

UMSETZUNGEN DER 1:2-BENZOCYCLENYL-3-METHYLAMINE MIT SALPETRIGER SÄURE*

G. SEIDL,¹ R. HUISGEN und J. H. M. HILL²
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 28 October 1963)

Zusammenfassung—Der Zerfall der [1:2-Benzocyclenyl-3-methyl]-diazonium-ionen in Essigsäure führt zu den Acetaten der 3-Hydroxymethyl-1:2-benzocyclene (IV) sowie der ringverweiterten 3- und 4-Hydroxy-1:2-benzocyclene-1 (VIII und VI). Das Verhältnis dieser Produkte hängt stark von der Ringgröße ab. Das primäre Carbonium-ion XI ist als erste Zwischenstufe plausibel; eine konformative Kontrolle des Ausmasses von Alkyl- und Arylwanderung wird diskutiert.

Abstract—The decomposition of the [1:2-benzocyclenyl-3-methyl]-diazonium ions in acetic acid gives rise to the acetates of 3-hydroxymethyl-1:2-benzocyclene-1 (IV) as well as the ring enlarged 3- and 4-hydroxy-1:2-benzocyclenes-1 (VIII and VI). The ratio of these products is strongly dependent on the ring size. The primary carbonium ion XI seems plausible as the first intermediate. A conformational control of the extent of aryl and alkyl migration is discussed.

DER spontane Zerfall der Alkyl-diazonium-ionen bietet wohl den einzigen *exothermen* Weg zum Carbonium-ion; er unterscheidet sich daher im Energieprofil grundsätzlich von anderen Ionisationen. Während die Aktivierungskonfiguration einer Alkyltosylat-Solvolyse schon weitgehend das Carbonium-ion vorgebildet ent hält, dürfte der Übergangszustand des Alkyldiazonium-Zerfalls geometrisch noch dem Ausgangsmaterial näherstehen als der Carbonium-Zwischenstufe. Kinetische Nachbargruppeneffekte spielen bei der Stickstoffablösung aus dem Diazonium-ion praktisch *keine* Rolle, da die geringe positive Ladung, welche der spätere Carbonium-Kohlenstoff im Übergangszustand trägt, die mit einer Nachbargruppenhilfe verbundenen Opfer nicht rechtfertigt.³ Huisgen und Rüdhardt⁴ führten als erste die Besonderheiten der "Desaminierungsreaktion", deren Produkte häufig von denen der Halogenid- oder Tosylat-Solvolyse abweichen, auf die unterschiedlichen Energieprofile dieser Ionisationen zurück.

Die Formolyse der 1:2-Benzocyclenyl-3-methyltosylate (V) vollzieht sich unter *quantitativer Ringverweiterung* zu den 1:2-Benzocyclenyl-4-formiaten.⁵ Die kinetische Untersuchung⁶ wies auf einen kräftigen Nachbargruppeneffekt des β -ständigen aromatischen Restes. Das Auftreten einer Phenonium-Zwischenstufe fand in der nahezu vollständigen *Stereoselektivität*, mit der Formolyse und Acetolyse des optisch aktiven V, $n = 6$, abliefen,⁵ eine Bestätigung. Im Lichte dieser Befunde beanspruchen die Produkte des Zerfalls der 1:2-Benzocyclenyl-3-methyldiazonium-ionen erhöhtes Interesse.

* Mittlere Ringe, XXV. Mitteilung.

¹ Versuche 1958–59.

² Stipendiat des Deutschen Akad. Austauschdienstes, 1956–57.

³ Vgl. die andersartige Auffassung von A. Streitwieser, *J. Org. Chem.* **22**, 861 (1957).

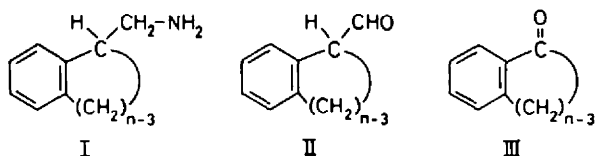
⁴ R. Huisgen und C. Rüdhardt, *Liebigs Ann.* **601**, 1, 21 (1956).

⁵ R. Huisgen und G. Seidl, *Chem. Ber.* **96**, 2740 (1963).

⁶ R. Huisgen, G. Seidl und I. Wimmer, *Tetrahedron* vorstehend.

A. Darstellung der 1:2-Benzocyclenyl-3-methylamine

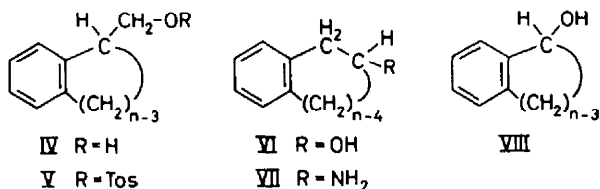
Der Hofmann-Abbau des Indanyl-1-acetamids und der Curtius-Abbau des Azids wurden als wenig ergiebige Wege zum 1-Aminomethyl-indan (I, $n = 5$) beschrieben.⁷ Die Reduktion des Indan-1-carbonamids mit Lithiumaluminiumhydrid zu I, $n = 5$, vollzog sich mit hoher Ausbeute.



Die Reduktion des α -Naphthonitrils mit Natrium und Äthanol lieferte erstmalig I, $n = 6$, zusammen mit Dihydronaphthalin.⁸ Wir veröffentlichten vor kurzem eine rationelle Synthese der 1:2-Benzocyclen-3-aldehide (II) durch Darzens-Kondensation der Ketone III und Decarboxylierung der Glycidsäuren.^{5,9} Die reduktive Aminierung erwies sich als brauchbar; die Druckhydrierung der Aldehide II, $n = 6-8$, mit Raney-Nickel in ammoniak-gesättigtem Äthanol ergab die primären Amine I, $n = 6-8$, in 82-, 83- bzw. 67-proz. Ausbeute.

B. Desaminierungsprodukte

Die Ausführungsform, die sich bei Modellversuchen mit α -Phenyl-äthylamin und Tetralyl-2-amin (VII, $n = 6$) bewährt hatte,¹⁰ fand auch hier Verwendung: Behandeln der primären Amine in Eisessig mit 1·4-Äquivalenten Äthylnitrit während 12 Stunden bei 20° und 1 Stunde bei 90–100°. An die alkalische Hydrolyse der Acetate schloss sich die Destillation des Neutralprodukts und dessen quantitative Infrarotanalyse oder Trennung mit chemischen Methoden an.



Der destillierte Neutralanteil aus der Desaminierung von I, $n = 5$, enthielt 87% β -Tetralol (VI, $n = 6$) und 13% α -Tetralol (VIII, $n = 6$). Weder 1-Hydroxymethylindan (IV, $n = 5$) noch olefinische Produkte vermochten wir mit Sicherheit nachzuweisen. Die Formolyse des Tosylats V, $n = 5$, —die Acetolyse wurde nicht untersucht— hatte ein flüchtiges Produkt mit 94% β -Tetralol und 6% 1,2-Dihydronaphthalin erbracht.⁵ Der Olefinanteil ging möglicherweise auf eine Dehydratisierung von VI, $n = 6$, oder von VIII, $n = 6$, bzw. deren Ester, bei der 350-stgd. Reaktionsdauer zurück. Im α -Tetralol (VIII, $n = 6$), bzw. dessen Acetat, das nur bei der Desaminierung auftrat, liegt das Ergebnis einer *Alkylwanderung* (Demjanow-Ringerweiterung) vor. Die zu β -Tetralol (VI, $n = 6$) führende *Arylwanderung* erfolgt wahrscheinlich über ein Phenonium-ion.

⁷ J. v. Braun, E. Danziger und Z. Koehler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **50**, 56 (1917).

⁸ E. Bamberger und W. Lodter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **20**, 1703 (1887).

⁹ R. Huisgen und G. Seidl, *Tetrahedron* **20**, 231 (1964).

¹⁰ G. Seidl und R. Huisgen, *Chem. Ber.* **97**, 249 (1964).

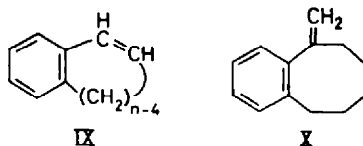
TABELLE 1. PRODUKTE DES ZERFALLS DER 1:2-BENZOCYCLENYL-3-METHYLDIAZONIUM-IONEN IN EISSESSIG. DIE AUSBEUTEN BEZIEHEN SICH AUF GEW. PROZ. DES DESTILLIERTEN NEUTRALANTEILS NACH ALKALISCHER HYDROLYSE

Amin I n =	Carbinole			Olefine
	IV	VI	VIII	
5		87	13	
6	38	62		
7		45	53	2(?) IX, n = 8
8		< 5	54	42 X; < 2 IX, n = 9

Unter den Desaminierungsprodukten des 1-Aminomethyltetralins (I, n = 6) fehlte das Resultat der Alkylwanderung ebenso wie ein Olefinanteil. Neben dem Ringerweiterungsprodukt VI, n = 7, fand sich hier das primäre Carbinol IV, n = 6.

Nenitzescu *et al.*¹¹ behandelten das Hydrochlorid von I, n = 6, in 25-proz. wässriger Essigsäure mit Natriumnitrit und erhielten VI, n = 7, und 1:2-Benzocycloheptadien-1,3 (IX, n = 7) im Verhältnis 5:3. Der von unseren Resultaten etwas abweichende Reaktionsablauf, der auch beim 7-Methoxy-Derivat von I, n = 6, beobachtet wurde,¹² dürfte wohl mit dem Wechsel von Eisessig zu wässriger Essigsäure zusammenhängen. Bei der Umsetzung des 1,4-Bis-aminomethyltetralins mit salpetriger Säure gelangten die rumän. Autoren zu 12,5% 1:2-Benzocyclooctadienol-4,7 neben anderen Produkten.¹³

Der Zerfall des Diazonium-ions aus I, n = 7, fand unter vollständiger Ringerweiterung statt; das als *p*-Benzolazobenzoat kristallisierte 1:2-Benzocyclooctenol-3 (VIII, n = 8) als Ergebnis einer Alkylwanderung übertraf hier mengenmässig das aus der Arylwanderung hervorgehende 4-Isomere (VI, n = 8). Das Ausmass der Olefinbildung (IX, n = 8) war gering. Bei der Desaminierung des 4-Amino-1:2-benzocyclooctens (VII, n = 8) wurde nur der Alkohol VI, n = 8, isoliert.¹⁰ Dies beweist, dass VIII, n = 8, nicht etwa aus dem ringerweiterten sekundären Carbonium-ion durch Hydridverschiebung und Reaktion mit dem Solvens hervorgeht.



Das Verhältnis von Alkyl- zu Arylwanderung verschiebt sich bei der Desaminierung von I, n = 8, noch stärker zugunsten der ersteren. Neben 54% VIII, n = 9, liess sich VI, n = 9, nicht mit Sicherheit in der Carbinolfraktion nachweisen. Das noch nicht beschriebene 1:2-Benzocyclononenol-3 (VIII, n = 9) wurde strukturell durch Chromsäure-Oxydation zum Keton III, n = 9,¹⁴ gesichert. Die starke Olefinfraktion aus I, n = 8, bestand aus 3-Methylen-1:2-benzocycloocten (X), das mit einem aus III, n = 8, und Methylmagnesiumjodid bereiteten Präparat¹⁵ identifiziert wurde.

¹¹ E. Cioranescu, A. Bucur, A. Mihai und C. D. Nenitzescu, *Acad. Rep. Pop. Rom. Studii si Cerc. de Chim.* 7, 339 (1959).

¹² E. Cioranescu, G. Mihai und C. D. Nenitzescu, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 732 (1961).

¹³ E. Cioranescu, A. Bucur, A. Mihai, G. Mateesco und C. D. Nenitzescu, *Bull. Soc. Chim. France* 471 (1962).

¹⁴ R. Huisgen, I. Ugi, E. Rauenbusch, V. Vossius und H. Oertel, *Chem. Ber.* 90, 1946 (1957).

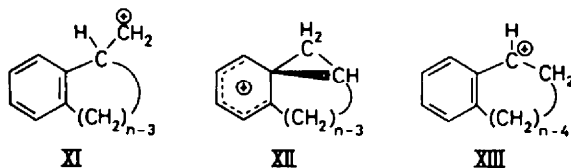
¹⁵ R. Huisgen, E. Rauenbusch und G. Seidl, *Chem. Ber.* 90, 1958 (1957).

Die Diskrepanz im Ablauf der Tosylat-Solvolyse und des Diazoniumzerfalls ist zwischen V, $n = 8$, und I, $n = 8$, besonders gross. Die Formolyse (in Gegenwart von Natriumformiat) und die Hydrolyse von V, $n = 8$, erbrachten ausschliesslich VI, $n = 9$, und wenig IX, $n = 9$.

Schliesslich haben wir den *sterischen Ablauf* der Desaminierung bei I, $n = 6$, untersucht, dessen Racematspaltung wir mit D-Weinsäure erzielten. Wenn sich die Arylwanderung zu VI, $n = 7$, über das Phenonium-ion XII, $n = 6$, vollzieht, sollte die optische Reinheit keine oder nur geringe Beeinträchtigung erfahren. Beim Ringschluss des primären Carbonium-ions XI, $n = 6$, zu XII, $n = 6$, wird das Asymmetriezentrum nicht berührt. Die Acetolyse von XII, $n = 6$, ist mit Walden-Umkehr verbunden; bei der Acetolyse des 1:2-Benzocycloheptenyl-4-tosylats, die über das gleiche verbrückte Ion XII, $n = 6$, erfolgt, wurde 89-proz. Konfigurationserhaltung beobachtet.¹⁶ Auch die Bildung des 1-Hydroxymethyltetralins (IV, $n = 6$) aus I, $n = 6$, sollte unter Retention ablaufen. Tatsächlich bot die Untersuchung der Desaminierungsprodukte von I, $n = 6$, Veranlassung, eine weitgehend stereoselektive Bildung der beiden Carbinole IV und VI anzunehmen.

C. Diskussion

Ein Blick auf die Tabelle 1 lehrt, dass die Abhängigkeit der Desaminierungsprodukte von der Ringgrösse n des Amins I eine recht komplexe ist. Nichtsdestoweniger fügen sich die Fakten widerspruchsfrei in das früher entworfene Bild vom Mechanismus des Alkyldiazonium-Zerfalls* ein (vgl. S. 633). Nach Überschreiten der Aktivierungskonfiguration für die C-N-Bindungslösung wird unter Energiefreigabe das Carbonium-ion gebildet, häufig sogar ohne Rücksicht auf dessen optimale Konfiguration, Konjugation und Solvatation. Die Folgereaktionen werden vom hohen Energieniveau der kurzlebigen Zwischenstufe geprägt.



Es ist recht wahrscheinlich, dass die Stickstoffablösung aus dem 1:2-Benzocycloheptenyl-3-methyldiazonium-ion ohne Nutzung irgendeiner Nachbargruppenhilfe zum primären Carbonium-ion XI führt. Dieses kann mit dem Lösungsmittel unter Bildung des Acetats von IV reagieren. Eine intramolekulare Stabilisierung erzielt das Ion XI durch Ringschluss zum Phenonium-ion XII, dessen Solvolyse seinerseits den ringerweiterten Alkohol VI bzw. dessen Ester liefert. Eine dritte Möglichkeit bietet schliesslich die Alkylwanderung, die —ebenfalls unter Ringerweiterung— das sekundäre Carbonium-ion XIII vom Benzyl-Typ ergibt.

Warum verschiebt sich nun das relative Verhältnis von Alkyl zu Arylwanderung mit steigender Ringgrösse von XI immer stärker zugunsten ersterer? Dass das Phenonium-ion XII als Zwischenstufe der Arylwanderung mit wechselnder Zahl der Methylengruppen, die die *o*-Positionen des Spiransystems verknüpfen, energetisch günstiger wird,¹⁷ hätte eher das Gegenteil erwarten lassen.

¹⁶ R. Huisgen und G. Seidl, *Chem. Ber.* **96**, 2730 (1963).

¹⁷ R. Huisgen, G. Seidl und I. Wimmer, *Liebigs Ann.* im Druck.

Das kurzlebige primäre Carbonium-ion XI nimmt die erstbeste Reaktionsmöglichkeit wahr, wobei Entropiephänomene (räumliche Nähe) bedeutsamer sind als die Enthalpiebilanz. In der vorausgehenden Mitteilung wurde gezeigt, dass die Population der zum Phenonium-Ringschluss geeigneten *axialen* Konformation des Tosylats V mit steigender Ringgröße steil abnimmt.⁹ Diese konformativen Betrachtungen (Fig. 1, S.625) können wir sinngemäss auf das Diazonium- bzw. das primäre Carboniumion XI übertragen. Aus dem Molekülmodell lässt sich ablesen, dass die Alkylwanderung zu XIII keinem entsprechenden Handicap unterliegt und auch glatt aus der äquatorialen Konformation von XI möglich ist. Das mit der Ringgröße steigende Ausmass der Alkylwanderung geht also auf die *wachsende Population der äquatorialen Konformation* zurück. Das bei I, $n = 7$, auftretende Minimum an Alkylwanderung (Tab. 1) findet möglicherweise im Gegeneinanderwirken von Phenonium-Stabilität und Konformationseffekt seine Ursache.

Das Phänomen der konformativen Kontrolle der Carbonium-Umlagerungen bei Desaminierungen ist nicht neu. Bei Ionisationen mit kinetischer Arylbeteiligung geniesst die Einbeziehung eines *p*-Methoxyphenylrestes einen grossen Vorzug vor der eines Phenyls. Diese "normalen" Wanderungstendenzen finden sich bei der Desaminierung als Folge der konformativen Produktbestimmung weitgehend nivelliert.^{4,18} Auch die konformative Determinierung von Alkyl-gegen Arylwanderung wurde bei offenkettigen Verbindungen beschrieben.¹⁹

Unter den Desaminierungswegen, die sich *ohne* Carbonium-Umlagerung vollziehen, dominiert bei I, $n = 6$, die Bildung des Carbinols IV, $n = 6$ (bzw. seines Acetats), bei I, $n = 8$, dagegen die Eliminierung zu X. Die Ursache für diesen Unterschied liegt wohl in der Verminderung der "Mittleren-Ring-Spannung", die mit der Ablösung eines Protons aus XI, $n = 8$, unter Bildung der Methylenverbindung X einhergeht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der 1:2-Benzocyclohexyl-3-methylamine (I)

1-Aminomethylindan (I, $n = 5$). 42.0 g Indan-1-carbonsäureäthylester²⁰ in 100 ccm Äthanol nahmen bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von 4 g 10-proz. Pd-Kohle innerhalb 2 Stdn. 4.81 l. Wasserstoff (korr., 0.96 Moläquiv.) auf; bei 101°/0.01 Torr gingen 41.0 g Indan-1-carbonsäureäthylester (96%) über. Dieser wurde mit 20 g NaOH in 100 ccm Wasser bis zur klaren Lösung gekocht und lieferte beim Ansäuern die freie Indan-1-carbonsäure (93%) mit Schmp. 56–57° (Lit.²¹ 59–60°). 33 g davon wurden in 90 ccm Benzol mit 72 ccm Thionylchlorid 70 Stdn. bei 20° behandelt; nach Abziehen des Solvens wurde das Säurechlorid in 300 ccm wässr. konz. Ammoniak eingerührt. Nach Aufbewahren über Nacht wurde vom rohen Indan-1-carbonamid (Ausbeute > 90%) abgesaugt, das nach Umlösen aus wässr. Methanol bei 182–183° schmolz. 16.1 g des Amids wurden aus der Hülse eines Soxhlet-Apparats mit der siedenden Lösung von 10 g LiAlH₄ in 500 ccm wasserfreiem Äther 60 Stdn. extrahiert. Alsdann setzten wir tropfenweise 15-proz. NaOH und anschliessend Wasser zu. Die übliche Aufarbeitung mit Destillation ergab bei 114–116°/12 Torr (Lit.⁷ 125–126°/13 Torr) das farblose Amin I, $n = 5$ (95%). Das aus ätherischer Lösung mit 1:1 Äquiv. Eisessig gefällte Acetat ist kristallin, nicht hygroskopisch und zeigt Schmp. 122–124°.

1-(N-Benzoylaminomethyl)-indan. Schmp. 122°. (C₁₇H₁₇NO (251.3), Ber: C, 81.24; H, 6.82; Gef: C, 81.06; H, 6.77%).

¹⁸ J. G. Burr und L. S. Ciereszko, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5426, 5431 (1952); D. Y. Curtin und M. C. Crew, *Ibid.* **76**, 3718 (1954); **77**, 354 (1955); J. C. Martin und W. G. Bentrude, *J. Org. Chem.* **24**, 1902 (1959).

¹⁹ D. J. Cram und J. E. McCarthy, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2866 (1957); B. M. Benjamin, H. J. Schaeffer und C. J. Collins, *Ibid.* **79**, 6160 (1957).

²⁰ R. Weissgerber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44**, 1442 (1911).

²¹ M. Tiffeneau und A. Orekhoff, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **170**, 465 (1920).

1-Aminomethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (I, $n = 6$). 45.0 g *Tetralin-1-aldehyd* (II, $n = 6$)⁸ wurden in 500 ccm wasserfreiem Äthanol, zuvor bei 0° mit Ammoniak gesättigt, gelöst und in Gegenwart von 0.9 g Raney-Nickel im Autoklaven unter 50 at Wasserstoffdruck bei 60–70° gerührt; nach 2 Stdn. war der Druckabfall beendet. Die vom Katalysator befreite hellbraune Lösung engten wir im Vakuum ein und versetzten mit 5N HCl und Äther. Die mit NaOH-Äther aufgearbeitete saure Phase ergab bei 137–138°/12 Torr 37.1 g *Amin* I, $n = 6$, (82%) als farbloses Öl. Das *Acetat* schmilzt bei 117–118°. Das bei 126° schmelzende *N-Benzoyl-Derivat* (glänzende Nadeln) wurde analysiert. ($C_{18}H_{19}NO$ (265.3), Ber: C, 81.48; H, 7.22; Gef. C, 81.38; H, 7.18%).

Auch durch Reduktion des *Tetralin-1-aldoxims*⁸ mit $LiAlH_4$ in Äther gelangten wir zu I, $n = 6$; jedoch ist dieser Weg weniger bequem.

Racematspaltung von I, $n = 6$. Die Lösung von 16.1 g D,L-Amin (100 mMol) in 70 ccm Äthanol und 20 ccm Wasser wurde innerhalb 10 Min. in die 70° warme Lösung von 15.0 g D-Weinsäure (100 mMol) eingerührt. Nach 5-stdg. Rühren bei 65° wurde auf 75° aufgeheizt und abgesaugt: 12.4 g *Amin-hydrogentartrat* (40 mMol) mit Schmp. 187–188° und $[\alpha]_D^{20}$: +15.0° (Wasser, 1.2-proz. Lösung). Aus der Mutterlauge kristallisierten beim Erkalten 15.6 g *Hydrogentartrat* mit Schmp. 177–179° und $[\alpha]_D^{20}$: +12.5°.

Die erste Fraktion wurde mehrfach umgelöst, zuerst aus 50-proz., dann aus 70-proz. Äthanol und schliesslich aus Wasser. Dabei fielen 24.5 mMol des optisch reinen *Hydrogentartrats* in farblosen dünnen Tafeln mit dem konstanten Schmp. 198–199° und $[\alpha]_D^{20}$: +18.2° (Wasser) an. Bei der Titration mit 0.1N NaOH gegen Phenolphthalein wurden 1.00 Äquival. verbraucht. ($C_{11}H_{15}N \cdot C_6H_6O_4$ (311.3), Ber. C, 57.87; H, 6.80; N, 4.49; Gef. C, 58.06; H, 6.80; N, 4.55%).

Das mit 2N NaOH-Äther freigesetzte, bei 140–142°/14 Torr destillierte *Amin* zeigte in 10-proz. Benzollösung keine Drehung des polarisierten Natriumlichts. Dass nicht etwa eine Racemisierung vorlag, bewies das bei 142–143° schmelzende (-)*Amin-acetat* mit $[\alpha]_D^{20}$: -22.1° (Eisessig, 10-proz. Lösung).

Die Mutterlaugefraktion des *Hydrogentartrats* überführten wir durch 4 maliges Umkristallisieren aus Wasser in das bei 188–189° konstant schmelzende diastereomere *Hydrogentartrat* (27 mMol) mit $[\alpha]_D^{20}$: +11.9° (Wasser), das bei der Titration mit 0.1N NaOH 1.01 Äquival. verbrauchte. Das wie oben freigesetzte enantiomere *Amin* wies in Benzol wiederum keine Drehung auf. Diejenige des (+)*Amin-acetats* (Schmp. 142–143°) mit $[\alpha]_D^{20}$: +22.5° (Eisessig, 10-proz. Lösung) machte wahrscheinlich, dass bei beiden Antipoden optische Reinheit erreicht war. Das *Acetat* wurde analysiert ($C_{11}H_{15}N \cdot C_2H_3O_2$ (221.3), Ber: C, 70.56; H, 8.65; N, 6.33; Gef. C, 69.90; H, 8.82; N, 6.16%).

Eigene Versuche bestätigten, dass das aktive Ammonium-ion aus I, $n = 7$, in Wasser und Eisessig in verschiedener Richtung dreht.

3-Aminomethyl-1:2-benzocyclohepten-1 (I, $n = 7$). Die mit 25.0 g 1:2-Benzocyclohepten-3-aldehyd (II, $n = 7$)⁸ ausgeführte reduktive Aminierung folgte obiger Beschreibung für I, $n = 6$. In zwei Ansätzen wurden 80 bzw. 83% des farblosen I, $n = 7$, mit Sdp.₁₂ 162–163° erhalten. Das *Amin-acetat* wies Schmp. 107–109° auf.

Das *N-Benzoyl-Derivat* von I, $n = 7$, schmolz bei 114° (Äthanol). ($C_{19}H_{21}NO$ (279.4), Ber: C, 81.68; H, 7.58; Gef. C, 81.53; H, 7.37%).

3-Aminomethyl-1:2-benzocycloocten-1 (I, $n = 8$). 24.0 g 1:2-Benzocycloocten-3-aldehyd (II, $n = 8$)⁸ lieferten bei der für I, $n = 6$, beschriebenen Arbeitsweise 16.1 g des bei 127–129°/0.02 Torr als farbloses Öl übergelenden *Amins* I, $n = 8$, (67%). Das nicht hygroskopische *Amin-acetat* schmolz bei 125–127°.

Das *N-Benzoyl-Derivat* von I, $n = 8$ gelangte zur Analyse. ($C_{20}H_{23}NO$ (293.4), Ber: C, 81.87; H, 7.90; Gef. C, 81.47; H, 7.89%).

Desaminierungen

I, $n = 5$. 6.0 g [*Indanyl-1-methyl*]-ammoniumacetat (29.0 mMol) wurden in 60 ccm Eisessig gelöst und bei Raumtemp. tropfenweise mit 3.4 ccm Äthylnitrit (40.5 mMol) versetzt. Nach 12 Stdn. bei 20° erwärmten wir noch eine Stde. auf 90–100°. Eingiessen in 600 ccm Wasser, Ausäthern, Ausziehen von Basen mittels Salzsäure und Eindampfen der Ätherlösung führten zu einem Rohprodukt, das der Esterhydrolyse mit siedender 5-proz. methanolischer KOH unterzogen wurde. Im Anschluss an die Aufarbeitung mit Wasser-Äther gingen 1.30 g Neutralprodukt bei 136–138°/12 Torr über; 0.15 g verblieben als Rückstand. Das IR-Spektrum zeigte die Banden des α - und β -*Tetralols*, liess aber diejenigen des 1-Hydroxymethyl-indans, 1,2- und 2,3-Dihydronaphthalins sowie des 1-Methylenindans vermissen. Die quantitative IR-Analyse unter den früher beschriebenen

Bedingungen¹⁸ stützte sich auf die Banden bei 720 und 964/cm für VI, $n = 6$; mit der Extinktion der 964/cm-Bande wurde die Summe von VI, $n = 6$, und VIII, $n = 6$, erfasst. Ausserdem wurde VIII, $n = 6$, durch Chromsäureoxydation zum α -Tetralon¹⁸ nachgewiesen. 87% VI, $n = 6$, und 13% VIII, $n = 6$, waren das Ergebnis der IR-Analyse. Die auf eingesetztes I, $n = 5$, bezogene Ausbeute lag bei 32%; allerdings liess sich der grösste Teil von I, $n = 5$, aus den sauren Mutterlaugen unverändert zurückgewinnen.

I, $n = 6$. Die Desaminierung von 27.2 mMol [*Tetralyl-1-methyl*]-ammoniumacetat wurde analog ausgeführt und aufgearbeitet. Die Destillation bei 145–148°/12 Torr erbrachte 2.43 g olefinfreien Neutralanteil (55%); das Hauptprodukt VI, $n = 7$, schied sich zum Teil kristallin aus. Die quantitative IR-Analyse¹⁸ wies auf 62% VI, $n = 7$, und 38% IV, $n = 6$. Die Gehaltsbestimmung von IV, $n = 6$, wurde wegen der relativ niedrigen Extinktion der spezifischen Banden nach scharfem Absaugen des festen VI, $n = 7$, im flüssigen Filtrat vorgenommen. Für das Auftreten des Carbinols VIII, $n = 7$, bot das Spektrum keinen Anhaltspunkt.

Auch andere Desaminierungsmethoden wurden an I, $n = 6$, erprobt. Die Reaktionen des Aminperchlorats in 25-proz. wässr. Dioxan mit 2 bzw. 4 Äquival. Natriumnitrit oder die desamins in 25-proz. Essigsäure mit 4 Äquival. Natriumnitrit ergaben zwar höhere Umsätze, jedoch erwies sich die IR-Reinheit der Produkte als geringer.

Desaminierung des optisch aktiven I, $n = 6$. 10.0 g Hydrogentartrat mit $[\alpha]_D^{25}$: +18.2° wurden in 70 ccm Eisessig mit 140 Mol% Äthylnitrit desaminiert und wie üblich aufgearbeitet. Bei der Destillation gelangte man zu 46% eines fast farblosen Öls, das zum Teil kristallisierte. Das durch Erwärmen homogenisierte System zeigte $[\alpha]_D^{25}$: +18.4° (Benzol, 10-proz. Lösung). Wenn das System auch hier 62% VI, $n = 7$, und 38% IV, $n = 6$ enthält, errechnet sich bei völlig stereoselektivem Ablauf für das dem eingesetzten Amintartrat konfigurationsgleiche 1-Hydroxymethyl-tetralin (IV, $n = 6$) ein $[\alpha]_D$: -8.5°.

Das teilkristalline Desaminierungsprodukt wurde scharf abgesaugt und auf Ton abgepresst. Das zurückbleibende, bei 78–79° schmelzende (+)1:2-Benzocycloheptenol-4 (VI, $n = 7$) war mit $[\alpha]_D^{25}$: +33.9° (Benzol, 10-proz. Lösung) 97-proz. optisch rein. Einmaliges Umlösen aus Benzol-Benzin gab derbe Spiesse mit Schmp. 79–80° und $[\alpha]_D^{25}$: 34.9°. Weiteres Umkristallisieren steigerte Schmp. und Drehwert nicht. Das von VI, $n = 7$, abgesaugte Öl zeigte $[\alpha]_D^{25}$: -2.8°. Daraus errechnet man 13% (+)-VI $n = 7$, und 87% (-)-IV, $n = 6$, beide optisch rein. Dass diese Annahme vernünftig ist, lehrten die Formolyse- und Acetolyseversuche mit dem Tosylat, das aus dem Gemisch bereitet wurde.⁵

Aus dem Hydrogentartrat von I, $n = 6$, mit $[\alpha]_D^{25}$: +11.9° erhielten wir bei der entsprechenden Desaminierung den (-)-Alkohol VI, $n = 7$, mit gleichem Schmp. und $[\alpha]_D^{25}$: -34.9°. Das destillierte Gemisch der Desaminierungs-Alkohole (49% Ausbeute) wies hier $[\alpha]_D^{25}$: -18.4° (Benzol) auf.

I, $n = 7$: Die mit 25.5 mMol *Amin-acetat* vorgenommene Desaminierung führte zu 3.17 g Destillat (72%) mit Sdp.₁₃ 153–155°. Das IR-Spektrum¹⁸ gestattete den Nachweis, dass das Neutralprodukt zu 45% aus VI, $n = 8$, bestand. Die Banden des Carbinols IV, $n = 7$, fehlten; die Anwesenheit einer geringen Menge IX, $n = 8$, war nicht sicher. Der Hauptbestandteil des Gemischs wurde isoliert. Dazu setzten wir 1.52 g Destillat mit *p*-Benzolazobenzoylchlorid in Pyridin um; die früher beschriebene¹⁸ Aufarbeitung lieferte 96% rohen Ester. Wiederholtes Umlösen aus Benzol-Ligroin, dann aus Ligroin, erbrachte 1.60 g (48%) 1:2-Benzocyclooctenyl-3-*p*-benzolazobenzoat mit Schmp. 140–141°. Der Mischschmp. mit einem aus authent. 1:2-Benzocyclooctenol-3 (VIII, $n = 8$) bereiteten Präparat (Lit.¹⁵ 140–141°) wies keine Depression auf; die IR-Spektren bestätigten die Identität. In Probeversuchen mit reinem VIII, $n = 8$, vollzog sich die Esterbildung mit *p*-Benzolazobenzoylchlorid zu 87–90%. Aus den Mutterlaugen liess sich das *p*-Benzolazobenzoat des Isomeren VI, $n = 8$, nicht rein erhalten.

I, $n = 8$. Die Desaminierung von 6.0 g *Amin-acetat* (24 mMol) lieferte 2.48 g blassgelbes Destillat mit Sdp.₁₃ 145–165° (Badtemperatur). 1.13 g davon wurden wie oben in den *p*-Benzolazobenzoesäureester übergeführt. Mehrfaches fraktioniertes Kristallisieren lieferte 1.25 g orangerote, bei 139–140° schmelzende Nadelbüschel des 1:2-Benzocyclononenyl-3-*p*-benzolazobenzoats; die Ausb. entspricht einem mindestens 53-proz. Gehalt des Rohdestillats an VIII, $n = 9$. (C₃₈H₂₆N₂O₃ (398.5), Ber: N, 7.03; Gef: N, 7.17%).

Mit methanolischer KOH wurden daraus die farblosen Nadeln des 1:2-Benzocyclononenols-3 (VIII, $n = 9$) erhalten, die nach Umlösen aus Petroläther Schmp. 58.5–59° zeigten. (C₁₈H₁₈O (190.3), Ber: C, 82.05; H, 9.53; Gef: C, 81.96; H, 9.67%).

Das *p*-Benzolazobenzoat von VI, $n = 9$ (Schmp. 76.5–77.5°) konnte nicht rein abgeschieden werden; das destillierte Desaminierungsprodukt dürfte, wenn überhaupt, <5% VI, $n = 9$, enthalten. Aus den Mutterlaugen der Azoat-Bereitung wurden durch Destillation im Wasserstrahlvakuum 480 mg eines Kohlenwasserstoffs erhalten, dessen IR-Spektrum mit demjenigen des 3-Methylen-1:2-benzocyclooctens¹⁵ übereinstimmte.

Oxydation des 1:2-Benzo-cyclononols-3 (VIII, $n = 9$). Die Einwirkung von Chromsäure in Pyridin gab in guter Ausbeute ein Keton, das nach Destillation als 2,4-Dinitrophenylhydrazon kristallisiert wurde. Nach Umlösen aus Cyclohexan bewiesen Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum die Identität mit (1:2-Benzocyclononenon-3)-2,4-dinitrophenylhydrazon.¹⁴

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben das Forschungsvorhaben dankenswerterweise gefördert. Frau I. Wimmer gilt unser Dank für geschickte experimentelle Mitarbeit.