

Einwirkung von salpetriger Säure auf *d*-2-Phenyl-2-amino-1,1-dibenzyl-äthanol-(1).

5.2 g *d*-Amino-alkohol wurden in 37 ccm Eisessig + 113 ccm Wasser gelöst; dann wurde eine Lösung von 4 g Na-Nitrit in 15 ccm Wasser allmählich (in 3 Stdn.) und unter Rühren zugefügt. Die Temperatur wurde durch eine Kältemischung aus Eis und Salz niedrig gehalten. Über Nacht wurde mit Äther ausgezogen, der ätherische Auszug mit NaHCO_3 gewaschen und über wasserfreiem Na-Sulfat getrocknet. Aus der Lösung des entstandenen Öls in Äthylalkohol schieden sich beim Abkühlen auf 0° 0.9 g eines Niederschlages (A) vom Schmp. $74-76^\circ$ ab. Der Alkohol wurde abgedunstet und der Rückstand aus Leichtpetroleum (Sdp. $60-80^\circ$) umkristallisiert, wobei sich Kristalle (B, 1.1 g) vom Schmp. $128-133^\circ$ abschieden. Der niedriger schmelzende Niederschlag (A) wurde 4-mal aus Leichtpetroleum (Sdp. $40-60^\circ$) umkristallisiert. Das Produkt schied sich in rosettenförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. $77.5-78^\circ$ ab und ergab in Benzol die Drehung:

$$1 = 1, c = 2.36, \alpha_D^{16} + 6.68^\circ, [\alpha]_D^{16} + 283^\circ.$$

Die Substanz war also *d*- α, γ -Diphenyl- γ -benzyl-aceton und identisch mit dem Keton, das in der voranstehenden Arbeit (S. 281) mit dem Schmp. $77-78^\circ$ und $[\alpha]_D + 284^\circ$ in Benzol ($c = 1.417$) beschrieben ist.

Der höherschmelzende Niederschlag (B) wurde zuerst aus Leichtpetroleum (Sdp. $80-100^\circ$) und dann aus rektifiziertem Weingeist umkristallisiert. Auf diese Weise wurde *d*-2-Phenyl-2-oxy-1,1-dibenzyl-äthanol-(1) leicht in optisch reinem Zustand erhalten. Es fiel in rechtwinkligen Prismen aus und schmolz bei $136-137^\circ$.

Die Rotation in Äthylalkohol war:

$$1 = 1, c = 2.024, \alpha_D^{16} + 1.64^\circ, [\alpha]_D^{16} + 81^\circ.$$

Diese Werte sind somit in genauer Übereinstimmung mit denen des in der voranstehenden Arbeit (S. 279) beschriebenen *d*-Glykols aus *l*-Mandeläsure-äthylester.

Der eine von uns (A. K. Mills) dankt dem Department of Scientific and Industrial Research für die zur Unterstützung dieser Untersuchung gewährte Beihilfe.

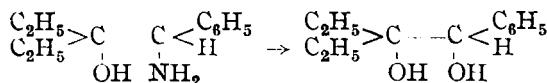
**36. Alex. Mc Kenzie und Mary Stephen Lesslie:
Elimination der Aminogruppe aus tertären Amino-alkoholen,
VI. Mitteilung: Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amino-alkohole aus *l*-Phenyl-amino-essigsäure.**

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

(Eingegangen am 9. November 1928.)

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ wurde gezeigt, daß die Einwirkung von salpetriger Säure auf *racem.* 2-Phenyl-2-amino-1,1-diäthyl-äthanol-(1) zu dem entsprechenden Glykol führt:

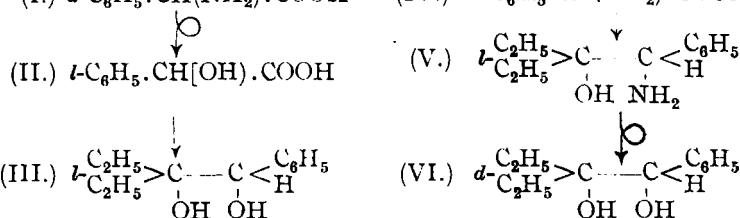
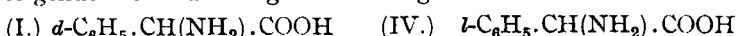
¹⁾ Mc Kenzie und Roger, Journ. chem. Soc. London 1927, 571.



Dies ist insofern eine Ausnahme-Reaktion, als es das erste und einzige, bis jetzt aufgefundene Beispiel bei der Untersuchung der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amino-alkohole des Typus $(R)(R)\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{R}')\cdot\text{NH}_2$ ist, wo die Aminogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt wurde, ohne daß gleichzeitig Semi-pinakolin-Umlagerung beobachtet wurde. Es lag somit die Möglichkeit für die Umwandlung der *l*-Phenyl-amino-essigsäure in den Diäthyl-amino-alkohol derselben Konfiguration vor, sowie die Umwandlung dieses Alkohols in ein Glykol, dessen Konfiguration dann der des Glykols aus *l*-Mandelsäure-äthylester und Äthyl-magnesiumbromid gegenübergestellt werden konnte. Die experimentelle Durchführung dieses Falles gelang wie folgt: *l*-Phenyl-amino-essigsäure wurde in das Hydrochlorid ihres Äthylesters übergeführt, auf welches man dann zur Gewinnung des Amino-alkohol-Hydrochlorids Äthyl-magnesiumbromid einwirken ließ. Letzteres Hydrochlorid war in Äthylalkohol linksdrehend; das Glykol jedoch, das bei der Einwirkung von salpetriger Säure aus ihm entstand, war rechtsdrehend. Der Ersatz der Aminogruppe durch die Hydroxylgruppe war allerdings von einer beträchtlichen Racemisation begleitet. Die beobachtete Rechtsdrehung konnte nicht durch die Gegenwart eines optisch aktiven Ketons $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ bewirkt sein, das durch Semi-pinakolin-Desaminierung entstanden sein konnte, weil das Produkt kein Sinken der Drehung zeigte, wenn seine alkoholische Lösung mit einigen Tropfen alkoholischen Kalis behandelt wurde. Ein optisch aktives Keton der obigen Struktur würde sicher durch die katalytische Wirkung des alkoholischen Alkalis racemisiert worden sein²⁾, und denentsprechend hätte, falls das Keton in der Lösung vorhanden gewesen wäre, sich eine Erniedrigung des Drehungswertes bemerkbar machen müssen. Man hätte aber auch vermuten können, daß die beobachtete Rechtsdrehung durch die Anwesenheit eines Äthylenoxyds, $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C} \\ \text{C}_2\text{H}_5 & < \text{H} \\ \diagdown & \diagup \\ & \text{O} \end{array}$, welches ein asymmetrisches

Kohlenstoffatom besitzt, verursacht sei; es ist jedoch bisher niemals beobachtet worden, daß ein Oxyd dieses Typus bei irgend einer Desaminierung der hierauf geprüften Amino-alkohole gebildet worden wäre. Wir vermuten demgenäß vorläufig, daß die beobachtete Rechtsdrehung dem Glykol zukommt.

Die folgenden Umwandlungen sind ausgeführt worden:

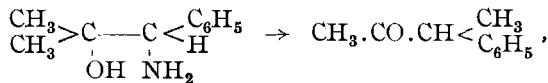


²⁾ Mc Kenzie und Dennler, B. **60**, 220 (1927); Mc Kenzie, Roger und Wills, Journ. chem. Soc. London **1926**, 779.

Zum Vergleich mit dem rechtsdrehenden Gemisch von *racem.* und *d*-Glykol, wurde das optisch reine *l*-Glykol aus *l*-Mandelsäure-äthylester und Äthyl-magnesiumbromid hergestellt.

Somit besteht ein merklicher Unterschied in dem Verhalten von salpetriger Säure gegen den optisch aktiven Diäthyl-amino-alkohol (V) und den optisch aktiven Dibenzyl-amino-alkohol. Aus dem Schema auf S. 285 der voranstehenden Abhandlung ist zu ersehen, daß Waldensche Umkehrung erfolgt, wenn salpetrige Säure auf eine optisch aktive Phenyl-amino-essigsäure einwirkt; dieser Vorgang ist von starker Racemisation begleitet³⁾. Keine Waldensche Umkehrung findet jedoch statt, wenn der optisch aktive Dibenzyl-amino-alkohol mit salpetriger Säure behandelt wird; dasselbe *d*-Glykol kann demgemäß leicht in optisch reinem Zustand sowohl aus *l*- wie aus *d*-Phenyl-amino-essigsäure erhalten werden. Andererseits ist aus dem oben erwähnten Schema zu erkennen, daß salpetrige Säure sowohl beim Übergang von I in II, als auch von V in VI eine Waldensche Umkehrung bewirkt; diese Umwandlungen sind in beiden Fällen von starker Racemisation begleitet. Es gibt also die *d*-Amino-säure das *l*-Glykol, während das *d*-Glykol aus der *l*-Amino-säure entsteht.

Da nun die Äthylgruppe eine nur geringe Sättigungskapazität besitzt, haben wir schon vermutet⁴⁾, daß die Hydroxylgruppe im *racem.* 2-Phenyl-2-amino-1.1-diäthyl-äthanol-(1) fest an das Kohlenstoffatom gebunden ist und die Tendenz zur Semi-pinakolin-Umlagerung aus diesem Grunde unterdrückt. Nun hat aber die Methylgruppe im Gegensatz zur Äthylgruppe eine große Sättigungskapazität, so daß bei dem entsprechenden Dimethyl-amino-alkohol die Hydroxylgruppe weniger fest am Kohlenstoffatom haften sollte, als beim Diäthyl-amino-alkohol. Wir setzten deshalb voraus, daß das Verhalten des Dimethyl- verschieden von dem des Diäthyl-amino-alkohols sein würde. Dies ist tatsächlich der Fall: Es wurde Semi-pinakolin-Desaminierung nachgewiesen:



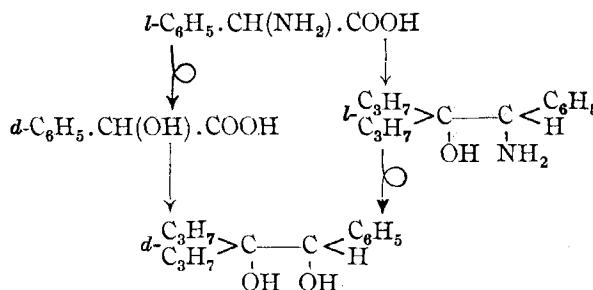
während sich für die Bildung des Glykols keine Anzeichen auffinden ließen.

Ebenso wie die Äthylgruppe hat die Benzylgruppe eine geringe Sättigungskapazität. Trotzdem entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 2-Phenyl-2-amino-1.1-dibenzyl-äthanol-(1) ein Gemisch von Keton und Glykol; dies läßt vermuten, daß die Sättigungskapazität der Benzylgruppe zwar klein, aber doch größer als die der Äthylgruppe ist, da die Semi-pinakolin-Umlagerung hier nicht verhindert wird. Andererseits ist zu beachten, daß in den Fällen, in welchen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Amino-alkohol nur das Glykol isoliert werden konnte, die an dem tertiären Kohlenstoffatom haftenden Gruppen aliphatisch waren. Es besteht deshalb die Möglichkeit, daß bei der Desaminierung des Dibenzyl-amino-alkohols die Benzylgruppe einen doppelten Einfluß ausübt, teils ihrem aliphatischen, teils ihrem aromatischen Charakter gemäß.

³⁾ Mc Kenzie und Clough, Journ. chem. Soc. London **95**, 777 [1909].

⁴⁾ Mc Kenzie und Roger, l. c.

Wir haben auch die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Hydrochlorid des *racem.* 2-Phenyl-2-amino-1,1-di-*n*-propyl-äthanols-(1) untersucht. Das einzige isolierte Produkt war das entsprechende Glykol, ein Keton konnten wir nicht nachweisen. Die Desaminierung des analogen *l*-Amino-alkohols gab ähnliche Resultate wie beim *l*-Diäthyl-amino-alkohol. Die folgenden Umwandlungen wurden ausgeführt:



Die Bildung des Glykols war in diesem Fall nicht zu erwarten, da nach Meerwein⁵⁾ die Sättigungskapazität der *n*-Propylgruppe nur unbedeutend geringer ist, als die der Methylgruppe, und nach Tiffeneau und Lévy⁶⁾ die Sättigungskapazität der beiden Gruppen annähernd identisch sein soll. Andererseits scheint es nach einer neueren Untersuchung von v. Auwers und Dersch⁷⁾ über Wanderungsfähigkeit und Haftfestigkeit organischer Radikale bei der Umwandlung alkylierter Oxy-pyrazoline, daß in den von diesen Autoren untersuchten Fällen die *n*-Propylgruppe eine Sättigungskapazität aufweist, die beträchtlich kleiner ist als die der Methylgruppe.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Diäthyl- und Di-*n*-propyl-amino-alkohole scheint die Hauptreaktion in der Bildung der Glykole zu bestehen. Wir isolierten bei diesen Reaktionen keines der entsprechenden Ketone, die durch Semi-pinakolin-Umlagerung hätten entstehen können, allerdings wurde ihre Abwesenheit auch nicht mit voller Bestimmtheit festgestellt. Die obigen Resultate lassen vermuten, daß in diesem besonderen Fall die *n*-Propylgruppe in ihrer Sättigungskapazität der Äthylgruppe näher als der Methylgruppe steht.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid auf *l*-Mandelsäure-äthylester.

Das bei der Einwirkung des Esters (1 Mol.) auf einen geringen Überschuß des Grignard-Reagens ($3\frac{1}{2}$ Mol.) entstehende Glykol wurde durch Umkristallisieren aus Leichtpetroleum (Sdp. 60–80°) gereinigt. Das

l-2-Phenyl-2-oxy-1,1-diäthyl-äthanol-(1),
(C₂H₅)₂C(OH).CH(OH).C₆H₅,

scheidet sich in Büscheln rechtwinkliger Nadeln ab, welche bei 48–48.5° schmelzen, während das *racem.* Glykol bei 89° schmilzt⁸⁾. Es ist leicht löslich in Äthylalkohol und Aceton.

⁵⁾ A. 419, 127 [1919].

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 186, 84 [1928].

⁷⁾ A. 462, 104 [1928]; vergl. v. Auwers und Düsterdiek, Journ. prakt. Chem. [2] 118, 53 [1928].

⁸⁾ Tiffeneau und Lévy, Bull. Soc. chim. France [4] 38, 735 [1923].

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74.2, H 9.3. Gef. C 74.1, H 9.1.

In Äthylalkohol: $\lambda = 2$, $c = 2$, $\alpha_D = -1.05^0$, $[\alpha]_D = -26^0$.

In Aceton: $\lambda = 2$, $c = 2.005$, $\alpha_D = -1.29^0$, $[\alpha]_D = -32^0$.

Dieses Glykol ist also linksdrehend wie der Ester, aus dem es gewonnen wurde. In dieser Beziehung gleicht es dem entsprechenden Dimethyl-glykol, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, aus *l*-Mandelsäure-methylester, welches in Aceton $[\alpha]_D = -21.6^\circ$ zeigt; es unterscheidet sich aber vom Glykol $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ aus demselben Ausgangsprodukt, das in Aceton die starke Rechtsdrehung $[\alpha]_D + 221^\circ$ aufweist⁹⁾.

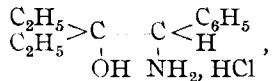
Es sei daran erinnert, daß die Glykole $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus *l*-Benzoin (das dieselbe Konfiguration wie *l*-Mandelsäure-methylester hat) ebenfalls rechtsdrehend sind: $[\alpha]_D + 34^\circ$ resp. $+ 27.4^\circ$ in Aceton.

Beiläufig gesagt, hatten wir nicht erwartet, daß das Glykol ($C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ ¹⁰) aus *l*-Mandelsäure-äthylester Rechtsdrehung in Aceton aufweisen würde. Die Benzylgruppe indessen verhält sich in dieser Beziehung verschieden von der Methyl- und Äthylgruppe und gleicht mehr der Phenylgruppe, obgleich ihr Einfluß auf das Drehungsvermögen viel weniger ausgesprochen ist, als das der letzteren Gruppe.

Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid auf *l*-Phenyl-amino-essigsäure-äthylester-Hydrochlorid.

10 g des Hydrochlorids¹¹⁾ (1 Mol.) wurden innerhalb von 45 Min. zu dem Grignard-Reagens aus 51 g Äthylbromid (10 Mol.) gefügt. Nach $3\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen wurde die Mischung mit Eis + verd. Salzsäure zersetzt und die ätherische Schicht mit verd. Salzsäure ausgezogen. Die vereinigten sauren Auszüge wurden mit einem Überschuß von starkem Ammoniak alkalisch gemacht und der freie Amino-alkohol mehrmals mit Äther extrahiert. Dann wurde ein Strom von trocknem Chlorwasserstoff in die zuvor getrocknete ätherische Lösung eingeleitet. Hierbei schied sich das Hydrochlorid (4 g) in fester Form ab; es wurde aus einem Gemisch von Äthylalkohol und Leichtpetroleum (Sdp. 60—80°) umkristallisiert. Das

l-2-Phenyl-2-amino-1,1-diethyl-äthanol-(1)-Hydrochlorid,



krystallisiert in durchsichtigen Nadeln, Schmp. 225–226°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, wenig löslich in Benzol und Leichtpetroleum.

$C_{12}H_{20}ONCl$. Ber. Cl 15.4, N 6.1. Gef. Cl 15.3, N 6.1.

In Wasser: $\lambda = 2$, $c = 2.058$, $\alpha_D^{17} = 1.18^\circ$, $[\alpha]_D^{17} = 28.7^\circ$

In Äthylalkohol: $l = 1$, $c = 1.785$, $\alpha_D^{18} = -0.30^0$, $[\alpha]^{18}_D = -17^0$.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *l*-2-Phenyl-2-amino-1,1-diäthyl-äthanol-(1)-Hydrochlorid.

Eine wäßrige Lösung von 1.1 g Na-Nitrit wurde allmählich zu der eiskalten Lösung von 1 g Hydrochlorid in 8 ccm verd. Salzsäure geftügt. Die

⁹⁾ Mc Kenzie und Wren, Journ. chem. Soc. London **97**, 473 [1910].

¹⁰⁾ Roger und Mc Kenzie, S. 272 ff. dieses Heftes.

¹¹⁾ Mc Kenzie und Mills, Journ. chem. Soc. London **127**, 283 (1925).

Lösung wurde ebenso behandelt, wie für *d*-2-Phenyl-2-amino-1.1-dibenzyl-äthanol-(I) beschrieben¹²⁾. Das Reaktionsprodukt schmolz bei 73–81°, enthielt keinen Stickstoff und zeigte in Aceton-Lösung: $l = 1$, $c = 1.998$, $\alpha_D + 0.20^0$.

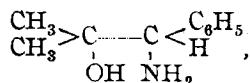
Beim Umkristallisieren aus Leichtpetroleum (Sdp. 60–80°) schieden sich Krystalle vom Schmp. 88–89° ab, die optisch inaktiv waren und beim Mischen mit dem *racem.* Glykol aus *d,l*-Mandelsäure-äthylester und Äthyl-magnesiumbromid keine Schmelzpunkts-Depression erkennen ließen. Aus den Mutterlaugen wurde in kleiner Menge ein halbfestes Öl erhalten, das in Äthylalkohol rechtsdrehend war: $l = 1$, $c = 0.916$, $\alpha_D + 0.25^0$. Als zu letzterer Lösung 3 Tropfen (0.05 ccm) alkoholischen Kalis (0.5205-n.) hinzugefügt wurden, war nach 67 Stdn. keine Änderung des Drehungswinkels zu beobachten. Es wurden dann noch einige Tropfen alkoholischen Kalis hinzugefügt; aber auch jetzt wurde die Drehung nach 24 Stdn. unverändert befunden. Es war also kein optisch aktives Keton in der rechtsdrehenden Lösung vorhanden.

Die Desaminierung wurde auch in essigsaurer Lösung ausgeführt. Hierbei wurde wiederum das *racem.* Glykol isoliert, während die Mutterlaugen einen unscharf zwischen 42° und 48° schmelzenden Körper ergaben, der in Äthylalkohol Rechtsdrehung zeigte.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *racem.* 2-Phenyl-2-amino-1.1-dimethyl-äthanol-(I)-Hydrochlorid.

10 g *racem.* Phenyl-amino-essigsäure-äthylester-Hydrochlorid (1 Mol.) wurden zum Grignard-Reagens aus 59 g Methyljodid (9 Mol.) hinzugefügt. Die Aufarbeitung des Produktes war ähnlich der schon für die Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid auf das *l*-Äthylester-Hydrochlorid beschriebenen. Das Hydrochlorid des Amino-alkohols fiel aus Benzol in Nadeln aus und schmolz bei 173–175°. Der freie Amino-alkohol wurde durch Zufügen eines Überschusses von Ammoniak erhalten und mit Äther ausgezogen. Das

racem. 2-Phenyl-2-amino-1.1-dimethyl-äthanol-(I),



krystallisiert aus Leichtpetroleum (Sdp. 80–100°) in Platten und schnilzt bei 82.5–83.5°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$. Ber. C 72.7, H 9.2. Gef. C 72.4, H 9.2.

Auf die Lösung des Hydrochlorids (1.5 g) in verd. Essigsäure ließen wir salpetrige Säure einwirken. Das entstandene Öl (0.8 g), das keinen Stickstoff enthielt, wurde in ein Semicarbazon übergeführt, das denselben Schmp. zeigte wie das entsprechende Derivat aus dem durch Dehydratation des *racem.* 2-Phenyl-2-oxy-1.1-dimethyl-äthanols-(I) mittels konz. Schwefelsäure¹³⁾ erhaltenen Produkt.

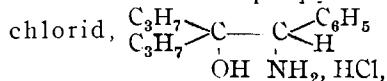
¹²⁾ Mc Kenzie und Mills, S. 284 ff. dieses Heftes.

¹³⁾ Lévy, Bull. Soc. chim. France [4] 29, 822 [1921].

Einwirkung von salpetriger Säure auf *racem.* 2-Phenyl-2-amino-1,1-di-n-propyl-äthanol-(1)-Hydrochlorid.

racem. Phenyl-amino-essigsäure-äthylester-Hydrochlorid (5 g) wurde allmählich zum Grignard-Reagens aus *n*-Propylbromid (26 g) hinzugesetzt; nach jedem Zufügen schied sich ein blaßgrünes Öl ab. Nach 3-stdg. Erhitzen wurde mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt, die saure Schicht mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Äther ausgezogen. Beim Behandeln des hierbei entstandenen Öls mit Salzsäure wurden aus der wäßrigen Lösung 1.1 g des Hydrochlorids erhalten. Das

racem. 2-Phenyl-2-amino-1,1-di-n-propyl-äthanol-(1)-Hydro-



krystallisiert aus einer Mischung von Aceton und Leichtpetroleum in feinen Nadeln, die bei 210–212° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{ONCl}$. Ber. Cl 13.8. Gef. Cl 14.0.

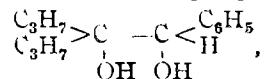
Das Hydrochlorid (1 g) wurde dann in verd. Essigsäure gelöst und mit salpetriger Säure wie üblich behandelt. Als das entstandene Produkt (0.7 g) 2-mal aus einem Gemisch von Benzol und Leichtpetroleum umkrystallisiert wurde, schied es sich in Nadeln (0.4 g) ab. Diese enthielten keinen Stickstoff und schmolzen bei 100–101°. Die Verbindung gab eine rötlich-braune Färbung mit konz. Schwefelsäure und war offenbar das *racem.* 2-Phenyl-2-oxy-1,1-di-n-propyl-äthanol-(1), das Tiffeneau und Lévy¹⁴⁾ als bei 100–101° schmelzend beschreiben.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 75.6, H 10.0. Gef. C 75.5, H 10.2.

Einwirkung von *n*-Propyl-magnesiumbromid auf *d*-Mandelsäure-äthylester.

Das Produkt der Einwirkung von *n*-Propyl-MgBr (4 Mol.) auf *d*-Mandelsäure-äthylester (1 Mol.) war ein Öl, das beim Stehen im Vakuum über konz. Schwefelsäure nur sehr langsam fest wurde. Es wurde durch Umkrystallisieren aus Leichtpetroleum (Sdp. 60–80°) gereinigt. Das

d-2-Phenyl-2-oxy-1,1-di-n-propyl-äthanol-(1).



scheidet sich in quadratischen Platten ab und schmilzt bei 67–68°. Es ist leicht löslich in Aceton und Äthylalkohol.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 75.6, H 10.0. Gef. C 75.7, H 10.1.

Es zeigte Rechtsdrehung in äthylalkoholischer Lösung: $1 = 2, c = 2.161, \alpha_D^{20} + 1.14^{\circ}$, $[\alpha_D^{20}] = 26.4^{\circ}$.

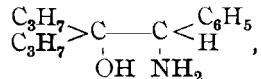
Einwirkung von *n*-Propyl-magnesiumbromid auf *l*-Phenyl-amino-essigsäure-äthylester-Hydrochlorid.

5 g des Hydrochlorids (1 Mol.) wurden allmählich zum Grignard-Reagens aus 26 g *n*-Propylbromid (9 Mol.) gefügt. 3-stdg. Erhitzen; Zer-

¹⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 33, 735 (1923).

setzen mit Eis und verd. Schwefelsäure; der freie Amino-alkohol wurde aus der wäßrigen Lösung durch Ammoniak erhalten und mit Äther ausgezogen; die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Leichtpetroleum. Das

l-2-Phenyl-2-amino-1,1-di-*n*-propyl-äthanol-(I),



bildet Büschel rechtwinkliger Nadeln und schmilzt bei 120—121°. Es ist leicht löslich in Äethylalkohol und in Aceton.

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ON}$. Ber. C 76.0, H 10.5. Gef. C 76.2, H 10.6.

Die Verbindung ist linksdrehend in Äethylalkohol: $1 = 2$, $c = 1.842$, $\alpha_D^{18} = -3.44^0$, $[\alpha]_D^{18} = -93.4^0$.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *l*-2-Phenyl-2-amino-1,1-di-*n*-propyl-äthanol-(I).

Der *l*-Amino-alkohol (1.1 g) wurde in verd. Essigsäure gelöst und wie gewöhnlich desaminiert. Beim Zufügen von Leichtpetroleum (Sdp. 60—80°) zum entstandenen Öl, setzte sich ein fester Körper 0.3 g ab, der in Lösung optisch inaktiv war. Beim Umkristallisieren aus Benzol und Leichtpetroleum ergab sich das bei 99—101° schmelzende *ravem*. Glykol. Aus der Mutterlauge, aus der die obigen 0.3 g sich abgeschieden hatten, fiel allmählich ein etwas ölicher Körper (0.4 g) aus, der in äethylalkoholischer Lösung rechtsdrehend war: $1 = 1$, $c = 2.548$, $\alpha_D^{24} = +0.36^0$.

Durch Umkristallisieren aus Leichtpetroleum wurde das *d*-Glykol vom Schmp. 66—68° erhalten. Nach dem Hinzufügen von einigen Tropfen alkoholischen Kalis behielt die Lösung ihre optische Aktivität unverändert noch nach 3 Tagen; somit war keines der entsprechenden optisch aktiven Ketone durch Semi-pinakolin-Umlagerung entstanden.

Zum Schluß sprechen wir dem Carnegie Trust für die Schottischen Universitäten auch an dieser Stelle unseren Dank dafür aus, daß er der einen von uns (Mary Stephen Lesslie) ein Stipendium gewährt hat.

Berichtigungen.

Jahrg. 61, Heft 9, S. 2175, 155 mm v. o. letzte Formel lies „III“ statt „II“.

Jahrg. 61, Heft 9, S. 2176, 12 mm v. o. lies „I oder II“ statt „I und II“.