

zu tun, aber unter keinen Umständen kann eine direkte Einwirkung des Sauerstoffs auf den Äther stattfinden, da ja das Vorhandensein von unverändertem Bis-[9-phenyl-fluorenyl] bzw. von dessen radikal-artigem Zerfallsprodukt für das Eintreten der Erscheinung notwendig ist. Der Reaktionsvermittler dürfte auch hier ein labiles Primärperoxyd des 9-Phenyl-fluorenyls sein, das als wesentliches Glied einer Reaktionskette fungiert⁶⁾.

Im Anschluß an diese ersten Beobachtungen untersuchen wir seit einiger Zeit eingehend die Autoxydation freier Radikale, besonders auch zur Klärung der Frage, in welchem Umfange Radikale bzw. deren labile Peroxyde als Oxydations-Katalysatoren wirksam sein können.

125. Arnold Weißberger und Herbert Bach:
Der stereochemische Verlauf der Ringsprengung bei den α, β -Diphenyl-äthylenimininen (Zur Stereochemie der Äthan-Derivate, 3. Mitteil.¹⁾).

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

(Eingegangen am 14. März 1932.)

Wir beschrieben kürzlich²⁾ die Darstellung des *l*-, des *d*-, und des *d,l-trans*- α, β -Diphenyl-äthylenimins und kennzeichneten das schon länger bekannte³⁾ α, β -Diphenyl-äthylenimin vom Schmp. 83° als *cis*-Verbindung. Im folgenden wird über den Verlauf der Sprengung des Iminringes bei diesen Stoffen unter Anlagerung der Bestandteile des Chlorwasserstoffes und des Wassers berichtet.

Den stereochemischen Verlauf der hydrolytischen Spaltung eines 3-gliedrigen Heterocyclus haben R. Kuhn und F. Ebel⁴⁾ an den *cis*- und *trans*-Äthylenoxyd-dicarbonsäuren untersucht. Dabei entstehen aus der *trans*-Verbindung Traubensäure und *meso*-Weinsäure, aus der *cis*-Säure wird nur Traubensäure gebildet. Stellt man sich die Umsetzung so vor, daß die eine Ring-C-O-Bindung aufbricht, ein Wasserstoffatom an den Sauerstoff und die Hydroxylgruppe an das Kohlenstoffatom tritt, dann nimmt diese bei der Spaltung der *trans*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure teils die Stelle am Kohlenstoffatom ein, an der vorher das Ring-Sauerstoffatom angriff (*cis*-Addition, „normal“), teils lagert sie sich an die gegenüberliegende Stelle an (*trans*-Addition, Waldensche Umkehrung). Bei der *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure aber verläuft die Aufspaltung rein unter *trans*-Addition.

Die Aufspaltung der α, β -Diphenyl-äthylenimine unter Anlagerung der Bestandteile des Chlorwasserstoffes: Hierbei entsteht in quantitativer Ausbeute aus *cis*- α, β -Diphenyl-äthylenimin *d, l*-iso- α -Amino- β -chlor-dibenzyl, aus *d, l-trans*- α, β -Diphenyl-äthylenimin *d, l*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl, aus *l-trans*- α, β -Diphenyl-äthylenimin *l*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl und aus *d-trans*- α, β -Diphenyl-äthylenimin *d*- α -Amino-

⁶⁾ Die hier dargelegten Beobachtungen und ihre vermutliche Deutung sind bereits in der Ostern 1931 abgeschlossenen Dissertation des einen von uns (Orth) enthalten.

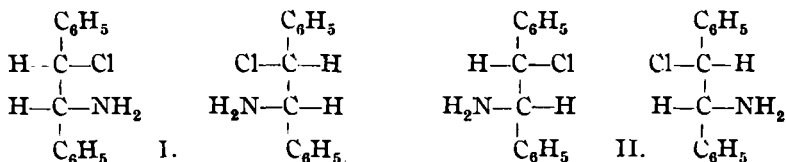
¹⁾ 1. Mitteil.: B. 64, 1095 [1931]; 2. Mitteil.: B. 65, 24 [1932]; vergl. auch Ztschr. physikal. Chem. (B) 9, 133 [1930], 12, 399, 408, 15, 97 [1931]. ²⁾ B. 64, 1095 [1931].

³⁾ A. Darapsky u. H. Spannagel, Journ. prakt. Chem. [2] 92, 295 [1915].

⁴⁾ B. 58, 919 [1925].

β -chlor-dibenzyl. Diese Ringsprengungen führen also stereochemisch einheitlich zu den Amino-chlor-dibenzylen, aus denen die betreffenden Imine gewonnen werden²⁾).

Die entstehenden Stoffe haben zwei verschiedene asymmetrische Kohlenstoffatome. Während bei Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Kohlenstoffatomen, wie den oben erwähnten 1.2-Dioxy-bernsteinsäuren, die stereochemische Zuordnung durch Spaltbarkeit und Nicht-spaltbarkeit gegeben ist, wissen wir nicht, ob das Formelpaar I oder II dem



d,l- α -Amino- β -chlor-dibenzyl oder dem *d,l*-*iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl zukommt und deshalb auch nicht, ob die Bildung der α,β -Diphenyl-äthylenimine und ihre Aufspaltung mit Chlorwasserstoff als *cis*- oder als *trans*-Ring-schließung und -sprengung verlaufen.

Die Aufspaltung der α,β -Diphenyl-äthylenimine in saurer Lösung unter Anlagerung der Bestandteile des Wassers: Hierbei entstehen α -Amino- β -oxy-dibenzyle und *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyle. Bei Beginn dieser Untersuchung hofften wir, die Aufarbeitung eines Gemisches dieser Verbindungen würde mit geringsten Mengen Substanz leicht und quantitativ möglich sein. Denn bei der Acetylierung von α -Amino- β -oxy-dibenzyl entstehen nach H. G. Söderbaum⁵⁾ *N*-Acetyl- α -amino- β -oxy-dibenzyl und *O,N*-Diacetyl- α -amino- β -oxy-dibenzyl, die beide in verd. Säuren unlöslich sein sollten. Bei der Acetylierung von *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl soll nach E. Erlenmeyer jun.⁶⁾ dagegen lediglich ein *O*-Acetyl-*iso*- α -amino- β -oxy-dibenzyl entstehen, das in Säuren löslich ist. Wir mußten aber feststellen, daß *N*-Acetyl- α -amino- β -oxy-dibenzyl sowohl von Wasser, als auch von verd. Säuren nicht unbeträchtlich gelöst wird, und ferner, daß *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl bei der Behandlung nach E. Erlenmeyer jun. ebenfalls ein *O,N*-Diacetyl-*iso*- α -amino- β -oxy-dibenzyl liefert, das als *N*-Acetylverbindung in wäßriger Lösung keine Salze bildet und nicht leichter löslich ist als die obengenannten Derivate des α -Amino- β -oxy-dibenzyls.

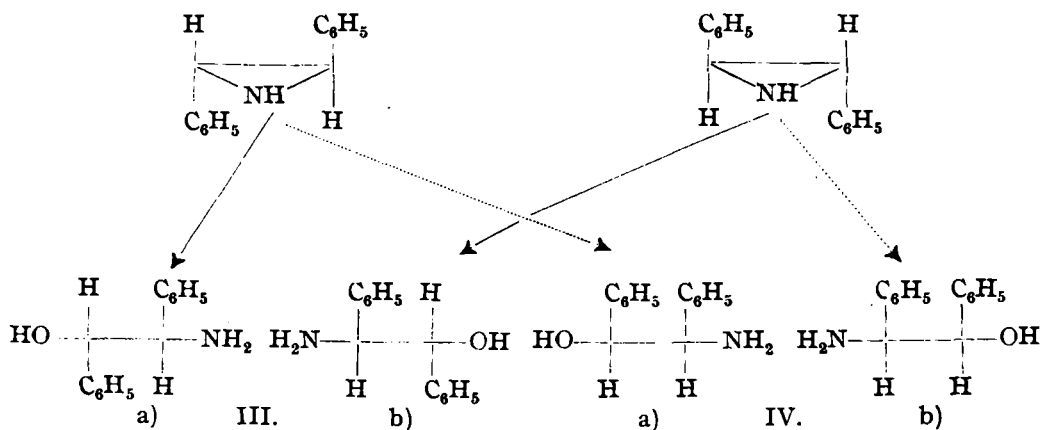
Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte der Behandlung von *cis*-, *d,l-trans*-, *l-trans*- und *d-trans*- α,β -Diphenyl-äthylenimin mit wäßriger 2-*n*. Schwefelsäure mußte deshalb durch fraktionierte Krystallisation der freien Basen aus Benzol oder Alkohol bzw. der Benzylidenverbindungen aus Alkohol erfolgen. Sie verlief wegen der geringen Löslichkeits-Unterschiede der Isomeren nicht ganz quantitativ, gestattet aber die folgenden Aussagen: Die Aufspaltung des *cis*- α,β -Diphenyl-äthylenimins liefert in überwiegender Menge *d,l-iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl neben wenig *d,l*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl, *d,l-trans*- α,β -Diphenyl-äthylenimin ergibt hauptsächlich *d,l*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl neben wenig *d,l-iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl. Aus *d-trans*- α,β -Diphenyl-äthylenimin entsteht *d*, α -Amino- β -oxy-dibenzyl neben wenig *d-iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl, aus *l-trans*- α,β -Diphenyl-äthylenimin *l*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl neben wenig *l-iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl. Racemisierung,

⁵⁾ B. 29, 1214 [1896].

⁶⁾ A. 337, 348 [1904].

d. h. Bildung der Antipoden, war nicht nachzuweisen. In allen Fällen tritt dann, wenn die Aufspaltung bei 100° durchgeführt wird, etwas — etwa 5% — eines nicht identifizierten Öles auf, dessen Bildung sich bei niedrigerer Temperatur fast ganz vermeiden läßt. Diese Reaktionen führen also sämtlich sowohl zum α -Amino- β -oxy-dibenzyl wie zum *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl, verlaufen also gemischt als *cis*- und *trans*-Additionen.

Die Tatsache, daß aus *d-trans*- α, β -Diphenyl-äthylenimin *d*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl und *d-iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl in fast quantitativer Ausbeute entstehen, Racemisierung nicht zu beobachten ist, die Antipoden also nicht gebildet werden, ist nur zu verstehen, wenn die Reaktion zwar an dem einen Kohlenstoffatom teils „normal“ und teils unter Umkehrung verläuft, an dem anderen Kohlenstoffatom aber einheitlich entweder „normal“ oder unter Umkehrung vor sich geht. Verliefe nämlich die Reaktion an beiden Kohlenstoffatomen teils „normal“ und teils unter Umkehrung, so müßten auch die Antipoden entstehen. Im Hinblick auf den fast quantitativen Verlauf der Reaktion liegt es nun nahe, anzunehmen, daß sich bei der Ringsprengung nur die eine C-N-Bindung löst. Dann besteht aber auch kein Grund dafür, daß an dem Kohlenstoffatom, das mit dem Stickstoff verbunden bleibt, ein Konfigurations-Wechsel eintritt; denn an ihm selbst findet ja keine Reaktion statt. Die Konfiguration bleibt also an dem C-Atom, das Träger der Aminogruppe wird, erhalten, an das andere Kohlenstoffatom dagegen kann die Hydroxylgruppe „normal“ oder unter Umkehrung angelagert werden, es kann *cis*- und *trans*-Addition stattfinden. Daraus ergibt sich für die Zusammenhänge bei der Aufspaltung der optisch aktiven *trans*- α, β -Diphenyl-äthylenimine das folgende Schema⁷⁾:



————— Hydrolytische Spaltung, bei der die Konfiguration an beiden C-Atomen erhalten bleibt, *cis*-Addition.

..... Hydrolytische Spaltung, bei der die Konfiguration an dem C-Atom, das Träger der Aminogruppe wird, erhalten bleibt, am anderen Umkehrung eintritt, *trans*-Addition.

⁷⁾ Wir sehen von Komplikationen durch den nicht planen Bau des Stickstoffatoms ab; denn die Verglebarkeit der Bemühungen, optisch aktive sekundäre und tertiäre Amine zu gewinnen, macht es unwahrscheinlich, daß die betreffenden Stereoisomeren, durch die sich die Zahl der *cis*-Imine auf zwei, die der aktiven *trans*-Imine auf vier erhöhen würde, in Lösungen beständig sind. Ihre Stabilität im kristallisierten Zustand ist eine andere, nicht hier näher zu erörternde Frage.

Da in ihm IIIa und IVa, sowie IIIb und IVb durch die Bildung aus je einem aktiven Imin miteinander verknüpft sind, und aus *d-trans*- α,β -Diphenyläthylenimin nur *d*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl und *d-iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl, aus dem Antipoden nur *l*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl und *l-iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl entstehen, stellen IIIa und IVa, sowie IIIb und IVb Isomeren-Paare von gleichem Drehungssinn vor. Dieser wird also durch die Anordnung am α -Kohlenstoff-Atom bestimmt, während der Einfluß der Anordnung an dem die Oxygruppen tragenden Kohlenstoffatom demgegenüber zurücktritt.

Beschreibung der Versuche.

1) Die Aufspaltung der Imine unter Anlagerung der Bestandteile des Chlorwasserstoffs wurde bereits⁸⁾ beschrieben.

2) Acetylierung des *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyls: 1 g *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl wurde mit 30 ccm Benzol und 1.5 g Acetylchlorid (4-faches der ber. Menge) 45 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abdestillieren des Benzols bis auf 10 ccm fielen 0.95 g farblose Krystalle aus, die sich nach dem Absaugen beim Erwärmen mit 40 ccm Wasser zum Teil lösten. 0.35 g blieben ungelöst (25 % d. Th., ber. auf $C_{18}H_{19}O_3N$). Sie schmolzen bei 127–135°, nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 143–144° (unkorr.), 145–146° (korr.) und erwiesen sich als Diacetyl-*iso*- α -amino- β -oxy-dibenzyl. Durch Zumischen von Monoacetyl-*iso*- α -amino- β -oxy-dibenzyl wurde der Schmp. erniedrigt.

18.480 mg Sbst.: 12.49 ccm n_{100}^{20} -NaOH (Acetyl-Bestimm. nach Pregl).

Ber. CO_2CH_3 28.95. Gef. CO_2CH_3 29.07.

Nach dem Erkalten der wäßrigen Lösung krystallisierten weitere 0.1 g des gleichen Produktes vom Schmp. 137–140° aus (7 % d. Th., ber. auf $C_{18}H_{19}O_3N$).

Das Filtrat ergab beim Alkalisieren mit Natronlauge 0.35 g Monoacetyl-*iso*- α -amino- β -oxy-dibenzyl, die bei 150–152°, nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 152–153° (unkorr.), 154–155° (korr.) schmolzen (29 % d. Th., ber. auf $C_{16}H_{17}O_2N$).

Nach völligem Verdampfen der restlichen 10 ccm Benzol erhielten wir 0.3 g Diacetyl-*iso*- α -amino- β -oxy-dibenzyl vom Schmp. 137–140° (21 % d. Th., ber. auf $C_{18}H_{19}O_3N$).

3) Acetylierung des α -Amino- β -oxy-dibenzyls: 1 g α -Amino- β -oxy-dibenzyl wurde unter den Bedingungen von 2) acetyliert. Nach Abdestillieren des Benzols bis auf 10 ccm erhielten wir 1.2 g farblose Krystalle, beim völligen Verdampfen eine geringe Menge einer harten, amorphen Masse. Die 1.2 g wurden mit 40 ccm Wasser in der Wärme extrahiert. Zurückblieben 0.6 g Diacetyl- α -amino- β -oxy-dibenzyl vom Schmp. 201–206° (70 % d. Th., ber. auf $C_{18}H_{19}O_3N$ für das umgesetzte α -Amino- β -oxy-dibenzyl), die nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 212–213° (unkorr.), 216–217° (korr.) schmolzen.

Aus der wäßrigen Lösung krystallisierten 0.2 g Monoacetyl- α -amino- β -oxy-dibenzyl (23 % d. Th., ber. auf $C_{16}H_{17}O_2N$) aus, die bei 185–190°, nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 195–196° (unkorr.), 198.5° bis 199.5° (korr.) schmolzen. Acetyl- α -amino- β -oxy-dibenzyl ist entgegen der

⁸⁾ B. 64, 1095 [1931], u. zw. S. 1097 u. 1106.

Angabe Söderbaums⁹⁾ in Wasser nicht unbeträchtlich löslich und daraus, ebenso wie Acetyl-*iso*- α -amino- β -oxy-dibenzyl, umkrystallisierbar.

Aus der wäßrigen Lösung fielen nach Zugabe von Natronlauge 0.3 g unverändertes α -Amino- β -oxy-dibenzyl vom Schmp. 161–163° aus.

4) Aufspaltung des *cis*- α , β -Diphenyl-äthylenimins mit 2-*n*. Schwefelsäure: 2.3 g *cis*-Imin vom Schmp. 82–83°, die nach A. Darapsky und H. Spannagel¹⁰⁾ aus *cis*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl dargestellt worden waren, wurden mit 50 ccm 2-*n*. Schwefelsäure 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Es entstand zunächst eine klare Lösung, die sich im weiteren Verlauf durch Ausscheidung von Öltröpfchen trübte. Nach dem Erkalten wurde durch ein wasser-feuchtes Filter abfiltriert. Die Extraktion des Filters mit Äther lieferte 0.05 g eines öligen Produktes. Das klare Filtrat wurde nach Verdünnen mit etwa 200 ccm Wasser mit Natronlauge alkalisch gemacht. Dabei fielen 2.1 g farblose Krystalle vom Schmp. 124–126° aus. Ausschütteln der filtrierten Lösung mit Chloroform ergab 0.2 g farblose Krystalle vom Schmp. 119–145°. Zusammen 2.3 g, d. s. 92 % d. Th., ber. auf C₁₄H₁₆O₂N. Die Krystallisation mit dem Schmp. 124–126° lieferte nach 1-maliger Umkrystallisation aus Benzol 1.4 g *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl vom Schmp. 127–128°. Aus der Mutterlauge wurden weitere 0.2 g weniger reines *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl vom Schmp. 125–127° gewonnen; das sind zusammen 64 % d. Th.

Durch Umkrystallisation der bei 119–145° schmelzenden Substanz aus Alkohol werden 0.05 g farblose Nadeln vom Schmp. 157–160° erhalten, die sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit α -Amino- β -oxy-dibenzyl (keine Depression) als α -Amino- β -oxy-dibenzyl erwiesen (2 % d. Th.).

5) Aufspaltung des *d, l-trans*- α , β -Diphenyl-äthylenimins mit 2-*n*. Schwefelsäure: 2.0 g *trans*-Imin vom Schmp. 46–47°, dargestellt nach der früher beschriebenen Methode aus *d, l*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl¹¹⁾, wurden in der oben angegebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt. Es trat wieder eine Trübung durch Öltröpfchen ein. Extraktion des Filters ergab 0.1 g Öl. Die Fällung mit Natronlauge lieferte 1.7 g farblose Krystalle vom Schmp. 142–154°, das Ausschütteln mit Chloroform 0.25 g vom Schmp. 126–150° (90 % d. Th., ber. auf C₁₄H₁₅ON). Zur Trennung des α -Amino- β -oxy-dibenzyls von seinem Isomeren wurde die von E. Erlenmeyer jun.¹²⁾ angegebene fraktionierte Krystallisation der Benzylidenverbindungen angewandt. Die Gesamtmenge (1.95 g) wurde in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 2 g Benzaldehyd 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisierten 0.35 g farblose Nadeln vom Schmp. 112–114° aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden daraus 0.15 g Benzyliden-*iso*- α -amino- β -oxy-dibenzyl erhalten, deren Verseifung mit verd. Salzsäure 0.1 g *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl vom Schmp. 125–126.5° lieferte (5 % d. Th.). Die Mischprobe mit *iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl ergab keine Depression. Die alkohol. Mutterlauge lieferte nach dem Verseifen mit Salzsäure 0.15 g Substanz, die zwischen 133–150° schmolz.

Die nicht auskrystallisierte Benzylidenverbindung wurde durch Erwärmen mit ca. 3-*n*. Salzsäure verseift und gemeinsam mit den 0.15 g vom

⁹⁾ B. 29, 1214 [1896].

¹¹⁾ B. 64, 1105 [1931].

¹⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 92, 295 [1915].

¹²⁾ A. 307, 99 [1899].

Schmp. 133–150° aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei wurden 0.9 g α -Amino- β -oxy-dibenzyl vom Schmp. 161–163° erhalten, beim Aufarbeiten der Mutterlauge weitere 0.3 g vom Schmp. 158–160° (zusammen 55 % d. Th.).

6) Aufspaltung des *d-trans*- α , β -Diphenyl-äthylenimins mit 2-n. Schwefelsäure: 1.7 g *d-trans*-Imin vom Schmp. 57–58° resp. 62–63°, $[\alpha]_D$ in Alkohol (1.55 g in 100 ccm) = +350.3°, die nach der von uns beschriebenen Methode dargestellt worden waren, wurden mit 90 ccm 2-n. Schwefelsäure 24 Stdn. auf 30° erwärmt und wie oben angegeben¹³⁾ aufgearbeitet. Erhalten wurden 0.01 g Öl, 1.32 g Krystalle vom Schmp. 140–141°, 0.45 g vom Schmp. 96–111° (1.77 g, d. s. 95 % d. Th., ber. auf C₁₄H₁₃ON). Das Produkt vom Schmp. 96–111° wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol in 0.17 g vom Schmp. 136–139° und 0.2 g vom Schmp. 108–112° zerlegt, die nach nochmaliger Umkrystallisation aus dem gleichen Lösungsmittel 0.17 g *d-iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl vom Schmp. 114–115° ergaben (9 % d. Th.); $[\alpha]_D$ (1.42 g in 100 ccm Äthylalkohol) = +125.5°.

Die Fraktion vom Schmp. 136–139° lieferte nach 1-maliger Umkrystallisation aus Benzol 0.14 g *d*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl vom Schmp. 142–143°; $[\alpha]_D$ des Hydrochlorids (1.02 g in 100 ccm Wasser) = +69.4°.

Die Substanz vom Schmp. 140–141° (1.3 g) ergab nach nochmaliger Umkrystallisation aus Benzol 1.2 g *d*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl vom Schmp. 142–143°, aus der Mutterlauge wurden noch 0.05 g der gleichen Verbindung vom Schmp. 140–141° gewonnen; $[\alpha]_D$ des Hydrochlorids (1.02 g in 100 ccm Wasser) = +69.9°. Insgesamt wurden also 1.39 g, d. s. 75 % d. Th., *d*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl und 0.17 g, d. s. 9 %, *d-iso*- α -Amino- β -oxy-dibenzyl, also 84 % der reinen rechtsdrehenden Verbindungen, erhalten. Die Mutterlaugen lieferten nach dem Abdampfen 0.1 g (5 % d. Th.) Substanz, die zwischen 94–104° schmolz; $[\alpha]_D$ des Hydrochlorids (0.83 g in 100 ccm Wasser) = +79.2°.

7) Die Aufspaltung des *l-trans*- α , β -Diphenyl-äthylenimins verläuft analog 6).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft) sagen wir für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (Bach) ergebensten Dank, der Vereinigung von Förderern und Freunden der Universität Leipzig für Übernahme eines Teiles der entstandenen Unkosten.

¹³⁾ Überführung in die Benzylidenverbindungen ist bei den aktiven Basen, die größere Löslichkeits-Unterschiede als die *d,l*-Verbindungen aufweisen, nicht nötig.