

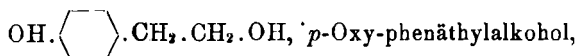
Disulfid ölig ausfallen sollte, durch weiteren Zusatz von Alkohol wieder in Lösung gebracht. In diese warme Lösung werden nach und nach 40–50 ccm einer 40-prozentigen Natronlauge eingetragen und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis eine Probe sich in Wasser klar löst. Die Lösung hat eine braune Farbe angenommen. Dann setzt man eine mit der erforderlichen Menge Soda neutralisierte Lösung von 20 g Monochloressigsäure in 300 g Wasser hinzu und erwärmt das Gemisch eine Stunde oder solange auf dem Wasserbade, bis bei einer angesäuerten Probe ein Thiophenol-Geruch nicht mehr wahrzunehmen ist. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, worauf die Phenyl-thioglykolsäure vom Schmp. 62° nach einiger Zeit sich krystallinisch abscheidet.

### 309. Felix Ehrlich und P. Pitschimuka: Synthesen des Tyrosols und seine Umwandlung in Hordenin.

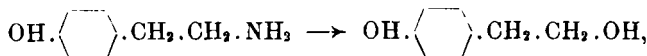
[Aus dem Landwirtsch.-technol. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 30. Juli 1912.)

Das Tyrosol von der Formel



ist zuerst von F. Ehrlich<sup>1)</sup> bei der Vergärung des Tyrosins mit Hefe entdeckt worden und wurde dann später von uns<sup>2)</sup> auch durch Einwirkung gewisser Heferasen und Schimmelpilze auf *p*-Oxyphenäthylamin,



in besonders guten Ausbeuten erhalten.

Wie wir fanden, läßt sich die letztere Reaktion direkt auch rein chemisch durchführen, wenn man das salzsaure Salz des Amins in neutraler oder ganz schwach saurer Lösung mit überschüssigem Nitrit längere Zeit in der Hitze behandelt, liefert aber selbst unter den günstigsten Bedingungen nur etwa 40 % der theoretischen Ausbeute.

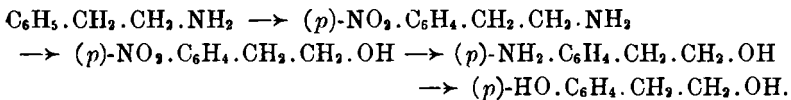
Neuerdings hat J. v. Braun<sup>3)</sup> eine Synthese des Tyrosols beschrieben, die vom  $\beta$ -Phenyl-äthylalkohol über 4 Zwischenstufen zu diesem Körper führt. Wir gelangten etwas einfacher mit relativ guten Ausbeuten zu dem gleichen Ziele, indem wir von dem käuflichen  $\omega$ -Phenyl-äthylamin ausgingen, dieses direkt nitrierten, den *para*-Nitrokörper mit salpetriger Säure in den Nitroalkohol verwan-

<sup>1)</sup> B. 44, 139 [1911].

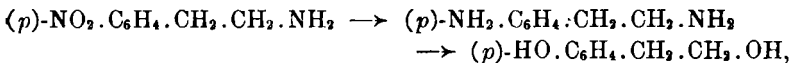
<sup>2)</sup> F. Ehrlich und Pitschimuka, B. 45, 1006 [1912].

<sup>3)</sup> B. 45, 1274 [1912].

delten, diesen reduzierten und den Aminoalkohol unter ähnlichen Bedingungen wie das oben erwähnte Amin diazotierten. Unsere Synthese des Tyrosols verläuft also nach folgendem Schema:

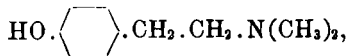


Der Weg vom *p*-Nitro-phenäthylamin über das Diamin zum Tyrosol,



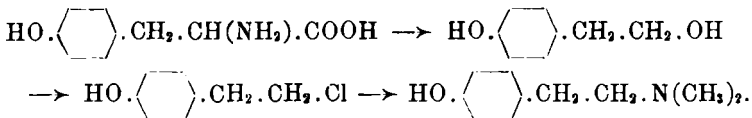
ließ sich ebenfalls durchführen, erwies sich aber als wenig ergiebig.

Die von Léger<sup>1)</sup> in den Malzkeimen entdeckte Base, das Hordenin, [*p*-Oxy-phenäthyl]-dimethylamin,



ist schon auf verschiedene Weise<sup>2)</sup> synthetisch gewonnen worden. Alle bisher beschriebenen Methoden machen indes für die Herstellung der Substanz die Bereitung einer verhältnismäßig großen Anzahl von Zwischenkörpern erforderlich, so daß die Ausbeute an schließlich erhaltenem Hordenin relativ nur sehr gering ist.

Nachstehend beschreiben wir eine sehr einfache Synthese des Hordenins, die vom Tyrosol, dem *p*-Oxy-phenäthylalkohol, ausgeht. Diese aus Tyrosin in beliebigen Mengen durch Hefegärung nach F. Ehrlich<sup>3)</sup> leicht zugängliche Substanz läßt sich mit Salzsäure fast quantitativ in das *p*-Oxy-phenäthyl-chlorid überführen, das, mit Dimethylamin behandelt, ebenfalls glatt Hordenin liefert. Unsere Synthese, die sich sehr gut für die präparative Gewinnung des Hordenins eignet, verläuft also nach folgendem Schema:



<sup>1)</sup> C. r. 142, 108.

<sup>2)</sup> G. Barger, Soc. 95, 2193 [1909]; K. W. Rosenmund, B. 43, 306 [1910]; Fr. Bayer & Co., D. R.-P. Kl. 12 Nr. 23069 [1910]; H. Voswinkel, B. 45, 1004 [1912].

<sup>3)</sup> B. 44, 139 [1911]. Wie wir neuerdings fanden, entsteht ein Teil des Tyrosols bei der Tyrosin-Gärung in Form einer esterartigen Verbindung, durch deren Verseifung sich die Ausbeute an Tyrosol auf etwa 90 % der Theorie steigern läßt. Hierüber wird später berichtet werden. F. Ehrlich.

Dieser Reaktionsverlauf erscheint auch von biochemischem Interesse, da es wohl möglich ist, daß die Bildung des Hordenins in den Gerstenkeimlingen aus dem Tyrosin analog über das Tyrosol als Zwischenstufe erfolgt.

Über die Darstellung anderer Derivate des Tyrosols werden wir später Mitteilung machen.

### I. Tyrosol aus *p*-Oxy-phenäthylamin.

Behandelt man das Amin in saurer Lösung mit der berechneten Menge salpetriger Säure vorsichtig erst in der Kälte und erhitzt darauf die Lösung, so erhält man beim Ausschütteln mit Äther gewöhnlich nur rotbraune Schmierer und fast keine Spur Tyrosol, indem offenbar unter diesen Umständen auch ein Angriff der Phenolgruppe durch die Stickoxyde erfolgt. Dagegen verläuft die Reaktion relativ günstig, wenn man das Hydrochlorid desamins mit einem Überschuß von Kaliumnitrit-Lösung in fast neutraler Lösung längere Zeit kocht. Allerdings bleibt in diesem Falle auch bei langer Erhitzungsdauer stets ein Teil desamins unangegriffen.

2 g *p*-Oxy-phenäthylamin-Hydrochlorid<sup>1)</sup> wurden zusammen mit 2.08 g Kaliumnitrit (2 Mol.) in 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure gegen Lackmus neutralisiert und am Rückflußkühler gekocht. Schon gegen 90° begann die Stickstoffentwicklung einzusetzen. Nach 3-stündigem Sieden wurde die Flüssigkeit abgekühlt und direkt mit Äther erschöpfend extrahiert. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb ein gelbliches Öl, das schnell krystallinisch erstarrte und aus fast reinem Tyrosol bestand (0.6 g). Zur Analyse wurde es aus Chloroform umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es zeigte den richtigen Schmp. 93°.

0.1330 g Sbst.: 0.3381 g CO<sub>2</sub>, 0.0881 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.56, H 7.25.

Gef. » 69.33, » 7.41.

Aus der wäßrigen, vom Tyrosol befreiten Lösung ließ sich nach Zusatz von Ätzalkali durch Ausziehen mit Äther noch 1 g desamins in Form des Hydrochlorids zurückgewinnen. Durch 8-stündiges Kochen der Aminlösung mit Nitrit in der Konzentration, wie oben angegeben, ließ sich die Ausbeute an Amin nicht steigern. In diesem Falle wurden nur 0.5 g Amin-hydrochlorid zurückerhalten, so daß anzunehmen ist, daß sich das Amin dabei zum Teil in anderer Richtung zersetzt hat.

<sup>1)</sup> Nach dem früher von uns angegebenen Verfahren aus Tyrosin dargestellt (B. 45, 1008 [1912]).

II. Tyrosol aus  $\omega$ -Phenyl-äthylamin.*p*- und *m*-Nitro-phenäthylamin.

Das *p*-Nitro-phenäthylamin ist bereits von G. Barger und G. S. Walpole<sup>1)</sup> aus Benzal-phenäthylamin dargestellt worden. Auf einfacherem Wege und mit besserer Ausbeute erhält man den Körper durch direkte Nitrierung des käuflichen  $\omega$ -Phenäthylamins in schwefelsaurer Lösung in Mengen von etwa 45 % der Theorie. Dabei wird die *meta*-Verbindung zu 18 % der Theorie als Nebenprodukt gewonnen, das über das leicht lösliche Hydrochlorid bequem abzutrennen ist.

In 100 g konzentrierter Schwefelsäure wurden unter starker Kühlung und Schütteln 30 g  $\omega$ -Phenyl-äthylamin (Kahlbaum) eingetropt und dem Gemisch nach Abkühlen auf  $-10^\circ$  in Portionen allmählich 11.1 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.5 (= 1 Mol.) hinzugefügt. Die so erhaltene, rotbraun gefärbte Flüssigkeit wurde noch 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann auf Eis gegossen, unter erneuter Kühlung mit starker überschüssiger Natronlauge behandelt und die alkalische Lösung erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten ein schwach basisch und zugleich nitrophenol-ähnlich riechendes, bräunliches Öl, das stark alkalisch reagierte und aus der Luft Kohlensäure anzog. Beim Übergießen mit überschüssiger Salzsäure ging das Öl unter Aufbrausen in Lösung. Die salzsaure Flüssigkeit erstarrte, auf dem Wasserbad eingeeengt, zu einer gelblichen Krystallmasse, die auf Ton abgepreßt wurde.

Durch Umkrystallisieren aus 96-prozentigem Alkohol ließen sich daraus zunächst 23 g reines *p*-Nitro-phenäthylamin-hydrochlorid in citronengelben, schön ausgebildeten Tafeln und Blättchen gewinnen, die scharf bei  $211^\circ$  zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmolzen (nach Barger und Walpole bei  $214^\circ$ ). Das Chlorid ist in Wasser sehr leicht löslich, dagegen sehr wenig in kaltem Alkohol, während es sich in heißem Alkohol in reichlichen Mengen löst. Zur Analyse wurde die zweimal umkrystallisierte Substanz bei  $110^\circ$  getrocknet.

0.1410 g Sbst.: 0.2455 g CO<sub>2</sub>, 0.0729 g H<sub>2</sub>O. — 0.1706 g Sbst.: 20 ccm N ( $20^\circ$ , 764 mm). — 0.1815 g Sbst.: 0.1264 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCl. Ber. C 47.41, H 5.43, N 13.83, Cl 17.53.

Gef. » 47.27, » 5.78, » 13.73, » 17.22.

Daß die vorliegende Substanz eine *para*-Nitroverbindung war, ließ sich durch ihre Oxydation zur *p*-Nitro-benzoesäure beweisen:

2.75 g *p*-Nitro-phenäthylamin-hydrochlorid wurden in ein Gemisch von 7.25 g Kaliumbichromat, 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm Wasser eingetragen und das Ganze 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Aus

<sup>1)</sup> C. 1910, I, 170.

der abgekühlten, grünlich gefärbten Flüssigkeit fiel beim Verdünnen mit Wasser eine krystallinische Masse aus, die abgesaugt und mit Wasser gründlich gewaschen wurde. Zur Reinigung löste man sie in Sodalösung, filtrierte und fällte die Säure mit Salzsäure, wobei sie sich in Form feiner, weißer Nadelchen abschied, die nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser bei 110° getrocknet wurden. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 1.92 g entspr. 85 % der Theorie. Sie erwies sich durch ihren Schmelzpunkt und Analyse als reine *p*-Nitro-benzoesäure. Sie schmolz bei 236°, während Erlenmeyer und Lipp<sup>1)</sup> den Schmelzpunkt bei 236–237° angeben.

0.1964 g Sbst.: 0.3620 g CO<sub>2</sub>, 0.0622 g H<sub>2</sub>O. — 0.1819 g Sbst.: 13.5 ccm N (20°, 751 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 50.30, H 2.99, N 8.38.

Gef. » 50.27, » 3.54, » 8.54.

Beim Umkrystallisieren des Hydrochlorids des *p*-Nitro-phenäthylamins wurden aus den alkoholischen Mutterlaugen noch 9 g nur schwach gelb gefärbte, nadelförmige Krystalle isoliert, die sich im Gegensatz zur *para*-Verbindung sehr leicht in kaltem Alkohol lösten und schon gegen 160° schmolzen. Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz zeigt, daß hier das Hydrochlorid eines isomeren Nitro-phenäthylamins vorliegt.

0.1410 g Sbst.: 17.5 ccm N (24°, 750 mm). — 0.1760 g Sbst.: 0.1250 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 13.83, Cl 17.53.

Gef. » 14.08, » 17.56.

Die Verbindung ist identisch mit dem bisher nicht dargestellten *m*-Nitro-phenäthylamin-hydrochlorid, da bei ihrer Oxydation *m*-Nitro-benzoesäure zu gewinnen war:

2.5 g Substanz wurden mit einer Bichromatmischung, wie für die *p*-Verbindung angegeben, oxydiert. Es wurden 1.12 g schwach gelbliche, in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht lösliche Blättchen vom Charakter einer Säure erhalten, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 140° schmolz. Sie erwies sich demnach als *m*-Nitro-benzoesäure, deren Schmelzpunkt nach Naumann<sup>2)</sup> und Widmann<sup>3)</sup> bei 140–141° liegt.

#### *p*-Nitro-phenäthylalkohol.

Eine Lösung von 10 g *p*-Nitro-phenäthylaminchlorid in 1 l Wasser wurde nach Zusatz von 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade schwach erwärmt und darauf portionsweise mit einer Lösung von 11 g Kaliumnitrit (2.5 Mol.) in 100 ccm Wasser versetzt. Es trat starke Stickstoffentwicklung ein, und nach kurzer Zeit begann die Abscheidung eines erst gelblich, dann bräunlich gefärbten Öls. Nach be-

1) A. 219, 216 [1883]. 2) A. 183, 205. 3) A. 193, 214.

endeter Eintragung wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann ließ man die Flüssigkeit abkühlen, neutralisierte sie und schüttelte mit Äther aus. Beim Verdunsten des mit Natriumsulfat getrockneten Ätherextraktes hinterblieb ein braungelbes Öl, das, stark abgekühlt und über Schwefelsäure aufbewahrt, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden von der öligen Mutterlauge abgesaugt und auf Ton gepreßt. Das Rohprodukt (2.65 g) lieferte beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von viel Ligroin, wenig Äther und einigen Tropfen Alkohol reinen *p*-Nitro-phenäthylalkohol in schwach gelblichen, zu Büscheln angeordneten, langen Nadeln vom Schmp. 64°.

0.1275 g Sbst.: 0.2680 g CO<sub>2</sub>, 0.0610 g H<sub>2</sub>O. — 0.2000 g Sbst.: 14.6 ccm N (22°, 762 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 57.48, H 5.39, N 8.38.  
Gef. » 57.33, » 5.35, » 8.47.

Trotz mehrfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen ließ sich die Ausbeute, die meist etwa 35 % der Theorie betrug, nicht weiter steigern. Es bildete sich stets nebenher in größeren oder geringeren Mengen ein gelbliches, nicht näher untersuchtes Öl, das mitunter einen nicht unbeträchtlichen Teil des entstandenen Alkohols in Lösung hielt.

#### *p*-Amido-phenäthylalkohol.

In ein Gemisch von 5 g granuliertem Zinn und 15 ccm rauchender Salzsäure wurden in Portionen 2.5 g *p*-Nitro-phenäthylalkohol unter gleichzeitiger Kühlung eingetragen. Nach vollständiger Lösung der Substanz wurde die Flüssigkeit noch 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit, filtriert und nach Aufkochen mit Tierkohle auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die zurückbleibende krystallinische Masse ergab, in wenig Alkohol gelöst, beim Fällen der alkoholischen Lösung mit viel Äther das Hydrochlorid des *p*-Amido-phenäthylalkohols in Form feiner, fast farbloser Kryställchen im Gewicht von 2.6 g, d. h. in beinahe theoretischer Ausbeute. Nochmals in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt, schmolz die Substanz unverändert bei 171°. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton, Chloroform und Ligroin. Bei längerem Stehen färbt sich die wäßrige und alkoholische Lösung der Verbindung braun.

0.1095 g Sbst.: 0.0900 g AgCl. — 0.2820 g Sbst.: 20.1 ccm N (22°, 756 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO, HCl. Ber. N 8.07, Cl 20.46.  
Gef. » 8.20, » 20.33.

*p*-Oxy-phenäthylalkohol (Tyrosol).

1 g *p*-Amido-phenäthylalkohol-Hydrochlorid wurde zusammen mit 1 g Kaliumnitrit in 200 ccm Wasser gelöst und die mit Salzsäure genau neutralisierte Lösung etwa 6 Stunden lang auf einer Temperatur von 70° gehalten, wobei deutliche Gasentwicklung zu beobachten war. Nach beendeter Reaktion war die Flüssigkeit gelblich gefärbt und mit geringen Mengen eines bräunlichen Harzes durchsetzt, das sich durch Aufkochen mit Tierkohle und Filtrieren entfernen ließ. Das klare Filtrat wurde direkt erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt lieferte beim Verdunsten ein gelbliches, sofort krystallinisch erstarrendes Öl, das beim Umkrystallisieren aus Chloroform 0.35 g reines Tyrosol vom Schmp. 93° in einer Ausbeute von etwa 45 % der Theorie ergab.

0.1098 g Subst. (im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getr.): 0.2764 g CO<sub>2</sub>, 0.0720 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.56, H 7.25.

Gef. » 69.22, » 7.40.

III. Tyrosol aus *p*-Amido- $\omega$ -phenyl-äthylamin.

*p*-Amido- $\omega$ -phenyl-äthylamin wurde durch Reduktion von *p*-Nitro- $\omega$ -phenyl-äthylamin wie folgt erhalten:

Zu einem Gemisch von 5 g granuliertem Zinn und 25 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 wurden unter Kühlung allmählich 2 g *p*-Nitro-phenyl-äthylamin-hydrochlorid gesetzt. Nach vollständiger Lösung des Nitrokörpers erwärmte man die Flüssigkeit noch 1/2 Stunde auf dem Wasserbade, verdünnte sie dann mit Wasser, entfernte das Zinn mit Schwefelwasserstoff und klärte das Filtrat vom Schwefelzinn durch Aufkochen mit Kohle. Die auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeeengte Lösung wurde mit Alkohol gefällt, das ausgefallene Salz wieder in wenig Wasser gelöst und nach dem Filtrieren der Lösung mit viel Alkohol von neuem abgeschieden.

Man erhielt auf diese Weise 2 g des Dihydrochlorids des *p*-Amido- $\omega$ -phenyl-äthylamins als feinkrystallinisches, schwach bräunliches Pulver, das bei 110° getrocknet bei ca. 296° unter Zersetzung schmolz.

0.1351 g Subst.: 0.1839 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, 2HCl. Ber. Cl 33.97. Gef. Cl 33.67.

Wie die Analyse zeigte, wurde die Substanz wasserfrei isoliert. T. B. Johnson und H. H. Guest<sup>1)</sup> beschreiben ein auf anderem Wege dargestelltes *p*-Amido-phenäthylamin-hydrochlorid, das aus Alkohol und Äther als körniges Pulver mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O erhalten wurde

<sup>1)</sup> C. 1910, I, 1703.

und sich bei 270—280° zersetzte. Mit der Aufklärung dieser Differenz haben wir uns nicht weiter beschäftigt.

Die Überführung des *p*-Amido-phenäthylamins in Tyrosol mittels salpetriger Säure lieferte trotz mannigfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen infolge der vielen Nebenreaktionen immer nur schlechte Ausbeuten.

1 g *p*-Amido-phenäthylamin-dihydrochlorid wurde zusammen mit 1.8 g Kaliumnitrit (4 Mol.) in 200 ccm Wasser gelöst und in kleinen Portionen mit einer Lösung von 2 Mol. HCl versetzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde kurze Zeit aufgekocht und dann die erkaltete Flüssigkeit mit Bicarbonat neutralisiert. Bei erschöpfender Ätherextraktion ließen sich daraus 0.12 g eines klebrigen Harzes isolieren, aus dem beim Auskochen mit Chloroform nur 0.03 g Tyrosol in Form farbloser Kryställchen vom richtigen Schmp. 93° zu gewinnen waren. Die Verbindung gab die Millonsche Reaktionen und zeigte im übrigen alle Eigenschaften des Tyrosols.

Über die Eigenschaften des Tyrosols, die früher genau beschrieben wurden<sup>1)</sup>, ist noch Folgendes nachzutragen:

Tyrosol reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte nur sehr langsam, dagegen sehr schnell und intensiv bei Wasserbadwärme. Fehlingsche Lösung erfährt auch bei längerem Kochen keine Reduktion.

Tyrosol läßt sich bei gewöhnlichem Luftdruck ebenso wie im Vakuum unzersetzt destillieren. Unter einem Druck von 18 mm geht es bei 195° als ölige Flüssigkeit über, die sofort in der Vorlage erstarrt.

Die Krystallform des Tyrosols ist rhombisch. Nachstehend sei noch das Resultat der Krystallbestimmungen mitgeteilt, die von Hrn. Dr. Blaß im mineralogischen Institut der Universität Breslau (Direktor Geh. Reg.-Rat Prof. Hintze) ausgeführt wurden:

Aus Chloroform scheidet sich das Tyrosol in feinen, dünnen, biegsamen Nadeln aus, die eine goniometrische Untersuchung nicht gestatten.

Aus Wasser krystallisiert es in deutlich ausgebildeten, breiten, jedoch dünnen Individuen, die wasserhell und glänzend sind. Typisch ist die rosettenartige Vereinigung der Krystalle.

Die Flächen gaben leider infolge der stets auftretenden, äußerst feinen Vicinalflächen unbestimmte, verzerrte Signale, die eine eindeutige Bestimmung völlig ausschlossen. Ich konnte nur das Auftreten eines Prismas mit äußerst stumpfem Winkel und einer sehr steilen Pyramide beobachten. Die platte Gestalt wird durch Vorherrschen von zwei parallelen Prismenflächen bedingt.

<sup>1)</sup> F. Ehrlich, B. 44, 139 [1911].



Deutlich ließen sich die optischen Eigenschaften der Krystalle beobachten und bestimmen. Die aus Chloroform auskrystallisierten Individuen lieferten vorzügliche Interferenzbilder, die die Krystalle eindeutig in das rhombische System verweisen. Wähle ich das beobachtete Prisma zum vertikalen, den stumpfen Winkel vornliegend und bringe das Krystall in eine solche Lage, als wenn es auf der Querfläche (100) ruhte, so ist Ebene der optischen Achsen die Längsfläche (010); erste Mittellinie, Achse der größten Elastizität, ist die Brechungsdiagonale  $a$ . Die Apertur der Achsen wurde in Cedernholzöl von den Brechungsquotienten:

für Li	Na	Tl
$n = 1.4969$	1.4990	1.5014

an einem natürlichen Krystall bestimmt:

für Li	Na	Tl
$2 H = 52^{\circ} 5'$	$53^{\circ} 18'$	$54^{\circ} 0'$

und der scheinbare Achsenwinkel in Luft hieraus berechnet:

für Li	Na	Tl
$2 E = 83^{\circ} 46' 24''$	$84^{\circ} 29' 50''$	$85^{\circ} 56' 32''$

#### IV. Hordenin aus Tyrosol.

##### *p*-Oxy-phenäthylchlorid aus Tyrosol.

3 g Tyrosol wurden in einem Schießrohr mit 30 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1.19) eingeschmolzen und das Gemisch 3 Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt. In dieser Zeit schied sich aus der salzsauren Flüssigkeit ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Öl ab, das nach Verdünnen der Salzsäure mit Wasser mit Äther ausgeschüttelt wurde. Der mit geglühtem Natriumsulfat getrocknete Ätherextrakt hinterließ beim Verdunsten des Äthers einen öligen Rückstand, der bei der Destillation unter 20 mm Druck bis fast auf den letzten Tropfen bei  $157^{\circ}$  als gelbliche Flüssigkeit überging. In dem Fraktionskolben blieben nur geringfügige Mengen eines braunen Harzes zurück. Das auf diese Weise erhaltene Chlorid wurde rein in einer Ausbeute von 3 g, d. h. 88 % der Theorie gewonnen. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Äther und in Alkalilauge, aus der es bei baldigem Zusatz von Säuren unverändert wieder abzuscheiden ist.

0.1901 g Sbst.: 0.1740 g AgCl

$C_8H_9OCl$ . Ber. Cl 22.68. Gef. Cl 22.63.

Die Verbindung erwies sich in allen ihren Eigenschaften identisch mit dem schon von J. v. Braun<sup>1)</sup> auf komplizierterem Wege aus Phenyl-äthylalkohol gewonnenen *p*- $\beta$ -Chloräthyl-phenol,  $Cl.CH_2.CH_2.C_6H_4.OH$ .

<sup>1)</sup> B. 45, 1281 [1912].

## Hordenin.

3 g *p*-Oxy-phenäthylchlorid wurden in einem Einschlußrohr mit einem Überschuß der berechneten Menge 33-proz. alkoholischer Dimethylamin-Lösung 3 Stunden auf 100° erhitzt. Die dann nach Verdampfen des Alkohols und Amins verbleibende krystallinische Masse wurde in wenig Wasser aufgenommen, mit einem Überschuß von Natriumcarbonat versetzt und im Extraktionsapparat erschöpfend mit Äther ausgezogen. Beim Verdampfen des Äthers blieb die freie Base fast farblos zurück und ließ sich durch Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohle vollständig reinigen. Bei Aufarbeitung der Mutterlaugen wurden im ganzen 3 g reines Hordenin gewonnen, d. h. 95 % der theoretischen Ausbeute. Das Hordenin krystallisierte aus Wasser, in dem es sich ziemlich schwer löste, in feinen weißen Nadelchen und schmolz bei 118° übereinstimmend mit den früher erhaltenen Präparaten. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform und rötet Phenolphthalein-Lösung.

0.1128 g Sbst. (im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getr.): 0.3007 g CO<sub>2</sub>, 0.0933 g H<sub>2</sub>O. — 0.1235 g Sbst.: 9.4 ccm N (24°, 736 mm). — 0.1661 g Sbst.: 12.1 ccm N (22°, 758 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 72.73, H 9.09, N 8.49.

Gef. » 72.70, » 9.25, » 8.47, 8.41.

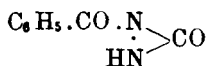
### 310. Otto Diels und Harukichi Okada: Über die Konstitution der aus Benzoyl-chlorharnstoff und Alkali entstehenden Verbindung.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Juli 1912.)

Der Benzoyl-chlorharnstoff, der nach Chattaway und Wünsch<sup>1)</sup> bei der Chlorierung von Benzoylharnstoff entsteht, läßt sich nach Beobachtungen von O. Diels und A. Wagner<sup>2)</sup> auch aus Benzoyl-cyanamid ohne Schwierigkeit darstellen.

Bei der Einwirkung von verdünntem Alkali verliert er 1 Molekül Salzsäure und verwandelt sich, wie die letztgenannten Autoren gezeigt haben, in ein Produkt, dem — zunächst ohne Beweis — die Strukturformel:



zugrunde gelegt wurde.

<sup>1)</sup> Soc. 95, 129 [1909].

<sup>2)</sup> B. 45, 874 [1912].