

Über die Benzylumlagerung bei besetzter p-Stellung

4. Mitteilung über Benzylumlagerung

Von

K. Hohenlohe-Oehringen

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
Innsbruck

(Eingegangen am 2. Mai 1958)

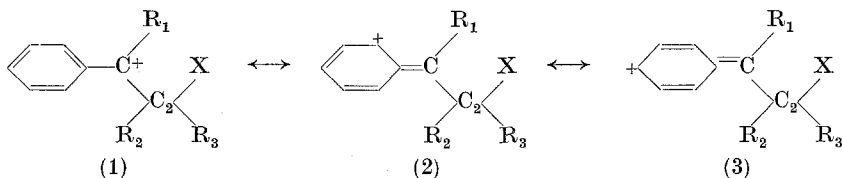
Es interessierte die Frage, ob beim Umsatz eines in der Benzylstellung durch elektronenanziehende Gruppen substituierten Dibromstyrols mit Silberazid auch dann eine Umlagerung eintritt, wenn die p-Stellung des Phenylkerns durch Substituenten besetzt ist.

Die Reaktion wurde am α -(p-Tolyl)-zimtsäurenitril (II) durchgeführt. Auch am Dibromid dieses Substrates erfolgte beim Austausch vom Br gegen die Azidogruppe Umlagerung (Reaktion III→IV). Es gelang hier erstmalig, das Produkt der nur unter Umlagerung erfolgenden Substitutionsreaktion, eine Diazidoverbindung (IV) zu isolieren. Für diese Verbindung ist wahrscheinlich eine chinolartige Struktur anzunehmen, wie sie früher in ähnlicher Weise für ein nicht gefaßtes Intermediärprodukt der Benzylumlagerung vorgeschlagen wurde. In der zweiten Phase der Umlagerung, der Eliminierung von HN_3 , erfolgt Rückaromatisierung des Systems, welche besonders leicht mittels basisch wirkender Reaktionspartner eingeleitet werden kann. Bei der im äußeren Verlauf einer Dienon-Phenolumlagerung ähnelnden Sekundärreaktion kann in nahezu quantitativer Ausbeute eine Monoazidoverbindung (VI) isoliert werden. Katalytische Reduktion führt zum Amin (Vb), dessen Konstitution durch eine übersichtliche Zweitsynthese gestützt wird.

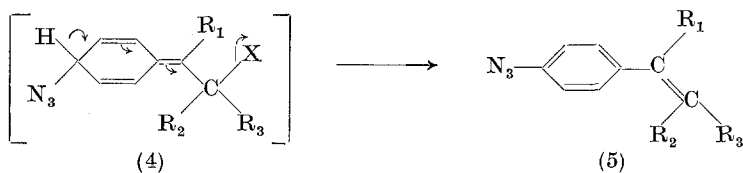
In den vorangehenden Mitteilungen¹ wurde über eine neue Umlagerung berichtet, welche bei Behandlung eines in der α -Stellung durch elektronenanziehende Gruppen substituierten Dibromstyrols mit Silberazid eintritt. Bei den dort untersuchten Verbindungen konnte nur eine Umlagerung in die p-Stellung beobachtet werden.

¹ 1., 2. und 3. Mitt.: *K. Hohenlohe-Oehringen*, Mh. Chem. **89**, 429, 444, 469 (1958).

Als Arbeitshypothese wurde angenommen, daß das durch Ablösen von Br^- aus der α -Stellung primär entstehende Benzylcarbeniumion (1) (wobei $\text{X} = \text{Br}$ oder N_3 , was noch unentschieden ist) analog dem Mechanismus einer Allylumlagerung mit dem Azidanion im Sinne der Resonanzform (3) weiterreagiert.



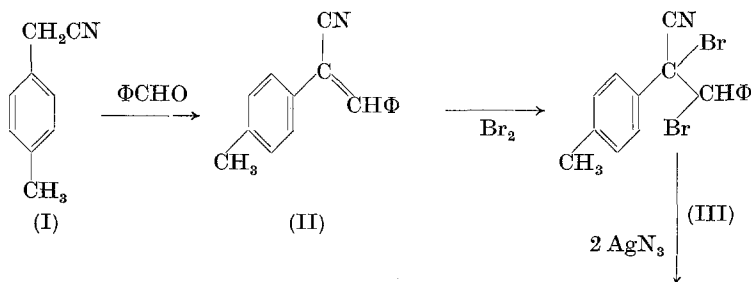
Die bei α -substituierten Dibromstyrolen mit freier p-Stellung nur als Zwischenzustand postulierte chinolartige Verbindung (4) aromatisiert sich sofort (vielleicht unter Mitwirkung des überschüssigen AgN_3) unter Austritt von H^+ und X^- zu einem p-Azidostyrol (5).

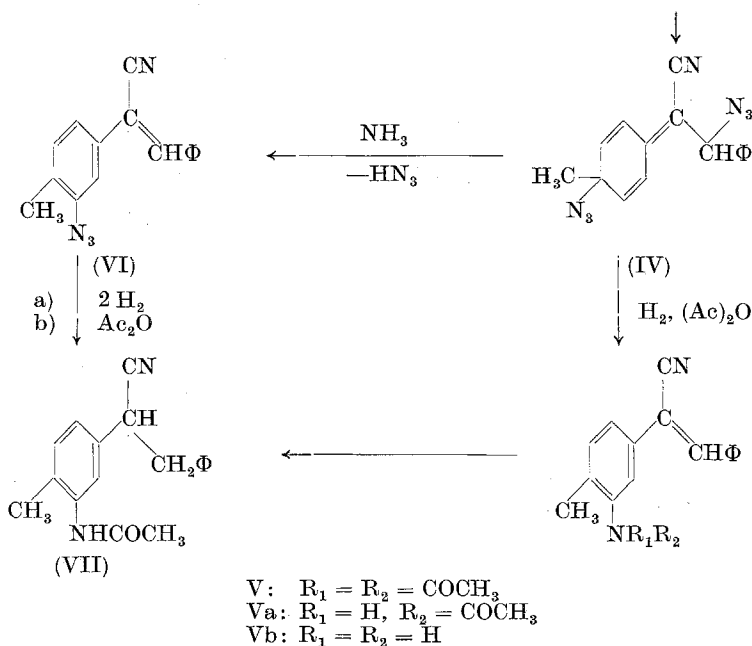


Ist die p-Stellung aber durch einen geeigneten Substituenten besetzt, dann ist eine Rückaromatisierung analog (4) \rightarrow (5) unter den Reaktionsbedingungen unwahrscheinlich.

Es interessierte uns die Frage, ob beim Silberazidumsatz einer entsprechenden p-substituierten Verbindung überhaupt Umlagerung eintritt, und, falls eine solche erfolgt, welche der Resonanzformen (2) oder (3) sich dann reaktionsbestimmend auswirkt. Eine Reaktion nach (2) — also Umlagerung in die o-Stellung — schien zunächst am wahrscheinlichsten, da hier durch die Möglichkeit einer Rückaromatisierung eine günstige Energiebilanz der Reaktion resultieren sollte.

Formelübersicht





Zum Studium dieser Fragen schien das p-Methyl- α -cyan- β -phenyl- α, β -dibromstyrol [α -(p-Tolyl-)zimtsäurenitrildibromid] (III) gut geeignet, da, wie aus der vorangehenden Mitteilung ersichtlich, die α -Phenylzimtsäuren gute Ausbeuten an umgelagertem Produkt zu geben versprochen und zu hoffen war, daß kristallisierte und deshalb eindeutig identifizierbare Zwischenstufen isoliert werden könnten. Die Verbindung (III) scheint zwar noch nicht in der Literatur auf, konnte aber durch Kondensation von p-Methylbenzylcyanid (I) mit Benzaldehyd und anschließende Bromierung auf übersichtlichem Wege dargestellt werden (Vers. 1—3), wobei nur die Bromierung infolge der ungünstigen Gleichgewichtslage (vgl. H. Bauer²) experimentelle Vorsicht erforderte.

Die analog zu früheren Versuchen¹ durchgeführten Umsätze der Verbindung (III) ($\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{N}$) mit Silberazid (Vers. 4) ergaben in 40 bis 60-proz. Ausbeute ein kristallisiertes Reaktionsprodukt, welchem nach der Analyse die Bruttoformel $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_7$ zukommt. Es waren also beide Bromatome gegen Azidogruppen ausgetauscht worden.

Zum Zwecke der Strukturermittlung des Diazides wurde zunächst versucht, durch katalyt. Hydrierung zu reinen Aminoverbindungen zu gelangen, da an diesen leicht festgestellt werden kann, ob beim Silberazidumsatz Umlagerung eingetreten ist oder nicht (ob aliphatische oder aromatische Aminogruppen gebildet wurden).

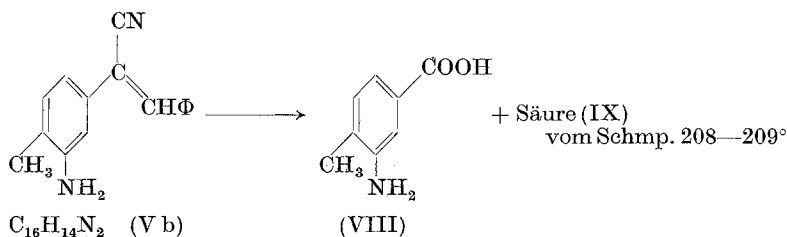
² H. Bauer und H. Moser, Ber. dtsch. Chem. Ges. 40, 921 (1907).

Ein Hydrierversuch des Diazides in Alkohol (Vers. 5) führte unter Aufnahme von fast 4 Mol Wasserstoff zu keinen basischen Verbindungen. Die Azidogruppen wurden anscheinend hydrogenolytisch als NH_3 abgespalten.

Dagegen konnte aus einer acylierenden katalyt. Hydrierung des Diazides (Vers. 6) in 43-proz. Ausbeute über ein N,N -Diacetat ein Acetat der Bruttoformel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (Va) gewonnen werden. Das nach Abhydrolyse des Acylrestes (Vers. 7) erhaltene Amin $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (Vb) zeigte aromatischen Charakter. Nach der Bruttoformel liegt ein in einem aromatischen Kern durch eine Aminogruppe substituiertes α -(p-Methylphenyl)-zimtsäurenitril (Vb) vor.

Zur Konstitutionsermittlung des Amines (Vb) wurde an der Acetylverbindung eine Permanganatoxydation vorgenommen (Vers. 8), aus welcher neben kleineren Bruchstücken Benzoesäure isoliert wurde, welche nur aus dem unsubstituierten Phenylkern der Zimtsäure stammen konnte.

Weiters wurden durch Behandlung mit methanol. Kalilauge (Vers. 9), bei welcher unter anderem auch Benzaldehyd auftrat, in geringer Menge zwei Aminosäuren (VIII) und (IX) erhalten, welche sich durch saure Behandlung nicht zu einem Indolderivat cyclisieren ließen. Es liegt also bei keiner der beiden eine o-Amino-phenylessigsäurestruktur vor. Von der o-Amino-p-tolylsäure (Schmp. 177°) unterscheiden sie sich durch den Schmp. (162 — 163° bzw. 208 — 209°), während die m-Amino-p-tolylsäure in Höhe der ersteren (VIII) schmilzt (162°). Die m-Amino-p-methylphenylessigsäure ist bisher nicht beschrieben worden. Die Abbaureaktionen sind in folgendem Formelschema wiedergegeben:

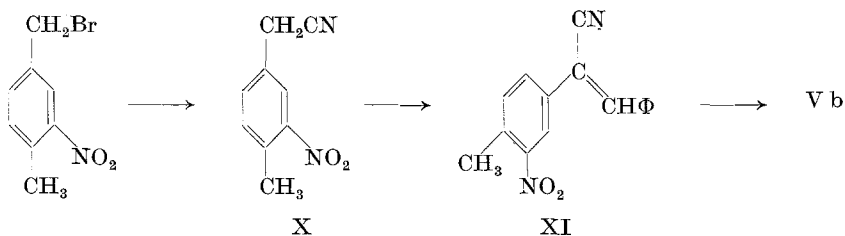


Diese lassen den vorläufigen Schluß zu, daß dem Amin (Vb) die Struktur eines α -(m-Amino-p-methylphenyl)-zimtsäurenitrils zugeordnet werden könne. Diese Annahme konnte durch folgende übersichtliche Zweisynthese des Amins (Vb), welche vom o-Nitro-p-brommethyltoluol³ über X und XI zu dem gleichen Produkt führte, bestätigt werden (Vers. 10—12).

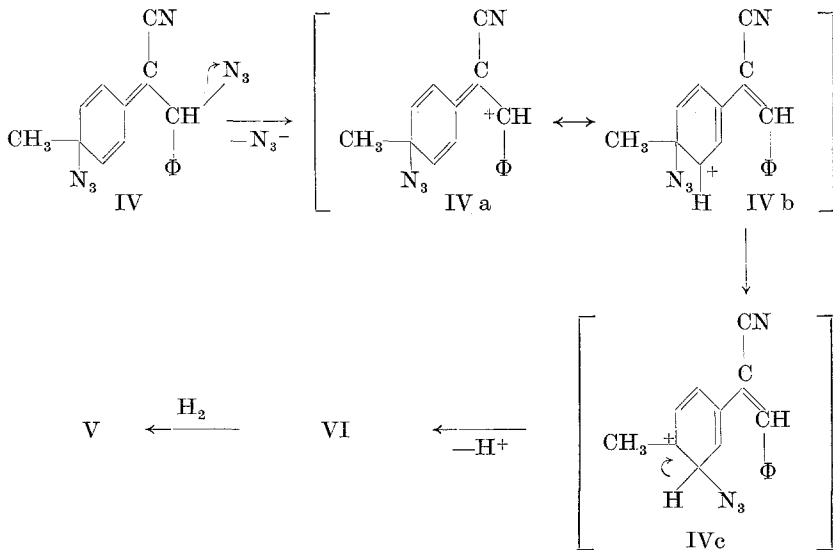
Für das Diazid $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_7$ scheint uns auf Grund der Struktur des Amins (Vb) die Formel (IV) am wahrscheinlichsten.

³ Ch. K. Ingold und E. Rothstein, J. Chem. Soc. [London] 1928, 1219.

Die Aromatisierung zum Amin (Vb) bei der Hydrierung mit Eisessig-Essigsäureanhydrid könnte vielleicht nach folgendem Schema gedeutet



werden, welches eine gewisse Analogie zum Mechanismus einer Dienon-Phenolumlagerung zeigt. Es schließt als Reaktionsschritte aber eine Eliminierung, Umlagerung und acetylierende Hydrierung ein.



Als Zwischenstufe der unter Umlagerung in saurem Medium erfolgenden reduzierenden Acylierung des Diazids (IV) wurde das Azid (VI) postuliert. Es gelang, dieses Azid durch Behandlung einer Lösung des Diazids (IV) mit alkohol.-wäbr. NH_3 (Vers. 13) oder an einer Aluminiumoxydsäure (Vers. 14), also im Gegensatz zu obigem Versuch mit Hilfe basischer Reaktionsmedien in nahezu quantitativer Ausbeute zu gewinnen. Erschöpfende katalytische Reduktion des Azides (VI) (2 H_2 -Verbrauch) und Acylierung des Amins (Vers. 15) lieferte ein Acetylamin $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (VII) vom Schmp. 155° . Dieselbe Verbindung (VII) konnte auch durch katalyt. Reduktion (1 H_2 -Verbrauch) und Acylierung des Amins (Vb) gewonnen werden (Vers. 16).

Ein direkter Strukturbeweis des Diazides (IV) stieß auf unerwartete Schwierigkeiten. Es zeigte sich, daß die Verbindung sehr leicht, unter sehr verschiedenen, jedoch stets milden Bedingungen HN_3 eliminiert und weiterhin, daß die Eliminierung unter Umlagerung und Aromatisierung vor sich geht. Von diesen Reaktionen sind in dieser Mitteilung nur jene beschrieben, die zu Verbindungen führten, welche einer Zweitsynthese zugänglich waren. Eine weitere Mitteilung beschäftigt sich weiterhin mit dem Strukturproblem dieses Diazides (IV).

Die große Wahrscheinlichkeit der für das Diazid (IV) angenommenen Struktur spricht sehr für die Richtigkeit der in den früheren Mitteilungen hypothetisch postulierten chinoiden Zwischenstufe der Benzylumlagerung.

Experimenteller Teil

Vers. 1: *Darstellung des Ausgangsmaterials p-Methyl-benzylecyanid*⁴ (I):

a) In eine heftig gerührte Suspension von 25 g Paraformaldehyd und 10 g wasserfreiem Zinkchlorid in 300 ml Toluol wurde ein kräftiger HCl-Strom eingeleitet. Die Chlormethylierung erfolgt unter Selbsterwärmung der Reaktionsmischung auf 40–50°. Nach Nachlassen der HCl-Aufnahme (2 Std.) wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. im HCl-Strom auf 60° erhitzt. Die in üblicher Weise aufgearbeitete Chlormethylverbindung wurde durch Vakuumdestillation (Sdp.₁₂ 84°) gereinigt, Ausb. 45 g = 38% d. Th.

Der Umsatz mit Kaliumcyanid wurde durch 4stdg. Kochen in wäbr.-alkohol. Lösung vorgenommen. Ausb. 38 g (= 90% d. Th.), Sdp.₁₂ 124°. Das Nitril erstarrte nicht in einer Kältemischung, da es aus dem Synthesegang durch o-Methyl-benzylecyanid verunreinigt ist.

b) Isomerenfreies p-Methyl-benzylecyanid (Schmp. 17°) erhält man durch Bromierung von reinem p-Xylol (50% Ausb.⁵) und anschließenden Umsatz mit KCN (83% Ausb.).

Vers. 2: α -(p-Tolyl)zimsäurenitril (II) (analog P. Remse⁶): a) 45 g rohes p-Methyl-benzylecyanid aus Versuch 1a wurden mit 40 g benzoessäurefreiem Benzaldehyd in 100 ml absol. Alkohol gelöst und unter Schütteln eine Natriumäthylatlösung aus 2 g Natrium in 100 ml absol. Alkohol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde $\frac{1}{2}$ Stde. auf 50° erwärmt und dann der Kristallisation bei Zimmertemp. überlassen. Das aus 100 ml Alkohol umkristallisierte Kondensationsprodukt (43 g, d. s. 58% d. Th.), welches in farblosen Nadeln vom Schmp. 74° kristallisierte, wurde zur Analyse aus Alkohol gereinigt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}$ (219,27). Ber. N 6,39. Gef. N 6,51.

Die Verbindung zeigt in allen Lösungsmitteln wesentlich leichtere Löslichkeit als das homologe α -Phenylzimsäurenitril.

b) Wurde das isomerenfreie p-Methyl-benzylecyanid aus 1b eingesetzt, dann konnten in allen Fällen Ausbeuten von 80 bis 95% d. Th. erzielt werden.

⁴ J. v. Braun und K. Wirz, Ber. dtsch. Chem. Ges. **60**, 105 (1927).

⁵ B. Radziszewski und P. Wispek, Ber. dtsch. Chem. Ges. **15**, 1743 (1882), **18**, 1279 (1885).

⁶ P. Remse, Ber. dtsch. Chem. Ges. **23**, 3133 (1890).

Vers. 3: α,β -Dibrom- α -(*p*-methylphenyl)-zimtsäurenitril (III): 40 g (II) wurden in 100 ml CCl_4 gelöst, 10 ml Brom zugegeben und 1 Tag am hellen Tageslicht stehen gelassen. Bald nach der Bromzugabe tritt, besonders bei Sonnenbestrahlung, leichte Selbsterwärmung der Reaktionsmischung ein. Nach einigen Stdn. beginnt das Dibromid in farblosen Nadeln auszukristallisieren. Am nächsten Tag wurde abgesaugt, mit CCl_4 gewaschen und aus viel Äther umkristallisiert. Ausb. 41 g (d. s. 60% d. Th.); farblose Kristalle vom Schmp. 130—131° (Zers.).

Aus dem CCl_4 -Filtrat konnten nach Einengen auf 50 ml und Zugabe von 2,5 ml Br_2 und gleicher Behandlung wie oben noch weitere 10 g der Dibromverbindung gewonnen werden. Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln schwer, in CS_2 mittel gut löslich.

Vers. 4: Silberazidumsatz der Dibromverbindung (III) zum Diazid (IV): In einem 1 l-Dreihalskolben wird eine absol. ätherische Silberazidsuspension aus 50 g Silbernitrat bereitet (vgl. Fußn. 1) (Vol. ca. 600 ml), der Kolben mit KPG-Rührer versehen und mittels einer Eis-Kochsalz-Kältemischung auf -15° abgekühlt. Sobald die Temperatur der Äthersuspension konstant war, wurden 40 g Dibromverbindung (III) unter Rühren zugegeben und anschließend 1 Stde. bei -10° gerührt. Dann wurde die Kältemischung entfernt und noch 4 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt. Die Silbersalze wurden abfiltriert, mit warmem Äther gewaschen und aus der klaren, schwach gelb gefärbten ätherischen Lösung der Äther durch Destillation entfernt, wobei darauf zu achten ist, daß der Kolbeninhalt keinesfalls auf über 80° erhitzt wird.

Der Rückstand wurde aus 100 ml Alkohol kristallisiert. 17,8 g (d. s. 56% d. Th.) schwach gelb gefärbte Plättchen vom Schmp. 90° .

Zur Analyse wurde (IV) aus Äther umkristallisiert.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_7$ (303,32). Ber. N 32,33. Gef. N 32,74.

Die Verbindung (IV) ist bei Zimmertemp. in Substanz stabil, wird von verd. Säuren in der Kälte nicht angegriffen, jedoch sehr leicht bei 0° von acetonischer KMnO_4 ; sie wandelt sich in Lösung allmählich, schneller beim Erhitzen auf über 100° , in eine in der nächsten Mitteilung zu beschreibende Verbindung um.

Sie ist in Alkohol mittel gut, in Äther, CCl_4 , CS_2 , CHCl_3 leicht löslich.

Vers. 5: Hydrierungsversuch des Diazides (IV) in Alkohol: Das Diazid (IV) (1,4 g) wurde in alkohol. Suspension (100 ml) mit Pd/Kohle als Katalysator unter H_2 bei Zimmertemp. und Normaldruck geschüttelt. H_2 -Aufnahme in $2\frac{1}{2}$ Stdn. 169 ml, das entspricht fast 4 Mol, da ja 2 Mol N_2 entwickelt werden. Die gelbbraun gefärbte Hydrierlösung zeigte starken Geruch nach Ammoniak und gab nach Aufarbeitung als Hauptprodukt (0,8 g) leicht zur Verharzung neigende Neutralteile. Eine Reinsolierung der in geringer Menge vorhandenen basischen Fraktionen ist nicht gelungen.

Vers. 6: Acetaminoverbindung (Va) aus dem Diazid (IV) mit Eisessig-Essigsäureanhydrid unter Wasserstoff: 6,6 g Diazid (IV) wurden in einer Mischung von 40 ml Essigsäureanhydrid und 40 ml Eisessig, wobei in teilweiser Suspension gearbeitet wurde, mit Pd-Kohle als Katalysator in einer H_2 -Atmosphäre hydriert. Nach 3 Stdn. wurde abgebrochen, filtriert und die orange gefärbte aushydrierte Lösung 3 Stdn. auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vak. entfernt und der

dunkel gefärbte Rückstand aus Methanol kristallisiert. Es wurden 1,8 g eines farblosen Diacetates vom Schmp. 134—135° (V) erhalten.

Das Diacetat und die Mutterlauge wurden in soviel Methanol aufgenommen, daß bei 30° gerade Lösung eintrat. Durch Zugabe von 2 n methanol-wäßriger KOH wurde Verseifung zur Monoacetylverbindung (Va) bewirkt, welche nach kurzer Zeit bei Zimmertemp. in langen seidigen Nadeln vom Schmp. 200° auskristallisierte. Die Verbindung (Va) ist in Alkohol schwer, in Äther unlöslich. Ausb. 2,6 g, d. s. 43% d. Th. Zur Analyse wurde aus Äthanol umkristallisiert.

$C_{18}H_{16}N_2O$ (276,32). Ber. C 78,23, H 5,84, N 10,14.
Gef. C 78,33, H 5,88, N 10,18.

Vers. 7: *Amin (Vb) aus dem Acetat (Va)*: 1,79 g (Va) wurde im Glasautoklaven mit einer Mischung aus 20 ml Alkohol und 10 ml konz. HCl 5 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Das nach dem Abkühlen auskristallisierte Chlorhydrat wurde abfiltriert und mit konz. HCl gewaschen. Das Chlorhydrat wurde durch Versetzen der wäßr. Suspension mit Ammoniak bis zum Neutralpunkt zerlegt und die in gelben Nadeln kristallisierte Base (Vb) nach Filtration aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 1,3 g (d. s. 86% d. Th.) vom Schmp. 119°. Die Verbindung zeigt mittel gute bis leichte Löslichkeit in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Basizität ist so gering, daß das farblose Chlorhydrat in wäßriger Lösung schon bei geringem Erwärmen hydrolysiert, wobei das Amin (Vb) in gelben Nadeln ausfällt.

Zur Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert.

$C_{16}H_{14}N_2$ (234,29). Ber. N 11,96. Gef. N 11,93.

Vers. 8: *Permanganatoxydation des Acetates (Va)*: 0,4 g (Va) wurden in 50 ml Alkohol suspendiert und bei 0° unter Schütteln allmählich mit gesättigter wäßr. Permanganatlösung aus 300 mg Kaliumpermanganat versetzt. Nach 1 Stde. wurde das überschüssige Kaliumpermanganat mit Natriumbisulfatlösung zerstört und die erwärmte Mischung filtriert. Das Filtrat wurde etwas eingeeengt und dann der Kristallisation in der Kälte überlassen. 100 mg seidige Nadeln vom Schmp. 200° wurden erhalten, welche als Ausgangsmaterial identifiziert wurden. Aus der Mutterlauge wurde der Alkohol zur Gänze verjagt und die wäßr. Lösung mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Ätherextraktes wurde aus Wasser umkristallisiert. 60 mg Benzoesäure wurden isoliert.

Vers. 9: *Alkalische Spaltung des Acetates (Va)*: 650 mg der Verbindung (Va) wurden mit einer Lösung von 3 g KOH in 20 ml Methanol 3 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Der Alkohol wurde abgedampft, 10 ml Wasser zugegeben und weiter 3 Stdn. am Drahtnetz rückflußgekocht. Es entwich Ammoniak und der Geruch nach Benzaldehyd konnte festgestellt werden. Die stark alkalische Reaktionsmischung wurde mit etwas Wasser verdünnt, ausgeäthert, angesäuert und wieder ausgeäthert und schließlich auf pH 6 gebracht. Die ausgefallenen Aminosäuren (105 mg) wurden mit 2 ml konz. HCl 2 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Die Salzsäure wurde dann im Vak. größtenteils entfernt, der Rückstand der Chlorhydrate in wenig Wasser aufgenommen, mit Kohle filtriert und die Aminosäuren mit Sodalösung gefällt. Nach fraktionierter Fällung aus salzsaurer Lösung auf Grund verschiedener Basizität wurden zwei Aminosäuren isoliert. Diese zeigten nach Umkristallisation aus Wasser einen Schmp. von 208 bis 209° (IX) (schwächer basisch) bzw. 162—163° (stärker basisch) (VIII).

Vers. 10: *p*-Methyl-*m*-nitro-benzylecyanid (X): 12 g *p*-Methyl-*m*-nitro-benzylbromid wurden in 100 ml Aceton gelöst und in einem Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. 6 g Kaliumcyanid in 12 ml Wasser wurden unter Rühren zugetropft und anschließend noch 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde zwischen Wasser und Äther verteilt, die ätherische Lösung gründlich gewaschen und der nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers gewonnene Rückstand bei 1 mm Hg fraktioniert. Das Nitril zeigte einen Sdp.₁ von 145°. Die in der Vorlage erstarrte Schmelze (8 g, d. s. 87% d. Th.) wurde aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Das Nitril (X) kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 38°.

Vers. 11: α -(4-Methyl-3-nitrophenyl)-zimtsäurenitril (XI): 7,3 g Nitril (X) wurden mit 5,4 g Benzaldehyd in 100 ml absol. Alkohol gelöst und unter Schütteln 1 ml einer 5-proz. absol. alkohol. Natriumäthylatlösung bei Zimmertemp. zugegeben. Sofort fiel unter Erwärmung des Reaktionsgemisches das Kondensationsprodukt aus, welches nach Istdg. Stehen bei Zimmertemp. abgesaugt und aus viel Alkohol umkristallisiert wurde. Ausb. 10,5 g (d. s. 93% d. Th.) vom Schmp. 164°. Die Nitroverbindung kristallisiert in gelben Nadeln und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln recht schwer löslich.

Vers. 12: α -(4-Methyl-3-amino-phenyl)-zimtsäurenitril (Vb) (analog H. Kauffmann⁷): 5 g Nitroverbindung (XI) wurden in einem 500 ml-Dreihalskolben, welcher mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen war, in 50 ml Alkohol aufgeköcht und 25 g Zinnchlorür in 50 ml konz. HCl unter heftigem Rühren zugetropft. Bald nach der Zugabe trat vollkommen klare Lösung ein. Nach 10 min. Kochen begann sich allmählich das Zinndoppelsalz in gelblichen Kristallen abzuscheiden. Nach $\frac{3}{4}$ Stdn. wurde abgebrochen, nach dem Abkühlen filtriert und mit konz. Salzsäure gewaschen. Das Zinndoppelsalz wurde mit starker Natronlauge zerlegt, die Base (Vb) abfiltriert, erst mit Natronlauge, dann mit viel Wasser gewaschen und aus 50 ml Alkohol umkristallisiert. 4,2 g (d. s. 94% d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 119°. Der Mischschmp. mit dem Produkt aus Vers. 7 lag bei 119°.

Vers. 13: Azid (VI) aus dem Diazid (IV): 2,8 g Diazid (IV) wurden in 80 ml Alkohol in der Wärme gelöst, 20 ml wäbr. NH₃ zugegeben und die Reaktionsmischung 3 Stdn. bei 50° gehalten. Beim Abkühlen kristallisierte das Azid (VI) in bräunlich gefärbten Nadeln vom Schmp. 87° aus. Ausb. 2,2 g. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert.

C₁₆H₁₂N₄ (260,29). Ber. N 21,53. Gef. N 21,49.

Vers. 14: Azid (VI) aus dem Diazid (IV) mittels Al₂O₃: 1,5 g (IV) wurden in Benzol-Petroläther (1:1) durch eine 20 cm hohe Säule von geglühtem Aluminiumoxyd (50 g) geschickt. Die ersten Fraktionen lieferten 0,2 g fast reines Diazid (IV), während aus den letzten Chargen nach Umkristallisation aus Alkohol 0,9 g Azid (VI) isoliert werden konnten. Das aus den mittleren Fraktionen gewonnene eutektische Gemisch, Schmp. ab 60°, konnte durch Kristallisation aus Alkohol nicht weiter getrennt werden.

Vers. 15: Acetylamino-Verbindung (VII) aus dem hochschmelzenden Azid (VI) von Vers. 13: 120 mg (VI) wurden in 20 ml Alkohol gelöst und mit Pd/Kohle

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

als Katalysator in der Schüttelapparatur unter Normaldruck hydriert. Aus der aushydrierten und filtrierten Hydrierlösung wurde der Alkohol entfernt und der Rückstand durch 1stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid acyliert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das erhaltene Acetat (VII) zur Analyse aus verd. Alkohol umkristallisiert.

$C_{18}H_{18}N_2O$ (278,33). Ber. C 77,67, H 6,52. Gef. C 77,53, H 6,39.

Das Acetat kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 150° , es ist sehr leicht löslich in Alkohol und praktisch unlöslich in Äther.

Vers. 16: *Acetylamino-Verbindung (VII) durch Reduktion des Amins (Vb) und darauffolgende Acetylierung*: 0,5 g (Vb) wurden in 30 ml Alkohol mit Pd/C als Katalysator 20 Stdn. in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Der Eindampfrückstand des alkoholischen Filtrates wurde mit 0,3 g Ac_2O in 5 ml Benzol 1 Stde. am Wasserbad erhitzt. Die Acetyl-amino-Verbindung (VII) wurde nach Abdampfen des Benzols aus verd. wäßr. Alkohol zur Kristallisation gebracht. 0,4 g vom Schmp. 150° , der Mischschmp. mit dem Produkt aus Versuch 15 lag bei 150° .