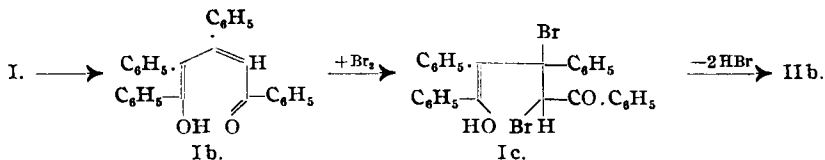


Für die Aufklärung des Weges, den das Tetraphenylpyrenium-perbromid I bis zum Benzoyltriphenylfuran durchschreitet, ist eine Beobachtung von Bedeutung, die in der V. Mitteilung⁷⁾ angeführt ist. Man erhielt nämlich ein in farblosen Nadeln krystallisierendes bromhaltiges Zwischenprodukt, welches äußerst lebhaft auch im Exsiccator Bromwasserstoffdämpfe ausstieß, so daß es nicht analysiert werden konnte. Daraus würde vielleicht zu folgern sein, daß sich aus dem Perbromid bei der hydrolytischen Zersetzung zunächst die Pseudobase bildet, die sofort die zwei restlichen Bromatome zu einem Dibromid aufnimmt, das dann unter doppeltem HBr-Verlust in Benzoylfuran übergeht. Die Formulierung dieses Dibromids wird von derjenigen der Pseudobase abhängen, für welche drei Formeln mit geschlossenem Pyranring oder vier (2 Enol- und 2 Ketoformen) mit offener Kette in Betracht kommen. Von den zahlreichen hiernach für das Bromaddukt möglichen Formeln sei unter der Annahme, daß der Pseudobase die Enolform Ib zukommt, nur eine Ic angegeben. Der Reaktionsverlauf wäre dann folgendermaßen zu deuten:



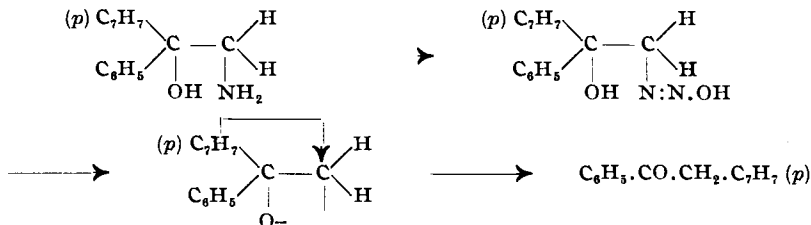
Unter bestimmten Oxydationsbedingungen stabilisieren sich also 2.4.5.6-Tetraphenylpyreniumsalz und Tetraphenylcyclopentadienon zu demselben Körper, dem 2-Benzoyl-3.4.5-triphenyl-furan.

60. Alex. McKenzie und Alex. Duthie Wood: Eliminierung der Aminogruppe aus tertiären Amino-alkoholen. IX. Mitteil.: Die Semi-pinakolin-Desaminierung von isomeren α - und β -Amino-alkoholen.

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

(Eingegangen am 17. Dezember 1937.)

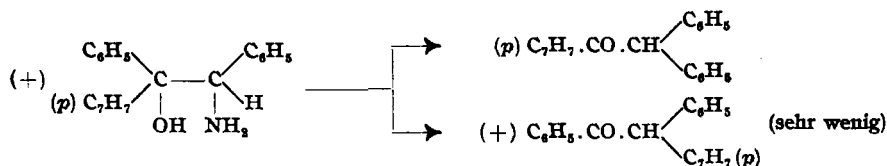
In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde über die Einwirkung von salpetriger Säure auf *racem.* 2-Amino-1-phenyl-1-*p*-tolyl-äthanol-(1) berichtet. Als Reaktionsprodukt wurde ω -*p*-Tolyl-acetophenon erhalten; für die Bildung des isomeren *p*-Tolyl-benzylketons bestand kein Anhaltspunkt. Im Gegensatz zu der *p*-Tolylgruppe zeigte also die Phenylgruppe bei dieser Umlagerung keine Wanderungsneigung.



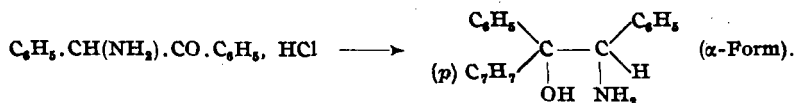
⁷⁾ I. c., S. 2051.

¹⁾ McKenzie, Mills and Myles, B. 63, 904 [1930].

Ganz entgegengesetzt verlief die Einwirkung von salpetriger Säure auf *racem.* 2-Amino-1.2-diphenyl-1-*p*-tolyl-äthanol(1), da hier die Phenylgruppe die größere Wanderungsneigung zeigte. Ließ man die salpetrige Säure auf den entsprechenden (+)-Aminoalkohol einwirken, so erfolgte fast ausschließlich Wanderung der Phenylgruppe unter Bildung von *p*-Tolyl-[diphenyl-methyl]-keton, das kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt und optisch inaktiv sein muß. Indes erwies sich das Reaktionsprodukt schwach rechtsdrehend, was der Anwesenheit von wenig (+)-*p*-Tolyl-desoxybenzoin zugeschrieben wurde.

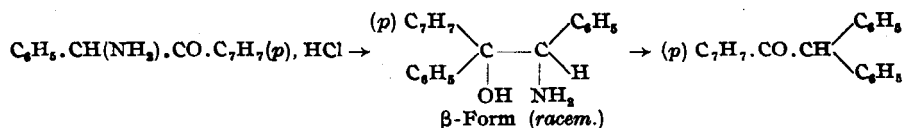


Der *racem.* Aminoalkohol vom Schmp. 149—150° war durch Umsetzung von *racem.* Desylamin-hydrochlorid mit *p*-Tolyl-magnesiumbromid dargestellt worden:



Er sei nun als α -Form bezeichnet, da die *p*-Tolylgruppe ein höheres Molekulargewicht besitzt als das im Desylamin an der Carbonylgruppe sitzende Phenyl. Dies steht im Einklang mit der Namengebung Tiffeneaus zur Bezeichnung isomerer Glykole wie der *racem.* Methyl-hydrobenzoin.

In der vorliegenden Arbeit wird die β -Form beschrieben²⁾. *racem.* *p*-Tolyl-[α -amino-benzyl]-keton-hydrochlorid wurde 1) durch Umsetzung von *racem.* α -Amino- α -phenyl-acetamid mit *p*-Tolyl-magnesiumbromid und 2) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Toluol und *racem.* Phenyl-amino-acetylchlorid-hydrochlorid bereitet. Diese Verbindung wurde dann mit Phenyl-magnesiumbromid zum β -Amino-alkohol vom Schmp. 154—155° umgesetzt. Dessen Desaminierung lieferte *p*-Tolyl-[diphenyl-methyl]-keton.

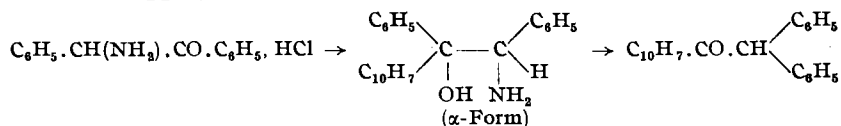


Der hauptsächliche Zweck der vorliegenden Arbeit war, der Frage nachzugehen, ob sich die α - und β -Formen bei der Semipinacolin-Desaminierung verschieden verhalten. Daß beim α -Isomeren praktisch so gut wie keine Wanderung der *p*-Tolylgruppe stattfindet, ist sicher. Andererseits enthielt

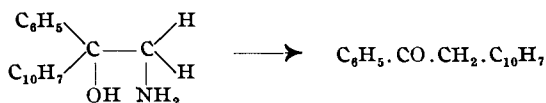
²⁾ Während diese Arbeit im Gange war, erschien eine solche von Tiffeneau, Lévy u. Ditz (Bull. Soc. chim. France 2, 1871 [1935]), „Sur la désamination semipinacologique du *p*-tolyl et de l'anisyl-1-phényl-1-amino-2-propanol-1. Migration préférentielle exclusive du phényle“.

das Desaminierungsprodukt des β -Isomeren offenbar einen größeren Anteil an *p*-Tolyl-desoxybenzoin als dasjenige des α -Isomeren, denn *p*-Tolyl-[diphenyl-methyl]-keton konnte erst nach viermaligem Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Äthanol und dann aus Petroläther mit einiger Schwierigkeit erhalten werden. Mit anderen Worten, die Wanderung der Phenylgruppe war beim β -Isomeren offensichtlich nicht so ausschließlich erfolgt wie beim α -Isomeren.

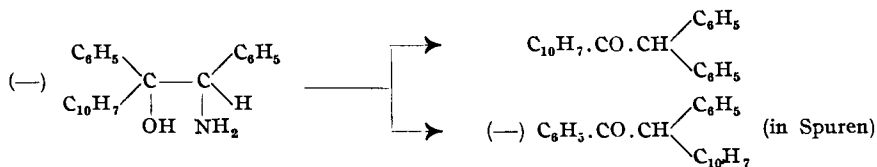
Die α -Form des *racem.* 2-Amino-1.2-diphenyl-1- α -naphthyl-äthanol-(1) wurde früher durch Einwirkung von α -Naphthyl-magnesiumbromid auf *racem.* Desylamin-hydrochlorid³⁾ bereitet. Mittels salpetriger Säure fand Umwandlung in Diphenylacetonaphthon statt unter Wanderung der Phenylgruppe⁴⁾.



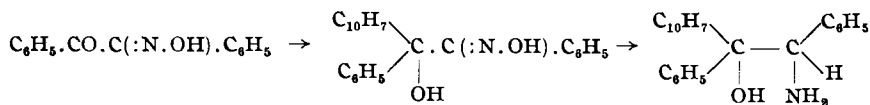
Später wurde im Gegensatz dazu gezeigt, daß die Naphthylgruppe gegenüber der der Phenylgruppe bevorzugt wandert, wenn man 2-Amino-1-phenyl-1- α -naphthyl-äthanol-(1) mit salpetriger Säure umsetzt⁵⁾.



Die Desaminierung der α -Form von (–)-2-Amino-1.2-diphenyl-1- α -naphthyl-äthanol-(1) gab fast nur Diphenylacetonaphthon, obwohl auch eine sehr geringfügige Wanderung der Naphthylgruppe stattgefunden hatte⁶⁾.



Die Darstellung der β -Form des *racem.* Aminoalkohols begegnete Schwierigkeiten, da Versuche nach dem Vorbild der bereits geschilderten Darstellung der β -Form des 2-Amino-1.2-diphenyl-1-*p*-tolyl-äthanol-(1) erfolglos verliefen. Ein Gemisch der α - und β -Form wurde indes aus β -Benzil-monoxim erhalten:



³⁾ McKenzie u. Barrow, Journ. chem. Soc. London **103**, 1331 [1913].

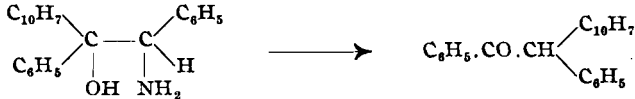
⁴⁾ McKenzie u. Richardson, Journ. chem. Soc. London **123**, 79 [1923]; McKenzie u. Dennler, Journ. chem. Soc. London **125**, 2105 [1924].

⁵⁾ F. Luce, Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 145 [1925].

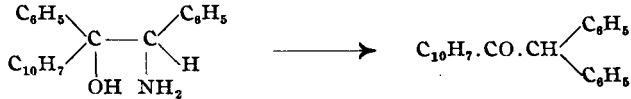
⁶⁾ McKenzie u. Mills, B. **62**, 1784 [1929].

Das durch Reduktion von *racem.* 2-Oximino-1.2-diphenyl-1- α -naphthyl-äthanol-(1) mit Natriumamalgam entstandene Gemisch konnte mit Erfolg in die Nadeln der α -Form vom Schmp. 197—198° und in die Tafeln der β -Form des Aminoalkohols vom Schmp. 156—157° zerlegt werden.

Die letzteren lieferten bei Behandlung mit salpetriger Säure *racem.* α -Naphthyl-desoxybenzoin. Bei der β -Form wanderte also die Naphthylgruppe leichter als die Phenylgruppe.

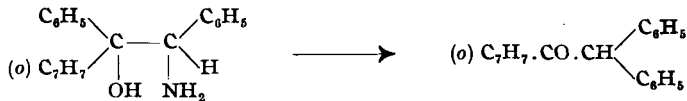


Demgegenüber zeigte bei der α -Form die Phenylgruppe die größere Wanderungsbereitschaft.



Im Versuchsteil sind die α - und β -Form des *racem.* 2-Amino-1.2-diphenyl-1-*o*-tolyl-äthanol-(1) beschrieben. Wir danken Hrn. Dr. Douglas J. C. Pirie für die Mithilfe bei der Darstellung und Desaminierung dieser beiden Aminoalkohole⁷⁾.

Beide Formen verhielten sich bei der Desaminierung verschieden. Aus der α -Form wurde das krystalline *o*-Tolyl-[diphenyl-methyl]-keton unter Wanderung der Phenylgruppe leicht erhalten:



Die β -Form dagegen gab ein viscoses Produkt, aus dem nichts Krystallisiertes isoliert werden konnte.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von *p*-Tolyl-magnesiumbromid auf *racem.* α -Amino- α -phenyl-acetamid.

17 g α -Amino- α -phenyl-acetamid vom Schmp. 132—133°, durch Einwirkung von konz. wäßr. Ammoniak auf Amino-phenyl-essigsäure-äthylester bereitet, wurden in kleinen Anteilen zu dem aus 90 g *p*-Brom-toluol dargestellten Grignard-Reagens gegeben. Nach Zersetzung mit Eis und Salzsäure und Abfiltrieren von etwas *racem.* Amino-phenyl-acetamid-hydrochlorid vom Schmp. 259—260° (Zers.), wurde die wäßr. Schicht abgetrennt und die freie Base durch Zusatz von Ammoniak als Öl abgeschieden. Durch die trockne ätherische Lösung der Base wurde ein Chlorwasserstoffstrom geleitet, wobei sich ein Gemisch von fester Substanz und Öl ausschied. Das Öl lieferte *racem.* Amino-phenyl-acetamid-hydrochlorid, der feste Stoff wurde zuerst aus einem Gemisch von Alkohol und Petroläther (Sdp. 80—100°) und dann aus einem Alkohol-Äther-Gemisch umkrystallisiert. *racem.* *p*-Tolyl-

⁷⁾ Ph. D. Thesis (St. Andrews) vom 29. Januar 1935.

[α -amino-benzyl]-keton-hydrochlorid ist ein fester Körper vom Schmp. 228—229°. Ausb. 3 g.

0.0419 g Sbst.: 0.1057 g CO₂, 0.0237 g H₂O. — 0.0514 g Sbst.: 2.46 ccm N (18°, 778 mm). — 0.2285 g Sbst.: 0.1290 g AgCl.

C₁₅H₁₆ONCl. Ber. C 68.8, H 6.2, N 5.4, Cl 13.6.

Gef. „ 68.8, „ 6.2, „ 5.7, „ 14.0.

Bei der Umsetzung der freien Base mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazinsulfat in alkohol. Lösung wurde das Sulfat des 2.4-Dinitro-phenylhydrazons des *racem. p*-Tolyl-[α -amino-benzyl]-ketons in orangefarbenen Nadeln erhalten; Schmp. 194.5—195°.

0.0329 g Sbst.: 4.35 ccm N (18°, 782 mm).

C₄₂H₄₀O₁₂N₁₀S. Ber. N 15.4. Gef. N 15.8.

Dieselbe Verbindung wurde auch wie folgt dargestellt: Ein Gemisch von 6 g *racem.* Amino-phenyl-essigsäure, 100 ccm Acetylchlorid und 9 g Phosphorpentachlorid wurde 2½ Stdn. geschüttelt. Das feste Reaktionsprodukt wurde mit Petroläther (Sdp. 40—60°) gewaschen. Ausb. 7.2 g festes Hydrochlorid des *d, l*-Amino-phenyl-acetylchlorids.

0.1733 g Sbst.: 0.2395 g AgCl.

C₈H₉ONCl₂. Ber. Cl 34.5. Gef. Cl 34.2.

Dieses Hydrochlorid wurde mit überschüss. *p*-Tolyl-magnesiumbromid umgesetzt und das bereits beschriebene Sulfat mit Hilfe von 2.4-Dinitro-phenylhydrazinsulfat aus dem Reaktionsprodukt isoliert. Schmp. 193—194°, für sich oder gemischt mit der eben beschriebenen Verbindung. Das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des *racem. p*-Tolyl-[α -amino-benzyl]-ketons, aus dem Sulfat gewonnen, ist fest und schmilzt bei 184—186°.

0.0185 g Sbst.: 2.65 ccm N (18°, 776 mm).

C₂₁H₁₉O₄N₅. Ber. N 17.3. Gef. N 16.9.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Toluol und *d, l*-Amino-phenyl-acetylchlorid-hydrochlorid.

14 g des Hydrochlorids wurden anteilweise in ein auf —2° abgekühltes Gemisch von 40 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 180 g Toluol eingetragen. Das Gemisch wurde 1 Stde. auf 50° erhitzt, bis die heftige Chlorwasserstoff-Entwicklung aufgehört hatte. Nach Zersetzung mit Eis wurde der entstandenen Emulsion das Toluol durch Schütteln mit Äther entzogen. Die Lösung des Hydrochlorids der Base wurde mit Ammoniak zersetzt, die Base mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung getrocknet und Chlorwasserstoff eingeleitet. Den ausgefallenen festen Körper kristallisierte man aus Alkohol-Äther-Gemisch um und erhielt 4.5 g *racem. p*-Tolyl-[α -amino-benzyl]-keton-hydrochlorid vom Schmp. 230—232°. Mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazinsulfat entstand ein Stoff vom Schmp. 194—195°, der mit der schon beschriebenen Verbindung identisch war.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf *racem. p*-Tolyl-[α -amino-benzyl]-keton-hydrochlorid.

4.5 g des Hydrochlorids wurden allmählich dem aus 45 g Brombenzol bereiteten Grignard-Reagens zugefügt. Nach 3-stdg. Erhitzen wurde die Additionsverbindung mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt. Der suspendierte feste Körper wurde abfiltriert, mit Ammoniak geschüttelt und mit Äther ausgezogen. Durch die ätherische Lösung wurde Chlorwasser-

stoff geleitet und der erhaltene feste Körper aus wäßr. Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 0.8 g *racem.* 2-Amino-1.2-diphenyl-1-*p*-tolyl-äthanol-(1)-hydrochlorid (β -Form); Nadeln vom Schmp. 227—227.5°.

0.0436 g Sbst.: 0.1188 g CO₂, 0.0252 g H₂O. — 0.0424 g Sbst.: 1.55 ccm N (14°, 769 mm). — 0.2200 g Sbst.: 0.0915 g AgCl.

C₂₁H₂₂ONCl. Ber. C 74.2, H 6.5, N 4.1, Cl 10.4.

Gef. „ 74.3, „ 6.4, „ 4.4, „ 10.3.

Zersetzung des Hydrochlorids mit Ammoniak und Krystallisation aus Äthylalkohol lieferten *racem.* 2-Amino-1.2-diphenyl-1-*p*-tolyl-äthanol-(1) (β -Form) in hexagonalen Prismen, Schmp. 154—155°.

0.0483 g Sbst.: 0.1474 g CO₂, 0.0301 g H₂O. — 0.0422 g Sbst.: 1.68 ccm N (14°, 766.8 mm).

C₂₁H₂₁ON. Ber. C 83.1, H 7.0, N 4.6. Gef. C 83.2, H 7.0, N 4.7.

Ein Gemisch der α - und β -Form schmolz bei 142—145°. Der durch Reduktion von *p*-Tolyl-benzoin-oxim erhaltene Stoff war offensichtlich ein Gemisch der α - und β -Amino-alkohole, da er unscharf bei 142—145° schmolz.

Einwirkung von salpetriger Säure auf die β -Form des *racem.* 2-Amino-1.2-diphenyl-1-*p*-tolyl-äthanol-(1).

Eine Lösung von 0.5 g des Aminoalkohols in 12 ccm Eisessig und 18 ccm Wasser wurde tropfenweise mit einer Lösung von 0.7 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser versetzt. Nach 24 Stdn. wurde der feste Körper (0.35 g) aus Äthylalkohol umkrystallisiert; er schmolz dann bei 90—94°. Nach 3 weiteren Krystallisationen aus Alkohol und schließlich aus Petroläther lagen 0.05 g glasige Prismen des *p*-Tolyl-[diphenyl-methyl]-ketons vor.

28.13 mg Sbst.: 91.10 mg CO₂, 15.95 mg H₂O.

C₂₁H₁₈O. Ber. C 88.1, H 6.3. Gef. C 88.3, H 6.3.

Der Schmp. 99—100° wurde durch Beimischung des Desaminierungsproduktes der α -Form des Aminoalkohols nicht erniedrigt¹⁾.

Reduktion von *racem.* 2-Oximino-1.2-diphenyl-1- α -naphthyl-äthanol-(1).

11 g durch Einwirkung von α -Naphthyl-magnesiumbromid auf β -Benzilmonoxim⁸⁾ dargestelltes *racem.* 2-Oximino-1.2-diphenyl-1- α -naphthyl-äthanol-(1) (α -Naphthyl-benzoin-oxim), Schmp. 195°, wurden in 800 ccm warmem Methanol suspendiert und mit Natriumamalgam reduziert, wobei die Lösung durch zeitweilige Zugabe von Eisessig etwas sauer gehalten wurde. Das Gemisch wurde in einen Überschuß von verd. Salzsäure eingegossen und der Alkohol vertrieben; so konnten 5 g festen Körpers abfiltriert werden.

Fester Körper: Er wurde mit verd. Salzsäure extrahiert und dem Extrakt überschüss. Ammoniak zugefügt. Der ausgefallene Niederschlag lieferte nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 197—198°, die mit aus α -Naphthyl-magnesiumbromid und *racem.* Desylaminhydrochlorid⁹⁾ bereitetem 2-Amino-1.2-diphenyl-1- α -naphthyl-äthanol-(1) (α -Form) keine Schmelzpunktniedrigung gaben.

28.81 mg Sbst.: 89.96 mg CO₂, 15.51 mg H₂O.

C₂₄H₂₁ON. Ber. C 84.9, H 6.2. Gef. C 85.2, H 6.0.

Filtrat: Zugabe von Ammoniak zum Filtrat lieferte 1.1 g festen Körper, aus welchem nach 4-maliger Umkrystallisation aus Alkohol die

¹⁾ Orechhoff u. Tiffeneau, Bull. Soc. chim. France 41, 839 [1927].

reine β -Form des Aminoalkohols gewonnen wurde. *racem.* 2-Amino-1.2-diphenyl-1- α -naphthyl-äthanol-(1) (β -Form) bildet hexagonale Tafeln, Schmp. 156—157° (eine Mischung mit der α -Form gab eine Depression).

24.95 mg Sbst.: 77.98 mg CO₂, 12.84 mg H₂O.

C₂₄H₂₁ON. Ber. C 84.9, H 6.2. Gef. C 85.2, H 5.8.

Einwirkung von salpetriger Säure auf die β -Form des *racem.* 2-Amino-1.2-diphenyl-1- α -naphthyl-äthanol-(1).

0.25 g des Aminoalkohols, wie üblich desaminiert, gaben einen festen Körper, der aus wäßr. Alkohol Prismen des *racem.* α -Naphthyl-desoxybenzoin bildete.

22.70 mg Sbst.: 74.39 mg CO₂, 11.75 mg H₂O.

C₂₄H₁₈O. Ber. C 89.4, H 5.6. Gef. C 89.4, H 5.8.

Der Schmp. 106—107° wurde weder mit einer durch Dehydratation von α -Naphthyl-hydrobenzoin⁹⁾ noch mit einer durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Phenyl- α -naphthyl-chlor-acetylchlorid¹⁰⁾ bereiteten Probe erniedrigt. Eine Spur färbte konz. Schwefelsäure so, wie für α -Naphthyl-desoxybenzoin beschrieben. Das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon schmolz bei 220—221°, für sich oder gemischt mit einer aus *racem.* α -Naphthyl-desoxybenzoin dargestellten Probe.

Einwirkung von *o*-Tolyl-magnesiumbromid auf *racem.* Desylamin-hydrochlorid.

7 g *racem.* Desylamin-hydrochlorid (1 Mol.) wurden zu dem aus 38.4 g *o*-Tolyl-bromid (8 Mol.) dargestellten Grignard-Reagens gegeben. Nach 4-stdg. Erhitzen wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt, wobei in der ätherischen Schicht ein weißer Niederschlag entstand, der aus Alkohol 2 g Nadeln des *racem.* 2-Amino-1.2-diphenyl-1-*o*-tolyl-äthanol-(1)-hydrochlorids (α -Form) vom Schmp. 220—221° lieferte.

0.2000 g Sbst.: 0.0854 g AgCl.

C₂₁H₂₂ONCl. Ber. Cl 10.4. Gef. Cl 10.6.

Auflösen des Hydrochlorids in Wasser, Neutralisieren mit Ammoniak und Umkrystallisieren des festen Niederschlags aus wäßr. Alkohol führte zum *racem.* 2-Amino-1.2-diphenyl-1-*o*-tolyl-amino-äthanol-(1) (α -Form); Nadeln, Schmp. 136—137.5°.

0.0605 g Sbst.: 0.1842 g CO₂, 0.0374 g H₂O.

C₂₁H₂₁ON. Ber. C 83.1, H 7.0. Gef. C 83.0, H 6.9.

Konz. Schwefelsäure gab mit einer Spur des Alkohols rosenrote Färbung, die beim Erhitzen dunkelbraun wurde.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *racem.* 2-Amino-1.2-diphenyl-1-*o*-tolyl-äthanol-(1) (α -Form).

Die Semipinakolin-Desaminierung von 1.7 g Aminoalkohol, in verd. Essigsäure wie üblich ausgeführt, gab ein Öl, das nach 1 Stde. fest wurde. Der feste Körper (1 g) wurde 2-mal aus Petroläther (Sdp. 40—60°) umkrystallisiert. *o*-Tolyl-[diphenyl-methyl]-keton bildet glasige Prismen. Schmp. 47—48.5°.

0.0430 g Sbst.: 0.1386 g CO₂, 0.0240 g H₂O.

C₂₁H₁₈O. Ber. C 88.1, H 6.3. Gef. C 87.9, H 6.2.

⁹⁾ McKenzie u. Dennler, Journ. chem. Soc. London **125**, 2105 [1924].

¹⁰⁾ McKenzie u. Tattersall, Journ. chem. Soc. London **127**, 2522 [1925].

Konz. Schwefelsäure gibt mit einer Spur des Stoffes citronengelbe Färbung, die beim Erwärmen grünlich wird. Die Verbindung erwies sich mit der durch Dehydratation von *racem. o*-Tolyl-hydrobenzoin mit konz. Schwefelsäure¹¹⁾ erhaltenen identisch.

racem. 2-Amino-1.2-diphenyl-1-*o*-tolyl-äthanol-(1) (β -Form).

Eine ätherische Lösung von 10 g β -Benzil-monoxim (1 Mol.) wurde allmählich zu aus 78.4 g *o*-Tolylbromid (4 Mol.) bereitetem Grignard-Reagens gegeben. Nach 2-stdg. Erhitzen wurde mit Eis und Schwefelsäure zersetzt. Aus der ätherischen Lösung kam ein Niederschlag, der 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das ätherische Filtrat lieferte noch eine zusätzliche Ausbeute, die, mit der ersten vereinigt, und 2-mal aus Äthylalkohol gelöst, 7 g *racem. o*-Tolyl- α -benzoin-oxim als mikrokristallinisches Pulver vom Schmp. 180—181° ergab.

3.089 mg Sbst.: 9.005 mg CO₂, 1.740 mg H₂O.

C₂₁H₁₉O₂N. Ber. C 79.5, H 6.0. Gef. C 79.5, H 6.3.

Das Oxim bildete mit Kupferniträt eine blaßgrüne Komplexverbindung¹²⁾, die anzeigt, daß es sich um ein α -Oxim handelt. Es scheint daher ein Wechsel der Konfiguration von β nach α während der Grignard-Reaktion vor sich gegangen zu sein. Um dies sicherzustellen, wurde die eben beschriebene Grignard-Reaktion mit dem α -Benzil-monoxim¹³⁾ durchgeführt.

α -Benzil-monoxim ist in wasserfreiem Äther viel schwerer löslich als das β -Oxim. Eine Lösung von 10 g α -Benzil-monoxim in 100 ccm Äther wurde dem aus 58.8 g *o*-Tolylbromid bereiteten Grignard-Reagens langsam zugefügt. Auf entsprechende, beim β -Benzil-monoxim geschilderte Weise wurden nach Umkrystallisieren aus Alkohol 4.2 g Substanz vom Schmp. 181.5—182.5° erhalten, die mit *racem. o*-Tolyl- α -benzoin-oxim keine Depression gaben.

Eine Lösung von 3.5 g *racem. o*-Tolyl- α -benzoin-oxim in Methanol, das ein wenig Aceton enthielt, wurde während 8 Stdn. allmählich mit 250 g 4-proz. Natriumamalgam versetzt. Die Temperatur wurde bei etwa 40° gehalten und die Lösung von Zeit zu Zeit mit Eisessig angesäuert. Dann wurde in viel Wasser gegossen, weitgehend eingeengt und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Es schieden sich 0.5 g Nadeln ab, die unscharf bei 136—139° schmolzen und, 6-mal aus Alkohol umkrystallisiert, 0.12 g einheitlicher Substanz lieferten. *racem. 2*-Amino-1.2-diphenyl-1-*o*-tolyl-äthanol-(1) (β -Form) bildet Prismen vom Schmp. 153—154°.

3.421, 3.244 mg Sbst.: 10.390, 9.823 mg CO₂, 2.240, 2.025 mg H₂O.

C₂₁H₂₁ON. Ber. C 83.1, H 7.0. Gef. C 82.8, 82.6, H 7.3, 7.0.

Eine Spur färbt konz. Schwefelsäure rosarot. Das Hydrochlorid des Aminoalkohols bildet aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 223—224°.

0.7 g des β -Amino-alkohols, unter ähnlichen Bedingungen wie das α -Isomere mit salpetriger Säure umgesetzt, gaben einen viscosen Stoff, aus dem nichts Krystallines gewonnen werden konnte. Eine Spur davon gab mit konz. Schwefelsäure ockergelbe Färbung, die beim Erwärmen dunkelgrün wurde.

¹¹⁾ R. Roger u. W. B. McKay, Journ. chem. Soc. London **1933**, 332.

¹²⁾ Feigl, B. **56**, 2083 [1923]; T. W. J. Taylor, Journ. chem. Soc. London **1931**, 2018.

¹³⁾ T. W. J. Taylor u. S. Marks, Journ. chem. Soc. London **1930**, 2302.