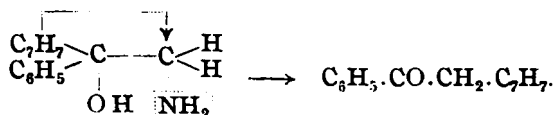
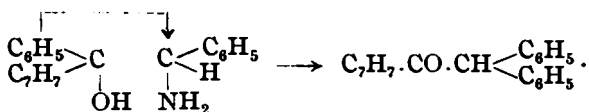


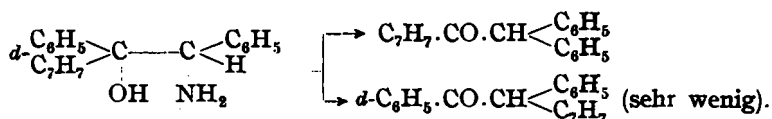
p-Tolylgruppe begleitet, die hier mehr Tendenz dazu zeigt, als die Phenylgruppe:



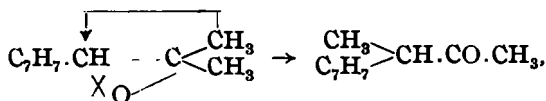
In bemerkenswertem Gegensatz zu diesem Resultat steht das Verhalten des *racem.* 1.2-Diphenyl-2-amino-1-*p*-tolyl-äthanols-(1) gegen salpetrige Säure, da hier die Phenylgruppe mehr Tendenz zur Wanderung erkennen läßt als die *p*-Tolylgruppe:



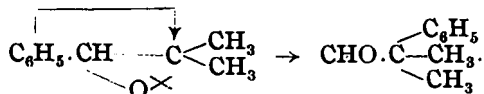
Das *d*-1.2-Diphenyl-2-amino-1-*p*-tolyl-äthanol-(1) wurde durch Spaltung des *racem.* Amino-alkohols mit *l*-Campher-sulfonsäure-10 hergestellt, während die enantiomorphe Form des Amino-alkohols in ähnlicher Weise durch Verwendung von *d*-Campher-sulfonsäure-10 erhalten wurde, sowie auch durch Einwirkung von *p*-Tolyl-magnesiumbromid auf *d*-Desylamin-Hydrochlorid. Eine Untersuchung der Desaminierung des *d*-Amino-alkohols lehrte, daß fast ausschließlich Wanderung der Phenylgruppe stattfand unter Bildung von *p*-Tolyl-[diphenyl-methyl]-keton, das kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt und deshalb keine optische Aktivität aufweisen kann. Das isomere Keton *p*-Tolyl-desoxybenzoin dagegen ist gegebenen Falles optisch aktiv und war augenscheinlich ebenfalls, wenn auch nur in Spuren, entstanden:



Das Verhältnis der Sättigungskapazitäten der Phenyl- und *p*-Tolylgruppen ist durch Erhitzen substituierter Äthylenoxyde in Gegenwart von Spuren Zinkchlorid³⁾ untersucht worden. Hierbei wanderte die *p*-Tolylgruppe nicht in folgendem Fall von Isomerisation:



während die Phenylgruppe bei der folgenden Umlagerung wandert:



³⁾ Tiffeneau u. Lévy, Compt. rend. Acad. Sciences 184, 1465 [1927].

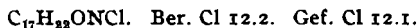
Auf Grund dieser Umlagerungen schließen Tiffeneau und Lévy, daß die Sättigungskapazität der *p*-Tolylgruppe größer ist, als die der Phenylgruppe. Wir sind der Meinung, daß die Versuche in diesem besonderen Fall anscheinend nur beweisen, daß die Sättigungskapazität der *p*-Tolylgruppe + Wasserstoffatom größer ist, als die der Phenylgruppe + Wasserstoffatom.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche zeigen, daß manchmal das *p*-Tolylradikal mehr Wanderungs-Tendenz zeigt als das Phenylradikal und manchmal die Phenylgruppe leichter als die *p*-Tolylgruppe wandert. Während der beschriebenen Desaminierungen bildet sich in jedem Fall ein Zwischenprodukt, und scheinbar wird die Wanderung der Kohlenwasserstoff-Radikale durch die räumliche Anordnung dieser intermediären Komplexe beeinflusst.

Beschreibung der Versuche.

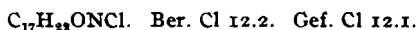
Einwirkung von *p*-Tolyl-magnesiumbromid auf *racem.* und *d*-Alanin-äthylester-Hydrochlorid.

5 g des *racem.* Hydrochlorids⁴⁾ (1 Mol.) wurden allmählich zu einer Grignardschen Verbindung aus 50 g *p*-Brom-toluol (9 Mol.) hinzugefügt. Nach 7-stdg. Erhitzen wurden Eis und überschüssige Salzsäure zugesetzt; nach 2 Tagen ließen sich dann 5 g des Hydrochlorids des Amino-alkohols abfiltrieren. Die ätherische wurde von der wäßrigen Schicht getrennt, letztere mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit wasser-freiem Na-Sulfat getrocknet und mit trockner Salzsäure gesättigt, wodurch noch 1 g des Hydrochlorids des Amino-alkohols ausgefällt wurde. Die auf diese Weise erhaltenen 6 g wurden mehrmals aus etwas Methanol enthaltendem Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 3 g. Das *racem.* 2-Methyl-2-amino-1.1-di-*p*-tolyl-äthanol-(1)-Hydrochlorid, $(C_7H_7)_2C(OH).CH(NH_2).CH_3, HCl$, fällt in Nadeln aus, die sich bei 242–243⁰ zersetzen.



Wenn eine Spur der Verbindung zu konz. Schwefelsäure gefügt wurde, trat eine hellorange Färbung auf, die allmählich rosa wurde.

5 g *d*-Alanin-äthylester-Hydrochlorid⁵⁾ wurden unter ähnlichen Versuchs-Bedingungen wie das *racem.* Isomere mit *p*-Tolyl-magnesiumbromid behandelt. Die Ausbeute an unreinem Amino-alkohol-Hydrochlorid belief sich auf 8.4 g; nach 8-maligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Methanol wurde das optisch reine *d*-2-Methyl-2-amino-1.1-di-*p*-tolyl-äthanol-(1)-Hydrochlorid in Nadeln erhalten, die sich bei 257.5–258.5⁰ zersetzten. Ausbeute 5.5 g.



Die spezif. Drehung wurde in alkohol. Lösung bestimmt:

$$l = 2, c = 2.002, \alpha_D^{17} = +1.63^0, [\alpha]_D^{17} = +40.7^0.$$

⁴⁾ Mc Kenzie u. Wills, Journ. chem. Soc. London **127**, 287 [1925].

⁵⁾ Mc Kenzie u. Wills, l. c.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *racem.* und *d*-2-Methyl-2-amino-1.1-di-*p*-tolyl-äthanol-(1).

Eine Lösung von 2.8 g des salzsauren *racem.* Amino-alkohols in 40 ccm verd. Essigsäure wurde in einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt; im Verlauf von 3 Stdn. wurde eine Lösung von 2 g Na-Nitrit in 10 ccm Wasser zugesetzt. Das ausgeschiedene Öl wurde mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug mit verd. Na-Bicarbonat-Lösung ausgewaschen und mit wasser-freiem Na-Sulfat getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Äthers erhaltene Öl wurde unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 1.7 g. *racem.* *p*-Tolyl- $[\alpha$ -*p*-tolyl-äthyl]-keton, $C_7H_7 \cdot CO \cdot CH(CH_3)(C_7H_7)$, ist ein Öl, das unter 2 mm Druck bei 175° siedet.

$C_{17}H_{18}O$. Ber. C 85.7, H 7.6. Gef. C 85.5, H 7.7.

Wenn eine Spur des Ketons zu konz. Schwefelsäure gefügt wurde, entstand eine rotbraune Färbung.

Das Oxim krystallisiert aus Petroläther (Sdp. 40–60°) in rechtwinkligen Prismen. Schmp. 85.5–86.5°.

$C_{17}H_{18}ON$. Ber. C 80.6, H 7.6. Gef. C 80.5, H 7.5.

Das α, α -Di-*p*-tolyl-propylenglykol, $(C_7H_7)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, ist bereits mit dem Schmp. 67°⁶⁾ beschrieben worden; es soll bei der Dehydratation das *asymm.* Di-*p*-tolyl-aceton, $(C_7H_7)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$, liefern, das unter 20 mm Druck bei 194° siedet und ein Oxim vom Schmp. 189° ergibt. Bei der Desaminierung unseres Amino-alkohols wurde keine Spur irgendeiner dieser Verbindungen gefunden.

Die Desaminierung von 5.5 g *d*-2-Methyl-2-amino-1.1-di-*p*-tolyl-äthanol-(1) wurde unter ähnlichen Versuchs-Bedingungen wie beim *racem.* Hydrochlorid durchgeführt. Das entstandene Öl wurde durch 3-maliges Destillieren im Vakuum gereinigt. Ausbeute 2.8 g an *d*-*p*-Tolyl- $[\alpha$ -*p*-tolyl-äthyl]-keton, einem Öl, das unter 1.5 mm Druck bei 178–179° siedet.

Das spezif. Drehungsvermögen wurde in Benzol bestimmt:

$$l = 2, c = 2.013, \alpha_D^{20} = +3.03^\circ, [\alpha]_D^{20} = +75.3^\circ.$$

Da das *d*-Keton in alkohol. Lösung durch Spuren alkohol. Alkalis leicht racemisiert wird, muß die Darstellung seines Oxims vorsichtig erfolgen, um diese in Betracht zu ziehende Wirkung zu verhindern. Die erforderliche Menge wäßrigen Ätznatrons wurde sorgfältig tropfenweise zu einer alkohol. Lösung von Hydroxylamin-Hydrochlorid und Keton gefügt. Das Produkt wurde bis zur konstanten Drehung umkrystallisiert. Das *d*-Oxim fällt aus Petroläther (Sdp. 40–60°) in rechtwinkligen Prismen aus, die bei 83–84° schmelzen.

$$l = 1, c = 2.061, \alpha_D^{16} = +1.28^\circ, [\alpha]_D^{16} = +62.1^\circ \text{ (in Benzol).}$$

Einwirkung von *p*-Tolyl-magnesiumbromid auf ω -Amino-acetophenon-Hydrochlorid.

5 g (1 Mol.) Hydrochlorid⁷⁾ wurden innerhalb von 10 Min. zu der Grignardschen Lösung aus 30 g (6 Mol.) *p*-Brom-toluol hinzugefügt. Nach dem Aufbewahren über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Gemisch 1 Stde. gekocht und dann durch Zusatz von Eis und 50-proz. Salzsäure zersetzt. Es schied sich ein rotes Öl zwischen der wäßrigen und der

⁶⁾ Stoermer, B. 39, 2288 [1906]

⁷⁾ Rupe, B. 28, 254 [1895].

ätherischen Schicht aus. Die wäßrige Schicht wurde abgetrennt, dann wurden ätherische Schicht und Öl zusammen 3-mal mit Wasser ausgewaschen, wobei sich das Öl allmählich löste. Die vereinigten wäßrigen Lösungen wurden mit Ammoniak alkalisch gemacht und das sich abscheidende Öl mit Äther extrahiert; das aus der ätherischen Lösung erhaltene Öl wurde mit Petroläther behandelt, wobei sich ein Niederschlag absetzte, den man 1-mal aus wäßrigem Alkohol und 3-mal aus einem Gemisch von Petroläther (Sdp. 75° bis 90°) und Benzol umkrystallisierte. Ausbeute 4.5 g. Das *racem.* 1-Phenyl-2-amino-1-*p*-tolyl-äthanol-(1), $(C_6H_5)(C_7H_7)C(OH).CH_2(NH_2)$, krystallisierte aus wäßrigem Alkohol in rechtwinkligen Prismen, aus einem Gemisch von Petroläther und Benzol in Nadeln. Schmp. 108—109°.

$C_{15}H_{17}ON$. Ber. C 79.2, H 7.5, N 6.2. Gef. C 79.5, H 7.5, N 6.2.

Das Hydrochlorid krystallisiert aus Alkohol in Prismen und schmilzt bei 183—184°.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *racem.* 1-Phenyl-2-amino-1-*p*-tolyl-äthanol-(1).

Eine Lösung von 1.4 g Na-Nitrit in 15 ccm Wasser wurde innerhalb von 3 Stdn. zu einer Lösung von 1.5 g des Amino-alkohols in 60 ccm verd. Essigsäure gefügt, wobei wir die Temperatur auf etwa 0° hielten. Der Niederschlag wurde mehrmals aus verd. Alkohol umkrystallisiert; das hierbei in Gestalt von Prismen ausgefallene Produkt, Schmp. 95—96°, wurde als ω -*p*-Tolyl-acetophenon identifiziert. Da indessen die Schmp.-Angaben für dieses Keton in der Literatur wenig übereinstimmend sind, wurde seine Synthese durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von ω -Brom-acetophenon in Toluol ausgeführt; der Schmp. dieses synthetischen Produktes wurde ebenfalls bei 95—96° gefunden, und dieser Wert wurde auch durch Mischen der beiden auf verschiedenem Wege dargestellten Ketone nicht heruntergedrückt. Die Identität der bei der Desaminierung erhaltenen Verbindung wurde ferner durch ihre Überführung in das Oxim, welches bei 108—109° schmolz, während Strassmann⁸⁾ 109° angegeben hat, erwiesen. Das isomere *p*-Tolyl-benzyl-keton aus Phenylacetylchlorid, Toluol und Aluminiumchlorid schmilzt bei 107.5%⁹⁾.

Einwirkung von *p*-Tolyl-magnesiumbromid auf *racem.* Desylamin-Hydrochlorid.

30 g *racem.* Hydrochlorid¹⁰⁾ (1 Mol.) wurden allmählich zu einer Grignardschen Lösung aus 145 g *p*-Brom-toluol (7 Mol.) hinzugefügt, wobei die Temperatur durch Eintauchen des Kolbens in eiskaltes Wasser niedrig gehalten werden mußte. Nach 2-stdg. Erhitzen wurden Eis und Salzsäure zugesetzt. Über Nacht setzte sich ein voluminöser Niederschlag (A) ab, der abfiltriert, mit Äther ausgewaschen, in siedendem Wasser gelöst und mit Tierkohle entfärbt wurde. Nach Zusatz von konz. Salzsäure schieden sich beim Abkühlen 31 g Hydrochlorid ab. Weitere 2 g wurden aus dem Filtrat von (A) erhalten. *racem.* 1.2-Diphenyl-2-amino-1-*p*-tolyl-äthanol-(1)-Hydrochlorid schmilzt bei 231—232°.

$C_{21}H_{21}ON, HCl$. Ber. N 4.1. Gef. N 4.0.

⁸⁾ B. 22, 1229 [1889].

⁹⁾ Mann, B. 14, 1646 [1881].

¹⁰⁾ Pschorr u. Brüggemann, B. 35, 2740 [1902].

Der freie Amino-alkohol (27 g) wurde durch Zusatz von konz. Ammoniak zu der heißen Lösung von 33 g des Hydrochlorids in 700 ccm Wasser ausgefällt. Er wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Das *racem.* 1.2-Diphenyl-2-amino-1-p-tolyl-äthanol-(1), $(C_6H_5)(C_7H_7)C(OH).CH(NH_2).C_6H_5$, bildet Prismen mit pyramidenförmigen Spitzen und schmilzt bei 149–150°.

$C_{21}H_{21}ON$. Ber. C 83.2, H 7.0. Gef. C 83.4, H 7.0.

Eine Spur des Amino-alkohols gibt mit kalter konz. Schwefelsäure eine orange Färbung, die in ein allmählich verschwindendes Kirschrot übergeht.

Spaltung von *racem.* 1.2-Diphenyl-2-amino-1-p-tolyl-äthanol-(1) in seine optisch aktiven Komponenten.

17.9 g des *racem.* Amino-alkohols wurden in 300 ccm siedendem gereinigtem Spiritus gelöst und eine Lösung von 14 g *l*-Campher-sulfonsäure-10 in 25 ccm heißem Wasser zugesetzt. Nach wenige Min. langem Sieden werden 275 ccm heißes Wasser zur Lösung gesetzt. Die Krystalle, die sich über Nacht im Eisschrank abgesetzt hatten, wogen nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° 23 g.

Die alkohol. Lösung war linksdrehend:

$l = 2, c = 2.0096, \alpha_D = -0.54^\circ, [\alpha]_D = -13.4^\circ$.

Das Gemisch der Diastereoisomeren wurde aus einem Gemisch von 200 ccm gereinigtem Spiritus und 150 ccm Wasser umgelöst; das Umkrystallisieren wurde solange fortgesetzt, bis die Drehung der Krystalle einen konstanten Wert erreichte. Das Fortschreiten der Spaltung wurde beobachtet, indem die Drehung aufeinander folgender Ausbeuten bestimmt wurde, wobei folgende Werte für eine Konzentration von ungefähr 2% erhalten wurden: $[\alpha]_D = +3.2^\circ, +35.5^\circ, +57.9^\circ, +74.4^\circ, +78.0^\circ, +79.6^\circ, +80^\circ$. Auf diese Weise ergaben sich 5 g des optisch reinen Salzes. Das *d*-1.2-Diphenyl-2-amino-1-p-tolyl-äthanol-(1)-*l*-Campher-10-sulfonat krystallisiert in rechtwinkligen Prismen und zeigt in alkohol. Lösung folgende Drehungswerte:

$l = 2, c = 2.0052, \alpha_D^20 = +3.21^\circ, [\alpha]_D^20 = +80^\circ$.

d-1.2-Diphenyl-2-amino-1-p-tolyl-äthanol-(1) wurde durch Zusatz von Ammoniak zur wäßrig-alkohol. Lösung des beschriebenen Salzes hergestellt. Es krystallisierte aus wäßrigem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 124–125°.

Seine Rotationsdispersion wurde in alkohol. Lösung untersucht ($l = 2, c = 2.0032, t = 20^\circ$):

λ	6703	6563	6162	5893	5461	5106	4861
α	+7.26°	+7.54°	+8.63°	+9.63°	+11.44°	+12.97°	+15.27°
$[\alpha]$	+181°	+188°	+215°	+240°	+286°	+324°	+381°

Wird λ^2 gegen $1/\alpha$ aufgetragen, so bildet die Kurve eine gerade Linie. Wenn man dieses Kriterium annimmt, weist der Amino-alkohol in dem Teil des Spektrums, in welchem die Messungen ausgeführt wurden, einfache Rotationsdispersion auf.

l-1.2-Diphenyl-2-amino-1-p-tolyl-äthanol-(1)-*d*-Campher-10-sulfonat, Schmp. 219–220°, wurde durch Spaltung von 22 g des *racem.* Amino-alkohols mit 17 g *d*-Campher-sulfonsäure-10 unter ähnlichen Bedingungen wie bei der vorhergehenden Spaltung erhalten. Ausbeute 7.5 g.

l-1.2-Diphenyl-2-amino-1-*p*-tolyl-äthanol-(1), durch Einwirkung von Ammoniak auf das *d*-Campher-sulfonat erhalten, krystallisiert aus Alkohol in glasartigen Nadeln.

$C_{21}H_{21}ON$. Ber. C 83.2, H 7.0. Gef. C 83.4, H 6.7.

In alkohol. Lösung wurden die folgenden Drehungswerte erhalten:

$l = 1$, $c = 1.014$, $\alpha_{5461}^{17} = -2.83^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{17} = -284^{\circ}$.

Der *l*-Amino-alkohol wurde auch durch Einwirkung von *p*-Tolyl-magnesiumbromid auf *d*-Desylamin-Hydrochlorid¹¹⁾ dargestellt. Es wird also beobachtet, daß die Drehung sich umkehrt, wenn das rechtsdrehende Desylamin-Hydrochlorid in den Amino-alkohol übergeführt wird.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *racem.* und *d*-1.2-Diphenyl-2-amino-1-*p*-tolyl-äthanol-(1).

Die Desaminierung von 4 g des *racem.* Amino-alkohols durch salpetrige Säure ergab 3 g eines Niederschlages, der aus gereinigtem Spiritus und dann aus Petroläther (Sdp. 40–60°) umkrystallisiert wurde. Das *p*-Tolyl-[diphenyl-methyl]-keton, $C_7H_7.CO.CH(C_6H_5)_2$, scheidet sich hierbei in Form glasartiger Prismen ab und schmilzt bei 98.5–99.5°.

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

Die Konstitution des Ketons wurde sichergestellt durch seine Synthese aus einer Lösung von Diphenyl-acetylchlorid in Toluol mit Aluminiumchlorid. Der Misch-Schmp. der beiden, auf verschiedenen Wegen hergestellten Ketone ergab keine Depression.

Eine Spur dieses Ketons zeigte mit kalter konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine blaßgelbe Färbung, die allmählich in hellgrün überging; beim Erhitzen veränderte sich die Farbe zu bläulichgrün.

Das obige Keton ist isomer mit dem *racem.* *p*-Tolyl-desoxybenzoin, $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5)(C_7H_7)$, das durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf *racem.* Phenyl-*p*-tolyl-acetylchlorid erhalten und mit dem Schmp. 159–160° beschrieben wurde¹²⁾.

Es gelang uns weder die Darstellung eines Semicarbazons noch eines Oxims, doch wurde durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid (5 Mol.) auf das Keton (1 Mol.) ein Derivat des Desaminierungsproduktes, 1.2.2-Triphenyl-1-*p*-tolyl-äthanol-(1), $(C_7H_7)(C_6H_5)C(OH).CH(C_6H_5)_2$, erhalten, das sich auf die übliche Weise isolieren ließ. Die Verbindung krystallisiert aus wäßrigem Methanol in zu Rosetten angeordneten Nadeln vom Schmp. 180–181°.

$C_{27}H_{24}O$. Ber. C 89.0, H 6.7. Gef. C 89.1, H 6.9.

Eine eiskalte Lösung von 1 g *d*-1.2-Diphenyl-2-amino-1-*p*-tolyl-äthanol-(1) in 50 ccm 40-proz. Essigsäure wurde mit einer Lösung von 1.4 g Na-Nitrit in 13 ccm Wasser behandelt. Die Einwirkung dauerte 2 Stdn. Der Niederschlag (0.9 g) wurde aus einem Gemisch von 35 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser umkrystallisiert. Die erhaltenen 0.68 g schmolzen bei 97–99.5°, die Lösung in Aceton (12 ccm) ergab bei der Prüfung in einem 2-dcm-Rohr eine schwache Rechtsdrehung: $\alpha_D = +0.11^{\circ}$. Das alkohol. Filtrat (42 ccm) war ebenfalls rechtsdrehend. Die essigsäure Lösung, aus

¹¹⁾ Mc Kenzie u. Walker, Journ. chem. Soc. London 1928, 646.

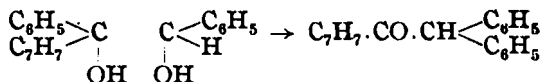
¹²⁾ Mc Kenzie u. Widdows, Journ. chem. Soc. London 1915, 702 [1915].

der die obigen 0.9 g gewonnen worden waren, erwies sich als optisch inaktiv. Das Aceton und der verd. Alkohol wurden von den obigen rechtsdrehenden Lösungen abgedampft und der Rückstand wieder mit salpetriger Säure behandelt wie vorher. Die essigsäure Lösung war optisch inaktiv, während der Niederschlag (0.73 g) sich bei der Untersuchung in einem 2-dcm-Rohr in 11.5 ccm Aceton wieder als rechtsdrehend erwies: $\alpha_D = +0.64^\circ$. Nach Vertreibung des Acetons wurde der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden 0.6 g des *racem.* Ketons erhalten. Das Filtrat zeigte $\alpha_D = +0.46^\circ$ in einem 1-dcm-Rohr. Als 3 Tropfen alkohol. Kali hinzugefügt wurden, verminderte sich die Drehung allmählich auf $\alpha_D = +0.20^\circ$.

Das *p*-Tolyl-[diphenyl-methyl]-keton wurde auch durch Dehydratation von *racem.* *p*-Tolyl-hydrobenzoin mittels konz. Schwefelsäure erhalten. Das letztere Glykol, das aus *racem.* Benzoin und *p*-Tolyl-magnesiumbromid gewonnen wurde, schmolz bei 161–162°, während Acree¹³⁾ 168° angibt. Mit kalter konz. Schwefelsäure entstand eine citronengelbe Färbung, die sich schnell in grün umwandelte.

5 g des *racem.* *p*-Tolyl-hydrobenzoin wurden bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf von 1 Stde. nach und nach mit 100 g konz. Schwefelsäure verrieben. Die Lösung wurde über Nacht sich selbst überlassen, dann auf sehr viel Eis gegossen und das Produkt mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung wurde ein Öl erhalten, das beim Zufügen von Petroläther zum Teil erstarrte. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther ergab sich 1 g *p*-Tolyl-[diphenyl-methyl]-keton, das durch den Misch-Schmp. und seine Farbenreaktion mit konz. Schwefelsäure als solches identifiziert wurde.

Die Umwandlung:



war ebenso außergewöhnlich wie unerwartet, da sowohl die Phenyl- als auch die *p*-Tolylgruppe eine starke Sättigungskapazität besitzen sollen. Die Reaktion erfordert weitere Untersuchung, da das isolierte Keton möglicherweise nicht die Hauptrichtung des Reaktions-Verlaufs darstellt. Die Dehydratation des *racem.* und des opt. akt. *p*-Tolyl-hydrobenzoin soll daher genau untersucht werden.

Wir sprechen dem Carnegie Trust der Schottischen Universitäten und den Imperial Chemical Industries Ltd. für die zur Durchführung dieser Untersuchung gewährte Unterstützung unsern Dank aus.

¹³⁾ B. 37, 2753 [1904].