

- [54] *P. Bercot & A. Horeau*, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 272, 1509 (1971).
 [55] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
 [56] *J. Borgulya, H.-J. Hansen, R. Barner & H. Schmid*, Helv. 46, 2444 (1963).
 [57] *H. Hemetsberger*, Mh. Chem. 99, 1724 (1968).
 [58] *U. Widmer, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv., in Vorbereitung.
 [59] *J. Horacek*, Coll. czechoslov. chem. Commun. 26, 772 (1961).
 [60] *Gy. Fráter, A. Habich, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 52, 335 (1969).
 [61] *Th. Zincke & O. Preiss*, Liebigs Ann. Chem. 417, 207 (1918).
 [62] «Organikum», VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967.
 [63] *E. N. Marvell, B. Richardson, R. Anderson, J. L. Stephenson & T. Crandall*, J. org. Chemistry 30, 1032 (1965).
 [64] *F. Wessely & J. Leitich*, Mh. Chem. 92, 1004 (1961).
 [65] *G. Ciamician & P. Silber*, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 1159 (1890).

4. Zinkchloridkatalysierte, thermische Umlagerungen von N-Allyl- in C-Allyl-aniline; ladungsinduzierte, aromatische Amino-Claisen-Umlagerungen

von **M. Schmid**¹⁾, **Hans-Jürgen Hansen** und **Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(5. X. 72)

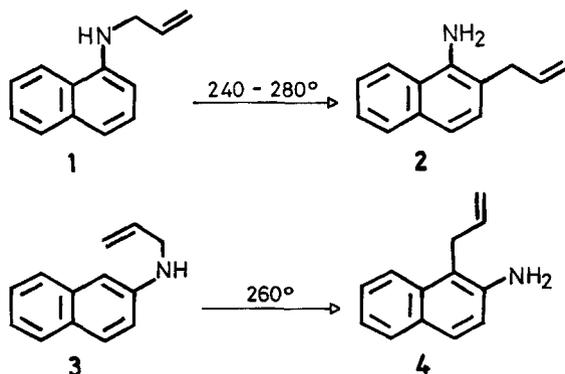
Summary. N-Allyl-2-methylaniline (**12**) forms on heating at 140° in xylene in the presence of zinc chloride 2-allyl-6-methylaniline (**19**) as major compound and 4-allyl-2-methylaniline (**20**) as well as 2,7-dimethyl-indoline (**21**) as minor products. Compound **21** is also formed when **19** is heated in the presence of zinc chloride (scheme 2). That **19** arises from a charge-induced [3s, 3s]-sigmatropic rearrangement of **12** – and **20** from two consecutive [3s, 3s]-sigmatropic transformations – follows from the reaction of N-crotyl-2-methylaniline (**13**) in the presence of zinc chloride at 140°. 2-(1'-Methylallyl)-6-methylaniline (**22**) and 4-crotyl-2-methylaniline (**23**) are formed exclusively. Small amounts of 2,3,7-trimethyl-indoline (**24**) and 2-(*cis*- and *trans*-1'-methylpropenyl)-6-methylaniline (*cis*- and *trans*-**25**) are observed as by-products. Compound **24** arises from **22** in the presence of zinc chloride (scheme 3). Similar results are obtained when N-allyl- and N-(2'-methylallyl)-N-methyl-aniline (**14** and **15**, respectively) are heated in the presence of zinc chloride. Whereas **14** gives nearly exclusively 2-allyl-N-methyl-aniline (**28**) and only small amounts of the corresponding 1,2-dimethyl-indoline (**29**) and of 2-(*cis*- and *trans*-propenyl)-N-methyl-aniline (*cis*- and *trans*-**27**), **15** forms comparable amounts of 2-(2'-methylallyl)-N-methyl-aniline (**30**), 1,2,2-trimethyl-indoline (**31**), and 2-isobutenyl-N-methyl-aniline (**32**) (scheme 4). Compound **30**, and also **32**, are transformed into **31** on heating in the presence of zinc chloride.

Charge-induced aromatic amino-Claisen rearrangements are also observed when N-allylated anilinium tetraphenylborates are heated at 100–105° in hexamethyl phosphoric acid triamide. Thus, N-allyl- and N-crotyl-N,N-dimethyl-anilinium tetraphenylborate (**16** and **17**, respectively) yield 2-allyl- and 2-(1'-methylallyl)-N,N-dimethyl-aniline (**33** and **34**, respectively) besides small amounts of N,N-dimethyl-aniline. N-Cinnamyl-N,N-dimethyl-anilinium tetraphenylborate (**18**) gives, besides appreciable amounts of N,N-dimethyl-aniline, a mixture of 2-(1'-phenylallyl)-, 2-cinnamyl-, and 4-cinnamyl-N,N-dimethyl-aniline (**35**, **36**, and **37**, respectively) in which the first two compounds predominate.

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation *M. Schmid*, Universität Zürich.

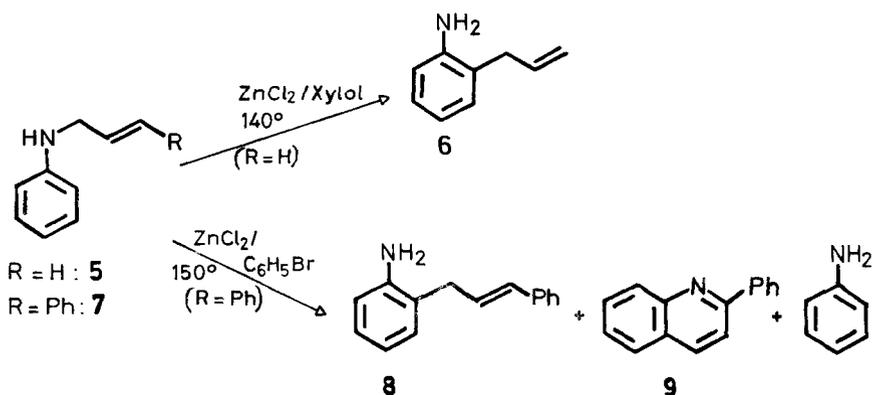
²⁾ Das Ringspannung aufweisende 1-*p*-Bromphenyl-2-isopropenylaziridin wird schon bei 140° in hoher Ausbeute in 7-Brom-4-methyl-2,5-dihydro-(1-benzazepin) umgewandelt [3].

1. Einleitung. – Thermische, aromatische Amino-Claisen-Umlagerungen von N-Allyl-arylaminen sind – abgesehen von einem Sonderfall²⁾ – bisher nur bei N-Allyl-naphtylaminen verwirklicht worden [1] [2]: N-Allyl-1-naphtylamin (1) liess sich bei 260° in 60proz. präparativer Ausbeute in 2-Allyl-1-naphtylamin (2) umlagern [1]; desgleichen wird N-Allyl-2-naphtylamin (3) in 78proz. Ausbeute in 1-Allyl-2-naphtylamin (4) übergeführt [2].



Im Gegensatz hierzu ergibt die Thermolyse von N-Allyl-anilin (5) bei 250 oder 275° neben nicht identifizierbaren, teerartigen Materialien als einzige isolierbare Produkte Anilin und gasförmige, ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Propylen und Äthylen [4] [5]. Auch durch kurzzeitige Hochtemperaturpyrolyse bei 600–700° lässt sich nach *Hurd & Carnahan* [5] keine aromatische Amino-Claisen-Umlagerung von 5 erzwingen. Die Reaktionsprodukte sind hier wiederum Anilin und gasförmige Kohlenwasserstoffe sowie Benzol und geringe Mengen Chinolin. Die Thermolyse von N,N-Diallyl-anilin oder auch N,N-Diallyl-*p*-phenetidin bei 255 bzw. 265° liefert neben teerartigen und gasförmigen Produkten nur die entsprechenden Spaltungsamine, nämlich N-Allyl-anilin bzw. *p*-Phenetidin [5]. Auch N-Allyl-3-nitro- und N-Allyl-3-amino-anilin ergeben beim Erhitzen lediglich die Allylabsplittingsprodukte [2]³⁾.

1957 beobachteten *Hurd & Jenkins* [9], dass N-Allyl-anilin (5) in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid in Xylol schon bei 140° in 42proz. Ausbeute in 2-Allyl-

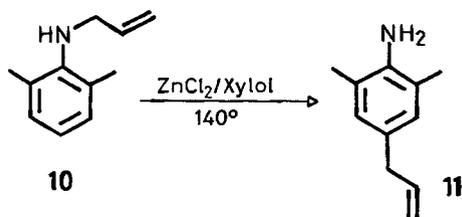


³⁾ N-Allyl-enamine gehen bei Temperaturen $> 200^\circ$ die Amino-Claisen-Umlagerung ein [6]. Auch N-allylierte Pyrazolinone und Isoxazolinone [7] sowie Pyrrole [8] zeigen eine thermische Amino-Claisen-Umlagerung.

anilin (**6**) überführt wird. Aus der Beobachtung, dass N-Cinnamyl-anilin (**7**) unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen 2-Cinnamyl-anilin (**8**), 2-Phenylchinolin (**9**) und Anilin liefert, schlossen die Autoren, dass die durch Zinkchlorid bewirkte Umlagerung von **5** und **7** nach einem intermolekularen Mechanismus erfolgt [9].

Bei einer Wiederholung der zinkchloridkatalysierten Umlagerung von **5** fanden japanische Autoren [10] neben **6** (40%) noch geringe Mengen von N,2- und N,N-Diallyl-anilin (1,5 bzw. 0,3%). Andererseits ergab die Umlagerung von N-(3',3'-Dimethylallyl)-anilin in Gegenwart von Zinkchlorid in 35proz. Ausbeute 2- und 4-(3',3'-Dimethylallyl)-anilin im Verhältnis 2:1 [10]. Diese Befunde wurden ebenfalls als Hinweis auf einen intermolekularen Mechanismus gewertet.

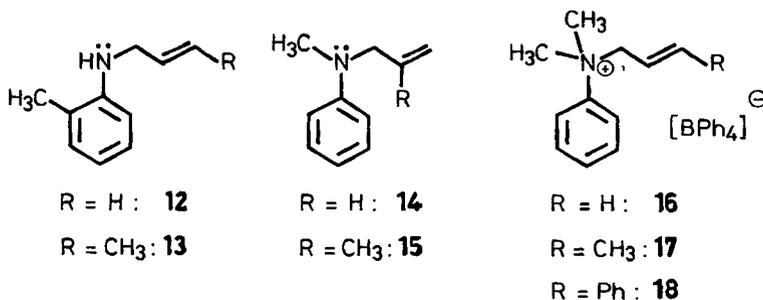
Des weiteren wurde von *Elliott & Janes* [11] berichtet, dass sich N-Allyl-2,6-dimethylanilin (**10**) in Gegenwart von Zinkchlorid in siedendem Xylol in 73proz. Ausbeute in 4-Allyl-2,6-dimethylanilin (**11**) umwandeln lässt.



Im Rahmen unserer Arbeiten über die durch Bortrichlorid bewirkten Umlagerungen von Allyl-aryläthern [12] untersuchten wir auch die durch Zinkchlorid bewirkte Umlagerung von N-allylierten Anilinen sowie die thermische Umlagerung von N-allylierten Aniliniumsalzen in C-allylierte Aniline. Im folgenden beschreiben wir diese Versuche, die eindeutig zeigen, dass alle diese Umlagerungen als ladungsinduzierte [3s,3s]-sigmatropische Reaktionen [13] aufzufassen sind.

2. Herstellung der N-allylierten Aniline und Aniliniumsalze. – Für die Untersuchungen wurden die in Schema 1 aufgeführten Verbindungen eingesetzt. N-Allyl- und N-Crotyl-2-methylanilin (**12** bzw. **13**) (vgl. auch [14]) erhielt man durch Allylierung bzw. Crotylierung von N-Trifluoracetyl-2-toluidin, gefolgt von hydrolytischer Abspaltung der Trifluoracetylgruppe (vgl. [15]).

Schema 1



In geringen Mengen auftretendes diallyliertes 2-Toluidin und 2-Toluidin wurden durch Chromatographie an Kieselgel entfernt. Die Crotylverbindung **13** zeigte im Gas-Chromatogramm zwei

Pike im Verhältnis 85:15. Bei dem in kleinerer Menge vorliegenden Produkt handelt es sich wahrscheinlich um die *cis*-Crotylverbindung, denn im IR.-Spektrum von **13** trat eine starke *trans*-Bande bei 962 cm^{-1} auf.

N-Allyl- [**16**] und N-(2'-Methylallyl)-N-methyl-anilin [**17**] (**14** bzw. **15**) bereitete man nach einem Standardverfahren [**16**] durch Umsetzung von N-Methyl-anilin mit Allylbromid bzw. β -Methallylchlorid.

Die gut kristallisierenden Anilinium-tetraphenylborate **16**, **17** und **18** wurden aus den entsprechenden Anilinium-jodiden bzw. -bromiden durch Umsetzung mit Natriumtetraphenylborat in wässriger Lösung erhalten (vgl. [**18**]). In den NMR.-Spektren von **17** und **18** beträgt die $J_{2',3}$ -Kopplung 15–16 Hz, d. h. die Doppelbindung an C(2') besitzt *trans*-Konfiguration.

3. Umlagerungen der Aniline und Aniliniumsalze. – 3.1. *Zinkchlorid bewirkte Umlagerung der N-allylierten Aniline.* Die präparativen und analytischen Umlagerungen der N-allylierten Aniline in Gegenwart von Zinkchlorid wurden in der Regel entsprechend den Angaben von *Hurd & Jenkins* [**9**] ausgeführt: Das pulverisierte, wasserfreie Zinkchlorid wurde bei Raumtemperatur unter Rühren in die Xylollösung des entsprechenden Amins eingetragen. Nach 2–3 Std. Kochen unter Rückfluss setzte sich das anfänglich suspendierte Zinkchlorid als ölig-feste Phase ab. Die Aufarbeitung erfolgte, wie es im exp. Teil angegeben ist.

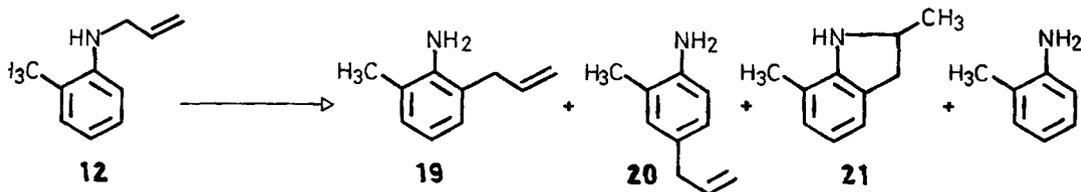
Vierstündige Umlagerung von N-Allyl-2-methylanilin (**12**) in Gegenwart einer äquimolaren Menge Zinkchlorid bei 140° in Xylol ergab als Hauptprodukt 2-Allyl-6-methylanilin (**19**). In geringer Menge entstanden daneben 4-Allyl-2-methylanilin (**20**), 2,7-Dimethyl-indolin (**21**) (vgl. [**14**]) und 1–2% 2-Toluidin (Schema 2). Die gaschromatographisch mit internem Standard bestimmten Ausbeuten mehrerer Umlagerungen von **12** sind in Schema 2 angegeben.

Die drei Umlagerungsprodukte **19**, **20** und **21** liessen sich durch präparative Gas-Chromatographie rein erhalten. Ihre Struktur ergibt sich eindeutig aus den NMR.-Spektren (vgl. exp. Teil). Das *p*-allylierte Anilin **20** wurde noch zusätzlich zur Propylverbindung hydriert. Diese war mit auf anderem Wege hergestelltem 4-Propyl-2-methylanilin [**19**] identisch. 2-Toluidin wurde gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

Wie Schema 2 zeigt, bilden sich bei der Umlagerung von **12** in Gegenwart von drei Mol-Äqu. Zinkchlorid dieselben Produkte. Die Gesamtausbeute ist jedoch geringer, und die Menge des Indolins **21** steigt auf Kosten des 2-Allylproduktes **19** an, d. h. **21** muss ein Folgeprodukt von **19** sein. Tatsächlich wird reines **19** in Gegenwart von drei Mol-Äqu. Zinkchlorid in Xylol bei 140° in **21** umgewandelt. Die *p*-Verbindung **20** entsteht bei dieser Reaktion nicht.

Dass bei der durch Zinkchlorid promovierten Umlagerung von **12** der Allylrest unter Inversion der Kohlenstoffkette wandert, ergibt sich aus der Reaktion von N-Crotyl-2-methylanilin (**13**) unter den gleichen Bedingungen. Wie aus Schema 3 ersichtlich ist, stellt das primäre *o*-Produkt der Reaktion ausschliesslich 2-(1'-Methylallyl)-6-methylanilin (**22**) dar, d. h. es muss durch eine [3s,3s]-Umlagerung gebildet worden sein. Andererseits enthält das *p*-Produkt **23** die Crotylkette, was auf zwei aufeinanderfolgende [3s,3s]-Umlagerungen hinweist. Ein Spaltungs- und Rekombinationsprozess für die Bildung von **23** kann ausgeschlossen werden, da sonst auch 2-Crotyl-6-methylanilin (vgl. ^e) in Schema 3) auftreten müsste (vgl. die Umlagerung

Schema 2. Umlagerung von *N*-Allyl-2-methylanilin (**12**) in Gegenwart von Zinkchlorid bei 140° in Xylol^{a)}



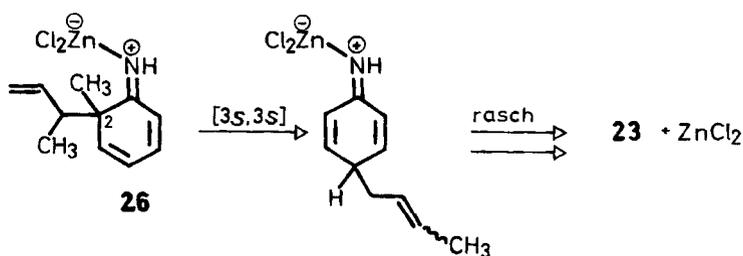
Versuch	Reaktionsdauer (Std.)	Molverhältnis 12 /ZnCl ₂	Umsetzung (%) ^{b)}	Gesamtausbeute (%) ^{c)}	19 (%)	20 (%)	21 (%)	2-Toluidin (%)
A	4	1:1	74,5	70	81	10	8	1,5
B	3,5	1:3	78	51,5	67	8	23	2
C	4	1:3	99	52	60	8	29,5	2,5
D	6,5	1:3	99	51,5	54	7,5	35	3

a) Weitere Angaben vgl. exp. Teil; gas-chromatographische Auswertungen mit Diphenyläther als Standard.

b) Umsetzung bezogen auf **12**.

c) Berechnet aus dem Verhältnis der Produkte zum Standard. Bei allen Umlagerungen traten noch zwei unbekannte Produkte in etwa 0,7proz. Gesamtausbeute auf.

von **18** in Abschnitt 3.2). Dies ist aber nicht der Fall. Somit wird **23** sicher durch intramolekulare Umlagerung der Crotylgruppe an C(2) unter Bildung des komplexierten Dienimins **26**⁴⁾ gefolgt von einer zweiten [3s,3s]-Umwandlung (Dienimin-Anilin-Umlagerung; vgl. [19]) entstanden sein.



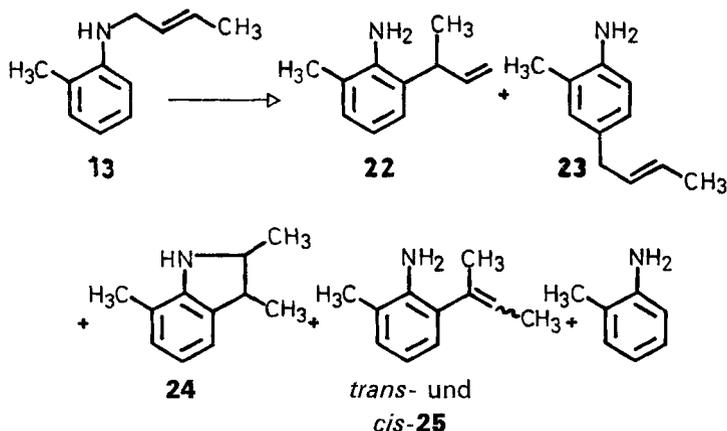
Die Bildung von 4-Allyl-2,6-dimethylanilin (**11**) aus der *N*-Allylverbindung **10** lässt sich auf die gleiche Weise erklären.

Neben den beiden Hauptprodukten **22** und **23** lassen sich noch 2,3,7-Trimethylindolin (**24**), 2-(*trans*- und *cis*-1'-Methylpropenyl)-6-methylanilin (*trans*- und *cis*-**25**) sowie 2-Toluidin nachweisen.

Alle erwähnten Produkte konnten aus einem präparativen Ansatz durch Kombination von präparativer Dünnschicht- und Gas-Chromatographie sowie fraktionierter Kristallisation der Hydrochloride rein gewonnen werden. Die Propenylverbindung *cis*-**25** konnte nur als 1:3-Gemisch mit **22** erhalten werden. Die Struktur der Umlagerungsprodukte ergibt sich eindeutig aus ihren NMR.- und IR.-Spektren (vgl. exp. Teil). 2-Toluidin wurde gas-chromatographisch durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert. Die *p*-Crotylverbindung **23** war von einem zweiten

4) Der Zinkchloridkomplex ist in vereinfachter Form dargestellt.

Schema 3. Umlagerung von *N*-Crotyl-2-methylanilin (**13**) in Gegenwart von Zinkchlorid bei 140° während 4 Std. in Xylol^{a)}



Versuch	Molverhältnis 13 /ZnCl ₂	Umsetzung (%) ^{b)}	Gesamtaus- beute (%) ^{c)}	22 (%)	23 (%) ^{d)}	24 (%)	<i>trans</i> - 25 (%)	<i>cis</i> - 25 (%)	2-Tolu- idin (%)
E	1:1	75	69	78	12	44	0,5	1,5	4
F	1:3	99	61	42	26	26	1,5	3	1,5

a) Weitere Angaben vgl. exp. Teil; gas-chromatographische Auswertung mit Hexaäthylbenzol als Standard.

b) Umsetzung bezogen auf **13**.

c) Berechnet aus dem Verhältnis der Produkte zum Standard. Bei den Umlagerungen traten noch zwei unbekannte Produkte in etwa 1proz. Gesamtausbeute auf. Auf Grund der Retentionszeiten entspricht keine der Verbindungen 2-Crotyl-6-methylanilin; vgl. ^{d)}.

d) Neben **23** erschien im Gas-Chromatogramm eine weitere Verbindung (etwas grössere Retentionszeit; 1,3 bzw. 1,6% der Gesamtausbeute), die wahrscheinlich dem *cis*-isomeren **23** entspricht.

Produkt begleitet, das eine etwas grössere gas-chromatographische Retentionszeit besass (vgl. ^{d)} in Schema 3). Es konnte nur schwer abgetrennt werden und stellt sehr wahrscheinlich das *cis*-Isomere von **23** dar. Gereinigtes **23** zeigte im IR.-Spektrum eine starke *trans*-Bande bei 967 cm⁻¹. Das Indolin **24** kann in *cis*- und *trans*-Form vorkommen (vgl. [14]). Die isolierte Verbindung war sowohl gas-chromatographisch als auch NMR.-spektroskopisch einheitlich, $J_{2,3} \approx 8$ Hz. Offensichtlich wird bei der Umlagerung von **13** bzw. bei der Cyclisierung von **22** mit Zinkchlorid (vgl. später) nur ein Isomer von **24** gebildet. Um welches es sich dabei handelt, kann z.Zt. nicht angegeben werden. Von den beiden Propenylverbindungen **25** ordnen wir demjenigen Isomeren die *trans*-Anordnung der Methylgruppen an der C(1')-Doppelbindung zu, bei dem die Methylgruppe an C(2') in Tetrachlorkohlenstoff bei höherem Feld (1,41 ppm im Vergleich zu 1,75 ppm⁵⁾) erscheint. Diese Zuordnung erfolgt auf Grund eines Vergleiches mit den chemischen Verschiebungen der Methylgruppen an C(2') in 2-(*trans*- bzw. *cis*-Propenyl)-*N*-methyl-anilin (*trans*- und *cis*-**27**) (vgl. später).

Aus Schema 3 kann entnommen werden, dass das Indolin **24** sowie die Propenylverbindungen *cis*- und *trans*-**25** offensichtlich Folgeprodukte von **22** sind. Dies wird bestätigt durch die Reaktion von reinem **22** in Gegenwart von drei Mol-Äqu. Zink-

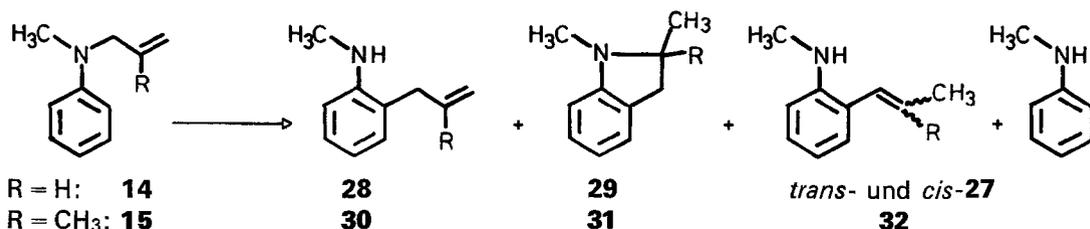
⁵⁾ δ bezogen auf Tetramethylsilan als internem Standard.

chlorid in siedendem Xylol während 22 Std. Bei 63proz. Gesamtausbeute erhielt man 25% nicht umgesetztes **22**, 12,5% *trans*-, 16,0% *cis*-**25** und 46% des Indolins **24**. Das *p*-Produkt **23** wird nicht beobachtet.

Die Umlagerung von N-allylierten Anilinen in Gegenwart von Zinkchlorid gelingt auch mit tertiären Anilinen. Dabei gibt N-Allyl-N-methyl-anilin (**14**) in Gegenwart von 1,15 Mol-Äqu. Zinkchlorid in guter Ausbeute 2-Allyl-N-methyl-anilin (**28**), das nur von geringen Mengen des Indolins **29** (vgl. [14]), der Propenylverbindungen *cis*- und *trans*-**27** sowie N-Methyl-anilin begleitet wird (Schema 4). 4-Allyl-N-methyl-anilin tritt nicht auf⁶⁾.

Das Indolin **29** und *cis*-**27** konnten aus dem Reaktionsgemisch durch präparative Dünnschichtchromatographie abgetrennt und spektroskopisch charakterisiert werden (vgl. exp. Teil). *trans*-**27** erhielt man durch basenkatalysierte Isomerisierung von **28** [20] und wies es im Umlagerungsgemisch von **14** durch gas-chromatographischen Vergleich nach. $J_{1,2}$ beträgt bei *trans*-**27** 15,3 Hz und bei *cis*-**27** 11,0 Hz. Die Methylgruppen an C(2') erscheinen bei 1,85 bzw. 1,70 ppm.

Schema 4. Umlagerung von N-Allyl- und N-(2'-Methylallyl)-N-methyl-anilin (**14** bzw. **15**) in Gegenwart von Zinkchlorid bei 140° in Xylol^{a)}



Verbin- dung	Reaktions- dauer (Std.)	Mol- verhältnis Edukt/ZnCl ₂	Um- setzung (%) ^{b)}	Gesamt- ausbeute (%)	28 bzw. 30 (%)	29 bzw. 31 (%)	27 bzw. 32 (%)	N-Methyl- anilin (%)
14	4,3	1:1,15	94	73	96	1	0,5 (<i>trans</i>) 1,5 (<i>cis</i>)	1
15	4	1:1,1	95	71	32	52	15	1

a) Vgl. ^{a)} in Schema 2.

b) Umsetzung bezogen auf Edukt.

Die Allylverbindung **28** liess sich durch 15 Std. Erhitzen mit drei Mol-Äqu. Zinkchlorid in Xylol in das Indolin **29** umwandeln. *trans*- und/oder *cis*-**27** wurden dabei nicht beobachtet.

Im Gegensatz zur Reaktion von **14** erfolgte die Umlagerung von N-(2'-Methylallyl)-N-methyl-anilin (**15**) uneinheitlicher (Schema 4). Man erhielt 2-(2'-Methylallyl)-N-methyl-anilin (**30**) und 1,2,2-Trimethyl-indolin (**31**) in vergleichbaren Anteilen. Daneben bildeten sich grössere Mengen von 2-Isobutenyl-N-methyl-anilin (**32**). Die drei Produkte wurden auf gas-chromatographischem Wege rein erhalten und aufgrund ihrer spektralen Daten charakterisiert (vgl. exp. Teil). Auch hier konnte

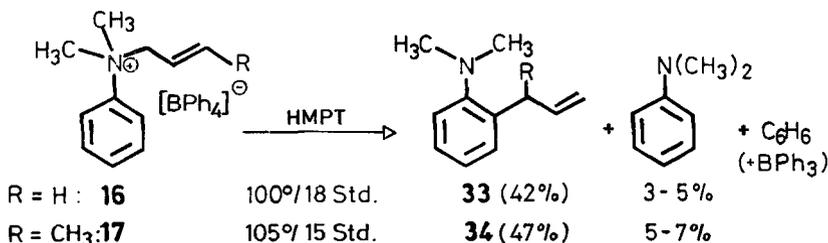
⁶⁾ Ein weiteres, nicht identifiziertes Produkt (ca. 0,5% in bezug auf die Gesamtaminmenge) kann auf Grund seiner Retentionszeit nicht das *p*-allylierte Produkt sein.

kein *p*-allyliertes Produkt nachgewiesen werden⁷⁾). Sowohl **30** als auch **32** wurden durch 9 Std. Erhitzen mit drei Mol-Äqu. Zinkchlorid in Xylol nahezu quantitativ in das Indolin **31** überführt. Bei der Reaktion von **30** konnte deshalb **32** nicht als Zwischenprodukt nachgewiesen werden.

3.2. *Thermische Umlagerung der N-allylierten Aniliniumsalze.* Um zu zeigen, dass die Umlagerung der N-allylierten Aniline mit Zinkchlorid eine ladungsinduzierte [3s,3s]-sigmatropische Reaktion darstellt, dem Zinkchlorid also keine spezifische Rolle zufällt, wurden die eingangs erwähnten Anilinium-tetraphenylborate **16-18** (Schema 1) in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) umgelagert.

Das Tetraphenylboratanion hat den Vorteil, dass es nicht nucleophil ist. Die entsprechenden Bromide von **16-18** geben in Chloroform oder Aceton schon bei 40° durch S_N2-artige Reaktion N,N-Dimethyl-anilin und das korrespondierende Allylbromid [18]. Andererseits zerfällt das Tetraphenylboratanion in Gegenwart von Protonen leicht in Benzol und Triphenylbor [21].

Beim Erhitzen von N-Allyl-N,N-dimethyl-anilinium-tetraphenylborat (**16**) auf 100° während 18 Std. in HMPT erhielt man neben geringen Mengen N,N-Dimethyl-anilin 2-Allyl-N,N-dimethyl-anilin (**33**) als einziges Produkt in 42proz. Ausbeute. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen gab N-Crotyl-N,N-dimethyl-anilinium-tetraphenylborat (**17**) ausschliesslich 2-(1'-Methylallyl)-N,N-dimethyl-anilin (**34**)



sowie etwas N,N-Dimethyl-anilin. Im nicht gereinigten Umlagerungsgemisch konnte gas-chromatographisch Benzol nachgewiesen werden. Triphenylbor wurde nicht beobachtet. Möglicherweise wurde es unter den Aufarbeitungsbedingungen (vgl. exp. Teil) zerstört.

Die Struktur der beiden Produkte **33** und **34** ergibt sich eindeutig aus ihren NMR.- und IR. Spektren. Dass die Methylgruppe der Allylkette in **34** an C(1') steht, d.h. im Verlauf der Umlagerung von **17** die Allylkette invertiert ist, ergibt sich aus ihrer chemischen Verschiebung (1,27 ppm) und ihrer Kopplung von 7 Hz mit H an C(1'). Die Allylverbindung **33** wurde auf unabhängigem Wege auch durch Methylierung von **28** (Schema 4) erhalten.

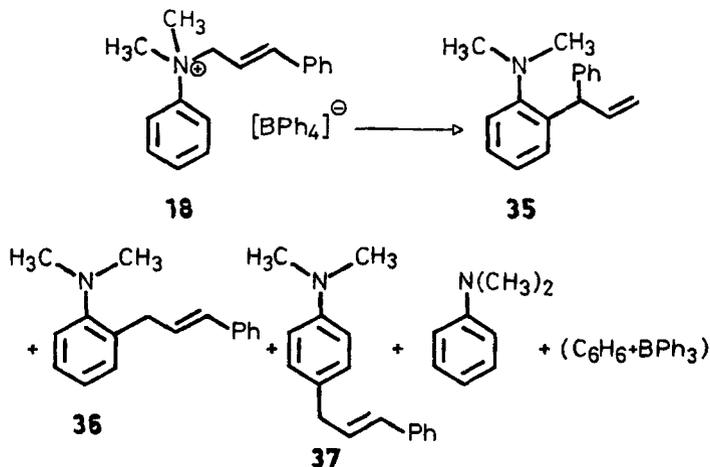
Nicht so einheitlich wie die Umlagerungen von **16** und **17** verlief die Reaktion von N-Cinnamyl-N,N-dimethyl-anilinium-tetraphenylborat (**18**) (Schema 5). Neben einem hohen Anteil N,N-Dimethyl-anilin erhielt man hier drei Produkte, nämlich 2-(1'-Phenylallyl)- (**35**), 2- und 4-Cinnamyl-N,N-dimethyl-anilin (**36** bzw. **37**). Eine saubere Inversion der Cinnamylkette tritt also nicht ein. Die Cinnamylverbindungen **36** und **37** sind sicher durch Spaltungs- und Rekombinationsreaktion gebildet worden (vgl. [9]), während **35** durch eine [3s,3s]-Umlagerung entstanden ist, d.h. intra-

⁷⁾ Zwei weitere, nicht identifizierte Produkte zu je 0,2% können auf Grund ihrer Retentionszeiten kein *p*-allyliertes Produkt darstellen.

molekulare und intermolekulare Reaktionen halten sich bei der Umlagerung von **18** etwa die Waage.

Die Verbindungen **35–37** konnten aus einem präparativen Ansatz durch mehrfache präparative Dünnschichtchromatographie weitgehend rein erhalten werden. Ihre spektralen Daten sind im exp. Teil angegeben. Die Pikrate zeigten Smp. von 133,0–133,5°, von 144,3–144,9° (Lit. 144,0–145,5° [22]) sowie von 138,6–139,5°.

Schema 5. Umlagerung von *N*-Cinnamyl-*N,N*-dimethyl-anilinium-tetraphenylborat (**18**) in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) während 16 Std. bei 105°^a)



Versuch	Molarität 18 in HMPT	Gesamtausbeute an 35 , 36 , 37 (%) ^b)	35 (%) ^c)	36 (%)	37 (%)	Nicht identi- fizierte Neben- produkte (%) ^b)	<i>N,N</i> -Dimethyl- anilin (%) ^b)
G	0,10	43	51	43	6	13 ^a)	30–40
H	0,02	41	54	36	10	10 ^d)	30–40

a) Vgl. ^a) in Schema 2; Standard: Triphenylamin.

b) Prozentangaben bezogen auf den zugesetzten Standard.

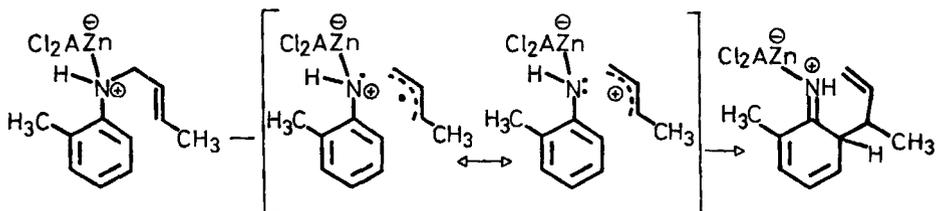
c) Summe von **35**, **36** und **37** gleich 100% gesetzt.

d) Es traten 6 Nebenprodukte auf, von denen keines > 3% war.

4. Diskussion. – Anilin, 2- sowie 4-Toluidin bilden mit wasserfreiem Zinkchlorid Komplexe des Typs ZnA_2Cl_2 (A = Anilinkomponente) [23], die wahrscheinlich tetraedrisch gebaut sind (vgl. [24]). Komplexe ähnlicher Art entstehen unter den Reaktionsbedingungen sehr wahrscheinlich auch aus den *N*-Allyl-anilinen **12–15** und wasserfreiem Zinkchlorid in Xylol. Im ZnA_2Cl_2 -Komplex der *N*-Allyl-aniline, in welchem die Stickstoffatome einen Teil der positiven Ladung des Zinkions tragen, kann dann eine ladungsinduzierte [3s,3s]-sigmatropische Umlagerung (vgl. [13] [19] [25]) (aromatische Amino-Claisen-Umlagerung) eintreten. Im aktivierten Komplex übernimmt der Allylrest zum Teil die positive Ladung (Schema 6)⁸).

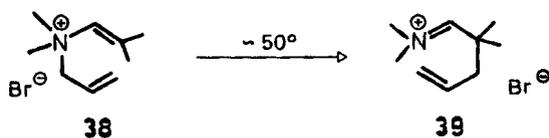
⁸) Vgl. hierzu die Diskussionen in [12] [13] [19]. Möglicherweise erfolgt die ladungsinduzierte Umlagerung in einem Komplex des Typs $[\text{ZnA}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$, d.h. geschwindigkeitsbestimmender Schritt könnte die Dissoziation des ZnA_2Cl_2 -Komplexes sein (vgl. [12]).

Schema 6. Aktivierter Komplex der durch Zinkchlorid promovierten Umlagerung des N-Crotyl-2-methylanilins (13)



Dass für die zinkchloridpromovierte Umlagerung der N-Allyl-aniline nur die Komplexbildung mit dem Stickstoffatom eine Rolle spielt, d.h. letztlich die induzierte positive Ladung auf dem Stickstoffatom und nicht etwa eine Komplexbildung des Zinkchlorids mit dem aromatischen Kern oder mit der allylischen Doppelbindung entscheidend ist, wird durch die ladungsinduzierte Umlagerung der N-Allyl- bzw. N-Crotyl-anilinium-tetraphenylborate **16** bzw. **17** sichergestellt. Die Umlagerungen in den Aniliniumverbindungen erfolgen im Vergleich zu den mit Zinkchlorid promovierten Reaktionen mit ähnlicher Geschwindigkeit.

Eine ladungsinduzierte [3s,3s]-Reaktion, deren aromatische Variante die besprochene Umlagerung der Anilinium-tetraphenylborate ist, tritt beim Enammoniumbromid **38** schon bei ca. 50° ein, wobei es sich in das Immoniumbromid **39** umwandelt [26] (für weitere Beispiele vgl. [13] [19] [27]). Das **38** entsprechende Allyl-(dimethyl-

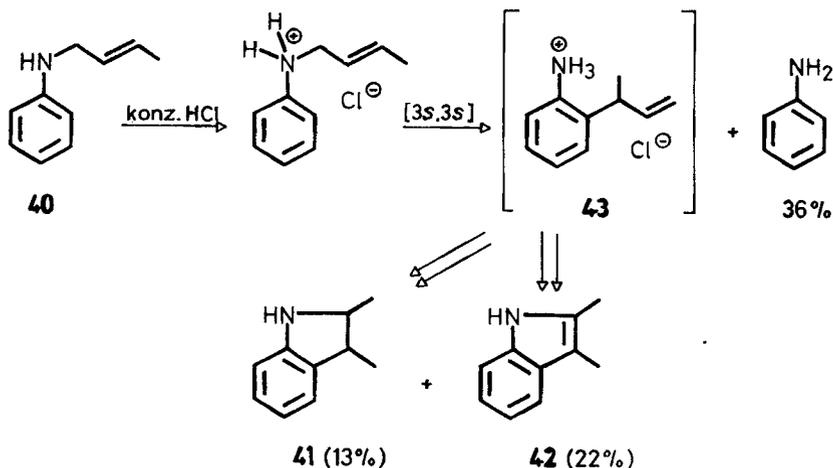


vinyl)-methylamin geht die Amino-Claisen-Umlagerung erst bei 250° ein [6]. Während hier also die sigmatropische Umlagerung sowohl im neutralen wie auch im geladenen System abläuft, erfolgt bei den N-Allyl-anilinen die [3s,3s]-Umlagerung nur in der geladenen Spezies. Konkurrierend zur konzertierten Reaktion kann bei den N-Allyl-anilinium-tetraphenylboraten bzw. den durch Zinkchlorid komplexierten N-Allyl-anilinen die Heterolyse in Anilin und Allylkation eintreten. Diese Reaktion sollte um so leichter eintreten, je besser die Ladung im Allylkation stabilisiert werden kann. Beim N-Cinnamyl-N,N-dimethyl-anilinium-tetraphenylborat (**18**) gleichen sich deshalb die Aktivierungsenergien für beide Prozesse an⁹⁾. Man beobachtet hier bei der Reaktion etwa gleich viel 2-(1'-Phenylallyl)- (**35**) (Produkt der [3s,3s]-Umlagerung) wie 2- und 4-Cinnamyl-N,N-dimethyl-anilin (**36** bzw. **37**), die Spaltungs- und Rekombinationsprodukte. In gleicher Weise lässt sich verstehen, dass die zinkchlorid-katalysierte Umlagerung von N-(3',3'-Dimethylallyl)-anilin (vgl. Einleitung) ausschliesslich Produkte mit nicht invertierter Allylkette liefert [10]. Sterische Faktoren

⁹⁾ Ähnliche Beobachtungen werden bei der durch Bortrichlorid bewirkten aromatischen Claisen-Umlagerung gemacht [12]. Auch andere Faktoren, wie die sterischen Wechselwirkungen im aktivierten Komplex, die Nucleophilie des aromatischen Ringes oder Lösungsmiteleinflüsse, werden eine Rolle spielen.

und die Ausbildung des günstigen Dimethylallylkations favorisieren hier die Spaltungs- und Rekombinationsreaktionen.

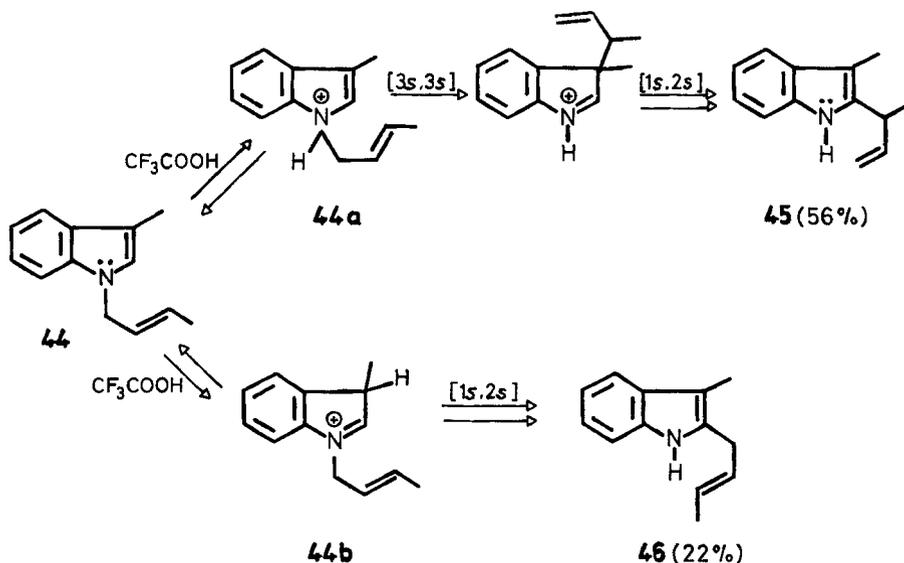
Es kann angenommen werden, dass die Umwandlung von N-Allyl-anilinen mit Polyphosphorsäure bei 200° [28] oder Salzsäure bei 180° [14] in Anilin, Indolin- und Indolderivat eine ladungsinduzierte Umlagerung der N-Allyl-aniline einschliesst. Beim Erhitzen von N-Crotyl-anilin (**40**) in konzentrierter Salzsäure auf 180–230° bilden sich demgemäss Anilin, 2,3-Dimethyl-indolin (**41**) und 2,3-Dimethyl-indol (**42**) [14]. Vorläufer für **41** ist sicher 2-(1'-Methylallyl)-anilin (**43**), das unter den sauren Bedingungen rasch zum Indolin **41** cyclisiert [14] [28]. Unter den Reaktionsbedingungen wird **41** nicht in **42** überführt, d. h. der für die Bildung von **42** notwendige Dehydrierungsschritt tritt schon bei **43** ein (vgl. hierzu [14] [28])¹⁰.



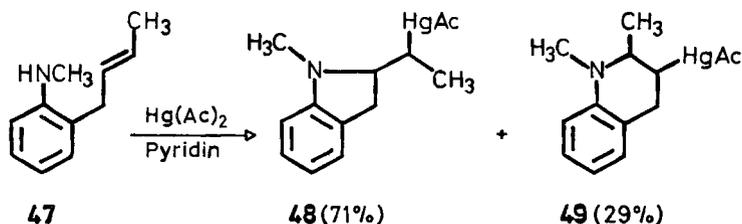
Einen interessanten Fall stellt die kürzlich berichtete Umwandlung von 1-Allyl-3-alkyl-indolen in 2-Allyl-3-alkyl-indole unter dem Einfluss von Trifluoressigsäure, Bortrifluorid in Äther, Zinntetrachlorid oder Aluminiumchlorid in Hexan dar [32]. So entsteht aus 1-Crotyl-3-methyl-indol (**44**) in Trifluoressigsäure bei 20° ein Gemisch aus 2-(1'-Methylallyl)- (**45**) und 2-Crotyl-3-methyl-indol (**46**). Bei Kreuzexperimenten werden keine Kreuzprodukte beobachtet. Möglicherweise entsteht **45** durch eine ladungsinduzierte [3s,3s]-Umlagerung in der N-protonierten Spezies **44a**, gefolgt von einer ladungskontrollierten [1s,2s]-Reaktion [13]. Andererseits könnte sich **46** durch [1s,2s]-Umlagerung aus der C(3)-protonierten Form **44b** bilden.

Die Bildungsweise der bei der durch Zinkchlorid bewirkten Umlagerung der N-Allylaniline **12–15** auftretenden Indoline und 2-Propenyl-aniline als Folgeprodukte der 2-Allyl-aniline ist zur Zeit noch unklar. Folgende Alternative ist denkbar: 1. Im ZnA_2Cl_2 -Komplex der 2-Allyl-aniline sind die N,H-Bindungen wesentlich acider als im freien Amin. Im ZnA_2Cl_2 -Komplex könnte demgemäss die Allyldoppelbindung

¹⁰) Ladungsinduzierte [3s,3s]-sigmatropische Reaktionen sind wahrscheinlich auch an den durch Bortrifluorid [29], durch Fluorwasserstoffsäure [30] oder durch Polyphosphorsäure bewirkten Umwandlungen von N-(2'-Chlor- bzw. 2'-Bromallyl)-anilinen in Indole beteiligt (vgl. hierzu [29] [31]).



protoniert werden, gefolgt vom Ringschluss zum Indolin. Die Cyclisierung würde derjenigen von 2-Allyl-anilin (**6**) mit Salzsäure entsprechen [14]. 2. Das Zinkchlorid komplexiert die Allyldoppelbindung, die dann nucleophil vom *o*-ständigen Stickstoffatom angegriffen werden könnte. Die C,Zn-Bindung wird anschliessend durch Protonierung gespalten. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass z. B. 2-Crotyl-N-methyl-anilin (**47**) mit Quecksilber(II)acetat (oder anderen Quecksilber(II)salzen) in Pyridin in das mercurierte Indolin **48** und mercurierte Tetrahydrochinolin **49** überführt wird [33].



Die 2-Propenyl-aniline werden möglicherweise durch eine gleichzeitige Komplexierung des Stickstoffatoms und der Allyldoppelbindung im 2-Allyl-anilin durch Zinkchlorid (vgl. hierzu [34]) und anschliessende formale 1,3-Wasserstoffverschiebung gebildet.

Wir danken Herrn Prof. *W. v. Philipsborn* und seiner Arbeitsgruppe für NMR.-Spektren, Herrn Prof. *M. Hesse* und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. *K. Grob* für wertvolle Ratschläge bei der Gas-Chromatographie und Herrn *H. Frohofer* und seiner Abteilung für Analysen und IR.-Spektren. Der eine von uns (*M. S.*) dankt der *Martha-Selwe-Gertzen-Stiftung* für ein Stipendium. Die vorliegende Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise durch den *Schweizerischen Nationalfonds* unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Angaben über Smp., IR., NMR.- und Massen-Spektren sowie Abdampfoperationen, Lösungsmittelreinigung, analytische und präparative Dünnschichtchromatographie (DC. bzw. präp. DC.) vgl. [35]. Sprühreagenz: 1proz. Cer(IV)-sulfat-Lösung in 2N Schwefelsäure. Analytische Gas-Chromatogramme (GC.) an einem C.-Erba-Gerät, Modell Fractovap D. Trennkolonnie: Basische Glaskapillarkolonnie nach Grob [36] (13 m × 0,35 mm), beladen mit Emulphor; Trägergas Wasserstoff. Quantitative Auswertung der GC. mit einem elektronischen Integrator (Infotronics CRS-101). Die angegebenen Werte stellen die Mittel aus drei GC. dar und wurden auf 0,5% auf- oder abgerundet. Besondere Eichkurven wurden nicht erstellt. Präparative Gas-Chromatographie (präp. GC.) an einer mit 15proz. Ucon HB 5100 und 0,5proz. Kaliumhydroxyd auf Chromosorb P (60–80 mesh, HMDS) gefüllten Stahlsäule (240 × 1,9 cm). Das verwendete wasserfreie Zinkchlorid wurde über frischem Phosphorpentoxid aufbewahrt.

1. Herstellung der N-allylierten Aniline bzw. Aniliniumsalze.

1.1. N-Allyl-N-methyl-anilin (**14**) (vgl. [16]): In der beschriebenen Weise [16] wurden 32,1 g (0,3 Mol) N-Methyl-anilin mit 36,3 g (0,3 Mol) Allylbromid umgesetzt. Destillation über eine 30 cm Vigreux-Kolonnie bei 100–102°/12 Torr ergab 33,5 g **14** (76%). IR.: 1642 (>C=C<), 989, 916 (—CH=CH_2), 743, 687 (5 arom. H). NMR.: 7,25–6,90 (m; 2 H an C(3,5)), 6,75–6,45 (m; 3 H an C(2,4,6)), 6,15–5,50 (m; H an C(2')), 5,30–4,90 (m; 2 H an C(3')), 3,83 (d mit Feinstr., $J_{1',2'} = 6,5$ Hz; 2 H an C(1')), 2,87 (s; N—CH₃).

C₁₀H₁₃N (147,22) Ber. C 81,59 H 8,90 N 9,52% Gef. C 81,48 H 8,84 N 9,24%

1.2. N-(2'-Methylallyl)-N-methyl-anilin (**15**): Wie für die Herstellung von **14** beschrieben [16], wurden 21,4 g (0,2 Mol) N-Methyl-anilin mit 18,1 g (0,2 Mol) β-Methallylchlorid umgesetzt. Nach 2maliger Destillation über eine 30 cm Vigreux-Kolonnie bei 98°/12 Torr (Sdp. 2: 78–79° [17]): 16,7 g **15** (57%). IR.: 1658 (>C=C<), 895 (>C=CH_2), 748, 692 (5 arom. H). NMR.: 7,15–6,95 (m; H an C(3,5)), 6,65–6,45 (m; H an C(2,4,6)), 4,75 (schmales m; 2 H an C(3')), 3,66 (breites s; 2 H an C(1')), 2,80 (s; N—CH₃), 1,62 (s; CH₃ an C(2')).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,93 H 9,38 N 8,69% Gef. C 82,09 H 9,39 N 8,84%

1.3. N-Allyl-2-methylanilin (**12**) (vgl. [14]). 1.3.1. N-Trifluoracetyl-2-methylanilin wurde nach [37] aus 16,1 g (0,15 Mol) frisch destilliertem 2-Methylanilin und 42,0 g (0,2 Mol) Trifluoressigsäureanhydrid hergestellt. Die Ausbeute betrug nach Umkristallisation aus Ligroin (Sdp. 60–90°) 23,5 g (72%); Smp. 78,4–79,0°.

1.3.2. Zu einer Lösung von 20,3 g (0,10 Mol) N-Trifluoracetyl-2-methylanilin und 48,1 g (0,40 Mol) Allylbromid in 150 ml trockenem Aceton wurden 22,4 g (0,40 Mol) fein pulverisiertes Kaliumhydroxyd gefügt. Die Reaktionsmischung wurde während genau 4,5 Min. unter Rückfluss gekocht, worauf man das Lösungsmittel und überschüssiges Allylbromid durch Abdestillieren im Vakuum entfernte. Der Rückstand wurde mit 100 ml Wasser versetzt und die Mischung während 30 Min. gekocht. Die Rohausbeute an **12** betrug 13,5 g (92%). Es wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 49:1 gereinigt; Sdp. 118°/12 Torr (Sdp. ₇₆₀ 236–238° [14]). IR.: 3430 (NH), 1646 (>C=C<), 995, 920 (—CH=CH_2), 748 (4 benachb. arom. H). NMR.: 7,15–6,30 (m; 4 arom. H), 6,20–5,60 (m; H an C(2')), 5,40–4,90 (m; 2 H an C(3')), 3,67 (breites d mit Feinstr., $J_{1',2'} = 5,5$ Hz; 2 H an C(1')), 3,33 (breites s; NH), 2,05 (s; CH₃ an C(2)).

C₁₀H₁₃N (147,22) Ber. C 81,59 H 8,90 N 9,52% Gef. C 81,59 H 9,01 N 9,54%

1.4. N-Crotyl-2-methylanilin (**13**): 20,3 g (0,10 Mol) N-Trifluoracetyl-2-methylanilin wurden, wie unter 1.3.2 beschrieben, mit 43,5 g (0,30 Mol) Crotylbromid zu **13** umgesetzt. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 49:1 wurden geringe Mengen an N,N-Dicrotyl-2-methylanilin entfernt. Destillation bei 65–70°/0,05 Torr lieferte **13** als farbloses Öl, Ausbeute 10,9 g (68%). Im GC. erschienen zwei Pike im Verhältnis von etwa 85:15. Bei dem in kleinerer Menge auftretenden Produkt handelte es sich wahrscheinlich um cis-**13**. IR.: 3420 (NH), 962 (trans-CH=CH—), 740 (4 benachb. arom. H). NMR.: 7,10–6,40 (m; 4 arom. H), 5,85–5,35 (m; 2 H an C(2',3')), 3,62 (m; 2 H an C(1')), 3,27 (breites s; NH), 2,03 (s; CH₃ an C(2)), 1,69 (d mit Feinstr., $J_{\text{CH}_3,3'} = 4$ Hz; CH₃ an C(3')).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,93 H 9,38 N 8,69% Gef. C 81,83 H 9,33 N 8,63%

1.5. *N*-Allyl-*N,N*-dimethyl-anilinium-tetraphenylborat (**16**): 5,0 g (34 mMol) *N*-Allyl-*N*-methyl-anilin (**14**) wurden mit 5,0 g (35 mMol) Methyljodid in 10 ml Acetonitril 24 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das entstandene Aniliniumjodid aus Äthanol/Tetrachlorkohlenstoff unterhalb 5° umkristallisiert. Man erhielt 7,2 g (73%) Aniliniumjodid vom Smp. 81–83°.

Eine Lösung von 3,0 g (10,8 mMol) des Aniliniumjodids in 40 ml Wasser wurde unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 3,56 g (10,8 mMol) Natrium-tetraphenylborat in 20 ml Wasser versetzt. Die entstandene Fällung wurde abfiltriert, getrocknet und 2mal aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhielt 3,90 g (78%) farblose Plättchen vom Smp. 192,4–193,0°. NMR. (d_6 -DMSO): 7,80–6,55 (m ; 25 arom. H), 5,60–5,20 (m ; H an C(2'), 2 H an C(3')), 4,37 (d mit Feinstr., $J_{1',2'} = 6$ Hz; 2 H an C(1')), 3,45 (s ; $(CH_3)_2N^+ \langle \rangle$).

1.6. *N*-Crotyl-*N,N*-dimethyl-anilinium-tetraphenylborat (**17**): 6,1 g (0,05 Mol) frisch destilliertes *N,N*-Dimethyl-anilin wurden mit 13,5 g (0,10 Mol) Crotylbromid in Acetonitril (vgl. 1.5) umgesetzt. Das rohe Salz wurde aus Aceton/Äthanol 25:1 umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 10,1 g (79%); Smp. 142–143° (Smp. 143–144° [18]).

3,74 g (14,6 mMol) des Aniliniumbromids wurden mit 5,0 g (14,6 mMol) Natrium-tetraphenylborat in 75 ml Wasser umgesetzt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril erhielt man 5,2 g (72%) farblose Plättchen vom Smp. 188,2–189°. IR. (KBr): 972 (*trans* –CH=CH–). NMR. (d_6 -DMSO): 7,9–6,7 (m ; 25 arom. H), 5,90 ($d \times q$, $J_{3',2'} = 15$ Hz, $J_{3',CH_3} = 6,5$ Hz; H an C(3')), 5,20 ($d \times t$, etwas überlagert, $J_{2',3'} = 15$ Hz, $J_{2',1'} = 7,5$ Hz; H an C(2')), 4,38 (breites d , $J_{1',2'} = 7,5$ Hz; 2 H an C(1')), 3,44 (s ; $(CH_3)_2N^+ \langle \rangle$), 1,61 (d mit Feinstr., $J_{CH_3,3'} = 6,5$ Hz; CH_3 an C(3')).

1.7. *N*-Cinnamyl-*N,N*-dimethyl-anilinium-tetraphenylborat (**18**): 7,4 g (61 mMol) *N,N*-Dimethyl-anilin wurden mit 14,0 g (71 mMol) Cinnamylbromid in 10 ml Acetonitril bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 3 Std. Stehen kristallisierte das Bromid aus. Man liess über Nacht stehen und saugte das Bromid ab. 4,6 g (14,6 mMol) des rohen Aniliniumbromids wurden mit 5,0 g (14,6 mMol) Natriumtetraphenylborat in 75 ml Wasser umgesetzt. Zweimal aus Acetonitril umkristallisiert: 5,10 g (63%) farblose Plättchen vom Smp. 149,3–149,8°. IR. (KBr): 971 (*trans* –CH=CH–). NMR. (d_6 -DMSO): 8,10–6,60 (m ; 30 arom. H, H an C(3')), 6,06 ($d \times t$, etwas überlagert, $J_{2',3'} = 16$ Hz, $J_{2',1'} = 7,4$ Hz; H an C(2')), 4,64 (d , $J_{1',2'} = 7,4$ Hz; 2 H an C(1')), 3,57 (s ; $(CH_3)_2N^+ \langle \rangle$).

2. Durch Zinkchlorid bewirkte Umlagerungen der *N*-allylierten Aniline.

2.1. *N*-Allyl-*N*-methyl-anilin (**14**): 5,0 g (34 mMol) **14** wurden mit 5,0 g (37 mMol) wasserfreiem Zinkchlorid in 15 ml Xylol bei 140° 4 Std. unter Argon gerührt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung auf ca. 50° wurden 4,0 g (0,10 Mol) Natriumhydroxyd in 20 ml Wasser zugefügt und solange kräftig gerührt, bis die erstarrte Zinkchloridphase in Zinkhydroxid überführt war. Nach 2maligem Ausschütteln der alkalischen Phase mit Äther wurden die vereinigten organischen Phasen mehrmals mit ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Rohausbeute an Aminem betrug 4,6 g (92%). Wiederholte präp. DC. mit Pentan/Äther 49:1 ergab vier verschiedene Komponenten. Bei der am schnellsten wandernden Komponente handelte es sich um nicht umgesetztes Ausgangsamin **14**. Die zweite Komponente, welche in einer Reinheit von 99% erhalten wurde, stellte 2-*cis*-Propenyl-*N*-methyl-anilin (*cis*-**27**) dar. Die dritte Komponente enthielt laut GC. neben dem Hauptprodukt, 2-Allyl-*N*-methyl-anilin (**28**), noch eine geringe Menge eines weiteren Produktes, das durch präp. DC. mit Benzol/Methylenchlorid 9:1 von **28** abgetrennt und als 1,2-Dimethylindolin (**29**) identifiziert wurde. Die Komponente mit dem kleinsten Rf-Wert liess sich durch GC.-Vergleich mit authentischem Material als *N*-Methyl-anilin charakterisieren.

2-*cis*-Propenyl-*N*-methyl-anilin (*cis*-**27**) (vgl. 2.1.2): IR.: 3423 (NH), 744 (4 benachb. arom. H), 710 ($\begin{matrix} >C=C< \\ | & | \\ H & H \end{matrix}$). NMR.: 7,20–6,80 (m ; H an C(3,5)), 6,70–6,40 (m ; H an C(4,6)), 6,19 (d mit Feinstr., $J_{1',2'} = 11,0$ Hz; H an C(1')), 5,80 ($d \times q$, $J_{2',1'} = 11,0$ Hz, $J_{2',CH_3} = 6,5$ Hz; H an C(2')), 3,55 (breites s ; NH), 2,78 (d , $J = 4,5$ Hz; N–CH₃), 1,70 ($d \times d$, $J_{CH_3,2'} = 6,5$ Hz, $J_{CH_3,1'} = 2$ Hz; CH₃ an C(2')). MS.: 147 (M^+ , 93), 132 (91), 118 (100), 117 (52), 91 (28), 77 (22), 51 (19), 39 (21).

$C_{10}H_{13}N$ (147,22) Ber. C 81,59 H 8,90 N 9,52% Gef. C 81,76 H 9,16 N 9,74%

2-Allyl-*N*-methyl-anilin (**28**): IR.: 3423 (NH), 1632 ($>C=C<$), 994, 913 (–CH=CH₂), 743 (4 benachb. arom. H). NMR.: 7,14 ($t \times d$, teilweise verdeckt, $J_{5,6} \approx J_{5,4} \approx 7,5$ Hz, $J_{5,3} = 1,8$ Hz;

H an C(5)), 6,99 (breites d , teilweise überlagert, $J_{3,4} = 7,5$ Hz; H an C(3)), 6,66 ($t \times d$, $J_{4,3} \approx J_{4,5} \approx 7,5$ Hz, $J_{4,6} = 1,4$ Hz; H an C(4)), 6,59 (d mit Feinstr., $J_{6,5} = 8$ Hz; H an C(6)), 6,20–5,80 (m ; H an C(2')), 5,25–4,95 (m ; 2 H an C(3')), 3,66 (breites s ; NH), 3,29 (d mit Feinstr., $J_{1',2'} = 6$ Hz; 2 H an C(1')), 2,86 (s ; N-CH₃).

C₁₀H₁₃N (147,22) Ber. C 81,59 H 8,90 N 9,52% Gef. C 81,78 H 9,09 N 9,71%

1,2-Dimethylindolin (29) (vgl. [14]): IR.: 747 (4 benachb. arom. H). NMR.: 7,05–6,80 (m ; H an C(5,7)), 6,60–6,20 (m ; H an C(4,6)), 3,50–3,15 (m ; H an C(2)), 3,00 ($d \times d$, $J_{gem} = 15$ Hz, $J_{3,2} = 8$ Hz; H an C(3)), 2,64 (s ; N-CH₃), 2,54 ($d \times d$, teilweise verdeckt, $J_{gem} = 15$ Hz, $J_{3,2} = 10$ Hz; H an C(3)), 1,29 (d , $J_{CH_3,2} = 5,5$ Hz; CH₃ an C(2)). MS.: 147 (M^+ , 33), 132 (100), 117 (30), 91 (12), 77 (7), 65 (7), 63 (8), 51 (8), 39 (10).

C₁₀H₁₃N (147,22) Ber. C 81,59 H 8,90 N 9,52% Gef. C 81,58 H 8,77 N 9,32%

2.1.1. Umsetzung von 2-Allyl-N-methyl-anilin (28) mit Zinkchlorid: 136 mg 28 wurden mit drei Mol-Äqu. Zinkchlorid in 5 ml Xylol 15 Std. unter Rückflusskochen gerührt. Die Aufarbeitung ergab ein Reaktionsgemisch, das laut GC. zu 85% aus dem Indolin 29 und zu 15% aus nicht umgesetztem Anilin 28 bestand. Mit präp. DC. konnten 72 mg (53%) 29 rein erhalten werden.

2.1.2. Isomerisierung von 2-Allyl-N-methyl-anilin (28) zu 2-Propenyl-N-methyl-anilin (cis- und trans-27): 100 mg 28 wurden in 10 ml ges. methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung 8 Std. unter Argon rückflussgekocht. Das Reaktionsgemisch zeigte nach der Aufarbeitung im GC. zwei neue Produkte im Verhältnis von 5:1. Das in geringerer Menge entstandene Produkt (kürzere Retentionszeit im GC.), zeigte dieselbe gas-chromatographische Retentionszeit wie 2-cis-Propenyl-N-methyl-anilin (cis-27), das bei der durch Zinkchlorid bewirkten Umlagerung von 14 erhalten worden war (vgl. 2.1). Das in grösserer Menge entstandene Produkt stellte 2-trans-Propenyl-N-methyl-anilin (trans-27) dar [20]. trans-27 war im Reaktionsgemisch der durch Zinkchlorid bewirkten Umlagerung von 14 zu weniger als 1% vertreten (vgl. auch 2.1.3).

2.1.3. Analytische Umlagerung von N-Allyl-N-methyl-anilin (14): 0,38 g (2,6 mMol) 14 wurden mit 0,40 g (3,0 mMol) Zinkchlorid unter Zugabe von 0,13 g Diphenyläther als Standard in 10 ml Xylol 4 $\frac{1}{4}$ Std. unter Rückflusskochen gerührt. Die Umsetzung betrug dann 94%. Die gas-chromatographisch ermittelte Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist aus Schema 4 ersichtlich.

2.2. N-(2'-Methylallyl)-N-methyl-anilin (15): Eine Lösung von 9,5 g (59 mMol) 15 in 20 ml Xylol wurde mit 7,6 g (56 mMol) Zinkchlorid 3 $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückflusskochen gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei 2.1 beschrieben. Im GC. liessen sich neben nicht umgesetztem 15 und dem Spaltungssamin, N-Methyl-anilin, drei neue Produkte im Verhältnis von 6:3,5:1 feststellen, während im DC. (Pentan/Äther 9:1), neben 15 und N-Methyl-anilin, nur zwei neue Flecken (Rf = 0,3 bzw. 0,4) auftraten. Durch präp. GC. und Destillation bei 60–70°/0,05 Torr konnten die beiden Isomeren mit den grössten gas-chromatographischen Retentionszeiten (im DC. gleiche Rf-Werte von 0,3) rein gewonnen und als 2-(2'-Methylallyl)-N-methyl-anilin (30) und 2-Isobutenyl-N-methyl-anilin (32) charakterisiert werden. Die dritte Fraktion enthielt nicht umgesetztes 15 und das dritte Reaktionsprodukt, das durch anschliessende präp. DC. (Benzol) von 15 abgetrennt werden konnte. Es stellte 1,2,2-Trimethylindolin (31) dar.

2-(2'-Methylallyl)-N-methyl-anilin (30): IR.: 3430 (NH), 1646 (>C=C<), 892 (>C=CH_2), 747 (4 benachb. arom. H). NMR.: 7,17 ($t \times d$, $J_{5,6} \approx J_{5,4} \approx 7,5$ Hz, $J_{5,3} = 1,6$ Hz; H an C(5)), 6,90 ($d \times d$, $J_{3,4} = 7,5$ Hz, $J_{3,5} = 1,8$ Hz; H an C(3)), 6,59 ($t \times d$, $J_{4,3} \approx J_{4,5} \approx 7$ Hz, $J_{4,6} = 1,4$ Hz; H an C(4)), 6,51 (d mit Feinstr., $J_{6,5} = 8$ Hz; H an C(6)), 4,82 und 4,72 (2 schmale m ; 2 H an C(3')), 3,68 (breites s ; NH), 3,20 (s ; 2 H an C(1')), 2,77 (s ; N-CH₃), 1,69 (s ; CH₃ an C(2')). MS.: 161 (M^+ , 100), 146 (92), 131 (30), 120 (30), 118 (58), 91 (30), 77 (17).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,93 H 9,38 N 8,69% Gef. C 81,87 H 9,46 N 8,66%

2-Isobutenyl-N-methyl-anilin (32): IR.: 3425 (NH), 1658 (>C=C<), 833 (—CH=C<), 746 (4 benachb. arom. H). NMR.: 7,15–6,80 (m ; H an C(3,5)), 6,70–6,40 (m ; H an C(4,6)), 5,97 (s mit Feinstr., H an C(1')), 3,60 (breites s ; NH), 2,81 (s ; N-CH₃), 1,91 und 1,68 (2 s , 2 CH₃ an C(2')). MS.: 161 (M^+ , 98), 146 (100), 131 (41), 130 (32), 118 (73), 91 (27), 77 (23), 65 (14), 63 (14), 51 (18).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,93 H 9,38 N 8,69% Gef. C 81,71 H 9,12 N 8,93%

1,2,2-Trimethylindolin (31): IR.: 1372, 1363 ($\text{>C(CH}_3)_2$), 743 (4 benachb. arom. H). NMR.: 7,00–6,80 (m ; H an C(4,6)), 6,46 ($t \times d$, $J_{5,4} \approx J_{5,6} \approx 7,5$ Hz, $J_{5,7} = 1,5$ Hz; H an C(5)), 6,15

(\bar{d} mit Feinstr., $J_{7,6} = 7,5$ Hz; H an C(7)), 2,75 (s; 2 H an C(3)), 2,59 (s; N-CH₃), 1,19 (s; 2 CH₃ an C(2)). MS.: 161 (M⁺, 26), 146 (100), 131 (25), 91 (4), 77 (6), 65 (3), 63 (4), 51 (6).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,93 H 9,38 N 8,69% Gef. C 82,22 H 9,58 N 8,75%

2.2.1. *Umsetzung von 2-(2'-Methylallyl)-N-methyl-anilin (30) mit Zinkchlorid*: 150 mg **30** wurden mit drei Mol-Äqu. Zinkchlorid in 10 ml Xylol 9 Std. unter Rückflusskochen gerührt. Nach der Aufarbeitung liess sich gas-chromatographisch nur noch 1,5% **30** nachweisen. Das entstandene und durch präp. DC. (Pentan/Äther 9:1) gereinigte Produkt stellte aufgrund seiner gas-chromatographischen Retentionszeit und seiner spektralen Daten 1,2,2-Trimethylindolin (**31**) dar.

2.2.2. *Umsetzung von 2-Isobutenyl-N-methyl-anilin (32) mit Zinkchlorid*: 100 mg **32** wurden mit drei Mol-Äqu. Zinkchlorid und unter Zugabe von 32 mg Diphenyläther als Standard in 5 ml Xylol 17 Std. unter Rückflusskochen gerührt. Nach der Aufarbeitung liessen sich gas-chromatographisch, bezogen auf den Standard, noch 74% Amingemisch nachweisen, das zu 33% aus dem Edukt **32** und zu 67% aus dem Indolin **31** bestand. Das Indolin **31** wurde durch präp. DC. gereinigt und aufgrund seines IR.-Spektrums identifiziert.

2.2.3. *Analytische Umlagerung von N-(2'-Methylallyl)-N-methyl-anilin (15)*: Eine Mischung von 1,60 g (10 mMol) **15** und 1,50 g (11 mMol) Zinkchlorid in 10 ml Xylol wurde unter Zugabe von 0,50 g Diphenyläther als Standard 4 Std. unter Rückflusskochen gerührt. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wurde gas-chromatographisch bestimmt (vgl. Schema 4).

2.3. *N-Allyl-2-methylanilin (12)*: 7,4 g (50 mMol) **12** und 6,8 g (50 mMol) Zinkchlorid wurden in 20 ml Xylol 4 Std. unter Rühren rückflussgekocht und wie üblich (vgl. 2.1) aufgearbeitet. Die Rohausbeute an Aminen betrug 5,2 g (77%). Das Gemisch zeigte im GC., neben wenig Ausgangsmaterial, vier Produkte, von denen dasjenige mit der kürzesten Retentionszeit durch Vergleich mit authentischem Material als Spaltungsamin, 2-Methylanilin, charakterisiert werden konnte. Durch präp. GC. wurden, nach steigenden Retentionszeiten geordnet, folgende drei Produkte rein erhalten:

2,7-Dimethylindolin (**21**) (vgl. [14]): IR.: 3353 (NH), 752 (3 benachb. arom. H). NMR.: 6,85-6,60 (*m*, 2 überlagerte \bar{d} ; H an C(4,6)), 6,49 (*t*, $J_{5,4} \approx J_{5,6} \approx 7,5$ Hz; H an C(5)), 3,78 (*t* \times *q*, überlagert, $J_{2, \text{CH}_3} = 6$ Hz; H an C(2)), 3,31 (breites *s*; NH), 3,00 und 2,48 (2 $\bar{d} \times \bar{d}$, $J_{\text{gem}} = 15$ Hz, $J_{3,2} = 8$ Hz ($J_{\text{cis}} \approx J_{\text{trans}}$); 2 H an C(3)), 1,96 (*s*; CH₃ an C(7)), 1,16 (\bar{d} , $J_{\text{CH}_3,2} = 6$ Hz; CH₃ an C(2)). MS.: 147 (M⁺, 43), 132 (100), 117 (22), 65 (11).

C₁₀H₁₃N (147,22) Ber. C 81,59 H 8,90 N 9,52% Gef. C 81,31 H 9,10 N 9,33%

2-Allyl-6-methylanilin (**19**): IR.: 3462, 3380 (NH₂), 1635 (>C=C<), 999, 914 (-CH=CH_2), 748 (3 benachb. arom. H). NMR.: 6,95-6,70 (*m*; H an C(3,5)), 6,52 (*t*, $J_{4,3} \approx J_{4,5} \approx 7,5$ Hz; H an C(4)), 6,05-5,60 (*m*; H an C(2')), 5,20-4,85 (*m*; 2 H an C(3')), 3,36 (breites *s*; NH₂), 3,14 (\bar{d} mit Feinstr., $J_{1',2'} = 6,5$ Hz; 2 H an C(1')), 2,00 (*s*; CH₃ an C(6)).

C₁₀H₁₃N (147,22) Ber. C 81,59 H 8,90 N 9,52% Gef. C 81,43 H 8,93 N 9,76%

4-Allyl-2-methylanilin (**20**): IR.: 3451, 3363 (NH₂), 1640 (>C=C<), 996, 913 (-CH=CH_2), 820 (2 benachb. arom. H). NMR.: 6,95-6,50 (*m*; H an C(3,5)), 6,37 (\bar{d} , $J_{6,5} = 8$ Hz; H an C(6)), 6,10-5,60 (*m*; H an C(2')), 5,10-4,80 (*m*; 2 H an C(3')), 3,16 (breites \bar{d} , $J_{1',2'} = 7$ Hz; NH₂ und 2 H an C(1')), 2,02 (*s*; CH₃ an C(2)).

C₁₀H₁₃N (147,22) Ber. C 81,59 H 8,90 N 9,52% Gef. C 81,78 H 8,68 N 9,76%

Die katalytische Reduktion von **20** mit 5proz. Pd/C lieferte 4-Propyl-2-methylanilin, das mit authentischem Material [19] identisch war.

2.3.1. *Umsetzung von 2-Allyl-6-methylanilin (19) mit Zinkchlorid*: 120 mg (0,82 mMol) **19** wurden mit 340 mg (2,50 mMol) Zinkchlorid in 8 ml Xylol unter Rückflusskochen 7 Std. gerührt. Das gas-chromatographisch ermittelte Verhältnis von Produkt zu nicht umgesetztem Amin **19** betrug nach der Aufarbeitung 3:1. Durch präp. DC. (Benzol/Methylenchlorid 4:1) und Destillation bei 50°/0,05 Torr erhielt man 60 mg (50%) reines Reaktionsprodukt. Es war aufgrund seiner spektroskopischen Daten und gas-chromatographischen Retentionszeit identisch mit dem unter 2.3 beschriebenen 2,7-Dimethylindolin (**21**).

2.3.2. *Analytische Umlagerung von N-Allyl-2-methylanilin (12)*: Es wurden vier Ansätze bei verschiedener Reaktionsdauer und in verschiedenen Molverhältnissen **12**: Zinkchlorid in je 10 ml siedendem Xylol ausgeführt. Die Ansätze sind nachstehend angegeben:

Ansatz ^{a)}	N-Allyl-2-methylanilin (12) (mg/mMol)	Zinkchlorid (mg/mMol)	Standard (Diphenyläther) (mg)
A	62,7/0,43	60,0/0,44	20,4
C	71,0/0,48	205,0/1,50	24,4
B und D	70,2/0,48	208,0/1,52	28,0

a) Lösungsmittel jeweils 10,0 ml Xylol.

Nach der üblichen Aufarbeitung wurde die Zusammensetzung der Reaktionsgemische gaschromatographisch ermittelt (vgl. Schema 2).

2.4. *N-Crotyl-2-methylanilin* (**13**): Eine Mischung von 4,6 g (28,5 mMol) **13** und 4,3 g (31,5 mMol) Zinkchlorid wurden in 20 ml Xylol 4¹/₂ Std. unter Rühren rückflussgekocht und anschliessend wie üblich aufgearbeitet (vgl. 2.1). Im GC. war neben nicht umgesetztem Amin **13** das Auftreten sechs neuer Produkte erkennbar, wovon dasjenige mit der kürzesten Retentionszeit durch Vergleich im GC. als 2-Methylanilin, Spaltungsamin, charakterisiert wurde. Die rohe Reaktionsmischung liess sich durch präp. Chromatographie an 120 g Kieselgel mit Pentan/Äther 4:1 in drei Fraktionen aufteilen. Die am raschesten wandernde Fraktion bestand aus dem Edukt **13**, während die mittlere Fraktion laut GC. vier Produkte enthielt. In der dritten und am langsamsten wandernden Fraktion war neben dem Spaltungsamin 4-Crotyl-2-methylanilin (**23**) enthalten. Die beiden Amine der dritten Fraktion liessen sich als Trifluoracetylderivate mit präp. DC. (Pentan/Äther 97:3) auftrennen. Das Trifluoracetylderivat von **23** liess sich durch Kochen (30 Min.) in 2*N* methanolischer Kalilauge wieder spalten. Man erhielt 305 mg reines **23**, das bei 70°/0,05 Torr destilliert wurde.

4-*trans-Crotyl-2-methylanilin* (*trans-23*): IR.: 3450, 3366 (NH₂), 967 (*trans*-CH=CH-), 819 (2 benachb. arom. H). NMR.: 6,75-6,60 (*m*; H an C(3,5)), 6,35 (*d*, $J_{6,5} = 8,5$ Hz; H an C(6)), 5,70-5,15 (*m*; H an C(2',3')), 3,20 (*s*; NH₂), 3,10 (*d* mit Feinstr., $J_{1',2'} = 5$ Hz; 2 H an C(1')), 2,00 (*s*; CH₃ an C(2)), 1,63 (*d* mit Feinstr., $J_{CH_3,3'} = 5$ Hz; CH₃ an C(3')).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,93 H 9,38 N 8,69% Gef. C 82,17 H 9,59 N 8,84%

Aus der mittleren Fraktion der Säulenchromatographie konnten durch präp. GC. 2-(*trans*-1'-Methylpropenyl)-6-methylanilin (*trans-25*) und 2,3,7-Trimethylindolin (**24**) in reiner Form erhalten werden, während 2-(1'-Methylallyl)-6-methylanilin (**22**) noch mit 2-(*cis*-1'-Methylpropenyl)-6-methylanilin (*cis-25*) verunreinigt war.

2-(*trans*-1'-Methylpropenyl)-6-methylanilin (*trans-25*): IR.: 3437, 3380 (NH₂), 830 (>C=CH-), 743 (3 benachb. arom. H). NMR.: 6,82 (*d* mit Feinstr., $J_{5,4} = 7$ Hz; H an C(5)), 6,68 (*d* mit Feinstr., $J_{3,4} = 7$ Hz; H an C(3)), 6,53 (*t*, $J_{4,5} \approx J_{4,3} \approx 7$ Hz; H an C(4)), 5,57 (*q* × *q*, $J_{2',3'} = 6,5$ Hz, $J_{2',CH_3} = 1,5$ Hz; H an C(2')), 3,44 (breites *s*; NH₂), 2,10 (*s*; CH₃ an C(6)), 1,90 (*qi*-artiges *m*, $J_{CH_3(1'),2'} \approx J_{CH_3(1'),3'} \approx 1,5$ Hz; CH₃ an C(1')), 1,41 (*q* × *q*, $J_{3',2'} = 6,7$ Hz, $J_{3',CH_3(1')} = 1,5$ Hz; 3 H an C(3')). MS.: 161 (M⁺, 100), 146 (96), 131 (34).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,93 H 9,38 N 8,69% Gef. C 81,65 H 9,26 N 8,66%

2,3,7-Trimethylindolin (**24**): IR.: 3360 (NH), 747 (3 benachb. arom. H). NMR.: 6,80-6,60 (*m*; H an C(4,6)), 6,50 (*t*, $J_{5,4} \approx J_{5,6} \approx 7$ Hz; H an C(4)), 3,36 (*2q*, überlagert, $J_{2,CH_3} = 6$ Hz, $J_{2,3} \approx 8$ Hz; H an C(2)); NH verschoben durch CF₃COOH), 2,73 (*qi*-artiges *m*, $J_{3,2} \approx J_{3,CH_3} \approx 7$ Hz; H an C(3)), 2,03 (*s*; CH₃ an C(7)), 1,26 (*d*, $J_{CH_3,2} = 6$ Hz; CH₃ an C(2)), 1,25 (*d*, $J_{CH_3,3} = 7,5$ Hz; CH₃ an C(3)).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,93 H 9,38 N 8,69% Gef. C 81,67 H 9,19 N 9,01%

2-(1'-Methylallyl)-6-methylanilin (**22**) wurde zur weiteren Reinigung ins Hydrochlorid überführt und dieses 5mal fraktioniert aus Acetonitril kristallisiert. Danach überführte man das Hydrochlorid wieder ins freie Amin **22**, das bei 70°/0,05 Torr destilliert wurde.

2-(1'-Methylallyl)-6-methylanilin (**22**): IR.: 3460, 3380 (NH₂), 996, 914 (-CH=CH₂), 773, 743 (3 benachb. arom. H). NMR.: 6,90-6,70 (*m*; H an C(3,5)), 6,54 (*t*, $J_{4,3} \approx J_{4,5} \approx 7,5$ Hz; H an C(4)), 6,10-5,70 (*m*; H an C(2')), 5,15-4,85 (*m*; 2 H an C(3')), 3,37 (*qi*-artiges *m*, $J_{1',CH_3} \approx J_{1',2'} \approx$

7 Hz; H an C(1'); NH₂ durch D₂O ausgetauscht), 2,07 (s; CH₃ an C(6)), 1,33 (d, $J_{\text{CH}_3, 1'} = 7$ Hz; CH₃ an C(1')).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,93 H 9,38 N 8,69% Gef. C 81,75 H 9,58 N 8,59%

In der Mutterlauge des Hydrochlorids von **22** liess sich das Hydrochlorid von *cis*-**25** bis auf ca. 25% anreichern. Nach dem Freisetzen der Amine liess sich das NMR.-Spektrum von *cis*-**25** erhalten, in dem die bekannten Signale von **22** subtrahiert wurden.

2-(*cis*-1'-Methylpropenyl)-6-methylanilin (*cis*-**25**): NMR.: Arom. H nicht erkennbar, 5,49 ($q \times q$, $J_{2', 3'} = 7$ Hz, $J_{2', \text{CH}_3(1')} \approx 2$ Hz; H an C(2')), 2,05 (s; verdeckt; CH₃ an C(6)), 1,90 (schmales *m*; CH₃ an C(1')), 1,75 (d mit Feinstr., $J_{3', 2'} = 7$ Hz; 3 H an C(3')).

2.4.1. Umsetzung von 2-(1'-Methylallyl)-6-methylanilin (**22**) mit Zinkchlorid: 105,0 mg **22** wurden mit drei Mol-Äqu. Zinkchlorid in 10 ml Xylol und unter Zusatz von 23,0 mg Hexaäthylbenzol als Standard **22** Std. unter Rückflusskochen gerührt. Im GC. wurden die auftretenden Produkte durch Vergleich mit den aus der Umlagerung von **13** isolierten Materialien identifiziert. Bei einer Gesamtausbeute von 63% (bezogen auf Standard) erhielt man: 25% nicht umgesetztes **22**, 12,5% 2-(*trans*-1'-Methylpropenyl)-6-methylanilin (*trans*-**25**) und 16,2% 2-(*cis*-1'-Methylpropenyl)-6-methylanilin (*cis*-**25**) sowie 46% 2,3,7-Trimethylindolin (**24**).

2.4.2. Analytische Umlagerung von *N*-Crotyl-2-methylanilin (**13**): Es wurden zwei Umlagerungen in verschiedenen Molverhältnissen **13** : Zinkchlorid in siedendem Xylol bei einer Reaktionsdauer von 4 Std. durchgeführt:

E) 85,0 mg (0,53 mMol) **13** und 75,0 mg (0,55 mMol) Zinkchlorid in 5 ml Xylol mit 26,0 mg Hexaäthylbenzol als Standard.

F) 81,0 mg (0,50 mMol) **13** und 210,0 mg (0,154 mMol) Zinkchlorid in 5 ml Xylol mit 28,0 mg Hexaäthylbenzol als Standard.

Die Zusammensetzung der Produkte der beiden Umlagerungen wurde gas-chromatographisch bestimmt (vgl. Schema 3).

3. Thermische Umlagerung der Anilinium-tetraphenylborate.

3.1. *N*-Allyl-*N,N*-dimethyl-anilinium-tetraphenylborat (**16**): 0,50 g **16** wurden in 10 ml wasserfreiem Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) gelöst und 18 Std. unter Argon bei einer Temperatur von 100° gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit 100 ml 2*N* Natronlauge kräftig geschüttelt und die Amine mit Äther ausgezogen. Im GC. liess sich neben 2-Allyl-*N,N*-dimethyl-anilin (**33**) (94%) durch Vergleich mit authentischem Material noch 6% *N,N*-Dimethyl-anilin nachweisen. Präp. DC. (Pentan/Äther 9:1) lieferte reines **33**, das bei 35–40°/0,05 Torr destilliert wurde; Ausbeute: 70 mg (42,0%). IR.: 1640 (>C=C<), 996, 912 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 950 ($-\text{N}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, sym.), 763, 753 (4 benachb. arom. H). NMR.: 7,20–6,80 (*m*; 4 arom. H), 6,15–5,70 (*m*; H an C(2')), 5,15–4,85 (*m*; 2 H an C(3')), 3,44 (d mit Feinstr., $J_{1', 2'} = 6,5$ Hz; 2 H an C(1')), 2,62 (s; (CH₃)₂N).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,93 H 9,38 N 8,69% Gef. C 81,90 H 9,26 N 8,80%

Dasselbe Produkt **33** erhielt man auch durch Umsetzung von 2-Allyl-*N*-methyl-anilin (**28**) mit Methyljodid in Aceton in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat.

3.2. *N*-Crotyl-*N,N*-dimethyl-anilinium-tetraphenylborat (**17**): 1,00 g **34** wurde in 15 ml wasserfreiem HMPT in Gegenwart von 0,267 g Pentadecan als Standard auf 105° erhitzt. Im GC. wurde das Verhältnis Produkt: Standard laufend ermittelt. Nach 15 Std. war keine Änderung des Verhältnisses mehr festzustellen. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit 2*N* Kalilauge versetzt und die gebildeten Amine durch 24stdg. «Perforation» mit Pentan ausgezogen. Nach Entfernung von mitgeschlepptem HMPT sowie des Standards an einer kurzen Kieselgelsäule (Pentan/Äther 9:1) betrug die präp. Ausbeute an Aminen 0,178 g (51%) und das gas-chromatographisch ermittelte Verhältnis von 2-(1'-Methylallyl)-*N,N*-dimethyl-anilin (**34**) zu *N,N*-Dimethyl-anilin 93:7. Präp. DC. (Pentan/Äther 9:1) lieferte reines **34**, das bei 40°/0,05 Torr destilliert wurde. IR.: 1638 (>C=C<), 999, 912 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 946 ($-\text{N}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, sym.), 770, 753 (4 benachb. arom. H).

NMR.: 7,20–6,80 (*m*; 4 arom. H), 5,98 ($d \times d \times d$, $J_{2', 3'}(\textit{trans}) = 17,5$ Hz, $J_{2', 3'}(\textit{cis}) = 10$ Hz, $J_{2', 1'} = 6,5$ Hz; H an C(2')), 5,10–4,85 (*m*; 2 H an C(3')), 4,12 ($qi \times t$ -artiges *m*, $J_{1', \text{CH}_3} \approx J_{1', 2'} \approx 6,5$ Hz, $J_{1', 3'} \approx 1,5$ Hz; H an C(1')), 2,63 (s; (CH₃)₂N), 1,27 (d, $J_{\text{CH}_3, 1'} = 7$ Hz; CH₃ an C(1')).

C₁₂H₁₇N (175,26) Ber. C 82,23 H 9,78 N 7,99% Gef. C 82,50 H 9,98 N 8,02%

3.3. *N-Cinnamyl-N,N-dimethyl-aniliniumteträphenylborat* (**18**): 2,0 g **18** wurden in 15 ml wasserfreiem HMPT 14 Std. auf 105° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei 3.1 angegeben. Durch wiederholte, verlustreiche präp. DC. (Pentan/Äther 97:3) der rohen Aminmischung wurden (nach abnehmenden Rf-Werten geordnet) folgende vier Produkte isoliert (für Ausbeuten vgl. 3.3.1):

2-(1'-Phenylallyl)-*N,N*-dimethyl-anilin (**35**): IR. (CCl₄): 1637 (>C=C<), 998, 917 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 945 ($-\text{N}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, sym.). NMR.: 7,40-6,80 (*m*; 9 arom. H), 6,40-6,00 ($d \times d \times d$, schwach überlagert, $J_{2',3'}(\text{trans}) = 16$ Hz, $J_{2',3'}(\text{cis}) = 10$ Hz, $J_{2',1'} = 6$ Hz; H an C(2')), 5,45 ($d \times t$, $J_{1',2'} = 6$ Hz, $J_{1',3'} \approx 1,5$ Hz; H an C(1')), 5,14 ($d \times t$, $J_{3',2'}(\text{cis}) = 10$ Hz, $J_{3',1'} \approx 1,5$ Hz; H an C(3') *cis* zu H an C(2')), 4,87 ($d \times t$, $J_{3',2'}(\text{trans}) = 17$ Hz, $J_{3',1'} \approx 1,5$ Hz; H an C(3') *trans* zu H an C(2')), 2,54 (*s*; (CH₃)₂N).

Pikrat-Smp.: 133,0-133,5°.

C₂₃H₂₂N₄O₇ (466,45) Ber. C 59,22 H 4,75 N 12,01% Gef. C 59,01 H 5,01 N 12,03%

N,N-Dimethylanilin: Man identifizierte das Produkt durch Vergleich mit authentischem Material.

2-Cinnamyl-*N,N*-dimethyl-anilin (**36**) (vgl. [22]): IR. (CCl₄): 962 (*trans*-CH=CH-), 946 ($-\text{N}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, sym.). NMR.: 7,40-6,80 (*m*; 9 arom. H), 6,50-6,00 (*m*; H an C(2',3')), 3,59 (*d* mit Feinstr., $J_{1',2'} = 5$ Hz; 2 H an C(1')), 2,64 (*s*; (CH₃)₂N).

Pikrat-Smp.: 144,3-144,9° (144,0-145,5° [22]).

C₂₃H₂₂N₄O₇ (466,45) Ber. C 59,22 H 4,75 N 12,01% Gef. C 59,14 H 4,96 N 12,33%

4-Cinnamyl-*N,N*-dimethyl-anilin (**37**): IR. (CCl₄): 960 (*trans*-CH=CH-), 946 ($-\text{N}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, sym.). NMR.: 7,35-6,80 (*m*; 7 arom. H, zu erkennen: 6,95 *d*, Teil eines AA'BB'-Systems, $J = 8,5$ Hz; H an C(3,5)), 6,54 (*d*, Teil eines AA'BB'-Systems, $J = 8,5$ Hz; H an C(2,6)), 6,50-6,00 (*m*; $J_{2',3'} = 15,5$ Hz; H an C(2',3')), 3,37 (*d* mit Feinstr., $J_{1',2'} = 5$ Hz; 2 H an C(1')), 2,84 (*s*; (CH₃)₂N).

Pikrat-Smp.: 138,6-139,5°.

C₂₃H₂₂N₄O₇ (466,45) Ber. C 59,22 H 4,75 N 12,01% Gef. C 59,53 H 5,03 N 12,41%

3.3.1. *Analytische Umlagerung von N-Cinnamyl-N,N-dimethyl-aniliniumteträphenylborat* (**18**): 205 bzw. 320 mg **18** (Versuch G bzw. H in Schema 5) wurden in 3,5 bzw. 30 ml HMPT 16 Std. auf 105° erhitzt. Man versetzte mit etwa 100 ml 2N Natronlauge und extrahierte die Amine während 14 Std. kontinuierlich mit Pentan. Die Pentanlösung wurde mit einer genau gewogenen Menge Triphenylamin als gas-chromatographischem Standard versetzt. Die Resultate der GC.-Analyse sind in Schema 5 zusammengestellt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Marcinkiewicz, J. Green & P. Mamalis, *Tetrahedron* **14**, 208 (1961).
- [2] S. Marcinkiewicz, *Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. Chim.* **19**, 603, 609 (1971).
- [3] P. Scheiner, *J. org. Chemistry* **32**, 2628 (1967).
- [4] F. B. Dains, R. Brewster, J. Blair & W. Thompson, *J. Amer. chem. Soc.* **44**, 2637 (1922).
- [5] F. L. Carnahan & C. D. Hurd, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 4586 (1930).
- [6] R. K. Hill & N. W. Gilman, *Tetrahedron Letters* **1967**, 1421; R. K. Hill & G. R. Newkome, *ibid.*, **1968**, 5059.
- [7] Y. Makisumi, *Tetrahedron Letters* **1966**, 6413; Y. Makisumi & T. Sasatani, *ibid.* **1969**, 543.
- [8] J. M. Patterson, J. W. de Haan, M. R. Boyd & J. D. Ferry, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 2487 (1972).
- [9] C. D. Hurd & W. W. Jenkins, *J. org. Chemistry* **22**, 1418 (1957).
- [10] N. Takamatsu, S. Inoue & Y. Kishi, *Tetrahedron Letters* **1971**, 4661.
- [11] M. Elliot & N. F. Janes, *J. chem. Soc. (C)* **1967**, 1780.
- [12] R. Barner, J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 14 (1973).
- [13] U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 75 (1973).

- [14] A. R. Bader, R. J. Bridgwater & P. R. Freeman, J. Amer. chem. Soc. 83, 3319 (1961).
 [15] R. A. W. Johnstone, D. W. Payling & C. Thomas, J. chem. Soc. (C) 1969, 2223.
 [16] E. Wedekind, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 524 (1899).
 [17] G. B. Butler & S. D. Squibb, J. Chem. Eng. Data 10, 404 (1965); D. Huy-Giao, A. Verdier & A. Lattes, Bull. Soc. chim. France 1969, 2337.
 [18] E. C. F. Ko & K. T. Leffek, Can. J. Chemistry 50, 1297 (1972).
 [19] M. Schmid, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 54, 937 (1971).
 [20] R. Wehrli, geplante Dissertation, Universität Zürich.
 [21] G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert & P. Raff, Liebigs Ann. Chem. 563, 110 (1949).
 [22] D. A. Archer, H. Booth & P. C. Crisp, J. chem. Soc. 1964, 249.
 [23] J. V. Dubsy & A. Rabas, Collect. Trav. chim. Tcheosl. 1, 528 (1929).
 [24] F. A. Cotton & G. Wilkinson, «Advanced Inorganic Chemistry», Interscience Publ., III. Ed., New York 1972, S. 503.
 [25] H.-J. Hansen, B. Suttler & H. Schmid, Helv. 51, 828 (1968).
 [26] A. Kirmann & E. Elvik, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. 267, 623 (1968).
 [27] J. Corbier & P. Cresson, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. 270, 2077 (1970).
 [28] J. E. Hyre & A. R. Bader, J. Amer. chem. Soc. 80, 437 (1958).
 [29] C. G. George, E. W. Gill & J. A. Hudson, J. chem. Soc. (C) 1970, 74.
 [30] E. B. Towne & H. M. Hill, U.S. Patent 2607779/1952; Chem. Abstr. 47, 5452 (1953).
 [31] J. A. Degutis & V. P. Barkauskas, Chim. Geterocikličeskich Soedinenij 6, 1003 (1969).
 [32] G. Casnati & A. Pochini, Chem. Commun. 1970, 1328.
 [33] J. Perie, J. P. Laval, J. Roussel & A. Lattes, Tetrahedron Letters 1971, 4799.
 [34] R. E. Yingst & B. E. Douglas, Inorg. Chem. 3, 1177 (1964); M. A. Bennet, W. R. Kneen & R. S. Nyholm, *ibid.* 7, 552 (1968).
 [35] E. Schmid, Gy. Fráter, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 55, 1625 (1972).
 [36] K. Grob, Helv. 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
 [37] E. J. Bourne, S. H. Henry, C. E. M. Tallow & J. C. Tallow, J. chem. Soc. 1952, 4014.

5. Nachbargruppenbeteiligung bei massenspektrometrischen Fragmentierungsreaktionen: Spermin-Derivate

18. Mitteilung über das massenspektrometrische Verhalten von Stickstoffverbindungen¹⁾

von E. Schöpp^{1a)} und Manfred Hesse

Organisch-chemisches Institut der Universität, CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76

Herrn Prof. Dr. Max Viscontini zum 60. Geburtstag gewidmet

(1. IX. 72)

Summary. The mass spectral behaviour of tetraacetyl spermine (2) has been investigated. The fragmentation reactions are characterized by the neighbouring group participation of the amide nitrogen atoms. Only a few reactions can be explained by usual pathways (α -cleavage, onium reactions). Most of the fragment-ions are formed by neighbouring group participation:

1. $[M - \text{COCH}_3]^+$ -Ion.

2. Breakdown of one of the two 1,3-diaminopropan moieties: m/e 242, 256, 268. This type of fragmentation is characteristic for all acetylated 1,3-diaminopropan-derivatives e.g. triacetyl-spermidine.

3. Expulsion of a neutral amine: m/e 169.

4. S_N1 -type reactions, by which cyclic ions are formed: m/e 100.

¹⁾ 17. Mitteilung, s. [1].

^{1a)} E. Schöpp, Teil der geplanten Diplomarbeit, Universität Zürich.