

derer die Reaktion gut vor sich ging. Nach Zusatz von 2 g PCl_3 trat unter Umrühren Trübung und alsbald Krystallisation ein. Reinigung durch Waschen mit Essigester-Aceton-Gemisch. Schmp. 136° — 137° (CSN_2H_4 , HCl). Besser noch wird die Reaktion durch Eintragen einer Lösung von PCl_3 in Essigester in eine acetonische Thioharnstoff-Lösung durchgeführt.

Einwirkung von Kupferchlorür auf Thioharnstoff-Chlorhydrat. Man fügt soviel CuCl hinzu, bis sich in der heißen wässrigen Lösung nichts mehr löst, filtriert rasch ab, worauf aus dem Filtrat beim langsamen Abkühlen schöne, in Sternform angeordnete Prismen auskrystallisieren, die, im Vakuum getrocknet, sich bei 174° zersetzen.

5.620 mg Sbst.: 2.300 mg CO_2 , 2.004 mg H_2O . — 5.384 mg Sbst.: 2.454 mg AgCl . — 4.757 mg Sbst.: 1.120 ccm N (26° , 746 mm).

$[\text{Cu}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}$. Ber. C 10.96, H 3.69, N 25.67, Cl 10.83.

Gef. „ 11.16, „ 3.99, „ 26.48, „ 11.27.

Einwirkung von Silberarseniat und Silberarsenit auf Thioharnstoff.

Zu einer heißen wäßrigen Thioharnstoff-Lösung wird Silberarseniat unter Schütteln portionenweise solange zugesetzt, bis es sich nicht mehr (unter Bildung einer schwarzen Masse) zersetzt, so daß die Lösung zum Schluß braunrot bleibt. Nach kurzem Schütteln und Filtrieren in der Hitze scheiden sich beim Erkalten weiße Nadeln aus; Schmp. 140° .

5.380 mg Sbst.: 1.710 mg CO_2 , 1.930 mg H_2O . — 4.820 mg Sbst.: 0.881 ccm N (24° , 741 mm). — 0.6897 g Sbst.: 0.2452 g AgCl . — 1.5673 g Sbst.: 0.2439 g As_2S_3 .

$[\text{Ag}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3]_2\text{HASO}_4$. Ber. C 8.85, H 4.01, N 20.67, Ag 26.52, As 9.21.

Gef. „ 8.67, „ 4.01, „ 20.48, „ 26.76, „ 9.48.

Die Substanz konnte nicht umkrystallisiert werden. In heißem Wasser und Alkohol zersetzt sie sich unter Abscheidung von Ag_2S . Wohl aber ist sie in einer warmen Thioharnstoff-Lösung leicht löslich, aus der, wenn diese damit warm gesättigt wurde, die weißen Nadeln beim Erkalten wieder ausfallen. Es muß daher bei der Herstellung darauf geachtet werden, daß der gesamte Thioharnstoff mit Ag_3AsO_4 in Reaktion tritt.

Bei der Einwirkung von Silberarsenit auf Thioharnstoff schieden sich erst beim Verdunstenlassen der Lösung weiße Nadeln aus, die jedoch nicht gereinigt werden konnten.

164. Arnold Weißberger und Herbert Bach: Die Darstellung der optisch aktiven und inaktiven α -Amino- β -chlor-dibenzyle, Diphenyl-äthylenimine und der optisch aktiven Stilben-dichloride.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

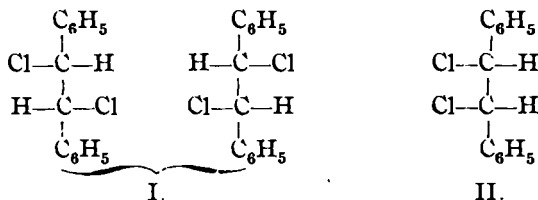
(Eingegangen am 18. Februar 1931; vorgetragen in d. Sitzung am 13. April 1931 von Hrn. A. Weißberger.)

Die elektrischen Momente der beiden inaktiven stereoisomeren Stilben-dichloride entscheiden für diese Substanzen zuungunsten der Annahme freier Drehbarkeit um die Äthan-C-C-Bindungen¹⁾; denn während bei freier Drehbarkeit die Dipolmomente beider Verbindungen (von denen die eine ein Antipoden-Gemisch oder Racemat, die andere eine nicht

¹⁾ A. Weißberger u. R. Sängewald, Ztschr. physikal. Chem., B. 9, 133 [1930].

spaltbare Mesoform sein muß) identisch sein sollten, zeigt α -Stilben-dichlorid (Schmp. 194.5–195.5°, korr.) ein Moment von $1.27 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. und β -Stilben-dichlorid (Schmp. 91–93°, korr.) ein solches von $2.75 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

Für die molekulartheoretische Auswertung dieser Ergebnisse war es nun erforderlich zu wissen, welcher der beiden Stoffe die racemische Verbindung bzw. das Antipoden-Gemisch I und welcher die Mesoform II ist.



Man ist einerseits versucht, dem α -Stilben-dichlorid als der Verbindung mit dem kleineren Dipolmoment die Konfiguration II zuzuerkennen, da bei dieser dann, wenn die Chloratome zueinander die Lage größter Symmetrie (*trans*-Stellung) einnehmen, auch die Phenylreste und die H-Atome in *trans*-Stellung sind, sich die elektrischen Vektoren aller drei Paare von Substituenten also gleichzeitig kompensieren²⁾. Andererseits könnte die Tatsache, daß bei der Behandlung des in die optischen Antipoden spaltbaren *iso*-Hydro-benzoins mit Phosphor(V)-chlorid ausschließlich α -Stilben-dichlorid gewonnen wurde³⁾, dahin gedeutet werden, daß auch diesem die Konfiguration der spaltbaren Verbindung I zukommt. Denn obwohl im allgemeinen eine derartige Zuordnung von Derivaten wegen der Waldenschen Umkehrung nicht zulässig ist, so würde doch in unserem Falle mit oder ohne Umkehrung eine Verbindung der Konfiguration I resultieren, wenn nur die Reaktion an beiden C-Atomen gleichartig mit oder ohne Umkehrung erfolgte.

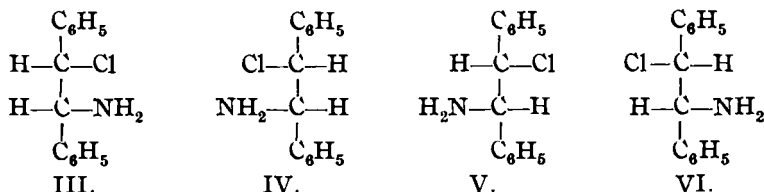
Eine Entscheidung konnte bei diesem gegenseitigen Widerspruch plausibler Argumente nur die Darstellung der optisch aktiven Stilben-dichloride, ihre Mischung zu gleichen Teilen und der Vergleich des Gemisches mit den bekannten inaktiven Verbindungen bringen. Daß dadurch zuungunsten des einen oder des anderen der genannten Argumente entschieden werden mußte, ließ diese Arbeit um so lohnender erscheinen.

Zunächst wurde versucht, durch vorsichtige Chlorierung optisch-aktiven *iso*-Hydro-benzoins mit Phosphor(V)-chlorid ein optisch aktives Stilben-dichlorid zu erhalten. Diese Versuche scheiterten, da neben aktiven halb chloriertem Produkt — Diphenyl-äthylen-chlorhydrin — stets nur inaktives α -Stilben-dichlorid gefaßt werden konnte. Wir sind deshalb den Weg über die optisch aktiven α -Amino- β -chlor-dibenzyle und den Ersatz der Aminogruppe durch Chlor mit Hilfe von Nitrosylchlorid gegangen.

²⁾ Es ist zu betonen, daß diese Überlegung nur bei axialsymmetrischen Substituenten, wie sie in den Stilben-dichloriden vorliegen, sinnvoll ist (vergl. die Diskussions-Bemerkung des einen von uns zum Vortrag O. Hassel, Ztschr. Elektrochem. **36**, 737 [1930], sowie A. Weißberger u. R. Sängewald, Ztschr. physikal. Chem. (B), im Druck.

³⁾ R. Fittig u. H. Ammann, A. **168**, 77 [1873]; Th. Zincke, B. **10**, 1000 [1877]; A. **198**, 129 [1879].

Die Theorie läßt vier optisch aktive α -Amino- β -chlor-dibenzyle III–VI und zwei inaktive III+IV und V+VI erwarten:



Von A. Darapsky und H. Spannagel⁴⁾ wurde α -Amino- β -chlor-dibenzyl bei der Einwirkung von Phosphor (V)-chlorid auf inaktives α -Amino- β -oxydibenzyl-Hydrochlorid in Acetylchlorid als farbloses Öl erhalten. Wir konnten bei der Einwirkung des Chlorids auf das gleiche Ausgangsmaterial in Chloroform oder Acetylchlorid in 96-proz. Ausbeute ein krystallines Produkt gewinnen, das sich durch sehr langwierige fraktionierte Krystallisationen aus Petroläther in zwei isomere α -Amino- β -chlor-dibenzyle von den Schmp. 59–59.5° (unkorr.) und 122–123° (unkorr.), 123–124° (korr.^{5)) (unt. Zers.) zerlegen ließ. Dabei war die Ausbeute an der ersten Verbindung reichlich, während die zweite in nur sehr geringer Menge erhalten wurde. Die Verbindung mit dem niedrigeren Schmelzpunkt soll zum Unterschied von der höherschmelzenden nach der in der Diphenyl-äthan-Reihe üblichen Bezeichnungsweise *iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl genannt werden.}

Um die hochschmelzende Verbindung in größerer Ausbeute zu gewinnen, wurde nun das *iso*- α -Amino- β -oxydibenzyl-Hydrochlorid in Chloroform (in Acetylchlorid tritt Acylierung ein, s. d. Versuchs-Teil) mit Phosphor(V)-chlorid behandelt. Dabei entstanden wieder in nahezu theoretischer Ausbeute die gleichen Stoffe wie aus dem Stereoisomeren, die hochschmelzende Verbindung jedoch in größerer Menge als aus jenem. Auch hier überwog aber das niedrig schmelzende *iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl bedeutend.

Die beiden inaktiven stereoisomeren α -Amino- β -chlor-dibenzyle zeigen neben der verschiedenen Schmelzpunkten und Löslichkeiten in Petroläther (und in Alkohol) — die höher schmelzende Substanz ist die schwerer lösliche — vor allem verschiedene Beständigkeit. *iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl zersetzt sich beim Stehen im Exsiccator schon in wenigen Wochen unter Bildung des auch von Darapsky und Spannagel erhaltenen Diphenyl-äthylenimins vom Schmp. 82–83° (unkorr.) und des salzsaurigen Amins. Das hochschmelzende α -Amino- β -chlor-dibenzyl dagegen ist im krystallisierten Zustande beständig. Erst bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf seine alkohol. Lösung spaltet es Chlorwasserstoff ab unter Bildung eines bisher unbekanntes, dem obenerwähnten isomeren α , β -Diphenyl-äthylenimins vom Schmp. 46–47° (unkorr.).

Darapsky und Spannagel fanden, daß das Imin vom Schmp. 83° beim Einleiten von Chlorwasserstoff in seine ätherische Lösung diesen unter Bildung von α -Amino- β -chlor-dibenzyl-Hydrochlorid anlagert.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 92, 279 [1915], u. zw. S. 293.

⁵⁾ Die Temperatur-Angaben wurden dann, wenn die Korrektur mindestens 1° betrug, nach E. Berl u. A. Kullmann, B. 60, 815 [1927], korrigiert.

Es handelt sich dabei, wie die Nacharbeitung ergab, um das Salz des *iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyls, also desjenigen Isomeren, aus dem das Imin entsteht. Beim Erwärmen des Imins mit wäßriger Schwefelsäure erhielten wir nach Alkalisieren der Lösung *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl. Das Imin vom Schmp. 46° bildet bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff in Benzol-Äther das Hydrochlorid des α -Amino- β -chlor-dibenzyls.

Die Darstellung der optisch aktiven α -Amino- β -chlor-dibenzyle wurde zunächst durch Spaltung der eben beschriebenen inaktiven Verbindungen mit Hilfe optisch aktiver Säuren versucht. Aus dem höher schmelzenden Isomeren wurden bei Anwendung von Campher-sulfonsäure aktive Basen erhalten. Wir verfolgten den damit beschrittenen Weg aber nicht weiter, da die Spaltung der niedriger schmelzenden Verbindung auf Schwierigkeiten stieß und uns inzwischen ein anderer Weg zu den gesuchten Stoffen führte. Die optisch aktiven α -Amino- β -chlor-dibenzyle entstehen nämlich leicht bei der vorsichtigen Behandlung der Hydrochloride der beiden bequem zugänglichen Antipoden des *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyls mit Phosphor(V)-chlorid⁶⁾ in Chloroform. Jeder der Antipoden liefert dabei ein krystallines Produkt, das sich auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten der Brom-campher-sulfonate der niedrig schmelzenden und der hochschmelzenden Amino-chlor-dibenzyle in Dioxan⁷⁾ und durch anschließende Umkrystallisation aus Petroläther bzw. Ligroin in aktives α -Amino- β -chlor-dibenzyl und aktives *iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl trennen läßt.

Die aus einem linksdrehenden *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl vom Schmp. 115° und vom Drehwert $[\alpha]_D^{20} = -122^\circ$ entstehenden *l*- α -Amino- β -chlor-dibenzyle schmelzen bei $73-74^\circ$ (unkorr.) und $127-129^\circ$ (unkorr.), $128-130^\circ$ (korr.) (unt. Zers.), ihre salzsauren Salze haben Drehwerte $[\alpha]_D^{20}$ von -51.1° bzw. -133.3° . Die aus dem rechtsdrehenden *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl vom Schmp. 114° und vom Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +110^\circ$ erhaltenen *d*- α -Amino- β -chlor-dibenzyle zeigen ebenfalls die Schmp. $73-74^\circ$ (unkorr.) und $127-129^\circ$ (unkorr.) (unt. Zers.). Die Drehwerte $[\alpha]_D^{20}$ der salzsauren Salze sind $+51.8^\circ$ und $+133.6^\circ$. Die Drehwerte der beiden niedrig schmelzenden freien Basen betragen -26.0° bzw. $+26.7^\circ$. Die Drehwerte der höherschmelzenden Basen lassen sich in alkohol. Lösung nicht genau bestimmen, da sie während der Beobachtung infolge der Spaltung der Basen in die höher drehenden Imine und die salzsauren Amino-chlor-dibenzyle (s. Beschreibung der Versuche, 4.) ansteigen.

Durch Mischen gleicher Mengen der antilogen Amino-chlor-dibenzyle ergibt sich, wie zu erwarten war und die Schmp. zeigen, aus den niedrigschmelzenden aktiven Basen *d,l-iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl, aus den hochschmelzenden *d,l*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl.

⁶⁾ Nach dem oben beschriebenen Verhalten der inaktiven Verbindungen ist zu erwarten, daß sich die optisch aktiven α -Amino- β -chlor-dibenzyle auch aus den freilich schwerer zugänglichen Antipoden des α -Amino- β -oxy-dibenzyls gewinnen lassen.

⁷⁾ *d*- und *l*-Verbindungen verhalten sich hierbei auch beim Arbeiten mit *d*-Brom-campher-sulfonsäure praktisch gleich.

⁸⁾ Alle angegebenen Drehwerte wurden in absolut-äthylalkohol. Lösungen bestimmt, deren Konzentrationen im Versuchs-Teil angegeben sind.

rechtsdrehenden *iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl den Schmp. 79.5–80.5° (unkorr.) und den Drehwert $[\alpha]_D^{20} = -103.3^{\circ}$. Die Beständigkeit wurde am *d*-Stilbendichlorid geprüft; irgendwelche Racemisierung war weder nach 20 Min. langem Schmelzen bei 100–105°, noch nach 1-stdg. Erhitzen der benzolischen Lösung auf 60° zu bemerken. Das äquimolare Gemisch der beiden Antipoden schmolz bei 91.5–92.5° (unkorr.) und erwies sich als β -Stilbendichlorid. Bei der Behandlung von hochschmelzendem rechtsdrehenden α -Amino- β -chlor-dibenzyl wurde nur α -Stilben-dichlorid gewonnen. β -Stilben-dichlorid ist also *d, l*-Stilben-dichlorid und hat die Konfiguration I, α -Stilben-dichlorid ist *meso*-Stilben-dichlorid und hat die Konfiguration II. Da der Schmelzpunkt der *d, l*-Verbindung höher als der der Antipoden liegt, ist sie nicht nur ein Antipoden-Gemisch (Konglomerat), sondern eine racemische Verbindung oder eine isomorphe Mischung.

Die Folgerung erweist sich demnach als richtig, daß die Verbindung mit dem kleineren Dipolmoment die Mesoverbindung ist. Trotz ihres kleineren elektrischen Momentes hat diese — wie die Leichtigkeit der Keimbildung, die Geschwindigkeit der Krystall-Abscheidung und die Größe der Krystalle zeigen — eine größere Krystallisations-Fähigkeit als die racemische Verbindung und den höheren Schmelzpunkt. Wenn es auch sehr wahrscheinlich ist, daß die elektrische Polarität einer Verbindung die Ausbildung und die Stabilität ihrer Krystalle unterstützt, so zeigt dieses Beispiel doch, daß eine Verbindung mit geringerem Dipolmoment besser kristallisieren und den weitaus höheren Schmelzpunkt haben kann als ihr Stereoisomeres, wenn sie mechanisch symmetrischer gebaut ist.

Aus der eingangs erwähnten Bildung von α -Stilben-dichlorid bei der Behandlung von racemischem¹⁰⁾ und von optisch aktiven *iso*-Hydrobenzoin folgt ferner, daß hierbei die eine Oxygruppe normal, die andere aber unter Waldenscher Umkehrung durch Chlor ersetzt wird. Bei der gleichen Behandlung von Hydrobenzoin, der Mesoform, wird aber nicht etwa nur β -Stilben-dichlorid, sondern auch hierbei überwiegend α -Stilben-dichlorid neben β -Stilben-dichlorid gewonnen¹¹⁾.

Es scheint, daß die verschiedenartige Reaktion der benachbarten Oxygruppen im Reaktions-Mechanismus begründet ist, und daß ferner eine größere Tendenz zur Bildung der mechanisch und elektrisch symmetrischeren Mesoform als zur Bildung der racemischen bzw. optisch aktiven Formen besteht. Je nach der Konfiguration des Ausgangsmaterials wird durch diese größere Tendenz zur Bildung der symmetrischeren Verbindung die verschiedenartige Reaktion der Oxygruppen (beim *iso*-Hydrobenzoin) gefördert oder zugunsten gleichartiger Reaktionsweise (beim Hydrobenzoin) der Oxygruppen gehemmt. Möglicherweise spielt aber auch die Verschiedenheit des mittleren Abstandes der Oxygruppen voneinander im Hydrobenzoin und im *iso*-Hydrobenzoin eine Rolle; denn wenn auch A. E. Eide und O. Hassel¹²⁾ bei einer Meßtemperatur von 60° Gleichheit der elektrischen Momente dieser Verbindungen gefunden haben, so können die mittleren Abstände der Oxygruppen voneinander doch verschieden sein¹³⁾, und die Unter-

¹⁰⁾ l. c.

¹¹⁾ Th. Zincke, A. 198, 130 [1879].

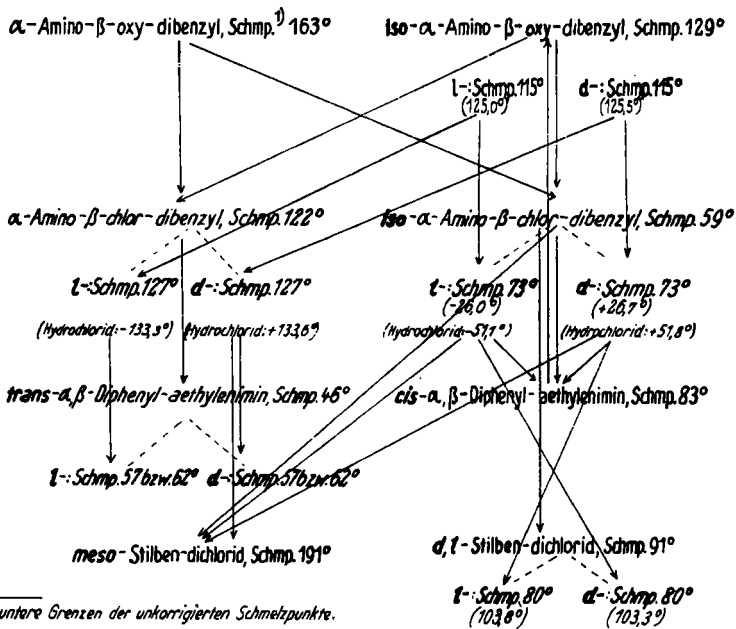
¹²⁾ Saertrykk av Tidsskrift for Kjemi og Bergvesen 1930, Nr. 8; Ztschr. Elektrochem. 36, 736 [1930].

¹³⁾ ebenda, Diskussions-Bemerkung von A. Weißberger.

suchung bei 25° durch A. Weißberger und R. Sängewald¹⁴⁾ zeigte, daß die Dipolmomente jener Stereoisomeren bei dieser Temperatur merklich verschieden sind.

Aus den genetischen Beziehungen zwischen Stilbendichloriden und α -Amino- β -chlor-dibenzylen sind Schlüsse auf die Konfigurationen der letzteren wegen unserer Unkenntnis darüber, ob der Ersatz der Aminogruppen normal oder unter Waldenscher Umkehrung verläuft, natürlich nicht zu ziehen. Man muß aber auch der Versuchung widerstehen, solche Schlüsse aus den Beziehungen zu den Diphenyl-äthyleniminen herzuleiten. Wenn die Imin-Bildung so verlief, daß die neue C-N-Bindung an der Stelle des C-Atomes angriffe, an der das Cl-Atom saß, so könnte freilich nur aus V und VI ein optisch aktives Imin entstehen, und die Zuordnung der sterischen Formeln wäre gegeben. Die gemachte Voraussetzung kann aber ebensogut falsch wie richtig sein. Aus analogen Gründen ist auch die Zuordnung der α -Amino- β -oxy-dibenzyle von J. Read und S. G. U. Campbell¹⁵⁾ nicht verbindlich.

Die Ergebnisse dieser Arbeit werden auf der folgenden Tafel veranschaulicht. Die bisher unbekanntenen Verbindungen und Zuordnungen sind durch Kursivschrift gekennzeichnet. Die Pfeile geben die genetischen Zusammenhänge an, die punktierten Linien die durch Untersuchung äquimolarer Gemische (Schmelzpunkte usw.) verifizierten Beziehungen. In Klammern sind die Drehwerte $[\alpha]_D^{20}$ angeführt.



¹⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B), im Druck.

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 2377.

Beschreibung der Versuche.1. Einwirkung von Phosphor(V)-chlorid auf *l*-iso-Hydro-benzoin.

1 g *l*-iso-Hydro-benzoin vom $[\alpha]_D^{20} = -91.2^0$ (in 0.1326-molarer alkohol. Lösung) wurde in 30 ccm Chloroform gelöst, mit 5 g Phosphor(V)-chlorid in kleinen Portionen versetzt und nach Zugabe der letzten Portion noch 5 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde auf Eis gegossen und im Scheidetrichter mit Natriumbicarbonat-Lösung geschüttelt, die Chloroform-Schicht abgezogen und das Lösungsmittel nach Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft. Zurück blieben öliges, rechtsdrehendes Stilben-chlorhydrin und Krystalle von inaktivem α -Stilben-dichlorid, letzteres in einer Ausbeute von 0.2 g, d. s. 17⁰/₀ d. Th. Durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade kann die Ausbeute wesentlich erhöht werden. Nach 2-stdg. Erhitzen wurde aus 1.9 g *iso*-Hydro-benzoin 1 g α -Stilben-dichlorid erhalten (45⁰/₀ d. Th.)

2. *d, l*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl und *d, l*-*iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl aus *d, l*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl.

Bei der Chlorierung des α -Amino- β -oxy-dibenzyls erhielten A. Darapsky und H. Spannagel¹⁶⁾ ein farbloses Öl. Wir konnten hierbei zwei kristallisierte Produkte gewinnen: 36 g α -Amino- β -oxy-dibenzyl¹⁷⁾ wurden in 420 ccm Chloroform (oder Acetylchlorid) eingetragen und mit 36 g Phosphor(V)-chlorid in Portionen von ca. 3 g in solchen Zeitabständen versetzt, daß das Lösungsmittel ohne Kühlung nicht ins Sieden geriet. 1/2 Stde. nach Zugabe der letzten Portion wurde abgesaugt. Ausbeute an salzsaurem Salz 37.5 g, d. s. 97% d. Th., ber. auf α -Amino- β -chlor-dibenzyl-Hydrochlorid. Dieses wurde in Wasser gelöst, unter Kühlung mit Natronlauge bis zur Rötung von Phenol-phthalein versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum verdampft. Es hinterblieben 31.9 g kristallisiertes Produkt, d. s. 96% d. Th., ber. auf Amino-chlor-dibenzyl.

Bei der folgenden, häufig wiederholten, fraktionierten Krystallisation aus Petroläther ergab sich als leichter lösliche Verbindung ein Produkt vom Schmp. 59–59.5⁰ (unkorr.): *iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl.

4.362 mg Sbst.: 11.600 mg CO₂, 2.360 mg H₂O. — 9.790 mg Sbst.: 6.090 mg AgCl.
C₁₄H₁₄NCl. Ber. C 72.54, H 6.09, Cl 15.31.
Gef. „ 72.52, „ 6.05, „ 15.39.

Ein Teil dieses in der Hauptsache entstehenden *iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyls zersetzt sich bei der fraktionierten Krystallisation in α , β -Diphenyl-äthylenimin und salzsaures α -Amino- β -chlor-dibenzyl. Langsam tritt diese Zersetzung auch beim Stehen der Krystalle im Exsiccator ein.

Bei der Extraktion zersetzten α -Amino- β -chlor-dibenzyls mit Äther hinterblieb das Chlorhydrat. Aus dem Äther wurden nach dessen Abdestillieren farblose Nadeln gewonnen, die nach Umkrystallisation aus verd. Alkohol bei 82–83⁰ (unkorr.) schmolzen. Sie sind mit dem von A. Darapsky und H. Spannagel¹⁸⁾ dargestellten Diphenyl-äthylenimin identisch.

¹⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 92, 279 [1915], u. zw. S. 293.

¹⁷⁾ Dargestellt nach H. Goldschmidt u. N. Polonowska, B. 20, 492 [1887].

¹⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 92, 295 [1915].

Als schwerer lösliche Verbindung wurde in geringer Menge ein ebenfalls in Prismen krystallisierendes Produkt, das unt. Zers. bei 122—123° (unkorr.) schmolz, erhalten: α -Amino- β -chlor-dibenzyl. Da die Zersetzung bereits unterhalb der Schmelztemperatur beginnt, ist der Schmelzpunkt nur annähernd und nur dann bestimmbar, wenn man das Schmelzpunkts-Röhrchen in den angeheizten Apparat eintaucht. Nach dem Schmelzen tritt sofortige Wiedererstarrung unter Abscheidung des salzsauren Salzes ein.

4.270 mg Sbst.: 11.320 mg CO₂, 2.360 mg H₂O. — 11.890 mg Sbst.: 7.280 mg AgCl.
 C₁₄H₁₄NCl. Ber. C 72.54, H 6.09, Cl 15.31.
 Gef. „ 72.31, „ 6.18, „ 15.15.

3. *d, l*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl und *d, l*-*iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl aus *d, l*-*iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl.

Die Chlorierung wurde wie oben angegeben in Chloroform ausgeführt; nimmt man sie in Acetylchlorid vor, so wird ein Teil des Ausgangsmaterials acetyliert, und man erhält einen Stoff, der aus Benzol in Nadelchen krystallisiert, bei 152—153° (unkorr.), 154—155° (korr.) schmilzt und identisch mit dem von E. Erlenmeyer jun. und A. Arnold beschriebenen *O*-Acetyl-*d, l*-*iso*-diphenyl-oxäthylamin¹⁹⁾ ist. Aus 18 g *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl-Chlorhydrat wurden 19 g salzsaures α -Amino- β -chlor-dibenzyl (98% d. Th.) und nach Behandlung mit Natronlauge 16 g (96% d. Th.) freie Base erhalten. Ihre fraktionierte Krystallisation aus Petroläther ergab 10.7 g (64% d. Th.) *iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl vom Schmp. 59—59.5° und 3.3 g (20% d. Th.) α -Amino- β -chlor-dibenzyl vom Schmp. 122—123° (unt. Zers.).

Zweckmäßiger dürfte es sein, auch die Trennung der beiden optisch inaktiven *d, l*-Verbindungen, wie die der optisch aktiven Komponenten (s. 4.) mit Brom-campher-sulfonsäure in Dioxan auszuführen. Ein Reagensglas-Versuch zeigte, daß auch die niedrigschmelzende *d, l*-Verbindung als brom-campher-sulfonsaures Salz ausfällt, während die hochschmelzende in Lösung bleibt.

4. *d*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl und *d*-*iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl aus *d*-*iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl.

24.5 g salzsaures *d*-*iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl²⁰⁾ wurden in 300 ccm Chloroform suspendiert und, wie bei der inaktiven Verbindung beschrieben, mit 25 g Phosphor(V)-chlorid chloriert. Ausbeute 23.8 g, d. s. 91% d. Th.

Das angewandte *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl hatte einen Schmp. von 112—114° und in alkohol. Lösung einen Drehwert $[\alpha]_D^{20}$ von +110^{0.21)}, enthielt also nur 88% der reinen *d*-Verbindung, die bei 115° schmilzt und einen Drehwert $[\alpha]_D^{20}$ von 125.5° hat²²⁾. Es genügt aber, die Chlorierung an jenem bei der Spaltung der *d, l*-Verbindung mit Weinsäure zu erhaltenden, mit dem Antipoden verunreinigten *d*-*iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl durchzuführen, da die Trennung der aktiven Chlor-amino-dibenzyle von den racemischen Verbindungen unschwer gelingt.

¹⁹⁾ A. 337, 348 [1904].

²⁰⁾ Dargestellt nach E. Erlenmeyer jun., A. 337, 321 [1904].

²¹⁾ Den Polarisationsapparat stellte die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die vorliegende und andere Untersuchungen zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle ergebenst danken.

²²⁾ J. Read u. C. Steele, Journ. chem. Soc. London 1927, 917.

Zur Trennung des *d*- α -Amino- β -chlor-dibenzyls vom *d*-*iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl wurden die rohen Basen (20.5 g) (90% d. Th.) in 200 ccm Dioxan gelöst und mit 200 ccm Dioxan, die die berechnete Menge Bromcampher-sulfonsäure enthielten, versetzt. Nach 1-stdg. Stehen bei 25–30° wurde das ausgeschiedene Bromcampher-sulfonat abgenutscht, in Wasser aufgeschlämmt, mit Ammoniak zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des mit Natriumsulfat getrockneten Äthers im Vakuum bei 20° hinterblieben 14.7 g freie Base. Daraus wurden durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther 12.20 g *d*-*iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl vom Schmp. 73–74° und $[\alpha]_D^{20} = +26.70$ (3.16 g in 100 ccm Äthylalkohol) erhalten und 2 g Base, die im wesentlichen aus inaktivem α -Amino- β -chlor-dibenzyl bestanden.

Das Filtrat wurde im Vakuum bei 30° zur Trockne eingedampft. Der Rückstand ergab nach Zersetzen mit Ammoniak und Ausschütteln mit Äther 5.2 g Base, die zur Entfernung noch vorhandener niedrigschmelzender Verbindung mit Petroläther extrahiert wurden, der 1.3 g Base vom Schmp. 73–74° aufnahm. Die fraktionierte Krystallisation des Rückstandes aus Ligroin ergab 2.9 g rechtsdrehendes α -Amino- β -chlor-dibenzyl vom Schmp. 127–129° (unt. Zers.) und 0.6 g hauptsächlich inaktives hochschmelzendes α -Amino- β -chlor-stilben.

Insgesamt wurden an aktiven Substanzen erhalten: 13.5 g *iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl vom Schmp. 73–74° (unkorr.), d. s. 59% d. Th., bzw. 68% d. Th., berechnet auf den Gehalt des Ausgangsmaterials an *d*-Verbindung und 2.9 g α -Amino- β -chlor-dibenzyl vom Schmp. 127–129° (unt. Zers.), d. s. 13% d. Th. bzw. 15% d. Th., *iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl, Schmp. 73 bis 74° (unkorr.).

4.128 mg Sbst.: 10.970 mg CO₂, 2.230 mg H₂O. — 11.590 mg Sbst.: 7.1105 mg AgCl.
 C₁₄H₁₄NCl. Ber. C 72.54, H 6.09, Cl 15.31.
 Gef. „ 72.49, „ 6.04, „ 15.17.

Drehwert: der freien Base in 0.1364-molar. alkohol. Lösung $[\alpha]_D^{20} = +26.7^{\circ}$ (3.16 g in 100 ccm), des salzsauren Salzes in 0.1132-molar. alkohol. Lösung $[\alpha]_D^{20} = +.518^{\circ}$ (3.03 g in 100 ccm).

α -Amino- β -chlor-dibenzyl, Schmp. 127–129°. 4.535 mg Chlorhydrat: 0.205 ccm N (19°, 764 mm).

C₁₄H₁₅NCl₂. Ber. N 5.23. Gef. N 5.3.

Drehwert des salzsauren Salzes in 0.0563-molar. alkohol. Lösung (1.51 g in 100 ccm) $[\alpha]_D^{20} = +133.6^{\circ}$.

Eine Bestimmung des Drehwertes der hochschmelzenden freien Base in alkohol. Lösung konnte nicht durchgeführt werden, weil die Base unter diesen Bedingungen eine Zersetzung in Chlorhydrat und Imin erleidet, bei der der Drehwert rasch wächst. Da sich die Basen ferner sehr langsam lösen, mußte auch von einer Extrapolation einer Drehwert-Zeit-Kurve auf den Moment der Auflösung abgesehen werden.

Eine 0.0558-molar. äthylalkohol. Lösung (1.29 g in 100 ccm Äthylalkohol) drehte im 2-dcm-Rohr bei der ersten Ablesung +1.72°, nach 45 Min. +2.30°, nach 1 Stde. 5 Min. +2.55°, nach 1 Stde. 40 Min. +2.80°, nach Stehen über Nacht +5.27°.

5. *l*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl und *l*-*iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl aus *l*-*iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl.

Die Chlorierung und Aufarbeitung wurde wie beim *d*-*iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl vorgenommen. 24 g salzsaures 98-proz. *l*-*iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl

(Drehwert der freien Base in 0.142-molarer äthylalkohol. Lösung: $[\alpha]_D^{20} = -123^\circ$) lieferten nach Behandlung mit 25 g Phosphor(V)-chlorid in 300 ccm Chloroform 25 g, d. s. 97% d. Th., Rohprodukt. Daraus wurden 20.5 g freie Base (92% d. Th.) gewonnen, die bei der Behandlung mit Bromcampher-sulfonsäure und den nachfolgenden Umkrystallisationen aus Petroläther bzw. Ligroin 15 g, d. s. 67% d. Th., *l*-iso- α -Amino- β -chlor-dibenzyl vom Schmp. 73–74° (unkorr.) und 3.2 g, d. s. 14% d. Th., *l*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl vom Schmp. 127–129° (unt. Zers.) lieferten.

Die Drehwerte $[\alpha]_D^{20}$ betragen: für das *iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl in 0.1364-molar. äthylalkohol. Lösung (3.16 g in 100 ccm) -26° , für sein salzsaures Salz in 0.1132-molar. äthylalkohol. Lösung (3.03 g in 100 ccm) -51.1° , für das salzsaure Salz des *l*- α -Amino- β -chlor-dibenzyls in 0.0563-molar. äthylalkohol. Lösung (1.51 g in 100 ccm) -133.3° .

Die Misch-Schmelzpunkte der beiden Antipoden-Paare erwiesen sich als identisch mit den oben angegebenen naheliegenden Schmelzpunkten der inaktiven Verbindungen, auf deren Zumischung keine Veränderung eintrat.

6. *cis*- α,β -Diphenyl-äthylenimin aus *l*-iso- α -Amino- β -chlor-dibenzyl und aus *d*-iso- α -Amino- β -chlor-dibenzyl.

3 g salzsaures *l*-iso- α -Amino- β -chlor-dibenzyl wurden in 60 ccm Alkohol gelöst mit 3.5 g Ätzkali in 30 ccm Alkohol versetzt und die Lösung, aus der Kaliumchlorid ausfiel, nach Stehen über Nacht in 200 ccm Wasser gegossen. Dabei schieden sich 2.1 g, d. s. 96% d. Th., ber. auf Diphenyl-äthylenimin, farblose Nadeln ab. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol 82 bis 83° (unkorr.). Keine optische Aktivität. Der Misch-Schmp. mit dem aus inaktivem *iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl erhaltenen Imin zeigte keine Depression. Die Verbindungen sind auch in ihrem sonstigen Verhalten identisch.

Geht man vom *d*-iso- α -Amino- β -chlor-dibenzyl aus, so verläuft die Präparation ebenso und führt zum selben Produkt.

7. Aufspaltung des *cis*- α,β -Diphenyl-äthylenimins mit wäßriger Schwefelsäure.

0.1 g Diphenyl-äthylenimin vom Schmp. 83° wurde mit 5 ccm *l*-n. Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Zugabe von Ammoniak im Überschuß schieden sich nach dem Abkühlen 0.1 g farblose Nadeln ab, die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 128–129° schmolzen und sich als *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl erwiesen.

8. *d,l*-*trans*- α,β -Diphenyl-äthylenimin aus *d,l*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl.

2 g salzsaures *d,l*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl wurden in 30 ccm Alkohol mit 2 g Ätzkali in 20 ccm Alkohol versetzt und die Lösung, aus der Kaliumchlorid ausfiel, nach Stehen über Nacht in 200 ccm Wasser gegossen. Es schied sich eine Emulsion ab, die ausgeäthert wurde. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 1.2 g (d. s. 84% d. Th., ber. auf das Imin) Öl, die nach Auflösen in wenig Petroläther durch Kühlen mit Äther-Kohlen-

säure zur Krystallisation gebracht wurden. Schmelzpunkt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther 46–47° (unkorr.).

4.202 mg Sbst.: 13.290 mg CO₂, 2.480 mg H₂O. — 4.930 mg Sbst.: 0.311 ccm N (23°, 749 mm).

C₁₄H₁₃N. Ber. C 86.11, H 6.71, N 7.18.

Gef. „ 86.26, „ 6.61, „ 7.01.

Molekulargewichts-Bestimmung. 0.0703 g Sbst. in 13.1 g Benzol: Δ = 0.143°. Mol.-Gew. Ber. 195.2, gef. 191.

9. Aufspaltung des *d,l-trans-α,β*-Diphenyl-äthylenimins mit Chlorwasserstoff: Zu einer Lösung von 0.07 g *trans*-Diphenyl-äthylenimin in 15 ccm Benzol wurden 20 ccm chlorwasserstoff-gesättigter Äther gegeben. Im Verlauf einiger Stunden schied sich die theoretische Menge salzsaures *d,l-α*-Amino-β-chlor-dibenzyl ab.

10. *l-trans-α,β*-Diphenyl-äthylenimin aus *l-α*-Amino-β-chlor-dibenzyl: 1.2 g *l-α*-Amino-β-chlor-dibenzyl, gelöst in 40 ccm Alkohol, wurden mit einer Lösung von 1.5 g Ätzkali in 20 ccm Alkohol versetzt, wobei eine Abscheidung von Kaliumchlorid eintrat. Die Reaktion war nach 7 Stdn., wie die fortdauernde Trübung und Veränderung des Drehwertes gezogener filtrierter Proben zeigte, noch nicht beendet, wohl aber nach weiterem Stehen über Nacht. Danach wurde in Wasser gegossen, die Emulsion ausgeäthert und der Äther im Vakuum²³⁾ verdampft. Es hinterließen 0.7 g, d. s. 80% d. Th., ber. auf Diphenyl-äthylenimin, farblose Krystalle, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther 57–58° (unkorr.) bzw. 62–63° (unkorr.) (s. S. 1099) betrug.

Eine 0.0612-molar. alkohol. Lösung (1.19 g in 100 ccm) hatte den Drehwert $[\alpha]_D^{20} = -340.5^\circ$.

11. *d-trans-α,β*-Diphenyl-äthylenimin aus *d-α*-Amino-β-chlor-dibenzyl: Die Darstellung geschah wie beim Antipoden beschrieben und mit der gleichen Ausbeute. Schmp. 57–58° (unkorr.) bzw. 62–63° (unkorr.) (s. S. 1099).

Drehwert in 0.0610-molar. alkohol. Lösung (1.19 g in 100 ccm): $[\alpha]_D^{20} = +347.4^\circ$. 4.098 mg Sbst.: 0.243 ccm N (23°, 760 mm). — C₁₄H₁₃N. Ber. N 7.18; Gef. N 7.00.

Äquimolare Mengen der Antipoden verflüssigten sich beim innigen Mischen (Zimmer-Temperatur). Das Öl erstarrte beim Reiben mit einem Glasstab zu Krystallen, die bei 46–47° (unkorr.) schmolzen. Auf Zusatz aus *d,l-α*-Amino-β-chlor-dibenzyl dargestellten *α,β*-Diphenyl-äthylenimins vom gleichen Schmelzpunkt veränderte sich der Schmelzpunkt nicht. Die Aufspaltung mit Chlorwasserstoff verlief analog 9. Aus jedem der Antipoden wurde dabei dasjenige aktive Amino-chlor-dibenzyl zurückgebildet, aus dem er entstanden war.

Umsetzung der *α*-Amino-β-chlor-dibenzyle mit Nitrosylchlorid.

12. *d,l-iso-α*-Amino-β-chlor-dibenzyl: An diesem wurde nach Versuchen in verschiedenen anderen Lösungsmitteln die unter 12 beschriebene Methode ausgearbeitet. Sie lieferte *α*- und *β*-Stilben-dichlorid.

²³⁾ Um Racemisierungen zu vermeiden und Material zu sparen, wurden alle Arbeiten von vornherein möglichst schonend ausgeführt. Vermutlich dürfen aber einzelne Operationen, ohne den gewünschten Erfolg zu beeinträchtigen, auch rücksichtsloser vorgenommen werden.

13) *d*-iso- α -Amino- β -chlor-dibenzyl: In die Lösung von 5 g salzsaurem *d*-iso- α -Amino- β -chlor-dibenzyl in 200 ccm mit Salzsäure gesättigtem Eisessig wurde bei Zimmer-Temperatur solange Nitrosylchlorid (gewonnen durch Erhitzen von Nitrosyl-schwefelsäure mit Natriumchlorid auf dem Wasserbade) eingeleitet, bis aus einer Probe auf Zugabe von Äther kein salzsaures Amin mehr ausfiel. Das war nach 40 Min. der Fall. Darauf wurde der Eisessig im Vakuum bei 30° abgedampft und die letzten Eisessig-Reste im Vakuum-Exiccator über Ätzkali verdunstet. Es hinterblieb ein mit Kristallen durchsetztes Öl. Durch Aufstreichen auf Ton wurden 1,75 g (37% d. Th., ber. auf Stilben-dichlorid) feste Substanz erhalten. Davon lösten sich in der Kälte 1.1 g (24% d. Th.) leicht in Petroläther; 0.65 g (13% d. Th.) blieben ungelöst. Die letztere Verbindung schmolz nach Umkrystallisation aus Toluol bei 190–191°, war optisch inaktiv und erwies sich als α -Stilben-dichlorid. Die erstere Verbindung schmolz nach häufigem Umlösen aus Petroläther bei 79.5–80.5°, war linksdrehend (s. u.) und wurde durch Misch-Schmelzpunkt mit einer gleichen Menge der unten beschriebenen antilogen Verbindung als *l*- β -Stilben-dichlorid erkannt.

Bei einer Substanz vom Schmp. 75–77.5° wurde in 0.0941-molar. Äthylalkohol. Lösung (2.36 g in 100 ccm) ein Drehwert $[\alpha]_D^{20} = -99.2^\circ$ beobachtet, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther bei einer Substanz vom Schmp. 79.5–80.5° (unkorr.) in 0.0253-molar. Äthylalkohol. Lösung (0.634 g in 100 ccm) ein Wert von -103.3° .

14. *l*-iso- α -Amino- β -chlor-dibenzyl: In die Lösung von 6 g salzsaurem Salz in 250 ccm mit Salzsäure gesättigtem Eisessig wurde $\frac{1}{2}$ Stde. Nitrosylchlorid eingeleitet und nach einer weiteren $\frac{1}{2}$ Stde. in der oben angegebenen Weise aufgearbeitet. Erhalten wurden 2.0 g (31% d. Th.) feste Substanz. Bei der Extraktion mit Petroläther blieben 0.9 g (14% d. Th.) ungelöst, 1.1 g (17% d. Th.) gingen in Lösung. Ersteres erwies sich als α -Stilben-dichlorid, letzteres als *d*- β -Stilben-dichlorid, das nach 8-maliger Umkrystallisation aus Petroläther 0.13 g vom Schmp. 79.5–80.5° (unkorr.) und Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +103.8^\circ$ in 0.0254-mol. Lösung (0.638 g in 100 ccm Äthylalkohol) ergab. Die Mutterlaugen lieferten nach Abdunsten und 6-maliger Umkrystallisation aus Cyclohexan 0.18 g vom Schmp. 79–80° (unkorr.) und $[\alpha]_D^{20} = +102.6^\circ$ (Lösung wie oben). Durch nochmalige Umkrystallisation der wiederum eingedunsteten Mutterlaugen aus Cyclohexan wurden 0.13 g vom Schmp. 72–76° und $[\alpha]_D^{20} = +99.6^\circ$ (Lsg. wie oben) gewonnen. Nach erneutem völligem Verdunsten des Lösungsmittels und Abpressen der Kristalle auf Ton hinterblieben noch 0.32 g Substanz vom Schmp. 60–73° und $[\alpha]_D^{20} = +87.2^\circ$ (Lsg. wie oben).

4.432 mg Sbst.: 10.840 mg CO₂, 1.910 mg H₂O. — 10.130 mg Sbst.: 11.450 mg AgCl.

C₁₄H₁₂Cl₂. Ber. C 66.92, H 4.82, Cl 28.25.

Gef. „ 66.71, „ 4.82, „ 27.97.

Zur Bestimmung des Misch-Schmelzpunktes wurden gleiche Mengen rechts- und linksdrehende Substanz gemischt. Nach Schmelzen und Wieder-erstarren schmolz das Gemisch bei 91.5–92.5° (unkorr.). Nach Mischen mit β -Stilben-dichlorid trat keine Schmelzpunkts-Erniedrigung ein.

15. *d*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl: In eine Lösung von 2 g *d*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl-Chlorhydrat in 100 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig wurde 40 Min. Nitrosylchlorid eingeleitet, und nach weiteren 15 Min. wie oben aufgearbeitet. Nach Verdampfen des Eisessigs hinterblieb ein Rückstand von 1.95 g, der zunächst mit Petroläther und darauf mit

Toluol extrahiert wurde. Zurück blieben 0.20 g nicht umgesetztes Ausgangsmaterial. Aus der Toluol-Lösung wurden beim Abdunsten 0.66 g (40% d. Th., ber. auf das umgesetzte Amino-chlor-dibenzyl) α -Stilben-dichlorid erhalten. Die Petroläther-Lösung ergab hierbei 1 g mit Krystallen durchsetztes Öl. Nach Abstreichen auf Ton wurden daraus 0.18 g feste Substanz vom Schmp. 95–135° gewonnen, deren Umkrystallisation aus Alkohol noch 0.05 g (3% d. Th.) α -Stilben-dichlorid lieferte. Beim Verdunsten der Mutterlauge hinterblieben Krystalle, die unscharf zwischen 90–110° schmolzen. Aktives β -Stilben-dichlorid war hierin, da die Substanz in dem fraglichen Gebiet kein Anzeichen von Sintern zeigte, nicht zu vermuten.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft sagen wir für das dem einen von uns (H. Bach) gewährte Stipendium ergebensten Dank. Der Vereinigung von Förderern und Freunden der Universität Leipzig danken wir für die Einräumung eines Arbeits-Kredites.

165. Sven Bodforss: Eine Nebenreaktion bei der Hantzschschen Pyridin-Synthese.

(Eingegangen am 20. Februar 1931.)

Bei der gleichzeitigen Einwirkung von Anilin, Benzaldehyd und Acetessigester auf einander entstehen je nach den Bedingungen überwiegend entweder Benzal-anilin-acetessigester¹⁾ oder Diphenyl-dihydro-lutidin-dicarbon-säure-ester²⁾. Unter ganz bestimmten Verhältnissen habe ich einen abweichenden, komplizierteren Reaktionsverlauf beobachtet, bei welchem neben einer Hauptmenge von unkrystallisierbaren Produkten eine Verbindung von der analytisch ermittelten Zusammensetzung $C_{16}H_{15}ON$ isoliert wurde. Eine kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol zeigte aber, daß die Formel zu $C_{32}H_{30}O_2N_2$ zu verdoppeln ist.

Nach Lachowicz³⁾ verläuft die Hantzschsche Pyridin-Synthese über mehrere Zwischenprodukte. Aus Ammoniak, Benzaldehyd und Acetessigester konnte er leicht einen solchen Körper isolieren und für ihn die Konstitutions-Formel I wahrscheinlich machen. Diese Verbindung hat sich also aus 2 Mol. Ammoniak, 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Acetessigester unter Austritt von 3 Mol. Wasser gebildet. Der von mir dargestellte Körper $C_{32}H_{30}O_2N_2$ ist in ähnlicher Weise entstanden, indem 2 Mol. Anilin und 2 Mol. Benzaldehyd unter Abspaltung von 3 Mol. Wasser mit 1 Mol. Acetessigester reagiert haben. Eine Formel, die mit I analog wäre, läßt sich hier aber nicht konstruieren. Die Eigenschaften meiner Verbindung stimmen auch nicht mit denen des Lachowicz'schen Stoffes überein. Dieser läßt sich z. B. von Säuren leicht spalten, während das fragliche Anilin-Derivat in sauren Lösungen beständig ist und, soviel bisher festgestellt wurde, nur bei Gegenwart von Säuren gebildet wird.

Nun haben Asahina und Kuroda³⁾ gefunden, daß die Verbindung I mit Permanganat zu 6-Methyl-2.4-diphenyl-pyrimidin-5-carbon-säure-ester oxydiert werden kann. Man darf demnach erwarten, daß bei

¹⁾ Schiff, Bertini, B. **30**, 601 [1897]; Schiff, B. **31**, 205, 601 [1898].

²⁾ Lachowicz, Monatsh. Chem. **17**, 325 [1896].

³⁾ B. **47**, 1815 [1914].