

Durch die stark raumform-bedingte Abhängigkeit der molaren Schmelzwärmen drängt sich die Frage auf, ob auch andere intermolekulare Kräfteerscheinungen, die wie diese etwa aus der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten oder aus der Größe der molaren Verdampfungswärme meßbar sind, von der Form der Raumbeanspruchung der Molekeln beeinflusst werden. Im gegebenen Falle dürften dann dieselben Raumtypen, freilich nicht so stark unterschiedlich, für die Größe dieser Stoffkonstanten maßgebend sein. Dabei scheint bei Flüssigkeiten nicht so sehr die spezifische Wärme, also die Wärmeaufnahme auf je 1°, sondern vielmehr die Summe der spezifischen Wärmen vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt stark von der Raumform der Molekeln beeinflusst zu sein. So erstreckt sich z. B. die Summe der spezifischen Wärme von *n*-Pentan. Schmp. —131°, Sdp. +36°, über 167 Wärmegrade, hingegen die Summe beim Tetramethyl-methan, Schmp. —20°, Sdp. +9.5°, nur über 29.5 Wärmegrade. Da die schon bekannten empirisch gefundenen Siedepunkts-Regeln, mit anderen Worten formuliert, auf die Form der Raumbeanspruchung zurückzuführen sind, müssen auch die molaren Verdampfungswärmen gemäß der Troutonschen Beziehung von der Raumform der Molekeln beeinflusst sein. Mithin wird die Größe der Gitterkräfte in einem Molekülgitter vom gleichen einordnenden Prinzip, nämlich von der Form der Raumbeanspruchung organischer Verbindungen, abhängen.

4. Alex. McKenzie und Alex. Ritchie: Optisch aktive Methyl- und Äthyl-benzoine.

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

(Eingegangen am 22. Oktober 1936.)

Das erste Beispiel der Darstellung eines optisch aktiven Acyloins der Grundform $R.C^*H(OH).CO.R$ durch Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf ein Amid einer Oxy-säure bildete die Darstellung von (—)-Benzoin aus (—)-Mandelsäure-amid¹⁾. Seitdem ist diese Methode in andern Richtungen erweitert worden, zuletzt beispielsweise durch die Darstellung der optisch aktiven Anisoine²⁾, während Darstellungsmethoden von optisch aktiven Ketonen ebenfalls in diesem Laboratorium gefunden wurden. So ist (+)-Mandelsäure-nitril ein passendes Ausgangsmaterial nicht nur für (—)-Benzoin³⁾, sondern auch für gemischte Benzoine vom Typus $R.C^*H(OH).CO.R^4)$, während optisch-aktive Ketone vom Typus $\begin{matrix} R \\ | \\ R' > C^*H.CO.R \end{matrix}$ aus Glykolen oder Amino-alkoholen mit Hilfe von Semipinakolin-Umlagerungen⁵⁾ oder der Semihydrobenzoin-Wanderung von Wasserstoff⁶⁾ erhalten wurden.

¹⁾ McKenzie u. Wren, Journ. chem. Soc. London **93**, 309 [1908].

²⁾ McKenzie u. Pirie, B. **69**, 861 [1936].

³⁾ Smith, B. **64**, 427 [1931].

⁴⁾ McKenzie u. Kelman, Journ. chem. Soc. London **1934**, 413.

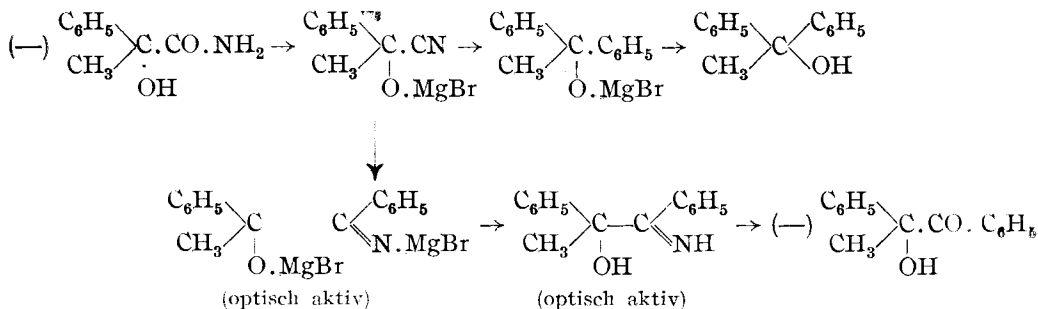
⁵⁾ McKenzie, Roger u. Wills, Journ. chem. Soc. London **1926**, 779; McKenzie u. Dennler, B. **60**, 220 [1927]; Roger u. McKenzie, B. **62**, 272 [1929]; McKenzie u. Mills, B. **62**, 284 [1929].

⁶⁾ Roger u. McKay, Journ. chem. Soc. London **1933**, 332.

In jedem dieser Ketone haben wir a) eine Aryl-Gruppe in direkter Bindung an ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, und b) ein Wasserstoffatom in direkter Bindung an ein asymmetrisches Kohlenstoffatom* und in α -Stellung zu einer Carbonyl-Gruppe. Solche optisch aktiven Ketone erleiden in alkoholischer Lösung beim Versetzen mit einigen Tropfen alkoholischen Alkalis katalytische Racemisation. Es ist bewiesen worden, daß beide Faktoren, a) und b) im Keton anwesend sein müssen, bevor katalytische Racemisation durch alkoholisches Alkali eintreten kann⁷⁾.

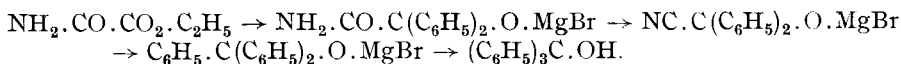
In der vorliegenden Veröffentlichung werden die Verbindungen (—)-Methyl-benzoin $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ und (—)-Äthyl-benzoin $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ beschrieben. Wie man sieht, ist in diesen Typen Faktor a) vorhanden, während Faktor b) fehlt. Es ist kein wanderungsfähiges Wasserstoffatom, das direkt an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom in α -Stellung zur Carbonyl-Gruppe sitzt, vorhanden, und diese Ketone sollten deshalb durch alkoholisches Alkali nicht katalytisch racemisiert werden. Diese Auffassung wurde durch den Versuch bestätigt.

racem. Methyl-benzoin, Schmp. 65—66°, wurde durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf *racem.* Atrolactinamid erhalten. (+)-Atrolactinsäure wurde deshalb in ihren (+)-Methylester übergeführt, der bei der Einwirkung von Ammoniak (—)-Atrolactinamid ohne Konfigurationsänderung lieferte. Die Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf das (—)-Amid erfolgt langsam und unvollständig; die Darstellung von (—)-Methyl-benzoin ist nicht nur aus diesem Grunde schwierig, sondern auch weil die Hauptreaktion in der Bildung von Diphenyl-methyl-carbinol besteht. Wir nehmen folgenden Reaktionsverlauf an:



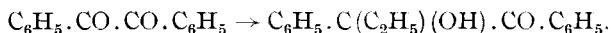
⁷⁾ Die früheren Auslegungen für diese Art der Racemisation von Ketonen, aber auch von Estern und Säureamiden (vergl. z. B. McKenzie u. Wren, Journ. chem. Soc. London **115**, 602 [1919]; McKenzie u. Smith, Journ. chem. Soc. London **121**, 1348 [1922]; McKenzie u. Smith, B. **58**, 894 [1925]) nehmen Addition von Äthylat an die Carbonylgruppe mit darauffolgender Bildung einer Additions-Verbindung an, die eine intramolekulare Umlagerung erleidet. Eine beträchtliche Stütze dieser Ansicht bilden die Untersuchungen verschiedener Autoren mit anderer Zielsetzung, z. B. Scheibler u. Voss, B. **53**, 388 [1920]; Scheibler u. Ziegner, B. **55**, 789 [1922]; Staudinger u. Meyer, Helv. chim. Acta **5**, 656 [1922]; Hüchel, Ztschr. angew. Chem. **39**, 842 [1926]; Hüchel u. Goth, B. **58**, 447 [1925]; Müller, A. **491**, 251 [1930]; Schlenk, Hillemann u. Rodloff, A. **487**, 135 [1931].

Die Bildung von Diphenyl-methyl-carbinol ist auf die Dehydratations-Wirkung der Grignard-Verbindung zurückzuführen, welche die Bildung eines Nitrils verursacht, dessen CN-Gruppe dann direkt durch die C_6H_5 -Gruppe ersetzt wird. Eine Parallele ist die Bildung von Triphenyl-carbinol durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Oxamäthan, welche, wie gezeigt wurde⁸⁾, folgenden Verlauf nimmt:



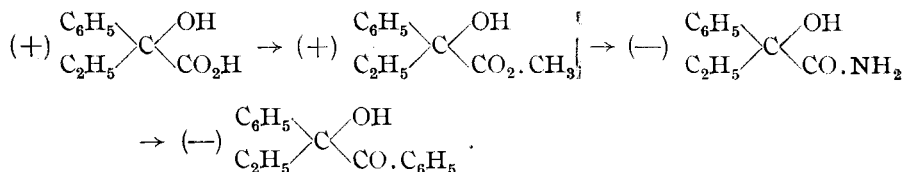
(—)-Methyl-benzoin wurde als ein Öl mit $[\alpha]_{5461}^{20}$: —260° (in Aceton) erhalten. Ein Vorzeichenwechsel der Drehung begleitete seine Überführung in das krystalline (+)-2-Methyl-1.1.2-triphenyl-äthyl- glyköl, das Spiegelbild des (—)-Glykols aus (—)-Atrolactinsäure-methylester.

racem. Äthyl-benzoin, Schmp. 68—69°, wurde durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf *racem.* Phenyl-äthyl-glykolsäure-amid erhalten und war identisch mit dem Produkt, das bei der Einwirkung von Benzil auf Äthyl-magnesiumbromid entstand:



Es ist erwähnenswert, daß die letztere Reaktion sich nicht so leicht und so vollständig abspielt wie die Bildung von *racem.* Methyl-benzoin aus Benzil⁹⁾, und daß dieser Unterschied im Verhalten zweifellos auf den Umstand zurückzuführen ist, daß die Sättigungskapazität der Methyl-Gruppe viel stärker ist als die der Äthyl-Gruppe.

Zur Darstellung von optisch aktivem Äthyl-benzoin spalteten wir *racem.* Phenyl-äthyl-glykolsäure in ihre optisch aktiven Komponenten mit Hilfe von Chinin. Dann wurden folgende Umwandlungen ausgeführt:



Wie beim (—)-Methyl-benzoin gab die (+)-Säure das (—)-KetoI. Das Hauptprodukt war jedoch Diphenyl-äthyl-carbinol.

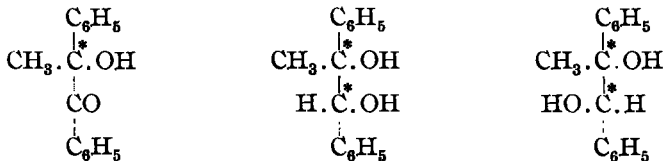
(—)-Äthyl-benzoin bildet Nadeln vom Schmp. 69—70°. Es ist in Aceton und in Äthylalkohol linksdrehend, aber rechtsdrehend in Schwefelkohlenstoff. Auch hier begegnet man denselben Schwierigkeiten bezüglich der Nomenklatur wie bei den optisch aktiven Benzoinen. Das optisch aktive Benzoin, das von Mc Kenzie und Wren aus Mandelsäure, hergestellt aus Amygdalin über das Amid, erhalten wurde, wird von dem einen von uns (Mc K.) als (—)-Benzoin bezeichnet, eine Nomenklatur, durch welche nicht festgelegt wird, ob das (—)-Benzoin zu der *d*- oder zur *l*-Reihe gehört. Wir

⁸⁾ Mc Kenzie u. Duff, B. **60**, 1335 [1927].

⁹⁾ Roger, Journ. chem. Soc. London **127**, 518 [1925].

müssen zugeben, daß diese Bezeichnungsweise von (—)-Benzoin nicht befriedigend ist. Während (—)-Benzoin in der Mehrzahl der Lösungsmittel linksdrehend ist, ist es in Piperidin, Diäthylamin und Triäthylamin¹⁰⁾ rechtsdrehend, so daß (—)-Benzoin in den letzten Lösungsmitteln zu (+)-Benzoin wird. In Freudenberg's Nomenklatur ist die Bezeichnung für (—)-Benzoin *d*(—)-Benzoin und nach Roger *D*-Benzoin. Zur Vermeidung von Irrtümern sei betont, daß wir den Ausdruck (—)-Äthylbenzoin auf eine Verbindung beziehen, die in Aceton und in Äthylalkohol linksdrehend ist und aus der rechtsdrehenden Phenyl-äthyl-glykolsäure hergestellt wurde, die durch Trennung der *racem.* Säure mit Hilfe von Chinin, wie in der vorliegenden Abhandlung beschrieben, hergestellt wurde. In bezug auf die Konfiguration dieses (—)-Äthylbenzoin geschieht der Übergang von der (+)-Säure zu dem (—)-Ketol ohne Konfigurationswechsel, mit anderen Worten, (—)-Äthylbenzoin hat die gleiche Konfiguration wie (+)-Phenyl-äthyl-glykolsäure. Überdies halten wir es für wahrscheinlich, daß (+)-Phenyl-äthyl-glykolsäure dieselbe Konfiguration hat wie (+)-Atrolactinsäure, da in jedem Falle der rechtsdrehende Ester (aus der rechtsdrehenden Säure erhalten) ein linksdrehendes Amid gibt.

Die Arbeit, über die in der vorliegenden Veröffentlichung berichtet wird, wurde also in der Hoffnung unternommen, daß es möglich sein werde, durch chemische Mittel die Reihen der Mandelsäure und der Atrolactinsäure zueinander in Beziehung zu bringen. Zu diesem Zweck wurde zuerst *racem.* Methylbenzoin reduziert; diese Operation schließt die Bildung eines zweiten asymmetrischen Kohlenstoffatoms ein, also:



Aus dem Versuchsteil geht hervor, daß eine Mischung der isomeren *racem.* α - und β -Methylhydrobenzoine entstand, falls die Reduktion mit Aluminium-

¹⁰⁾ Roger u. McGregor, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1545. Eine Umkehr des Vorzeichens beim Wechseln des Lösungsmittels wurde in mehreren Fällen beobachtet, z. B. bei dem Methyl-ester des (—)-Benzoin (Wren, Journ. chem. Soc. London **95**, 1583 [1909]). Die Annahme einer asymmetrischen Induktion, die in diesem Laboratorium entwickelt wurde (McKenzie u. Mitchell, Biochem. Ztschr. **208**, 456 [1929], und spätere Veröffentlichungen), legt die Vermutung nahe, daß die Carbonylgruppe in (—)-Äthylbenzoin die Ursache einer Disymmetrie werden kann. Wenn das der Fall wäre, dann könnte die Variation des Lösungsmittels eine deutliche Änderung in der Größe der asymmetrischen Induktion bei (—)-Äthylbenzoin verursachen. Roger und McGregor diskutieren diesen Punkt hinsichtlich (—)-Benzoin und anderer Verbindungen, während Preiswerk und Erlennmeyer (Helv. chim. Acta **17**, 329 [1934]) die Dispersion von (+)-Benzoin untersucht und den Beitrag der Carbonylgruppe zur optischen Aktivität dieser Verbindung bestimmt haben.

Bisher ist beim (—)-Äthylbenzoin keine Mutarotation beobachtet worden.

amalgam, Zinkstaub und Natronlauge, oder Natriumamalgam durchgeführt wurde. Erfolgte die Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin, so war das isolierte Produkt kristallinisches *racem.* α -Methyl-hydrobenzoin, obgleich die isomere β -Form in dem bei der Reduktion erhaltenen rohen Öl zweifellos vorhanden war.

Die Reduktion von *racem.* Methylbenzoin kann man mit der Bildung von *racem.* β -Methyl-hydrobenzoin aus *racem.* Benzoin durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid oder von (+)- β -Methyl-hydrobenzoin auf (—)-Benzoin¹¹⁾ vergleichen. Beide letzteren Reaktionen vollziehen sich augenscheinlich vollkommen einseitig, in jedem Falle entsteht nur eines der beiden Isomeren, obgleich ein neues, asymmetrisches Kohlenstoffatom erzeugt wurde¹²⁾.

(—)-Methylbenzoin gab bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin ein linksdrehendes Öl, das zweifellos aus einer Mischung der beiden diastereoisomeren Glykole bestand.

Tiffeneau und Lévy¹³⁾ haben gezeigt, daß das bei der Behandlung eines *racem.* Acyloins der Grundform $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$ mit $\text{R}'\cdot\text{MgX}$ nach Grignard entstehende Glykol $\begin{array}{c} \text{R}' > \text{C} < \text{C} < \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} & \text{OH} \end{array}$ verschieden ist von dem,

das durch Einwirkung von $\text{R}\cdot\text{MgX}$ auf das Acyloin $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{R}'$ erhalten wird. Die beiden isomeren Glykole werden von Tiffeneau als α - bzw. β -Glykol bezeichnet. Wenn das Radikal R, das an der Ketongruppe des Acyloins $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$ sitzt, ein kleineres Molekulargewicht hat als das Radikal R', das durch die Einwirkung von R'MgX eingeführt wurde, dann wird das Glykol als α -Form erhalten, während das β -Glykol dann gebildet wird, wenn R ein größeres Molekulargewicht als R' besitzt. Besonders eingehend haben wir uns mit folgendem beschäftigt: Das optisch aktive Methyl-hydrobenzoin, das aus (—)-Benzoin und Methylmagnesiumjodid¹⁴⁾ hergestellt wurde, ist also das der β -Form. Es hat $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +21.3^{\circ}$ ($c = 2.139$ in Äthylalkohol), während das Diastereoisomere aus (—)-Phenylacetyl-carbinol und Phenylmagnesiumbromid $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +40.6^{\circ}$ ($c = 1.108$ in Äthylalkohol) zeigt¹⁵⁾.

Die Zusammenhänge zwischen optisch aktiver Mandelsäure und Atrolactinsäure zeigt folgendes Schema:

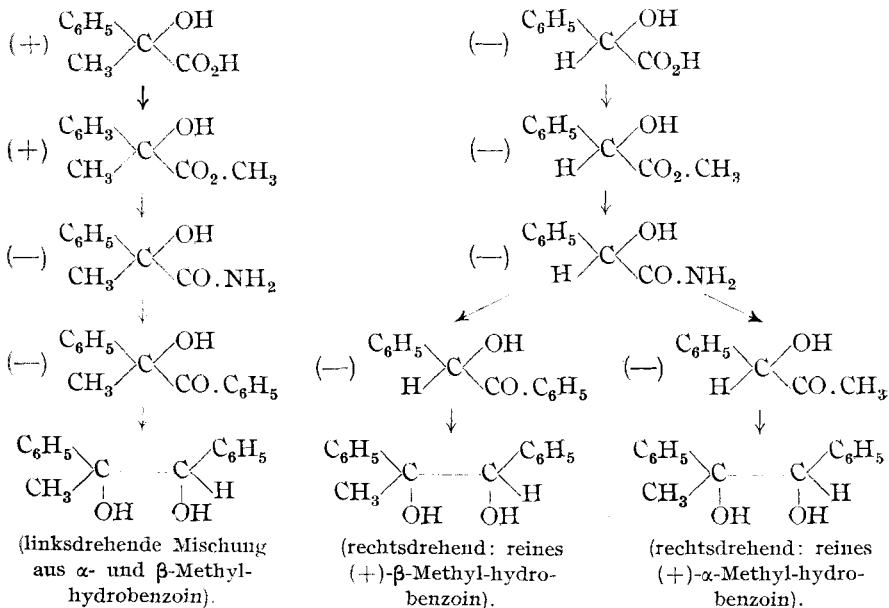
¹¹⁾ McKenzie u. Wren, Journ. chem. Soc. London **97**, 473 [1910].

¹²⁾ Solche Beispiele sind keine Illustrationen der asymmetrischen Synthese im Sinne des von E. Fischer, Marekwald und McKenzie gebrauchten Ausdrucks (vergl. McKenzie, Ergebnisse der Enzymforschung, Bd. V, S. 52 [1936]).

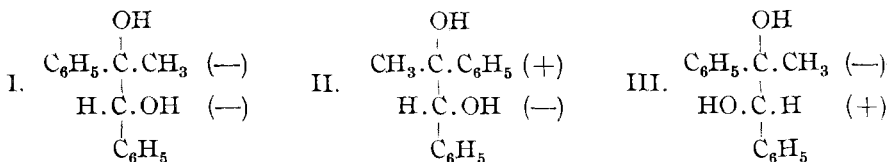
¹³⁾ Bull. Soc. chim. France **35**, 840 [1924]; **41**, 1351 [1927]; **45**, 196 [1929]; vergl. auch Nicolle, Bull. Soc. chim. France **39**, 55 [1926]; McKenzie, Luis, Tiffeneau u. Weill, Bull. Soc. chim. France **45**, 414 [1929]; Roger, Helv. chim. Acta **12**, 1060 [1929]; Weill, Bull. Soc. chim. France **49**, 1795 [1931].

¹⁴⁾ McKenzie u. Wren, l. c.

¹⁵⁾ Neuberg u. Ohle, Biochem. Ztschr. **127**, 325 [1922]; Roger, ibid. **230**, 320 [1931].



Durch Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf (—)-Benzoin erhält man optisch reines (+)- β -Methylhydrobenzoin; für diese Verbindung sind zwei Konfigurationen, I und II, möglich. Von diesen beiden Konfigurationen soll vorerst I für (+)- β -Glykol angenommen werden. Dann würde dem (+)- α -Glykol Konfiguration II zukommen.



Nun entsteht bei der Reduktion von (—)-Methylbenzoin ein linksdrehendes Gemisch von I und III, wobei III das Spiegelbild von II darstellt. Dann würde die Mischung I mit $[\alpha]_{5893} : +21.3^\circ$ und III mit $[\alpha]_{5893} : -40.6^\circ$ (in Alkohol) enthalten. Würde man aber für (+)- β -Methylhydrobenzoin die Konfiguration II in Betracht ziehen, dann würde das Gemisch, das durch Reduktion von (—)-Methylbenzoin entsteht, aus I mit $[\alpha]_{5893} : +40.6^\circ$ und III mit $[\alpha]_{5893} : -21.3^\circ$ bestehen.

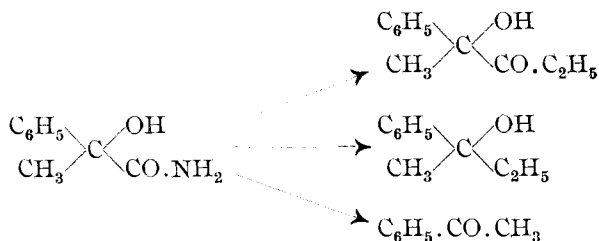
Von diesen beiden Möglichkeiten halten wir die erste für wahrscheinlicher, weil das linksdrehende Gemisch, das bei der Reduktion von (—)-Methylbenzoin entsteht $[\alpha]_{5893} : -33^\circ$ besitzt. Da 1) (—)-Methylbenzoin aus (+)-Atrolactinsäure ohne Konfigurationsänderung gebildet wird, und 2) sowohl (—)-Benzoin und (—)-Phenylacetylcarbinol aus (—)-Mandelsäure ebenfalls ohne Konfigurationsänderung entstehen und 3) ein linksdrehendes Gemisch von Glykolen aus (—)-Methylbenzoin erhalten wird, während die Glykole aus (—)-Benzoin und (—)-Phenylacetylcarbinol die optisch reinen

rechtsdrehenden α - bzw. β -Glykole sind, sind wir der Ansicht, daß (+)-Atrolactinsäure und (—)-Mandelsäure entgegengesetzte Konfigurationen besitzen. Diese letztere Beziehung steht in Einklang mit Freudenberg's Folgerungen¹⁶⁾.

Die obige Schlußfolgerung ist jedoch mit beträchtlicher Vorsicht aufzunehmen, besonders da das Produkt der Reduktion von (—)-Methyl-benzoin ein Öl war. Das Problem wird in diesem Laboratorium mit optisch aktivem Äthyl-benzoin weiter untersucht werden.

Der Mechanismus, der im Falle der Bildung von (—)-Methyl-benzoin vorgeschlagen wurde, schließt die Bildung eines Nitrils als Zwischenprodukt in sich. Eine Stütze für diese Annahme kann ferner in der Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid auf *racem.* Atrolactinamid gesehen werden.

Bei dieser Reaktion werden drei Produkte gebildet.



Die Bildung von Acetophenon ist leicht zu verstehen, da bei der Darstellung von Atrolactinsäure aus Acetophenon¹⁷⁾ mit der reversiblen Reaktion: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CN}$ gerechnet werden muß. Bei der Grignard-Reaktion ist es wohl möglich, daß Dehydratation des Amids eingetreten war und daß etwas von dem Additionskomplex $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN}) \cdot \text{O} \cdot \text{MgBr}$ während des Erhitzens der Reaktionsmischung unverändert geblieben war. Bei der Zersetzung mit Wasser würde dieser Atrolactinsäure-nitril geben.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf *racem.* Atrolactinamid.

Nach mehreren erfolglosen Versuchen wurde nach folgender Methode gearbeitet: 4.6 g *racem.* Atrolactinamid, Schmp. 101—102°, wurden 14 Stdn. mit Grignard-Reagens, das aus Brombenzol (52.5 g) und Äther (160 ccm) hergestellt wurde, erhitzt. Das Produkt wurde dann mit 100 g Eis und 35 ccm konz. Salzsäure zersetzt und die beiden Schichten, sobald sich das Additionsprodukt aufgelöst hatte, getrennt. Um die Hydrolyse des Ketimin-Komplexes zu bewirken, wurde die saure Schicht 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt und die abgeschiedenen Krystalle (0.75 g) aus Benzin (Sdp. 60—80°) umkrystallisiert. Hierbei wurde reines *racem.* Methyl-benzoin in farblosen Nadeln erhalten; Schmp. 65—66°.

3.059 mg Sbst.: 8.935 mg CO_2 , 1.723 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 79.6, H 6.2. Gef. C 79.7, H 6.3.

Die Verbindung war mit der aus Methyl-magnesiumjodid und Benzil¹⁸⁾ erhaltenen identisch.

¹⁶⁾ Freudenberg, Todd u. Seidler, A. **501**, 199 [1933].

¹⁷⁾ McKenzie u. Clough, Journ. chem. Soc. London **101**, 390 [1912]; McKenzie u. Wood, *ibid.* **115**, 828 [1919].

¹⁸⁾ Roger, l. c.

Die optisch aktiven Atrolactinamide.

(+)-Atrolactinsäure, dargestellt durch Spaltung der *racem.* Säure mit Chinin hat $[\alpha]_D^{16}$: + 37.6° ($c = 2.9024$ in Äthylalkohol) in Übereinstimmung mit dem von McKenzie und Clough¹⁹⁾ für dasselbe Lösungsmittel berichteten Wert $[\alpha]_D^{10.5}$: + 37.7° ($c = 3.5$). 9.4 g der Säure wurden in (+)-Atrolactinsäure-methylester (8.4 g) umgewandelt, Sdp.₄ 107–108°; n_D^{14} : 1.5129.

29.9 mg Sbst.: 73.3 mg CO₂, 18.5 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₃. Ber. C 66.6, H 6.7. Gef. C 66.9, H 6.9.

Drehung in homogenem Zustand ($l = 0.2$; $d_4^{18.3}$ 1.135):

λ	5791	5461	4358
$\alpha^{18.3}$	+7.29°	+ 8.5°	+16.97°
$[\alpha]^{18.3}$	+ 32.1°	+ 37.4°	+ 74.8°

Die zur Darstellung des linksdrehenden Esters benutzte (—)-Atrolactinsäure hatte $[\alpha]_D^{16}$: — 37.7° ($c = 3.408$ in Äthylalkohol), McKenzie und Clough geben $[\alpha]_D^{13.8}$: — 37.7° ($c = 3.354$) an. 13.3 g Säure wurden in (—)-Atrolactinsäure-methylester (11.6 g), Sdp.₈ 113–114°, n_D^{19} : 1.5111 umgewandelt.

$l = 0.2$; $d_4^{18.3}$ 1.135. $\alpha_{5461}^{18.3}$: — 8.49°, $[\alpha]_{5461}^{18.3}$: — 37.4°.

Der von Freudenberg, Todd und Seidler²⁰⁾ berichtete Wert ist $[\alpha]_{5461}^{18}$: — 35°. Eine Mischung von 8 g (+)-Atrolactinsäure-methylester mit 25 ccm konz. wässr. Ammoniak ($d = 0.880$) wurde auf — 12° abgekühlt und mit Ammoniakgas gesättigt. Die Flüssigkeit wurde dann 3 Wochen in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt und anschließend im offenen Gefäß der Verdunstung überlassen. Nach 2 Tagen hatten sich derbe Krystalle abgeschieden, die einmal aus Benzol umkrystallisiert wurden. Ausbeute: 4.4 g (—)-Atrolactinamid bildet rhombische Platten, Schmp. 62–63°.

3.013 mg Sbst.: 7.188 mg CO₂, 1.777 mg H₂O.

C₉H₁₁O₂N. Ber. C 65.4, H 6.7. Gef. C 65.1, H 6.6.

Drehung in Aceton ($l = 2$, $c = 2.509$)

α_D^{15} : — 0.63°, α_{5461}^{15} : — 0.73°, $[\alpha]_D^{15}$: — 12.6°, $[\alpha]_{5461}^{15}$: — 14.5°.

In ähnlicher Weise wurden 6.5 g (+)-Atrolactinsäure-amid aus 11.6 g (—)-Atrolactinsäure-methylester erhalten; Schmp. 62.5–63.5°.

Drehung in Aceton für $l = 2$ und $c = 2.532$:

α_D^{17} : + 0.64°, α_{5461}^{17} : + 0.75°, $[\alpha]_D^{17}$: + 12.6°, $[\alpha]_{5461}^{17}$: + 14.8°.

Es muß bemerkt werden, daß die Umwandlung des optisch aktiven Esters in das Amid in jedem Falle von einem Wechsel des Vorzeichens der Drehung begleitet ist. (+)-Atrolactinamid ist bereits von McKenzie und Smith²¹⁾ aus (—)-Atrolactinsäure-äthylester hergestellt worden. Diese Autoren geben als Schmp. 62.5–63.5° an und fanden die Drehung $[\alpha]_D^{15}$: + 12.8° ($c = 2.2332$ in Aceton). Das von Freudenberg, Todd und Seidler²²⁾ beschriebene Produkt war offensichtlich nicht einheitlich, da sie in Aceton $[\alpha]_{5461}^{20}$: + 7.5° und $[\alpha]_D^{20}$: + 5.6° fanden und es bei 102°, dem Schmelzpt. des *racem.* Amids, schmolz.

(—)-Methyl-benzoin.

Auf 4.5 g gepulvertes (—)-Atrolactinamid ließ man Phenylmagnesiumbromid einwirken, wie das bereits bei dem *racem.* Amid beschrieben wurde.

¹⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **97**, 1016 [1910].

²⁰⁾ 1. c.

²¹⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 1356 [1922].

²²⁾ 1. c.

Behandlung der sauren Schicht: Nach 1 Tag hatte sich noch kein fester Körper abgeschieden; es wurde ein Öl erhalten, das wir nicht zum Krystallisieren bringen konnten. Seine ätherische Lösung wurde erst mit Bicarbonat, dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Äthers wurde (—)-Methyl-benzoin (Phenyl-methyl-benzoyl-carbinol) als gelbliches Öl erhalten. Ausbeute 0.75 g.

3.625 mg Sbst.: 10.505 mg CO₂, 2.071 mg H₂O.

C₁₅H₁₄O₂. Ber. C 79.6, H 6.2. Gef. C 79.1, H 6.4.

Drehung in Aceton ($l = 2$, $c = 3.103$): α_{546}^{20} : —16.14°, $[\alpha]_{546}^{20}$: —260.1°.

Drehung in Äthylalkohol ($l = 1$, $c = 2.52$): α_{546}^{20} : —4.45°, $[\alpha]_{546}^{20}$: —176.6°.

Es muß jedoch bemerkt werden, daß die optische Reinheit des Ketols nicht außer Zweifel steht. Das Produkt konnte nicht krystallin erhalten werden.

Behandlung der ätherischen Schicht: Nach Entfernung des Äthers wurde das anwesende Diphenyl durch Wasserdampfdestillation entfernt. Das Produkt bildete ein halbfestes Öl (2.5 g), aus welchem nach Krystallisation aus Petroläther Prismen vom Schmp. 80—81° erhalten wurden, die als Diphenyl-methyl-carbinol identifiziert wurden.

3.042 mg Sbst.: 9.42 mg CO₂, 1.975 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.8, H 7.1. Gef. C 84.5, H 7.3.

Eine Mischung dieses Produktes mit Diphenyl-methyl-carbinol (aus Acetophenon und Phenyl-magnesiumbromid erhalten) schmolz bei 80—81°.

Bei einer zweiten Darstellung von (—)-Methyl-benzoin entstand ein Produkt mit niedererem Drehungsvermögen: $[\alpha]_{546}^{11}$: —219.5° ($c = 2.866$ in Aceton).

(—)-Methyl-benzoin erleidet durch alkohol. Kalilauge keine Racemisation. 2 Tropfen (0.841-n.) alkohol. Kalilauge wurden zu etwa 12 ccm einer äthylalkohol. Lösung zugefügt, die $[\alpha]_{546}^{20}$: —176.6° aufwies. Nach 4 Stdn. war die Ablesung unverändert.

Nach Zusatz von 2 weiteren Tropfen alkohol. Kalilauge war die Drehung nach einem Tage noch unverändert und die Lösung noch alkalisch.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf (—)-Methylbenzoin.

(—)-Methyl-benzoin (0.5 g) mit $[\alpha]_{546}^{20}$: —260° (in Aceton) wurde allmählich in ätherischer Lösung mit dem Grignard-Reagens aus 1.4 g Brombenzol versetzt. Nach 11-stdg. Kochen wurde die Mischung mit Eis und Ammoniumchlorid zersetzt. Das gelbliche Öl (0.8 g), das aus der ätherischen Lösung anfiel, wurde getrocknet und mit Petroläther (Sdp. 40—60°) behandelt, wodurch Diphenyl entfernt und das Öl zur Krystallisation gebracht wurde. (+)-2-Methyl-1.1.2-triphenyl-äthylenglykol wurde aus Petroläther (Sdp. 40—60°), der geringe Mengen Benzol enthielt, in Krystallen vom Schmp. 81—82° erhalten.

Drehung in Äthylalkohol ($l = 1$, $c = 0.966$):

α_{546}^{19} : +0.74°, α_{546}^{19} : +0.86°, $[\alpha]_{546}^{19}$: +76.6°, $[\alpha]_{546}^{19}$: +89°.

Spuren des Glykols gaben mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung, die allmählich moosgrün wurde. Das *racem.* Glykol schmilzt bei 76—77°²³⁾.

²³⁾ Roger, l. c.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf (—)-Atrolactin-säure-methylester.

Eine ätherische Lösung von 3.4 g Ester wurde allmählich zu Grignard-Reagens aus 14.8 g Brombenzol zugefügt. Nach 10-stdg. Kochen wurde das Reaktionsprodukt durch Eis und Ammoniumchlorid zersetzt. Das aus der ätherischen Schicht erhaltene, getrocknete, viscose Öl wurde mit Petroläther (Sdp. 40—60°) behandelt, wodurch 5.3 g eines festen Körpers erhalten wurden. Dieser wurde 2-mal aus einer Mischung von Benzol mit Petroläther umkrystallisiert. (—)-2-Methyl-1.1.2-triphenyl-äthylenglykol bildet Nadeln vom Schmp. 81—82°.

0.0417 g Sbst.: 0.1268 g CO₂, 0.0251 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₂. Ber. C 82.9, H 6.6. Gef. C 82.9, H 6.7.

Die Drehung stimmt mit dem eben berichteten Wert für das Isomere überein.

Drehung in Äthylalkohol (*l* = 2, *c* = 1.0144):

$\alpha_{5791}^{20.6}$: —1.54°, $\alpha_{5461}^{20.6}$: —1.79°; $[\alpha]_{5791}^{20.6}$: —75.9°, $[\alpha]_{5461}^{20.6}$: —88.2°.

racem. Äthyl-benzoin.

racem. Phenyl-äthyl-glykolsäure-methylester wurde nach der Fischer-Speierschen Methode aus *racem.* Phenyl-äthyl-glykolsäure durch Veresterung mit konz. Schwefelsäure dargestellt. Das Produkt wurde unter vermindertem Druck destilliert, die Hauptfraktion hatte Sdp.₆ 115—118°. Nachdem der Ester 4 Tage lang in Berührung mit konz. wäßr. Ammoniak gehalten wurde, schieden sich Krystalle ab, die aus Benzol umgelöst wurden. Ausbeute: 11 g (aus 17 g Ester). *racem.* Phenyl-äthyl-glykolsäureamid bildet Nadeln, Schmp. 91—91.5°.

38 mg Sbst.: 93.1 mg CO₂, 24.7 mg H₂O. — 39.9 mg Sbst.: 2.7 ccm N (16°, 780 mm).

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. C 67.0, H 7.3, N 7.8.

Gef. „ 66.8, „ 7.3, „ 8.1.

5 g gepulvertes Amid wurden zu Grignard-Reagens aus 44 g Brombenzol zugefügt und die Mischung 21 Stdn. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 80 g Eis und 35 ccm konz. Salzsäure zersetzt. Die beiden Schichten wurden so bald wie möglich getrennt, wobei sich aus der wäßr. Schicht allmählich 0.15 g Nadeln abschieden. Diese wurden aus Petroläther umkrystallisiert. *racem.* Äthyl-benzoin (Phenyl-äthyl-benzoyl-carbinol) schied sich in Prismen ab; Schmp. 68—69°.

0.0346 g Sbst.: 0.1019 g CO₂, 0.0211 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₂. Ber. C 80.0, H 6.7. Gef. C 80.3, H 6.8.

Die gleiche Verbindung wurde auch aus Benzil hergestellt: Das Grignard-Reagens (aus 28 g Äthylbromid) wurde allmählich zu einer gekühlten ätherischen Lösung von 40 g Benzil gegeben. Nach 40 Min. langem Erhitzen wurden Eis und verd. Schwefelsäure zugefügt; das aus der ätherischen Lösung erhaltene Produkt war ein gelbes Öl, das bei der Krystallisation aus einer Mischung von Petroläther und Alkohol 4.8 g Benzil ergab. Das Filtrat gab beim Abdampfen ein Öl, das den Sdp.₄ 163—166° zeigte, und aus dem sich weiteres Benzil (1.1 g) abtrennte. Das restliche Öl wurde nochmals destilliert und die Hauptfraktion (18 g), Sdp.₆ 170—171°, gesammelt. Aus dieser schieden sich Krystalle ab, die 2-mal aus Benzin (Sdp. 60—80°) umkrystallisiert wurden.

racem. Äthyl-benzoin wurde in Prismen (0.9 g) erhalten, die, allein oder mit einer Probe aus dem vorangehenden Versuch gemischt, bei 68—69° schmolzen.

0.0412, 0.0417 g Sbst.: 0.1210, 0.1220 g CO₂, 0.0253, 0.0257 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₂. Ber. C 80.0, H 6.7.
Gef. „, 80.1, 79.8, „, 6.9, 6.9.

Spaltung von *racem.* Phenyl-äthyl-glykolsäure.

Die *racem.* Säure wurde durch allmähliche Zugabe von Grignard-Reagens aus 100 g Äthyl-bromid zu einer gekühlten ätherischen Lösung von 53.5 g Benzoyl-ameisensäure dargestellt. Die heftige Reaktion war von der Bildung eines weißen Körpers begleitet. Nach 1 $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen wurde mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt. Die erhaltene Säure wurde aus Benzol umkrystallisiert. Sie bildete seidenglänzende Nadeln, Schmp. 129—131°. Ausbeute: 55 g. Diese Methode ist vielleicht etwas bequemer als die von Lennart Smith²⁴⁾, der Propiophenon als Ausgangsmaterial benutzte.

56.7 g Chinin-trihydrat (1 Mol.) wurden in siedendem Äthylalkohol (325 ccm) gelöst und allmählich mit 27 g *racem.* Säure (1 Mol.) versetzt. Die Krystalle, die sich über Nacht bei 0° abgeschieden hatten, wurden 5-mal aus Äthylalkohol umkrystallisiert, wobei rechtwinklige Prismen (19.5 g) von reinem Chininsalz, Schmp. 205—206° (unt. Zers.) erhalten wurden. Das Fortschreiten der Spaltung wurde beobachtet, indem man die Filtrate aufeinanderfolgender Krystallisationen mit verd. Schwefelsäure zersetzte und die Drehung der so erhaltenen Säuren in Aceton bestimmte. Es wurde gefunden:

Fällung	Gewicht d. Säure	[α] _D der Säuren aus den Filtraten	c
I	39.8 g	—21.9°	4.069
II	30.5 g	— 5.4°	4.093
III	26.8 g	+17.9°	4.186
IV	24.4 g	+27.4°	4.194
V	21.5 g	+28.9°	4.046
VI	19.5 g	+28.8°	4.057

Gesamtausbeute an (+)-Säure 8 g.

(+)-Phenyl-äthyl-glykolsäure hat den Schmp. 128—129°. Ihre Drehung wurde in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen.

Lösungsmittel	l	c	α _D ²⁰	α ₅₄₆₁ ²⁰	[α] _D ²⁰	[α] ₅₄₆₁ ²⁰
Wasser	2	0.696	+0.45°	+0.53°	+32.3°	+38.1°
Aceton	2	4.009	+2.30°	+2.86°	+28.7°	+35.7°
Äthylalkohol	2	3.996	+2.61°	+3.19°	+32.7°	+39.9°

Lennart Smith²⁵⁾ trennte die *racem.* Säure mittels (+)- α -Phenyl-äthyl-amins; er gibt den Wert [α]_D¹⁸: —14° (c = 0.7032 in Wasser) an. Die von ihm beschriebene Spaltung ist unvollständig.

²⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 84, 744 [1911].

²⁵⁾ 1. c.

(—)-Äthyl-benzoin.

(+)-Phenyl-äthyl-glykolsäure-methylester, dargestellt durch Veresterung der (+)-Phenyl-äthyl-glykolsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure, ist ein Öl, Sdp.₁₇ 127°.

Drehung (d_D^{25} : 1.103. $l = 0.2$):

α_D^{25} : +5.45°, α_{5791}^{20} : +5.77°, α_{3461}^{20} : +6.85°, α_{4358}^{20} : +14.47°; $[\alpha]_D^{20}$: +24.7°, $[\alpha]_{5791}^{20}$: +26.2°, $[\alpha]_{3461}^{20}$: +31.1°, $[\alpha]_{4358}^{20}$: +65.6°.

Eine Mischung von 13.1 g (+)-Ester und 35 ccm wäbr. Ammoniak (d 0.880) wurde in einer Kältemischung gekühlt und mit Ammoniak gesättigt. Nach 1-wöchigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur in verschlossener Flasche war die Flüssigkeit homogen, schied aber beim Animpfen mit dem *racem.* Amid keine Krystalle aus. Bei der Extraktion mit Äther wurde ein Öl (A) erhalten, welches fast vollständig zur Darstellung des (—)-Äthyl-benzoins gebraucht wurde. Ein abgesonderter kleiner Anteil davon erstarrte nach mehrwöchigem Aufbewahren mit Petroläther; er wurde aus Benzol umkrystallisiert. (—)-Phenyl-äthyl-glykolamid wurde in Nadeln, Schmp. 91.5—92° erhalten.

Drehung in Aceton ($l = 1$, $c = 0.9637$):

α_D^{19} : -0.14°, α_{3461}^{19} : -0.18°; $[\alpha]_D^{19}$: -15°, $[\alpha]_{3461}^{19}$: -19°.

11 g einer Lösung des Amids (A) in 50 ccm trockenem Äther wurden allmählich zu Grignard-Reagens aus 70 g Brombenzol und 120 ccm Äther zugefügt. Nach 24-stdg. Erhitzen wurde das Produkt mit 90 g Eis und 65 ccm konz. Salzsäure behandelt. Die beiden Schichten wurden so bald als möglich getrennt und die wäbr. Säure-Lösung mit Äther ausgezogen.

Wäßrige Säureschicht: Nach einwöchigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur hatten sich 0.65 g Nadeln abgeschieden. (—)-Äthyl-benzoin [(—)-Phenyl-äthyl-benzoyl-carbinol] krystallisiert aus Petroläther (Sdp. 40—60°), der einige Tropfen Benzol enthält, in Nadeln, Schmp. 69—70°.

0.0362 g Sbst.: 0.1059 g CO₂, 0.0215 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₂. Ber. C 80.0, H 6.7. Gef. C 79.8, H 6.6.

Beim Auflösen geringer Mengen in konz. Schwefelsäure entstand eine goldgelbe Färbung, die beim Erwärmen verschwand.

Drehung in verschiedenen Lösungsmitteln:

Lösungsmittel	l	c	α_D^{17}	α_{5791}^{17}	α_{3461}^{17}	$[\alpha]_D^{17}$	$[\alpha]_{5791}^{17}$	$[\alpha]_{3461}^{17}$
Aceton	1	2.258	- 4.32°	- 4.55°	- 5.45°	- 191.3°	- 201.5°	- 241.4°
Äthylalkohol	1	2.233	- 4.45°	- 4.71°	- 5.60°	- 199.3°	- 210.9°	- 250.8°
Schwefelkohlenstoff	1	2.216	+ 3.23°	+ 3.42°	+ 4.0°	+ 145.8°	+ 154.3°	+ 180.5°

Ätherische Schicht: Der Rückstand, der nach Abdampfen des Äthers hinterblieb, wurde durch Wasserdampfdestillation von Diphenyl befreit und mit Äther ausgezogen, wobei 5 g eines festen Körpers erhalten wurden. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol blieben hexagonale Platten, Schmp. 94—95° (übereinstimmend mit Hell und Bauer²⁶⁾), die als Diphenyl-äthyl-carbinol identifiziert wurden.

0.0388 g Sbst.: 0.1205 g CO₂, 0.0270 g H₂O.

C₁₅H₁₆O. Ber. C 84.9, H 7.6. Gef. C 84.7, H 7.8.

(—)-Äthyl-benzoin wird durch alkoholische Kalilauge nicht katalytisch racemisiert. Zwei Tropfen alkohol. Kalilauge (0.5054-n.) wurden zu 8 ccm

²⁶⁾ B. 37, 231 [1904].

einer äthylalkohol. Lösung von (—)-Äthyl-benzoin (α_{5461}^{20} : -0.56° ; $l = 1$, $c = 0.2233$) zugefügt und von Zeit zu Zeit die Drehung abgelesen. Nach 6 Stdn. hatte sich das Drehvermögen noch nicht geändert; 2 weitere Tropfen alkohol. Kalilauge wurden zugefügt. 18 Stdn. später war noch keine Änderung der Drehung zu beobachten und die Lösung war noch alkalisch.

Reduktion von *racem.* Methyl-benzoin und (—)-Methyl-benzoin.

Die Reduktion von *racem.* Methyl-benzoin mit Aluminiumamalgam gab ein Öl, Sdp.₂₀ 175° , das augenscheinlich aus einem Gemisch der *racem.* α - und β -Methyl-hydrobenzoine bestand.

3.308 mg Sbst.: 9.527 mg CO₂, 1.958 mg H₂O.

C₁₅H₁₆O₂. Ber. C 78.9, H 7.1. Gef. C 78.5, H 6.6.

Die Reduktion von 5 g *racem.* Methyl-benzoin mit Zinkstaub und Natronlauge lieferte 4.5 g eines Öls, das eine Mischung der Methyl-hydrobenzoine enthielt. Bei der Dehydratation mit konz. Schwefelsäure wurde 2.5 g *racem.* Methyl-desoxybenzoin, Schmp. 49.5 — 50.5° , erhalten. Früher wurde gezeigt, daß *racem.* β -Methyl-hydrobenzoin bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure als Dehydratationsmittel, Methyl-desoxybenzoin lieferte²⁷⁾.

Die Reduktion von 7 g *racem.* Methyl-benzoin in einer Mischung von Äthylalkohol und Eisessig mit Natriumamalgam lieferte 6.5 g eines festen Körpers, der 4-mal aus einem Gemisch von Petroläther und Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert wurde. Feine Nadeln, Schmp. 74 — 81° .

3.165 mg Sbst.: 9.132 mg CO₂, 2.10 mg H₂O.

C₁₅H₁₆O₂. Ber. C 78.9, H 7.1. Gef. C 78.7, H 7.4.

Beim Umkrystallisieren aus 50-proz. wäbr. Alkohol oder aus Tetrachlorkohlenstoff blieb der Schmp. unverändert. Das Produkt bestand offensichtlich aus einer Mischung von α - und β -Methyl-hydrobenzoin. Beim Auflösen geringerer Mengen in konz. Schwefelsäure entstand eine violette Färbung, die ähnlich der durch die α - und β -Methyl-hydrobenzoine erzeugten war.

Die Reduktion von 3 g *racem.* Methyl-benzoin mit Wasserstoff und einem Platin-Katalysator²⁸⁾ gab 3 g eines festen Körpers, der mit konz. Schwefelsäure die gleiche Färbung wie oben gab. Nach 3 Krystallisationen aus Schwefelkohlenstoff wurden 0.5 g *racem.* α -Methyl-hydrobenzoin in Nadeln erhalten. Es schmolz allein oder in Mischung mit einer Probe des Glykols, das bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf *racem.* Phenyl-acetyl-carbinol²⁹⁾ entstand, scharf bei 96.5 — 97.5° ; der Schmelzpt. wurde jedoch erniedrigt durch Beimischung des *racem.* β -Isomeren (Schmp. 104°), das aus Methyl-magnesiumjodid und *racem.* Benzoin dargestellt worden war³⁰⁾.

Zur Reduktion des optisch aktiven (—)-Methyl-benzoins wurde ein Produkt mit $[\alpha]_{5461}^{15}$: -220° ($c = 2.866$ in Aceton) benutzt; dieses wurde in alkohol. Lösung in Gegenwart von Platin reduziert, die Wasserstoff-Absorption war nach 3 Stdn. beendet. Das erhaltene Öl war linksdrehend.

Drehung in Äthylalkohol: ($l = 2$; $c = 1.128$)

α_{5461}^{15} : -0.74° , α_{5461}^{15} : -0.92° ; $[\alpha]_D^{15}$: -33° , $[\alpha]_{5461}^{15}$: -41° .

²⁷⁾ Tiffeneau u. Orechhoff, Bull. Soc. chim. France [4] **29**, 422 [1921]; McKenzie u. Roger, Journ. chem. Soc. London **125**, 844 [1924].

²⁸⁾ Gilman, Organ. Syntheses, Collect. Vol. I, 452 [1932].

²⁹⁾ Tiffeneau u. Lévy, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 1351 [1927].

³⁰⁾ Tiffeneau u. Dorencourt, Ann. Chim. [8] **16**, 237 [1909]; McKenzie u. Wren, Journ. chem. Soc. London **97**, 473 [1910].

Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid auf *racem.* Methylbenzoin.

Eine trockne ätherische Lösung von 8 g *racem.* Methylbenzoin, das durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Benzil³¹⁾ hergestellt worden war, wurde allmählich zu aus 15.5 g Äthylbromid dargestelltem Grignard-Reagens zugefügt. Nach 5-stdg. Erhitzen wurde die Mischung mit Eis und Ammoniumchlorid zersetzt. Das erhaltene Produkt (9 g) war ein gelbliches Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es wurde unter vermindertem Druck destilliert.

racem. 2-Methyl-1-äthyl-1.2-diphenyl-äthylenglykol ist ein farbloses, viscoses Öl, Sdp.₅ 170—171°.

0.0409 g Sbst.: 0.1191 g CO₂, 0.0273 g H₂O.

C₁₇H₂₀O₂. Ber. C 79.6, H 7.9. Gef. C 79.4, H 7.5.

Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid auf *racem.* Atrolactinamid.

Gepulvertes *racem.* Atrolactinamid (5 g) wurde zu aus 33 g Äthylbromid hergestelltem Grignard-Reagens zugefügt und die Mischung 15 Stdn. gekocht. Die Zersetzung wurde mit Eis (90 g) und konz. Salzsäure (37 ccm) bewirkt. Die beiden Schichten wurden sofort getrennt und die wäbr. Lösung mit Äther extrahiert.

Die wäbrige saure Lösung: Nach Stehenlassen über Nacht wurde das abgeschiedene Öl mit Äther extrahiert, mit Natriumbicarbonat gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther entfernt. Das entstandene farblose Öl wurde unter vermindertem Druck destilliert, wobei eine Fraktion (1 g) vom Sdp.₈ 107—108° erhalten wurde. Diese bestand aus *racem.* Phenylmethylpropionylcarbinol, das durch Überführung in sein 2.4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert wurde, das aus Äthylalkohol orangefarbene Platten vom Schmp. 140—141° lieferte.

0.0431 g Sbst.: 0.0907 g CO₂, 0.0204 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₆N₄. Ber. C 57.4, H 5.0. Gef. C 57.0, H 5.1.

Die ätherische Schicht: Nach dem Waschen mit Natriumbicarbonat wurde ein Öl erhalten, das, unter vermindertem Druck destilliert, eine Fraktion (1 g) vom Sdp.₂₀ 108—109° lieferte. Dieses zeigte n_D^{20} 1.5150 und bestand offensichtlich hauptsächlich aus Phenylmethyläthylcarbinol, für das in der Literatur n_D^{20} 1.5158³²⁾ und Sdp.₁₆ 103—104°³³⁾ angegeben ist. Es war jedoch nicht einheitlich, da es bei der Analyse einen Kohlenstoffgehalt von 76.9% und einen Wasserstoffgehalt von 8.9% (ber. 79.9, 9.4) aufwies. Als Verunreinigung konnte Acetophenon nachgewiesen werden: Das Öl lieferte bei der Behandlung mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin orangefarbene Nadeln von Acetophenon-2.4-dinitrophenylhydrazon, das, allein oder gemischt mit einer aus Acetophenon hergestellten Probe³⁴⁾, bei 238—239° schmolz.

Der eine von uns (A. R.) dankt dem Edinburgh Angus Club für die Gewährung eines Strathmore-Cobb-Stipendiums.

³¹⁾ Roger, l. c.

³²⁾ Klages, B. **35**, 3506 [1902].

³³⁾ Tiffeneau, Ann. Chim. [8] **10**, 362 [1907].

³⁴⁾ Allen, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2955 [1930].