

## Zusammenfassung.

Die Zusammensetzung der digitaloiden Glykoside der Samen von *Strophanthus Eminii* Asch et Pax. wurde mit papierchromatographischer Kontrolle der einzelnen Isolierungsstufen untersucht. Als Hauptglykoside wurden die früher schon erhaltenen Glykoside Cymarin, Cymarol, Periplocymarin und Emicymarin isoliert. Von diesen waren Cymarin, Periplocymarin und Emicymarin von den entsprechenden Allo-(= 17 $\alpha$ -)-Verbindungen begleitet. Daneben wurden amorphe, papierchromatographisch einheitliche Glykoside erhalten, deren Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte. Als weiteres Nebenglykosid wurde Ledienosid sowie die entsprechende Allo-Verbindung in kristallisierter Form erhalten. Durch saure Hydrolyse von Ledienosid wurde die früher vermutete Konstitution bestätigt.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

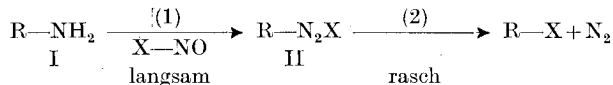
## 222. Über die Desaminierung von Brückenkopf-Aminen.

## 9-Amino-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen

von M. Wilhelm und D. Y. Curtin.

(30. IX. 57.)

Die Kinetik der Desaminierung primärer aliphatischer und alicyclischer Amine I ist bis heute nur insofern bekannt, als dies die langsam verlaufende Stufe (1) der Diazotierung betrifft. Die nachfolgende Zersetzung (2) der Diazonium-Verbindung II blieb wegen des raschen Reaktionsverlaufes kinetischen Messungen unzugänglich<sup>1)</sup>. Es ist deshalb wünschenswert, nach aliphatischen bzw. alicyclischen Aminen zu suchen, deren entsprechende Diazonium-Verbindungen II sich so langsam zersetzen, dass die Stickstoff-Abspaltung zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird, oder deren Diazonium-Salze sogar unzersetzt isoliert werden können.



Wie Untersuchungen von P. D. Bartlett und Mitarb.<sup>2)3)</sup> zeigen, verlaufen nucleophile Substitutionen an Brückenkopf-Atomen bicy-

<sup>1)</sup> Vgl. C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953, S. 398–400.

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. **61**, 3184 (1939).

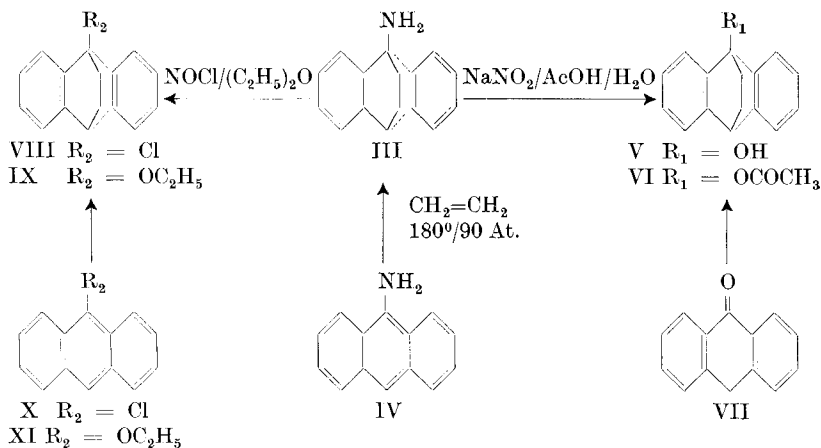
<sup>3)</sup> Vgl. das Übersichtsreferat von D. E. Applequist & J. D. Roberts Chem. Reviews **54**, 1065 (1954).

clischer Systeme ausserordentlich viel langsamer als die gleichen Reaktionen in aliphatischen Systemen. Darum schien es uns von Interesse, den zeitlichen Verlauf der Desaminierung von Brückenkopf-Aminen näher zu untersuchen.

Die Desaminierung verschiedener Brückenkopf-Amine durch Umsatz mit salpetriger Säure ist bereits bekannt<sup>3)</sup>. In den meisten Fällen wurden die Reaktionen jedoch über eine längere Zeitspanne oder bei erhöhter Temperatur durchgeführt, so dass eine eventuell gebildete Diazonium-Verbindung nicht hätte aufgefunden werden können.

Obwohl 1-Amino-triptycenen die besten Voraussetzungen für eine langsam verlaufende Stickstoffabspaltung zu haben verspricht<sup>4)</sup>, wählten wir als Ausgangsprodukt für unsere Untersuchungen das leichter zugängliche 9-Amino-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen (III). Dieses konnte in guter Ausbeute durch Anlagerung von Äthylen an 9-Amino-anthracen (IV) bei 180° und einem Druck von 90 Atmosphären erhalten werden<sup>5)</sup>. Eine Analyse des Infrarot-Spektrums ( $\nu\text{NH}_2$  2587, 3350  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu\text{CH}_2$  2850, 2940  $\text{cm}^{-1}$ ) bestätigte die für das Amin angenommene bicyclische Struktur III.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amin III in essigsaurer Lösung gab in rasch verlaufender Reaktion ein Gemisch von dem Brückenkopf-Alkohol V und dessen Acetat VI. Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid wurde dieses in den Alkohol V übergeführt, der völlig identisch war mit dem aus Anthron (VII) und Äthylen dargestellten 9-Hydroxy-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen<sup>5)</sup>.



4) P. D. Bartlett & F. D. Greene, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1088 (1954).

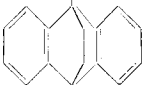
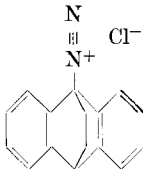
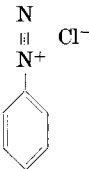
5) J. S. Meek, V. C. Gedefroi & W. B. Evans berichteten am 123rd Meeting of the American Chemical Society über die Synthese verschiedener in 9-Stellung substituierter 9,10-Dihydro-9,10-äthano-anthracene, doch sind nähere Einzelheiten dieser Arbeit noch nicht bekannt (Abstracts of the 123rd Meeting, American Chemical Society, Los Angeles, California, 1953, S. 27M). Vgl. auch C. A. Thomas, US-Patent 2406645, *Chem. Abstr.* **41**, 487 (1947).

Der Umsatz von Nitrosylchlorid mit dem Amin III in Diäthyl-äther gab 9-Chlor-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen (VIII) nebst 9-Äthoxy-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen (IX). Zur Identifizierung der beiden Verbindungen wurden das Chlorid VIII aus 9-Chlor-anthracen (X) und der Äther IX aus 9-Äthoxyanthracen (XI) durch eine Anlagerung von Äthylen dargestellt.

Es zeigte sich, dass die Desaminierung von III durch Umsatz mit Nitrosylchlorid sehr schnell verläuft. Bei einer Reaktionstemperatur von  $-70^{\circ}$  hatten nach 15 Sekunden 47% des Amins reagiert, und es liessen sich 63% des Chlorids VIII und 15% des Äthers IX isolieren<sup>6)</sup>. Eine Verlängerung der Reaktionszeit gab keine wesentlich höheren Ausbeuten an VIII und IX, wahrscheinlich deshalb, weil ein Teil des Amins durch die während der Reaktion entstehende Salzsäure in das schwer lösliche Hydrochlorid übergeführt wird und einem weiteren Umsatz mit Nitrosylchlorid entzogen bleibt. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion noch in einer bedeutend kürzeren Zeit als 15 Sekunden beendet ist.

Obwohl es wahrscheinlich ist, dass auch unter den angewandten Versuchsbedingungen die langsam verlaufende Stufe diejenige der Diazotierung ist – gefolgt von einer raschen Stickstoff-Abspaltung –, so lässt sich aus den experimentellen Ergebnissen trotzdem ein unterer Grenzwert für die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung des Diazonium-Salzes XIII abschätzen. Nimmt man einen Umsatz von 50% innerhalb von 15 Sekunden an, so ergibt sich für die Zersetzung des Diazoniumchlorids XIII eine minimale Geschwindigkeitskonstante von  $10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ . Es ist interessant, diesen Wert mit den Geschwindigkeitskonstanten verwandter Reaktionen zu vergleichen (Tab. 1).

Tabelle 1.

 XII $k < 10^{-25} \text{ sec}^{-1}$	 XIII $k > 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$	 XIV $k = 10^{-14} \text{ sec}^{-1}$
$\Delta \Delta F^{\ddagger} > 21 \text{ kcal}$		

Die Geschwindigkeit des Zerfalls von Phenyldiazonium-Ionen in Wasser wurde von *H. J. Borchard & F. Daniels*<sup>7)</sup> eingehend untersucht. Aus den Resultaten dieser Autoren lässt sich für eine Tempera-

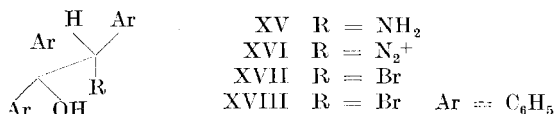
<sup>6)</sup> Bezogen auf umgesetztes Amin.

<sup>7)</sup> *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 41 (1957).

tur von  $-70^{\circ}$  eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung von  $10^{-14} \text{ sec}^{-1}$  berechnen. Das Phenyl diazoniumchlorid (XIV) zerfällt also mehr als  $10^{12}$  mal langsamer als das Brückenkopf-Diazoniumchlorid XIII. Dies ist zweifellos auf eine Stabilisierung des aromatischen Diazonium-Ions durch Mesomerie der Diazonium-Gruppe mit dem Benzolkern einerseits und durch eine aussergewöhnliche Unbeständigkeit des im Übergangszustand entstehenden Phenylcarbonium-Ions andererseits zurückzuführen. Es ist heute jedoch unmöglich, den relativen Einfluss der beiden Effekte auf den Reaktionsablauf abzuschätzen.

Für die Solvolyse von 1-Brom-bicyclo-[2,2,2]-octan in 80-proz. Äthanol ergibt sich durch Extrapolation der von *W. E. v. Doering* und Mitarb.<sup>8)</sup> gemessenen Werte auf  $-70^{\circ}$  eine Geschwindigkeitskonstante von  $10^{-19} \text{ sec}^{-1}$ . *P. D. Bartlett & F. D. Greene*<sup>4)</sup> schätzten, dass beim Übergang vom 1-Brom-bicyclo-[2,2,2]-octan zum 1-Bromtritycen jeder zusätzliche Benzolkern die Geschwindigkeitskonstante der Solvolyse um einen Faktor von  $10^3$  erniedrigt. Aus diesen beiden Werten kann man voraussagen, dass die Geschwindigkeitskonstante für eine Solvolyse des Brückenkopf-Bromids XII bei  $-70^{\circ}$  kleiner als  $10^{-25} \text{ sec}^{-1}$  sein wird. Die Solvolyse des Bromids XII verläuft somit wenigstens um einen Faktor von  $10^{23}$  langsamer als die Zersetzung des Brückenkopf-Diazoniumchlorids XIII, was einem Unterschied in der freien Aktivierungsenergie von über 21 kcal entspricht. Die Kenntnis dieser Energiedifferenz lässt weitere Aussagen über die Desaminierungsreaktion zu.

In früheren Untersuchungen<sup>9)</sup> über die Umsetzung von  $\alpha$ -Aminoalkoholen (XV) mit salpetriger Säure wurde angenommen, der erste Reaktionsschritt sei eine Diazotierung, gefolgt von einer simultanen Stickstoff-Abspaltung und der Wanderung einer Arylgruppe. Muss nun bei der Zersetzung der intermediär entstehenden Diazonium-Verbindung (XVI) eine Aktivierungsenergie überwunden werden,



welche um 21 kcal kleiner ist als diejenige der Solvolyse des entsprechenden Bromids XVII<sup>10)</sup>, so folgt, dass die Stickstoffabspaltung rasch verläuft, verglichen mit der Rotation um die C-C-Bindung.

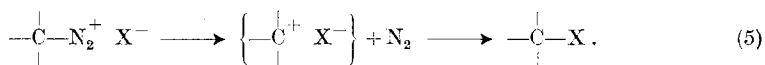
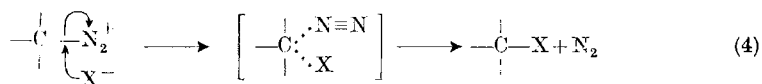
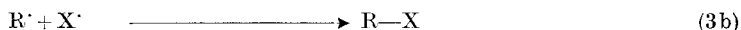
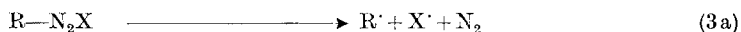
<sup>8)</sup> *W. E. v. Doering, M. Lewitz, A. Sayigh, M. Sprecher & W. P. Whelan jr.*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1008 (1953).

<sup>9)</sup> *D. Y. Curtin & M. C. Crew*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 374 (1955); *D. Y. Curtin*, Record of Chemical Progress, Kresge-Hooker Scientific Library **15**, 111 (1954).

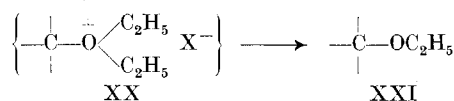
<sup>10)</sup> Die Aktivierungsenergie der Solvolyse von 1,1,2-Triphenyl-2-bromäthanol (XVIII) beträgt nach Messungen von *J. F. Lane & D. R. Wallers* 26—28 kcal (J. Amer. chem. Soc. **73**, 4238 (1951)).

*D. J. Cram*<sup>11)</sup> und *C. J. Collins*<sup>12)</sup> fanden weitere experimentelle Hinweise, welche diese Annahme stützen<sup>13)</sup>.

Von besonderem Interesse ist das Problem des Mechanismus der Zersetzung aliphatischer bzw. alicyclischer Diazonium-Salze. Grundsätzlich können drei verschiedene Reaktionstypen in Betracht gezogen werden. Der erste, eine Radikalreaktion (3a–3c), erscheint uns unwahrscheinlich, da von verschiedenen Autoren<sup>14)</sup> gezeigt werden konnte, dass freie Radikale Diäthyläther an den Wasserstoffatomen des zum Äther-Sauerstoff benachbarten Kohlenstoff-Atoms angreifen (3c). Ein solcher Vorgang würde in unserem Falle zu dem bicyclischen gesättigten Kohlenwasserstoff XXV führen, der nicht im Reaktionsgemisch vorhanden war. Als zweiter möglicher Reaktionsmechanismus kann eine nucleophile Substitution unter Beibehaltung der Konfiguration (front-side attack) in Betracht gezogen werden (4), wie dies *P. D. Bartlett* für die Reaktion von Nitrosylchlorid mit (–)-Apocamphylamin annimmt<sup>15)</sup>. Dieser Mechanismus wäre analog dem S<sub>N</sub><sup>2</sup>-Mechanismus<sup>16)</sup>, der für die unter Erhaltung der Konfiguration verlaufende Reaktion von Alkoholen mit Thionylchlorid<sup>17)</sup>, für die Umlagerung von N-Alkyl-



XIX



<sup>11)</sup> J. Amer. chem. Soc. **79**, 2866 (1957).

<sup>12)</sup> *B. M. Benjamin, H. J. Schaeffer & C. J. Collins*, J. Amer. chem. Soc., im Druck. Wir danken Herrn Dr. *C. J. Collins* für die Überlassung des Manuskripts zu seiner Publikation.

<sup>13)</sup> Vgl. auch *A. Streitwieser & W. D. Schaeffer*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2888 (1957).

<sup>14)</sup> *W. E. Cass*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 500 (1947). Vgl. auch *W. A. Waters*, Reactions of Free Radicals, Oxford University Press, London 1946, S. 133, 144, 157.

<sup>15)</sup> *P. D. Bartlett*, in *H. Gilman*, Organic Chemistry, Bd. 3, J. Wiley, New York 1953, S. 44.

<sup>16)</sup> *W. A. Cowdrey, E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Masterman & A. Scott*, J. chem. Soc. **1937**, 1252.

<sup>17)</sup> *E. H. White*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6014 (1955).

N-nitrosamiden und für die ohne *Walden*'sche Umkehrung verlaufende Desaminierung äquatorialer Cyclohexylamine vorgeschlagen wurde<sup>18)</sup>19). Eine dritte Möglichkeit (5) ist die Zersetzung des Diazonium-Halogenids zu einem Ionen-Paar (XIX) und einer Stickstoff-Molekel, gefolgt von einer Vereinigung des Ionen-Paars XIX zum Brückenkopf-Halogenid.

Es ist gegenwärtig nicht möglich, den vorausgehend diskutierten Substitutionsreaktionen einen bestimmten Mechanismus zuzuordnen. Wir ziehen vielmehr die Möglichkeit eines breiten Spektrums von Reaktionsmechanismen in Betracht, das zwischen den beiden Extremen (4) und (5) liegt, wobei der effektive Mechanismus durch die Stärke der Bindung zwischen dem partiell gebildeten Carbonium-Ion und dem Halogenid-Ion im Übergangszustand bestimmt wird.

Verschiedene Autoren formulierten in jüngerer Zeit die Desaminierung<sup>3)</sup>19) wie auch verwandte Reaktionen<sup>20)</sup> mit einem Carbonium-Ionen-Mechanismus.

Die Entstehung des Brückenkopf-Äthers IX ist in dieser Diskussion von einiger Bedeutung. Dessen Bildung kann gut erklärt werden durch die Annahme eines Brückenkopf-Carbonium-Ions XIX als Zwischenprodukt. Da die Rückseite des Ions durch den Käfig des bicyclischen Systems abgeschirmt ist, wird ein Zutritt von Lösungsmittel und somit eine Stabilisierung durch Solvation unmöglich. Dies wie auch andere Faktoren führen zu einer grossen Unbeständigkeit des Carbonium-Ions XIX. Selbst der verhältnismässig schwach nucleophile Diäthyläther vermag in einem gewissen Ausmass mit dem Chlorid-Ion zu konkurrieren und das Oxonium-Ion XX zu bilden; dieses wird mit einem Chlorid-Ion reagieren und zum Äther XXI und Äthylchlorid (das nicht isoliert wurde) führen.

Neben der konventionellen Methode der Diazotierung des Amins mit salpetriger Säure und deren Derivaten versuchten wir, die Brückenkopf-Diazonium-Verbindung XIII durch Oxydation des Hydrazins XXIV herzustellen. Die Überführung des Amins III in das Hydrochlorid des Hydrazins, XXIII, gelang auf dem durch die Formeln III–XXIII dargestellten Weg über das Sydnon XXII<sup>21)</sup>. Es war nicht möglich, das freie Hydrazin XXIV zu isolieren, da dieses ausserordentlich rasch zum Kohlenwasserstoff XXV oxydiert wird. In einer 2,5-proz. Lösung des Hydrazins in Tetrahydro-furan hatten sich nach

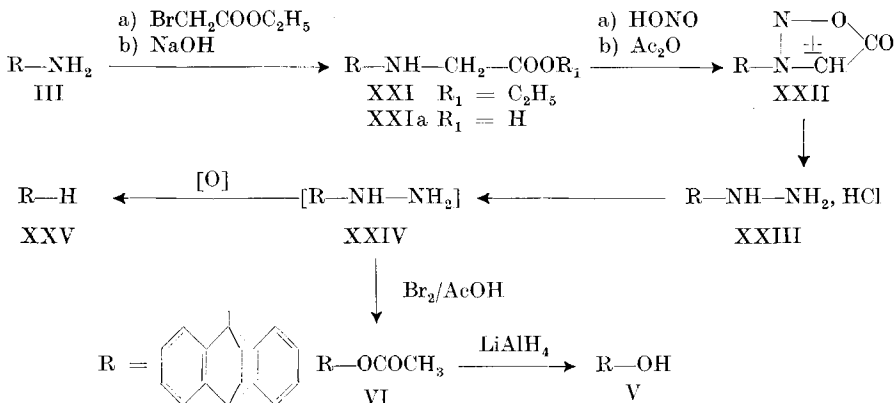
<sup>18)</sup> Vgl. *W. G. Dauben & K. S. Pitzer* in *M. S. Newman*, *Steric Effects in Organic Chemistry*, J. Wiley, New York 1956, S. 128–129.

<sup>19)</sup> *C. W. Shoppee, D. E. Evans & G. H. R. Summers*, *J. chem. Soc.* **1957**, 97.

<sup>20)</sup> *E. S. Lewis & C. E. Boozer*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 308 (1952); **75**, 3182 (1953); *D. J. Cram*, *ibid.* **75**, 332 (1953); *R. Huisgen*, *Liebigs Ann. Chem.* **599**, 183 (1956); *A. Streitwieser jr. & W. D. Schaeffer*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2893 (1957).

<sup>21)</sup> *J. Fugger, J. M. Tien & I. M. Hunsberger*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1843 (1955).

drei Tagen Röhren im offenen Kolben 60% des Kohlenwasserstoffs XXV gebildet.



Die Oxydation des Hydrazins XXIV mit Brom in kalter Essigsäure verlief unter lebhafter Stickstoffentwicklung und führte zum Acetat VI, das auf übliche Weise in den Alkohol V übergeführt wurde. Wir versuchten, eine allfällig entstandene Diazonium-Verbindung durch Kuppeln mit Phenolen abzufangen, doch liess sich aus dem Reaktionsgemisch keine Azoverbindung isolieren.

### Experimenteller Teil<sup>22)</sup>.

*9-Amino-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen (III)*. Eine Lösung von 33 g 9-Aminoanthracen in 700 ml Benzol wurde im Autoklaven mit Äthylen 48 Std. unter einem Druck von 90 At. auf 170° erwärmt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der kristalline Rückstand bei 90° im Hochvakuum sublimiert und nachher aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Man erhielt 24 g farblose Nadeln vom Smp. 127°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$	Ber. C 86,84	H 6,83	N 6,33%
	Gef. „ 86,61	„ 6,87	„ 6,38%

*Acetylderivat von III*. 450 mg des Amins III wurden mit 3 ml Acetanhydrid in 10 ml Benzol eine Std. unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen schied sich die kristalline Acetylverbindung aus, die aus Alkohol umkristallisiert wurde, Smp. 285°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}$	Ber. C 82,10	H 6,51%	Gef. C 82,03	H 6,36%
---------------------------------------	--------------	---------	--------------	---------

*9-Chlor-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen (VIII)*. 330 mg 9-Chloranthracen in 15 ml Benzol wurden mit Äthylen bei 90 At. 48 Std. auf 170° erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 210 mg farblose Kristalle vom Smp. 108–109°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}$	Ber. C 80,00	H 5,44%	Gef. C 80,12	H 5,56%
---------------------------------------	--------------	---------	--------------	---------

*9-Äthoxy-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen (IX)*. Aus 2,0 g 9-Äthoxyanthracen in 15 ml Benzol erhielt man durch Anlagerung von Äthylen bei 170° und 90 At. nach dem oben beschriebenen Verfahren 1,4 g Äther vom Smp. 108° (aus Alkohol).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$	Ber. C 86,36	H 7,25%	Gef. C 86,23	H 7,43%
--------------------------------------	--------------	---------	--------------	---------

<sup>22)</sup> Alle Smp. sind korrigiert.

*Desaminierung von 9-Amino-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen mit salpetriger Säure.* Eine Lösung von 1,0 g des Amins III in 10 ml Eisessig wurde mit Wasser auf 100 ml verdünnt und filtriert. Hierauf gab man in einem Guss eine Lösung von 1,0 g Natriumnitrit in 10 ml Wasser zu und fing den entwickelten Stickstoff in einer Gasbürette auf. Die Gasentwicklung in ml  $N_2$  zeigte den folgenden zeitlichen Verlauf ( $\Delta t$  in Min. jeweils in Klammern): 8 (1), 15 (2), 25 (3), 33 (4), 38 (5), 40 (6). Nach 6 Min. wurde das Reaktionsgemisch in 200 ml 2-n. Natronlauge gegossen und mit Äther extrahiert. Auf Zusatz von 2-n. Salzsäure entstand ein weisser Niederschlag des Amin-hydrochlorids. Dieses wurde abfiltriert, und das Filtrat wurde mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers blieb ein kristalliner Rückstand, den man in 50 ml wasserfreiem Äther löste und mit 500 mg Lithiumaluminiumhydrid eine Std. unter Rückfluss kochte. Der Überschuss an Lithiumaluminiumhydrid wurde durch Zugabe von Äthylacetat und verdünnter Salzsäure zersetzt. Nach Extraktion mit Äther, Waschen mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels blieben 250 mg farblose Kristalle zurück. Diese wurden aus Benzol-Hexan umkristallisiert. Zur Analyse wurde bei 130° im Hochvakuum sublimiert, Smp. 170°.

$C_{16}H_{14}O$  Ber. C 86,45 H 6,35% Gef. C 86,61 H 6,15%

*Desaminierung von 9-Amino-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen mit Nitrosylchlorid.* Eine Lösung von 8 g trockenem Nitrosylchlorid in 20 ml Äther wurde unter gutem Rühren und unter Feuchtigkeitsausschluss bei  $-70^\circ$  zu 6,0 g des Amins III in 800 ml absolutem Äther gegeben. Die sofort beginnende Reaktion wurde nach 15 Sek. durch Zusatz von 40 ml einer 60-proz. Lösung von Äthylamin in Wasser abgestoppt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur aufgewärmt worden war, gab man 100 ml 2-n. Salzsäure zu und trennte das ausgeschiedene Amin-hydrochlorid (3,7 g) durch Filtrieren ab. Die organische Schicht lieferte nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren 2,9 g eines viskosen Öls, das an 70 g Aluminiumoxyd chromatographiert wurde. Mit 500 ml Petroläther liessen sich 1,9 g 9-Chlor-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen eluieren, Smp. 108—109°.

$C_{16}H_{13}Cl$  Ber. C 80,00 H 5,44% Gef. C 79,87 H 5,55%

Das Infrarot-Absorptionsspektrum war identisch mit demjenigen des Chlorids VIII, das aus 9-Chloranthracen und Äthylen dargestellt wurde.

Mit weiteren 1000 ml Petroläther wurden 490 mg 9-Äthoxy-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen eluiert, Smp. 108°.

$C_{18}H_{18}O$  Ber. C 86,36 H 7,25% Gef. C 86,11 H 7,45%

Das Infrarot-Absorptionsspektrum stimmte vollständig überein mit demjenigen des aus 9-Äthoxy-anthracen und Äthylen erhaltenen Äthers IX.

*N-(9,10-Dihydro-9,10-äthano-9-anthryl)-glycin-äthylester (XXI).* Eine Lösung von 50 g des Amins III in 500 ml Benzol wurde fünf Tage mit 50 g Bromessigsäure-äthylester unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde vom ausgeschiedenen Amin-hydrobromid abfiltriert und mit Benzol nachgewaschen. Das Filtrat verdünnte man mit Äther und extrahierte mit 2-n. Salzsäure. Die wässrige Schicht wurde filtriert, mit 4-n. Natronlauge alkalisch gemacht und nachher mit Äther extrahiert. Die mit Wasser gewaschenen und über Magnesiumsulfat getrockneten ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Eindampfen 24 g farblose Kristalle, die aus Alkohol-Wasser umkristallisiert wurden, Smp. 104°.

$C_{20}H_{21}O_2N$  Ber. C 78,14 H 6,89% Gef. C 78,11 H 7,06%

*N-(9,10-Dihydro-9,10-äthano-9-anthryl)-glycin (XXIa).* 23 g des Glycinesters XXI wurden fünf Std. mit einer 5-proz. Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol-Wasser (1:1) unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen schied sich das schwer lösliche Natriumsalz des Glycins XXIa in farblosen Blättchen aus. Zur Überführung in die freie Aminosäure wurde eine Suspension des Natriumsalzes mit einem Äquivalent 2-n. Salzsäure versetzt und kräftig geschüttelt. Die freie Aminosäure wurde filtriert, aus Alkohol-Wasser umkristallisiert und bei 95° im Hochvakuum sublimiert, Smp. 103—104°.

$C_{18}H_{17}O_2N$  Ber. C 77,42 H 6,09% Gef. C 77,18 H 6,13%



*N-Nitroso-N-(9,10-dihydro-9,10-äthano-9-anthryl)-glycin*. 14 g des Natriumsalzes von XXIa wurden in 400 ml 1-n. Salzsäure gelöst. Hierauf tropfte man bei Zimmertemperatur unter gutem Rühren 15 g Natriumnitrit in 500 ml Wasser zu. Es schied sich ein weisser Niederschlag ab, der in Äther aufgenommen wurde. Nach Waschen des Ätherextraktes mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels blieben 18 g farblose Kristalle zurück, die aus Alkohol umkristallisiert wurden, Smp. 176°.

$C_{18}H_{16}O_3N_2$  Ber. C 70,11 H 5,23 N 9,09%  
Gef. „ 70,36 „ 5,57 „ 9,29%

*N-(9,10-Dihydro-9,10-äthano-9-anthryl)-sydnon* (XXII). 18 g des *N-Nitroso-N-(9,10-dihydro-9,10-äthano-9-anthryl)-glycins* wurden 6 Std. mit 40 ml Acetanhydrid auf 100° erwärmt. Hierauf entfernte man das überschüssige Acetanhydrid durch Abdampfen im Vakuum und kristallisierte den Rückstand aus Alkohol um. Es wurden 13 g Kristalle vom Smp. 208° erhalten. Zur Analyse wurde eine Probe im Hochvakuum sublimiert.

$C_{18}H_{14}O_2N_2$  Ber. C 74,42 H 4,86% Gef. C 74,22 H 4,91%

*(9,10-Dihydro-9,10-äthano-9-anthryl)-hydrazin-hydrochlorid* (XXIII). 2,0 g des Sydmons XXII wurden mit 100 ml Äthanol und 45 ml 5-n. Salzsäure 18 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf im Vakuum auf 30 ml eingengt, wobei sich ein kristalliner Niederschlag abschied. Nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Äthanol-Toluol erhielt man 1,3 g farblose Nadeln vom Smp. 270°. Eine Probe wurde zur Analyse im Hochvakuum sublimiert.

$C_{16}H_{17}N_2Cl$  Ber. C 70,43 H 6,28 N 10,26%  
Gef. „ 70,47 „ 6,24 „ 10,26%

*Oxydation von (9,10-Dihydro-9,10-äthano-9-anthryl)-hydrazin mit Luft*. Eine Suspension von 700 mg (9,10-Dihydro-9,10-äthano-9-anthryl)-hydrazin-hydrochlorid (XXIII) in 100 ml Äther wurde mit 50 ml 2-n. Natronlauge geschüttelt. Die Ätherschicht wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieben 500 mg eines viskosen Öls zurück, das man in 20 ml Tetrahydro-furan löste und unter gutem Rühren im offenen Kolben drei Tage an der Luft stehen liess. Das Lösungsmittel wurde hierauf im Vakuum entfernt, und der teilweise kristalline Rückstand wurde an 15 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit 200 ml Benzol liessen sich 312 mg (60% d. Th.) 9,10-Dihydro-9,10-äthano-anthracen (XXV) eluieren. Nach Sublimation im Hochvakuum schmolz eine Probe bei 142–143°<sup>23)</sup>.

$C_{16}H_{14}$  Ber. C 93,16 H 6,84% Gef. C 93,03 H 6,85%

*Oxydation von (9,10-Dihydro-9,10-äthano-9-anthryl)-hydrazin (XXIV) mit Brom*. 900 mg des Hydrazin-hydrochlorids XXIII wurden wie oben beschrieben in die freie Base übergeführt, wobei man 750 mg eines gelben Öls erhielt. Dieses wurde in 10 ml Eisessig gelöst und durch Zugabe von 8 g Eis abgekühlt. Man liess hierauf innerhalb von 7 Min. eine Lösung von 900 mg Brom in 5 ml Eisessig und 8 ml Eiswasser unter gutem Rühren eintropfen. Es trat sofort lebhaft Gasentwicklung ein, wobei innerhalb von 7 Min. 63 ml Stickstoff (76% d. Th.) aufgefangen werden konnten. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Waschen, Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde in 50 ml absolutem Äther gelöst und mit 600 mg Lithiumaluminiumhydrid eine Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Äthylacetat, Wasser und 2-n. Salzsäure zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 630 mg Kristalle, die an 25 g Aluminiumoxyd chromatographiert wurden. Mit 200 ml Benzol-Äther (9:1) liessen sich 410 mg 9-Hydroxy-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen (V) (56% d. Th.) eluieren, Smp. 170°.

$C_{16}H_{14}O$  Ber. C 86,45 H 6,35% Gef. C 86,25 H 6,62%

<sup>23)</sup> S. J. Cristol & N. L. Hause, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2196 (1952): 9,10-Dihydro-9,10-äthano-anthracen, Smp. 142–143°.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *J. Nemeth*) ausgeführt. Die Infrarot-Absorptionsspektren wurden von *Hrn. J. Brader* auf einem *Perkin Elmer* Spektrophotometer (Modell 21) aufgenommen.

Dem *Office of Ordnance Research*, U.S.Army, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit (Contract No. DA-11-022-ORD-1985).

### Zusammenfassung.

Durch Anlagerung von Äthylen an 9-Amino-anthracen wurde 9-Amino-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen (III) hergestellt. Die Desaminierung dieses Brückenkopf-Amins mit Nitrosylechlorid in Diäthyläther bei  $-70^{\circ}$  gab in rasch verlaufender Reaktion 9-Chlor-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen (VIII) und 9-Äthoxy-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen (IX). Für den Zerfall des intermediär entstehenden 9,10-Dihydro-9,10-äthano-9-anthryl-diazoniumchlorids (XIII) liess sich eine minimale Geschwindigkeitskonstante von  $10^{-2} \text{ sec}^{-1}$  abschätzen. Dieser Wert wurde mit den Geschwindigkeitskonstanten verwandter Reaktionen verglichen.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf 9-Amino-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen (III) führte zu 9-Hydroxy-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen (VII).

In einer Diskussion der für den Zerfall von aliphatischen Diazonium-Verbindungen wahrscheinlichen Reaktionsmechanismen wurde die Möglichkeit eines Spektrums von Reaktionsmechanismen in Betracht gezogen, das zwischen einem  $S_N$ -Mechanismus (4) einerseits und einem Carbonium-Ionen-Mechanismus (5) andererseits liegt.

Ausgehend von 9-Amino-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen (III) wurde (9,10-Dihydro-9,10-äthano-9-anthryl)-hydrazin (XXIV) dargestellt. Dessen Oxydation mit Brom in Essigsäure und anschließende Reduktion ergab 9-Hydroxy-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracen.

W. A. Noyes Chemical Laboratory,  
University of Illinois,  
Urbana, Illinois, USA.

---