

22. C. Mannich und W. Jacobsohn:
Über Oxyphenyl-alkylamine und Dioxyphenyl-alkylamine.

[Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 28. Dez. 1909; vorgetragen i. d. Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

In steigendem Maße gewinnen organische Basen, die gleichzeitig Phenolcharakter besitzen, infolge ihrer wertvollen pharmakologischen Wirkungen an Bedeutung. Nachdem das Adrenalin, $(\text{HO})_2^{(3,4)}\text{C}_6\text{H}_3\text{.CH(OH).CH}_2\text{.NH.CH}_3$, in wenigen Jahren eines der wichtigsten Arzneimittel geworden ist, nachdem Léger auf die wertvollen Eigenschaften des aus Gerstenkeimlingen gewonnenen Hordenins, $(\text{HO})^{(4)}\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.N(CH}_3)_2$, hingewiesen hat, ist neuerdings von Barger¹⁾ der lange gesuchte Träger der Hauptwirkung des Mutterkorns als *p*-Oxyphenyl-äthylamin angesprochen worden. Wenn auch die letztgenannte Substanz bereits verschiedentlich auf synthetischem Wege erhalten worden ist, so schien es uns doch wünschenswert, eine Methode auszuarbeiten, die gestattet, nicht nur das *p*-Oxyphenyl-äthylamin, sondern auch verwandte Basen auf eine bequeme Art herzustellen.

Der geeignete Weg schien uns zu sein, zunächst durch Reduktion von Aldoximen, bzw. Ketoximen Basen vom Typus, $(\text{CH}_3\text{O})\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.CH(R).NH}_2$, bzw. $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.CH}_2\text{.CH(R).NH}_2$, darzustellen und diese dann durch kurzes Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure in die entsprechenden Amine mit freien Phenolhydroxylen überzuführen. Jodwasserstoffsäure haben wir bereits früher zur Entalkylierung ähnlicher Basen mit ausgezeichnetem Erfolge angewandt²⁾.

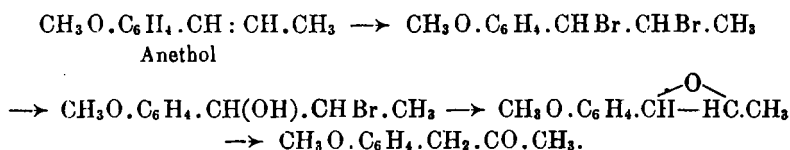
Der angedeutete Weg führte recht glatt zum Ziele. Es gelang uns ohne Schwierigkeiten, nach diesem Verfahren eine Anzahl derartiger Basen mit Phenolcharakter zu erhalten. Nicht dargestellt haben wir das *p*-Oxyphenyl-äthylamin, obgleich diese Base vorläufig wohl die interessanteste der ganzen Gruppe ist. Nachdem die Brauchbarkeit unserer Methode durch die Synthese der homologen Base $(\text{HO})\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.CH(CH}_3\text{).NH}_2$ des *p*-Oxyphenyl-isopropylamins, dargetan war, hat Rosenmund — im Einverständnis mit uns — die Darstellung des *p*-Oxyphenyl-äthylamins nach dem gleichen Verfahren ausgeführt und darüber vor kurzem berichtet³⁾. Wir haben uns daher damit begnügt, das als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des *p*-Oxyphenyl-äthylamins dienende Oxim auf dem bereits von Tiffeneau⁴⁾ beschriebenen und außerdem auf einem neuen Wege darzustellen. Eine

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **95**, 112 [1909]. ²⁾ Chem. Zentralbl. **1909**, I, 923.

³⁾ Diese Berichte **42**, 4778 [1909]. ⁴⁾ Compt. rend. **134**, 1507 [1902].

weitere Bereitungsweise für dieses Oxim hat Rosenmund¹⁾ kürzlich angegeben.

Die für die Synthese derartiger Basen nötigen Oxime sind aus den entsprechenden Ketonen bezw. Aldehyden ohne Schwierigkeiten erhältlich. Von Ketonen haben wir *p*-Methoxyphenyl-aceton, 3,4-Methylendioxyphenyl-aceton und 3,4-Dimethoxyphenyl-aceton verwendet. Die genannten Ketone gewinnt man aus Anethol, Isosafrol und Isoeugenolmethyläther in der Weise, daß man die Dibromide dieser ungesättigten Phenoläther darstellt, in ihnen das leicht bewegliche α -Bromatom mit Hilfe von wäßrigem Aceton durch Hydroxyl ersetzt, die entstehenden Bromhydrine durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge in Oxyde überführt und letztere durch Erhitzen mit einer Spur Säure in Ketone umlagert. Folgendes Schema veranschaulicht die Reaktionsfolge:



Sämtliche Reaktionen verlaufen sehr glatt.

Aus den so gewonnenen Ketonen scheinen sich bisweilen zwei isomere Oxime zu bilden; wir haben, da für unsere Zwecke belanglos, auf ihre Trennung verzichtet und das Gemisch beider direkt reduziert.

Von Aldehyden haben wir Homoanisaldehyd (*p*-Methoxyphenylacetaldehyd) und Homoveratrylaldehyd (3,4-Dimethoxyphenylacetaldehyd) in Betracht gezogen. Die Aldehyde selbst scheinen empfindlich zu sein; sie lassen sich z. B. aus ihren Natriumbisulfitverbindungen durch Soda nicht ohne erhebliche Verluste abscheiden (Aldolkondensation?). Schon Cannizzaro²⁾ hat angegeben, daß der Phenylacetaldehyd aus seiner Verbindung mit Natriumbisulfit nur mit schlechter Ausbeute zurückzugewinnen ist. Wir haben deshalb auf die Isolierung der reinen Aldehyde verzichtet, vielmehr ihre Natriumbisulfitverbindungen in wäßriger Suspension durch Zugabe der annähernd berechneten Menge Soda und Hydroxylaminchlorhydrat direkt auf Oxime verarbeitet, ein Verfahren, das sich gut bewährt hat.

Für die Darstellung der genannten Aldehyde stehen zwei Methoden zur Verfügung; wir haben von beiden Gebrauch gemacht.

Die eine, von Bougault, Béhal und Tiffeneau ausgearbeitet, beruht darauf, daß man Styrole mit Quecksilberoxyd und Jod oxy-

¹⁾ Diese Berichte 42, 4779 [1909].

²⁾ Ann. d. Chem. 119, 255.

diert. Nach diesem Verfahren haben wir den Homoanisaldehyd, bezw. dessen Natriumbisulfitverbindung dargestellt. Der Weg würde sich wohl auch zur Gewinnung des Homoveratrylaldehyds als gangbar erweisen; allein das als Ausgangsmaterial erforderliche 3.4-Dimethoxystyrol ist so schwer zugänglich, daß wir zur Darstellung dieses Aldehyds eine andere Methode wählten.

Sie besteht in der Aboxydation des Eugenolmethyläthers, $(\text{CH}_3\text{O})_2^{(3.1)} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, mit Hilfe von Ozon bei Gegenwart von Wasser. Dabei entsteht in befriedigender Ausbeute Homoveratrylaldehyd, der aus dem Reaktionsprodukt leicht in Form seiner Bisulfitverbindung isoliert werden kann. Wir haben ferner auf dieselbe Art aus Methylchavicol (aus Esdragonöl), $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, Homoanisaldehyd erhalten; das Safrol ist bereits von Semmler¹⁾ nach der gleichen Methode zu Homopiperonal abgebaut worden.

Experimenteller Teil.

Anethol-dibromid, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$.

Besser als nach den bisher angegebenen Vorschriften erhält man den Körper in der Weise, daß man 70 g Anethol in 50 g Ligroin löst, mit einer Kältemischung kühlt und Brom zutropfen läßt. Wenn infolge Ausscheidung von Anetholdibromid ein Krystallbrei entstanden ist, saugt man ab, löst im Filtrat eine neue Menge Anethol und bromiert weiter. Auf diese Art gelingt es, in kurzer Zeit eine große Menge Anethol in sein Dibromid zu verwandeln. Schmp. 65°.

Anethol-bromhydrin, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, wurde nach der Methode von Hoering²⁾ aus Anetholdibromid und wäßrigem Aceton dargestellt. Die Überführung des Bromhydrins in das

Anetholoxyd, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \cdot \text{CH}_3$,

geschah gleichfalls nach der von Hoering³⁾ angegebenen Vorschrift. Das Oxyd wurde getrocknet, alsdann ohne weitere Reinigung durch Erhitzen auf etwa 220°, wobei unter äußerst stürmischer Reaktion Umlagerung eintrat, in das

p-Methoxyphenyl-aceton, $(\text{CH}_3\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, übergeführt, das im Vakuum von 12 mm zwischen 136 und 140° als farbloses Öl überging. Das

Oxim des *p*-Methoxyphenyl-acetons, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, ließ sich besser als nach der Hoeringschen Vorschrift darstellen, indem man zu einer Mischung von 20 g Keton mit wenig Alkohol eine wäßrige Lösung

¹⁾ Diese Berichte 41, 2751 [1908].

²⁾ Diese Berichte 38, 3470 [1905]. ³⁾ Diese Berichte 38, 3479 [1905].

von 13 g Hydroxylaminchlorhydrat und 19 g Kaliumacetat zusetzte. Nach kurzer Zeit schied sich das Reaktionsprodukt in festem Zustande ab. Es wurde direkt der Reduktion unterworfen.

p-Methoxyphenyl-isopropylamin,
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$.

20 g Oxim löst man in 200 g Eisessig und fügt dazu nach und nach unter bisweiligem Kühlen und allmählicher Zugabe von 100 g Wasser Natriumamalgam, bis durch Verdünnen einer Probe mit Wasser keine Trübung mehr hervorgerufen wird; dazu sind etwa 2 kg 3-prozentiges Amalgam erforderlich. Man äthert sodann die saure Lösung aus und macht mit starker Natronlauge alkalisch. Die ausgeschiedene Base wird mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und darauf mit alkoholischer Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Dabei scheidet sich das salzsaure Salz in schönen, weißen Krystallen ab, die aus Aceton rein erhalten werden. Schmelzpunkt 210°.

0.1506 g Sbst.: 8.6 ccm N (16°, 768 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ONCl}$. Ber. N 6.95. Gef. N 6.82.

Die aus dem salzsauren Salz abgeschiedene Base bildet ein farbloses, stark alkalisches Öl vom Sdp. 158° bei 25 mm Druck.

p-Oxyphenyl-isopropylamin,
 $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$.

40 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.69) kocht man mit wenig rotem Phosphor im Kohlensäurestrom bis zur Entfärbung. Man läßt etwas abkühlen, gibt 10 g *p*-Methoxyphenyl-isopropylamin zu und erhält unter Durchleiten eines schwachen Kohlensäurestroms 20 Minuten lang in gelindem Sieden. Sodann destilliert man 10 ccm ab, verdünnt den Kolbeninhalt mit etwas Wasser, filtriert den Phosphor ab und stellt das fast farblose Filtrat in den Vakuumexsiccator. Es schießen bald derbe Krystalle des jodwasserstoffsäuren Salzes der entstandenen Base an. Man spült sie erst mit Essigäther, dann mit Benzol ab, wodurch sie fast weiß werden. In Wasser, Alkohol und Aceton sind sie leicht löslich. Schmp. 155°.

0.1470 g Sbst.: 0.2080 g CO_2 , 0.0698 g H_2O . — 0.1800 g Sbst.: 7.45 ccm N (14°, 772 mm). — 0.1386 g Sbst.: 0.1170 g AgJ.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ONJ}$. Ber. C 38.70, H 5.06, N 5.02, J 45.50.

Gef. » 38.59, » 5.31, » 5.00, » 45.63.

Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des Salzes scheidet Ammoniak die freie Base ab. Es kann allerdings lange dauern, bis Krystallisation erfolgt, da große Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen besteht. Die Base ist in Alkohol, Wasser, Chloroform und

Essigester löslich. Aus Benzol krystallisiert sie in weißen Rosetten vom Schmp. 125—126°. Mit Eisenchlorid tritt keine Färbung ein.

3.4-Dimethoxyphenyl-aceton,
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$,

wurde in derselben Weise aus Isoeugenolmethyläther erhalten, wie das *p*-Methoxyphenylaceton aus Anethol. Das als Zwischenprodukt erhaltene Bromhydrin, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$, ist fest und schmilzt bei 78°. Zur Umlagerung des bereits von Fournéau und

Tiffeneau¹⁾ erwähnten Oxyds, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}-\overset{\text{O}}{\text{HC}}\cdot\text{CH}_3$ in das Keton setzt man vor dem Erhitzen eine Spur Salzsäure zu. Die Reaktion bei der Umlagerung ist sehr heftig, man nehme daher einen großen Kolben. Das über die Natriumbisulfidverbindung gereinigte Keton bildet ein farbloses Öl vom Sdp. 198° bei 20 mm Druck.

Oxim des 3.4-Dimethoxyphenylacetons.

Es entsteht leicht, wenn man eine Mischung von 17 g Keton mit wenig Alkohol mit einer wäßrigen Lösung von 12 g Hydroxylaminchlorhydrat und 17 g Kaliumacetat versetzt und über Nacht stehen läßt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Oxim in reichlicher Ausbeute fest aus. Es wurde nicht näher untersucht, sondern direkt reduziert zum

3.4-Dimethoxyphenyl-isopropylamin,
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}_2$.

3 g Oxim werden in 30 g Eisessig gelöst und 300 g 3-prozentiges Natriumamalgam und 15 ccm Wasser allmählich hinzugefügt. Man äthert die saure Flüssigkeit aus, macht mit Natronlauge alkalisch und nimmt die sich ölig abscheidende Base mit Äther auf. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat verdunstet man den Äther, löst die zurückbleibende Base in Aceton und gibt alkoholische Salzsäure bis zur sauren Reaktion zu. Dabei fällt das salzsaure Salz aus. Schmp. 144°.

0.1614 g Sbst.: 8 ccm N (16°, 754 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. N 6.05. Gef. N 5.81.

Die aus dem salzsauren Salz abgeschiedene Base bildet ein fast farbloses Öl vom Sdp. 166—168° bei 20 mm Druck.

¹⁾ Compt. rend. 141, 663 [1905].

3.4-Dioxyphenyl-isopropylamin,
 $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}_2$.

Die Entalkylierung der vorstehend beschriebenen Base wurde dadurch bewirkt, daß 10 g mit 45 g farbloser Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.69) im Kohlensäurestrom 20 Minuten lang im schwachen Sieden erhalten wurden.

Nach dem Abdestillieren des größten Teils der überschüssigen Jodwasserstoffsäure hinterblieb ein klarer, braunroter Sirup, der wenig Neigung zum Krystallisieren hatte. Erst nach mehreren Tagen war eine Probe krystallinisch erstarrt. Die Hauptmenge des Sirups wurde daher in wenig Wasser gelöst und durch Schütteln mit überschüssigem Chlorsilber in das salzsaure Salz übergeführt. Die vom Jodsilber abfiltrierte, fast farblose Flüssigkeit schied beim Eindunsten derbe Krystalle aus, die zur Entfernung der Mutterlauge mit Aceton abgespült wurden. Das Salz zeigte einen Stich ins Graue und schmolz bei 190—192°. In Wasser und Alkohol war es löslich, nicht aber in Aceton und Ather. Seine Lösungen gaben noch in großer Verdünnung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung (Brenzcatechin-Reaktion).

0.1707 g Sbst.: 0.3317 g CO_2 , 0.1047 g H_2O . — 0.1752 g Sbst.: 9.9 ccm N (16°, 752 mm). — 0.2007 g Sbst.: 0.1377 g AgCl .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. C 53.05, H 6.93, N 6.88, Cl 17.41.
 Gef. » 53.00, » 6.86, » 6.60, » 16.97.

3.4-Methylendioxyphenyl-aceton,
 $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$,

nach den Angaben von Hoering¹⁾ dargestellt, bildet ein gelbliches Öl vom Sdp. 168° bei 17 mm Druck. Sein in der üblichen Weise mit Hilfe von Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumacetat dargestelltes Oxim lieferte bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig

3.4-Methylendioxyphenyl-isopropylamin,
 $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}_2$,

ein fast farbloses Öl vom Sdp. 157° bei 22 mm Druck. Das salzsaure Salz dieser Base schmilzt bei 180—181°. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0.1632 g Sbst.: 0.3344 g CO_2 , 0.0974 g H_2O . — 0.1514 g Sbst.: 8.1 ccm N (15°, 755 mm). — 0.2405 g Sbst.: 0.1602 g AgCl .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. C 55.67, H 6.54, N 6.50, Cl 16.45.
 Gef. » 55.88, » 6.68, » 6.30, » 16.47.

¹⁾ Diese Berichte 38, 3481 [1905].

p-Methoxy-styrol, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$,

kann leicht in sehr guter Ausbeute nach folgender Vorschrift erhalten werden: Zu einer aus 15 g Magnesium, 100 g Jodmethyl und 200 ccm Äther bereiteten und auf -3° abgekühlten Grignard-Lösung läßt man unter guter Kühlung durch eine Kältemischung eine Lösung von 70 g Anisaldehyd und 100 ccm Äther tropfenweise zufließen. Der dabei entstehende halbfeste Kuchen wird mit einer Mischung aus 10 g Schwefelsäure und 300 ccm Eiswasser zersetzt. Man gibt noch soviel Eiswasser hinzu, daß deutlich zwei Schichten entstehen. Die ätherische Schicht wird getrocknet, der Äther entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die zwischen 90 und 95° bei 13 mm Druck übergehende Fraktion ist das Methoxystyrol. Die Oxydation des Styrols zum

Homoanisaldehyd, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$,

wird am besten in ätherischer Lösung ausgeführt. In einer Mischung aus 100 ccm Äther, 10 ccm Wasser und 13 g Methoxystyrol suspendiert man 22 g gelbes Quecksilberoxyd und trägt dann 25 g Jod in Mengen von 1 g ein. Das Jod wird anfangs rasch entfärbt, zum Schluß bleibt die Jodfarbe bestehen. Die ganze Operation dauert kaum 1 Stunde. Nach dem Absaugen vom Quecksilberjodid entfärbt man die ätherische Lösung zunächst durch Waschen mit einer konzentrierten Natriumthiosulfatlösung. Sodann schüttelt man mit Natriumbisulfit, wobei die Doppelverbindung des Homoanisaldehyds sich rasch abscheidet. Da der Aldehyd infolge Verharzung nicht ohne beträchtliche Verluste aus der Bisulfitverbindung erhalten werden konnte, haben wir letztere direkt auf das

Oxim des Homoanisaldehyds

verarbeitet. Man suspendiert 2.5 g der Bisulfitverbindung in 20 ccm Wasser und gibt eine Lösung von 3.6 g Krystallsoda und 1.05 g Hydroxylaminchlorhydrat hinzu. Nach einigen Stunden ist die ganze Flüssigkeit von Krystallen des Oxims durchsetzt. Aus Alkohol erhält man es in Prismen vom Schmp. 120° .

Dasselbe Oxim wurde ferner erhalten durch Oxydation von Methylchavicol mit Ozon in Gegenwart von Benzol und Wasser, Schütteln des Reaktionsprodukts mit Natriumbisulfitlösung und Umwandlung der letzteren in das Oxim in der soeben beschriebenen Weise. Über die Reduktion dieses Oxims hat Rosenmund¹⁾ kürzlich berichtet.

¹⁾ Diese Berichte 42, 4778 [1909].

Homoveratrumaldehyd, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COH}$.

Zur Darstellung leitet man durch eine Mischung von 10 g Eugenol-methyläther, 10 g Benzol und 4 g Wasser einen lebhaften Ozonstrom. Man wähle ein ziemlich enges Gefäß, damit das Gas eine hohe Schicht zu durchstreichen hat. Wenn die Mischung gegen Ende stark schäumt, gibt man etwas Benzol zu. Die Ozonisierung ist in der Regel in 5 Stunden beendet. Man leitet dann durch das Reaktionsprodukt Wasserdampf, bis das Benzol überdestilliert ist. Den Rückstand äthert man aus und schüttelt die ätherische Flüssigkeit mit Natriumbisulfitlösung, wobei unter beträchtlicher Erwärmung sich ein Krystallbrei bildet. Durch Suspendieren der Bisulfitverbindung in Wasser und Zufügen der annähernd berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Soda erhält man leicht das

Oxim des Homoveratrumaldehyds,
das aus Alkohol in Prismen vom Schmp. $90-91^\circ$ krystallisiert.

0.1892 g Subst.: 11.4 cm N (17° , 742 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$. Ber. N 7.14. Gef. N 6.92.

Um eine Verwechslung völlig auszuschließen, haben wir das Oxim des Veratrumaldehyds, das noch nicht bekannt war, hergestellt. Es schmilzt bereits bei 82° .

3.4-Dimethoxyphenyl-äthylamin,
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$,

entsteht aus dem Oxim des Homoveratrumaldehyds bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig in recht befriedigender Ausbeute. Die Base bildet ein schwach gelbliches Öl vom Sdp. 188° bei 15 mm Druck. Ihr salzsaures Salz krystallisiert gut aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton. Es schmilzt bei $154-155^\circ$ und ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aceton fast unlöslich.

0.1701 g Subst.: 9.3 ccm N (17° , 741 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. N 6.44. Gef. N 6.28.

3.4-Dioxyphenyl-äthylamin, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$,

entsteht bei der Aufspaltung seines Dimethyläthers mit Jodwasserstoffsäure nach der bereits beschriebenen Methode. Das jodwasserstoffsäure Salz zeigte keine Neigung zum Krystallisieren, es wurde daher durch Schütteln mit Chlorsilber in das Chlorhydrat verwandelt. Letzteres schied sich beim Einengen der Lösung in Krystallen aus, die nach dem Abspülen mit Aceton einen Stich ins Graue zeigten. In Wasser waren sie leicht, in Alkohol weniger, in Aceton fast gar

nicht löslich. Ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden, da gegen 220° Zersetzung eintrat. Die sehr verdünnte wäßrige Lösung färbte sich mit Eisenchlorid schön grün.

0.1570 g Sbst.: 0.2908 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — 0.1651 g Sbst.: 10.6 ccm N (17°, 741 mm). — 0.1531 g Sbst.: 0.1153 g AgCl.

C₈H₁₂O₂NCl. Ber. C 50.64, H 6.38, N 7.39, Cl 18.70.
Gef. » 50.52, » 6.49, » 7.37, » 18.62.

23. Iwan Ostromisslensky: Bemerkung zu A. Werners Mitteilung »Zur Frage nach den Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution«.

(Eingegangen am 20. Dezember 1909.)

In der im Titel genannten »vorläufigen« Mitteilung¹⁾ versucht Hr. A. Werner, die Struktur der sogenannten molekularen Verbindungen der Nitrokörper zu erklären.

Die gleichen experimentellen Beobachtungen wie Hr. A. Werner habe ich schon vor langer Zeit gemacht (im Anfang des Jahres 1908) und auch damals schon dieselben Schlußfolgerungen daraus gezogen. Ich habe am 1. Oktober 1908 der Redaktion der »Berichte« eine Abhandlung, betitelt: »Eine neue, sehr empfindliche Farbenreaktion auf Äthylenbindungen und über die Struktur der Nitroalkylate«, eingereicht. (Als »Nitroalkylate« bezeichnete ich die Anlagerungsprodukte von Nitroverbindungen an Äthylene; zu dieser Klasse zähle ich auch die »Pikrate« und andere »Molekularverbindungen« von aromatischen Nitroverbindungen.) Auf Grund einer experimentellen systematischen Untersuchung stellte ich für die Nitroalkylate eine Strukturformel auf; außerdem zeigte ich, daß das Tetranitro-methan nicht nur als ein sehr empfindliches Farbenreagens auf Äthylenverbindungen benutzt werden kann, sondern auch als charakteristisches Kriterium für die tautomeren Formen .CO.CH₃. resp. .C(OH):CH. Zu meinem Bedauern wurde die erwähnte Abhandlung nicht in die »Berichte« aufgenommen²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 42, 4324 [1909].

²⁾ Auf Wunsch des Verfassers bestätige ich hiermit, daß das Manuskript der oben bezeichneten Abhandlung der »Berichte«-Redaktion am 1. Oktober 1908 zugegangen ist, aber nicht zum Abdruck gelangte.

P. Jacobson, Redakteur der »Berichte«.