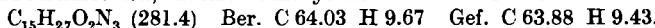


Oxyketon $C_{14}H_{24}O_2$ (XVI): Da in der Fraktion 7 ketonige Anteile festgestellt waren, wurde sie in konz. alkohol. Lösung mit Semicarbazid-Lösung versetzt, wobei sich ein festes Semicarbazon ausschied, das nach Umkristallisieren aus Alkohol bei $239-241^\circ$ schmolz.



Eugenol (XVII).

Alle phenolischen Anteile des Vor- und Nachlaufs wurden vereinigt und durch 3-maliges Ausfällen aus Laugelösung mittels Kohlendioxyds gereinigt (8.2 g). Sie wurden bei 8 Torr in zwei Fraktionen zerlegt:

- 1.) Sdp.₈ $125-132^\circ$, d_4^{20} 1.0614, n_D^{20} 1.53513,
- 2.) Sdp.₈ $130-140^\circ$, d_4^{20} 1.0710, n_D^{20} 1.5392.

Fraktion 2: $C_{10}H_{12}O_2$ (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.06 H 7.60.

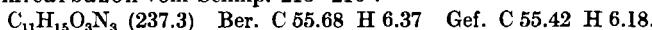
Beide Fraktionen besaßen die physikal. Eigenschaften des Eugenols (d_4^{20} 1.0712, n_D^{20} 1.5390) und reinen Eugenolgeruch. Nur die ersten Tropfen bei der Destillation rochen nach Guajakol. Der Benzoësäureester schmolz bei $69-70^\circ$, das Phenylurethan bei 95.5° ; keine Schmp.-Erniedrigung mit den gleichen Derivaten des Eugenols.

Acetophenon (XVIII).

Die restlichen Anteile der Fraktion 3 und 4 wurden mit Wasserdampf destilliert und nochmals wie früher angegeben oximiert. Das wasserfreie Reaktionsprodukt wurde mit Phthalsäureanhydrid ohne Verdünnungsmittel 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, in Äther aufgenommen und wie oben weiterverarbeitet. Aus der über ihr Natriumsalz gereinigten Phthalestersäure wurde durch heiße verd. Schwefelsäure ein Keton (1.2 g) von aromatischem Geruch gewonnen, dessen festes Semicarbazon bei $198-199^\circ$ schmolz und mit dem Semicarbazon von Acetophenon keine Schmp.-Erniedrigung gab.

Acetoveratron (3.4-Dimethoxy-acetophenon) (XIX).

Den oximierten, von Ironoximen befreiten Anteilen der Fraktionen 1 und 2 des Nachlaufs konnte durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid ohne Verdünnungsmittel auf dem Wasserbad und die übliche Aufarbeitung die Phthalestersäure eines weiteren Oxims entzogen werden. Das hieraus durch saure Hydrolyse regenerierte Keton gab ein schwer lösliches Semicarbazon vom Schmp. $215-216^\circ$.



77. Fritz Seel und Lieselotte Suchanek: Sterische Behinderung der Auxochromwirkung der Dimethylaminogruppe.

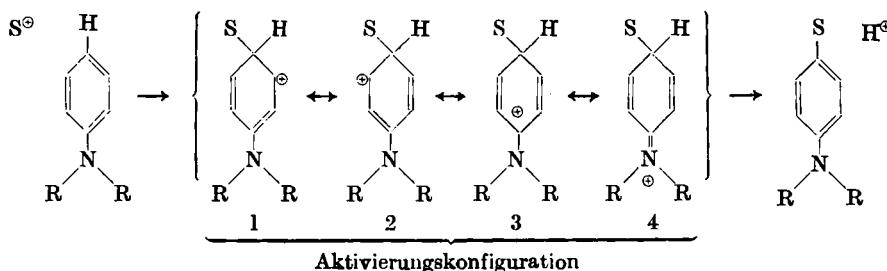
[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]
(Eingegangen am 17. März 1950.)

Es wurde das in *o*-Stellung zu einer Dimethylaminogruppe substituierte Dimethyl-Derivat des Krystallvioletts hergestellt und sein Absorptionspektrum im sichtbaren Gebiet und nahen Ultravioletten gemessen. Das Ergebnis liefert einen interessanten Beitrag zum Problem Mesomerie-Reaktivität-Lichtabsorption: Eine Störung der koplanaren Lage der Dimethylaminogruppe zum Molekellrumpf macht sich in dem dirigierenden Effekt, welcher von ihr ausgeht, viel stärker bemerkbar als in ihrer Auxochromwirkung.

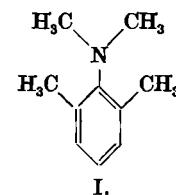
Nach G. W. Wheland¹) und F. Seel²) beruht die reaktionsfördernde und *o,p*-dirigierende Wirkung der Aminogruppe bei der elektrophilen

¹) „The Theory of Resonance“, New York, 1945. ²) Angew. Chem. 60, 300 [1948].

(kationoiden) Substitution³⁾ von Benzolen auf der Beteiligung eines Valenzzustandes (4) in der Aktivierungskonfiguration, in welchem vom Stickstoffatom eine Doppelbindung ausgeht:



Diese Hypothese wird auf das vortrefflichste gestützt durch Versuchsergebnisse von C. D. Nenitzescu und V. Vântu⁴⁾, welche fanden, daß die leichte Substituierbarkeit des Dimethylanilins in *p*-Stellung beim vicinalen *N,N*-Dimethyl-xylidin (I) völlig verschwunden ist. Man kann dies nämlich durch eine Erhöhung der Aktivierungsenergie der Substitution erklären: Die Aktivierungskonfiguration wird bei der *p*-Substitution des Xylidins instabiler, weil die für die Ausbildung einer vom Stickstoffatom ausgehenden Doppelbindung günstige koplanare Anordnung

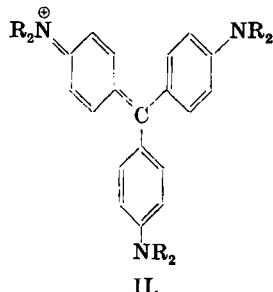


der Atomkonfiguration

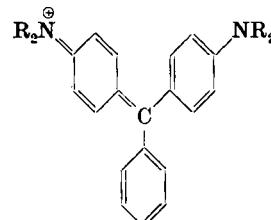
 durch die räumliche Behinderung der Methylgruppen nicht mehr möglich ist.

Auf der Möglichkeit, daß von der Aminogruppe auch eine Doppelbindung ausgehen kann, beruht nun nicht nur ihre dirigierende Wirkung, sondern ebenso ihre Wirkung als Auxochrom.

Man kann dies z. B. aus den Verhältnissen bei den Triphenylmethanfarbstoffen Kry-stallviolett (II) und Malachitgrün (III) entnehmen. Die Kationen dieser Farbstoffe



II.



III.

sind vor allem durch die Ammonium-Valenzzustände zu beschreiben, weil diese die größte Anzahl von Bindungen aufweisen. Es sind dies für Kry-stallviolett drei Valenzzustände der Art II und für das Malachitgrün zwei der Art III.

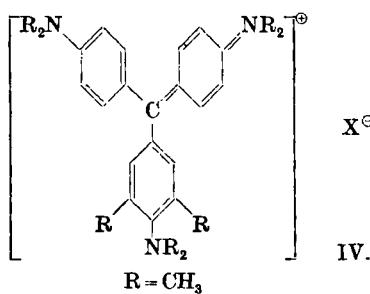
³⁾ Elektrophile Substitutionen sind z. B. die Nitrierung, die Nitrosierung und Azokuppung. Die substituierenden Kationen sind hierbei S^{\oplus} = NO_2^{\oplus} , NO^{\oplus} , RN_2^{\oplus} .

⁴⁾ B. 77, 705 [1945]; vergl. a. R. B. Sandin u. J. R. L. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. 69, 2747 [1947].

Führt man durch Erhöhung der Acidität der Farbstofflösung das einwertige Kation des Krystallvioletts in das zweiwertige über, so wird durch Anlagerung eines Protons ein Stickstoffatom koordinativ vierzählig, so daß von ihm keine Doppelbindung mehr ausgehen kann. Auf diese Weise bleiben für das zweiwertige Kation des Krystallvioletts nur noch zwei Ammoniumvalenzformeln übrig, d. h. die gleiche Anzahl und Art wie beim Malachitgrün. Tatsächlich zeigen die Lösungen, welche das zweiwertige Kation enthalten, die Farbe des Malachitgrüns.

Es erschien nun interessant, inwieweit die Auxochromwirkung der Dimethylaminogruppe durch eine Methylsubstitution in den Nachbarstellungen gehemmt werden würde. Gerade das Krystallviolett mußte für das Studium dieses Problems sehr geeignet sein, denn Krystallviolett und Malachitgrün zeigen ein außerordentlich verschiedenes Absorptionsspektrum: Krystallviolett besitzt im sichtbaren Gebiet nur eine Absorptionsbande, während Malachitgrün deren zwei aufweist. Es ist dies eine sogenannte Entartungerscheinung, die sich ganz analog auch in den Schwingungsspektren von Molekülen gleicher Symmetrie zeigt, z. B. NH_3 verglichen mit NH_2D . Im Krystallviolett fallen infolge der dreizähligen Symmetrie zwei angeregte Terme zusammen, beim Übergang zum Malachitgrün spalten die beiden Terme infolge ihrer Aufhebung auf, wodurch zwei Absorptionsgebiete entstehen⁵⁾. Die notwendigen Symmetrieeigenschaften, welche betrachtet werden müssen, beziehen sich dabei nicht so sehr auf die räumliche Lagerung der Atome der Molekel (bzw. des Farbstoffkations), als auf die Verteilung der Elektronen, welche zur Lichtabsorption Veranlassung geben, d. h. auf diejenigen, welche an dem mesomeren Doppelbindungssystem beteiligt sind.

Das untersuchte Dimethylhomologe des Krystallvioletts (IV) wurde auf einem ähnlichen Wege dargestellt, wie er bereits zum einfachen Farbstoff



führt⁶⁾. Die Synthese erfolgte in diesem Falle durch Kondensation von 4,4'-Dimethylamino-benzhydrol („Michlers Hydrol“) mit Dimethylanilin und nachfolgende Oxydation der hierdurch entstehenden Leukobase zum Farbstoff. Zur Darstellung des „Dimethylkrystallvioletts“ wurde Michlers Hydrol (V) zunächst mit 2,6-Dimethyl-anilin (*vic.-m-Xyldin*?; VI) zum Triaminotriphenylmethan VII kondensiert und anschließend durch Methylieren mit Dimethylsulfat in das dreifach quartäre Ammoniumsalz VIII (Methylsulfat) übergeführt. Ohne Isolierung dieser Verbindung wurden dann die quartären Ammoniumgruppen durch Be-

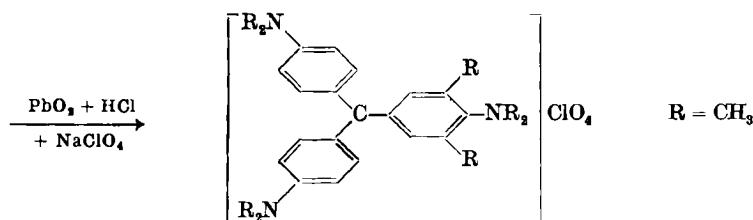
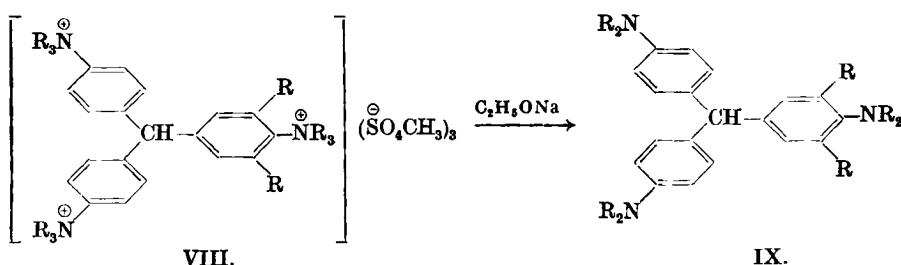
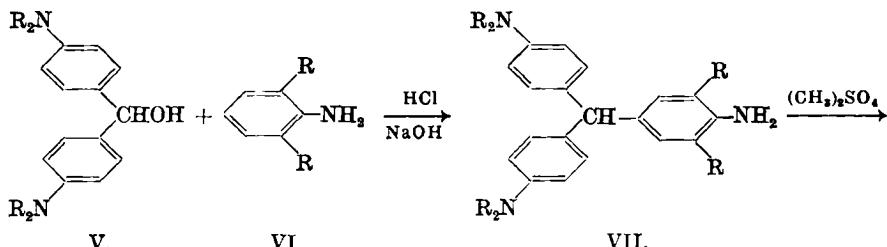
⁵⁾ Th. Förster, Ztschr. physik. Chem. [B] 47, 245 [1940].

⁶⁾ Vergl. Möhlau-Bucherer, Farbenchemisches Praktikum, S. 188.

⁷⁾ Das zur Synthese verwandte Präparat wurde durch Überführung in den von W. König (Journ. prakt. Chem. [2] 69, 105 [1904], 72, 555 [1905]) beschriebenen Polymethin-

Farbstoff der Formel Br charakterisiert.

handeln mit Natriumäthylat in Dimethylaminogruppen zurückverwandelt und auf diese Weise die Leukobase des gesuchten Farbstoffes erhalten⁸⁾. Die Oxydation zum Farbstoff erfolgte in der üblichen Weise mit Blei(IV)-oxyd in salzsaurer Lösung. Als in Wasser sehr schwer lösliches Perchlorat konnte der Farbstoff (X) bequem isoliert werden.

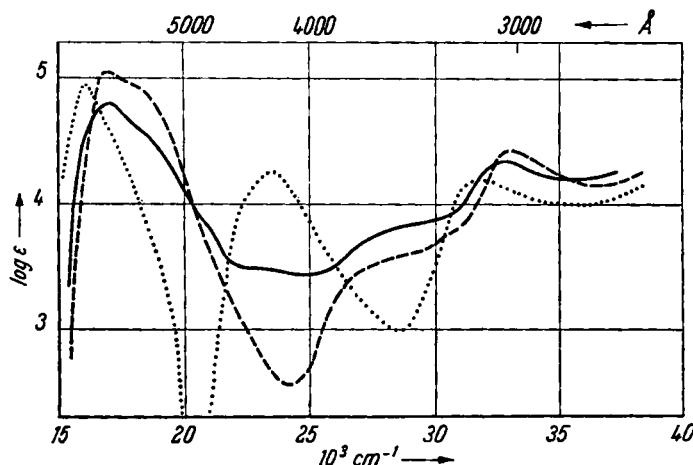


Die Reinheit der Stoffe VII, IX und X wurde analytisch überprüft und ihre Identität außerdem noch durch spezifische Reaktionen sichergestellt. Eine Wiederholung der Synthese des Farbstoffes führte hinsichtlich der Charakteristika der einzelnen Stufen (Schmelzpunkt usw.) zu denselben Ergebnissen.

Zur Messung des Spektrums wurde das Farbstoffperchlorat in absolutem Äthylalkohol gelöst. Zu Vergleichszwecken wurden auch die Extinktionskur-

⁸⁾ Es wurde auch daran gedacht, das Xyldin zuerst zu methylieren und mit Michlers Hydrol dann direkt zu der Leukobase des Farbstoffes zu kondensieren. Ein solches Vorgehen schien aber wenig erfolgversprechend, nachdem die Reaktivität des *p*-ständigen Wasserstoffatoms im *N,N*-Dimethyl-xyldin außerordentlich herabgesetzt ist.

ven der Perchlorate von Krystallviolett und Malachitgrün in demselben Lösungsmittel neu bestimmt⁹⁾ (vergl. die Abbild.).



Abbild. Lichtabsorption von Dimethylkrystallviolett (—), Krystallviolett (---) und Malachitgrün (····) in 10^{-4} m äthylalkohol. Lösungen.

Die optische Untersuchung ergab folgendes Resultat: Das dargestellte Dimethylkrystallviolett zeigt noch keine wesentlich andere Lichtabsorption als der unsubstituierte Farbstoff. Farbton (reines Violett) und Farbtiefe beider Stoffe sind mit dem Auge nicht zu unterscheiden. Die Extinktionskurve läßt noch keine Aufspaltung des langwelligsten Absorptionsgebietes erkennen. Das Maximum der ersten Bande ist noch kaum gegen das von Malachitgrün verschoben. Lediglich sind die Maxima und Minima beim Dimethyl-Derivat weniger stark ausgeprägt als beim Krystallviolett (die Absorptionsintensität der ersten Bande ist beim Dimethylhomologen auf die Hälfte herabgesetzt¹⁰⁾).

Die Tatsache, daß sich das Absorptionsspektrum des dargestellten Dimethyl-Derivates des Krystallvioletts noch nicht allzusehr von dem des letztgenannten unterscheidet und eine Aufspaltung des langwelligsten Absorptionsgebietes (wie sie die Störung der Symmetrie verlangt) noch nicht zu erkennen ist, muß wohl darauf zurückzuführen sein, daß die „Störung“ des Auxochroms beim erstgenannten nicht allzu groß ist. Offensichtlich wird durch die benachbarten Methylgruppen das Bindungssystem der Dimethylaminogruppe nicht sehr stark aus der Ebene herausgedreht. Die Stuartschen Atommodelle ergeben eine Verdrehung um etwa 30° .

⁹⁾ Für die Messung des sichtbaren Teiles der Spektren stand ein Leitz-Monochromator zur Verfügung, zur Aufnahme des ultravioletten ein UV-Spektrograph 110 C der Firma Fueß (Berlin). Für die Überlassung der Geräte sind wir Hrn. Prof. Dr. G. Scheibe, München, zu Dank verpflichtet.

¹⁰⁾ Die Erniedrigung der Absorptionsintensität ist bereits auch in anderen Fällen bei Hinderung der Planarität von Farbstoffmolekülen beobachtet worden; vergl. L. G. S. Brooker, Chem. Reviews 41, 325 [1947] (C. 1948 I, 989).

Die geringe Beeinflussung der Auxochromwirkung, welche die Dimethylaminogruppe durch eine solche Störung ihrer koplanaren Lage zum Molekellumpf erfährt, steht in einem auffälligen Gegensatz zu der praktisch vollständigen Aufhebung der dirigierenden Wirkung. Es scheint sich dadurch ein gewisser Widerspruch zu ergeben, indem die moderne, quantentheoretisch begründete Valenzlehre einerseits einen gut wahrnehmbaren Effekt, welcher bei der dirigierenden Wirkung dieser Gruppe zu beobachten ist, ausgezeichnet erklärt, andererseits aber eine Voraussage über die Beeinflussung ihrer optischen Wirkung sich schienbar nicht bestätigt findet. Jedoch läßt sich dieser Widerspruch lösen. Aus den optischen Untersuchungsergebnissen ist jedenfalls zu schließen, daß die Verdrehung der Dimethylaminogruppe bis zu etwa 30° die Termlagen des π -Elektronensystems, an welchem sie beteiligt ist, noch nicht stark beeinflußt. Geringe Änderungen der Termlagen, welche sich in der Lichtabsorption noch nicht bemerkbar machen, können aber sehr wohl im reaktiven Verhalten zum Ausdruck kommen, da kleine Änderungen der Aktivierungsenergien die Reaktionsgeschwindigkeit stark beeinflussen. Es läßt sich dies ja eindeutig aus den für die Lichtabsorption (v) und die Reaktionsgeschwindigkeit (v) geltenden Gesetzen entnehmen:

$$v = \frac{\Delta E_1}{h} \quad v = \alpha \cdot e^{\frac{\Delta E_2}{RT}}.$$

ΔE_1 bedeutet hierbei die Anregungsenergie einer Molekel bei der Lichtabsorption, ΔE_2 die Aktivierungsenergie bei ihrer Reaktion mit einer zweiten Molekel. Die Frequenz des absorbierten Lichtes ist direkt proportional der Energieänderung; in dem Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit steht die Energieänderung jedoch im Exponenten, so daß sich in der zweiten Funktion kleine Änderungen von E stärker auswirken als in der ersten.

Es wurde auch das in *o*-Stellung zu einem Auxochrom substituierte Monomethyl-Derivat des Krystallvioleths dargestellt¹¹⁾. Es nimmt eine Mittelstellung zwischen letzterem und dem Dimethyl-Derivat ein¹²⁾. Auf seine Beschreibung ist deshalb verzichtet worden.

Beschreibung der Versuche.

A) Ausgangsprodukte.

a) 4,4'-Dimethylamino-benzhydrol (V) wurde nach bekannten Vorschriften¹³⁾ durch Kondensation von Dimethylanilin mit Formaldehyd zu Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-methan und Oxydation mit Blei(IV)-oxyd hergestellt.

b) *vic.-m*-Xylidin stand als Handelsprodukt zur Verfügung. Durch mehrmaliges Umdestillieren i. Hochvak. wurde es als wasserklare, leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten, welche nach Campher roch; Sdp.₇₆₀ 209–210°.

Zur Identifizierung wurde ein Anteil in einen von W. König⁷⁾ beschriebenen Polymethinfarbstoff übergeführt, welcher mittels Bromcyans und Pyridins zu erhalten ist.

1.2 g Xylidin wurden hierzu mit 0.4 g Pyridin in ätherischer Lösung versetzt und 0.5 g Bromcyan hinzugefügt. Es entstand sofort ein roter Niederschlag, welcher abfiltriert wurde.

¹¹⁾ Die Synthese wurde von Hrn. Dipl.-Chem. K. Zimmermann durchgeführt.

¹²⁾ Z. B. beträgt die Erniedrigung der Intensität der 1. Absorptionsbande 25%.

¹³⁾ H. E. Fierz-David u. L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Wien 1943, S. 132.

triert und in heißem Alkohol gelöst wurde. Durch langsames Eindunsten wurde daraus der Farbstoff in roten, bläulich schimmernden Nadeln erhalten, die schwer löslich in Wasser und Äther, leicht löslich dagegen in heißem Alkohol und Eisessig waren, was den Literaturangaben entspricht; Schmp. 152.5° (nach König 153°).

B) Darstellung des Farbstoffes.

a) Kondensation von Michlers Hydrol mit *vic.-m*-Xyridin zu [4-Amino-3,5-dimethyl-phenyl]-bis-[4,4'-dimethylamino-phenyl]-methan (VII): 4 g Hydrol wurden in einer Mischung von 0.7 ccm konz. Schwefelsäure und 30 ccm Wasser gelöst. Hierzu wurde die Lösung von 2 g Xyridin in der Mischung von 0.7 ccm konz. Schwefelsäure und 15 ccm Wasser gegeben und 6 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde Natronlauge bis zur alkal. Reaktion zugesetzt, der Niederschlag abfiltriert und mit warmem Gasolin und Alkohol gut ausgewaschen, um ihn von nicht umgesetzten Anteilen (die dabei in Lösung gehen) zu befreien. Das so erhaltene Rohprodukt hatte einen leicht violetten Farbton. Da die Leukobase in Äther schwer löslich war, konnte sie im Soxhlet-Apparat extrahiert werden. Man erhielt auf diese Weise das Produkt in farblosen Krystallen vom Schmp. 185.5°.

$C_{25}H_{32}N_3$ (373.5) Ber. N 11.25 Gef. N 11.23.

b) Methylierung der Base VII zu 4-Dimethylamino-3,5-dimethyl-phenyl-bis-[4,4'-dimethylamino-phenyl]-methan (IX): 2 g der Base VII wurden in warmem Xylool gelöst, 6 ccm Dimethylsulfat, das ebenfalls mit Xylool verdünnt war, allmählich zugesetzt und sofort auf der Maschine geschüttelt. Die Lösung färbte sich dabei grünblau und nach einiger Zeit entstand ein reichlicher Niederschlag. Nach ungefähr einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht, wobei die Farbe in violetttöchiges Blau umschlug und der Niederschlag verschwand. Das Schütteln wurde 15 Stdn. fortgesetzt und schließlich noch 4 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt (die Xyloolschicht hatte sich dabei hellblau und die wässrige dunkelviolett gefärbt). Hierauf wurden die beiden Schichten getrennt und die wässr. Lösung auf dem Wasserbad vollständig eingedampft. Der Rückstand wurde dann mit einer Lösung von Natriumäthylat (1.5 g Natrium in 25 ccm absol. Äthylalkohol) 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann Salzsäure zugegeben, der Alkohol abgedampft und wieder alkalisch gemacht. Das dadurch in Freiheit gesetzte tertiäre Amin IX wurde erschöpfend ausgeäthert und der tiefgelbe Auszug in Abdampfschalen sich selbst überlassen, bis sich farblose Krystalle vom Schmp. 137.5° abschieden.

Um den Beweis zu erbringen, daß tatsächlich die vollständig methylierte Base IX entstanden war, wurde

1. das Produkt demselben Methylierungsverfahren nochmals unterzogen, wobei sich keine Änderung des Schmelzpunkts ergab,

2. eine Stickstoffbestimmung ausgeführt:

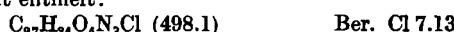
$C_{27}H_{35}N_3$ (399.6) Ber. N 10.46 Gef. N 10.42;

3. wurde durch übliche Nachweisreaktionen (Diazotierung und Kupplung mit β -Naphthol, Liebermannsche Reaktion) festgestellt, daß primäre und sekundäre Amine nicht enthalten waren.

c) Oxydation der Leukobase zum Dimethylkrystallviolett und Fällung des Farbstoffes als Perchlorat: 2 g Leukobase wurden in 40 ccm heißer 2*n* HCl gelöst, mit 60 ccm Wasser verdünnt, gut abgekühlt, schließlich Eis zugesetzt und hierauf unter Umschwenken eine Aufschämmung von Blei(IV)-oxyd (aus 1.8 g Bleinitrat) auf einmal eingetragen. Dann wurde mit Natriumsulfat das Blei ausgefällt, abfiltriert und die klare Lösung mit Natriumcarbonat im Überschuß versetzt. Daraufhin trat nun langsam die Umlagerung zur wasserunlöslichen Carbinolbase ein, welche ausfiel. Die Suspension wurde über Nacht stehen gelassen, wobei der Niederschlag sich allmählich absetzte und die Lösung ziemlich farblos wurde. Nach dem Filtrieren wurde die Base im Exsiccator getrocknet. Die Carbinolbase des Farbstoffs wurde nicht weiter gereinigt, sondern sofort zur Salzfällung verwendet. Hierzu wurde sie in *n* HCl gelöst und im Exsiccator vollständig eingetrocknet. Dann wurde mit wenig Wasser aufgenommen, filtriert und mit einer kon-

zentrierten Lösung von Natriumperchlorat versetzt. Das Farbstoff-Perchlorat fiel sofort aus. Nach dem Trocknen im Exsiccator erhielt man durch Extraktion mit Benzol metallisch schimmernde tief violette Krystalle.

Eine Chlorbestimmung ergab¹⁴⁾, daß das Perchlorat noch 1 Mol. Krystallwasser pro Formelgewicht enthielt:



Bei 2–3 Tage langem, scharfem Trocknen im Hochvakuum bei Zimmertemperatur erfuhr die Substanz tatsächlich einen entsprechenden Gewichtsverlust (Gef. 3.23%, ber. 3.49%).

78. Alfred Dornow, Günter Messwarb und Hans Helmut Frey*): Über einige Hydrierungen mit Lithiumaluminiumhydrid zur Darstellung von Aminoalkoholen.

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.]
(Eingegangen am 22. März 1950.)

Es wird die Reduktion von Aminosäuren sowie von Kondensationsprodukten aus Aldehyden mit Cyanessigester bzw. Cyanessigsäure mit Lithiumaluminiumhydrid zu Aminoalkoholen beschrieben. *l*-Tyrosinol wurde in *N*-Dichloracetyl-*l*-tyrosinol, eine dem Chloromycetin verwandte Verbindung übergeführt.

Die Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid zur Darstellung von Aminoalkoholen wurde zuerst von P. Karrer¹⁾ am Beispiel der α -Aminosäuren und ihrer Ester beschrieben, deren Reduktion in glatter Reaktionsfolge zu β -Aminoalkoholen führt. Wir hatten uns damals mit dem gleichen Problem beschäftigt und ebenfalls u. a. *l*-Tyrosin zum *l*-Tyrosinol reduziert. Bei der von uns durchgeführten Reduktion, die wir in einem Gemisch von Tetrahydrofuran und Äther ausführten, erhielten wir den Aminoalkohol in etwa 25-proz. Ausbeute. Da in neuerer Zeit ein *N*-Dichloracetyl-Derivat eines β -Amino-alkohols, das Chloromycetin (I)²⁾, als Antibioticum eine hervorragende Bedeutung erlangt hat, haben wir Tyrosinol mit Dichloressigester zum *N*-Dichloracetyl-*l*-tyrosinol (II) umgesetzt, das zur Zeit auf antibiotische Wirkung untersucht wird³⁾. Wir sind damit beschäftigt, weitere Verbindungen der allgemeinen Formel $R\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CHCl}_2)\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ (R = aromatischer Rest) herzustellen.

Daß auch sekundäre Aminoalkohole⁴⁾ aus den entsprechenden, leicht zugänglichen Formyl- α -aminosäuren mit LiAlH_4 als Reduktionsmittel zu gewinnen sind, konnten wir an einem Beispiel, der Formylamino-phenyl-essigsäure

¹⁴⁾ Die Bestimmung des Chlors im Perchlorat wurde nach einer Vorschrift von M. Dittrich u. H. Bollenbach (B. 38, 751 [1905]) ausgeführt. Das Perchlorat wird hiernach durch Schmelzen mit Natriumnitrit in Chlorid übergeführt und dieses in der üblichen Weise mit Silbernitrat bestimmt.

¹⁾ Vergl. die Diplomarbeiten von G. Messwarb u. H. H. Frey, T. H. Hannover [1949].

²⁾ P. Karrer, P. Portsmann u. M. Suter, Helv. chim. Acta 31, 1617 [1948].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 71, 7, 2458, 2463, 2469, 2493 [1949].

³⁾ Für die Freundlichkeit, diesen Stoff physiologisch zu prüfen, danken wir den Farbenfabriken Bayer, Werk Elberfeld. Nachtrag b. d. Korrektur: Er zeigte nicht die erwartete Wirkung. ⁴⁾ J. Ehrlich, Journ. Amer. chem. Soc. 70, 2286 [1948].