

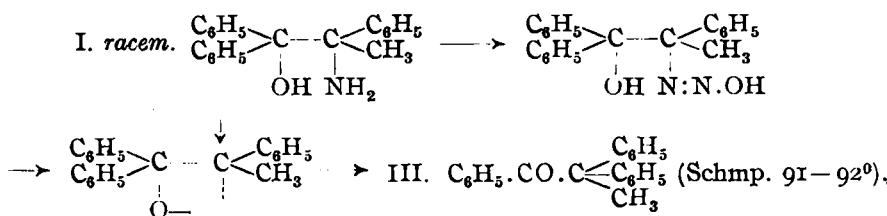
an Oxalat versetzt und einige Zeit stehen läßt. — Bis herab zu 0.5% Ca (10 mg Sr + 0.05 mg Ca je ccm) gelingt der Nachweis in folgender Ausführungsform: Die zu prüfende Lösung (5 ccm) wird ammoniakalisch gemacht und mit etwa 0.5 g festem Natriumthiosulfat bis ans Sieden erhitzt. Dann wird konz. Ammoniumsulfat-Lösung zugetropft, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt<sup>3)</sup> und Farbstoff-Lösung zugegeben<sup>4)</sup>. Nun verteilt man Lösung und Niederschlag durch mehrfaches Hin- und Hergießen annähernd gleichmäßig auf 2 Reagensgläser, die selbstverständlich völlig gleich gefärbt erscheinen und diese Gleichheit zunächst auch beibehalten, wenn dem einen 2—3 Tropfen gesättigtes Ammoniumoxalat-Lösung zugesetzt werden. Allmählich aber (Erwärmung beschleunigt) färbt sich in dem oxalathaltigen Glas der Bodenkörper blau an; man erkennt den Unterschied sowohl beim Aufschütteln (gegen einen weißen Hintergrund, Rücken zum Fenster), besonders leicht aber bei abgesetztem Niederschlag und Betrachtung von unten (Spiegel). Im Oxalat-Glas ist der Niederschlag gegen die Lösung deutlich blau (manchmal etwas grünlich), im anderen erscheint er weiß oder, mit der Lösung verglichen, sogar etwas rötlich angefärbt. Der Unterschied zwischen den beiden Gläsern ist bei dieser Art der Betrachtung bei 0.5% Ca noch überaus deutlich; bei calcium-freiem Strontium ist in oxalathaltiger und oxalat-freier Lösung der Niederschlag völlig gleich gefärbt.

Frankfurt a. M., Chem. Institut d. Universität.

**48. Alex. McKenzie und James Robertson Myles:  
Pinakolin-Desaminierung, I. Mitteil.: Einwirkung von salpetriger  
Säure auf Amino-alkohole, die sich von der  $\alpha$ -Amino-hydrotropasäure ableiten.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews University.]  
(Eingegangen am 18. Dezember 1931.)

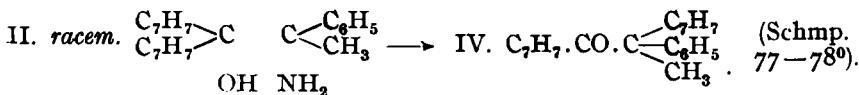
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amino-alkohole, die durch Reaktion von Phenyl- und *p*-Tolyl-magnesiumbromid mit  $\alpha$ -Amino-hydrotropasäure-äthylester hergestellt wurden. In keiner dieser Umsetzungen mit salpetriger Säure wurde die Aminogruppe durch Hydroxyl unter Bildung des entsprechenden Pinakols ersetzt, sondern es bildeten sich Ketone, so daß wir hier die ersten Beispiele einer sog. Pinakolin-Desaminierung vor uns haben. In Analogie mit der früher als Arbeits-Hypothese für den Mechanismus der Semi-pinakolin-Desaminierung<sup>1)</sup> aufgestellten Interpretation können die Umwandlungen wie folgt dargestellt werden:



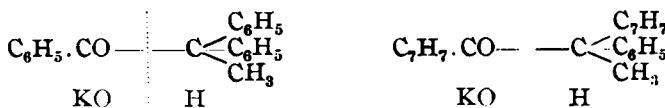
<sup>3)</sup> Ohne Thiosulfat fällt der Niederschlag erst gequollen, mit diesem Zusatz sofort feinpulverig. <sup>4)</sup> Blaufärbung an dieser Stelle ist Magnesium.

<sup>1)</sup> vergl. z. B. McKenzie, Roger u. Wills, Journ. chem. Soc. London 1926, 779.

Ebenso:

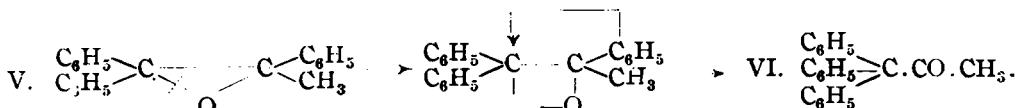


Die Konstitution der Pinakoline III und IV wurde durch ihre Spaltung mit alkohol. Kali bewiesen, wobei aus III Benzoësäure und 1,1-Diphenyl-äthan, aus IV dagegen *p*-Toluylsäure und 1-Phenyl-1-*p*-tolyl-äthan erhalten wurden:



Von keinem dieser Pinakoline konnten wir ein Semicarbazone, ein Oxim oder ein *p*-Nitrophenyl-hydrazone erhalten, und bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid wurde III unverändert wiedergewonnen. Diese Resultate waren nicht unerwartet, da infolge der großen Sättigungs-Kapazitäten der Methyl-, Phenyl- und *p*-Tolyl-Radikale die Carbonylgruppe in diesen Pinakolinen wenig geneigt sein dürfte, chemische Reaktionen einzugehen.

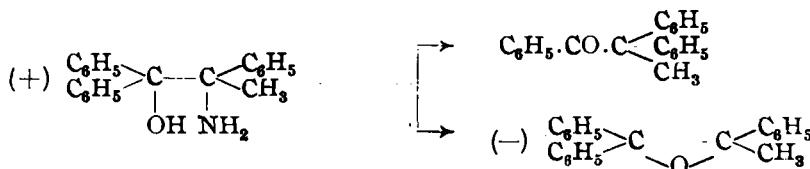
Durch Desaminierung von I wurde neben dem krystallinen Keton III ein Öl erhalten, aus dem sich nach dem Destillieren unter verminderterem Druck ein krystalliner Niederschlag (Schmp. 63-64°) isolieren ließ, der  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 & \text{C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \\ \text{C}_6\text{H}_5 & \text{OH} \quad \text{OH} \end{matrix}$  keinen Stickstoff enthielt, dieselbe empirische Formel wie III besaß und monomolekular war. Analyse und Schmp. zeigten, daß es sich weder um das Pinakol IIIa, noch um das mit III isomere Acetyl-triphenylmethan (VI) handelte. Wir nehmen deshalb an, daß die Verbindung 1,1,2-Triphenyl-propylenoxyd (V) ist, besonders da sie sich unter dem Einfluß von kalter konz. Schwefelsäure durch Wanderung einer Phenylgruppe in VI umwandelt:



Denn da die Untersuchungen von Tiffeneau und anderen darauf hindeuten, daß die Sättigungs-Kapazität der beiden Phenylgruppen größer ist, als die der Phenyl- und Methylgruppe zusammen, war der Verlauf der Spaltung wie oben angegeben zu erwarten.

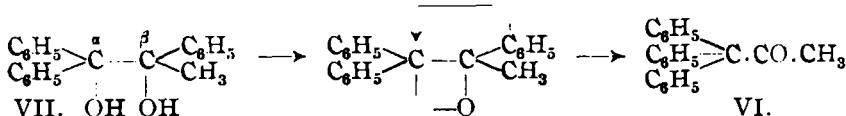
Da V ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, war es von Interesse, die mit dem *racem.* Amino-alkohol (I) gemachten Beobachtungen auf das eine oder andere seiner optisch aktiven Isomeren auszudehnen, um festzustellen, ob ein optisch aktives, substituiertes Äthylenoxyd als eines der Desaminierungs-Produkte resultieren würde. Deshalb wurde (+)-1,1,2-Triphenyl-2-amino-propanol-(I) aus (+)- $\alpha$ -Amino-hydratropasäure hergestellt. Das Hauptprodukt der Desaminierung dieses

Amino-alkohols war allerdings III, das kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und infolgedessen optisch inaktiv war, doch wurde als Nebenprodukt ein linksdrehendes Öl erhalten, dessen Analysenzahlen mit denen eines substituierten Äthylenoxyds übereinstimmten. Wir schließen daraus, daß die optische Aktivität während der Bildung dieser Verbindung aus dem (+)-Amino-alkohol erhalten geblieben ist:



Bei der Desaminierung von II wurde die krystalline Verbindung IV isoliert, wobei ein öliger Rückstand blieb, der nach der Destillation im Hochvakuum einen festen Kohlenwasserstoff ergab, dessen Analysenresultate der Formel  $C_{23}H_{20}$  entsprachen.

Wir haben auch die Dehydratation des *racem.* 2-Methyl-1,1,2-triphenyl-äthylenglykols (VII) untersucht, das vor einigen Jahren in diesem Laboratorium von Roger<sup>2)</sup> nach drei verschiedenen Methoden isoliert wurde: 1. aus Phenyl-magnesiumbromid und *d,l*-Atrolactinsäure-äthylester, 2. aus Methyl-magnesiumjodid und Phenyl-benzoin,  $(C_6H_5)_2C(OH).CO.C_6H_5$ , und 3. aus Phenyl-magnesiumbromid und Methyl-benzoin,  $(C_6H_5)(CH_3)C(OH).CO.C_6H_5$ . Wir fanden, daß es durch konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Kochen mit verd. Schwefelsäure unter Bildung von Acetyl-triphenyl-methan (VI) Pinakolin-Umlagerung erleidet. Die Phenylgruppe hatte demgemäß größere Wanderungs-Tendenz als die Methylgruppe:



Da die Sättigungs-Kapazität der Phenylgruppe größer ist, als die der Methylgruppe, wird die am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom haftende Hydroxylgruppe weniger fest gebunden sein, als die am  $\beta$ -Kohlenstoffatom, und deshalb leichter zu entfernen sein. Die Pinakolin-Umlagerung ist deshalb in der angenommenen Richtung unter Bildung von VI verlaufen.

Die Hypothese, daß ein substituiertes Äthylenoxyd die intermediäre Phase bei der Pinakolin-Umlagerung eines Glykols sei, ist vielfach erörtert worden, aber durch die vorliegende Arbeit erhält sie keine Stütze, besonders da kinetische Messungen nicht ausgeführt worden sind. Ob nun solche Messungen später die Ansicht über die Möglichkeit einer Bildung von Äthylenoxyden stützen werden oder nicht, so wird es doch immer nötig bleiben, die Geschwindigkeit der Reaktion VII  $\rightarrow$  VI mit der von V  $\rightarrow$  VI zu vergleichen. Wir haben nun tatsächlich bereits gezeigt, daß das Oxyd V leicht

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 518 [1924].

in das Pinakolin VI übergeführt werden kann, aus dieser Beobachtung allein darf man aber nicht herleiten, daß V tatsächlich ein Zwischenprodukt bei der Umwandlung von VII in VI ist.

Vorläufig interessiert es, die Pinakolin-Umlagerung von VII der Pinakolin-Desaminierung von I gegenüber zu stellen. Ein Pinakolin wurde in jedem dieser Fälle isoliert, diese beide Pinakoline sind aber nicht identisch, sondern isomer. Hierbei muß zugegeben werden, daß die Versuchs-Bedingungen bei der Desaminierung von I und der Dehydratation von VII sehr verschieden sind, und die Möglichkeit, daß das Oxyd ein Zwischenprodukt bei der Desaminierung ist, kann nicht ganz außer acht gelassen werden.

### Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf *d, l*- $\alpha$ -Amino-hydratropasäure-äthylester.

In eine Suspension von 15 g *racem.*  $\alpha$ -Amino-hydratropasäure<sup>3)</sup> in 200 ccm Äthylalkohol wurde trockne Salzsäure eingeleitet, bis die Lösung bei 0° gesättigt war. Nach 2-stdg. Sieden unter Rückfluß wurde der Alkohol-Überschuß bei gewöhnlicher Temperatur unter verminderterem Druck abgedunstet, der sirupöse Rückstand in Benzol gelöst und das Hydrochlorid des Esters durch Petroläther (Sdp. 40–60°) ausgefällt. Ausbeute 13.5 g. *racem.*  $\alpha$ -Amino-hydratropasäure-äthylester-Hydrochlorid ist ein amorpher Niederschlag. Schmp. 121–123°.

$C_{11}H_{15}O_2N$ , HCl. Ber. Cl 15.4. Gef. Cl 15.2.

Der freie Ester fiel als Öl aus, als der sirupöse Rückstand des Ester-Hydrochlorids aus 30 g Amino-säure in einen Überschuß von verd. wäßrigem Ammoniak eingegossen wurde. Nach dem Extrahieren mit Äther wurde der Ester unter verminderterem Druck destilliert. Ausbeute 30 g. *d, l*- $\alpha$ -Amino-hydratropasäure-äthylester,  $(C_6H_5)(CH_3)C(NH_2).CO_2C_2H_5$ , ist ein Öl, das unter 15 mm Druck bei 135–136° siedet.  $n_D^{12} = 1.5135$ .

$C_{11}H_{15}O_2N$ . Ber. C 68.3, H 7.8. Gef. C 68.5, H 7.7.

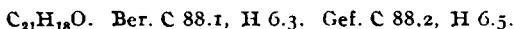
10 g dieses Esters wurden in ätherischer Lösung dem Grignard-Reagens aus 51 g Brom-benzol hinzugefügt. Nach heftig verlaufener Reaktion wurde das Gemisch 3 Stdn. zum Sieden erhitzt und dann durch Eis und verd. Salzsäure zersetzt. Das Hydrochlorid des Amino-alkohols fiel als Niederschlag aus, der mit Äther ausgewaschen und bei 100° unter verminderterem Druck getrocknet wurde. Ausbeute 13.5 g.

*racem.* 1.1.2 - Triphenyl-2 - amino - propanol - (1) - Hydrochlorid,  $(C_6H_5)_2C(OH).C(NH_2)(CH_3)(C_6H_5).HCl$ , krystallisiert aus Wasser in länglichen Platten, Schmp. 212–213°. Beim Zusatz von Ammoniak zu der Lösung des Hydrochlorids in 50-proz. wäßrigem Äthylalkohol fiel der freie Amino-alkohol in Platten, Schmp. 114–115°, aus. Eine Spur des Propanol-amins gibt mit konz. Schwefelsäure eine orange Färbung, die in scharlachrot übergeht. Der Amino-alkohol ist früher schon durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf die freie Amino-säure hergestellt worden. Der angegebene Schmp. war 113–114°<sup>4)</sup>. Die jetzt beschriebene Methode ist jedoch besser.

<sup>3)</sup> McKenzie u. Clough, Journ. chem. Soc. London **101**, 390 [1912]; Levene u. Steiger, Journ. biol. Chem. **76**, 308 [1928].

<sup>4)</sup> McKenzie u. Wills, Journ. chem. Soc. London **127**, 283 [1925].

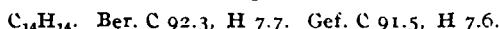
Einwirkung von salpetriger Säure auf *racem.* 1.1.2-Triphenyl-2-amino-propanol-(1): Eine Lösung von 4 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser wurde im Zeitraum von 2 Stdn. zu einer eisgekühlten Lösung von 5 g Amino-alkohol in 100 ccm 30-proz. Essigsäure gefügt. Nach dem Aufbewahren über Nacht wurde die wäßrige Schicht von dem gummi-ähnlichen Produkt, das sich abgeschieden hatte, und das dann mit Wasser ausgewaschen wurde, abdekantiert. Als der Rückstand in heißem Äthylalkohol gelöst wurde, schieden sich beim Abkühlen 1.1 g eines krystallinen Produktes ab, das keinen Stickstoff enthielt. Das  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-propiophenon,  $C_8H_5.CO.C(C_6H_5)_2(CH_3)$ , krystallisiert in rechtwinkligen Prismen, Schmp. 91–92°.



Wenn eine Spur dieses Pinakolins zu konz. Schwefelsäure gefügt wird, so entsteht eine hellgrüne, allmählich in dunkelgrün übergehende Färbung. Das Keton liefert weder ein Oxim, noch ein Semicarbazone oder *p*-Nitrophenyl-hydrazone; auch beim Erhitzen mit Phenyl-magnesiumbromid unter den üblichen Bedingungen wurde es unverändert wiedergewonnen.

Als die essigsäure Lösung, aus der sich das Pinakolin abgeschieden hatte, mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht wurde, ließen sich 2 g Amino-alkohol wiedergewinnen. In weiteren Versuchen, bei denen ein größerer Überschuss an Natriumnitrit (7 Mol. auf 1 Mol. des Amino-alkohols) angewandt wurde, war der Betrag des unangegriffenen Amino-alkohols auf 10% vermindert und die Ausbeute an Pinakolin entsprechend erhöht.

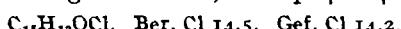
Spaltung des  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-propiophenons: 2 g des Pinakolins wurden 8 Stdn. mit 30 ccm alkohol. Kali (10-proz.) zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich 1 g Kaliumbenzoat ab, aus dem Benzoësäure erhalten und identifiziert wurde. Die alkohol. Mutterlauge wurde in Wasser gegossen; durch Extrahieren mit Äther konnten dann 0.7 g eines klaren, unter 11 mm Druck bei 131–132° siedenden Öles gewonnen werden, das sich als 1.1-Diphenyl-äthan erwies. Nach Klages<sup>5)</sup> siedet dieser Kohlenwasserstoff unter 12 mm Druck bei 136°.



Versuche, das Pinakolin mit Hilfe anderer Methoden herzustellen, mißlangen. Eine dieser Methoden beruhte auf der folgenden Reaktion:



Die Säure ließ sich mittels Thionylchlorids in 75% Ausbeute in ihr Chlorid überführen. Das  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-propionylchlorid krystallisiert aus Petroläther in rechtwinkligen Prismen, Schmp. 40–41°.



Durch Wechselwirkung von  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-propionylchlorid (5 g), Benzol (40 ccm), Aluminiumchlorid (10 g) und Schwefelkohlenstoff (20 ccm) wurde eine Substanz (Ausbeute 2.4 g) isoliert, die aus Alkohol in Oktaedern krystallisierte, bei 139–140° schmolz, aber offenbar nicht das gewünschte Keton war.

Gef. C 92.0, H 6.9, C 92.1, H 6.8. — Mol.-Gew. (nach Rast) 401, 386.

<sup>5)</sup> B. 37, 1450 [1904].

Mehrere Desaminierungen von *racem.* 1.1.2-Triphenyl-2-amino-propanol-(1), im ganzen 19 g, wurden ausgeführt. Nachdem das  $\alpha,\alpha$ -Diphenylpropiophenon so weit wie möglich, wie oben beschrieben, in fester Form abgetrennt war, wurden die alkohol. Mutterlaugen konzentriert und das ausgeschiedene Öl (6 g) mit Petroläther (Sdp. 40–60°) verrieben, wobei sich noch eine geringe Menge Pinakolin abschied. Aus dem Filtrat wurde der Petroläther verjagt und das zurückbleibende Öl unter verminderter Druck destilliert; hierbei ging unter 12 mm Druck bei 200–212° eine klare, zähe Flüssigkeit über, die keinen Stickstoff enthielt.

$C_{21}H_{18}O$ . Ber. C 88.1, H 6.3. Gef. C 87.2, H 6.4.

Mol.-Gew. (nach Rast) Ber. 286. Gef. 294.

Beim Verreiben dieses Öles mit Petroläther fielen 0.5 g Pinakolin aus, und aus dem aus dem Filtrat erhaltenen Öl schieden sich nach 5 Tagen bei ungefähr 3° Krystalle ab. Das Gemisch von Öl und Niederschlag wurde mit Petroläther verrieben und der erhaltene Niederschlag aus Alkohol umgelöst. Ausbeute 1.4 g. Das 2-Methyl-1.1.2-triphenyl-äthylenoxyd (V) fällt in rechtwinkligen Prismen mit pyramidalen Spitzen aus und schmilzt bei 63–64°. Spuren dieser Verbindung geben mit konz. Schwefelsäure eine citronengelbe Färbung, die allmählich in grün übergeht.

$C_{21}H_{18}O$ . Ber. C 88.1, H 6.3. Gef. C 88.4, H 6.3.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf 1.1.2-Triphenylpropylenoxyd: 0.4 g des Oxyds wurde innerhalb von 45 Min. unter ständigem Rühren zu 12 ccm eiskalter konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Nach 2-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Gemisch auf Eis gegossen und der ausgefallene, farblose Niederschlag (0.25 g) aus Alkohol umgelöst, aus dem er sich in länglichen, dünnen Platten mit zugespitzten Enden abschied. Der Schmp. lag bei 138–138.5°. Die Verbindung erwies sich als Acetyl-triphenyl-methan. Sie gab dieselbe Farbenreaktion mit konz. Schwefelsäure wie 1.1.2-Triphenyl-propylenoxyd.

$C_{21}H_{18}O$ . Ber. C 88.1, H 6.3. Gef. C 87.7, H 6.5.

Mol.-Gew. Ber. 286. Gef. (nach Rast) 305.

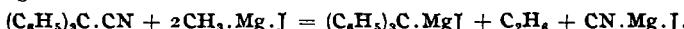
Der Beweis, daß das nach der obigen Methode entstandene Pinakolin Acetyl-triphenyl-methan war, wurde durch Spaltung erbracht. 0.7 g wurden 7 Stdn. mit einer Lösung von 4 g KOH in 25 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wurde in Wasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag (0.5 g) aus Alkohol umgelöst, aus dem er sich in hexagonalen Platten, Schmp. 91–92°, abschied. Dies ist der Schmp. des Triphenyl-methans. Umlösen aus Benzol lieferte einen Niederschlag, Schmp. 77–78°, der, nachdem er einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen war, bei 92° schmolz, was ebenfalls mit dem Verhalten des Triphenyl-methans nach Kekulé und Franchimont<sup>6)</sup> übereinstimmt. Die alkalische Mutterlauge, aus der sich das Acetyl-triphenyl-methan abgeschieden hatte, enthielt Kaliumacetat.

Im Verlauf ihrer Untersuchungen über freie Radikale bemerkten Wieland, Hintermaier und Dennstedt<sup>7)</sup>, daß Acetylazo-triphenyl-methan sich in Stickstoff und Acetyl-triphenyl-methan, Schmp. 137–138°, zersetzt.

<sup>6)</sup> B. 5, 907 [1872].

<sup>7)</sup> A. 452, 1 [1927].

Es wurde ein Versuch gemacht, Acetyl-triphenyl-methan durch Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Triphenyl-acetonitril herzustellen. 3 g des Nitrils<sup>8)</sup> wurden zu dem Grignardschen Reagens aus 8 g Methyljodid gefügt und das Gemisch 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Eis und Bromwasserstoff-säure wurden 2 g des Nitrils wiedergewonnen. In einem anderen Versuch wurde eine Lösung von 2 g des Nitrils in Toluol zu dem Grignardschen Reagens aus 5 g Methyl-jodid gefügt. Die Hauptmenge des Äthers wurde abgedampft und die Toluol-Lösung 10 Stdn. zum Sieden erhitzt, dann mit Eis und 20 ccm 1-n. HBr zersetzt. Der aus der Toluol-Lösung erhaltene Niederschlag wurde aus Alkohol umgelöst, wobei sich 1.2 g Triphenyl-methan abschieden, dessen Schmp. durch Vermischen mit einer authentischen Probe dieses Kohlenwasserstoffs nicht erniedrigt wurde. Dieses interessante Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von Ramart-Lucas und Salmon-Lagagneur<sup>9)</sup> überein, die eine 70-proz. Ausbeute an Triphenyl-methan bei der Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf Triphenyl-acetonitril erhielten; es kann im Sinne der französischen Autoren folgendermaßen erklärt werden:



#### Dehydratation von *racem.* 2-Methyl-1.1.2-triphenyl-äthylenglykol.

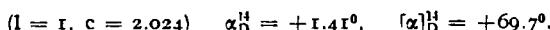
1 g des Pinakols<sup>10)</sup>, Schmp. 76—77°, wurde im Laufe von 2 Stdn. allmählich mit 20 ccm konz. Schwefelsäure verrieben. Die anfänglich gelbe Färbung wandelte sich allmählich in smaragdgrün um. Nach 4 Stdn. wurde die Mischung auf Eis gegossen und der farblose Niederschlag aus Alkohol umgelöst, aus dem er sich in länglichen Platten vom Schmp. 137—138° abschied. Ausbeute 0.6 g. Das Gemisch dieses Produktes mit dem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf 1.1.2-Triphenyl-propylenoxyd erhaltenen ergab keine Schmp.-Erniedrigung. Das Produkt war somit Acetyl-triphenyl-methan. Dasselbe Pinakolin wurde auch erhalten, als das Pinakol 4 Stdn. mit verd. Schwefelsäure (20-proz.) zum Sieden erhitzt wurde.

In diesem Zusammenhang mag erwähnt werden, daß Schlenk und Bergmann<sup>11)</sup> kürzlich bei der Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Phenyl-benzoin ein braunes schmieriges Produkt erhielten, das sie unter 18 mm Druck bei 220—230° destillierten. Die Substanz erwies sich als Acetyl-triphenyl-methan, das sie auch durch Oxydation von 1.1.2-Triphenyl-2-methyl-äthylen herstellten. Sie schreiben die Entstehung des Pinakolins der Bildung und darauffolgenden Dehydratation des Pinakols zu. Der von ihnen beobachtete Schmp. 143—144° liegt etwas höher, als der von Wieland, Hintermaier und Dennstedt (l. c.), sowie von uns angegebene.

Die Dehydratation des 2-Methyl-1.1.2-triphenyl-äthylenglykols und anderer, von der Atrolactinsäure abgeleiteter Glykole wird weiter untersucht.

#### Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf (+)- $\alpha$ -Amino- hydratopasäure-äthylester.

7 g optisch reiner (+)- $\alpha$ -Formylamino- $\alpha$ -phenyl-propionsäure<sup>12)</sup> wurden auf dem Wasserbade 1 Stde. mit 80 ccm 1-n. HBr erhitzt. Es schieden sich 7.2 g (+)- $\alpha$ -Amino-hydrationssäure-Hydrobromid in glasartigen, hexagonalen Prismen ab, die in Alkohol folgende Rotation zeigten:



<sup>8)</sup> E. u. O. Fischer, A. 194, 260 [1878].

<sup>9)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 43, 321 [1928]; vergl. auch Bruzau, Compt. rend. Acad. Sciences 190, 496 [1930]. <sup>10)</sup> Roger, l. c.

<sup>11)</sup> A. 479, 51 [1930].

<sup>12)</sup> McKenzie u. Clough, l. c.

(-)- $\alpha$ -Amino-hydratropasäure-Hydrobromid, in ähnlicher Weise aus der (-)-Formyl-säure hergestellt, gab in Alkohol:

( $l = 1$ ,  $c = 2.013$ ):  $\alpha_D^{10} = -1.39^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{10} = -69.1^\circ$ .

Diese Hydrobromide wurden, wie schon für die Herstellung des *d,l*- $\alpha$ -Amino-hydratropasäure-äthylesters beschrieben, in die öligen Äthylester übergeführt. Rotation in Alkohol:

(+)-Ester ( $l = 1$ ,  $c = 3.441$ ):  $\alpha_D^{10} = +0.85^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{10} = +24.70^\circ$ .  
(-)-Ester ( $l = 1$ ,  $c = 2.858$ ):  $\alpha_D^{10} = -0.73^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{10} = -25.5^\circ$ .

$C_{11}H_{18}O_2N$ . Ber. C 68.3, H 7.8. Gef. C 68.2, H 8.1.

Eine ätherische Lösung von 3.3 g (+)- $\alpha$ -Amino-hydratropasäure-äthylester (1 Mol.) wurde zu dem Grignard-Reagens aus 17 g Brombenzol (6 Mol.) gefügt und das Gemisch 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Eis und HCl schied sich ein Öl ab; aus dessen Lösung in verd. Salzsäure fiel auf Zusatz von Alkohol und Ammoniak der freie Amino-alkohol als fester Körper aus. Ausbeute 3 g. Das (+)-1.1.2-Triphenyl-2-amino-propanol-(1) krystallisiert aus Alkohol in durchscheinenden, rechtwinkligen Prismen vom Schmp. 118–119°.

$C_{21}H_{21}ON$ . Ber. C 83.1, H 7.0. Gef. C 82.9, H 7.4.

In Alkohol ( $l = 1$ ,  $c = 2.089$ ):  $\alpha_D^{10} = +1.45^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{10} = +69.4^\circ$ .

2 g dieses Amino-alkohols wurden, wie für den *racem.* Alkohol beschrieben, mittels salpetriger Säure desaminiert und das entstandene zähe Öl isoliert. Die Desaminierung schien vollständig verlaufen zu sein, denn aus der Mutterlauge konnte beim Alkalisch-machen mit Ammoniak kein optisch aktiver Amino-alkohol erhalten werden. Aus der Lösung des Öles in Alkohol wurden 0.8 g  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-propiophenon, Schmp. 91–92°, abgeschieden; das krystalline Produkt erwies sich bei der polarimetrischen Untersuchung in äthylalkohol. Lösung als optisch inaktiv. Aus dem Filtrat wurde der Alkohol vertrieben und das gewonnene Öl (0.4 g) mit Petroläther (Sdp. 40–60°) verrieben. Hierbei schied sich nur eine Spur Pinakolin ab. Das Filtrat wurde zur Trockne gedampft, das Öl im Vakuum getrocknet und analysiert.

$C_{21}H_{18}O$ . Ber. C 88.1, H 6.3. Gef. C 87.8, H 6.4.

Rotation in Aceton ( $l = 1$ ,  $c = 4.6$ ):  $\alpha_{5461}^{10} = -0.62^\circ$ ,  $[\alpha]_{5461}^{10} = -13.5^\circ$ .

Dieses Öl bestand zweifellos aus (-)-1.1.2-Triphenyl-propylen-oxyd, vielleicht vermischt mit sehr wenig  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-propiophenon.

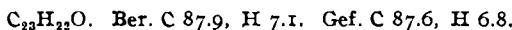
Einwirkung von *p*-Tolyl-magnesiumbromid auf *d,l*- $\alpha$ -Amino-hydratropasäure-äthylester.

Eine ätherische Lösung von 10 g des Esters wurde zu dem Grignard-Reagens aus (56 g) *p*-Brom-toluol gefügt. Nach 2-stdg. Kochen wurde die Zersetzung durch Eis und Salzsäure bewirkt. Das Hydrochlorid des Amino-alkohols fiel als Öl aus, das sich bei Zusatz von Wasser löste. Die Säure-Schicht wurde abgetrennt, mit einem Überschuß von Ammoniak alkalisch gemacht und das entstandene zähe Öl mit Äther extrahiert. Der aus der ätherischen Lösung erhaltene feste Körper wurde aus Petroläther (Sdp. 80–100°) krystallisiert. Ausbeute 10 g. Das *racem.* 2-Phenyl-2-amino-1.1-di-*p*-tolyl-propanol-(1) (II) krystallisiert aus Petroläther oder Alkohol in durchscheinenden, rechtwinkligen Prismen, Schmp. 107–108°.

$C_{23}H_{22}ON$ . Ber. C 83.3, H 7.6. Gef. C 83.5, H 7.9.

Eine Spur der Verbindung gibt mit konz. Schwefelsäure eine eosinrote Färbung, die sich langsam in purpurrot mit starker, allmählich verschwindender Fluorescenz umwandelt.

Eine Lösung von 4 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser wurde im Verlauf von 2 Stdn. zu einer eiskalten Lösung von 5 g des Amino-alkohols in 60 ccm 30-proz. Essigsäure gefügt. Nach 24 Stdn. wurde das zähe Produkt (A) abgetrennt und seine ätherische Lösung mit Natriumbicarbonat ausgewaschen. Nach Verdunsten des Äthers wurde der ölige Rückstand mit Petroläther (Sdp. 40–60°) verrieben. Dies bewirkte die Abscheidung eines Niederschlages (1.6 g), der aus wäßrigem Alkohol umgelöst wurde. Das *racem.* *p*-Toluyl-*p*-tolyl-phenyl-methyl-methan (IV) scheidet sich hierbei in monoklinen Prismen ab, Schmp. 77–78°.

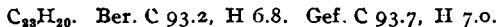


Eine Spur der Verbindung gibt mit konz. Schwefelsäure eine citronengelbe Färbung, die sich langsam in olivgrün umwandelt. Die Verbindung liefert kein Semicarbazone oder Oxim.

Die obige Desaminierung verlief nicht ganz vollständig, denn beim Alkalisch-machen der sauren Flüssigkeit, aus der A abgeschieden wurde, wurden 0.25 g unangegriffener Amino-alkohol wiedergewonnen.

Es wurden mehrere Desaminierungen ähnlich der obigen ausgeführt, so daß der Gesamtbetrag an verarbeitetem Amino-alkohol 29 g betrug, doch wurde kein Anzeichen für die Anwesenheit eines mit IV isomeren substituierten Äthylenoxyds gefunden. Nachdem soviel wie möglich des festen Pinakolins entfernt war, wurde der Petroläther aus dem Filtrat verdampft und das zurückbleibende Öl unter 2 mm Druck destilliert. Die Fraktion (12 g), die bei 235–245° siedete, wurde gesammelt. Beim Verreiben dieses Öles mit Petroläther krystallisierte eine weitere Menge (2.6 g) des festen Pinakolins aus. Hierauf wurde der Petroläther aus dem Filtrat verdampft. 2.5 g des entstandenen Öles (B) wurde 10 Stdn. mit 45 ccm 20-proz. alkohol. Kali zum Sieden erhitzt, wonach sich *p*-Toluylsäure und 1-Phenyl-1-*p*-tolyl-äthan isolieren ließen. Dies deutete darauf hin, daß das Öl noch eine beträchtliche Menge Pinakolin enthielt.

3 g des Öles (B) wurden mit 60 ccm konz. Schwefelsäure verrührt, das Gemisch nach 24 Stdn. auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Bei starkem Eindampfen der ätherischen Lösung krystallisierte ein Niederschlag (0.6 g) aus, der aus Petroläther (Sdp. 60–80°) umgelöst wurde, wobei sich eine Substanz in farblosen Platten vom Schmp. 145–146° abschied.



Die Analyse stimmt mit der eines Kohlenwasserstoffs überein, der durch Elimination eines Mol. Wasser aus dem Pinakolin entstanden ist. Die Substanz ist wahrscheinlich 1-*p*-Tolyl-2-phenyl-5-methyl-inden.

1.2 g des *racem.* Pinakolins wurden 9 Stdn. mit 25 ccm 20-proz. alkohol. Kali zum Sieden erhitzt. Der krystalline Niederschlag, der sich beim Erkalten abschied, wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei *p*-Toluylsäure (0.4 g), Schmp. 176–177°, erhalten wurde. Das Öl aus der alkohol. Mutterlauge ergab beim Destillieren 0.4 g eines Öles, Sdp. 11

143—144°, offenbar 1-Phenyl-1-*p*-tolyl-äthan, das von v. Auwers<sup>13)</sup> mit dem Sdp.<sub>14</sub> 154—156° beschrieben worden ist.

$C_{15}H_{16}$ . Ber. C 91.8, H 8.2. Gef. C 91.9, H 8.1.

Wir möchten sowohl dem Carnegie Trust der schottischen Universitäten, als auch den Imperial Chemical Industries Ltd. unsern Dank aussprechen.

**49. Hermann Leuchs und Fritz Kröhnke:  
Über Permanganat-Oxydationen in der Brucin-Reihe und Reduktionen von Abbausäuren (Über Strychnos-Alkaloide, LXIV. Mitteil.).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 6. Januar 1932).

In der I. Mitteilung<sup>1)</sup> über dieses Gebiet ist die Oxydation des Brucins,  $C_{23}H_{26}O_4N_2$ , zur Brucinonsäure,  $C_{22}H_{24}O_8N_2$ , und zum Dihydroderivat,  $C_{23}H_{26}O_8N_2$ , durch in Aceton gelöstes Permanganat beschrieben. Ihre Bildung wurde damals durch den Übergang von  $-CH:CH-$  in  $-CO_2H$   $HO_2C-$  und von  $C_2:CH(OH)$  bei der ersten Säure in  $C_2>CO$  erklärt. Aber diese Deutung läßt sich nicht mehr halten. Die Ketogruppe ist zwar sicher entstanden, aber der  $CH(OH)$ -Rest ist weder im Brucin, noch in vielen anderen Produkten, wie den Hanssen-Säuren, dem Dioxo-nucidin, dem Apo-nucidin usf., nachweisbar gewesen, obgleich er noch hätte vorhanden sein müssen. Auch das zweite Carboxyl hat sich nicht feststellen lassen. Wohl entstand bei den Säuren dieser Reihe stets leicht ein Mono-ester, aber auffallend war, daß diese, wie die Säuren selbst, keine Hydrochloride bildeten, während ihre Formeln als Amino-monocarbonsäuren mit den vermuteten Funktionen  $(CO_2R)(CO_2H)(:N)(N.CO)$  dies erwarten ließen.

Erst die Produkte der stärkeren Veresterung<sup>2)</sup> mit Methanol gaben salzsaure Salze. Die Brucinonsäure selbst lieferte keine verwertbaren Stoffe, aber bei ihrem Oxim waren Hydrochlorid, freier Di-ester und „Jodmethylat“ krystallisiert, bei der Brucinolsäure das „Jodmethylat“, bei der Dihydro-säure auch das Hydrochlorid.

Alle diese Dimethylester leiten sich jedoch von Mono-hydraten ab, die, wohl infolge Öffnung von (a):N.CO zu :NH  $HO_2C$ , ein neues Carboxyl neben einem schwach basischen NH-Rest enthalten. Wasser könnte sich sonst nur an die Keto- oder Oximgruppe anlagern; eine alicyclische C:C-Bindung findet sich erst wieder in den Brucinolonen, nicht aber in der Brucinon- und Brucinolsäure. Das nun festgestellte passive Verhalten der letzteren und die auf den Übergang in die Olsäure(n) beschränkte Veränderung der ersteren bei der katalytischen Reduktion beweisen dies.

So wird wahrscheinlich das zweite Methyl in dem neuen Carboxyl aufgenommen, und wenn noch ein drittes Carboxyl vorhanden wäre, müßte es schwer veresterbar sein und auch das Ausziehen des Di-esters durch Chloroform aus alkalischer Lösung verhindern. Da also sowohl für ein keton-lieferndes  $CH(OH)$ , wie für ein zweites, oxydativ gebildetes Carboxyl kein Beweis vor-

<sup>13)</sup> B. 49, 2389 [1916].

<sup>1)</sup> H. Leuchs, B. 41, 1711 [1908].

<sup>2)</sup> H. Leuchs u. W. Gladkorn, B. 56, 1780 [1923].