

Zur Kenntnis der Benzylumlagerung

3. Mitteilung

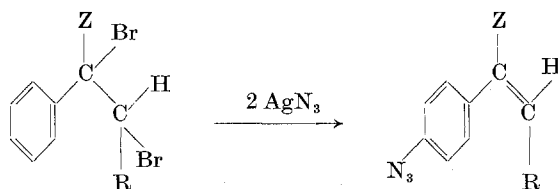
Von

K. Hohenlohe-Oehringen

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
Innsbruck

(Eingegangen am 2. Mai 1958)

Der Gültigkeitsbereich der am 1,2-Dibromtetrahydronaphthoesäureester erstmalig beobachteten sog. „Benzylumlagerung“¹ wurde durch Übertragung des Silberazidumsatzes auf einige andere organische Substrate umrissen. Das Ergebnis der hier zu schildernden Versuche kann dahingehend formuliert werden, daß der neue Reaktionstyp mit guten Ausbeuten allgemein bei Dibrom-Styrolen auftreten kann, wenn diese durch eine Elektronen anziehende Gruppe (Z) in der α -Stellung substituiert sind.



Dagegen konnte keine Umlagerung bei ebenfalls mit aktiven Gruppen (Z) versehenen, substituierten Benzylbromiden festgestellt werden. Diese reagierten mit Silberazid im Sinne einer normalen Verdrängungsreaktion.

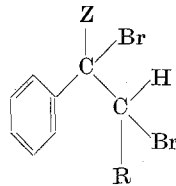
In den vorangehenden Mitteilungen¹ wurde über eine neue als „Benzylumlagerung“ bezeichnete Reaktion berichtet. Die dort beschriebenen Untersuchungen beschränken sich nur auf den Dibromtetrahydronaphthoesäureester, an welchem die Benzylumlagerung erstmalig beobachtet

¹ K. Hohenlohe-Oehringen, Mh. Chem. **89**, 429, 444 (1958).

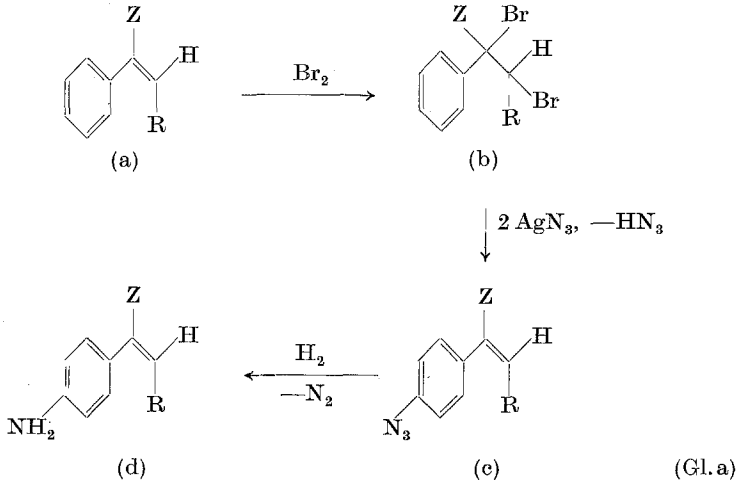
wurde. Das Ziel dieser Arbeit war nun, festzustellen, ob beim Silberazidumsatz mit anderen organischen Halogenverbindungen eine entsprechende Umlagerung beobachtet werden könne.

Als strukturelles Minimum des Substrates für diesen Reaktionstyp wurde zunächst ein in der α -Stellung durch eine Elektronen anziehende Gruppe (Z) substituiertes Dibrom-Styrol angesehen.

Es wurde gehofft, durch die experimentelle Festlegung des Ausmaßes der Umlagerung in Abhängigkeit von der Variation der Substituenten (Z) und (R) die früher formulierten theoretischen Vorstellungen überprüfen und gegebenenfalls vertiefen zu können.

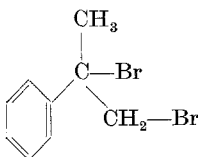
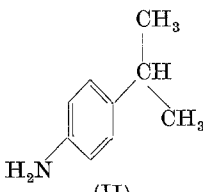
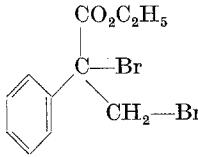
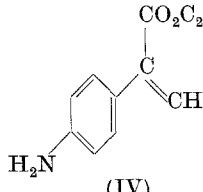
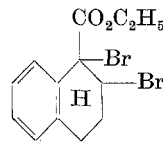
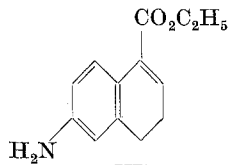
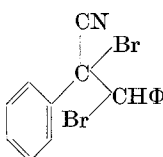
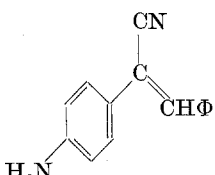
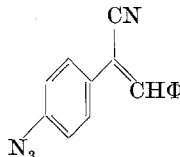


Nachstehend sei die allgemeine Reaktionsfolge gebracht, der die einzelnen Substrate unterworfen wurden und die im Falle des Dihydronaphthoesäureesters zum 6-Amino-dihydronaphthoesäureester führte:



Es wurden nur solche Verbindungen umgesetzt, die nach erwartetem Reaktionsablauf eine Identifizierung der erhaltenen aromatischen Amine mit bereits literaturbeschriebenen Vergleichspräparaten ermöglichen.

Die experimentellen Ergebnisse sind in folgender Übersicht zusammengefaßt:

Substrate	p-Aminoverbdg.	Ausb.	Anmerkg.	Vers.
 (I)	 (II)	1%	a	1
 (III)	 (IV)	42%	b	2,3
 (V)	 (VI)	76%	c	
 (VII)	 (VIII)	75%	d	6,7
 IX				

Anmerkungen

a) I wurde nach Staudinger² dargestellt. Die Identifizierung von II erfolgte nach katalyt. Reduktion zum p-Cumidin über dessen Benzoat³ (Schmp. 162°). Unter den Reaktionsprodukten waren etwa 25% d. Th. an Basen mit aliphatischer Aminogruppe enthalten.

² A. Klages, Ber. dtsch. Chem. Ges. **35**, 2640 (1902); H. Staudinger, Ber. dtsch. Chem. Ges. **62**, 449 (1929).

³ F. Sachs und W. Weigert, Ber. dtsch. Chem. Ges. **40**, 4360 (1907).

b) Der nach *Schinz* und *Hinder*⁴ dargestellte Atropasäureester (III) wurde analog dem Dihydronaphthoesäureester¹ bromiert. Die Identifizierung des noch nicht beschriebenen p-Aminoatropasäureesters (IV) (Schmp. des Chlorhydrats 142—145°) erfolgte durch Reduktion und Verseifung zur bekannten p-Aminohydratropasäure⁵ (Vers. 4, 5).

c) Bezüglich Darstellung und Identifizierung siehe 1. Mitt. über Benzylumlagerung¹.

d) Aus dem Silberazidumsatz von (VII)⁶ wurde in 75%iger Ausbeute die Azidoverbindung (IX) (Schmp. 119°) isoliert. Diese gab nach katalyt. Reduktion die bekannte⁷ aromatische Base (VIII) (Schmp. 122°).

Bei der Reaktionsfolge vom α -Phenylzimtsäurenitril ausgehend gelang erstmalig die Isolierung der bei den vorher untersuchten Verbindungen nur in Mischung mit Nebenprodukten erhältlichen p-Azidostufe c (IX). Damit ist auch experimentell die angenommene Gleichung (a) in dem Punkt bewiesen, daß die Umlagerung auf der Stufe des Silberazidumsatzes (b—c) eintritt.

Die im nachfolgenden wiedergegebenen theoretischen Vorstellungen seien nur ein Versuch, den ungewöhnlichen Reaktionsverlauf, den gewisse substituierte Dibromstyrole mit Silberazid zeigen, unter Anlehnung an gebräuchliche Mechanismen zu erklären, um damit auch eine Grundlage für neue Arbeitshypothesen zu schaffen. Es wird jedoch von vornherein auf die ernststen Vorbehalte hingewiesen, die diesen Überlegungen mitgegeben seien, da über die Bedeutung, die speziell das Silberazid vielleicht schon für das Eintreten, sicher aber für die guten Ausbeuten der Benzylumlagerung besitzt (vgl. 2. Mitt.), noch keine Aussagen gemacht werden können. Es sei bemerkt, daß die Umlagerungsreaktion prinzipiell auch mit NaN_3 , jedoch nur mit minimalem Umsatz erzielbar ist.

Da die neue, an Verbindungen von Benzylhalogenidstruktur beobachtete Umlagerung sehr an die Umlagerungen vergleichbarer Allylhalogenide erinnert, ist zunächst die Annahme berechtigt, daß auch bezüglich des Reaktionsmechanismus gewisse Parallelen gezogen werden können. Durch die Untersuchungen der englischen Schule um *Ingold* sowie durch die Arbeiten von *Young*, *Winstein* et al. scheint erwiesen, daß Allylumlagerungen nur dann eintreten, wenn ein S_N1 -, S_{Ni} - oder $S_{N2'}$ -Mechanismus formuliert werden kann⁸. Die Reaktionen von Halogeniden mit Silbersalzen stellen einen eigenen Reaktionstyp dar, die sog. „heterogene Silbersalzreaktion“⁹. Es wird angenommen, daß im Verlauf

⁴ *H. Schinz* und *M. Hinder*, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1349 (1947).

⁵ *P. Trinius* und *F. Breusch*, *Ann. Chem.* **227**, 267 (1885).

⁶ *R. Walther*, *J. prakt. Chem.* [2] **53**, 454 (1896); *H. Bauer* und *H. Moser*, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **40**, 921 (1907).

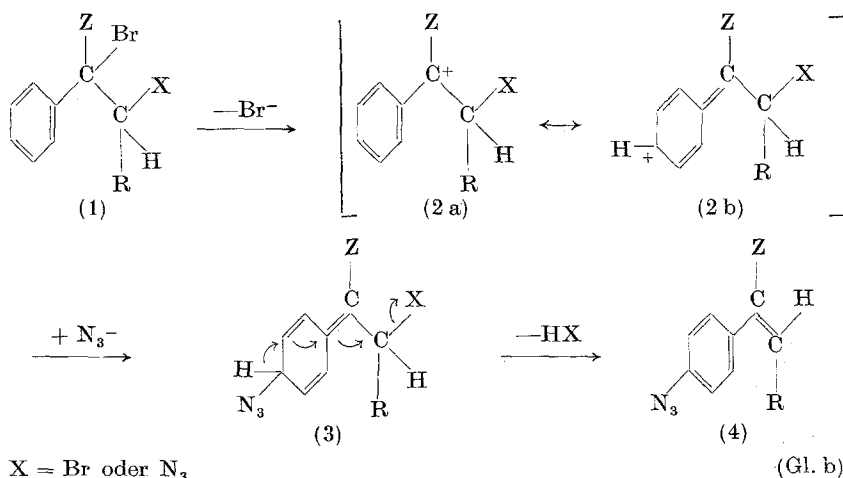
⁷ *H. Kauffmann*, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **50**, 1619, (1917).

⁸ *R. H. Dewolfe* und *W. G. Young*, *Chem. Rev.* **56**, 762 (1956).

⁹ *W. A. Cowdrey*, *E. D. Hughes*, *Ch. K. Ingold*, *S. Masterman* und *A. D. Scott*, *J. Chem. Soc. [London]* **1937**, 1258.

der Reaktion als Zwischenzustand ein an der Kristalloberfläche des Silbersalzes adsorbiertes „unfreies Carbeniumion“ gebildet wird, welches in genau derselben Weise weiterreagiert, als ob das Carbeniumion im Zuge einer homogenen S_N1 -Reaktion entstanden wäre. Es werden daher die Reaktionsprodukte einer Silbersalzreaktion für gleich erachtet denjenigen, die sich bei einer homogenen S_N1 -Reaktion bilden würden¹⁰. Es ist deshalb nicht ganz unberechtigt, wenn wir umgekehrt zum Versuch einer Erklärung der Benzylumlagerung die einfachen Symbole eines S_N1 -Mechanismus über ein freies Carbeniumion wählen wollen, nicht ohne aber nochmals auf die oben gegebenen Vorbehalte zu verweisen.

Es kann also für die Benzylumlagerung eine Carbeniumionumlagerung nach Art der Allylumlagerung angenommen werden, wobei sich das Zwischenprodukt (3) durch eine Eliminierungsreaktion zum wieder aromatischen Azid (4) stabilisiert (Gl. b):

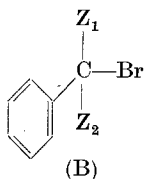


Was sagen nun die Ausbeuten an umgelagerten Reaktionsprodukten bei den verschiedenen substituierten Dibromstyrolerivaten über den Einfluß der Substituenten aus und welche neuen experimentellen Fragestellungen werden aufgeworfen?

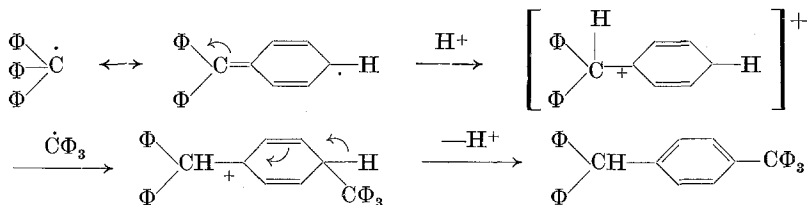
Es kann angenommen werden, daß der Ausbeuteanstieg in der Reihe der Verbindungen mit den verschiedenen Substituentengruppen I (CH_3) 1%, III ($CO_2C_2H_5$) 42%, VII (CN) 75% signifikant ist. Der Anstieg liegt in der Reihe der Erhöhung der anzunehmenden elektronenanziehenden Wirkung der Substituenten.

¹⁰ J. D. Roberts, W. G. Young und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2166 (1942): „Since there are many indications that reactions of halides with silver salts proceed similarly to S_N1 reactions in that an unfree carbonium ion is produced as an intermediate, the products of reaction of silveracetate with the butenylchlorides were isolated and taken as an indication of what might be expected from the solvolytic mechanism“.

Es sollte nun untersucht werden, wie sich durch geeignete Elektronen anziehende Gruppen substituierte Benzylhalogenide des Typs B ($Z =$ eine Elektronen anziehende Gruppe) beim Umsatz mit AgN_3 verhalten. Der Um-



satz mit Silberazid wurde zuerst am Triphenylbrommethan ($Z_1 = Z_2 = \Phi$) untersucht. Obwohl Phenyl nur bedingt als Elektronen abziehender Substituent anzusehen ist, schien dieses Substrat besonders deswegen interessant, da die bereits von *Tschitschibabin*¹¹ beobachtete Isomerisierung des Hexaphenyläthans zum p-Benzhydryltetraphenylmethan auf einer vielleicht ähnlich erfolgenden Umlagerung des Triphenylmethylradikals beruht, wofür die Formulierung nach *F. Klages*¹² gebracht sei.



Die analog früheren Versuchen mit Triphenylbrommethan durchgeführte Reaktion (Vers. 8) führte jedoch glatt und in quantitativer Ausbeute zum Triphenylmethylazid, welches durch Reduktion zum aliphatischen Amin und Mischprobe identifiziert wurde.

Nach diesem negativen Ergebnis sollte ein neues Benzylhalogenid ein solches mit stark Elektronen anziehenden Substituenten, wie der α -Bromphenylmalonester, untersucht werden.

Im Gegensatz zu den früher behandelten Styroldibromiden verlief der Silberazidumsatz beim Bromphenylmalonester nur schleppend. Trotz 20-stdg. Kochens in ätherischer Silberazidsuspension konnte nur ein Umsatz von 70 bis 80% erzielt werden. (Der mechanistisch verschiedene Austausch von Brom gegen die Azidogruppe mit Natriumazid in alkohol. Lösung ist nach 3-stdg. Rückflußkochen bereits quantitativ [Vers. 9].)

Die aus beiden Versuchen isolierten Reaktionsprodukte waren Öle und stabil gegenüber alkohol. Permanganatlösung. Zur Identifizierung wurden diese mit Acetylendicarbonsäuredimethylester behandelt (Vers. 10). Die erhaltenen kristallisierten Triazolderivate (X) erwiesen sich nach Analyse, Schmp. und Mischschmp. als identisch. Weiters wurde durch Reduktion des aus dem Silberazidumsatz gewonnenen Azides nur eine aliphatische Amino-Verbindung erhalten (Beweis: nicht diazotierbar).

Zur Abrundung der Substratfrage wurde schließlich auch noch das α -Bromdiphenylacetonitril auf übliche Weise mit Silberazid behandelt. Doch auch

¹¹ *A. E. Tschitschibabin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4709 (1904).

¹² *F. Klages*, Lehrbuch Org. Chem. **2**, 221 (1954).

hier konnte nur das Produkt der normalen Substitution gefaßt werden, welches an anderer Stelle beschrieben werden wird.

Als Ergebnis ist somit festzuhalten, daß zum Eintritt der Benzylumlagerung die Strukturelemente eines, auch durch eine oder zwei elektronenanziehende Gruppen substituierten Benzylhalogenides noch nicht hinreichend sind. Verbindungen dieser Art reagieren ohne Umlagerung im Sinne einer Verdrängungsreaktion.

Die vergleichende Betrachtung der im Sinn einer Umlagerung reagierenden Styroidibromide zwingt somit zur Annahme, daß das zweite β -ständige Bromatom für die Umlagerung von Bedeutung ist. In welcher Hinsicht, sollen neue Versuche zeigen.

Experimenteller Teil

Vers. 1: *Dibrom- α -methylstyrol und Silberazid*: 8,5 g Dibrom- α -methylstyrol (I) wurden langsam in eine mechanisch gerührte, mittels einer Eis-Kochsalzmischung auf -15° abgekühlte absol. äther. Silberazidsuspension¹ zutropfen gelassen. Nach 2-stdg. Rühren bei -10° wurde die Kältemischung entfernt und weitere 3 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt. Schließlich wurde das Reaktionsgemisch filtriert (Auswaage an AgBr: 7,00 g = 62,5% d. Th.), und der Eindampfrückstand des Filtrates in Alkohol-Eisessig mit Pd/C als Katalysator im Autoklaven bei 100 atm. Wasserstoffdruck hydriert. Der in der üblichen Weise auf Basen (1,4 g) aufgearbeitete Eindampfrückstand der filtrierten Hydriertlösung lieferte nach Destillation 0,7 g an farblosem öligem Basengemisch, welches auch noch Halogen enthielt, in dem aber durch Diazotieren und Kuppeln des Diazoniumsalzes mit β -Naphthol auch das Vorhandensein aromatischer Basen nachgewiesen werden konnte. Diese wurden aus dem Gemisch durch fraktionierte Fällung der Chlorhydrate aus Alkohol/Äther mit äther. HCl angereichert. Die aus den mittleren Fraktionen mit der besten Kupplungsreaktion erhaltenen Basen wurden mit Benzoylchlorid in Pyridin acyliert. Durch wiederholte Kristallisation aus Alkohol konnten 15 mg Benzoat vom Schmp. 162° rein erhalten werden. Der Mischschmelzpunkt mit dem nach der Literatur¹³ dargestellten Benzoyl-p-cumidin lag bei 162° .

Vers. 2: *Dibrom-atropasäureäthylester (III)*: Die Bromierung wurde analog der Bromierung des Dihydronaphthoesäureesters¹ durch Zutropfen einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zur auf -5° abgekühlten Lösung des Atropasäureesters in der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff vorgenommen. Der aus früheren Synthesestufen⁴ noch etwas Phenylessigester enthaltende ölige Dibromatropasäureester wurde keiner Reinigungsoperation unterzogen, sondern roh nach schonender Befreiung vom CS₂ zum Silberazidumsatz eingesetzt. Der Gehalt an Dibromatropasäureester wurde nach quantitativer Abhydrolyse des Broms mit alkohol. Lauge durch Auswägen des erhaltenen Silberbromids bestimmt und lag bei 90%.

Vers. 3: *p-Amino-atropasäureäthylester (IV)*: 7,5 g des obigen rohen Dibromatropasäureesters (0,02 Mol) wurden mit einer äther. Suspension von Silberazid (aus 7,5 g Silbernitrat, 0,022 Mol) 4 Stdn. bei Zimmertemp. ge-

¹³ A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2589 (1921).

schüttelt und anschließend 3 Stdn. rückflußerhitzt. Die Silbersalze wurden nach Abfiltrieren mit verd. Salpetersäure zum Zerstören des überschüssigen Silberazides behandelt und das erhaltene Silberbromid zur Wägung gebracht: 6,1 g = 80% d. Th. Der Eindampfrückstand des stark nach HN_3 riechenden äther. Filtrates wurde in Alkohol mit Pd/C als Katalysator nach Zugabe von 3 g Kaliumacetat bei Normaldruck hydriert. Aus der filtrierten und auf Basen aufgearbeiteten aushydrierten Lösung wurden 2,2 g (= 58% d. Th.) Rohbase erhalten, welche durch Destillation (Sdp. 0,5 mm/120°) und anschließende Kristallisation des mit Äther-HCl gefällten Chlorhydrates aus Alkohol-Äther gereinigt wurde. 1,9 g farblose Nadeln vom Schmp. 142—145°. Zur Analyse wurde aus Alkohol-Äther umkristallisiert.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$ (227,70). Ber. C 58,02, H 6,20. Gef. C 58,10, H 6,38.

Vers. 4.: *p*-Amino-hydratropasäureäthylester-HCl durch Reduktion des Chlorhydrates aus Vers. 3: 460 mg *p*-Aminoatropasäureäthylester-HCl wurden in 20 ml Alkohol zur aushydrierten alkohol. Pd/C-Katalysatorsuspension gegeben und in der geschlossenen Schüttelapparatur bei Normaldruck hydriert. Nach ½ Stde. waren 50 ml Wasserstoff aufgenommen. Die Hydrierung wurde abgebrochen und der Rückstand der filtrierten alkohol. Lösung aus Alkohol-Äther umkristallisiert. 0,4 g farblose Plättchen vom Schmp. 138—142°. Zur Analyse wurde aus Alkohol-Äther umkristallisiert.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ClNO}_2$ (229,71). Ber. C 57,51, H 7,02. Gef. C 57,30, H 6,97.

Vers. 5: *p*-Aminohydratropasäure. 200 mg Chlorhydrat des *p*-Amino-hydratropasäureäthylesters (vom Vers. 4) wurden durch 5-stdg. Behandlung mit 5 ml konz. HCl am Wasserbad verseift. Der im Vak. hergestellte Eindampfrückstand wurde in wenig Wasser gelöst, mit Natriumbicarbonatlösung pH = 5 eingestellt, die freie Säure ausgeäthert und der Rückstand des getrockneten Ätherextraktes aus Petroläther umkristallisiert. 80 mg fast farblose Kristalle, welche mit einem nach Literaturangaben⁵ hergestellten in gleicher Höhe schmelzenden Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression gaben.

Vers. 6: α -(*p*-Azido-phenyl)-zimtsäurenitril (IX): 3,58 g Dibrom- α -phenylzimtsäurenitril⁶ wurden in äther. Suspension mit frisch vorbereitetem Silberazid (aus 5 g Silbernitrat) zunächst 3 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt und schließlich noch 1 Stde. rückflußerhitzt. Die Reaktionsmischung wurde noch warm filtriert und der Filterkuchen mit warmem Äther gewaschen. Das gelb gefärbte Filtrat (Vol. ca. 300 ml) wurde bis auf 50 ml eingedampft und dann der Kristallisation bei — 20° überlassen. Der in gelben Plättchen vom Schmp. 119° kristallisierte Azidokörper (1,85 g, d. s. 75% d. Th.) wurde zur Analyse aus Äther umkristallisiert.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_4$ (246,26). Ber. N 22,75. Gef. N 22,77.

Ein gleich großer Ansatz wurde mit Zusatz von 0,01 g Hydrochinon zur äther. Silberazidsuspension durchgeführt. Es konnte kein Einfluß auf den Reaktionsverlauf beobachtet werden, da auch aus diesem Versuch 1,8 g des gleichen Azidokörpers isoliert wurden.

Vers. 7: α -(*p*-Aminophenyl)-zimtsäurenitril (VIII): 0,72 g der in Alkohol relativ schwer löslichen Azidoverbindung wurden in alkohol. Suspension mit Pd/C als Katalysator hydriert. Bald war sämtliches Ausgangsmaterial verschwunden, während gleichzeitig die Hydrierlösung eine starke grünliche Fluoreszenz annahm. Nach 2 Stdn. wurde abgebrochen, der Katalysator ab-

filtriert und das Aminonitril (VIII) durch Abdampfen der Hauptmenge des Alkohols zur Kristallisation gebracht. 0,55 g (d. s. 83% d. Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 122° wurden erhalten.

Der Schmp. des mit Essigsäureanhydrid in Benzol dargestellten, in farblosen Nadeln kristallisierten Acetylderivates lag bei 192°.

Beide Verbindungen zeigten bei einer Mischschmelzpunktsbestimmung mit den nach den Literaturangaben⁷ dargestellten, in gleicher Höhe schmelzenden Vergleichspräparaten keine Depression.

Vers. 8: *Triphenylbrommethan und Silberazid*: 3,35 g Triphenylbrommethan wurden zu 150 ml absol. äther. Silberazidsuspension (aus 2,5 g Silbernitrat) gegeben. Beim Eintragen des Triphenylbrommethans trat vorübergehende Gelbfärbung auf, welche später wieder vollkommen verschwand. Die Reaktionsmischung wurde 1 Stde. am Rückflußkühler erhitzt und aus dem Rückstand der von den Silbersalzen durch Filtration befreiten äther. Lösung wurde ein Teil durch Behandlung mit etwas konz. Schwefelsäure am Wasserbad in Triphenylcarbinol überführt (Identifizierung durch Mischschmelzpunktsbestimmung). Der Rest wurde in Alkohol mit Palladiumkohle als Katalysator in der Schüttelapparatur hydriert und das erhaltene Triphenylmethylamin aus verd. Alkohol kristallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 101°, welche mit einem gleich hoch schmelzenden Vergleichspräparat¹³ keine Depression gaben.

Vers. 9: a) *α -Azido-phenylmalonester aus Bromphenylmalonester mit Silberazid*: 10 g Bromphenylmalonester¹⁴ wurden mit auf übliche Weise bereiteter äther. Silberazidsuspension aus 6 g Silbernitrat 20 Stdn. rückflußerhitzt. Durch quantitative Halogenbestimmung von in gewissen Zeitabständen entnommenen filtrierten Proben wurde das Fortschreiten des Umsatzes beobachtet. Dieser war nach 4 Stdn. erst zu 40%, erfolgt, nach 8 Stdn. zu 58%, während nach 20-stdg. Kochen noch 22% Halogenverbindung im Reaktionsgemisch enthalten waren. Danach wurde abgebrochen und der Rückstand der filtrierten äther. Reaktionsmischung ohne Reinigung für weitere Umsätze verwendet (siehe Vers. 10, 11).

b) *α -Azido-phenylmalonester aus Bromphenylmalonester mit Natriumazid*: 7 g Natriumazid wurden in 50 ml Wasser gelöst, mit einer Lösung von 10 g Bromphenylmalonester in 150 ml Alkohol vermischt und 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde in Wasser gegossen, mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt gewaschen und der nach dem Trocknen des Äthers gewonnene Eindampfrückstand für weitere Umsätze verwendet. Das schwach gelbe ölige Reaktionsprodukt enthielt kein Halogen und war ebenso wie der Rückstand aus 9 a gegen acetonische Permanganatlösung beständig.

Vers. 10: *1- α , α' -Dicarbäthoxybenzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonensäure-dimethylester (X)*: a) 3 g des Reaktionsgemisches aus 9 a wurde mit 1,4 g Acetylen-dicarbonensäuredimethylester¹⁵ vermischt und allmählich am Wasserbad erhitzt, wobei durch ein empfindliches Thermometer die Temperatur im Reaktionsgefäß ständig kontrolliert wurde. Stieg diese über die ebenfalls gemessene Badtemperatur, dann wurde durch sofortige Kühlung der Umsatz kurzzeitig unterbrochen. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. wurde zur Beendigung der Reaktion noch

¹⁴ M. O. Forster und R. Müller, J. Chem. Soc. [London] **97**, 126—142 (1910).

¹⁵ Org. Synth. **32**, 55.

weitere 3 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Aus der abgekühlten öligen Reaktionsmischung konnten durch Kristallisation aus 80-proz. wäßrigem Methanol 2,2 g einer bei 102—104° schmelzenden Kristallfraktion gewonnen werden, welche zur Analyse aus verd. Methanol umkristallisiert wurde.

$C_{19}H_{21}N_3O_8$ (419,38). Ber. N 10,02. Gef. N 10,01.

b) Dieselbe Operation wurde am Reaktionsprodukt aus 9 b vorgenommen. Die in etwas besserer Ausbeute erhaltenen Kristalle vom Schmp. 102—104° gaben mit der aus 10 a isolierten Verbindung keine Schmelzpunktsdepression.

Vers. 11: *α -Aminophenylmalonester aus dem Azid der Silberazidreaktion:* 2 g des Azides aus Versuch 10 a wurden in 50 ml Alkohol in der Schüttelapparatur mit Pd/C als Katalysator hydriert. Wasserstoffaufnahme 55 ml, welche auf die Reduktion des noch enthaltenen Bromphenylmalonesters zum Phenylmalonester rückführbar ist. Die in der üblichen Weise isolierte ölige farblose Base wurde in salzsaurer Lösung diazotiert und die dabei ausfallenden nicht basischen Öle mit Äther extrahiert. Die geklärte wäßrige Lösung enthielt kein Diazoniumsalz, denn es konnte mit β -Naphthol in sodaalkalischer Lösung keine Farbstoffbildung beobachtet werden.