

methyl-p-toluidins ließen sich so 43 bzw. 48% d. Th. am sek. Amin gewinnen; 43 bzw. 41% tert. Amin traten als Reduktionsprodukt auf.

Metallisches Kupfer, Thallium, Eisen oder Zinn katalysierten die Entalkylierung nicht, desgl. Nickel(II)-chlorid, Zinkchlorid, Eisen(II)-sulfat, Ammoniummolybdat, Kaliumpermanganat oder Mangandioxyd. Beim *N,N*-Dimethyl-tryptamin-oxyd wurde eine Entmethylierung mit Eisen(III)-nitrat beschrieben¹⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N,N-Dimethyl-*p*-toluidin-oxyd-hydrochlorid und Raney-Nickel: 15 g Raney-Nickel, durch 20stdg. Aufbewahren unter verd. H_2O_2 von gelöstem Wasserstoff befreit, wurden in 60 ccm tert.-Butanol mit 8 g Dimedon rückflußgekocht; 5.0 g des Aminoxyd-hydrochlorids in 60 ccm tert.-Butanol ließ man innerhalb von 3 Stdn. eintropfen. Nach weiterem 2stdg. Kochen wurde vom Nickel abgesaugt und mit Methanol nachgewaschen. Wir versetzten mit 2n HCl und destillierten das Butanol ab; beim Erkalten kristallisierten 4.0 g *Formal-dimedon* (51% d. Th.) aus. Aus der alkalisch gemachten Lösung wurden die Amine mit Wasserdampf abgetrieben und über die Ätherphase isoliert. Nach der Behandlung mit Acetanhydrid trennten wir neutrale und basische Produkte. Bei 130–140° (Badtemp.)/12 Torr gingen im Mikrokölbchen 2.10 g *N*-Methyl-acet-*p*-toluidid über, das nach Umlösen aus Petroläther bei 80 bis 81° schmolz. Die Ausbeute an *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin betrug 1.48 g. Die Bildung von *o*-Hydroxy-*N,N*-dimethyl-*p*-toluidin³⁾ wurde nicht beobachtet.

¹⁾ M. S. FISH, N. M. JOHNSON und E. C. HORNING, J. Amer. chem. Soc. 78, 3668 [1956].

LEONHARD BIRKOFER und KONSTANTIN MORGENTH

Notiz zur Darstellung von kristallisiertem DL- β -Homocystein¹⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

(Eingegangen am 21. August 1959)

Vor einigen Jahren konnten wir DL- β -Homocystein²⁾ erstmals, allerdings nur als Sirup, darstellen und zur Identifizierung ein kristallisiertes Reineckat gewinnen. Die Kristallisationshemmung hatte wahrscheinlich ihre Ursache in der Anwesenheit von nur schwer zu entfernendem β -Homocystein-hydrojodid. Um dessen Bildung möglichst gering zu halten, muß ein Überschuß an Natrium, das zur Abspaltung der Benzylgruppe aus *S*-Benzyl- β -homocystein gebraucht wird, vermieden werden, damit anschließend zur Natrium-Zersetzung nur wenig Ammoniumjodid notwendig ist und folglich wenig Natriumjodid entsteht.

Bei der Behandlung des Reaktionsproduktes mit einem Kationenaustauscher bildet sich außer dem gewünschten β -Homocystein entsprechend der NaJ-Menge das unerwünschte β -Homocystein-hydrojodid.

Unter Beachtung der erwähnten Vorsichtsmaßnahme erhielten wir das DL- β -Homocystein mit 78-proz. Ausbeute in farblosen Prismen vom Zers.-P. 176°. Es zeigt alle bereits beschriebenen Reaktionen²⁾.

¹⁾ 13. Mitteil. über β -Aminosäuren; 12. Mitteil.: L. BIRKOFER und R. MODIC, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ L. BIRKOFER und A. BIRKOFER, Chem. Ber. 89, 1226 [1956].

Darstellungsvorschrift: 30 g *S-Benzyl-β-homocystein* wurden, wie früher²⁾ beschrieben, in flüssigem Ammoniak gelöst und mit etwa 8 g Natrium entbenzyliert. Nach Entfernen von Na⁺ durch Amberlite IR-C 50 wurde die währ. Lösung i. Vak. eingeengt. Der zurückbleibende farblose Sirup, der häufig langsam erstarrte, wurde in 30 ccm luftfreiem Wasser gelöst, mit 100 ccm absol. Alkohol versetzt, und die sich dabei abscheidenden Flocken wurden abfiltriert. Da nach 24stdg. Aufbewahren bei 0° nur geringe Kristallisation eingetreten war, wurde das Filtrat nochmals bei 50° i. Vak. eingeengt, bis weitere Kristallisation erfolgte. Durch Hinzufügen von 300 ccm luftfreiem absolutem Äthanol wurde nach 24 stdg. Aufbewahren bei 0° gute Kristallisation erzielt. Die Kristalle wurden in 35 ccm Wasser gelöst und mit 200–300 ccm absolutem Äthanol versetzt. Es schieden sich farblose Prismen vom Zers.-P. 176° aus. Ausb. 14 g (77.8% d. Th.).

C₄H₉NO₂S (135.1) Ber. C 35.54 H 6.71 N 10.36
Gef. C 35.59, 35.81 H 6.83, 6.97 N 10.29, 10.33

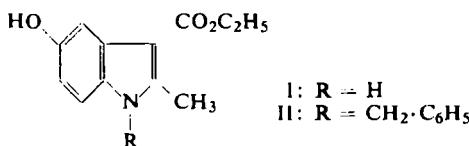
Alle Arbeiten wurden unter peinlichstem Ausschluß von Luft in Reinststickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

GÜNTER DOMSCHKE¹⁾ und HANS FÜRST

Notiz zur Darstellung substituierter 5-Hydroxy-indole

Aus dem Institut für Organisch-Technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden
(Eingegangen am 23. Oktober 1959)

Die jüngste Veröffentlichung von A. N. GRINEW und Mitarbb.²⁾ sowie eine uns erst jetzt bekanntgewordene Veröffentlichung der gleichen Autoren³⁾ veranlaßt uns, einige Ergebnisse über die Darstellung von 2-Methyl- (I) sowie 1-Benzyl-2-methyl-3-carbäthoxy-5-hydroxy-indol (II) und dessen Reaktionsprodukten bekanntzugeben.



I war nach der NENITZESCU'schen Indolsynthese⁴⁾ — Kondensation von Chinonen mit β-Amino-crotonsäureestern — bisher in keinem Falle mit einer über 30% hinausgehenden Ausbeute erhalten worden^{4,5)}. Dieses Ergebnis erschien uns einer Nachprüfung wert.

¹⁾ Aus der Dissertat. G. DOMSCHKE, Techn. Hochsch. Dresden 1959.

²⁾ A. N. GRINEW, W. N. ERMAKOWA, E. WROTEK und A. P. TERENTEW, J. allg. Chem. (russ.) **29**, 2777 [1959].

³⁾ A. N. GRINEW, W. N. ERMAKOWA und A. P. TERENTEW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **121**, 862 [1958].

⁴⁾ C. D. NENITZESCU, Bul. Soc. chim. România **11**, 37 [1929].

⁵⁾ A. N. GRINEW, N. K. KULBOWSKAJA und A. P. TERENTEW, J. allg. Chem. (russ.) **25**, 1355 [1955].