

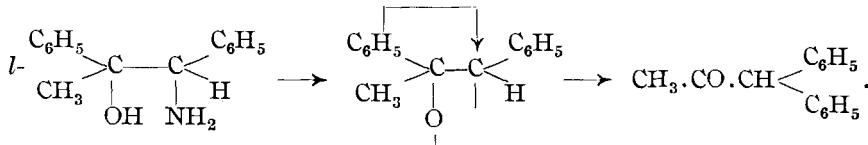
284. Alex. Mc Kenzie und Arthur Kelman Mills:
 Elimination der Aminogruppe aus tertiären Amino-alkoholen,
 VII. Mitteilung¹⁾: Wanderung von Kohlenwasserstoff-Radikalen
 bei Derivaten der optisch aktiven Desylamine.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews Universität.]
 (Eingegangen am 22. April 1929.)

Die Untersuchung des 1,2-Diphenyl-2-amino-1-methyl-äthanols-(I) lieferte eine Methode, um die Wanderungs-Tendenz der Phenyl- und Methyl-Gruppe während der Semi-pinakolin-Desaminierung mit einander zu vergleichen. Vor einigen Jahren in diesem Laboratorium angestellte Versuche, bei denen die *racem.* Modifikation des Amino-alkohols²⁾ mit salpetriger Säure behandelt wurde, führten nur zur Isolierung von *asymm.* Diphenyl-aceton, welches bei weitem das Hauptprodukt der Reaktion darstellte. Anzeichen für die Gegenwart eines isomeren Methyl-desoxybenzoins waren nicht vorhanden, aber dessen Abwesenheit wurde auch nicht wirklich bewiesen. Seit jener Zeit sind jedoch glücklicherweise die optisch aktiven Desylamin-Hydrochloride zugänglich geworden, so daß wir unsere Untersuchung weiter ausdehnen konnten³⁾.

Das *asymm.* Diphenyl-aceton, $(C_6H_5)_2CH.CO.CH_3$, besitzt kein *asymm.* Kohlenstoffatom und kann deshalb auch keine optische Aktivität aufweisen; andererseits hat das α -Methyl-desoxybenzoin, $(C_6H_5)(CH_3)CH.CO.C_6H_5$, ein *asymm.* Kohlenstoffatom, und das *d*-Keton ist auch bereits bekannt. Bei der Darstellung eines optisch aktiven Ketons durch Wanderung eines Kohlenwasserstoff-Radikals ist in keinem der bisher untersuchten Fälle⁴⁾ irgendeine Racemisation bemerkbar. Wenn also nach Einwirkung von salpetriger Säure auf den linksdrehenden Amino-alkohol das Reaktionsprodukt als optisch aktiv befunden wurde, so kann diese Aktivität nur der Gegenwart von optisch aktivem Methyl-desoxybenzoin zuzuschreiben sein und nicht dem entsprechenden Mono- oder Di-äthylenoxyd, da Oxyde dieses Typus anscheinend niemals bei Semi-pinakolin-Desaminierungen gebildet werden. Überdies zeigt *d*-Methyl-desoxybenzoin das hohe Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +207^\circ$ in Chloroform, so daß selbst Spuren davon leicht gefunden werden könnten.

Das *l*-1,2-Diphenyl-2-amino-1-methyl-äthanol-(I) ist bis jetzt nach zwei Methoden dargestellt worden: einmal aus *l*-Desylamin-Hydrochlorid und Methyl-magnesiumjodid, dann durch die Spaltung des *racem.* Alkohols mittels *d*-Campher-sulfonsäure-10. Seine optische Drehung in Äthylalkohol ist nur sehr unbedeutend, doch bildet es ein Hydrochlorid, das ausgesprochene Rechtsdrehung aufweist. Das Produkt der Einwirkung von salpetriger Säure auf den *l*-Alkohol zeigte, polarimetrisch untersucht, keine optische Aktivität; es bestand ausschließlich aus *asymm.* Diphenyl-aceton:



¹⁾ VI. Mitteilung: Mc Kenzie und Lesslie, B. 62, 288 [1929].

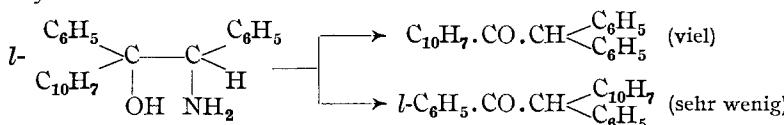
²⁾ Mc Kenzie und Roger, Journ. chem. Soc. London 125, 844 [1924].

³⁾ Mc Kenzie und Walker, Journ. chem. Soc. London 1928, 646.

⁴⁾ Mc Kenzie, Roger und Wills, Journ. chem. Soc. London 1926, 779; Mc Kenzie und Mills, B. 62, 284 [1929]; Kanao und Yaguchi, Journ. pharmac. Soc. Japan, Nr. 553 [1928].

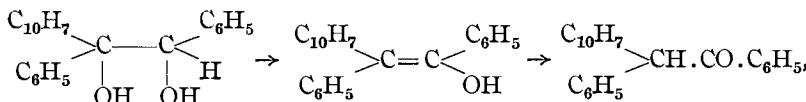
Die Wanderung war also ausschließlich auf die Phenyl-Gruppe beschränkt, während die Methyl-Gruppe überhaupt nicht wanderte. Es ist interessant, daß wir durch Anwendung polarimetrischer Methoden zu dieser Schlußfolgerung gelangt sind, während, wie schon gesagt, die Untersuchung des *racem.* Alkohols die Frage offen ließ.

Hierauf wurde die Phenyl-Gruppe mit der α -Naphthyl-Gruppe verglichen. Wie schon gezeigt, entsteht Diphenyl-acetonaphthon durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *racem.* 1,2-Diphenyl-2-amino-1- α -naphthyl-äthanol-(1), da die Phenylgruppe mit größerer Leichtigkeit wandert, als die α -Naphthylgruppe⁵). Wir haben unsere Arbeit nunmehr auf die Untersuchung des durch Einwirkung von α -Naphthyl-magnesium-bromid auf *d*-Desylamin-Hydrochlorid erhaltenen Amino-alkohols ausgedehnt. Dieser Alkohol ist stark linksdrehend, und das Drehungs-Vorzeichen bleibt bei der Überführung in das Hydrochlorid unverändert. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure liefert der *l*-Alkohol fast ausschließlich Diphenyl-acetonaphthon, da die Phenylgruppe mehr Tendenz zur Wanderung zeigt als die α -Naphthylgruppe. Es hat allerdings den Anschein, als ob die letztere Gruppe auch wandert, doch in sehr geringem Maße, da unter den Reaktionsprodukten eine sehr kleine Menge *l*- α -Naphthyl-desoxybenzoin vorhanden war:



Die Gegenwart des optisch aktiven Ketons verriet sich durch die geringe Linksdrehung des entaminierten Produktes. Diese optische Aktivität verschwindet allmählich unter dem racemisierenden Einfluß einer Spur von alkoholischem Kali, wobei eine sehr geringe Menge des *racem.* Ketons isoliert wurde. Wir waren überrascht, daß diese Desaminierung so einseitig verlief, daß die Isolierung des *l*- α -Naphthyl-desoxybenzoins praktisch unmöglich war.

In der Literatur sind andere Fälle beschrieben, in denen die Wanderungstendenzen der Phenyl- und α -Naphthylgruppen einander gegenübergestellt worden sind, und das Verhalten offenbar verschieden von dem eben beschriebenen ist. So wurde ein Gemisch von Diphenyl-acetonaphthon und α -Naphthyl-desoxybenzoin durch die Einwirkung von konz. Schwefelsäure aus α -Naphthyl-hydrobenzoin erhalten, und in dem Gemisch überwog sogar das α -Naphthyl-desoxybenzoin⁶⁾. Aber daraus folgt nicht durchaus, daß die α -Naphthylgruppe eine größere Wanderungstendenz besitzt als die Phenylgruppe, weil nämlich zwei verschiedene Reaktionen unter dem Einfluß der konz. Säure eingetreten sein können. So kann α -Naphthyl-desoxybenzoin durch den Mechanismus einer Dehydratation unter Bildung einer Vinylgruppe entstanden sein:

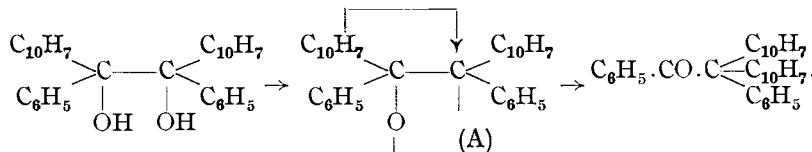


⁵) McKenzie und Richardson, Journ. chem. Soc. London **123**, 79 [1923]; McKenzie und Dennler, Journ. chem. Soc. London **125**, 2105 [1924].

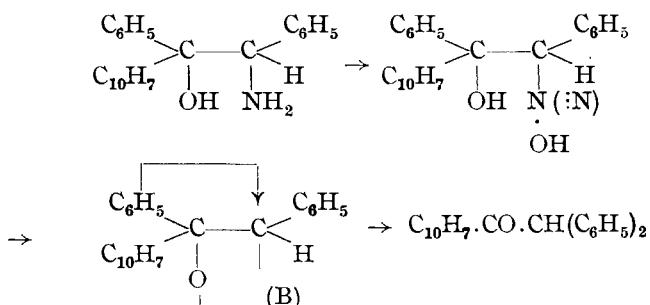
¹⁶) Orechoff und Tiffeneau, Compt. rend. Acad. Sciences 178, 1619 [1924]; McKenzie und Deunier, Journ. chem. Soc. London 125, 2203 [1924].

also ohne Wanderung von Kohlenwasserstoff-Radikalen, während Diphenylacetonaphthon vielleicht durch Semi-pinakolin-Umlagerung gebildet worden ist. Die Dehydratation dieses Glykols ist daher, streng genommen, nicht mit der Desaminierung des entsprechenden Amino-alkohols zu vergleichen, da der Mechanismus in beiden Fällen verschieden ist.

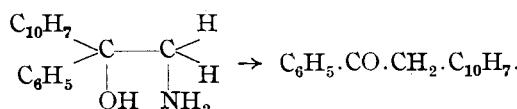
Es muß auch noch darauf hingewiesen werden, daß nach einer kürzlich gemachten Beobachtung⁷⁾ bei dem aus Phenyl- α -naphthyl-keton durch Reduktion mit Magnesium und Magnesiumjodid entstandenen Pinakol durch Acetylchlorid Dehydratation unter Bildung von Benzoyl-di- α -naphthyl-phenyl-methan erfolgt. Diese Reaktion kann nach folgendem Schema verlaufen sein:



Hier zeigt die Naphthylgruppe mehr Tendenz zur Wanderung als die Phenylgruppe, während in dem oben erwähnten Fall der Bildung des Diphenylacetonaphthons die Phenylgruppe vorzugsweise vor der Naphthylgruppe wandert:



Die Ähnlichkeit in der Struktur der hypothetischen intermediären Phasen (A) und (B) und die Verschiedenheit, mit der sie sich neu anordnen, lassen vermuten, daß räumliche Einflüsse bei der Bildung der Ketone im Spiele sind. Hingegen ist bei der Desaminierung des 1-Phenyl-2-amino-1- α -naphthyl-äthanols-(1) die Naphthylgruppe gewandert, und es ist kein Anzeichen vorhanden, daß die Phenylgruppe überhaupt gewandert ist⁸⁾:

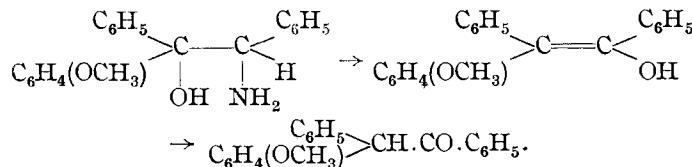


Weiterhin haben wir die Phenylgruppe auch mit der Anisylgruppe verglichen im Hinblick auf ihre Wanderung während der Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,2-Diphenyl-2-amino-1-anisyl-äthanol-(1), bei der, wie in den anderen untersuchten Fällen, nur eines der gebildeten Ketone optisch aktiv sein kann.

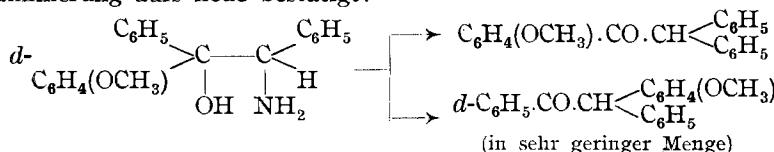
⁷⁾ Bachmann und Shankland, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 306 [1929].

⁸⁾ Luce, Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 145 [1925].

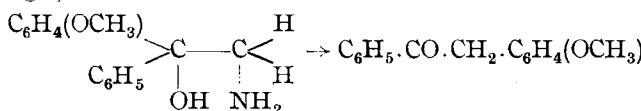
Auf *racem.* Desylamin-Hydrochlorid ließen wir die Grignard-Verbindung aus *p*-Brom-anisol einwirken; der entstehende *racem.* Amino-alkohol ergab bei der Desaminierung Anisyl-[diphenyl-methyl]-keton. Das isomere Anisyl-desoxybenzoin wurde durch Einwirkung von Mineralsäuren auf den Amino-alkohol gebildet. Dieses Resultat kann nach dem von Thomas und Bettzieche⁹⁾ für andere ähnliche Fälle vorgeschlagenen Schema interpretiert werden:



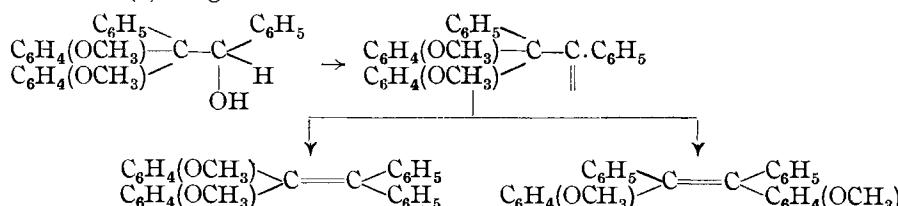
Der Amino-alkohol aus *d*-Desylamin-Hydrochlorid ist linksdrehend in methylalkoholischer Lösung, und sein Hydrochlorid ist ebenfalls linksdrehend. Der *racem.* Alkohol wurde mittels *d*-Campher-sulfonsäure-10 gespalten, und beide enantiomorphen Formen wurden isoliert. Die Einwirkung von Mineralsäuren auf den *d*-Amino-alkohol war von vollständiger Racemisation begleitet, das Produkt war *racem.* Anisyl-desoxybenzoin. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf den *d*-Amino-alkohol ergab fast ausschließlich Anisyl-[diphenyl-methyl]-keton, doch war unter den Reaktionsprodukten auch eine sehr geringe Menge *d*-Anisyl-desoxybenzoin. Somit war die große Wanderungs-Tendenz der Phenylgruppe bei der Semi-pinakolin-Desaminierung aufs neue bestätigt:



Der Unterschied zwischen dieser Reaktion und der Desaminierung von 1-Phenyl-2-amino-1-anisyl-äthanol-(1) ist auffallend; so wandert bei der Umwandlung¹⁰⁾:



die Anisylgruppe offenbar leichter als die Phenylgruppe. Die Phenyl- und Anisylgruppen sind im Hinblick auf ihre Wanderungs-Tendenz auch von Lévy¹¹⁾ bei der Dehydratation von 1,2-Diphenyl-1,1-dianisyl-äthanol-(2) verglichen worden:



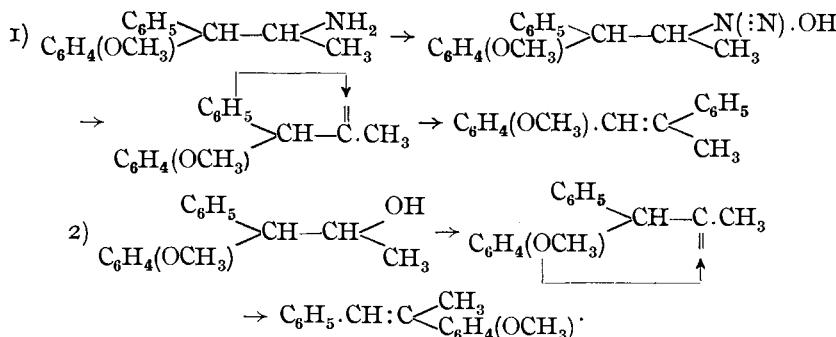
⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **140**, 261 [1924].

¹⁰⁾ Orechoff und Roger, Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 70 [1925].

¹¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **29**, 878 [1921].

Als der Alkohol mit konz. Schwefelsäure behandelt wurde, schien die Phenylgruppe leichter als die Anisylgruppe zu wandern; ließ man jedoch verd. Schwefelsäure auf ihn einwirken, so war das Gegenteil der Fall.

Im selben Zusammenhang wurde gezeigt, daß bei der Desaminierung von *1*-Anisyl-*1*-phenyl-propylamin-(2) die Phenylgruppe leichter zu wandern scheint, als die Anisylgruppe, während bei der Dehydratation des entsprechenden Alkohols, des *1*-Anisyl-*1*-phenyl-propanols-(2), das Gegenteil der Fall ist¹²):



In diesen von den französischen Autoren untersuchten Fällen erleidet dasselbe Zwischenprodukt je nach den Versuchs-Bedingungen verschiedene Umwandlungen.

Die in der vorliegenden Arbeit festgelegten Unterschiede der Phenyl- und der α -Naphthylgruppe einerseits, der Phenyl- und Anisylgruppe andererseits scheinen darzulegen, daß die als Ergebnis von Gruppen-Wanderungen erfolgte Bildung von Verbindungen eine direkte Folge von räumlichen Veränderungen ist, die durch die besonderen Versuchs-Bedingungen geschaffen werden.

Das optische Drehungsvermögen der verschiedenen Amino-alkohole und ihrer Hydrochloride wurde für Licht verschiedener Wellenlänge bestimmt, ausgenommen beim *l*-1,2-Diphenyl-2-amino-1-methyl-äthanol-(1), dessen optische Aktivität sehr unbedeutend war. Wenn $\frac{1}{\alpha}$ gegen λ^2 eingesetzt wurde, so lagen die abgeleiteten Beträge sowohl für die freien Amino-alkohole, wie für ihre Hydrochloride auf einer geraden Linie, und die Rotationsdispersion schien normal zu sein. Diese Methode ist indessen nach Rupe¹³⁾ nicht ganz einwandfrei.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf *l*-Desvamin-Hydrochlorid.

4.5 g (1 Mol.) *l*-Desylamin-Hydrochlorid, das durch Spaltung des *racem.* Hydrochlorids mittels *d*- γ , γ , γ -Trichlor- β -oxy-buttersäure¹⁴⁾ erhalten worden war, wurden im Verlauf von 5 Min. zu dem Grignard-Reagens aus 15.5 g (6 Mol.) Methyljodid hinzugefügt. Das Gemisch wurde 30 Min. erhitzt, dann durch Eis, Ammoniumchlorid und Ammoniak zersetzt. Das aus der ätherischen Lösung gewonnene Produkt war ein Gemisch von farblosen Krystallen

¹²⁾ Lévy, Gallais und Abragam, Bull. Soc. chim. France [4] 43, 868 [1928].

¹³⁾ A. 459, 171 [1927].

¹⁴⁾ Mc Kenzie und Walker, 1. c.

und einem gelben Öl. Es wurde mittels Petroläthers (Sdp. 60—80°) extrahiert; aus dem Petroläther-Extrakt wurde ein fester Körper erhalten, der in Äthylalkohol eine sehr schwache Rechtsdrehung zeigte, die auch nach mehrfachem Umkristallisieren aus Petroläther konstant blieb. Ausbeute 2.5 g.

l-1,2-Diphenyl-2-amino-1-methyl-äthanol-(1), $(C_6H_5)(CH_3)C(OH)CH(NH_2).C_6H_5$, ist wenig löslich in Petroläther, aus dem es in Rosetten von farblosen Nadeln kristallisiert, die bei 73—74° schmelzen. Es ist leicht löslich in Äthylalkohol, Benzol, Aceton oder Chloroform und sehr wenig löslich in Wasser. Zufügen einer Spur konz. Schwefelsäure gibt eine hellrosa Färbung.

$C_{13}H_{17}ON$. Ber. C 79.3, H 7.5. Gef. C 79.2, H 7.7.

Die Verbindung zeigte in Äthylalkohol nur schwache Linksdrehung:

$l = 2$, $c = 1.9985$, $\alpha_D^{16} = -0.20^\circ$, $[\alpha]_D^{16} = -5^\circ$.

Das Hydrochlorid kommt aus wäßrigem Äthylalkohol in Nadeln heraus, Schmp. 266—267°. Es ist wenig löslich in Wasser und zeigt ausgesprochene Rechtsdrehung: in Äthylalkohol ($l = 2$, $c = 2.0075$):

λ	6563	5893	5461	4861	4358
α^{18}	+ 1.85°	+ 2.31°	+ 2.72°	+ 3.82°	+ 4.87°
$[\alpha]^{18}$...	+ 46°	+ 58°	+ 68°	+ 95°	+ 121°

und in Methylalkohol ($l = 2$, $c = 2.0145$):

λ	6563	5893	5461	4861
α^{20}	+ 1.51°	+ 1.89°	+ 2.26°	+ 3.08°
$[\alpha]^{20}$	+ 37°	+ 47°	+ 56°	+ 76°

Spaltung des *racem.* 1,2-Diphenyl-2-amino-1-methyl-äthanols-(1).

Eine Lösung von 20 g des *racem.* Amino-alkohols¹⁵⁾ vom Schmp. 110—111° und 21 g *d*-Campher-sulfonsäure-10 in 500 ccm kochendem Wasser schied beim Abkühlen Krystalle ab; nach 4-maligem Umkristallisieren aus Wasser war das Campher-sulfonat, das sich in Rosetten feiner Nadeln ausschied, optisch rein. Es schmolz bei 219—220° unt. Zers. Ausbeute 8.2 g.

In Äthylalkohol:

$l = 2$, $c = 1.6115$, $\alpha_D^{19} + 1.70^\circ$, $[\alpha]_D^{19} + 53^\circ$.

Die Lösung des Salzes in 150 ccm kochendem Wasser wurde abgekühlt und mit Ammoniak alkalisch gemacht; der freie Amino-alkohol, der als Öl ausfiel, wurde mit Äther ausgezogen. Das erhaltene Öl wurde dann mit einem Gemisch von Äthylalkohol und Salzsäure erhitzt, wonach sich beim Abkühlen Rosetten von Nadeln abschieden (4 g). Diese schmolzen bei 266 bis 267° und waren mit dem schon beschriebenen *d*-Hydrochlorid identisch.

In Äthylalkohol:

$l = 2$, $c = 2.011$, $\alpha_{5461}^{17} + 2.72^\circ$, $[\alpha]_{5461}^{17} + 68^\circ$.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *d*-1,2-Diphenyl-2-amino-1-methyl-äthanol-(1)-Hydrochlorid.

Zu der in einer Kältemischung abgekühlten Lösung von 3 g *d*-Hydrochlorid in 60 ccm verd. Essigsäure wurden 20 ccm einer wäßrigen Lösung von Na-Nitrit (2.3 g) nach und nach innerhalb 7 Stdn. hinzugefügt. Die Lösung wurde mit Na-Carbonat neutralisiert und das Öl mit Äther extrahiert. Nach Vertreibung des letzteren wurde das Öl (2.5 g) in Chloroform gelöst und

¹⁵⁾ Mc Kenzie und Barrow, Journ. chem. Soc. London 103, 1331 [1913].

polarimetrisch untersucht ($l = 2$, $c = 2.0755$), wobei keine optische Aktivität festgestellt wurde. Das nach dem Entfernen des Chloroforms erhaltene Öl wurde in Petroläther (Sdp. 40–60°), der etwas Äthylalkohol enthielt, gelöst. Das ausgeschiedene Öl wurde allmählich fest; der feste Körper verwandelte sich beim Umkristallisieren aus Petroläther in hexagonale Prismen, die bei 58.5–59° schmolzen. Letztere bestanden aus *asymm.* Diphenyl-aceton, denn sie ergaben mit einer Probe des Ketons, das aus 2-Methyl-2-oxy-1,1-diphenyl-äthanol-(1)¹⁶⁾ durch Dehydratation erhalten worden war, keine Schmelzpunkts-Depression.

Einwirkung von α -Naphthyl-magnesiumbromid auf
d-Desylamin-Hydrochlorid.

5 g (1 Mol.) *d*-Desylamin-Hydrochlorid, das durch Spaltung des *racem.* Hydrochlorids mittels l - γ , γ -Trichlor- β -oxy-buttersäure¹⁷⁾ erhalten worden war, wurden allmählich zu dem Grignard-Reagens aus 25 g (6 Mol.) α -Brom-naphthalin hinzugefügt. Es wurde 3 Stdn. erhitzt, dann wie vorher zersetzt und das Produkt der Wasserdampf-Destillation unterworfen, um Naphthalin und Dinaphthyl zu entfernen. Das zurückbleibende Öl wurde in das Hydrochlorid überführt, welches nach 1-maligem Umkristallisieren aus gereinigtem Spiritus optisch rein war. Ausbeute 3.2 g.

Das *l*-1,2-Diphenyl-2-amino-1- α -naphthyl-äthanol-(1)-Hydrochlorid ist wenig löslich in gereinigtem Spiritus, aus dem es in Nadeln krystallisiert. Schmp. 219–220° unt. Zers.

In Methylalkohol ($l = 2$, $c = 2.009$):

λ	6563	5893	5461	4861	4358
α^{15}	—6.12°	—7.88°	—9.47°	—12.66°	—16.77°
$[\alpha]^{15}$...	—152°	—196°	—236°	—315°	—417°

Das *l*-Hydrochlorid (3.2 g) wurde dann mit Ammoniak zersetzt und der freie Amino-alkohol aus Petroläther (Sdp. 80–100°), der etwas Alkohol enthielt, umkristallisiert. Ausbeute: 2.3 g.

l-1,2-Diphenyl-2-amino-1- α -naphthyl-äthanol-(1), $(C_6H_5)(C_{10}H_7)C(OH).CH(NH_2).C_6H_5$, ist wenig löslich in Äthylalkohol, aus dem die Verbindung in langen Nadeln vom Schmp. 177–178° krystallisiert. Sie gibt eine hellgrüne Färbung mit konz. Schwefelsäure.

$C_{24}H_{21}ON$. Ber. C 84.9, H 6.2. Gef. C 84.8, H 6.3.

In Aceton ($l = 2$, $c = 2.0175$):

λ	6563	5893	5461	4861	4358
α^{17}	—9.28°	—11.61°	—15.36°	—19.27°	—27.11°
$[\alpha]^{17}$...	—230°	—288°	—381°	—478°	—672°

Einwirkung von salpetriger Säure auf *l*-1,2-Diphenyl-2-amino-1- α -naphthyl-äthanol-(1)-Hydrochlorid.

2 g *l*-Hydrochlorid wurden mit 100 ccm 25-proz. wäßriger Essigsäure erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung von einer Spur Ungelöstem abfiltriert. Die Desaminierung wurde durch 4-stdg. Einwirkung einer Lösung

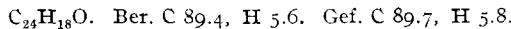
¹⁶⁾ Mc Kenzie und Roger, Journ. chem. Soc. London **125**, 852 [1924].

¹⁷⁾ Mc Kenzie und Walker, 1. c.

von Na-Nitrit (1.2 g) in 10 ccm Wasser bei etwa 6° ausgeführt. Der Niederschlag (1.8 g) zeigte die folgende Drehung in Aceton:

$$l = 2, c = 2.014, \alpha_D^{20} = -0.19^{\circ}.$$

Die Verbindung krystallisierte aus Petroläther in Nadeln (1.6 g). Diese schmolzen bei 108—109°, zeigten in Aceton keine optische Aktivität ($l = 2, c = 2.0096$) und bestanden aus Diphenyl-acetonaphthon.



Ein Gemisch dieser Substanz mit dem durch Einwirkung von α -Naphthyl-magnesiumbromid auf Diphenyl-acetylchlorid¹⁸⁾ erhaltenen Keton ergab keine Schmelzpunkts-Depression.

Die Mutterlauge der Krystallisation wurde zur Trockne verdampft. Der feste Rückstand (0.15 g) gab in Äthylalkohol die folgende Drehung:

$$l = 1, c = 1.542, \alpha_D^{20} = -0.33^{\circ}.$$

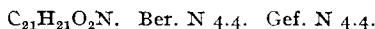
Diese Lösung wurde im Polarimeterrohr mit 3 Tropfen alkohol. Kali vermischt¹⁹⁾, nach 30 Min. war die Drehung: $\alpha_D = -0.14^{\circ}$; 30 Min. später war die Drehung $\alpha_D = -0.06^{\circ}$, und nach weiteren 30 Min. war die Lösung optisch inaktiv. Aus der resultierenden Lösung wurde *racem.* α -Naphthyl-desoxybenzoin, in Prismen vom Schmp. 109—110° krystallisierend, isoliert. Ein Gemisch dieses Produktes mit dem durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Phenyl- α -naphthyl-chlor-acetylchlorid²⁰⁾ erhaltenen ergab keine Schmelzpunkts-Depression.

Einwirkung von Anisyl-magnesiumbromid auf *racem.* Desylamin-Hydrochlorid.

20 g (1 Mol.) *racem.* Desylamin-Hydrochlorid²¹⁾ wurden allmählich zu dem Grignard-Reagens aus 76 g (5 Mol.) *p*-Brom-anisol hinzugefügt; dann wurde 4 Stdn. erhitzt und durch Eis, Ammoniumchlorid und Ammoniak zersetzt. Über Nacht ließ man das in der ätherischen Schicht enthaltene voluminöse Produkt abfiltrieren und krystallisierte es aus Äthylalkohol um. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 15 g. Weitere 2 g wurden aus dem in der ätherischen Lösung enthaltenen Amino-alkohol durch Überführung in das Hydrochlorid und Zersetzung des letzteren mit Ammoniak erhalten.

racem. 1.2-Diphenyl-2-amino-1-anisyl-äthanol-(1), $C_6H_4(OCH_3)(C_6H_5)C(OH).CH(NH_2).C_6H_5$, ist wenig löslich in Äther. Es krystallisiert aus Äthylalkohol in Nadeln, schmilzt bei 161—162° und gibt eine gelbe Färbung mit konz. Schwefelsäure.

Der Stickstoff wurde durch Einwirkung von Na-Nitrit auf eine Lösung des Amino-alkohols in 50-proz. Essigsäure bestimmt.



Das Hydrochlorid krystallisiert aus Äthylalkohol in Nadeln und schmilzt bei 211—212°.

¹⁸⁾ Mc Kenzie und Dennler, Journ. chem. Soc. London **125**, 2105 [1924].

¹⁹⁾ Mc Kenzie und Smith, B. **58**, 894 [1925]; Mc Kenzie, Roger und Wills, 1. c.; Roger und Mc Kenzie, B. **62**, 272 [1929].

²⁰⁾ Mc Kenzie und Tattersall, Journ. chem. Soc. London **127**, 2522 [1925].

²¹⁾ Pschorr und Brüggemann, B. **35**, 2740 [1902].

Bildung von Ketonen aus *racem.* 1.2-Diphenyl-2-amino-1-anisyl-äthanol-(1).

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Amino-alkohol (3 g) erfolgte in essigsaurer Lösung. Nach dem Umkristallisieren aus rektifiziertem Spiritus wurde das Anisyl-[diphenyl-methyl]-keton (2.5 g) in rechtwinkligen Prismen vom Schmp. 130—131° erhalten.

Ber. C 83.4, H 6.0. Gef. C 83.2, H 5.9.

Lagrange²²⁾, der dieses Keton durch Oxydation des entsprechenden sek. Alkohols erhielt, gibt den Schmp. 129—130° an.

0.7 g des Amino-alkohols wurden 2 Stdn. mit 75 ccm verd. Salzsäure, der etwas Alkohol zugesetzt war, erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der erhaltene Niederschlag aus rektifiziertem Spiritus umkristallisiert. Es schieden sich Nadeln vom Schmp. 87.5—88°, das Anisyl-desoxybenzoin, ab. Sein Oxim schmilzt in Übereinstimmung mit dem in der Literatur angegebenen Wert bei 139—140²³⁾. Anisyl-desoxybenzoin wurde auch als Einwirkungsprodukt von kalter konz. Schwefelsäure auf den Amino-alkohol isoliert.

Einwirkung von Anisyl-magnesiumbromid auf *d*-Desylamin-Hydrochlorid.

4 g (1 Mol.) *d*-Desylamin-Hydrochlorid wurden zu dem Grignard-Reagens aus 15 g (5 Mol.) *p*-Brom-anisol hinzugefügt. Es wurde 4 Stdn. erhitzt und wie früher zersetzt. Die geringe Menge des in der ätherischen Schicht suspendierten Niederschlages wurde abfiltriert und aus Äthylalkohol umkristallisiert. Es wurden nur 0.2 g des reinen Amino-alkohols erhalten. Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten ein rötliches Öl. Durch Hinzufügen von verd. Salzsäure und Äther wurde aus diesem das Hydrochlorid (1.2 g) ausgefällt, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthylalkohol optisch rein war.

l-1.2-Diphenyl-2-amino-1-anisyl-äthanol-(1)-Hydrochlorid ist wenig löslich in Äthylalkohol, aus dem es in Büscheln rechtwinkliger Prismen vom Schmp. 204—206° krystallisiert.

In methylalkoholischer Lösung ist es linksdrehend (*l* = 1, *c* = 2.043):

λ	6563	5893	5461	4861	4358
α ¹⁶	—1.91°	—2.41°	—2.90°	—3.83°	—5.10°
[α] ¹⁶	—93°	—118°	—142°	—187°	—250°

l-1.2-Diphenyl-2-amino-1-anisyl-äthanol-(1), das durch Zufügen von Ammoniak zu einer wässrigen Lösung des Hydrochlorids erhalten wurde, ist wenig löslich in rektifiziertem Spiritus, aus dem es in Rosetten von rechtwinkligen Prismen krystallisiert. Schmp. 146—147°.

$C_{21}H_{21}O_2N$. Ber. C 79.0, H 6.6. Gef. C 79.0, H 6.5.

In Methylalkohol (*l* = 1, *c* = 1.996):

λ	6708	6563	6162	5893	5461	5106	4861
α ¹⁸	—3.22°	—3.34°	—3.85°	—4.33°	—5.17°	—6.12°	—6.97°
[α] ¹⁸	—161°	—167°	—193°	—217°	—259°	—307°	—349°

²²⁾ Ann. Chim. Phys. [10] 8, 363 [1927].

²³⁾ Orechoff und Tiffeneau, Bull. Soc. chim. France [4] 29, 445 [1921].

Optische Spaltung des *racem.* 1.2-Diphenyl-2-amino-1-anisyl-äthanols-(1).

17 g des *racem.* Amino-alkohols wurden in 300 ccm siedendem rektifiziertem Spiritus gelöst und eine Lösung von 12.6 g *d*-Campher-sulfon-säure-10 in möglichst wenig warmem Wasser hinzugefügt. Beim Abkühlen schieden sich 11.5 g Krystalle ab. Diese zeigten in Methylalkohol $[\alpha]_D^{17} + 86^\circ$ ($c = 2.063$). Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Äthylalkohol war das Salz optisch rein. Ausbeute: 8 g.

d-1.2-Diphenyl-2-amino-1-anisyl-äthanol-(1)-*d*-Campher-sulfonat-10' kristallisiert in Nadeln, die nach vorherigem Erweichen bei 220 bis 221° unt. Zers. schmelzen.

In Methylalkohol:

$$(l = 2, c = 2.0104) \alpha_D^{15} + 3.92^\circ, [\alpha]_D^{15} + 97^\circ.$$

Die Verbindung ist wenig löslich in Chloroform. Der freie Amino-alkohol wurde durch Zersetzen des Salzes mittels Ammoniaks erhalten und aus rektifiziertem Spiritus umkristallisiert. Ausbeute 4.3 g.

d-1.2-Diphenyl-2-amino-1-anisyl-äthanol-(1) scheidet sich in rechtwinkligen Prismen vom Schmp. 146—147° ab.

Die für die Drehung in Methylalkohol ($l = 2, c = 2.0104$) gefundenen Werte waren:

λ	6708	6563	6162	5893	5461	5106	4861
α^{20}	+ 6.48°	+ 6.78°	+ 7.81°	+ 8.69°	+ 10.42°	+ 12.36°	+ 14.02°
$[\alpha]^{20}$	+ 161°	+ 169°	+ 194°	+ 216°	+ 259°	+ 307°	+ 349°

Aus der Mutterlauge schieden sich 7.5 g eines festen Körpers ab. Dieses Salz zeigte in Methylalkohol ($c = 2.038$) $[\alpha]_D - 53^\circ$ und schien nach 2-maligem Umkristallisieren aus rektifiziertem Spiritus optisch rein zu sein. Ausbeute 4.5 g.

l-1.2-Diphenyl-2-amino-1-anisyl-äthanol-(1)-*d*-Campher-sulfonat-10' schied sich in Nadeln ab, die nach vorherigem Erweichen bei 211 bis 213° unt. Zers. schmolzen. Es unterscheidet sich von seinem Diastereoisomeren durch seine leichte Löslichkeit in Chloroform.

In Methylalkohol

$$(l = 2, c = 2.02) \alpha_D^{17} - 2.68^\circ, [\alpha]_D^{17} - 66^\circ.$$

Durch Zersetzung des Salzes mit Ammoniak wird der freie *l*-Amino-alkohol (2.5 g) erhalten. Er schmolz bei 146—147°. Bei der polarimetrischen Untersuchung in Methylalkohol ergaben sich Werte, die in sehr genauer Übereinstimmung mit den für die Verbindung aus *d*-Desylamin-Hydrochlorid schon angegebenen standen.

Das *l*-Hydrochlorid, das bei diesem Versuch aus dem *l*-Amino-alkohol erhalten wurde, schmolz bei 204—206°; die bei der polarimetrischen Untersuchung in Methylalkohol erhaltenen Werte erwiesen sich ebenfalls als in sehr genauer Übereinstimmung mit denen des *l*-Salzes aus *d*-Desylamin-Hydrochlorid.

Bildung von Ketonen aus *d*-1.2-Diphenyl-2-amino-1-anisyl-äthanol-(1).

Einwirkung von salpetriger Säure: Die Desaminierung von 2 g *d*-Amino-alkohol durch salpetrige Säure ergab 1.9 g eines Produktes, welches bei 129.5—130.5° schmolz und in Aceton schwach rechtsdrehend war:

$$l = 2, c = 2.0032, \alpha_D^{17} + 0.14^\circ, [\alpha]_D^{17} + 3^\circ.$$

Nach dem Umkristallisieren aus rektifiziertem Spiritus schied sich Anisyl-[diphenyl-methyl]-keton (1.7 g) in Prismen ab, die bei 130—131° schmolzen. Ein Gemisch dieser Verbindung mit dem aus dem *racem.* Amino-alkohol erhaltenen Keton ergab keine Schmelzpunkts-Depression. Bei der polarimetrischen Untersuchung in Aceton erwies sich die Verbindung als optisch inaktiv. Aus der Mutterlauge wurden Nadeln (0.1 g) erhalten, die in Äthylalkohol schwach rechtsdrehend waren:

$$l = 1, c = 0.79, \alpha_D + 0.18^{\circ}.$$

Durch Hinzufügen von 3 Tropfen alkohol. Kalis zu dieser Lösung sank die Drehung nach 50 Min. auf $\alpha_D + 0.07^{\circ}$, und nach 100 Min. war die Racemisation vollständig. Aus dieser Lösung wurde eine winzige Menge *racem.* Anisyl-desoxybenzoin isoliert. Dieses schmolz bei 87—88°, und der Schmp. wurde durch Vermischen mit dem Keton, das durch Einwirkung von Salzsäure auf den *racem.* Amino-alkohol erhalten worden war, nicht heruntergedrückt.

Einwirkung von Salzsäure: 1 g *d*-Amino-alkohol wurde unter Rückfluß 30 Min. mit verd. Salzsäure, der soviel Alkohol zugesetzt war, daß die Verbindung in Lösung ging, erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich Nadeln ab (0.7 g); diese schmolzen bei 87—88°, zeigten in Aceton keine optische Aktivität ($l = 1, c = 2.008$) und bestanden aus *racem.* Anisyl-desoxybenzoin.

Wir möchten dem Carnegie Trust der Schottischen Universitäten auch an dieser Stelle unsern Dank aussprechen für die bei der Ausführung dieser Untersuchung gewährte Unterstützung.

285. Günther Schiemann: Über aromatische Fluorverbindungen, III.: Nitrierung der Fluor-toluole.

(Eingegangen am 6. Mai 1929.)

Die Nitrierung von Fluor-benzol, wie auch von Substitutionsprodukten des Fluor-benzols ist bereits recht oft versucht worden. Überhaupt ist die Nitrierung die fast allein bearbeitete Substitutionsreaktion. Dies hat einmal darin seinen Grund, daß man über die „dirigierende Kraft“ des Fluors je nach den erhaltenen Nitroprodukten bestimmte Aussagen machen kann. Vor allem aber führt über Nitrostoffe, die durch Reduktion in die entsprechenden Fluor-amino-Verbindungen überführbar sind, der Weg zu difluorierten Verbindungen. Auch die Darstellung von Verbindungen, die mehr als zwei Fluoratome am aromatischen Kern enthalten, wird so gelingen. Um die „orientierende Wirkung“ des Fluors mit derjenigen des Methyls vergleichen zu können¹⁾, interessierte nun die Nitrierung der Fluor-toluole. Gleichzeitig wurde durch sie die Gewinnung fluorierter Toluidine vorbereitet, die Ausgangsmaterial für höher fluorierte Toluole einerseits, für Difluor-benzaldehyde und -benzoësäuren und deren Derivate andererseits sind.

¹⁾ vergl. hierzu A. F. Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern (1910), S. 461ff.