

abspaltung zum Dien-in X und anschließender Wasseranlagerung zum 3-Methyl-heptadien-(2.6)-on-(4) (XI) und daraus schließlich durch Cyclisierung gewonnen.

*Reduktion von XII mit Lithiumaluminiumhydrid:* 27 g des Ketons XII werden wie üblich mit 2.3 g Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Zur Zersetzung wird der Ansatz mit der berechneten Menge Wasser versetzt, wobei das Aluminiumhydroxyd so ausflockt, daß die Ätherlösung abdekantiert werden kann. Man neutralisiert mit CO<sub>2</sub>, trocknet über MgSO<sub>4</sub> und destilliert den Äther ab.

Das 1.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(1)-ol-(5) (XIII) spaltet beim Destillieren bereits Wasser ab und bildet 1.2.3-Trimethyl-cyclopentadien-(1.3) (XV), das vom Wasser getrennt und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet wird. Sdp. 135°.

Das Addukt mit Maleinsäure-anhydrid zeigt im Gemisch mit dem Maleinsäure-anhydrid-Addukt des Kohlenwasserstoffes von Damsky keine Schmp.-Depression.

#### H. Umlagerung von 1.5.5-Trimethyl-cyclopentadien-(1.3) (III)<sup>1)</sup> in 1.2.3-Trimethyl-cyclopentadien-(1.3) (XV)

5 g des Kohlenwasserstoffes III werden wiederholt bei 50 Torr unter Stickstoff durch ein auf 400° beheiztes Pyrex-Glasrohr (60 cm lang), welches in kurzen Abständen mit Glaswolle gefüllt ist, destilliert und das Reaktionsprodukt in einer mit Trockeneis gekühlten Vorlage kondensiert. Die Hauptmenge des Kondensates destilliert zwischen 133 und 135° und addiert Maleinsäure-anhydrid zu einem Addukt (Schmp. 97–98°), das sich mit dem beschriebenen Maleinsäure-anhydrid-Addukt XVIII des 1.2.3-Trimethyl-cyclopentadiens-(1.3) (XV) durch Mischprobe als identisch erweist.

## GÜNTHER DREFAHL, MANFRED HARTMANN und HANS-HEINRICH HÖRHOLD

Aminoalkohole, VI<sup>1)</sup>

### Stereochemischer Verlauf von Ringschlußreaktionen der diastereomeren DL-1-Amino-1.2-diphenyl-propanole-(2)

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena  
(Eingegangen am 5. März 1958)

Es werden Ringschlußreaktionen der diastereomeren DL-1-Benzamino-1.2-diphenyl-propanole-(2) zu den 5-Methyl-2.4.5-triphenyl- $\Delta^2$ -oxazolinen beschrieben, deren Konfiguration durch stereospezifische Reaktionsfolgen bestimmt wird. Die Semipinakolin-Desaminierung des DL-threo-1-Amino-1.2-diphenyl-propanols-(2) wird untersucht.

Ogleich bisher zahlreiche Untersuchungen über das stereochemische Verhalten von 1.2-Aminoalkoholen vorliegen, sind acyclische Verbindungen, die in Nachbarstellung zur Aminogruppe eine tertiär gebundene Hydroxygruppe tragen, nur in

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: G. DREFAHL und H. ZIMMERMANN, Chem. Ber. 91, 283 [1958].

geringem Umfange in den Kreis dieser Untersuchungen einbezogen worden. Es erschien deshalb interessant, den Einfluß kennenzulernen, den die konfigurativen Gegebenheiten derartiger Moleküle auf den sterischen Ablauf von 1.2-Cyclisierungsreaktionen ausüben. Als Modell für unsere Untersuchungen dient das DL-1-Amino-1.2-diphenyl-propanol-(2), dessen diastereomere Formen bereits sterisch zugeordnet wurden<sup>2)</sup>.

Für die Gewinnung des zur Darstellung des DL-*erythro*-1-Amino-1.2-diphenylpropanols-(2)<sup>3)</sup> benötigten Desylamins erwies sich neben den bekannten Methoden<sup>3, 4)</sup> die Umsetzung von Desylbromid mit Urotropin und nachfolgende Alkohololyse des gebildeten Addukts als vorteilhaft.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf DL-*erythro*-1-Benzamino-1.2-diphenylpropanol-(2) (IV) erfolgt sowohl Ringschluß zu einem 5-Methyl-2.4.5-triphenyl- $\Delta^2$ -oxazolin (V) als auch Substitution der Hydroxygruppe unter Bildung des 2-Chlor-1-benzamino-1.2-diphenyl-propans (III). Die gleichen Reaktionsprodukte erhält man bei der analogen Umsetzung des DL-*threo*-1-Benzamino-1.2-diphenylpropanols-(2) (VI). Um die Konfiguration des Oxazolins V festzulegen, wird seine Synthese aus dem *threo*-Aminoalkohol (VII) durch Umsetzen mit Benzimidssäure-äthylester, sowie die Spaltung mit Salzsäure durchgeführt, die zum 1-Amino-2-benzoyloxy-1.2-diphenylpropan (VIII) führt; aus letzterem erhält man durch Behandeln mit Natronlauge unter Acylwanderung den *threo*-Benzaminoalkohol VI. Entsprechend den bekannten Vorstellungen über die Retention der Konfiguration bei Cyclisierungen von Aminoalkoholen mit Benzimidssäureester<sup>5)</sup>, bei der Ringöffnung von Oxazolinen in 2.3-Stellung<sup>6)</sup> sowie bei O $\rightarrow$ N-Acylwanderungen<sup>7)</sup>, kann für das Oxazolin V die *trans*-Konfiguration angenommen werden. Für dessen Bildung aus dem *erythro*-Benzaminoalkohol IV muß man somit eine Inversion und aus seiner Bildung aus dem *threo*-Isomeren VI eine Retention der Konfiguration am C-Atom 2 folgern, wie man es allgemein bei einer Reaktion von 1.2-Aminoalkoholen erwarten kann, bei denen Phenyl- und Hydroxygruppe am gleichen C-Atom gebunden sind<sup>8)</sup>.

Aus dem *N*-[ $\beta$ -Chlor-propyl]-benzamid III erhält man beim Erhitzen mit Natronlauge unter Ringschluß das 5-Methyl-2.4.5-triphenyl- $\Delta^2$ -oxazolin (I), das sich auch durch Umsetzen des *erythro*-Aminoalkohols II mit Benzimidssäure-äthylester darstellen läßt. Da die Oxazolinbildung aus *N*-[ $\beta$ -Chlor-alkyl]-benzamidien unter den angewandten Bedingungen unter Inversion<sup>8, 9)</sup>, die Cyclisierung mit Benzimidssäureester

2) G. DREFAHL und H. CRAHMER, Chem. Ber. **91**, 750 [1958].

3) A. MCKENZIE und F. BARROW, J. chem. Soc. [London] **103**, 1335 [1913].

4) R. PSCHORR und F. BRÜGGEMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2740 [1902].

5) D. F. ELLIOTT, J. chem. Soc. [London] **1949**, 589; W. S. JOHNSON und E. N. SCHUBERT, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2187 [1950]; M. SYOBODA, J. SICHER, J. FARKAŠ und M. PÁNKOVÁ, Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 1426 [1955]; C. **1956**, 8854.

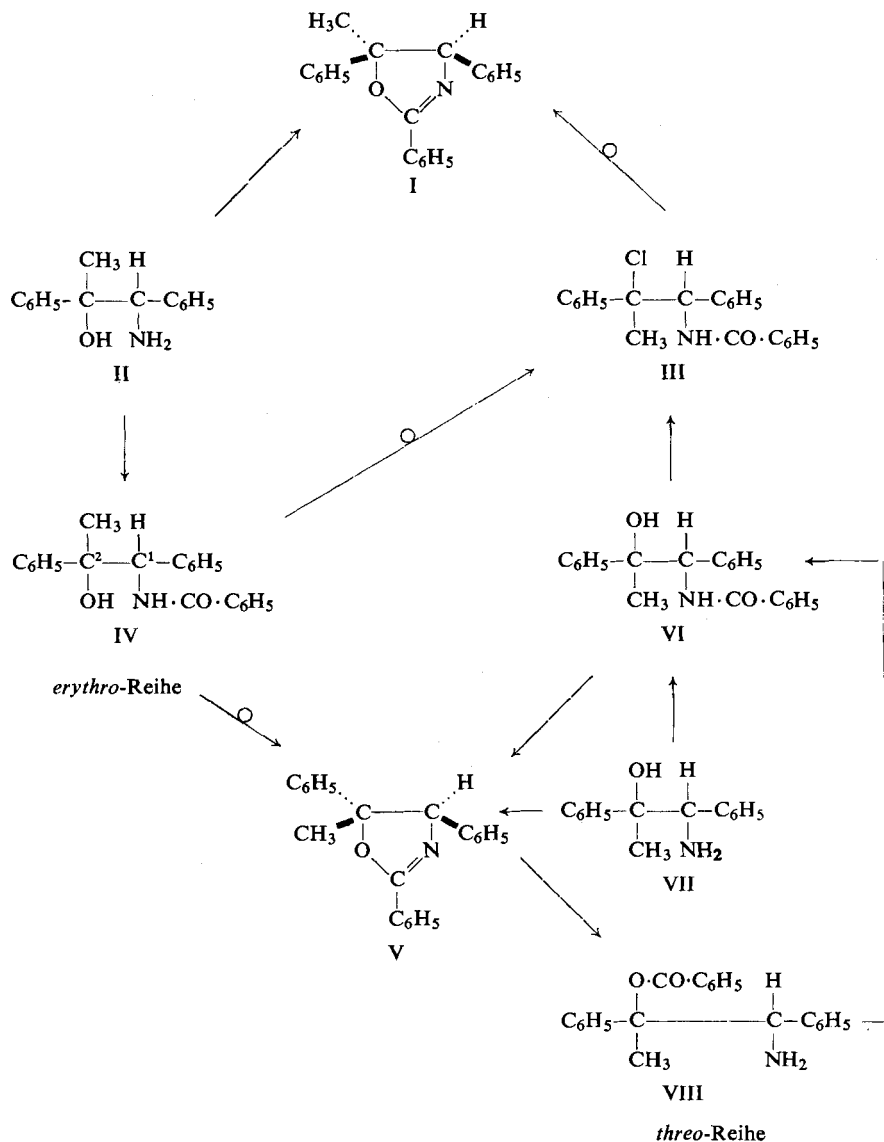
6) K. PFISTER, C. A. ROBINSON, A. C. SHABICA und M. TISHLER, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1101 [1949]; G. E. MCCASLAND und D. A. SMITH, ebenda **72**, 2190 [1950]; E. M. FRY, J. org. Chemistry **15**, 802 [1950].

7) L. H. WELSH, J. Amer. chem. Soc. **69**, 128 [1947]; G. FODOR und J. KISS, Nature [London] **164**, 917 [1949].

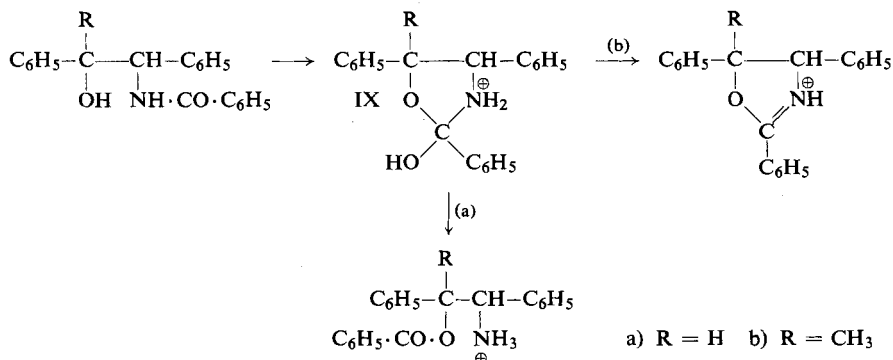
8) J. SICHER und M. PÁNKOVÁ, Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 1409 [1955]; C. **1956**, 8853.

9) E. E. VAN TAMELEN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2074 [1952].

unter Retention verläuft, erlauben diese Reaktionen, das Oxazolin I der *cis*- und das *N*-[ $\beta$ -Chlor-propyl]-benzamid III der *threo*-Reihe zuzuordnen. Bei der Bildung von III aus dem *erythro*-Benzaminoalkohol IV erfolgt somit eine Substitution des OH am C-Atom 2 vorwiegend unter Inversion, während die analoge Reaktion mit dem *threo*-Isomeren VI unter bevorzugter Retention verläuft. Die zur Hydroxygruppe  $\alpha$ -ständige Phenylgruppe begünstigt bei beiden Diastereomeren die Zersetzung der primär gebildeten Chlorschwefligsäureester.



Da die Acylwanderung in den vergangenen Jahren häufig zu Aussagen über die Konformation acyclischer Aminoalkohole herangezogen wurde, sollte auch diese stereospezifische Reaktion an den diastereomeren DL-1-Acylamino-1.2-diphenylpropanolen-(2) untersucht werden. Aus dem *erythro*-Benzaminoalkohol IV erhält man beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in absol. Dioxan oder Äthanol bei Zimmertemp. jedoch ein Oxazolin, das sich mit dem vorstehend beschriebenen *cis*-Oxazolin (I) als identisch erwies. Der *threo*-Benzaminoalkohol VI liefert unter den gleichen Bedingungen das *trans*-Oxazolin (V). Der Ringschluß erfolgt also in beiden Fällen unter Retention der Konfiguration, wobei annähernd gleiche Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet werden. Auffallend ist jedoch, daß unter den angewandten Bedingungen keine bevorzugte N→O-Acylwanderung zum Acyloxyamin wie bei den bisher untersuchten acyclischen 1.2-Acylaminoalkoholen erfolgt. Es erscheint naheliegend, hier eine Dehydratisierung des bei Acylwanderungen als Zwischenstufe angenommenen 2-Hydroxy-oxazolidins<sup>10</sup> (IX) zum Δ<sup>2</sup>-Oxazolin zu diskutieren.



Ein analoger Ringschluß läßt sich bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf die diastereomeren DL-1-Acetamino-1.2-diphenylpropanole-(2) beobachten. Die dabei auftretenden DL-2.5-Dimethyl-4.5-diphenyl-Δ<sup>2</sup>-oxazoline wurden sterisch nicht zugeordnet. Ihre Bildung zeigt, daß die Natur des Acylrestes auf den Ablauf der Reaktion ohne Einfluß ist. Es scheint naheliegend, daß die tertiäre Gruppierung am C-Atom 2 der diastereomeren Acylaminoalkohole IV und VI die Oxazolinbildung begünstigt. Diese Annahme wird durch das Verhalten des *threo*-2-Benzamino-1.2-diphenyl-äthanol gestützt, das beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Dioxan unter Acylwanderung das entsprechende Benzoyloxyamin bildet. Das *erythro*-Isomere geht unter den gleichen Bedingungen diese Reaktion nicht vollständig ein und liefert Nebenprodukte, deren Natur noch nicht geklärt wurde. Damit in Übereinstimmung stehen auch die Ergebnisse, die FODOR und Mitarbb.<sup>11</sup> bei der Untersuchung der *N*-Acetyl-derivate des Diphenylaminoäthanol erzielt haben.

Aus dem leicht verlaufenden Oxazolin-Ringschluß beider diastereomere 1-Acylamino-1.2-diphenylpropanole-(2) sollen in diesem Zusammenhang keine Rückschlüsse auf die Konformation dieser Moleküle gezogen werden. Es ist anzunehmen,

<sup>10</sup>) K. KOCZKA und G. FODOR, Acta chim. Acad. Sci. hung. **13**, 84 [1957].

<sup>11</sup>) G. FODOR, V. BRUCKNER, J. KISS und G. ÓHEGYI, J. org. Chemistry **14**, 337 [1949].

daß die raumerfüllende Methylgruppe eine „staggered“-Konformation der Phenylgruppen von vornherein ausschließt.

Untersuchungen über das stereochemische Verhalten von Aminoalkoholen mit tertiär gebundenen Hydroxygruppen wurden von CURTIN und Mitarbb.<sup>12)</sup> bei der stereospezifisch verlaufenden Semipinakolin-Desaminierung von diastereomeren 2-Amino-1.1.2-triaryl-äthanolen durchgeführt. Die bei diesem System gültigen Betrachtungen über die sterischen Verhältnisse der bei der Arylwanderung auftretenden Zwischenzustände („*cis*-Effekt“), erlauben jedoch keine sichere Voraussage über den Ablauf der Desaminierung der diastereomeren 1-Amino-1.2-diphenyl-propanole.

Das *erythro*-Isomere führt, wie bereits von MCKENZIE und Mitarbb.<sup>13)</sup> untersucht, bei der Einwirkung von salpetriger Säure unter Wanderung des Phenylrestes zum 1.1-Diphenyl-aceton. Das gleiche Umlagerungsprodukt erhält man bevorzugt nun auch bei der analogen Reaktion des *threo*-Aminoalkohols. Für das Vorherrschen der Phenylwanderung über die Methylwanderung wird in Analogie zu den Wagner-Meerwein-Umlagerungen<sup>14)</sup> die Bildung verbrückter Phenonium-Ionen als energetisch begünstigter Zwischenstufen angenommen.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Desylamin-hydrochlorid*: In eine Lösung von 101 g *Desylbromid* in 360 ccm alkoholfreiem Chloroform werden unter Rühren 52.5 g *Urotropin* eingetragen. Nach einigen Stdn. beginnt die Abscheidung des Urotropin-Adduktes, das nach 24stdg. Rühren bei Zimmertemp. abgesaugt und an der Luft getrocknet wird. Das Addukt (150 g, Schmp. 127–128° (Zers.)) löst man unter Rühren in einer Mischung von 1.2 l Äthanol und 150 ccm konz. Salzsäure, saugt nach 2täg. Rühren bei Zimmertemp. von den abgeschiedenen Ammoniumsalzen ab und engt das Filtrat i. Vak. ein. Das Rohprodukt wird zur Reinigung in Wasser gelöst, filtriert und das mit Natriumcarbonatlösung ausgefällte *Aminoketon* in Chloroform aufgenommen. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die getrocknete Lösung lassen sich 63 g (70 % d. Th.) *Hydrochlorid* erhalten. Schmp. 242–243° (Zers.) (aus Äthanol/Äther).

##### *Diastereomere DL-1-Benzamino-1.2-diphenyl-propanole-(2)*

a) *erythro*-Form (IV): 2.27 g *DL-erythro-1-Amino-1.2-diphenyl-propanol-(2)* (II), in Benzol gelöst, werden mit 1.4 g *Benzoylchlorid* und einer wäßr. Lösung von 0.4 g Natriumhydroxyd 2 Stdn. geschüttelt. Man kristallisiert das ausgefallene Produkt nach dem Waschen mit Wasser aus Äthanol um. Schmp. 176°; Ausb. 90 % d. Th.

$C_{22}H_{21}NO_2$  (331.4) Ber. C 79.72 H 6.39 N 4.23 Gef. C 79.87 H 6.25 N 4.03

b) *threo*-Form (VI): 2.27 g *DL-threo-1-Amino-1.2-diphenyl-propanol-(2)* (VII) werden wie oben benzoiliert. Schmp. 183° (aus Äthanol); Ausb. 80 % d. Th.

$C_{22}H_{21}NO_2$  (331.4) Ber. C 79.72 H 6.39 N 4.23 Gef. C 79.69 H 6.26 N 4.42

<sup>12)</sup> P. I. POLLAK und D. Y. CURTIN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 961 [1950]; D. Y. CURTIN und P. I. POLLAK, ebenda **73**, 992 [1951]; D. Y. CURTIN und M. C. CREW, ebenda **77**, 354 [1955].

<sup>13)</sup> A. MCKENZIE und R. ROGER, J. chem. Soc. [London] **1924**, 884; A. MCKENZIE und A. K. MILLS, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1784 [1929].

<sup>14)</sup> D. J. CRAM, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3863 [1949]; **74**, 2129 [1952]; S. WINSTEIN, B. K. MORSE, E. GRUNWALD, K. C. SCHREIBER und J. CORSE, ebenda **74**, 1113 [1952].

*DL-trans-5-Methyl-2.4.5-triphenyl- $\Delta^2$ -oxazolin (V)*

a) 2 g *DL-erythro-1-Benzamino-1.2-diphenyl-propanol-(2) (IV)* läßt man mit 6 ccm *Thionylchlorid* 2 Stdn. bei Zimmertemp. stehen und trägt in 150 ccm absol. Äther ein. Nach 12stdg. Stehenlassen bei 0° werden die abgeschiedenen Kristalle mit Äther gewaschen, in Wasser gelöst und mit überschüss. Natriumcarbonatlösung versetzt. Man nimmt in Äther auf, verdampft die getrocknete Lösung und kristallisiert aus absol. Äthanol oder Petroläther um. Farbl. Nadeln vom Schmp. 104°, Ausb. 40 % d. Th.

$C_{22}H_{19}NO$  (313.4) Ber. C 84.31 H 6.11 N 4.47 Gef. C 84.43 H 6.00 N 4.28

*Hydrochlorid*: Schmp. 155° (Zers.) (aus Essigester).

$C_{22}H_{19}NO \cdot HCl$  (349.8) Ber. C 75.53 H 5.76 N 4.00 Gef. C 75.40 H 5.82 N 4.06

*Pikrat*: Schmp. 153—154° (aus Dioxan/Petroläther).

$C_{22}H_{19}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$  (542.5) Ber. C 61.98 H 4.08 N 10.33  
Gef. C 62.03 H 3.93 N 10.44

b) 1 g *DL-threo-1-Benzamino-1.2-diphenyl-propanol-(2) (VI)* wird wie oben umgesetzt. Schmp. des *Hydrochlorids* 155° (Zers.); Ausb. 20 % d. Th.

c) 0.5 g *DL-threo-1-Amino-1.2-diphenyl-propanol-(2) (VII)* werden mit 1 g *Benzimid säure-äthylester-hydrochlorid* verrieben und 1 Stde. auf 150—160° erhitzt, wobei unter Ammoniak- und Alkoholentwicklung Reaktion eintritt. Nach dem Erkalten behandelt man mehrmals mit Wasser, erwärmt das getrocknete Produkt mit einer alkohol. *Pikrinsäure*-Lösung und läßt bei 0° stehen. Schmp. des *Pikrats von V* 153—154° (aus Äthanol); Ausb. 50 % d. Th.

d) 0.5 g *DL-threo-1-Benzamino-1.2-diphenyl-propanol-(2) (VI)* läßt man mit 6 ccm 3.6 n HCl in absol. Dioxan 17 Stdn. bei Zimmertemp. stehen. Nach dem Eindampfen i. Vak. bei 30° Badtemp. wird der Rückstand in absol. Äthanol gelöst und mit Äther versetzt. Schmp. des *Hydrochlorids von V* 154° (Zers.); Ausb. 50 % d. Th.

Durch 100stdg. Einwirkung von 0.5 n HCl in Dioxan bei 30° lassen sich 75 % und durch 7täg. Behandeln mit 2 n HCl in absol. Äthanol bei Zimmertemp. 80 % d. Th. des *trans-Oxazolins* als *Pikrat* isolieren.

*DL-threo-1-Amino-2-benzoyloxy-1.2-diphenyl-propan-hydrochlorid (entspr. VIII)*

1 g *V-Hydrochlorid* wird mit 30 ccm 10-proz. Salzsäure 90 Min. erhitzt. Das beim Erkalten abgeschiedene Produkt wäscht man mit Wasser, löst in 40 ccm sied. Methanol und versetzt mit 100 ccm absol. Äther. Nach mehrstdg. Stehenlassen bei 0° und wiederholtem Umlösen werden Kristalle vom Schmp. 205° (Zers.) erhalten.

$C_{22}H_{21}NO_2 \cdot HCl$  (367.9) Ber. C 71.82 H 6.03 N 3.81 Gef. C 71.70 H 6.24 N 4.11

Durch 3 min. Erwärmen mit 2 n NaOH und 1stdg. Stehenlassen erfolgt Acylwanderung zum *DL-threo-1-Benzamino-1.2-diphenyl-propanol-(2) (VI)*; Ausb. 96 % d. Th.

*DL-threo-2-Chlor-1-benzamino-1.2-diphenyl-propan (III)*

a) 2 g *IV* läßt man mit 6 ccm *Thionylchlorid* 2 Stdn. bei Zimmertemp. stehen, trägt in 150 ccm Äther ein und saugt vom Oxazolin-hydrochlorid ab. Nach dem Eindampfen des Filtrates i. Vak. wird der zähflüssige Rückstand in 10 ccm absol. Äthanol gelöst und das beim Abkühlen abgeschiedene Produkt aus Dioxan/Petroläther (1:5) umkristallisiert. Schmp. 136°; Ausb. 32 % d. Th.

$C_{22}H_{20}ClNO$  (349.8) Ber. C 75.53 H 5.76 Cl 10.14 N 4.00  
Gef. C 75.50 H 5.46 Cl 9.87 N 4.02

b) 1 g *VI* wird wie oben umgesetzt. Schmp. 136°; Ausb. 38 % d. Th.

*DL-cis-5-Methyl-2.4.5-triphenyl- $\Delta^2$ -oxazolin (I)*

a) 3 g *IV* läßt man mit 24 ccm 3.6 *n* HCl in absol. Dioxan 18 Stdn. bei Zimmertemp. stehen. Nach dem Eindampfen i. Vak. und erneutem Abdampfen mit Dioxan wird der Rückstand aus absol. Äthanol/Äther umgelöst. Schmp. des *Hydrochlorids von I* 186° (Zers.); Ausb. 47 % d. Th.

$C_{22}H_{19}NO \cdot HCl$  (349.8) Ber. C 75.53 H 5.76 N 4.00 Gef. C 75.57 H 5.63 N 4.01

*Pikrat*: Schmp. 170—171° (aus Dioxan/Petroläther).

$C_{22}H_{19}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$  (542.5) Ber. C 61.98 H 4.08 N 10.33  
Gef. C 62.27 H 4.09 N 10.39

Durch 100stdg. Einwirkung von 0.5 *n* HCl in Dioxan auf *IV* lassen sich 70 % und durch 7täg. Behandeln mit 2 *n* HCl in absol. Äthanol bei Zimmertemp. 61 % d. Th. des *cis-Oxazolins* als *Pikrat* isolieren.

b) 0.5 g *II* werden mit 0.8 g *Benzimidäure-äthylester* 3 Stdn. auf 150° erhitzt, der überschüss. Benzimidäureester i. Vak. entfernt und der zähflüssige Rückstand mit einer alkohol. *Pikrinsäure*-Lösung behandelt. Nach dem Umkristallisieren aus absol. Äthanol und Umlösen aus Dioxan/Petroläther gelbe Kristalle vom Schmp. 170—171°. Das *Pikrat* zeigt mit dem nach a) gewonnenen keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 50 % d. Th.

c) 125 mg *III* erhitzt man 3 Min. mit 4 ccm alkohol. Natronlauge, trägt die abgekühlte Lösung in 50 ccm Wasser ein und nimmt das abgeschiedene Produkt in Äther auf. Der nach dem Eindampfen der getrockneten Ätherfraktion erhaltene Rückstand wird in das *Pikrat* übergeführt. Schmp. 170—171°; Ausb. 60 % d. Th.

*DL-erythro-1-Acetamino-1.2-diphenyl-propanol-(2)*: 5.8 g *II* erwärmt man mit 30 ccm *Acetanhydrid* bis zum Eintritt der Lösung und kristallisiert das nach dem Erkalten abgeschiedene Produkt aus Benzol um. Durch Versetzen der Mutterlauge mit Wasser und mehrstdg. Stehenlassen wird eine weitere Menge der *Acetylverbindung* erhalten. Farbl. Nadeln vom Schmp. 169°; Ausb. 90 % d. Th.

$C_{17}H_{19}NO_2$  (269.3) Ber. C 75.82 H 7.11 N 5.20 Gef. C 75.68 H 7.06 N 5.30

*Diastereomere DL-2.5-Dimethyl-4.5-diphenyl- $\Delta^2$ -oxazoline*

a) Eine Lösung von 1 g *DL-erythro-1-Acetamino-1.2-diphenyl-propanol-(2)* in 24 ccm absol. Äthanol wird mit 24 ccm 4 *n* HCl in absol. Äthanol versetzt und 5 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Nach dem Eindampfen und wiederholtem Abdampfen mit Äthanol i. Vak. löst man den Rückstand zuerst aus Äthanol/Äther, sodann aus Äthanol/Essigester um. Schmp. 189—190° (Zers.); Ausb. 90 % d. Th.

$C_{17}H_{17}NO \cdot HCl$  (287.8) Ber. C 70.94 H 6.30 N 4.86 Gef. C 71.24 H 6.43 N 4.91

*Pikrat*: Schmp. 166—167° (aus Dioxan).

$C_{17}H_{17}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$  (480.4) Ber. C 57.50 H 4.18 N 11.66  
Gef. C 57.37 H 4.40 N 11.63

b) 0.4 g *DL-threo-1-Acetamino-1.2-diphenyl-propanol-(2)*<sup>2)</sup> werden wie oben behandelt und das schwer kristallisierende *Hydrochlorid* in das *Pikrat* übergeführt. Schmp. 166—167° (aus Dioxan); Ausb. 70 % d. Th. Der Misch-Schmp. mit dem nach a) gewonnenen *Pikrat* zeigt eine deutliche Depression (10—15°).

$C_{17}H_{17}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$  (480.4) Ber. C 57.50 H 4.18 N 11.66  
Gef. C 57.20 H 4.19 N 11.38

*Diastereomere DL-2-Amino-1-benzoyloxy-1.2-diphenyl-äthane*

a) *erythro-Form*: 0.5 g *DL-erythro-2-Benzamino-1.2-diphenyl-äthanol*<sup>15)</sup> löst man in 60 ccm absol. Dioxan in der Wärme, fügt nach dem Abkühlen 20 ccm 7 n HCl in Dioxan hinzu und läßt 7 Tage bei Zimmertemp. stehen. Das abgeschiedene Produkt wird mit Dioxan gewaschen und aus Methanol/Äther umgelöst. Schmp. 236° (Zers.); Ausb. 50 % d. Th.

$C_{21}H_{19}NO_2 \cdot HCl$  (353.8) Ber. C 71.29 H 5.69 Cl 10.02 N 3.96  
Gef. C 71.41 H 5.82 Cl 10.11 N 3.94

Durch Zutropfenlassen einer äquiv. Menge  $n/10$  NaOH zur wäßr. Lösung des Hydrochlorids wird die Base abgeschieden, die nach dem Aufnehmen in Äther und Verdampfen der mit Wasser gewaschenen und getrockneten Lösung den Schmp. 104–106° zeigt.

$C_{21}H_{19}NO_2$  (317.4) Ber. C 79.46 H 6.03 N 4.42 Gef. C 79.64 H 5.99 N 4.22

Erhitzt man eine Lösung von 105 mg Hydrochlorid in 7 ccm Methanol mit 0.3 ccm 5 n NaOH 1 Stde. auf dem Wasserbad, so erfolgt unter Acylwanderung Abscheidung der *erythro-Benzaminoverbindung*<sup>15)</sup>. Schmp. 236–237°; Ausb. 55 % d. Th.

b) *threo-Form*: 0.5 g *DL-threo-2-Benzamino-1.2-diphenyl-äthanol*<sup>16)</sup> werden in 70 ccm Dioxan heiß gelöst, nach dem Abkühlen mit 10 ccm 3.6 n HCl in Dioxan versetzt und 3 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Der mit Dioxan gewaschene und aus Methanol/Äther umgelöste Niederschlag schmilzt bei 217° (Zers.); Ausb. 98 % d. Th.

$C_{21}H_{19}NO_2 \cdot HCl$  (353.8) Ber. C 71.29 H 5.69 Cl 10.02 N 3.96  
Gef. C 71.02 H 5.76 Cl 10.38 N 3.97

Durch 5 min. Erhitzen einer Lösung von 150 mg des Hydrochlorids in 10 ccm Methanol mit 0.4 ccm 5 n NaOH wird die *threo-Benzaminoverbindung*<sup>16)</sup> abgeschieden. Schmp. 223 bis 224°; Ausb. 93 % d. Th.

*1.1-Diphenyl-aceton*: Einer Lösung von 1 g *DL-threo-1-Amino-1.2-diphenyl-propanol-(2)* (VII) in 70 ccm 50-proz. Essigsäure läßt man innerhalb von 2 Std. bei 0° eine Lösung von 1.22 g Natriumnitrit in 6 ccm Wasser unter Rühren zutropfen. Nach weiterem 1stdg. Rühren unter Eiskühlung wird über Nacht bei 0° stehengelassen, das abgeschiedene Produkt mit verd. Essigsäure gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 59–60°; Ausb. 65 % d. Th.

Die Verbindung zeigt keine Schmelzpunktsdepression mit dem Desaminierungsprodukt des *DL-erythro-1-Amino-1.2-diphenyl-propanols-(2)*<sup>13)</sup>.

<sup>15)</sup> H. G. SÖDERBAUM, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1210 [1896].

<sup>16)</sup> E. ERLNMEYER JR. und A. ARNOLD, Liebigs Ann. Chem. 337, 350 [1904].