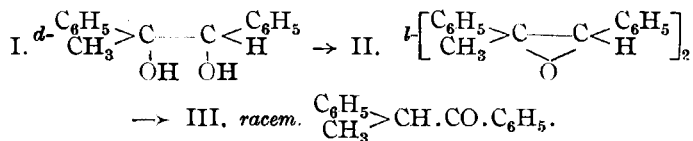


34. Robert Roger und Alex. McKenzie: Über die Erhaltung der optischen Aktivität bei der Wasser-Abspaltung aus optisch aktiven Glykolen, II. Mitteilung: Bildung von optisch aktiven Ketonen durch Semi-pinakolin-Umlagerung.

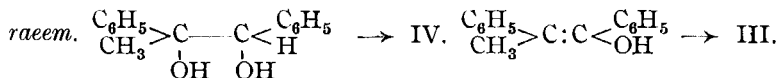
[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews Universität.]

(Eingegangen am 9. November 1928.)

Durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf *l*-Benzoin¹⁾ gewonnenes Methyl-hydrobenzoin (I) zeigt Rechtsdrehung in Aceton; die optische Drehung verschwindet jedoch, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur²⁾ mit konz. Schwefelsäure behandelt wird: als Reaktionsprodukt entsteht *rac.* Methyl-desoxybenzoin (III). Im Gegensatz hierzu fanden wir, daß die optische Aktivität erhalten bleibt, wenn die konz. Schwefelsäure als wasser-bspaltendes Mittel durch verd. Schwefelsäure ersetzt wird. Doch hat sich in diesem Fall das Vorzeichen der Drehung umgekehrt, das resultierende Bis- α -Methyl- α, β -diphenyl-äthylenoxyd (II) ist in Chloroform linksdrehend. Da dieses Oxyd ein optisch inaktives Produkt ergab, wenn es zwecks Überführung in III bei gewöhnlicher Temperatur mit konz. Schwefelsäure verrieben wurde, lag die Möglichkeit nahe, daß II eine intermediäre Phase bei der Bildung von III aus I durch konz. Schwefelsäure ist:



Diese Bildung von *racem.* Methyl-desoxybenzoin ist nicht absolut unvereinbar mit dem Schema einer Wasser-Abspaltung unter Bildung von Vinylgruppen, das von Tiffeneau und Orechhoff³⁾ für die Dehydratation des *racem.* Glykols durch konz. Schwefelsäure aufgestellt wurde:



Denn, selbst wenn ein optisch aktives Methyl-desoxybenzoin durch diesen Reaktions-Mechanismus aus dem *d*-Glykol entstanden wäre, müßte die optische Aktivität infolge der racemisierenden Wirkung der konz. Schwefelsäure verschwinden.

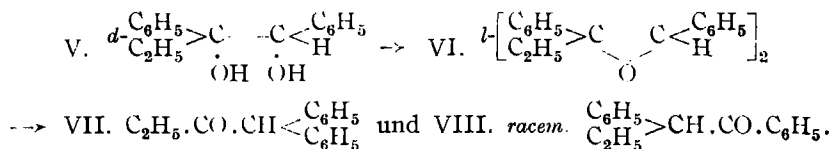
In diesem Zusammenhang berichten wir im experimentellen Teil über die Racemisierung von *d*-Methyl-desoxybenzoin durch konz. Schwefelsäure; wir sind der Meinung, daß eine Verbindung vom Typus IV wohl Dissymmetrie aufweisen kann. Ein von dem oben besprochenen etwas verschiedenes Verhalten wurde beobachtet, als aus dem rechts-

¹⁾ McKenzie und Wren, Journ. chem. Soc. London **97**, 473 [1910].

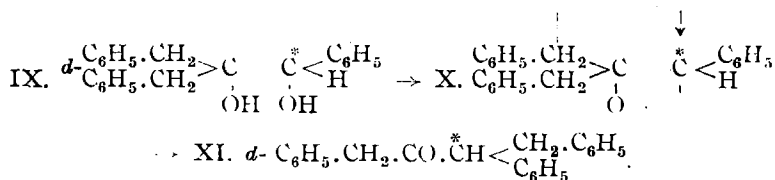
²⁾ McKenzie und Roger, Journ. chem. Soc. London **125**, 2148 [1924].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **29**, 422 [1921].

drehenden Äthyl-hydrobenzoin (V) (aus *l*-Benzoin) mit konz. H_2SO_4 Wasser abgespalten wurde. Als Hauptprodukt entstand 1,1-Diphenylbutanon-(2) (VII), welches kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt und daher keine optische Aktivität zeigen kann; das andere Produkt war *racem.* Äthyl-desoxybenzoin (VIII). Die optische Aktivität blieb indessen erhalten, wenn verd. Schwefelsäure angewandt wurde, da hierbei das entsprechende linksdrehende Bis-Äthylenoxyd VI entstand:



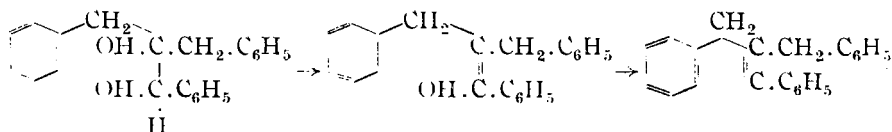
Obgleich Methyl-desoxybenzoin ebenso wie Äthyl-desoxybenzoin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, ist somit klar, daß die optisch aktiven Modifikationen dieser Ketone aus den entsprechenden aktiven Äthyl-hydrobenzoinen als Ausgangsmaterialien bisher nicht zugänglich sind. Inzwischen fanden wir jedoch, daß *l*- α -Phenyl- γ -benzyl- γ' -naphthyl-aceton aus *l*-2- α -Naphthyl-2-oxy-1,1-dibenzyl-äthanol-(I) durch Wasser-Abspaltung mit verd. Schwefelsäure erhalten werden kann⁴⁾. Nun ist der Begriff der Semi-pinakolin-Umlagerung, welcher durch Tiffeneau und seine Mitarbeiter in einer Reihe schöner Untersuchungen mit optisch inaktiven Glykolen eingeführt worden ist, eine bequeme Arbeits-Hypothese, um das obige interessante Resultat, das die Wanderung einer Benzylgruppe ohne Verschwinden der optischen Aktivität zeigt, zu interpretieren. In der vorliegenden Arbeit geben wir noch ein anderes Beispiel dieser neuen Methode zur Erlangung optisch aktiver Ketone: *l*-Mandelsäure-äthylester gab, mit Benzyl-magnesiumchlorid behandelt, *d*-2-Phenyl-2-oxy-1,1-dibenzyl-äthanol-(I) (IX), welches bei der Wasser-Abspaltung durch verd. Schwefelsäure ein Gemisch von *racem.* und *d*- α , γ -Diphenyl- γ -benzyl-aceton (XI), sowie ein optisch inaktives Benzyl-phenyl-inden lieferte. Die Isolierung des optisch reinen *d*-Ketons bot indessen beträchtliche Schwierigkeiten. Das folgende Schema ist auf der Semi-pinakolin-Umlagerung begründet:



Das optisch aktive Keton enthält nicht nur eine Phenylgruppe in direkter Bindung am asymmetrischen Kohlenstoffatom, sondern auch ein H-Atom, welches sich überdies noch in unmittelbarer Nachbarschaft der Carbonylgruppe befindet. Wie vorausszusehen war, erfolgte in alkoholischer Lösung mit einer Spur von alkoholischem Alkali bei gewöhnlicher Tempe-

⁴⁾ McKenzie und Dennler, B. 60, 220 [1927].

ratur völlige Racemisierung⁵⁾. Ebenso leicht fand diese durch konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur statt; in dieser Beziehung glich das Keton also dem *d*-Methyl-desoxybenzoin und anderen optisch aktiven Ketonen. Ebenso bestand, wenn aus dem Glykol IX mit konz. Schwefelsäure Wasser abgespalten wurde, das resultierende Keton praktisch ganz aus der Racemform. Die Dehydratation der optisch inaktiven Form des Glykols IX ist schon von Orechhoff⁶⁾ und Lévy⁷⁾ beschrieben worden, und auch von ihnen ist die Bildung des racemischen Ketons auf Grund der Semi-pinakolin-Umlagerung interpretiert worden. Von der Bildung eines substituierten Indens unter den von ihnen gewählten Reaktions-Bedingungen haben sie aber nichts erwähnt. Der von uns aus dem *d*-Glykol erhaltene Kohlenwasserstoff war anscheinend 2-Benzyl-1-phenyl-inden^{7a)}:



Die mit dem *d*-Glykol erhaltenen Resultate lassen vermuten, daß bei der Wasser-Abspaltung mit konz. Schwefelsäure die erste Phase der Reaktion in einer Semi-pinakolin-Umlagerung besteht, die das *d*-Keton liefert, und daß dieser eine zweite Reaktion folgt, die zur vorübergehenden Bildung des Schwefelsäure-Esters des entsprechenden substituierten Vinylalkohols führt, der dann ein optisch inaktives Keton liefert.

Die von den verschiedenen Autoren angenommenen Reaktions-Mechanismen, um die Bildung von Ketonen aus Glykolen zu schildern, lassen sich in zwei Gruppen teilen: Bei der einen wird erst ein Umbau des Moleküls angenommen, worauf Wasser-Abspaltung aus dem neuen Komplex erfolgt. Unter diese Kategorie würde eine der Liebenschen ähnliche Auffassung der Pinakolin-Umlagerung fallen, welche indes nicht allgemein angenommen wird. Bei der anderen soll die Wasser-Abspaltung der Umlagerung vorangehen. Über die gebildeten Zwischenprodukte gehen die Ansichten sehr auseinander; Trimethylenverbindungen, Äthylenoxyde, ungesättigte Alkohole, Aldehyde und substituierte Vinylalkohole werden von den verschiedenen Autoren als Zwischenprodukte angenommen.

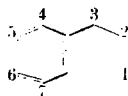
Die Vermutung, daß Äthylenoxyde bei der Pinakolin-Umlagerung gebildet werden, ist wohl zuerst von Zincke ausgesprochen worden. Sie wurde von Krassuski, wie auch von Nef gestützt, jedoch von Meerwein⁸⁾ endgültig verworfen. Erst kürzlich wurde in einer Abhandlung⁹⁾ anlässlich einer Untersuchung über die Rolle der Oxyde bei der Dehydratation von

⁵⁾ McKenzie und Smith, B. **58**, 894 (1925).

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **25**, 111 (1919).

⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **33**, 757 (1923).

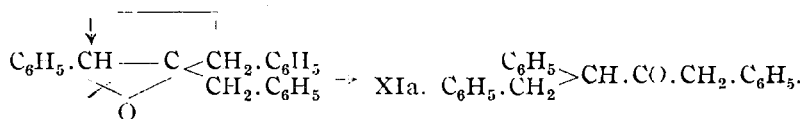
^{7a)} Bezifferung des Indens:



⁸⁾ A. **396**, 200 (1913).

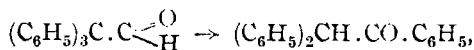
⁹⁾ Danilow und Venus-Danilowa, B. **60**, 1050 (1927).

α -Glykolen in Gegenwart von Mineralsäuren festgestellt, daß die Oxyde sehr leicht Wasser anlagern, und daß der Übergang der Oxyde in Glykole ein natürlicherer Prozeß ist, als der Reaktionsverlauf im umgekehrten Sinne, und daß aliphatische Oxyde sich schwer isomerisieren. Obgleich nun erwiesen ist, daß Äthylenoxyde durch Isomerisation sowohl in Aldehyde wie in Ketone übergeführt werden können, ist es trotzdem nicht als feststehend anzusehen, daß diese Oxyde wirklich Zwischenprodukte bei der Dehydratation von sekundär-tertiären Glykolen sind. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß Tiffeneau und Lévy¹⁰⁾ ein optisch inaktives Oxyd darstellten, das der hypothetischen Struktur X entspricht, und bewiesen haben, daß es in das *racem.* Keton XIa umgewandelt werden kann:

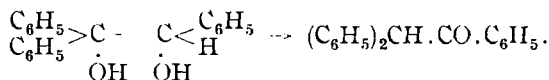


Es muß allerdings erwähnt werden, daß diese Isomerisation durch Erhitzen des Oxyds auf eine Temperatur von 330° bewirkt wurde. Eine geeignete Darstellungsmethode für das optisch aktive Oxyd ist nicht angegeben, und es ist infolgedessen nicht bekannt, ob es sich bei der Behandlung mit verd. Schwefelsäure in das optisch aktive Keton umwandelt.

Vor einigen Jahren machte Danilow¹¹⁾ die überraschende Beobachtung, daß Triphenyl-acetaldehyd durch Säuren in Phenyl-desoxybenzoin übergeführt wird:



und dieser Umwandlungs-Typus wurde neuerdings durch andere Fälle derselben Art sichergestellt¹²⁾. Hierdurch wird die Frage aufgeworfen, inwieweit Triphenyl-acetaldehyd als intermediäre Phase bei der Bildung von Phenyl-desoxybenzoin¹³⁾ in Betracht kommt:



Danilow und Venus-Danilowa schreiben: „Als Orientierungs-Hypothese kann man demgemäß annehmen, daß in einem sauren Medium die Glykole (mit Ausnahme der Pinakone) zuerst Aldehyde liefern werden, die sich dann verschiedenartig weiter umwandeln und sich teilweise zu Ketonen isomerisieren, wobei sie zunächst mit dem Reagens Molekülverbindungen eingehen.“

Tiffeneau und Orechhoff¹⁴⁾ haben weitere Beispiele für die Isomerisation von Aldehyden zu Ketonen durch verd. bzw. konz. Schwefelsäure und andere Reagenzien angeführt. So kann Diphenyl-methyl-acetaldehyd in Methyl-desoxybenzoin übergehen:

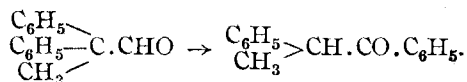
¹⁰⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 763 [1926].

¹¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **49**, 282 [1917]; **51**, 109 [1919].

¹²⁾ Danilow und Venus-Danilowa, B. **59**, 377, 1032 [1926], **60**, 1055 [1927]; vergl. auch Venus-Danilowa, B. **61**, 1954 [1928].

¹³⁾ Tiffeneau, Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 29 [1908]; McKenzie und Wren, I. c.; Orechhoff, Bull. Soc. chim. France [4] **25**, 186 [1919].

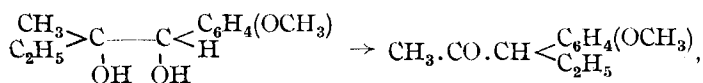
¹⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 67 [1926].



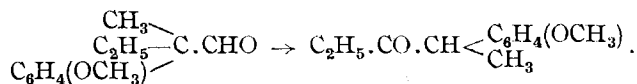
Auf Grund dieser Umwandlung könnte man annehmen, daß der Aldehyd eine intermediäre Phase bei der Überführung von *l*-Methyl-hydrobenzoin in *racem.* Methyl-desoxybenzoin ist, da dieser Aldehyd kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt; wir sind aber nicht der Meinung, daß diese Interpretation der Wirklichkeit entspricht.

Diese von Danilow und Venus-Danilowa, sowie von Tiffeneau und Orechoff beschriebenen Umwandlungen von Aldehyden in Ketone sind offenbar geeignet, Zweifel am Eintreten der Semi-pinakolin-Umlagerung bei der Dehydratation von sekundär-tertiären Glykolen hervorzurufen, da eine Semi-hydrobenzoin-Umlagerung wohl von einer Aldehyd-Keton-Umwandlung begleitet sein dürfte. Tiffeneau und Orechoff¹⁵⁾ geben indessen Beweise zugunsten ihrer Annahme bezüglich der Semi-pinakolin-Umlagerung, indem sie zeigen, daß bei der Dehydratation gewisser Glykole unter Bedingungen, die normalerweise die Semi-hydrobenzoin-Umlagerung begünstigen sollten, niemals eine Spur von Aldehyden gefunden wurde. Ferner

XII. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{C} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ gibt das Glykol XII bei der Dehydratation mit verd. Säure ein Gemisch von Aldehyd und Keton, während die Umwandlung des Aldehyds in das Keton stattfinden kann, wenn konz. Säure angewandt wird. Außerdem zeigten Lévy und Weill¹⁶⁾, daß durch Säure folgende Umwandlung bewirkt wird:



da die Äthylgruppe leichter als die Methylgruppe ihren Platz tauscht. Trotzdem gibt der *p*-Anisyl-methyl-äthyl-acetaldehyd ein von dem obigen verschiedenes Keton, wenn er mit konz. Schwefelsäure behandelt wird:

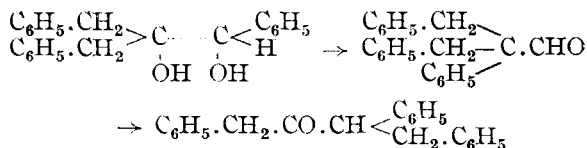


Die von McKenzie und Dennler¹⁷⁾ bei der Dehydratation von *l*-2- α -Naphthyl-2-oxy-1.1-dibenzyl-äthanol-(1) und von uns selbst bei der Bildung des *d*-Ketons aus IX beobachtete Erhaltung der optischen Aktivität ist ein treffendes Beispiel für die Anwendung polarimetrischer Methoden zum Beweis von Tiffeneaus Auffassung. Wenn der Reaktions-Mechanismus bei der Dehydratation des *d*-Glykols zur intermediären Bildung von Phenyl-dibenzyl-acetaldehyd nach dem Schema:

¹⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 67 [1926]; vergl. Tiffeneau und Lévy, Compt. rend. Acad. Sciences **183**, 1112 [1926]; Lévy und Igrave, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 837 [1927].

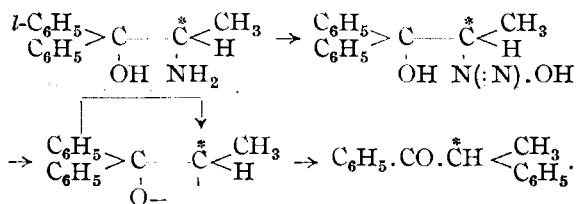
¹⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **185**, 135 [1927].

¹⁷⁾ l. c.

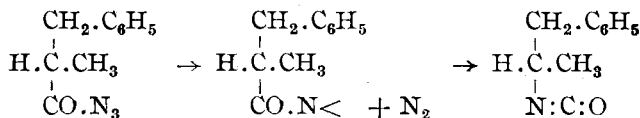


führen würde, so könnte das Keton unmöglich optische Aktivität zeigen; denn da der Aldehyd kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, demnach keine optische Aktivität aufweisen kann, müßte auch das *racem.* Keton gebildet werden. Ein Schema, das zur intermediären Bildung eines Aldehyds führt, ist daher als Interpretation für die Bildung des optisch aktiven Ketons, die wir beobachtet haben, sicherlich nicht geeignet.

Die Erhaltung der optischen Aktivität bei der Bildung des *d*-Ketons hat eine Parallele in der Elimination der Amino-gruppe aus optisch aktiven Amino-alkoholen. So wurde optisch aktives Methyl-desoxybenzoin¹⁸⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *l*-2-Methyl-2-amino-1,1-diphenyl-äthanol-(1) gebildet. Dieses Resultat wurde als sog. „Semipinakolin-Desaminierung“ durch das folgende Schema erläutert:



Wir vermuten, daß bei dieser merkwürdigen Umwandlung eine elektrische Ladung die Rolle einer Gruppe spielt, so daß die Dissymmetrie des Moleküls auf diese Weise nicht gestört ist, da des C*-Atom an Stelle 2 des obigen Schemas eine elektrische Ladung aufweist. Ein anderer Fall, bei dem die optische Aktivität erhalten blieb, während völlige Racemisierung hätte erwartet werden können, wurde in einer Untersuchung über die Beckmannsche Umlagerung erwähnt, die optisch aktive Radikale betraf¹⁹⁾: *d*-Benzyl-methyl-acetazid gruppiert sich mit großer Leichtigkeit um und gibt ein optisch aktives Isocyanat:



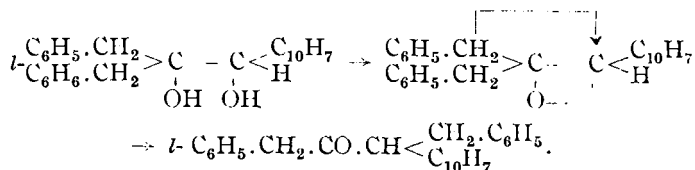
Bei dieser Umlagerung kann das optisch aktive Radikal XIII vielleicht für kurze Zeit in freier Form bestehen und die zur Bildung eines optisch aktiven Umlagerungsproduktes nötige Konfiguration beibehalten.



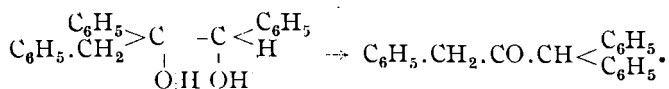
¹⁸⁾ McKenzie, Roger und Wills, Journ. chem. Soc. London **1926**, 779.

¹⁹⁾ Jones und Wallis, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 169 [1926].

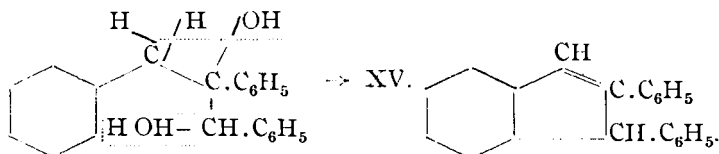
Bei der Bildung von XI aus IX wurde das hypothetische Zwischenprodukt XIV als intermediäre Phase angenommen; die oben geäußerte Auffassung läßt sich jedoch nicht nur auf diesen Fall ausdehnen, sondern auch auf die Bildung von *l*- α -Phenyl- γ -benzyl- γ - α' -naphthyl-aceton aus *l*-2- α -Naphthyl-2-oxy-1,1-dibenzyl-äthanol-(1):



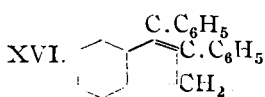
Wir möchten diese Gelegenheit benutzen, um auch einen Versuch zur Darstellung eines optisch aktiven Kohlenwasserstoffs vom Inden-Typus zu beschreiben. Die Dehydratation der *racem.* Benzyl-hydrobenzoin ist bereits von Orechhoff²⁰⁾ untersucht worden, der hierbei unter Anwendung von konz. Schwefelsäure das α, α, α' -Triphenyl-aceton erhielt und deshalb annahm, daß eine Semi-pinakolin-Umlagerung, die zur Wanderung einer Phenylgruppe führte, stattgefunden hätte:



Andererseits führte die Einwirkung von P_2O_5 zur Bildung eines Gemisches von α, α, α' -Triphenyl-aceton und 2,3-Diphenyl-inden (XV, Schmp. 176–177⁰), wohingegen Acetylchlorid nur letztere Verbindung ergab²¹⁾:



Dieser Kohlenwasserstoff, der schon von Orechhoff²²⁾ durch Einwirkung von Essigsäure auf das Dibromid des 1,2,3-Triphenyl-propens dargestellt worden war, ist verschieden von dem von Thiele und Ruggli²³⁾ beschriebenen Isomeren (Schmp. 107–108⁰), das jetzt als 1,2-Diphenyl-inden (XVI) aufgefaßt wird. Sowohl Orechhoff als auch Ruggli zeigten, daß der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 176–177⁰ mittels alkoholischen Kalis in das Isomere vom Schmp. 107–108⁰ übergeführt wird. Da 2,3-Diphenyl-inden ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, also die Möglichkeit hat, in optische aktiven Isomeren aufzutreten, untersuchten wir die Wasser-Abspaltung aus *l*-Benzyl-hydrobenzoin, das aus *l*-Benzoin durch Einwirkung von Benzyl-MgCl erhalten wurde. Bei der Dehydra-



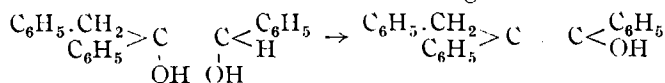
²⁰⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **25**, 108 [1919].

²¹⁾ Orechhoff und Tiffeneau, Bull. Soc. chim. France [4] **31**, 253 [1922], **41**, 1174 [1927].

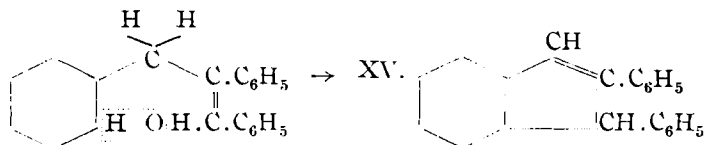
²²⁾ B. **47**, 89 [1914].

²³⁾ A. **393**, 61 [1912]; Ruggli, A. **414**, 125 [1917]; vergl. Orechhoff, Bull. Soc. chim. France [4] **25**, 598 [1919].

tation durch längeres Kochen mit Acetylchlorid wurde das Glykol in *racem.* 2,3-Diphenyl-inden übergeführt, die optische Aktivität blieb also in diesem Falle nicht erhalten. Die Reaktion kann wie folgt verlaufen:

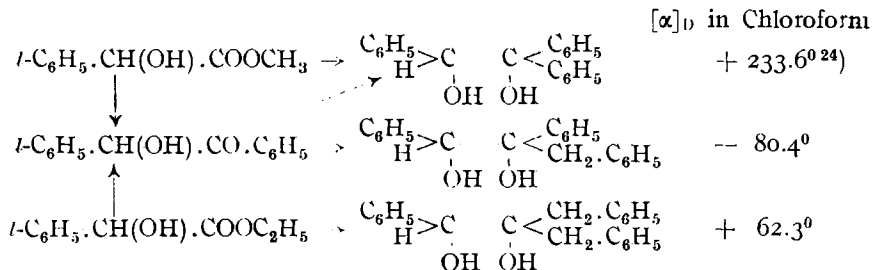


(Wasser-Abspaltung unter
Bildung einer Vinylgruppe)



Ein Versuch, 1,2-Diphenyl-inden (XVI) durch Erhitzen mit Acetylchlorid in XV zu überführen, war erfolglos. Dadurch wird es unwahrscheinlich, daß XVI als Zwischenprodukt auftritt. Wir halten es für wahrscheinlicher, daß nach der Wasser-Bildung durch Zusammentritt der sekundären OH-Gruppe mit dem Wasserstoff des Benzolringes die optische Aktivität kurze Zeit erhalten blieb, daß aber dieses hypothetische optisch aktive Zwischenprodukt sich bei der darauffolgenden Kupplung zur Schließung des Indenringes racemisiert hat.

Zu beachten ist, daß das durch Einwirkung von Benzyl-MgCl auf *l*-Benzoin erhaltene Glykol in Chloroform-Lösung nach links dreht.



Es ist interessant, daß dagegen die durch Einwirkung von Phenyl-MgBr und Benzyl-MgCl auf die Ester der *l*-Mandelsäure erhaltenen Glykole rechtsdrehend sind. Sowohl der Einfluß der eingeführten Phenyl- wie der Benzylgruppe bewirken einen Wechsel des Drehungs-Vorzeichens. Wenn dagegen eine Benzylgruppe durch Benzyl-MgCl in das *l*-Benzoin eingeführt wird, bleibt das Vorzeichen der Drehung unverändert. Bei der letzteren Reaktion ist nun unter dem Einfluß des Grignardschen Reagenses ein Kohlenstoffatom, welches ursprünglich nicht asymmetrisch war, asymmetrisch geworden, und infolgedessen ist die Bildung zweier isomerer Formen *l*, *d*- und *l,l*- möglich; aber nur eine Form des Benzyl-hydrobenzoins wurde mit guter Ausbeute isoliert.

Beschreibung der Versuche.

d-2-Phenyl-2-oxy-1,1-dibenzyl-äthanol-(1).

Eine Lösung von 10 g (1 Mol.) *l*-Mandelsäure-äthylester wurde allmählich zum Grignard-Reagens aus 35 g (5 Mol.) Benzylchlorid

²⁴⁾ Mc Kenzie und Wren, l. c.

hinzugefügt und das Gemisch dann 5 Stdn. erhitzt. Nach dem Zersetzen durch Eis und verd. Schwefelsäure war das Reaktionsprodukt aus der ätherischen Lösung ein Öl, das im Vakuum fest wurde. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Petroläther (Sdp. 80–100°) und Benzol wurden 10.3 g reines Glykol erhalten.

Das *d*-2-Phenyl-2-oxy-1.1-dibenzyl-äthanol-(1) (*d*- α , α -Dibenzyl- β -phenyl-äthylenglykol) scheidet sich aus Benzol in prismatischen, zu Rosetten vereinigten Nadeln aus, die bei 136–137° schmelzen. Eine Spur des Glykols gab mit konz. Schwefelsäure eine orangefarbene Färbung, die nach einiger Zeit in ein gelbliches Grün umschlug. Das Glykol ist bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Chloroform oder Aceton, mäßig löslich in Äthylalkohol und sehr wenig löslich in Petroläther.

$C_{22}H_{22}O_2$. Ber. C 83.0, H 7.0. Gef. C 82.6, H 7.3.

In Äthylalkohol: $l = 2$, $c = 2.2284$, $\alpha_D^{14} + 3.58^0$, $[\alpha]_D^{14} + 80.3^0$.

In Chloroform: $l = 2$, $c = 2.4884$, $\alpha_D^{16} + 3.10^0$, $[\alpha]_D^{16} + 62.3^0$.

In Aceton: $l = 1$, $c = 3.728$, $\alpha_D^{20} + 3.61^0$, $[\alpha]_D^{20} + 96.8^0$.

Das Glykol ist also rechtsdrehend und somit von entgegengesetztem Vorzeichen wie das Ausgangsprodukt. Die Verbindung soll deshalb als *d*-bezeichnet werden, um das Vorzeichen der Drehung auszudrücken, obwohl sie der Konfiguration nach zum *l*-Ester gehört. Eine ähnliche Umkehrung des Vorzeichens wurde bemerkt, als der Methylester der *d*- α -Naphthylglykolsäure in *l*-2- α -Naphthyl-2-oxy-1.1-dibenzyl-äthanol-(1) übergeführt wurde (vergl. Mc Kenzie und Dennler, l. c.). Das entsprechende *racem.* Glykol wurde von Orechhoff²⁵⁾ dargestellt, der den Schmp. mit 110–111° angibt, während von Bettzieche und Ehrlich²⁶⁾ 116° gefunden worden sind. Wir stellten deshalb eine Probe dieser Verbindung aus *d*,*l*-Mandelsäure-äthylester und Benzyl-MgCl her und fanden den Schmp. bei 116–117°

Wasser-Abspaltung

aus *d*-2-Phenyl-2-oxy-1.1-dibenzyl-äthanol-(1).

a) Durch konz. Schwefelsäure: 4 g des optisch aktiven Glykols wurden allmählich unter ununterbrochenem Zerreiben in 25 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Das unter diesen Bedingungen gebildete Öl erstarrte allmählich; nach 3 Stdn. wurde die Mischung auf Eis gegossen und das feste Reaktionsprodukt mit Äther ausgezogen. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der Rückstand 4-mal aus Petroläther (Sdp. 80–100°) umkrystallisiert; es wurden Nadeln (2 g) erhalten, die in Benzol eine schwache Rechtsdrehung zeigten:

$l = 2$, $c = 3.4015$, $\alpha_D^{16} + 0.21^0$, $[\alpha]_D^{16} + 3.1^0$.

Die Krystalle schmolzen bei 74.5–75.5°, und es ergab sich keine Schmelzpunkts-Depression beim Mischen mit *racem.* α , γ -Diphenyl- γ -benzyl-aceton, das aus *racem.* 2-Phenyl-2-oxy-1.1-dibenzyl-äthanol-(1) durch Wasser-Abspaltung mit Schwefelsäure gewonnen war. Der Niederschlag bestand also praktisch ganz aus dem schon früher von Orechhoff²⁷⁾ dargestellten *racemischen* Keton, für welches der Schmp. 75–76° angegeben ist.

²⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **25**, 108 [1919].

²⁶⁾ Ztschr. physiol. Chem. **160**, 1 [1926].

²⁷⁾ l. c., vergl. Tiffeneau und Lévy, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 763 [1926].

b) Durch verd. Schwefelsäure: Vorversuche zeigten, daß das Produkt bei Anwendung zu stark verdünnter Schwefelsäure merkliche Mengen von unverändertem Glykol enthielt. In den Fällen, bei denen die Dehydratation durch konzentriertere Säure bewirkt worden war, bestand das Reaktionsprodukt dagegen aus einem Gemisch vom *racem.* mit *d*- α , γ -Diphenyl- γ -benzyl-aceton und einer dritten Substanz, die sich als ein Kohlenwasserstoff, nämlich als 2-Benzyl-1-phenyl-inden, erwies. Äthylalkohol war kein geeignetes Krystallisationsmittel, denn er konnte in Gegenwart von Spuren von Alkali aus dem benutzten Glas ein racemisierendes Agens sein. Der Kohlenwasserstoff schied sich aus Leichtpetroleum in Form fester, harter Massen ab, während das Gemisch der Ketone sich in feinen, seidigen Nadeln absetzte. Dadurch wurde eine rohe, mechanische Trennung möglich.

Die folgende Beschreibung der Isolierung des reinen Ketons ist typisch: Das *d*-Glykol (55 g) wurde 3 Stdn. mit einer Mischung von konz. Schwefelsäure (540 g) und Wasser (400 ccm) gekocht. Das entstehende Öl wurde beim Abkühlen teilweise fest. Das mit Äther ausgezogene Produkt schmolz bei 60–70° und gab folgende Drehung in Benzol:

$$l = 2, c = 2.121, \alpha_D^{15} + 2.25^{\circ}, [\alpha]_D^{15} + 53^{\circ}.$$

Nach dem Umkrystallisieren aus Leichtpetroleum wurde die Hauptmenge der harten Massen mechanisch mit der Hand ausgelesen; eine weitere Trennung wurde dadurch erreicht, daß die feinen Nadeln durch ein feines Kupferdraht-Gewebe gesiebt wurden. Die Nadeln (34 g) wurden dann einer systematischen fraktionierten Krystallisation unterworfen; sie bestanden offenbar aus Mischkrystallen. Somit war die Isolierung des optisch reinen Ketons sehr langwierig, da hierfür etwa 200 Krystallisationen sich als nötig erwiesen. Das benutzte Lösungsmittel war Leichtpetroleum (Sdp. 60–80°). Lange bevor die Substanz optisch rein war, lag der Schmp. ziemlich scharf bei 74–75°, und die Krystalle erschienen homogen. Bei der polarimetrischen Untersuchung der Ausbeuten der auf einander folgenden Krystallisationen nahm die spezifische Rotation sehr langsam zu. Endlich wurden 2.5 g optisch reines Keton erhalten.

Das *d*- α , γ -Diphenyl- γ -benzyl-aceton, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, wird aus Leichtpetroleum in feinen, seidigen Nadeln erhalten, die bei 77–78° schmelzen. (Das racemische Isomere schmilzt bei 74–75°.) Es ist bei gewöhnlicher Temperatur wenig löslich in Petroläther, mäßig löslich in Äthylalkohol, leicht löslich in Aceton, Benzol oder Chloroform.

$C_{22}H_{20}O$. Ber. C 88.0, H 6.7. Gef. C 87.7, H 6.7.

In Benzol:

	$\lambda = 6563$	6162	5893	5461	5106	4861	4358
($l = 1, c = 1.417,$	$\alpha = +2.95^{\circ}$	$+3.49^{\circ}$	$+4.02^{\circ}$	$+4.92^{\circ}$	$+6.03^{\circ}$	$+7.06^{\circ}$	—
$t = 20^{\circ}$)	$[\alpha] = +208^{\circ}$	$+246^{\circ}$	$+284^{\circ}$	$+347^{\circ}$	$+426^{\circ}$	$+498^{\circ}$	—
($l = 2, c = 0.7096$	$\alpha = +3.09^{\circ}$	—	$+4.08^{\circ}$	$+5.04^{\circ}$	—	$+7.23^{\circ}$	$+10.67^{\circ}$
$t = 17^{\circ}$)	$[\alpha] = +218^{\circ}$	—	$+287^{\circ}$	$+355^{\circ}$	—	$+509^{\circ}$	$+752^{\circ}$

In Chloroform:

($l = 2, c = 0.696,$	$\alpha = +2.81^{\circ}$	—	$+3.73^{\circ}$	$+4.58^{\circ}$	—	$+6.63^{\circ}$	$+9.67^{\circ}$
$t = 16^{\circ}$)	$[\alpha] = +202^{\circ}$	—	$+268^{\circ}$	$+329^{\circ}$	—	$+476^{\circ}$	$+695^{\circ}$

Zur Isolierung des zweiten Dehydratations-Produktes des *d*-Glykols wurden die oben erwähnten harten Massen zuerst aus Leichtpetroleum und dann aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Hierbei wurden prismatische Nadeln, die bei 100–102° schmolzen, erhalten. Eine Benzol-Lösung ($l = 2$, $c = 2.691$) zeigte keine optische Aktivität. Die Substanz war offenbar identisch mit dem von Bettzieche und Ehrlich (l. c.) durch Erhitzen von *racem.* 2-Phenyl-2-amino-1.1-dibenzyl-äthanol-(1) im geschlossenen Rohr bei 160° erhaltenen 2-Benzyl-1-phenyl-inden mit dem Schmp. 101°. Beim mehrfachen Umkrystallisieren unseres Produktes aus Äthylalkohol bemerkten wir, daß der Schmp. der dabei erhaltenen Nadeln auf 95–96° sank. Eine Analyse der letzteren Substanz ließ vermuten, daß wir es mit einem isomeren Benzyl-phenyl-inden zu tun hatten.

$C_{22}H_{18}$. Ber. C 93.6, H 6.4. Gef. C 93.1, H 6.6.

Orechhoff und Grinberg²⁸⁾ sprechen den von ihnen aus dem Dibromid des 1.1-Dibenzyl-2-phenyl-äthylens erhaltenen Kohlenwasserstoff ebenfalls als 2-Benzyl-1-phenyl-inden an und finden den Schmelzpunkt bei 92–93°. Es ist also wohl denkbar, daß unsere Verbindung vom Schmp. 100–102° sich beim Umkrystallisieren isomerisiert hat zu der Verbindung vom Schmp. 95–96°, die vielleicht identisch mit dem von Orechhoff und Grinberg beschriebenen Produkt ist. Bettzieche und Ehrlich zeigten, daß eine solche Isomerisation möglich ist; sie erhielten einen isomeren Kohlenwasserstoff (Schmp. 92°) durch Einwirkung von nitrosen Gasen auf eine ätherische Lösung ihrer Verbindung vom Schmp. 101°.

Racemisierung von *d*- α . γ -Diphenyl- γ -benzyl-aceton.

a) Mit alkoholischem Kali: Das zu diesem Versuch verwandte Keton enthielt etwas Racemform und zeigte in Alkohol:

$$(l = 2, c = 1.103), [\alpha]_D^{15} + 4.22^0, [\alpha]_D^{15} + 191^0.$$

4 Tropfen alkoholisches Kali (0.4487-g.) wurden zu dieser Lösung gefügt und das Fortschreiten der Racemisierung in einem 2-dcm-Rohr bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 15°) beobachtet:

	α_D		α_D
Anfangsablesung	+ 4.17 ⁰	nach 305 Min.	+ 2.64 ⁰
„ nach 15 Min.	+ 4.10 ⁰	„ 345 „	+ 2.41 ⁰
„ 25 „	+ 4.01 ⁰	„ 405 „	+ 2.26 ⁰
„ 35 „	+ 3.95 ⁰	„ 16 Stdn.	+ 0.70 ⁰
„ 45 „	+ 3.88 ⁰	„ 18 „	+ 0.61 ⁰
„ 105 „	+ 3.51 ⁰	„ 20 „	+ 0.48 ⁰
„ 165 „	+ 3.28 ⁰	„ 23 „	+ 0.39 ⁰
„ 225 „	+ 2.96 ⁰	„ 100 „	+ 0.02 ⁰

Wenn der Geschwindigkeits-Koeffizient nach der üblichen Formel berechnet wird, erscheint diese Racemisierung als monomolekulare Reaktion. Als die Racemisierung vollständig war, wurde das Keton aus dem Alkohol zurückgewonnen und zeigte denselben Schmp. wie das aus dem *racem.* Glykol gewonnene Keton.

²⁸⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 48, 1713 [1917].

b) Mit konz. Schwefelsäure: Die Racemisierung des Ketons wurde durch Verreiben mit konz. Schwefelsäure in Zwischenräumen von 4 Stdn. bewirkt. Die Säure nahm hierbei zuerst eine gelblich-grüne Farbe an, die allmählich in ein bräunliches Grün übergang. Darauf wurde die Mischung auf Eis gegossen. Das Keton war nach dem Extrahieren mit Äther und Umkrystallisieren aus Leichtpetroleum in Benzol-Lösung optisch inaktiv und identisch mit dem aus dem *racem.* Glykol erhaltenen.

Racemisierung des *d*-Methyl-desoxybenzoin[•] durch konzentrierte Schwefelsäure.

Aus *l*-2-Methyl-2-amino-1.1-diphenyl-äthanol-(1) durch Einwirkung von salpetriger Säure²⁹⁾ dargestelltes *d*-Methyl-desoxybenzoin (0.5 g) wurde, wie im vorigen Versuch angegeben, behandelt. Die konz. Schwefelsäure nahm beim Verreiben mit der festen Substanz eine hellgrüne Farbe an. Da das Produkt rechtsdrehend war, wurde die Operation noch 2-mal wiederholt. Schließlich wurden durch Umkrystallisieren aus Leichtpetroleum etwa 0.3 g in Chloroform-Lösung optisch inaktives Methyl-desoxybenzoin gewonnen. Der Schnp. 50–51° war identisch mit dem des racemischen Ketons, das durch Desaminierung des racemischen Amino-alkohols³⁰⁾ erhalten worden war.

l-Benzyl-hydrobenzoin.

8 g *l*-Benzoin (1 Mol.), aus *l*-Mandelsäure-amid und Phenyl-MgBr³¹⁾, wurden allmählich zu dem aus 26 g Benzylchlorid (5 Mol.) bereiteten Grignard-Reagens gefügt. Das Gemisch wurde 4 Stdn. gekocht und dann durch Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt. Das aus der ätherischen Lösung erhaltene Öl wurde aus Leichtpetroleum krystallisiert. Ausbeute: 7.6 g.

Das *l*-1.2-Diphenyl-2-oxy-1-benzyl-äthanol-(1) (*l*-Benzyl-hydrobenzoin) scheidet sich aus Benzol in flockigen Rosetten feiner Nadeln ab, die bei 183–184.5° schmelzen, während das racemische Isomere bei 160–161° flüssig wird³²⁾. Es gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangefarbene Färbung und ist leicht löslich in Chloroform oder Aceton, mäßig löslich in Äthylalkohol, Benzol oder Äther.

$C_{21}H_{20}O_2$. Ber. C 82.9, H 6.6. Gef. C 82.7, H 6.8.

Das Glykol hat dasselbe Drehungsvorzeichen wie das *l*-Benzoin, aus dem es entstanden ist; bei seiner Bildung hat sich keine Konfigurations-Änderung vollzogen:

In Chloroform:	$\lambda = 6563$	6162	5893	5461	5106	4861
($l = 1$, $c = 1.344$, $\alpha = -0.82^\circ$	-0.95°	-1.08°	-1.29°	-1.54°	-1.75°	
$t = 20^\circ$)	$[\alpha] = -61^\circ$	-71°	-80°	-96°	-115°	-130°

In Aceton:	$\lambda = 6563$	6162	5893	5461	5106	4861
($l = 1$, $c = 1.746$, $\alpha = -0.38^\circ$	-0.42°	-0.46°	-0.57°	-0.67°	-0.76°	
$t = 20^\circ$)	$[\alpha] = -22^\circ$	-24°	-26°	-33°	-38°	-44°

²⁹⁾ McKenzie, Roger und Wills, l. c.

³⁰⁾ McKenzie und Wills, Journ. chem. Soc. London **127**, 283 [1925].

³¹⁾ McKenzie und Wren, Journ. chem. Soc. London **93**, 309 [1908].

³²⁾ Orechhoff, l. c.

Dehydratation des *l*-Benzyl-hydrobenzoins durch Acetylchlorid.

Das Glykol (2.5 g) wurde 15 Stdn. mit 70 ccm frisch destilliertem Kahlbaumschem Acetylchlorid gekocht. Nach Entfernung des Überschusses an Acetylchlorid wurde der Niederschlag, der sich über Nacht abgesetzt hatte, mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Hierbei schieden sich Nadeln vom Schmp. 176–177° ab, die in Chloroform ($l = 1$, $c = 2.572$) untersucht und als optisch inaktiv befunden wurden. Die Verbindung war leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in Äthylalkohol, Benzol oder Aceton und ergab mit 2,3-Diphenyl-inden aus *racem.* Benzyl-hydrobenzoin keine Schmelzpunkts-Depression. Mit konz. Schwefelsäure zeigte sie eine tiefblaue, beim Stehen in ein tiefes Grünlichblau übergehende Färbung. Das Diphenyl-inden aus dem *racem.* Glykol gab dieselbe Farbenreaktion. Der, wie oben angegeben, dargestellte Kohlenwasserstoff (0.5 g) wurde mit einer Lösung von alkohol. Kali gekocht und der beim Stehen ausgefallene Niederschlag 3-mal aus Äthylalkohol umkrystallisiert, aus dem er in Prismen vom Schmp. 107–108° herauskam. Letztere Verbindung war also das isomere 1,2-Diphenyl-inden von Thiele und Ruggli (l. c.).

Da 1,2-Diphenyl-inden kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, 2,3-Diphenyl-inden hingegen optisch aktiv sein kann, wurde untersucht, ob ersteres in das letztere übergeführt werden könne. Es wäre möglich, daß sich der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 107–108° zuerst als intermediäre Phase bei der Dehydratation des Glykols gebildet hätte und dann in sein Isomeres übergegangen wäre. Offenbar ist dies aber nicht der Fall, denn als 0.5 g der Verbindung vom Schmp. 107–108° 30 Stdn. mit Acetylchlorid gekocht wurden, blieben sie unverändert.

Der eine von uns (Robert Roger) spricht Hrn. Prof. Rupe seinen besten Dank aus für die bei der Vollendung seiner Untersuchungen an der Universität Basel gewährte Unterstützung. Ebenfalls dankt er dem Carnegie Trust der Schottischen Universitäten und dem International Education Board in New York für Fellowships.

35. Alex. McKenzie und Arthur Kelman Mills:
Elimination der Aminogruppe aus tertiären Amino-alkoholen,
V. Mitteilung¹⁾: Semi-pinakolin-Desaminierung und Waldensche
Umkehrung.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College Dundee, St. Andrews Universität.]

(Eingegangen am 9. November 1928.)

Wenn man *d*-Phenyl-amino-essigsäure mit salpetriger Säure behandelt, findet eine Umkehrung des Drehungs-Vorzeichens statt, die entstehende Mandelsäure ist linksdrehend; auf diese Weise ist die gegenseitige Umwandlung der enantiomorphen Phenyl-amino-essigsäuren ermöglicht:

¹⁾ IV. Mitteilung: McKenzie und Roger, Journ. chem. Soc. London **1927**, 571.