufgenommen. Dazu gibt man eine Lösung von 19 mmol Nitroverbindung (5, 9, 23) in 200 ml Benzol und rührt unter Luftabschluß 24 h bei Raumtemperatur. Die tiefviolette Lösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Wasser und Ether aufgenommen. Unter Eiskühlung versetzt man bis zur alkalischen Reaktion mit halbkonz. Natronlauge. Die wäbr. Phase wird 6–8mal mit Ether extrahiert, die vereinigten Etherextrakte werden mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Amin ist fast rein und sollte wegen seiner Oxidationsempfindlichkeit nicht mehr umkristallisiert werden. Ausb. 75–95%.

Azokupplung der offenkettigen Amine 24 sowie des 9-Aminometacyclophans 6: Umsetzung der Amine 6, 24 mit Nitrosobenzol führte unter allen erprobten Bedingungen nicht zum Erfolg. Daher wurde folgende Methode angewandt: Die Lösung von 1 mmol desamins in 5 ml DMF wird mit 1 ml halbkonz. Schwefelsäure versetzt. Nach Abkühlen auf 0°C wird mit 2N NaNO₂ bis zur positiven KI-Stärke-Reaktion diazotiert. Man versetzt mit einer Mischung aus 20 ml kaltgesättigter Natriumchloridlösung und 0.5 ml konz. Schwefelsäure sowie 20 ml Benzol und kühlt auf –20°C ab. Das ausgefallene Diazoniumsalz wird abfiltriert, mit kaltem Benzol und Ether gewaschen und mit der zweifachen Volumenmenge Natriumsulfat vermischt. Man läßt das Diazoniumsalz 1 h unter Luftabschluß stehen, gibt es dann unter Rühren in kleinen Anteilen zu einer 40°C warmen Lösung von 1.5 g (1.1 mmol) Anilinhydrochlorid in 6.0 g (65 mmol) Anilin und rührt 2 h bei 50°C unter Feuchtigkeitsausschluß. Auf Zugabe von verd. Essigsäure fällt je nach Löslichkeit die Azoverbindung aus. Wenn die Azoverbindung nicht ausfällt, wird CCl₄ zugegeben und das Anilin durch mehrfaches Ausschütteln mit Wasser/Eisessig (1:2.5) extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, das CCl₄ i. Vak. entfernt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und an Kieselgel (Macherey, Nagel & Co., Düren, 0.061–0.1 mm, Eluent: Chloroform) chromatographiert. Das gewünschte Produkt erscheint als letzte, intensiv gefärbte Fraktion und muß u. U. umkristallisiert werden. Bezeichnungen, Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen siehe Tab. 1.

Abspaltung der Aminogruppe aus den 4-Aminoazoverbindungen 7, 25: 0.2 mmol der Azoverbindung werden in 3 ml DMF unter Zusatz von 0.15 ml halbkonz. Schwefelsäure bei 0°C mit 0.25 ml 2N NaNO₂ diazotiert. Dann wird auf –5°C abgekühlt und eine Mischung aus 6 ml THF, 4 ml

Tab.: Bezeichnungen, Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen der synthetisierten Verbindungen

Nr.	Bezeichnung	% Ausb.	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Molmasse)	M [⊕] (MS) [H _i (δ)] ^{a)}	Analyse bzw. hochaufgelöstes MS C H N
7	9-(4-Aminophenylazo)-2,11-dithia- [3.3]metabenzophan	45	213–215 (Cyclohexan/ Petrolether 60–90 °C)	C ₂₂ H ₂₁ N ₃ S ₂ (391.5)	391 [– b)]	Ber. 70.21 5.32 7.45 Gef. 70.18 5.52 7.38
8	9-Phenylazo-2,11-dithia[3.3]- metabenzophan	70	154–155 (CCl ₄)	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ S ₂ (376.5)	376 [– b)]	Ber. 67.51 5.37 10.74 Gef. 67.54 5.34 10.74
9	6-Nitro-2,11-dithia[3.3]meta- benzophan	72	164–167 (Toluol)	C ₁₆ H ₁₅ NO ₂ S ₂ (317.4)	317 [7.13/7.42]	Ber. 60.56 4.73 4.41 Gef. 60.48 4.81 4.54
10	6-Amino-2,11-dithia[3.3]meta- benzophan	95	106–107 (Toluol)	C ₁₆ H ₁₇ NS ₂ (287.4)	287 [6.29/6.75]	Ber. 66.90 5.93 4.87 Gef. 66.96 6.11 4.68
11	6-Phenylazo-2,11-dithia[3.3]meta- benzophan	47	109.5–110 (Ethanol)	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ S ₂ (376.5)	376 [7.00]	Ber. 70.21 5.32 7.45 Gef. 69.98 5.33 7.22
12	6-(2-Phenylhydrazino)-2,11-dithia- [3.3]metabenzophan	90	197–203 (Ethanol/H ₂ O)	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ S ₂ (378.5)	378 [– b)]	Ber. 378.1224 e) Gef. 378.1226
13	9-Amino-6-(4-aminophenyl)-2,11- dithia[3.3]metabenzophan	85	79–81 (Methanol)	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ S ₂ (378.5)	378 [5.27]	Ber. 69.84 5.82 7.41, Gef. 70.02 6.04 7.25
14	6-Amino-9-(4-aminophenyl)-2,11- dithia[3.3]metabenzophan	54	170–175 (Ethanol)	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ S ₂ (378.5)	378 [5.09]	Ber. 378.1124 d) Gef. 378.1125
15	6-Amino-9-phenyl-2,11-dithia[3.3]- metabenzophan	77	87–89 (Chloroform)	C ₂₂ H ₂₁ NS ₂ (363.5)	363 [6.04]	Ber. 363.1116 e) Gef. 363.1116
23 ^a	1,3-Bis(benzylthiomethyl)- 2-nitrobenzol	72	164–167 (Toluol)	C ₁₆ H ₁₅ NO ₂ S ₂ (317.4)	317	Ber. 60.57 4.73 4.47 Gef. 60.48 4.81 4.54

Tab. (Fortsetzung)

Nr.	Bezeichnung	% Ausb.	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Molmasse)	M ⁺ (MS) [H _i (δ)] ^a	Analyse bzw. hochaufgelöstes MS C H N
24a	2,6-Bis(benzylthiomethyl)-benzolanilin	94	90–91 (Petrolether 60–90 °C)	C ₂₂ H ₂₃ NS (365.5)	365	Ber. 72.33 Gef. 72.31 6.40 3.82
25a	4'-Amino-2,6-bis(benzylthiomethyl)-azobenzol	39	128–129 (Ethanol/H ₂ O)	C ₂₈ H ₂₇ N ₃ S ₂ (469.6)	469	Ber. 71.60 Gef. 71.55 5.80 8.95
25b	4'-Amino-2,6-bis(<i>tert</i> -butylthiomethyl)azobenzol	22	110 (Petrolether 50–70 °C)	C ₂₂ H ₃₁ N ₃ S ₂ (401.6)	401	Ber. 65.84 Gef. 65.90 7.73 10.47
26a	2,6-Bis(benzylthiomethyl)-azobenzol	60	81–82 (Ethanol)	C ₂₈ H ₂₆ N ₂ S ₂ (454.6)	454	Ber. 74.00 Gef. 74.20 5.75 6.17
26b	2,6-Bis(<i>tert</i> -butylthiomethyl)-azobenzol	62	52–54 (Ethanol)	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ S ₂ (386.6)	386	Ber. 68.39 Gef. 68.59 7.77 7.25
27a	2,6-Bis(benzylthiomethyl)benzidin	75	– ^b	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ S ₂ (456.6)	456	Ber. 456.1766 ^g Gef. 456.1766
27b	2,6-Bis(<i>tert</i> -butylthiomethyl)-benzidin	77	170–174 (Methanol)	C ₂₂ H ₃₂ N ₂ S ₂ (388.6)	388	Ber. 68.04 Gef. 67.82 8.25 7.22
	6-Acetylamino-9-[4-(acetylamino)phenyl]-2,11-dithia[3,3]meta-benzenophan	90	308–311 (Benzol/ Petrolether 50–70 °C)	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₂ S ₂ (462.6)	462 [5.51]	Ber. 67.53 Gef. 67.29 5.63 6.06

a) In CDCl₃/TMS_{int}, 90 MHz.

b) Von aromatischen Absorptionen verdeckt.

c) DC-einheitlich: R_F = 0.62 (Kieselgelplatten Alufolie 60 F₂₅₄, Merck, in Methanol).d) DC-einheitlich: R_F = 0.11 (Bedingungen wie c).e) DC-einheitlich: R_F = 0.68 (vgl. c).

f) Diese Substanz konnte wegen ungenügender Menge nicht kristallin erhalten werden.

g) DC-einheitlich: R_F = 0.62 (vgl. c).

Wasser und einigen Eisensulfatkristallen zugegeben. Danach läßt man auf Raumtemp. erwärmen und tropft währenddessen eine konz. Natriumacetatlösung so zu, daß eine dauernde Stickstoffabspaltung sichtbar ist. Die Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgt an Kieselgel mit Toluol als Eluent. Bezeichnungen, Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen siehe Tab. 1.

6-Phenylazo-2,11-dithia[3.3]metabenzophan (11): Man löst 1.20 g (11.2 mmol) Nitrosobenzol in einer Mischung aus 100 ml Eisessig und 100 ml Ethanol und läßt bei 40°C innerhalb von 2 h eine Lösung von 2.87 g (10 mmol) 6-Aminobenzophan in 100 ml Eisessig und 100 ml Ethanol zutropfen. Danach rührt man noch 6 h bei der gleichen Temperatur. Die Reaktionsmischung wird unter Eiskühlung mit halbkonz. Natronlauge alkalisch gemacht und mit Ether mehrfach extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die weitere Reinigung erfolgt an Kieselgel mit CCl_4 . Bezeichnungen, Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen in Tab. 1.

Reduktion und Benzidin-Umlagerung der Azobenzole 8, 11, 26: Die Lösung von 1 mmol der Azoverbindung in Ethanol oder THF wird bei Raumtemp. unter Rühren tropfenweise mit einer 0.25 M Zinn(II)-chlorid-Lösung in 25proz. Salzsäure versetzt. Falls notwendig, wird im Wasserbad bis zur vollständigen Entfärbung erwärmt. Die farblose Lösung wird in überschießige konz. Natronlauge gegossen und das Benzidin mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mehrfach mit halbkonz. Natronlauge und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen i. Vak. wird an Kieselgel mit Methanol gereinigt. Bezeichnungen, Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen siehe Tab. 1.

Darstellung des Hydrazometabenzophans 12: Eine Lösung von 1.0 g (2.65 mmol) **11** in 20 ml THF wird mit einer Spatelspitze Raney-Nickel und 1 g 80proz. Hydrazinhydrat so lange unter Rückfluß erhitzt, bis die Lösung farblos ist (6–8 h). Nach Filtrieren engt man i. Vak. ein und wäscht die ausgefallene Substanz mit Wasser und Ethanol. Für die meisten Zwecke ist die Hydrazoverbindung genügend rein; sie kann aber aus Chloroform umkristallisiert werden. Luftsauerstoff oxidiert sie langsam zur Azoverbindung. Bezeichnung, Ausb., physikalische Daten und Analyse siehe Tab. 1.

Benzidin-Umlagerung der Hydrazoverbindung 12: Die Lösung von 1.5 g (4 mmol) **12** in 20 ml DMF wird zu 80 ml 40°C warmer halbkonz. Salzsäure getropft. Man rührt noch weitere 2 h bei dieser Temp. und macht unter Eiskühlung alkalisch. Die Trennung der verschiedenen Produkte erfolgt an Kieselgel mit Methanol. Sie erweisen sich als identisch mit denjenigen, die bei der Reaktion **11** → **14** anfallen.

Acetylierung des Benzidins 14 zu 6-Acetylamino-9-[4-(acetylamino)phenyl]-2,11-dithia[3.3]-metabenzophan: Die Lösung von 0.10 g (0.26 mmol) **14** in 3 ml Methylenchlorid wird zu 1 ml Acetanhydrid getropft. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol/Petrolether (50–70°C) umkristallisiert. Ausb., physikalische Daten und Analyse in Tab. 1.

Desaminierung von 14 zu 6-Amino-9-phenyl-2,11-dithia[3.3]metabenzophan (15): 0.378 g (1 mmol) **14** werden mit 5 ml Hypophosphoriger Säure und 5 ml Wasser versetzt. Man kühlt auf 5°C ab und diazotiert mit einer Lösung von 0.11 g (1.5 mmol) Natriumnitrit in 0.5 ml Wasser. Nach 30 min läßt man auf Raumtemp. erwärmen und über Nacht stehen. Nach Filtrieren versetzt man die Lösung langsam mit 20 ml kalter 10 N NaOH. Es fällt ein Substanzgemisch aus, das abfiltriert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit Methanol getrennt wird. Ausb., physikalische Daten und Analyse siehe Tab. 1.

Desaminierung von 15 zu 16: 180 mg (0.5 mmol) **15** werden bei 0°C in einer Mischung aus 25 ml Ethanol und 25 ml 25proz. Hypophosphoriger Säure mit 2.5 N NaNO_2 bis zur positiven KI-

Stärke-Reaktion diazotiert. Nach 1 h wird auf Raumtemp. gebracht, nach weiteren 2 h neutralisiert und abgesaugt. Die abgeschiedenen Kristalle werden säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol gereinigt und aus Petrolether (30–60 °C) umkristallisiert: Ausb. 87 mg (50%). Nach Misch.-Schmp., R_F -Wert sowie $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren ist das so erhaltene Produkt mit der Vergleichsverbindung **16** identisch.

Literatur

- ¹⁾ S. Patai, *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*, Interscience Publ. Co., New York 1975.
- ²⁾ H. J. Shine, *Reaction Mechanisms in Organic Chemistry*, Vol. 6, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1967.
- ³⁾ Mit einer andersartigen Überbrückung (an den Stickstoffatomen der Hydrazogruppe) wurde u. a. der Nachweis der Intramolekularität der Benzidin-Umlagerung geführt: G. Wittig, W. Joos und P. Rathfelder, *Liebigs Ann. Chem.* **610**, 180 (1957); G. Wittig und J. E. Grolig, *Chem. Ber.* **94**, 2148 (1961).
- ⁴⁾ H. J. Shine, G. N. Henderson, A. Cu und P. Schmid, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3719 (1977); Z. J. Allan, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 705.
- ^{5a)} F. Vögtle und L. Schunder, *Chem. Ber.* **102**, 2677 (1969). – ^{5b)} R. H. Mitchell und V. Boekelheide, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1197. – ^{5c)} F. Vögtle und P. Neumann, *Tetrahedron* **26**, 5299 (1970). – ^{5d)} R. H. Mitchell und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1547 (1974). – ^{5e)} F. Vögtle, W. Wieder und H. Förster, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4361. – ^{5f)} F. Vögtle, J. Grüttze, R. Nätscher, W. Wieder, E. Weber und R. Grün, *Chem. Ber.* **108**, 1694 (1975), dort weitere Literaturhinweise. – ^{5g)} F. Vögtle und R. Nätscher, ebenda **109**, 994 (1976). – ^{5h)} H. Förster und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **89**, 443 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 429 (1977). – ⁵ⁱ⁾ Vgl. auch F. Vögtle und H.-G. Steinhagen, *Chem. Ber.* **111**, 205 (1978).
- ⁶⁾ Obwohl schon zahlreiche [3.3]Metabenzonophane bekannt sind⁵⁾, ist eine völlig eindeutige Festlegung der Gleichgewichtslage bzw. Zuordnung der Konformere noch nicht möglich. Mit den fett gedruckten Pfeilen in **17–19** und **20–22** wird versucht, eine Abschätzung der Gleichgewichtslage aufgrund der bisher vorliegenden Erkenntnisse vorzunehmen.
- ⁷⁾ ^{7a)} D. V. Banthorpe, *Chem. Rev.* **70** (3), 295 (1970). – ^{7b)} P. de Mayo, *Molecular Rearrangements*, Interscience Publ., New York, London 1963; vgl. Lit.⁴⁾, dort weitere Literaturhinweise.
- ⁸⁾ E. Weber, W. Wieder und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **109**, 1002 (1976).
- ⁹⁾ W. Wieder, R. Nätscher und F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 924.
- ¹⁰⁾ 2C-VP-Apparatur: F. Vögtle, *Chem.-Zig.* **96**, 396 (1972).
- ¹¹⁾ C. Willgerodt und F. Schmierer, *Chem. Ber.* **38**, 1473 (1905), sowie R. Wegschneider, H. Malle, A. Ehrlich und R. Skutezky, *Monatsh. Chem.* **39**, 375 (1919).
- ¹²⁾ P. Karrer und F. M. Strong, *Helv. Chim. Acta* **18**, 1348 (1935).
- ¹³⁾ P. Jacobson, *Liebigs Ann. Chem.* **427**, 142 (1922).
- ¹⁴⁾ W. S. Reich, G. G. Rose und W. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1234.

[297/78]