131. Hugo Voswinckel:
Über eine neue Synthese des Hordenins.

(Eingegangen am 28. November 1911.)

Das von Leger¹⁾ in dem Auszug der Gerstenkeimlinge aufgefunden Alkaloid: Hordenin, [*p*-Oxyphenyl-äthyl]-dimethylamin:

wurde schon von anderer Seite²⁾ synthetisch dargestellt. Der nachstehend beschriebene einfache und naheliegende Weg zu einer allgemeinen Synthese der Oxyphenyl-äthylamin-Basen wurde aber noch nicht, oder wenigstens nicht mit Erfolg³⁾, eingeschlagen.

Das neue Verfahren verläuft im Sinne der nachstehenden Reaktionsfolge:

Chlormethyl-anisyl-ke-ton (1), dargestellt nach der Methode von F. Kunckell und F. Johansen⁴⁾ wird mit Dimethylamin in das Aminoketon (2) übergeführt und nach Abspaltung der Methyl-Gruppe mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.7 (vergl. Reaktionsschema 3) durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.96 und Phosphor unter Druck zu Hordenin (4) reduziert⁵⁾.

12 g *p*-Chlormethyl-anisyl-ke-ton, dargestellt nach der Methode von F. Kunckell und F. Johannsen⁶⁾ und 20 g einer 33-proz. alkoholischen Dimethylamin-Lösung werden in einem geschlossenen Gefäß bis zur Lösung, welche in der Regel nach wenigen Minuten unter Selbsterwärmung eintritt, geschüttelt, 24 Stunden sich selbst überlassen, alsdann in offener Schale zwecks Entfernung des überschüssigen Dimethylamins 24 Stunden im Vakuum bei Zimmertemperatur abgedunstet, mit Wasser verdünnt, mit stark verdünnter und entfärbter

¹⁾ C. r. **142**, 108 [1906].

²⁾ G. Barger, Soc. **95**, 2193 [1909]; K. W. Rosenmund, B. **43**, 306 [1910]; Fr. Bayer & Co., D. R. P. Kl. 12 Nr. 23069 (9. Januar 1910).

³⁾ Tutin, Soc. **95**, 2114 [1909]. ⁴⁾ B. **30**, 1714 [1897].

⁵⁾ D. R. P. Ann. Kl. 12 q [15. Februar 1911], V. 9882, IV/12 q.

⁶⁾ B. **30**, 1714 [1897].

Jodwasserstoffsäure angesäuert, filtriert, mit Blutkoble geschüttelt und auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft. Die so erhaltene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ergibt nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus Wasser farblose Krystallprismen vom Schmp. 150°. Sie stellen das jodwasserstoffsäure Salz der obigen Base dar. Ausbeute 62 % der Theorie.

0.1840 g Sbst.: 0.2866 g CO₂, 0.0907 g H₂O. — 5.8116 CN (20°, 753,8 mm).
— 0.1865 g Sbst.: 0.1350 g JAg.

C₁₁H₁₆NO₂J. Ber. C 41.12, H 4.98, J 39.51, N 4.36.
Gef. » 41.49, » 5.33, » 39.14, » 4.01.

Die freie Base, durch Alkali abgeschieden, ist ein farbloses Öl, welches in einer Kältemischung erstarrt und dann gegen 30° schmilzt.

p-Oxyphenyl-dimethylaminomethyl-keton,
HO.C₆H₄.CO.CH₂.N(CH₃)₂.

5 g *p*-Methoxyphenyl-dimethylaminomethyl-keton-Jodhydrat, 10 ccm Jodwasserstoffsäure (1.7) und 1 g Phosphor werden eine halbe Stunde lang in offenem Kolben in gelindem Sieden erhalten, alsdann wird die Jodwasserstoffsäure größtentheils abdestilliert, der beim Erkalten zu einer schneeweißen Krystallmasse erstarrende Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Blutkohle behandelt, filtriert und zur Sirupdicke eingedampft. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Flüssigkeit wird abgepreßt, nochmals aus Wasser und sodann nach sorgfältigem Trocknen aus Aceton-Äther unter Zusatz von einigen Tropfen absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so das Jodhydrat der obigen Base in feinen weißen Nadelchen vom Schmp. 176°. Ausbeute annähernd 100 % der Theorie.

0.1775 g Sbst.: 0.2565 g CO₂, 0.0865 g H₂O. — 5.07 ccm N (17.0°, 763.9 mm). — 0.2199 g Sbst.: 0.1678 g AgJ.

C₁₀H₁₄O₂NJ. Ber. C 39.09, H 4.56, N 4.56, J 41.37.
Gef. » 39.41, » 5.41, » 4.10, » 41.06.

Die freie Base scheidet sich auf Zusatz von Alkalien aus der wäßrigen Lösung nicht ab und läßt sich ihr auch durch Äther nicht entziehen. Die Lösung ihres jodwasserstoffsäuren Salzes wurde daher mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt, filtriert, mit Schwefelwasserstoff behandelt und zur Krystallisation eingedampft. Man erhält so ein gelbliches Krystallpulver, welches aus Äther (in dem es schwer löslich ist) + Ligroin umkrystallisiert, farblose Prismen vom Schmp. 142° ergab.

[*p*-Oxyphenyl-äthyl]-dimethyl-amin (Hordenin),
 $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

5 g *p*-Oxyphenyl-dimethylaminomethyl-keton-Jodhydrat, 10 cem Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.96 und 1 g Phosphor wurden im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 125° erwärmt. Nach Abdestillieren von etwa $\frac{2}{3}$ und Entfernen des Restes der überschüssigen Jodwasserstoffsäure durch Abdampfen auf dem Wasserbade wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda stark alkalisch gemacht, mit Blutkohle behandelt und mit Äther ausgezogen. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb ein alsbald erstarrendes Öl, welches, aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, in Übereinstimmung mit dem natürlichen Hordenin den Schmp. 118° zeigte. Es reduziert die amoniakalische Silberlösung und gibt mit Millons Reagens die rote, mit Phenolphthalein die violette, für das Hordenin charakteristische Färbung. Durch kurzes Schütteln mit Jodmethyl geht es in das Jodmethylat vom Schmp. 228—229° (in Übereinstimmung mit Rosenmund)¹⁾ über. Ausbeute etwa 10% der Theorie.

Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

132. Felix Ehrlich und P. Pistschimuka: Überführung von Aminen in Alkohole durch Hefe- und Schimmelpilze.

[Aus dem Landwirtschaftlich-technologischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Über das Verhalten von Hefe- und Schimmelpilzen gegen Amine liegen bisher nur sehr vereinzelte Angaben vor²⁾. Untersuchungen darüber schienen namentlich in der Richtung von Interesse, ob primäre Amine vom Typus $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ günstige Stickstoffnährstoffe für die Hefe bilden, und ob ihr chemischer Abbau durch Hefe und ähnliche Pilze der Fuselölbildung aus Aminosäuren analog verläuft.

Die folgenden Versuche zeigen, daß die verschiedensten Heferassen primäre Amine angreifen und für die Zwecke ihres Eiweißaufbaues verwerten können. Die Assimilation erfolgt aber in ähnlicher Weise unvollkommen wie bei den Aminosäuren, indem aus den Aminen offenbar unter Wasseranlagerung mittels eines hydratisierenden Enzyms nur Ammoniak abgespalten wird, das die Hefen weiter auf Eiweiß verarbeiten, während das Kohlenstoffgerüst der

¹⁾ l. c.

²⁾ F. Czapek, Biochemie der Pflanzen.