

1813. H. J. Roth und A. Brandau

Über die Aminolyse von Styroloxyd

Darstellung von Phenylaminoäthanol

IV. Mitteilung: Aminolyse von Epoxyden*)

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg

Direktor: Prof. Dr. R. Dietzel

(Eingegangen am 13. Juni 1959)

Bei der Ringöffnung von Styroloxyd mit Ammoniak oder Ammoniak-Derivaten sollten nach der von *K. Krassusky* aufgestellten Regel¹⁾ immer 1-Phenyl-2-amino-äthanol-(1)-Derivate entstehen.

M. Tiffeneau und *E. Fourneau*²⁾ berichteten 1908 über die quantitative Umsetzung von Styroloxyd mit Dimethylamin zu 1-Phenyl-2-dimethylamino-äthanol-(1).

*W. S. Emerson*³⁾ konnte 1945 durch Anlagerung von Ammoniak an Styroloxyd mit 18%iger Ausbeute 1-Phenyl-2-amino-äthanol-(1) und durch Anlagerung von einigen primären und sekundären Aminen die am Stickstoff entsprechend substituierten Aminoalkohole in meist guter Ausbeute (um 80%) erhalten.

W. B. Wheatley und Mitarbeiter⁴⁾ stellten 1950 durch Reaktion mit Isopropylamin das 1-Phenyl-2-isopropylamino-äthanol-(1) in 71%iger Ausbeute her.

W. Beck und Mitarbeiter⁵⁾ gelangten 1951 durch Umsetzung mit Methylbenzylamin zum 1-Phenyl-2-methylbenzylamino-äthanol-(1); Ausbeute 83%.

C. L. Browne und *R. E. Lutz*⁶⁾ erhielten 1952 durch Umsetzung von Styroloxyd mit Benzylamin 61,2% 1-Phenyl-1-benzylamino-äthanol-(1) und 4% 1-Phenyl-1-benzylamino-äthanol-(2).

J. A. Castro und Mitarbeiter⁷⁾ berichteten 1954, daß sie bei der Umsetzung von Styroloxyd mit Ammoniak 1-Phenyl-2-amino-äthanol-(1) und 1-Phenyl-1-amino-äthanol-(2) im Verhältnis 3,6 : 1 erhielten.

U. Hoffmann, *H. H. Kuhn* und *H. Brugger* beschreiben in einer Patentschrift vom 30. 8. 1956⁸⁾ die Gewinnung der gleichen Aminoalkohole aus Styroloxyd und Ammoniak unter verschiedenen Bedingungen. Schließlich sei eine Mitteilung von

*) III. Mitt.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 292/64, 234 (1959).

¹⁾ Literaturzusammenstellung s. *Houben-Weyl*, Methoden der org. Chemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Aufl., Band XI/1 (1957), Seite 315.

²⁾ *M. Tiffeneau* und *E. Fourneau*, Compt. rend. l'Acad. d. Sc. 146, 697 (1908).

³⁾ *W. S. Emerson*, J. Amer. chem. Soc. 67, 516 (1945).

⁴⁾ *W. B. Wheatley* u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 72, 1658 (1950).

⁵⁾ *W. Beck* u. Mitarb., J. org. Chemistry 16, 1434 (1951).

⁶⁾ *C. L. Browne* und *R. E. Lutz*, J. org. Chemistry 17, 1187 (1952).

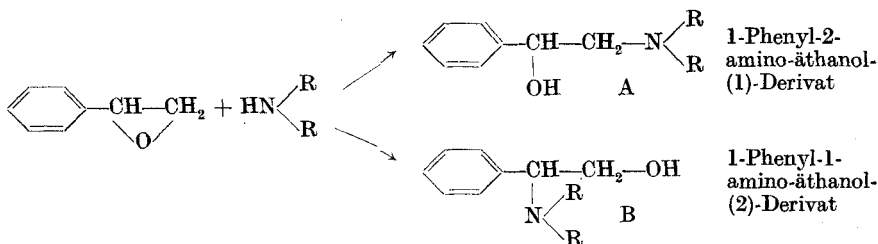
⁷⁾ *J. A. Castro* u. Mitarb., J. org. Chemistry 19, 1444 (1954).

⁸⁾ Dtsch. Bundes-Pat. Anm. D 19814, Bekanntmachung 30. 8. 1956.

W. Ziegenbein und W. Franke⁹⁾ erwähnt, die 1957 bei der Umsetzung einiger Laktame mit Styroloxyd ausschließlich 1-Phenyl-2-N-äthanol-(1)-laktame erhielten.

Bei eigenen, in anderem Zusammenhang durchgeführten Versuchen über die Aminolyse von Styroloxyd mit Hexamethylen-tetramin¹⁰⁾ und mit Purinbasen¹¹⁾ wurden jeweils nur die 1-Phenyl-2-amino-äthanol-(1)-Derivate erhalten.

Bemerkenswert ist, daß nur in zwei Fällen, nämlich bei der Umsetzung von Styroloxyd mit Ammoniak und mit Benzylamin neben dem Hauptprodukt A die Entstehung einer kleineren Menge an isomerer Verbindung B beschrieben wurde:



Uns interessierte, an Hand einer größeren Zahl verschiedener Ammoniakderivate zu untersuchen, ob die Aminolyse des Styroloxyds nur in diesen beiden Fällen zu den Isomeren A und B führt, oder ob es sich dabei vielmehr um eine allgemeine Reaktion handelt. Die zitierten Arbeiten wurden teilweise unter anderer Zielsetzung ausgeführt, so daß es denkbar ist, daß nicht immer auf die Entstehung zweier Isomeren geachtet wurde.

Unter vergleichbaren Versuchsbedingungen wurden folgende Verbindungen zur Aminolyse des Styroloxyds eingesetzt:

Ammoniak

| | |
|------------------|--|
| Primäre Amine: | Methylamin Äthylamin Äthanolamin γ -Methoxypropylamin Benzylamin α -Phenyläthylamin 1-Phenyl-2-amino-äthanol Anilin p-Toluidin |
| Sekundäre Amine: | Dimethylamin Diäthylamin Diäthanolamin Pyrrolidin |

⁹⁾ W. Ziegenbein und W. Franke, Chem. Ber. 90, 2291 (1957)

¹⁰⁾ H. J. Roth, diese Zeitschrift, 292/64, 76 (1959).

¹¹⁾ H. J. Roth, diese Zeitschrift, 292/64, 234 (1959).

| | |
|--------------------------------|----------------------|
| | Piperidin |
| | Morpholin |
| | Piperazin |
| | 1-Ephedrin |
| Tertiäre Amine: | Trimethylamin |
| | Triäthylamin |
| | Triäthanolamin |
| | N-Methylpyrrolidin |
| | N-Äthylpyrrolidin |
| | N-Methylpiperidin |
| | N-Äthylpiperidin |
| | N-Methylmorpholin |
| | N-Äthylmorpholin |
| | Hexamethylentetramin |
| Säureamide: | Acetamid |
| | Benzamid |
| N-substituierte Säureamide: | Methylacetamid |
| | Äthylacetamid |
| | Methylbenzamid |
| | Äthylbenzamid |
| Dicarbonsäureimide: | Succinimid |
| | Phthalimid |
| Purine: | Theobromin |
| | Theophyllin |

Auf Temperaturen über 120° und die Anwendung von Druck wurde verzichtet, um extreme Versuchsbedingungen und dadurch einen andersartigen Verlauf der Umsetzungen zu vermeiden.

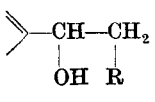
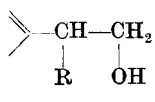

Neben der Untersuchung der isolierten Phenyläthanolamine richteten wir unser Augenmerk besonders auf das in den Mutterlaugen verbliebene Basengemisch.

Es war naheliegend, die isolierten Umsetzungsprodukte sowie die verbliebenen Mutterlaugen papierchromatographisch auf das Vorhandensein von kleinen Mengen B neben A zu untersuchen. Besonders geeignet erwies sich das Entwicklungsgemisch n-Butanol : Eisessig : Wasser = 4 : 1 : 1. Bei dem aus Styroloxyd und Ammoniak erhaltenen Isomerenpaar wurde mit Dioxan/Wasser eine bessere Trennung erreicht. Wir arbeiteten daher systematisch mit beiden Gemischen. Wie zu erwarten war, unterschieden sich die gefundenen Rf-Werte für A und B nur um einen geringen, jedoch stets gut reproduzierbaren Betrag.

In Tabelle 1 sind die Rf-Werte je eines Isomerenpaares mit primärer, sekundärer und tertiärer Aminogruppe — entwickelt mit Butanol-Eisessig-Wasser (= Bu) und mit Dioxan-Wasser (= D) — gegenübergestellt.

Im Gemisch Bu laufen die Verbindungen vom Typ A weiter als die Verbindungen vom Typ B; im Gemisch D ist es umgekehrt, so daß bei Verwendung beider Methoden B neben A sicher nachgewiesen wird.

Tabelle 1

| | |  |  |
|--|----|---|---|
| R = —NH ₂ | Bu | 0,63 | 0,62 |
| | D | 0,63 | 0,68 |
| R = —NH—CH ₂ —C ₆ H ₅ | Bu | 0,85 | 0,83 |
| | D | 0,84 | 0,86 |
| R = —N  | Bu | 0,81 | 0,77 |
| | D | 0,81 | 0,85 |

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die dargestellten 1-Phenyl-2-amino-äthanol-(1) sollten ferner zur Untersuchung des Einflusses der N-Substituenten auf den quantitativen Verlauf der Hydraminspaltung zweiter Art¹²⁾ dienen, worüber gesondert berichtet werden soll.

Die in Tabelle 2 unter „Am“ nicht aufgeführten Ammoniakderivate setzten sich unter sämtlichen, in den Spalten 3 und 4 angegebenen Bedingungen nicht mit Styroloxyd um.

Als zusammenfassendes Ergebnis der zahlreichen Umsetzungen ist hervorzuheben, daß die Aminolyse des Styroloxyds lediglich mit Ammoniak und mit Benzylamin zu den Isomeren A und B führte. In allen anderen Fällen entstanden nur Verbindungen vom Typ A, wobei auch solche Derivate, die aus der Umsetzung von 2 Molekülen St mit einem Molekül Am resultierten, einbegriffen sind.

Eine Unterscheidung der Verbindungen A (mit sekundärer OH-Gruppe) und B (mit primärer OH-Gruppe) durch Behandeln mit Phthalsäureanhydrid in heißem Benzol war nicht möglich, da sich in beiden Fällen sehr leicht die entsprechenden Phthalsäureester bildeten. Das auffallende Verhalten der sekundären OH-Gruppen in den Verbindungen vom Typ A dürfte durch die nachbarständige Aminogruppe bedingt sein.

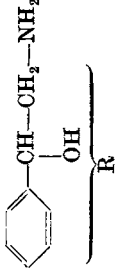


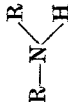
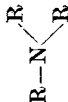
Einige Phenyläthonalamine wurden ferner auf verschiedenen Wegen erhalten:

- I: 1. siehe Tabelle 2!
- 2. durch Verseifen von XXV.
- Ia: 1. siehe Tabelle 2!
- 2. durch Reduktion von Acetophenonalkohol-oxim mit LiAlH₄.
- XIV: 1. siehe Tabelle 2!
- 2. durch Behandeln von XXIV mit Ameisensäure.
- 3. durch Vakuumdestillation von XXII.
- XV: 1. siehe Tabelle 2!
- 2. durch Vakuumdestillation von XXIII.

Das in Tabelle 2 nicht aufgeführte Derivat XVIIIa: 1-Phenyl-1-piperidino-äthanol-(2), wurde durch Reduktion von α -Phenyl- α -piperidino-essigsäure mit LiAlH₄ gewonnen.

¹²⁾ Vgl. H. Auerhoff und H. J. Roth, diese Zeitschrift, 289/61, 470 (1956).

Tabelle 2
Umsetzung von Styroloxyd mit Ammoniak und Ammoniakderivaten

| Am | Mol-Verhältnis St : Am | Lösungsmittel (Katalysator) | Bedingungen Zeit Temperatur | Reaktionsprodukte Formel-Nr. | Ausb. in % *) | Schmelzpunkte | R _f -Werte ***) | | | |
|-----------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|---------------|---|----------------------------|------|-----------------------------------|------------------|
| NH ₃ | 1 : 6 | Wasser/ Äthanol | 50 Stdn. 4° |  I | 28,5 | Base 40–41° H. Chl. 212–213° Sulfat 258–260° Oxalat 230–231° | B 0,63 D 0,63 | | | |
| | | | |  Ia | | | | 7,3 | H. Chl. 149–150° | B 0,62 D 0,68 |
| NH ₃ | 1 : 3 | Wasser/ Äthanol | 50 Stdn. 50° |  I | 3,7 | **) | | | | |
| | | | |  II | | | | 11,2 | Oxalat 165–166° | B 0,85 D 0,83 |
| | | | |  III | | | | 59,5 | Base 100–101° H. Chl. 201–202° | B 0,91 D 0,91 |

*) Bezogen auf Styroloxyd, bei Einsatz von 1 Mol St; Bezogen auf Ammoniakderivat, bei Einsatz von mehr als 1 Mol St.

**) Schmelzpunkte bereits oben unter betr. Formel-Nr. aufgeführt; ebenso R_f-Werte.

***) B = Entwickelt in Butanol-Eisessig-Wasser: 4 : 1 : 1, D = Entwickelt in Dioxan, H. Chl. = Hydrochlorid, H. Brm. = Hydrobromid.

Tabelle 2, Fortsetzung

| Am | Mol.- verhältnis St : Am | Lösungsmittel (Katalysator) | Bedingungen Zeit Temperatur | Reaktionsprodukte Formel- Nr. | Ausb. in % | Schmelzpunkte | R _f -Werte |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|---|---------------|--|-----------------------|
| Methyl- amin | 1 : 3 | Wasser/ Methanol | 60 Stdn. 4° | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ IV | 41 | H.Chl. 105—106° Oxalat 144,5—146° | B 0,61 D 0,63 |
| Methyl- amin | 2 : 1 | Wasser/ Methanol | 36 Stdn. 50° | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ IV | 7,3 | **) | |
| | | | | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ V | 82 | H.Brm. 133—134° Oxalat 150—151° | B 0,83 D 0,80 |
| Äthyl- amin | 1 : 3 | Äthanol/ Wasser | 60 Stdn. 4° | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ VI | 36 | II.Chl. 105—106° | B 0,74 D 0,71 |
| Äthyl- amin | 2 : 1 | Äthanol/ Wasser | 36 Stdn. 50° | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ VI | 9,6 | **) | |
| | | | | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ VII | 78,5 | Base 99—100° H.Chl. 195—196° Oxalat 208—209° | B 0,90 D 0,92 |
| Äthanol- amin | 1 : 3 | Methanol | 3 Tage 4° | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH}_2 \end{array}$ VIII | 32 | Base 90—91° | B 0,64 D 0,67 |

Tabelle 2, Fortsetzung


| Am | Mol- verhältnis St : Am | Lösungsmittel (Katalysator) | Bedingungen Zeit Temperatur | Reaktionsprodukte Formel- Nr. | Ausb. in % | Schmelzpunkte | R _f -Werte |
|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--|---------------|------------------------------------|-----------------------|
| Äthanol- amin | 2 : 1 | Äthanol | 50 Stdn. 50° | $\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ VIII | 10,4 | **) | |
| | | | | $\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ IX | 63 | H.Chl. 179—180° Oxalat 179—180° | B 0,80 D 0,82 |
| γ-Methoxy- propylamin | 2 : 1 | n-Butanol | 10 Stdn. im Sieden am Rückfl. | $\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_3 \end{array}$ X | 93 | Oxalat 139—140° | B 0,88 D 0,87 |
| | | | | $\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_3 \end{array}$ XI | 70,5 | Oxalat 149—150° | B 0,79 D 0,77 |
| Benzyl- amin | 1 : 1 | Methanol | 10 Tage 20° | $\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_3 \end{array}$ X | 2 | **). | |
| | | | | $\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ XII | 53,5 | Base 102—103° H.Chl. 220—222° | B 0,85 D 0,84 |
| | | | |  XIIa | 5 | Base 68—69° Oxalat 170—171° | B 0,83 D 0,86 |

Tabelle 2, Fortsetzung


| Am | Mol- verhältnis St : Am | Lösungsmittel (Katalysator) | Bedingungen Zeit Temperatur | Reaktionsprodukte Formel- Nr. | Ausb. in % | Schmelzpunkte | R _F -Werte |
|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|---|---------------|---|-----------------------|
| 1-Phenyl- 2-amino- äthanol(I) | 1 : 2 | Äthanol | 5 Stdn. im Sieden am Rückfl. | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ II | 33 | **) | |
| | | | | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ III | 36 | **) | |
| α -Phenyl- äthyl- amin | 1 : 1 | Äthanol | 10 Tage 20° | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ XIII | 54 | Base 140—142° H.Chl. 190—191° Sulfat 236—237° | B 0,88 D 0,83 |
| Dimethyl- amin | 1 : 1 | Äthanol | 10 Stdn. im Sieden am Rückfl. | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{R}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ XIV | 82 | H.Chl. 147° Oxalat 139—140° | B 0,67 D 0,74 |
| Diäthyl- amin | 1 : 1 | Äthanol | 10 Stdn. im Sieden am Rückfl. | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{R}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ XV | 80 | Oxalat 140—141° Phosph. 136—137° | B 0,77 D 0,77 |
| Diäthanol- amin | 1 : 1 | Äthanol | 12 Stdn. im Sieden am Rückfl. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ XVI | 76 | H.Chl. 124—125° Oxalat 117—118° | B 0,64 D 0,69 |
| Pyrrolidin | 1 : 1 | Äthanol | 5 Stdn. im Sieden am Rückfl. |  XVII | 84 | Base 59—60° H.Chl. 160—161° | B 0,75 D 0,68 |

Tabelle 2, Fortsetzung




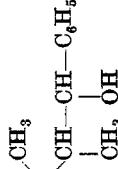
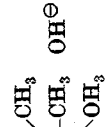
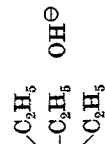
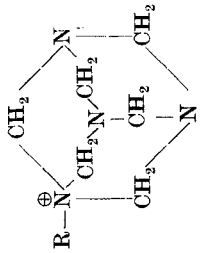
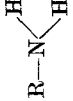
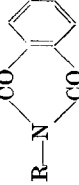
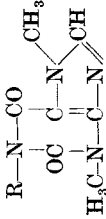
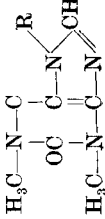
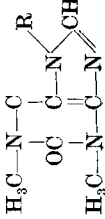
| Am | Mol- verhältnis St : Am | Lösungsmittel (Katalysator) | Bedingungen Zeit Temperatur | Reaktionsprodukte | Formel- Nr. | Ausb. in % | Schmelzpunkte | R _f -Werte |
|--------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|---|----------------|---------------|--|-----------------------|
| Piperidin | 1 : 1 | Äthanol | 3 Stdn. im Sieden am Rückfl. |  | XVIII | 98 | Base 70—71° H.Chl. 191—192° H.Br. 168—169° | B 0,81 D 0,81 |
| Morpholin | 1 : 1 | Äthanol | 3 Stdn. im Sieden am Rückfl. |  | XIX | 96 | Base 82—83° H.Chl. 185—186° H.Br. 178—179° | B 0,67 D 0,73 |
| Piperazin | 2 : 1 | Äthanol | 6 Stdn. im Sieden am Rückfl. |  | XX | 94 | Base 215—216° H.Chl. 237—238° | B 0,88 D 0,85 |
| l-Ephedrin | 1 : 1 | n-Butanol | 10 Stdn. im Sieden am Rückfl. |  | XXI | 89 | H.Chl. 205—206° H.Br. 171—172° | B 0,84 D 0,85 |
| Trimethyl- amin | 1 : 1,5 | Äthanol/ Wasser | 10 Tage 50° |  | XXII | 64 | Chlorid 199—200° Pikrat 199—200° | B 0,63 D 0,74 |
| Triäthyl- amin | 1 : 1,5 | Äthanol | 10 Tage im Sieden am Rückfl. |  | XXIII | 38 | Pikrat 151—152° | B 0,73 D 0,83 |

Tabelle 2, Fortsetzung

| Am | Mol- verhältnis St : Am | Lösungsmittel (Katalysator) | Bedingungen Zeit Temperatur | Reaktionsprodukte Formel- Nr. | Ausb. in % | Schmelzpunkte | R _f -Werte |
|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--|---------------|------------------|-----------------------|
| Hexa- methyl- tetramin | 1 : 1 | Chloroform | 5 Tage 50° |  Cl [⊖] XXIV | 54 | Chlorid 123—124° | — |
| Succin- imid | 1 : 1 | n-Butanol (Pyridin) | 10 Stdn. im Sieden am Rückfl. |  I | 29 | **) | |
| Phthal- imid | 1 : 1 | n-Butanol (Pyridin) | 10 Stdn. im Sieden am Rückfl. |  XXV | 58 | 154—155° | B 0,83 |
| Theo- bromin | 1 : 1 | n-Butanol (Pyridin) | 12 Stdn. im Sieden am Rückfl. |  XXVI | 88 | 161—162° | B 0,92 |
| Theo- phyllin | 1 : 1 | n-Butanol (Pyridin) | 12 Stdn. im Sieden am Rückfl. |  XXVII | 74 | 147—148° | B 0,85 |
| | 1 : 1 | n-Butanol (Pyridin) | 12 Stdn. im Sieden am Rückfl. |  XXVIII | 93 | | B 0,88 |

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden im Lindström-Block bestimmt und sind unkorrigiert.

Papierchromatographie:

Methode Bu:

Papier: Sch. & Sch. 2043b (Mgl.)

Lösungsmittel: n-Butanol : Eisessig : Wasser = 4 : 1 : 1.

Absteigendes Verfahren.

Sprühreagenzien: Ninhydrin,
Dragendorff.

Methode D:

Papier und Sprühreagenzien wie unter „Bu“.

Lösungsmittel: mobile Phase: Dioxan (Merck),

stationäre Phase: Methanol : Wasser = 1 : 1.

Absteigendes Verfahren.

Mit Ausnahme von XIIa waren alle Derivate mit primärer und sekundärer Aminogruppe auf dem Papier durch Besprühen mit Ninhydrin und anschließendes kurzes Erwärmen im Trockenschrank nachweisbar. Alle Derivate mit tertiärer Aminogruppe und solche mit quartärer Ammoniumgruppierung gaben eine positive Dragendorff-Reaktion.

Die Umsetzungsprodukte mit Purinen und Dicarbonsäureimiden konnten im UV-Licht markiert werden.

Die R_f -Werte und Schmelzpunkte der im folgenden beschriebenen Verbindungen, ebenso die bei den einzelnen Umsetzungen angewandten Reaktionsbedingungen sind, sofern sie hier nicht angegeben werden, in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Aufarbeitung der Reaktionsgemische:

Aus den mit wenig Wasser versetzten und mit verdünnter Salzsäure angesäuerten Reaktionsgemischen wurden die Lösungsmittel bei 20° (n-Butanol bei 50°) im Vakuum abgezogen. Zur Entfernung noch vorhandenen Styroloxyds und stickstoffreicher Nebenprodukte wurde mit Äther extrahiert. Die mit verdünnter Natronlauge alkalisierten wäßrigen Lösungen wurden dann erneut mit Äther ausgeschüttelt, die auf diese Weise erhaltenen Basenlösungen mit Natriumsulfat entwässert und im Vakuum zur Trockne eingedampft.

Zur Herstellung von Salzen wurden die Basen in absolutem Äthanol gelöst und mit den entsprechenden Säuren neutralisiert: ätherische Salzsäure, alkoholische Oxalsäurelösung, alkoholisch-wäßrige Bromwasserstoffsäure, alkoholisch-wäßrige Schwefelsäure. Konnte durch Einengen, Zugabe von Äther oder Stehenlassen im Kühlschränk keine Kristallisation erreicht werden, so wurden die Lösungsmittel im Vakuum bei Zimmertemperatur entfernt und aus anderen Lösungsmitteln kristallisiert, die im einzelnen aufgeführt sind.

1-Phenyl-2-amino-äthanol-(1), I:

1-Phenyl-1-amino-äthanol-(2), Ia:

Ansatz: 12 g Styroloxyd (= St) + 35 ml etwa 30%ige, wäßrige Ammoniaklösung + 40 ml Äthanol.

Ausbeuten: 4,2 g I,

0,85 g Ia.

Die Aufarbeitung des Isomergemisches erfolgte nach den Angaben von J. A. Castro und Mitarbeiter⁷⁾.

1-Phenyl-2-amino-äthanol-(1), I:

Di-(2-phenyl-2-hydroxyäthyl)-amin, II:

Tri-(2-phenyl-2-hydroxyäthyl)-amin, III:

Ansatz: 12 g St + 17,1 ml etwa 30%ige, wäßrige Ammoniaklösung + 40 ml Äthanol.

Ausbeuten: 0,5 g I
1,5 g II
7,5 g III

Zur Trennung der einzelnen Aminoalkohole wurde das Basengemisch in warmer, verdünnter Salzsäure gelöst. Beim Abkühlen kristallisierte das Hydrochlorid von III leicht aus. Das in Lösung verbliebene Gemisch von I und II wurde wieder alkalisiert und in Äther aufgenommen. Nach Zugabe von alkoholischer Oxalsäurelösung (pH 5–6) fiel das Oxalat von I kristallin aus. Das Oxalat von II kristallisierte aus der eingeengten Mutterlauge.

Die Schmelzpunkte der Salze von I stimmten mit den in der Literatur angegebenen überein.

Oxalat von II: aus Alkohol-Äther.

| | | | |
|----------------------------|---------------|--------|--------|
| $C_{18}H_{21}O_6N$ (255,2) | Ber.: C 62,23 | H 6,09 | N 4,03 |
| | Gef.: 61,98 | 6,15 | 4,35 |

Hydrochlorid von III: aus Wasser.

| | | | |
|------------------------------|---------------|--------|--------|
| $C_{24}H_{38}O_3NCl$ (413,9) | Ber.: C 69,63 | H 6,81 | N 3,38 |
| | Gef.: 69,88 | 6,82 | 3,35 |

1-Phenyl-2-methylamino-äthanol-(1), IV:

Ansatz: 12 g St. + 30 ml 30%ige, wäßrige Methylaminlösung + 50 ml Methanol.

Ausbeute: 6,2 g IV

Hydrochlorid: aus Aceton; F identisch mit Literaturangabe¹³⁾.

1-Phenyl-2-methylamino-äthanol-(1), IV:

Di-(2-phenyl-2-hydroxyäthyl)-methylamin, V:

Ansatz: 15 g St + 10 ml 30%ige, wäßrige Methylaminlösung + 30 ml Methanol.

Ausbeuten: 1,2 g IV
12,2 g V

Zur Trennung von IV und V wurde das trockene Basengemisch bis pH 5 mit alkohol. Oxalsäurelösung versetzt und eingeengt, wobei ein weißer Brei entstand, der in heißem Wasser gelöst wurde. Nach dem Abkühlen fiel das Oxalat von V aus. Das Oxalat von IV kristallisierte aus der Mutterlauge nach Einengen und Stehenlassen im Kühlschrank.

Oxalat von V: aus Alkohol-Aceton.

| | | | |
|----------------------------|---------------|--------|--------|
| $C_{19}H_{23}O_6N$ (361,3) | Ber.: C 63,15 | H 6,14 | N 3,87 |
| | Gef.: 62,96 | 6,11 | 3,96 |

1-Phenyl-2-äthylamino-äthanol-(1), VI:

Ansatz: 12 g St + 40 ml 30%ige, wäßrige Äthylaminlösung + 50 ml Äthanol.

Ausbeute: 6 g VI

Hydrochlorid von VI: aus Alkohol-Äther.

| | | | |
|----------------------------|---------------|--------|--------|
| $C_{10}H_{16}ONCl$ (201,7) | Ber.: C 59,55 | H 8,00 | N 6,94 |
| | Gef.: 59,47 | 8,08 | 7,06 |

1-Phenyl-2-äthylamino-äthanol-(1), VI:

Di-(2-phenyl-2-hydroxyäthyl)-äthylamin, VII:

Ansatz: 15 g St + 15 ml 30%ige, wäßrige Äthylaminlösung + 30 ml Äthanol.

Ausbeuten: 1,6 g VI
12,7 g VII

Trennung von VI und VII: Das erhaltene Basengemisch wurde in 20 ml Äthanol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, anschließend bis zum Verschwinden der Trübung auf dem Wasserbad erwärmt und langsam abgekühlt. Nach

¹³⁾ Chem. Zbl. 1929, I, 3144; D. Prior, DRP. 469 782, EP 280 574.

einigen Stunden kristallisierte Base VII aus. Base VI konnte aus der Mutterlauge mit Äther ausgeschüttelt werden.

Hydrochlorid von VII: aus Alkohol-Äther.

| | | | |
|-------------------------------|---------------|--------|--------|
| $C_{18}H_{24}O_2N$ Cl (321,8) | Ber.: C 67,18 | H 7,51 | N 4,53 |
| | Gef.: 67,10 | 7,48 | 4,42 |

Oxalat von VII: aus Alkohol-Aceton.

1-Phenyl-2-äthanolamino-äthanol-(1), VIII:

Ansatz: 12 g St + 18 g Äthanolamin + 5 ml Methanol.

Ausbeute: 6,5 g VIII

Die Base kristallisierte aus dem Reaktionsgemisch aus. Umkristallisiert wurde aus Alkohol-Essigester; F identisch mit Literaturangabe³⁾. Die Salze konnten nicht kristallin erhalten werden.

1-Phenyl-2-äthanolamino-äthanol-(1), VIII:

Di-(2-phenyl-2-hydroxyäthyl)-äthanolamin, IX:

Ansatz: 12 g St + 3 g Äthanolamin + 5 ml Äthanol.

Ausbeuten: 1,5 g VIII
9,5 g IX

Zur Trennung der Reaktionsprodukte wurden nach beendeter Reaktion 20 ml Wasser zugesetzt und mit Äther ausgeschüttelt. IX löste sich zusammen mit nicht umgesetztem St im Äther. Die wäßrige Lösung wurde mit verd. Salzsäure neutralisiert und eingengt. Durch Rühren mit Aceton fiel Äthanolamin-Hydrochlorid aus. Das Hydrochlorid von VIII konnte nicht kristallisiert erhalten werden und wurde daher in die Base verwandelt. Die in Äther gelöste Base IX wurde durch Schütteln mit verd. Salzsäure vom Styroloxyd getrennt. Nach dem Einengen der wäßrig-HCl-sauren Lösung von IX und dem Versetzen mit wenig Aceton kristallisierte das Hydrochlorid aus.

Hydrochlorid von IX:

| | | | |
|-------------------------------|---------------|--------|--------|
| $C_{18}H_{24}O_3N$ Cl (337,8) | Ber.: C 63,99 | H 7,16 | N 4,14 |
| | Gef.: 63,05 | 7,12 | 4,21 |

Di-(2-phenyl-2-hydroxyäthyl)- γ -methoxypropylamin, X:

Ansatz: 12 g St + 4,5 g γ -Methoxypropylamin + 20 ml n-Butanol.

Ausbeute: 15,2 g X

Oxalat von X: aus Wasser.

| | | | |
|----------------------------|---------------|--------|--------|
| $C_{22}H_{26}O_7N$ (419,4) | Ber.: C 62,99 | H 6,97 | N 3,34 |
| | Gef.: 62,45 | 6,81 | 3,14 |

1-Phenyl-2- γ -methoxypropylamino-äthanol-(1), XI:

Di-(2-phenyl-2-hydroxyäthyl)- γ -methoxypropylamin, X:

Ansatz: 12 g St + 18 g γ -Methoxypropylamin + 20 ml Äthanol.

Ausbeuten: 14,7 g XI
0,5 g X

Trennung: Das erhaltene Basengemisch wurde mit gesättigter alkoholischer Oxal-säurelösung bis p_H 5 versetzt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Durch Kochen am Rückfluß mit Aceton, dem einige Tropfen Wasser zugesetzt waren, gingen die Oxalate von X, XI und nicht umgesetztem γ -Methoxypropylamin in Lösung. Nach dem Abkühlen fielen sehr bald die Oxalate von Methoxypropylamin und von X aus. Das Oxalat von XI wurde nach Einengen der Mutterlauge kristallin erhalten.

Oxalat von XI:

| | | | |
|----------------------------|---------------|--------|--------|
| $C_{14}H_{21}O_6N$ (299,3) | Ber.: C 56,18 | H 7,57 | N 4,68 |
| | Gef.: 55,78 | 7,28 | 4,56 |

1-Phenyl-2-benzylamino-äthanol-(1), XII:

1-Phenyl-1-benzylamino-äthanol-(2), XIIa:

Ansatz: 12 g St + 10,7 g Benzylamin + 5 ml Methanol.

Ausbeuten: 12 g XII

1,2 g XIIa

Trennung des Isomerenpaares nach den Angaben von *C. L. Browne* und Mitarb.⁹⁾

Di-(2-phenyl-2-hydroxyäthyl)-amin, II:

Tri-(2-phenyl-2-hydroxyäthyl)-amin, III:

Ansatz: 6 g St + 13,7 g I + 30 ml Äthanol.

Ausbeuten: 5,5 g II

5,8 g III

Trennung wie bei der Aufarbeitung des Gemisches: I, II und III angegeben.

1-Phenyl-2-(α -phenyl)-äthylamino-äthanol-(1), XIII:

Ansatz: 12 g St + 12 g α -Phenyläthylamin + 5 ml Äthanol.

Ausbeute: 13 g XIII

Die Base kristallisierte beim Stehenlassen des Reaktionsgemisches im Eisschrank.
Hydrochlorid von XIII: aus Alkohol-Äther.

| | | | |
|----------------------------|---------------|--------|--------|
| $C_{18}H_{20}ONCl$ (277,7) | Ber.: C 69,19 | H 7,25 | N 5,04 |
| | Gef.: 68,9 | 7,17 | 5,06 |

1-Phenyl-2-dimethylamino-äthanol-(1), XIV:

Ansatz: 12 g St + 15 ml 30%ige, wäßrige Dimethylaminlösung + 20 ml Äthanol.

Ausbeute: 13,5 g XIV

Hydrochlorid von XIV: aus Alkohol-Äther. F identisch mit Literaturangabe²⁾.

Oxalat von XIV: aus Aceton.

1-Phenyl-2-diäthylamino-äthanol-(1), XV:

Ansatz: 12 g St + 7,3 g Diäthylamin + 20 ml Äthanol.

Ausbeute: 15,4 g XV

Base: Kp_{20} 140–143°, identisch mit Literaturangabe¹⁴⁾.

Oxalat von XV: aus Aceton.

Phosphat von XV: aus Alkohol-Aceton.

1-Phenyl-2-diäthanolamino-äthanol-(1), XVI:

Ansatz: 12 g St + 10,5 g Diäthanolamin + 20 ml Äthanol.

Ausbeute: 17,5 g XVI

Die Base ist gut wasserlöslich, konnte jedoch aus der mit Kochsalz gesättigten, wäßrigen Lösung durch Perforation mit Äther (oder Chloroform) isoliert werden.

Hydrochlorid von XVI: aus Äthanol-Aceton.

| | | | |
|------------------------------|---------------|--------|--------|
| $C_{12}H_{20}O_3NCl$ (261,7) | Ber.: C 55,06 | H 7,70 | N 5,34 |
| | Gef.: 54,98 | 7,66 | 5,40 |

1-Phenyl-2-pyrrolidino-äthanol-(1), XVII:

Ansatz: 12 g St + 7,1 g Pyrrolidin + 20 ml Äthanol.

Ausbeute: 15,6 g XVII

Base: aus Äthanol-Wasser; F identisch mit Literaturangabe¹⁵⁾.

1-Phenyl-2-piperidino-äthanol-(1), XVIII:

Ansatz: 12 g St + 8,5 g Piperidin + 20 ml Äthanol.

¹⁴⁾ *C. S. Marvel* und *V. du Vigneaud*, *J. Amer. chem. Soc.* **46**, 2093 (1924).

¹⁵⁾ *C. T. Bahner* u. Mitarb., *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4455 (1951).

Ausbeute: 20 g XVIII

Base: aus Alkohol-Wasser; F identisch mit Literaturangabe⁹⁾.

1-Phenyl-2-morpholino-äthanol-(1), XIX:

Ansatz: 12 g St + 8,7 g Morpholin + 20 ml Äthanol.

Ausbeute: 19,6 g XIX

Base: aus Pentan-Hexan; F identisch mit Literaturangabe⁹⁾.

N,N'-Di-(2-phenyl-2-hydroxyäthyl)-piperazin, XX:

Ansatz: 12 g St + 9,7 g Piperazin-Hexahydrat + 30 ml Äthanol.

Ausbeute: 15 g XX

Die Base fällt aus dem Reaktionsgemisch aus; umkrist. aus Tetrahydrofuran.
Hydrochlorid von XX: aus Wasser.

| | | | |
|----------------------------------|---------------|--------|--------|
| $C_{20}H_{28}O_2N_2Cl_2$ (399,3) | Ber.: C 60,15 | H 7,06 | N 7,08 |
| | Gef.: 59,99 | 7,03 | N 7,08 |

N-(2-phenyl-2-hydroxyäthyl)-1-ephedrin, XXI:

Ansatz: 6 g St. + 8,3 g 1-Ephedrin + 20 ml n-Butanol.

Ausbeute: 12,9 g XXI.

Hydrobromid von XXI: aus Äthanol-Aceton.

Hydrochlorid von XXI: aus Äthanol-Essigester.

| | | | |
|------------------------------|---------------|--------|--------|
| $C_{19}H_{24}O_2NCl$ (321,8) | Ber.: C 67,17 | H 7,51 | N 4,35 |
| | Gef.: 66,69 | 7,65 | 4,14 |

2-Phenyl-2-hydroxyäthyl-trimethylammonium-hydroxyd, XXII:

Ansatz: 12 g St + 30 ml wäßrige, 30%ige Trimethylaminlösung + 30 ml Äthanol.

Ausbeute: 10,5 g XXII.

Überschüssiges Trimethylamin wurde zusammen mit dem Äthanol im Vakuum bei 50° abgezogen. Nach Zugabe von 20 ml Wasser wurde nicht umgesetztes St mit Chloroform extrahiert. Die wäßrige Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und im Vakuum bei 40° stark eingeeengt. Nach Zugabe von Aceton und kurzem Rühren kristallisierte das Chlorid von XXII aus. Umkrist. aus Äthanol-Aceton; F identisch mit Literaturangabe¹⁰⁾.

Pikrat von XXII: aus Äthanol-Wasser.

2-Phenyl-2-hydroxyäthyl-triäthylammonium-hydroxyd, XXIII:

Ansatz: 12 g St + 15 g Triäthylamin + 30 ml Äthanol.

Ausbeute: 8 g XXIII.

Nicht umgesetztes St wurde nach Zugabe von 30 ml Wasser mit Äther ausgeschüttelt. Aus der mit verdünnter Salzsäure neutralisierten, wäßrigen Lösung kristallisierte nach dem Einengen im Vakuum bei 50° Triäthylamin-Hydrochlorid aus. Das Chlorid von XXIII wurde nach sorgfältigem Trocknen aus wasserfreiem Äthanol-Aceton als weiße Kristallmasse erhalten, die an der Luft sofort zerfließt.

Pikrat von XXIII: aus Äthanol-Wasser.

| | | | |
|------------------------------|---------------|--------|---------|
| $C_{20}H_{28}O_3N_4$ (450,4) | Ber.: C 53,33 | H 5,81 | N 12,44 |
| | Gef.: 53,11 | 6,13 | 12,50 |

2-Phenyl-2-hydroxyäthyl-Hexamethylen-tetraminium-chlorid, XXIV:

Ansatz: 6 g St + 7 g Hexamethylen-tetramin + 75 ml Chloroform.

Ausbeute: 3,2 g XXIV.

XXIV kristallisiert aus dem Lösungsmittel aus. Zusammensetzung und Eigenschaften siehe¹⁰⁾.

¹⁰⁾ M. Tiffeneau und E. Fourneau, Bull. Soc. chim. France 13, 971 (1913).

Im Chloroform waren neben nicht umgesetztem St noch 1,9 g I enthalten, das auf bekannte Weise isoliert wurde.

1-Phenyl-2-succinimido-äthanol-(1), XXV:

Ansatz: 12 g + 10 g Succinimid + 20 ml n-Butanol + 1 ml Pyridin.

Ausbeute: 13,2 g XXV.

XXV kristallisierte aus dem Reaktionsgemisch; umkristallisiert aus Äthanol mit Kohle.

| | | | |
|----------------------------|---------------|--------|--------|
| $C_{12}H_{13}O_3N$ (219,2) | Ber.: C 65,74 | H 5,97 | N 6,39 |
| | Gef.: 65,99 | 5,94 | 6,44 |

1-Phenyl-2-phthalimido-äthanol-(1), XXVI:

Ansatz: 12 g St + 14,7 g Phthalimid + 40 ml n-Butanol + 1 ml Pyridin.

Ausbeute: 23,4 g XXVI.

Aus Chloroform mit Kohle kristallisierte zunächst nicht umgesetztes Phthalimid nach dem Einengen der Lösung XXVI aus.

Umkristallisiert aus p-Xylol.

| | | | |
|----------------------------|---------------|--------|--------|
| $C_{16}H_{13}O_3N$ (267,2) | Ber.: C 71,90 | H 4,90 | N 5,24 |
| | Gef.: 71,48 | 4,77 | 5,31 |

1-(β -Phenyl- β -hydroxyäthyl)-theobromin, XXVII:

Ansatz: 6 g St + 9 g Theobromin + 30 ml n-Butanol + 1 ml Pyridin.

Ausbeute: 11,2 g XXVII.

Umkristallisiert aus Methanol-Isopropanol mit Kohle.

Zusammensetzung und Eigenschaften siehe¹¹⁾.

7-(β -Phenyl- β -hydroxyäthyl)-theophyllin, XXVIII:

Ansatz: 6 g St + 9 g Theophyllin + 30 ml n-Butanol + 1 ml Pyridin.

Ausbeute: 13,9 g XXVIII.

Umkristallisiert aus Äthanol-Chloroform mit Kohle.

Zusammensetzung und Eigenschaften siehe¹¹⁾.

1-Phenyl-2-amino-äthanol-(1), I:

2. 2 g XXV wurden in einer Mischung von 10 ml Äthanol und 10 ml verdünnter Salzsäure zwei Stunden am Rückfluß im Sieden gehalten. Nach dem Abdestillieren des Äthanol wurde zur Entfernung stickstofffreier Nebenprodukte mit Äther ausgeschüttelt. I wurde aus der wäßrigen Lösung auf bekannte Weise isoliert.

1-Phenyl-1-amino-äthanol-(2), Ia:

1. Acetophenonalkohol-oxim wurde nach den Angaben von *S. Gabriel* und *J. Colmann*¹⁷⁾ hergestellt und nach *H. Brettschneider* und *M. Karpitschka*¹⁸⁾ mit Lithiumaluminiumhydrid zu Ia reduziert.

2. 17 g ω -Aminoacetophenon-Hydrochlorid, hergestellt nach *C. Mannich* und *F. Hahn*¹⁹⁾ durch Umsetzung von ω -Chloracetophenon mit Hexamethylenetetramin und Verseifen der Additionsverbindung mit alkoholischer Salzsäure, wurden in 40 ml 2n- H_2SO_4 gelöst und unter Kühlung langsam mit einer Lösung von 10 g Natriumnitrit in 20 ml Wasser versetzt. Während der Reaktion fiel der entstandene Acetophenonalkohol als weißer Niederschlag aus. Ausbeute: 11,2 g. Weiterverarbeitung zu Ia wie oben!

1-Phenyl-2-dimethylamino-äthanol-(1), XIV:

2. 4 g XXIV wurden in 10 ml Äthanol gelöst und mit 10 ml 80%iger Ameisensäure versetzt. Nach 10stündigem Stehenlassen bei 50° konnten 1,1 g XIV natronalkalisch

¹⁷⁾ *S. Gabriel* und *J. Colmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1867 (1914).

¹⁸⁾ *H. Brettschneider* und *M. Karpitschka*, Wiener Monatsh. 84, 1043 (1953).

¹⁹⁾ *C. Mannich* und *F. Hahn*, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 1542 (1911).

mit Äther ausgeschüttelt werden. Mischschmelzpunkt des Oxalats mit dem durch Umsetzung von St und Dimethylamin hergestellten Derivat ohne Depression.

3. 2 g XXII wurden im Vakuum destilliert. Bei $K_{p_{20}}$ 115—116° wurden 1,2 g XIV erhalten. Mischschmelzpunkte wie unter 2. ohne Depression!

1-Phenyl-2-diäthylamino-äthanol-(1), XV:

2. 2,4 g XXIII wurden im Vakuum destilliert. Bei $K_{p_{20}}$ 140—143° wurden 1,4 g XV erhalten. Mischschmelzpunkt des Oxalats mit dem durch Umsetzung von St mit Diäthylamin gewonnenen Derivat ohne Depression.

1-Phenyl-1-piperidino-äthanol-(2), XVIIIa:

In eine eisgekühlte Suspension von 1,5 g Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml absolutem Äther wurde in kleinen Anteilen 1 g Phenyl-piperidino-essigsäure HCl eingetragen und 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde 2 Stunden am Rückfluß im Sieden gehalten, nach dem Abkühlen vorsichtig mit 15 ml Eiswasser unter Kühlung versetzt, die entstandene, breiartige, alkalisch reagierende Masse 5mal mit je 20 ml Äther durchgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Lösungen getrocknet, auf etwa 5 ml eingeeengt und mit ätherischer Salzsäure neutralisiert, wobei ein weißer Niederschlag entstand, der durch Rühren mit wenig Aceton kristallin erstarrte.

Weißer Kristalle aus Alkohol, F 151,5—152,5.

Ansbeute: 0,78 g.

| | | | |
|-----------------------------|---------------|--------|--------|
| $C_{13}H_{20}ON Cl$ (241,7) | Ber.: C 64,58 | H 8,33 | N 5,79 |
| | Gef.: 64,48 | 8,23 | 5,80 |

Der DEGUSSA Frankfurt a. M. danken wir für das zur Verfügung gestellte Styroloxyd. Den Nordmark-Werken GMBH Hamburg danken wir für die Überlassung von Phenylpiperidinoessigsäure.

Anschrift des Verfassers: Dr. H. J. Roth, Institut f. Pharmazie u. Lebensmittelchemie der Universität Würzburg, Koellikerstr. 2.

1814. P. H. List und H. Müller

Basische Pilzinhaltsstoffe

7. Mitteilung*). Biogene Amine und Aminosäuren des Ziegelroten Reißpilzes, *Inocybe Patouillardii* BRES.**)

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg
Direktor: Prof. Dr. R. Dietzel

(Eingegangen am 20. Juni 1959)

In Flußauen, Laubwäldern, an Uferböschungen und Wegrändern, auch in Anlagen und Gärten wächst in der Zeit von Anfang Juni bis August der leider nur zu leicht mit Mairitterlingen, *Tricholoma gambosum* FR., und Champignons, *Psalliota arvensis* Schöff., verwechselbare Ziegelrote Reißpilz. Er gehört zu unseren giftigsten Pilzen. Sein Gehalt an Muscarin wird in den meisten Pilzbüchern als 20mal höher als der des Fliegenpilzes angegeben. Diese Zahlenangabe, die von *Fabrig*¹⁾ stammt und durch Vergleich der biologischen Aktivitäten ermittelt wurde, hat sich durch die Arbeiten von *Eugster*²⁾ als viel zu niedrig erwiesen. Je

*) 6. Mitteilung: Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 292/64, 452 (1959).

**) Auszug aus der Dissertation H. Müller, Würzburg 1959.

1) C. *Fabrig*, Arch. exp. Path. Pharm. 83, 227 (1920).

2) C. H. *Eugster*, Helv. chim. Acta 40, 886 (1957).