

Aus unseren Untersuchungen ergeben sich bisher die folgenden allgemeinen Erscheinungen bei Reaktions-Abläufen in Lösung: 1) Die Verschiebungen, die das Spektrum dipol-loser Moleküle in verschiedenen Lösungsmitteln erleidet, wird verursacht durch Ausbildung gerichteter Molekül-Schwärme (Assoziate), in denen das Einzel-molekül ein verändertes Affinitätsfeld und veränderte empfindliche Bezirke aufweist. 2) Die bisher untersuchten Reaktionen verlaufen mit assoziierten und nicht-assoziierten Molekülen. 3) Die Lösungs-, Solvatations- und Assoziations-Wärmen der Reaktions-Teilnehmer erscheinen in den Kennwerten der Reaktionen wieder, so daß Anlagerungen vor der Substitution anzunehmen sind.

Bezüglich der Arbeitsweise wird auf die III. Mitteilung dieser Reihe<sup>4)</sup> verwiesen.

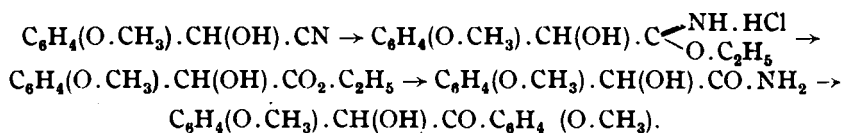
### 158. Alex. Mc Kenzie und Douglas John Cruickshank Pirie: Stereochemische Untersuchungen in der Anisoin-Gruppe.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews Universität.]

(Eingegangen am 28. Februar 1936.)

In Fortsetzung der Arbeiten über optisch aktive Acyloine<sup>1)</sup> sollen jetzt die optisch-isomeren Anisoine beschrieben werden. Die einzigen optisch aktiven Vertreter der allgemeinen Form R.CH(OH).CO.R' (R und R' sind identische Gruppen), die früher beschrieben worden sind, sind die Benzoin<sup>2)</sup> und die *o, o'*-Diäthoxy-benzoin<sup>3)</sup>.

Eine vorläufige Untersuchung ergab, daß *racem.* Anisoin auf folgende Weise dargestellt werden kann:



Optisch aktives Anisaldehyd-cyanhydrin ist jedoch gegenwärtig nicht zugänglich<sup>4)</sup>. Zur Darstellung der optisch aktiven Anisoine zogen wir daher die *p*-Methoxy-mandelsäure-amide heran, nachdem es sich gezeigt hatte, daß die *racem.* *p*-Methoxy-mandelsäure in *racem.* Anisoin umgewandelt werden kann.

*Racem.* *p*-Methoxy-mandelsäure wurde in ihre optisch aktiven Formen verwandelt und die entsprechenden Amide zur Überführung in die Anisoine mit Magnesium-anisyl-bromid umgesetzt.

<sup>1)</sup> Mc Kenzie u. Wren, Journ. chem. Soc. London **93**, 309 [1908]; Wren, Journ. chem. Soc. London **95**, 1583, 1593 [1909]; Mc Kenzie, Martin u. Rule, Journ. chem. Soc. London **105**, 1583 [1914]; Roger, Helv. chim. Acta **12**, 1060 [1929]; Biochem. Ztschr. **230**, 320 [1931]; Isobel Smith, B. **64**, 427 [1931]; Mc Kenzie u. Kelman, Journ. chem. Soc. London **1934**, 412; Roger u. McGregor, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1546.

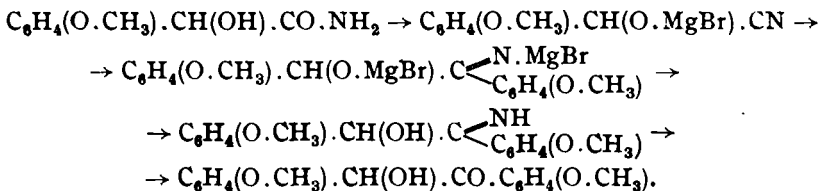
<sup>2)</sup> Mc Kenzie u. Wren; Smith; Hopper u. Wilson, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2483; Crawford u. Wilson, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1122.

<sup>3)</sup> Weißberger u. Dym, A. **502**, 74 [1933].

<sup>4)</sup> vgl. Betti u. van Giffen, Gazz. chim. Ital. **42**, 316 [1912].

Was nun den Mechanismus dieser Grignard-Reaktion anbetrifft, so muß eine Erklärung, wie sie vor Jahren von Mc Kenzie und Wren für die Bildung von (—)-Benzoin aus (—)-Mandelsäure-amid gegeben wurde, jetzt als unzulässig ausscheiden, da sie der intermediären Bildung eines Ketamins nicht Rechnung trägt, welche durch spätere Arbeiten, besonders durch Moureu wahrscheinlich gemacht wurde.

In der Erwägung, daß ein Grignard-Reagens gelegentlich auch dehydrierend wirken kann, nehmen wir folgenden Reaktionsverlauf an:



Die Beeinflussung der optischen Drehung durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms der Phenyl-Gruppe in der (—)-Mandelsäure durch eine *p*-Methoxy-Gruppe ist in den folgenden Fällen nur gering: Die Drehung der (—)-Mandelsäure in Wasser ist  $[\alpha]_{\text{D}}$ :  $-158^\circ$ , während (—)-*p*-Methoxy-mandelsäure eine Drehung von  $[\alpha]_{\text{D}}$ :  $-146^\circ$  besitzt; die Drehungen der entsprechenden Methyl-ester in Schwefelkohlenstoff betragen  $[\alpha]_{\text{D}}$ :  $-236^\circ$  und  $-246^\circ$ , diejenigen der Säure-amide in Aceton  $[\alpha]_{\text{D}}$ :  $-76^\circ$  und  $-79^\circ$ . Auf Grund der Daten für die Amide ist es wahrscheinlich, daß (—)-Mandelsäure und (—)-*p*-Methoxy-mandelsäure konfiguratativ zusammengehören.

Die optisch aktiven Anisoine schmelzen bei  $132-133^\circ$ , *racem.* Anisoin bei  $113^{05}$ ). (—)-Anisoin ist weniger linksdrehend als (—)-Benzoin; die gleiche Erscheinung fanden wir bei verschiedenen Derivaten:

Tabelle I.

	(—)-Benzoin	(—)-Anisoin
Freies Acyloin: $[\alpha]_{\text{D}}$ in Aceton . . . . .	$-119^\circ$	$-60^\circ$
Acetylderivat: „ in Chloroform . . . . .	$-218^\circ$	$-152^\circ$
Methyläther: „ in Chloroform . . . . .	$-88^\circ$	$-58^\circ$
Glykol (erhalten bei der Einw. von Magnesium-methyljodid auf Acyloin):		
$[\alpha]_{\text{D}}$ in Aceton . . . . .	$+34^\circ$	$+13^\circ$ *)

(+)-*p*-Methoxy-mandelsäure-amid,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}.\text{CH}_3).\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}.\text{NH}_2$ , besitzt eine aromatische Gruppe in direkter Bindung an das asymmetrische Kohlenstoffatom und ein Wasserstoffatom (in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe), das zugleich direkt am asymmetrischen Kohlenstoffatom sitzt. Unter diesen beiden Umständen war zu erwarten, daß das Amid durch geringe Mengen alkoholischer Alkalilauge racemisiert würde. Das war der Fall.

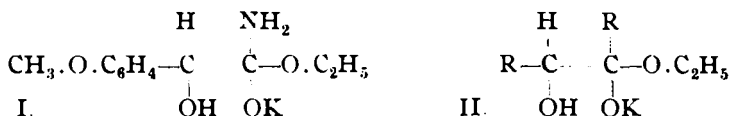
In einer Untersuchung über die katalytische Racemisierung von Säure-amiden durch alkoholisches Alkali nahmen Mc Kenzie u. Isobel Smith<sup>7)</sup> eine Beziehung zwischen der Valenz-Beanspruchung eines Kohlenwasserstoff-Radikals und der Racemisierungs-Geschwindigkeit der Säure-amide von dem Typus, der soeben erwähnt wurde. So besitzen wir im (—)-Phenyl-

<sup>5)</sup> Böslér, B. 14, 323 [1881].

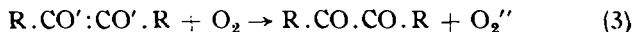
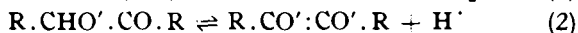
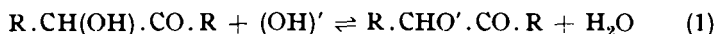
<sup>6)</sup> Abgeleitet aus dem Wert des (—)- $\beta$ -Methyl-hydro-anisoin, das aus (+)-Anisoin dargestellt wurde.

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London 121, 1348 [1922].





In diesem Zusammenhang soll hervorgehoben werden, daß Weißberger und Mitarbeiter<sup>8)</sup> die Autoxydation von Benzoin und anderen  $\alpha$ -Ketolen mit ihrer Oxydation mittels Fehlingscher Lösung in alkalischen alkoholischen Lösungen verglichen haben. Sie fanden, daß die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen proportional zu den Alkali-Konzentrationen in den Reaktionslösungen sind und folgerten, daß der erste Schritt bei diesen Prozessen eine elektrolytische Dissoziation des Ketols ist. Wir haben gefunden, daß (+)-Anisoin leicht Autoxydation zu Anisil erleidet. Unter Weißbergers Gesichtspunkten kann diese Reaktion über folgende Zwischenstufen erfolgen:



(-)-Benzoin<sup>9)</sup>, optisch aktive gemischte Benzoin<sup>10)</sup> und die optisch aktiven Ketone, die durch Semipinakolin-Desaminierung von Amino-alkoholen oder durch Semipinakolin-Dehydratation von Glykolen<sup>11)</sup> entstehen, werden in alkoholischer Lösung durch eine Spur alkoholischen Alkalis alle leicht racemisiert. Beim (+)-Anisoin spielt die Autoxydation jedoch eine wichtigere Rolle, als bei den Benzoinen, da das durch die Gegenwart einer Spur alkoholischer Kalilauge verursachte allmähliche Verschwinden der optischen Aktivität weniger der Racemisierung als der Bildung von Anisil zuzuschreiben ist.

(-)-Benzoin kann durch Hitze racemisiert werden, ebenso auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man es in Piperidin auflöst<sup>12)</sup>. Die optisch aktiven Anisoinen werden von diesen Agenzien auch racemisiert, obwohl die Wirkung des Piperidins beim Anisoin schwächer ist als beim Benzoin. Ein Wechsel des Drehungs-Sinns erfolgte beim Auflösen des (-)-Benzoins in Piperidin<sup>13)</sup>; auch beim (-)-Anisoin war die Lösung rechts-

<sup>8)</sup> B. **62**, 1942 [1929], **64**, 1200 [1931]; A. **478**, 112 [1930], **481**, 68 [1930], **502**, 74 [1933]; Journ. chem. Soc. London **1935**, 223, 226.

<sup>9)</sup> Mc Kenzie, Roger u. Wills, Journ. chem. Soc. London **1926**, 780.

<sup>10)</sup> Mc Kenzie u. Kelman. <sup>11)</sup> Roger u. Mc Kenzie, B. **62**, 272 [1929] usw.

<sup>12)</sup> Roger u. McGregor.

<sup>13)</sup> In der vorliegenden Veröffentlichung wurde folgende Nomenklatur verwendet: (-)-Benzoin entspricht der Komponente, die aus in Wasser linksdrehender Mandelsäure (aus Amygdalin entweder mit konz. Salzsäure oder durch Umwandlung in (+)-Mandelsäure-nitril und Hydrolyse des letzteren zu (-)-Mandelsäure erhalten) hergestellt werden kann; (-)-Benzoin ist konfiguratv mit (-)-Mandelsäure verwandt und wurde von Roger (Helv. chim. Acta **12**, 1060 [1929]; vergl. Roger u. McGregor, l. c.) als D-Benzoin bezeichnet. (+)-Benzoin ist die antimere Form des (-)-Benzoins und wurde von Roger als L-Benzoin bezeichnet. (-)-Anisoin wurde aus (-)-*p*-Methoxy-mandelsäure (in Wasser linksdrehend) über das (-)-Amid erhalten; (+)-Anisoin ist seine antimere Form.

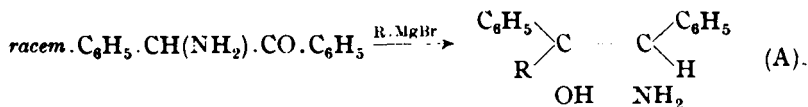
d rehend. Ähnliche Beobachtungen machten schon Rupe und Lenzinger<sup>14)</sup>; diese Autoren stellten fest, daß sich der Drehungs-Sinn einer Lösung von (+)- $\alpha$ -Phenyl-acetessigsäure-(—)-menthylester in Piperidin allmählich von rechts nach links ändert.

Wren fand, daß der Methylester des (—)-Benzoins durch alkoholisches Alkali viel schneller racemisiert wird als (—)-Benzoin selbst; ersetzte man, wie Mc Kenzie und Smith zeigten, die Hydroxylgruppe im (—)-Mandelsäure-amid durch die Methoxygruppe, so wurde die Racemisierungs-Geschwindigkeit durch dasselbe Agens stark erhöht. Die katalytische Racemisierung des Methylesters des (—)-Anisoins stimmt mit diesen Beobachtungen überein; dieser Äther wird schneller racemisiert als der Methylester des (—)-Benzoins. In gleicher Weise wurde die Racemisierung von Acetyl-(—)-anisoin geprüft.

Wurde (+)-Anisoin mit Methyl-magnesiumjodid behandelt, so entstand  $\beta$ -(—)-Methyl-hydro-anisoin. Der Drehungs-Sinn wechselte also wie bei der Umwandlung von optisch aktivem Benzoin in Methyl-hydro-benzoin<sup>15)</sup>. Die Reduktion von (—)-Anisoin lieferte Hydro-anisoin neben wenig (+)-Iso-hydro-anisoin.

In der Hoffnung, optisch aktives Desylchlorid zu erhalten, untersuchten Mc Kenzie und Wren (l. c.) die Einwirkung von Thionylchlorid auf (—)-Benzoin; Roger und McGregor (unveröffentlicht) fanden kürzlich in diesem Laboratorium, daß Thionylchlorid die katalytische Racemisierung von (—)-Benzoin herbeiführt. In analoger Weise verfolgten wir die Wirkung von wenigen Tropfen Thionylchlorid auf eine Lösung von (—)-Anisoin in Chloroform polarimetrisch. Unter den angewandten Versuchsbedingungen erfolgte allmähliche Racemisierung; die Lösung war nach 4 Tagen optisch inaktiv geworden. Es besteht daher wenig Hoffnung, durch die Einwirkung von Thionylchlorid auf optisch aktives Anisoin, weder in Substanz noch in Lösung zu optisch aktivem Chlor-desoxyanisoin zu gelangen.

In Fortsetzung von Untersuchungen über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amino-alkohole verschiedener Art hat uns vor einiger Zeit folgendes Problem beschäftigt. Beim Behandeln von *racem.* Desylamin-Hydrochlorid mit einem Grignard-Reagens spielt sich nachstehende Umsetzung ab<sup>16)</sup>:

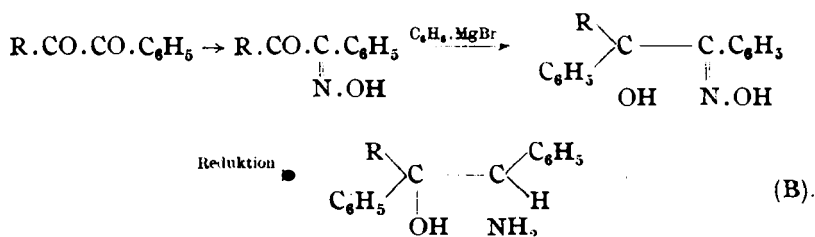


<sup>14)</sup> A. 398, 372 [1913].

<sup>15)</sup> Mc Kenzie u. Wren, Journ. chem. Soc. London 97, 473 [1910].

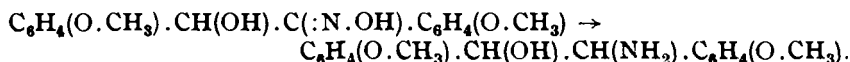
<sup>16)</sup> Mc Kenzie, Mills u. Myles, B. 63, 904 [1930].

Die diastereoisomere Verbindung B könnte nach dem Schema dargestellt werden:

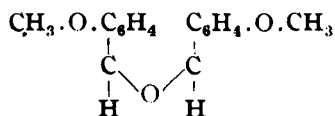


Durch Semipinakolin-Desaminierung von A bzw. B könnte vielleicht nicht dasselbe Keton gebildet werden. Inzwischen haben sich aber Tiffeneau, Lévy und Ditz<sup>17)</sup> mit dieser Frage beschäftigt.

Es schien deshalb nicht ohne Interesse zu sein, die beiden Isomeren, das *racem.* Dianisyl-oxy-äthylamin (C) und das *racem.* Iso-dianisyl-oxy-äthylamin (D), hinsichtlich ihres Verhaltens gegen salpetrige Säure zu vergleichen. In Übereinstimmung mit dem oben Dargelegten wurde C (Schmp. 143—144<sup>0</sup>) durch Reduktion von *racem.* Anisoin-oxim bereitet:



Der Schmp. 135.5<sup>0</sup> für D wurde bereits von Read und Campbell<sup>18)</sup> zitiert, die Anisaldehyd mit Glycin kondensierten. Bei der Desaminierung von (—)-D bekamen Read und Campbell ein optisch inaktives Produkt vom Schmp. 142—143<sup>0</sup>, welches sie als *cis*- $\alpha, \beta$ -Di-*p*-methoxy-phenyl-äthlenoxyd,



betrachteten. Wir fanden, daß C das gleiche Oxyd wie das von Read und Campbell erhaltene gab. Eine Wanderung der Anisylgruppe hatte offensichtlich nicht stattgefunden. Allem Anschein nach muß ein Konfigurationswechsel entweder bei der Umwandlung von C oder von D in das Oxyd stattgefunden haben, und wir müssen die Frage, welches Oxyd der *cis*- und welches der *trans*-Form entspricht, noch offen lassen.

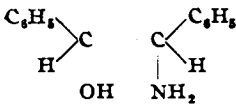
Die Einwirkung von salpetriger Säure auf sekundäre Aminoalkohole verläuft sehr verschieden, wie aus den Ergebnissen in Tabelle II zu ersehen ist; dort ist die Wirkung bei der Anisylgruppe mit der bei anderen Gruppen zum Vergleich gestellt.

<sup>17)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] 2, 1871 [1935].

<sup>18)</sup> Journ. chem. Soc. London 1930, 2674.

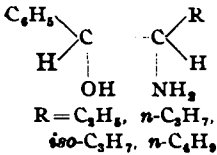
Tabelle II.

Amino-alkohol

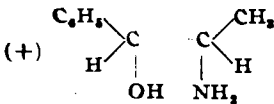
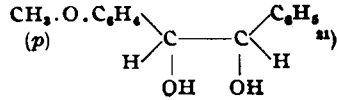
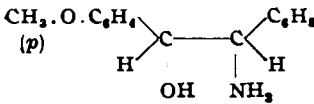
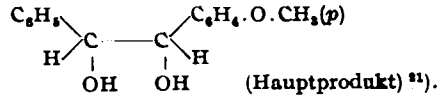
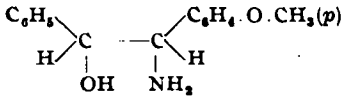
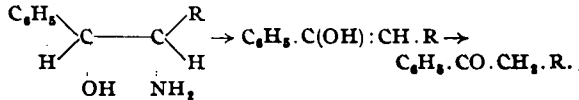


Desaminierungs-Produkte

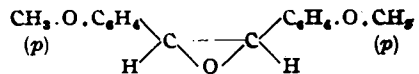
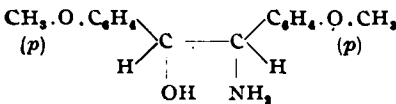
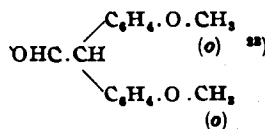
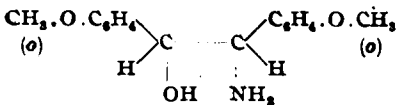
Hydro-benzoin und Iso-hydro-benzoin; Hauptprodukt ein Öl (Zusammensetzung unbekannt)<sup>19</sup>.



Ein Wasserstoffatom wandert, vielleicht durch Vinyl-Desaminierung<sup>20</sup>:



- 1) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CO · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> durch Vinyl-Desaminierung
- 2) (+) CHO · CH  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  durch Phenyl-Wanderung
- 3) Verbindung (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>ON)<sub>2</sub><sup>22</sup>



Für das Vorkommen eines innermolekularen Äthylenoxyds als Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf einen Amino-alkohol bestehen nur wenige Beispiele. Über ein derartiges Oxyd ist indessen bei dem ersten Beispiel von „Pinakolin-Desaminierung“ berichtet worden:

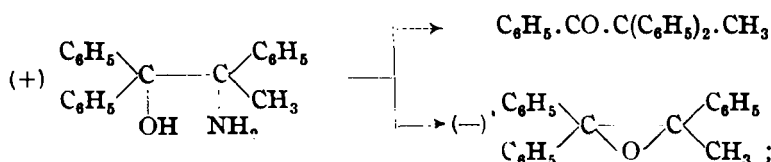
<sup>19</sup>) Erlenmeyer, A. 307, 113 [1899]; Read u. Steele, Journ. chem. Soc. London 1927, 910; Read, Campbell u. Barker, Journ. chem. Soc. London 1929, 2305; Read u. Campbell, Journ. chem. Soc. London 1930, 2377, 2674.

<sup>20</sup>) Tiffeneau u. Lévy, Compt. rend. Acad. Sciences 183, 969 [1926].

<sup>21</sup>) Mc Kenzie u. Luis, B. 65, 794 [1932].

<sup>22</sup>) Mc Kenzie, Luis u. A. G. Mitchell, B. 65, 798 [1932].

<sup>23</sup>) Wilson u. Read, Journ. chem. Soc. London 1935, 1120.



bei der Bildung des Oxyds war die optische Aktivität mit umgekehrtem Drehungs-Sinn gegenüber dem angewandten Amino-alkohol erhalten geblieben<sup>24)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

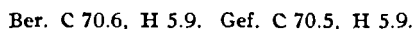
Umwandlung von *racem. p*-Methoxy-mandelsäure in *racem.* Anisoin.

Versuche, den Methylester der *racem. p*-Methoxy-mandelsäure<sup>25)</sup> nach der Fischer-Speierschen Methode mit Schwefelsäure zu bereiten, waren erfolglos, wir erhielten ein Öl, das nach den Analysen-Daten eine Mischung von Ester und Methoxy-Verbindung zu sein schien. Vergeblich versuchten wir auch den Äthylester nach derselben Methode darzustellen. Nun wurde zur Darstellung aus dem Silbersalz übergangen; bei der Verwendung von Methyljodid wurde die Bildung irgend eines Methoxy-Esters, wie Purdie festgestellt hatte, als er Silberlactat mit Alkylhalogeniden umsetzte, nicht beobachtet.

*racem. p*-Methoxy-mandelsäure-methylester, durch Einwirkung von Methyljodid auf *racem. p*-Methoxy-mandelsaures Silber<sup>26)</sup> bereitet, krystallisiert aus Wasser in durchsichtigen Platten vom Schmp. 37—38°.



Seine äthylalkoholische Lösung wurde bei 0° mit Ammoniak-Gas gesättigt und 24 Stdn. stehen gelassen; *racem. p*-Methoxy-mandelsäure-amid schied sich in glänzenden Tafeln ab. Durch Beimischung des Nebenproduktes, das bei der Umwandlung von Anisaldehyd-cyanhydrin in *racem. p*-Methoxy-mandelsäure-äthylester<sup>27)</sup> erhalten wird, wurde der Schmp. von 163—164° nicht erniedrigt. Bei der Einwirkung von Anisyl-magnesiumbromid auf das Amid entsteht eine Substanz, die in farblosen Nadeln vom Schmp. 112—113° krystallisiert. Die Identität mit *racem.* Anisoin wurde durch Vergleich mit einer Probe aus Anisaldehyd und wäßrig-alkoholischem Kaliumcyanid sichergestellt.



Mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gab eine Spur eine Fuchsin-Färbung, die über Nacht ceder-grün wurde.

### Spaltung von *racem. p*-Methoxy-mandelsäure in die optisch aktiven Komponenten.

Die Methode von Knorr (l. c.) wurde folgendermaßen modifiziert: 81 g Cinchonin löste man in einer warmen wäßrigen Lösung (2500 ccm) von 50 g *racem.* Säure vom Schmp. 108—109°. Nach 1-stdg. Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wurden die Krystalle (41 g) abgetrennt und

<sup>24)</sup> Mc Kenzie u. Myles, B. 65, 209 [1932]; vergl. Mc Kenzie u. W. Mitchell, B. 65, 1358 [1932].

<sup>25)</sup> Knorr, B. 87, 3172 [1904].

<sup>26)</sup> Tiemann u. Kohler, B. 14, 1978 [1881].

<sup>27)</sup> Knorr, l. c.



aus 800 ccm Wasser umgelöst, das erhaltene Salz (29 g) dann mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Säure mit Äther extrahiert. Ausbeute 9.1 g Säure von  $[\alpha]_D: +123^\circ$  ( $l = 1$ ,  $c = 2.86$  in Wasser). Eine andere Portion von 50 g *racem.* Säure gaben bei der Spaltung unter ähnlichen Bedingungen 9.8 g Säure von  $[\alpha]_D: +136^\circ$  ( $l = 1$ ,  $c = 1.764$ ), eine 3. Spaltung mit 30 g *racem.* Säure lieferte 4.6 g mit  $[\alpha]_D: +136^\circ$  ( $l = 1$ ,  $c = 1.85$ ). Nun wurden die 3 Partien mit frischem Cinchonin (37 g) in 850 ccm heißem Wasser behandelt. Beim Abkühlen krystallisierten Nadeln von einheitlichem Cinchoninsalz (45 g) der (+)-Säure aus, die optisch reine (+)-Säure (16 g) vom Schmp. 104—105° ergaben.

Drehung in Wasser ( $c = 2.266$ ):

$\lambda \dots$	6563	6162	5893	5461	5106	4861	4358
$[\alpha]^{20}$	+115.0°	+132.0°	+146.1°	+176.2°	+208.2°	+237.1°	+315.2°.

Der von Knorr (l. c.) angegebene Wert ist  $[\alpha]_D^{19}: +146.14^\circ$  in Wasser.

Drehung in Chloroform ( $c = 1.830$ ):

$\lambda \dots$	6708	6563	6162	5893	5461	5106	4861	4358
$[\alpha]^{20-3}$	+130.0°	+139.9°	+159.3°	+177.3°	+213.7°	+253.3°	+288.6°	+385.5°.

Die spezif. Drehungen von (—)-Mandelsäure<sup>28)</sup> und von (—)- $\alpha$ -Naphthylglykolsäure<sup>29)</sup> seien zum Vergleich angeführt; dabei soll bemerkt werden, daß die Drehwerte bei diesen Säuren in Chloroform höher sind als in Wasser:

	$[\alpha]_D$ Wasser	$[\alpha]_D$ Chloroform
(—)-Mandelsäure .....	—157.5°	—188°
(—)- $\alpha$ -Naphthyl-glykolsäure .	—156.5°	—204.5°.

Die spezif. Drehung von (+)-*p*-Methoxy-mandelsäure wird mit steigender Temperatur kleiner, was an das entsprechende Verhalten von (—)-Mandelsäure und (—)- $\alpha$ -Naphthyl-glykolsäure erinnert. So findet man in Chloroform ( $c = 1.83$ ):

t	3.5°	20.3°	32.9°
$[\alpha]_{6563}$	+151.1°	+139.9°	+129°
$[\alpha]_{6162}$	+195.1°	+177.3°	+165.6°
$[\alpha]_{5893}$	+233.6°	+213.7°	+206.6°
$[\alpha]_{5461}$	+303°	+288.5°	+262.3°.

Das rohe Cinchoninsalz (99 g) der (—)-Säure, das durch Krystallisation aus jedem der 3 Filtrate der oben beschriebenen Spaltungen erhalten wurde, wurde zweimal aus Wasser umgelöst, dann zersetzt, und die Säure einmal aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 13 g vom Schmp. 104—105°.

$[\alpha]_D: -146.5^\circ$  ( $l = 2$ ,  $c = 2.375$  in Wasser).

Die optisch isomeren Methylester.

16 g (+)-*p*-Methoxy-mandelsäures Silber wurden mit 20 g Methyljodid behandelt und der so erhaltene Ester 2-mal aus einer Mischung von Äther und Petroläther (Sdp. 60—80°) umkrystallisiert. Ausbeute 5 g. (+)-*p*-Methoxy-mandelsäure-methylester krystallisierte in zu Rosetten angeordneten Nadeln vom Schmp. 63—64°.

$C_{10}H_{12}O_4$ . Ber. C 61.2, H 6.1,  $(CH_2O)_4$  31.6.  
Gef. „ 61.3, „ 6.3,  $(CH_2O)_4$  32.7.

<sup>28)</sup> Roger, Journ. chem. Soc. London 1932, 2168.

<sup>29)</sup> McKenzie u. Gow, Journ. chem. Soc. London 1933, 32; Roger u. Gow, Journ. chem. Soc. London 1934, 130.

Drehung in Schwefelkohlenstoff ( $l = 2, c = 2.036$ ):

$$\alpha_D^{20}: +9.98^\circ, [\alpha]_D^{20}: +245^\circ; \alpha_{5461}^{30.5}: +12.0^\circ, [\alpha]_{5461}^{30.5}: +295.8^\circ.$$

Drehung in Aceton ( $l = 2, c = 3.324$ ):

$$\alpha_D^{20}: +7.96^\circ, [\alpha]_D^{20}: +119.7^\circ; \alpha_{5461}^{20}: +9.58^\circ, [\alpha]_{5461}^{20}: +144.1^\circ.$$

Drehung in Alkohol ( $l = 2, c = 3.357$ ):

$$\alpha_D^{20.6}: +9.42^\circ, [\alpha]_D^{20.6}: +140.3^\circ; \alpha_{5461}^{20.6}: +11.34^\circ, [\alpha]_{5461}^{20.6}: +168.9^\circ.$$

Wie bei der Säure nimmt die spezif. Drehung des Esters bei steigender Temperatur ab. So findet man in Äthylalkohol ( $c = 3.357$ ):

t	3°	20.6°	31°
$[\alpha]_{5461}$	+119.5°	+109.6°	+104.6°
$[\alpha]_{5893}$	+152.4°	+140.3°	+134.2°
$[\alpha]_{5461}$	+183.2°	+168.9°	+161.2°
$[\alpha]_{5893}$	+248.4°	+228.4°	+217.3°

(—)-*p*-Methoxy-mandelsäure-methylester, aus dem (—)-*p*-methoxy-mandelsäuren Silber dargestellt, krystallisierte in Nadel-Rosetten vom Schmp. 63—64°. Seine Reinheit wurde durch Bestimmung der Drehung in Schwefelkohlenstoff erwiesen:

$$\alpha_D^{20}: -9.95^\circ (l = 2, c = 2.024), [\alpha]_D^{20}: -245.8^\circ.$$

Der Drehwert stimmt zahlenmäßig nahe überein mit dem Wert für den (+)-Ester.

Eine Mischung gleicher Teile des (+)- und des (—)-Esters lieferte *racem.* Ester vom Schmp. 37—38°.

### Die optisch isomeren Amide.

Sie wurden durch Einw. von wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf die entsprechenden Ester bereitet.

(+)-*p*-Methoxy-mandelsäure-amid schied sich aus Äthylalkohol in glänzenden Tafeln vom Schmp. 143—144° ab.

$$C_9H_{11}O_2N. \text{ Ber. C } 59.6, \text{ H } 6.1. \text{ Gef. C } 59.2, \text{ H } 6.3.$$

Drehung in Aceton ( $l = 2, c = 1.275$ ):

$$\alpha_D^{21}: +2.02^\circ, [\alpha]_D^{21}: +79.2^\circ; \alpha_{5461}^{21}: +2.38^\circ, [\alpha]_{5461}^{21}: +93.4^\circ.$$

Drehung in Wasser ( $l = 2, c = 1.12$ ):

$$\alpha_D^{21}: +2.03^\circ, [\alpha]_D^{21}: +90.6^\circ; \alpha_{5461}^{21}: +2.41^\circ, [\alpha]_{5461}^{21}: 107.6^\circ.$$

Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure gibt es intensive Purpurfärbung. Die spezif. Drehung nimmt wie bei der Säure und dem Ester bei steigender Temperatur ab. So findet man in Äthylalkohol ( $c = 1.241$ ):

t	1.5°	20.8°	31°
$[\alpha]_{5893}$	+ 59.2°	+ 55.2°	+ 52°
$[\alpha]_{5893}$	+ 75.3°	+ 69°	+ 65.7°
$[\alpha]_{5461}$	+ 89.4°	+ 80.6°	+ 76.1°
$[\alpha]_{5893}$	+116.8°	+106.4°	+101.1°

(—)-*p*-Methoxy-mandelsäure-amid bildet glänzende Tafeln vom Schmp. 143—144°. Seine Reinheit wurde durch eine Bestimmung der Drehung in Aceton nachgewiesen:

$$\alpha_D^{20}: -2.17^\circ (l = 2, c = 1.383), [\alpha]_D^{20}: -78.5^\circ.$$

Katalytische Racemisierung von (+)-*p*-Methoxy-mandelsäureamid durch alkoholische Kalilauge: 0.75 ccm 0.84-*n*. alkoholische Kalilauge fügte man zu 25 ccm einer äthylalkoholischen Lösung des Amids von der Konzentration 1.1872 und beobachtete die Änderung der Drehung im 2-dm-Rohr bei gewöhnlicher Temperatur von Zeit zu Zeit. Nach 10 Min. war, bevor die Drehung abzunehmen begann, eine leichte Zunahme der Rechtsdrehung von  $\alpha_D$ : +1.65° auf +1.69° zu beobachten; nach 85 Min. war der Anfangs-Wert wieder erreicht.

t (in Tagen) ..	1	5	10	23	35	82	98	132	178
$\alpha_D$ .....	+1.57°	+1.47°	+1.35°	+1.12°	+1.02°	+0.65°	+0.56°	+0.42°	+0.30°

Nach 98 Tagen hatten sich große Krystalle von *racem.* *p*-Methoxy-mandelsäureamid aus der Lösung abgeschieden.

### Die optisch isomeren Anisoino.

Einwirkung von Anisyl-magnesiumbromid auf (+)-*p*-Methoxy-mandelsäureamid: Das gepulverte Amid (4 g) wurde portionsweise innerhalb 30 Min. zum Grignard-Reagens gegeben, das aus 25 g Anisylbromid bereitet war, und das Gemisch 12 Stdn. erhitzt. Nachdem man das Reaktionsprodukt in Eis und verdünnter Schwefelsäure aufgenommen hatte, wurde die ätherische Schicht abgetrennt und verworfen. Aus der sauren Schicht schied sich über Nacht Nadeln aus. Weitere 4 g Amid wurden mit Anisyl-magnesiumbromid in ähnlicher Weise umgesetzt. Die festen Produkte aus den sauren Schichten wurden vereinigt und aus Äthylalkohol umkrystallisiert, bis die Drehung konstant blieb. Ausbeute 2.2 g. (+)-Anisoin (*p,p'*-Dimethoxy-benzoin) krystallisiert in prismatischen Nadeln vom Schmp. 132—133°.

$C_{16}H_{16}O_4$ . Ber. C 70.6, H 5.9. Gef. C 70.7, H 5.9.

Es gibt mit konz. Schwefelsäure die gleiche Färbung wie das *racem.* Isomere. (+)-Anisoin ist leicht löslich in Äther, Aceton oder Chloroform und spärlich löslich in Äthylalkohol oder Schwefelkohlenstoff.

Drehung in Aceton ( $l = 2$ ,  $c = 1.634$ ):

$\alpha_D^{20.5}$ : +1.99°,  $[\alpha]_D^{20.5}$ : +60.9°;  $\alpha_{546}^{20.5}$ : +2.38°,  $[\alpha]_{546}^{20.5}$ : +72.8°.

Drehung in Äthylalkohol ( $l = 2$ ,  $c = 0.504$ ):

$\alpha_D^{20.5}$ : +0.79°,  $[\alpha]_D^{20.5}$ : +78°;  $\alpha_{546}^{20.5}$ : +0.94°,  $[\alpha]_{546}^{20.5}$ : +93.3°.

Drehung in Chloroform ( $l = 2$ ,  $c = 1.806$ ):

$\alpha_D^{20.5}$ : +3.7°,  $[\alpha]_D^{20.5}$ : +102.4°;  $\alpha_{546}^{20.5}$ : +4.42°,  $[\alpha]_{546}^{20.5}$ : +122.4°.

Drehung in Schwefelkohlenstoff ( $l = 2$ ,  $c = 0.3472$ ):

$\alpha_D^{20.5}$ : +2.03°,  $[\alpha]_D^{20.5}$ : +292°;  $\alpha_{546}^{20.5}$ : +2.48°,  $[\alpha]_{546}^{20.5}$ : +357.2°.<sup>17</sup>

Der Einfluß der Temperatur-Erhöhung auf die Drehung wurde in Chloroform untersucht ( $c = 1.806$ ):

t	1°	20.5°	34°
$[\alpha]_{546}$	+ 85.6°	+ 78.6°	+ 76.4°
$[\alpha]_{589}$	+110.5°	+102.4°	+ 97.5°
$[\alpha]_{646}$	+132.9°	+122.4°	+118.2°
$[\alpha]_{681}$	+183.5°	+169.1°	+163.9°

Einwirkung von Anisyl-magnesiumbromid auf (—)-*p*-Methoxy-mandelsäure-amid: Darstellung wie beim (+)-Amid. (—)-Anisoin kristallisiert aus Äthylalkohol in prismatischen Nadeln vom Schmp. 132—133°.

$C_{14}H_{14}O_4$ . Ber. C 70.6, H 5.9. Gef. C 70.7, H 5.7.

Drehung in Aceton ( $l = 2$ ,  $c = 1.338$ ):

$\alpha_D^{19.5}$ :  $-1.61^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{19.5}$ :  $-60.2^\circ$ ;  $\alpha_{3461}^{19.5}$ :  $-1.94^\circ$ ,  $[\alpha]_{3461}^{19.5}$ :  $-72.5^\circ$ .

Für sich oder gemischt mit *racem.* Anisoin aus Anisaldehyd schmolz eine Mischung gleicher Teile von (+)- und (—)-Anisoin bei 112—113°.

Racemisierungs-Erscheinungen mit (+)-Anisoin.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge: 3 Tropfen 0.84-*n.* alkoholischer Kalilauge fügte man zu einer äthylalkoholischen Lösung von (+)-Anisoin ( $[\alpha]_D^{19}$ :  $+0.76^\circ$  ( $l = 2$ )). Nach 16 Stdn. war die Drehung auf  $\alpha_D^{19}$ :  $+0.56^\circ$  gesunken. Nach 10 Min. langem Kochen war die Lösung optisch inaktiv. Sie wurde in viel Wasser eingerührt und der ausgefallene Niederschlag aus Äthylalkohol umkristallisiert. Man erhielt gelbe Nadeln vom Schmp. 128—130°, die mit *racem.* Anisoin eine Schmelzpunkts-Depression ergaben, keine dagegen mit Anisil, das durch Oxydation von *racem.* Anisoin mit alkalischer Permanganat-Lösung dargestellt worden war.

Angesichts dieses Ergebnisses wurde die Einwirkung von alkohol. Kalilauge auf *racem.* Anisoin untersucht. Beim Erwärmen von 1 g *racem.* Anisoin mit 40 ccm 0.1-*n.* alkohol. Kalilauge schied sich ein Gemisch von Tafeln und gelben Nadeln ab. Die Tafeln bestanden aus Kaliumanisat, aus welchem die Säure mit dem Schmp. 182° erhalten wurde; mit einer einwandfreien Probe von Anissäure gab sie keine Depression. Die Nadeln waren Anisil.

Zu einer äthylalkohol. Lösung von (+)-Anisoin von  $\alpha_D$ :  $+0.63^\circ$  ( $l = 2$ ) setzte man 6 Tropfen 0.84-*n.* alkohol. Kalilauge und prüfte die Drehung bei gewöhnlicher Temperatur von Zeit zu Zeit:

	$\alpha_D$		$\alpha_D$
Nach 75 Min.	$+0.55^\circ$	Nach 6 Tagen	$+0.18^\circ$
Nach 21 Stdn.	$+0.42^\circ$	Nach 9 Tagen	$+0.13^\circ$
Nach 25 Stdn.	$+0.33^\circ$	Nach 13 Tagen	$+0.05^\circ$
Nach 3 Tagen	$+0.26^\circ$	Nach 15 Tagen	inaktiv.

Zur optisch inaktiven Lösung fügte man Wasser im Überschuß; der erhaltene Niederschlag (A) wurde aus Äthylalkohol umkristallisiert, aus dem sich gelbe Krystalle von Anisil abschieden. Das wäßrige Filtrat von A ergab farblose Nadeln, die mit konz. Schwefelsäure die für *racem.* Anisoin charakteristische Farbreaktion lieferten und auch den Schmelzpunkt von *racem.* Anisoin nicht erniedrigten.

Racemisierung von (+)-Anisoin durch Erhitzen: 0.1 g (+)-Anisoin wurden in einem Glasrohr 10 Min. auf 140° erhitzt. Die geschmolzene Masse wurde beim Abkühlen wieder fest und schmolz wie vorher bei 132—133°. Daraufhin wurde 2.5 Stdn. auf 150° erhitzt und ein halbfestes Produkt erhalten, das beim Waschen mit Aceton *racem.* Anisoin lieferte.

Racemisierung von (—)-Anisoin mit Piperidin: Eine Lösung von 0.1836 g (—)-Anisoin in frisch destilliertem Piperidin wurde auf 10 ccm aufgefüllt und die erste polarimetrische Ablesung im 1-dm-Rohr 5 Min. später gemacht. Nach 4 Stdn. war die rechtsdrehende Lösung optisch inaktiv geworden.

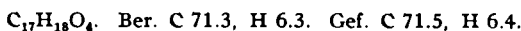
t (in Min.) ...	5	20	35	65	100	185	240
$\alpha_D^{15}$ .....	+0.29°	+0.20°	+0.15°	+0.11°	+0.09°	+0.03°	inaktiv

Für  $\lambda_{5461}$  war nach 2 Stdn. keine Änderung zu beobachten.

Einwirkung von Thionylchlorid auf (—)-Anisoin: 0.2256 g Ketol, in Chloroform zu 20 ccm gelöst, drehten  $\alpha_D^{14}$ :  $-2.33^\circ$  ( $l = 2$ ). Nach Zugabe von 3 Tropfen Thionylchlorid wurde die Drehung in Zeitabständen gemessen:

t (in Stdn.) ...	1	2	4	6	24	29	50	72	96
$\alpha_D^{15}$ .....	$-2.21^\circ$	$-2.04^\circ$	$-1.82^\circ$	$-1.59^\circ$	$-0.57^\circ$	$-0.46^\circ$	$-0.17^\circ$	$-0.08^\circ$	$-0.02^\circ$

(—)-Anisoin-methyläther: Da Wren<sup>30)</sup> gezeigt hatte, daß die Darstellungs-Methode mit Chlorwasserstoff zur Bildung von *racem.* Äthyläther aus (—)-Benzoin führt, wurde Purdies Alkylierungsmethode mit Silberoxyd und Methyljodid, die weniger leicht Racemisierung hervorruft, auf die Lösung von (—)-Anisoin in Aceton angewandt. Das Reaktionsprodukt wurde aus Petroläther vom Sdp. 40—60° bis zur optischen Reinheit umkrystallisiert. (—)-Anisoin-methyläther bildet rhombische Prismen vom Schmp. 60—61°.



Drehung in Chloroform ( $l = 2$ ,  $c = 1.564$ ):

$$\alpha_D^{20}: -1.82^\circ, [\alpha]_D^{20}: -58.2^\circ; \alpha_{5461}^{20}: -2.10^\circ, [\alpha]_{5461}^{20}: -67.1^\circ.$$

Drehung in Äthylalkohol ( $l = 2$ ,  $c = 1.1265$ ):

$$\alpha_D^{20}: -1.44^\circ, [\alpha]_D^{20}: -63.9^\circ; \alpha_{5461}^{20}: -1.68^\circ, [\alpha]_{5461}^{20}: -74.6^\circ.$$

Ein Wechsel des Drehungs-Sinns erfolgte in Heptan ( $l = 2$ ,  $c = 0.4615$ ):  $\alpha_D^{18}$ :  $+0.61^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{18}$ :  $+66^\circ$ . Einen ähnlichen Wechsel beobachtete Wren<sup>30)</sup> beim (—)-Benzoin-methyläther.

Racemisierung von (—)-Anisoin-methyläther durch alkohol. Kalilauge: Der Äther wurde in 0.08-*n.* alkohol. Kalilauge zu 20 ccm gelöst und die Abnahme der optischen Aktivität im 2-dm-Rohr bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet:

t (in Min.) ...	5	10	20	30	40	50	60
$\alpha_D$ .....	$-0.98^\circ$	$-0.65^\circ$	$-0.37^\circ$	$-0.19^\circ$	$-0.09^\circ$	$-0.03^\circ$	$-0.00^\circ$

Die optisch inaktive Lösung wurde in Wasser gegossen, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die aus der ätherischen Lösung erhaltene Substanz lieferte nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äthylalkohol und Petroläther vom Sdp. 40—60° farblose Prismen, die aus *racem.* Anisoin-methyläther mit dem Schmp. 57—58° bestanden. Sie gaben keine Schmelzpunkts-Depression mit einem aus *racem.* Anisoin dargestellten Äther. Irvine und Moodie<sup>31)</sup> geben als Schmp. 52—53° an.

Zu einer äthylalkohol. Lösung von (—)-Anisoin-methyläther ( $c = 1.1265$ ) von  $\alpha_D^{20}$ :  $-1.44^\circ$  ( $l = 2$ ) fügte man 3 Tropfen einer 0.84-*n.* äthylalkohol. Kalilauge und nach Verlauf von 5 Tagen einen weiteren Tropfen alkohol. Lauge. Man erhielt bei gewöhnlicher Temperatur:

t .....	1 Stde.	3 Stdn.	30 Stdn.	2 Tage	4 Tage	6 Tage	8 Tage
$\alpha_D$ .....	$-1.44^\circ$	$-1.35^\circ$	$-0.84^\circ$	$-0.66^\circ$	$-0.43^\circ$	$-0.18^\circ$	$-0.00^\circ$

Die optisch inaktive Lösung lieferte *racem.* Anisoin-methyläther.

<sup>30)</sup> Journ. chem. Soc. London **95**, 1583 [1909].

<sup>31)</sup> Journ. chem. Soc. London **91**, 543 [1907].

Acetyl-*racem.*-anisoin: Es wurde erhalten bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf *racem.* Anisoin und krystallisierte aus einem Gemisch von Äthylalkohol und Petroläther (Sdp. 40—60°) in rechtwinkligen Stäbchen vom Schmp. 94—95°.

$C_{18}H_{18}O_5$ . Ber. C 68.8, H 5.7. Gef. C 68.8, H 5.7.

Acetyl-(—)-anisoin: In ähnlicher Weise aus (—)-Anisoin dargestellt, schmilzt es bei 77.5—78.5° und krystallisiert aus Petroläther in Nadeln.

$C_{18}H_{18}O_5$ . Ber. C 68.8, H 5.7. Gef. C 68.8, H 5.6.

Drehung in Chloroform ( $l = 1$ ,  $c = 1.062$ ):

$\alpha_D^{16}$ : —1.61°,  $[\alpha]_D^{16}$ : —152°;  $\alpha_{5461}^{16}$ : —1.99°,  $[\alpha]_{5461}^{16}$ : —187°.

Drehung in Äthylalkohol ( $l = 1$ ,  $c = 0.869$ ):

$\alpha_D^{16}$ : —1.21°,  $[\alpha]_D^{16}$ : —139°;  $\alpha_{5461}^{16}$ : —1.49°,  $[\alpha]_{5461}^{16}$ : —171°.

Racemisierung von Acetyl-(—)-anisoin: Zu 10 ccm einer alkohol. Lösung von Acetyl-(—)-anisoin ( $\alpha_D$ : —1.21°) gab man 0.5 ccm 0.84-*n.* alkohol. Kalilauge im 1-dm-Rohr. Die Lösung war bei gewöhnlicher Temperatur nach 40 Min. optisch inaktiv und lieferte *racem.* Anisoin.

Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf (+)-Anisoin: 2 g (+)-Anisoin (1 Mol.) fügte man portionsweise zu dem aus 5 g Methyljodid (6 Mol.) bereiteten Grignard-Reagens. Bei der gewöhnlichen Behandlung erhielt man ein Öl, das nach Zusatz von Petroläther (Sdp. 60—80°) fest wurde. Es wurde so lange umkrystallisiert, bis die optische Drehung konstant war.  $\beta$ -(—)-Methyl-hydro-anisoin schied sich als amorphe Masse vom Schmp. 102—103.5° ab.

$C_{17}H_{20}O_4$ . Ber. C 70.8, H 7.0. Gef. C 70.5, H 7.0.

Drehung in Aceton ( $l = 2$ ,  $c = 2.115$ ):

$\alpha_D^{20}$ : —0.77°,  $[\alpha]_D^{20}$ : —18.2°;  $\alpha_{5461}^{20}$ : —0.96°,  $[\alpha]_{5461}^{20}$ : —22.7°.

Der Übergang vom (+)-Anisoin zum Glykol ist also von einem Wechsel des Drehungs-Sinns begleitet. Die spezif. Drehung von  $\beta$ -(—)-Methyl-hydro-anisoin nimmt mit steigender Temperatur ab. So findet man in Aceton ( $c = 2.115$ ):

t	6°	20°	30°
$[\alpha]_{5461}$	—25.1°	—22.7°	—21.3°

Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf *racem.* Anisoin: Das einzige Reaktionsprodukt wurde mehrere Male aus einer Mischung von Petroläther vom Sdp. 80—100° und Äthylalkohol umkrystallisiert. Das *racem.*  $\beta$ -Methyl-hydro-anisoin ist ein amorpher Körper vom Schmp. 82—83°.

$C_{17}H_{20}O_4$ . Ber. C 70.8, H 7.0. Gef. C 70.6, H 6.9.

Ebenso wie das (—)-Isomere gibt es mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine orange Färbung, die schnell weinrot und beim Erwärmen purpurrot wird.

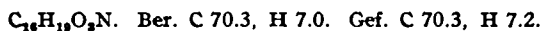
Diese Verbindung wurde von Weill<sup>32)</sup> als Öl beschrieben, dessen Reinheit nicht sichergestellt war.

Katalytische Reduktion von (—)-Anisoin: 0.35 g (—)-Anisoin wurden in 50 ccm absol. Alkohol gelöst und 0.2 g Pt-PtO<sub>2</sub>-Katalysator zugegeben. Während der Reduktion hielt man die Temperatur bei 50—60°, und nach 2 Std. wurde kein Wasserstoff mehr aufgenommen. Nach dem

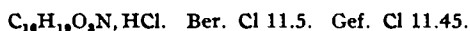
<sup>32)</sup> Bull. Soc. chim. France 49, 1811 [1931].

Abfiltrieren des Katalysators wurde die alkohol. Lösung auf 20 ccm eingengt und abkühlen gelassen. Hydro-anisoin schied sich in weißen Tafeln vom Schmp. 172° ab. Die alkohol. Krystallisations-Mutterlaugen wurden filtriert und polarimetrisch geprüft. Sie waren rechtsdrehend, der abgelesene Winkel betrug  $\alpha_D : +0.10^\circ$  ( $l=1$ ), und enthielten vielleicht etwas (+)-Isohydro-anisoin.

Reduktion von *racem.* Anisoin-oxim: Das sehr viscosc Öl, das bei der Einwirkung einer Mischung von Hydroxylamin-Hydrochlorid und Natronlauge auf eine alkohol. Lösung von *racem.* Anisoin erhalten wird, wurde in einem Gemisch von absol. Alkohol und Eisessig gelöst und mit Natriumamalgam reduziert. Nach der Entfernung des Alkohols fiel auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak ein fester Körper aus, der zuerst aus wäßrigem Äthylalkohol und schließlich aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. *Racem.* Dianisyl-oxyäthyl-amin bildet rechtwinklige Stäbchen vom Schmp. 143—144°.



Sein Hydrochlorid krystallisiert aus Äthylalkohol in Nadeln vom Schmp. 212—213°.



Das Chloroplatinat scheidet sich aus verd. Salzsäure in Tafeln vom Schmp. 177° (unt. Zers.) ab.



Die Iso-Base vom Schmp. 135—136° fand sich auch bei der Reduktion des rohen Anisoin-oxims und wurde aus den alkohol. Mutterlaugen der Base vom Schmp. 143—144° isoliert.

Desaminierung von *racem.* Dianisyl-oxyäthyl-amin: 3 g Aminoalkohol wurden in 250 ccm verd. Schwefelsäure, die 11 ccm 1-*n.* Säure enthielten, gelöst; der Aminoalkohol war darin nur sehr schwer lösbar. Einer Lösung von 9.8 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser wurden allmählich, nach 20 Min. bei 0°, 22 ccm 1-*n.* Schwefelsäure zugefügt und alsdann 2 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Das erhaltene Öl (1 g) wurde abgetrennt, getrocknet und in heißem Äthylalkohol gelöst. Ein fester Körper schied sich ab und wurde 2-mal aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Die Analyse dieser Substanz (0.1 g, Schmp. 100—101.5°, enthielten 73.0% C, 7.4% H) läßt vermuten, daß es sich um ein Gemisch handelte. Die möglichen Produkte sind Isohydro-anisoin, Hydro-anisoin, Desoxy-anisoin und Anisyl-acetaldehyd. Die alkohol. Mutterlaugen schieden Krystalle aus, die, 2-mal aus Äthylalkohol umgelöst, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 142—143° darstellten.



Der Körper war offensichtlich identisch mit der von Read und Campbell (l. c.) durch Desaminierung von (—)-Iso-dianisyl-oxyäthyl-amin dargestellten und von ihnen als *cis*- $\alpha, \beta$ -Di-*p*-methoxy-phenyl-äthylenoxyd bezeichneten Verbindung.