

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

## Über $\beta$ -Phenyl-äthylamine

III. Mitteilung:

### Neue Darstellung von Mescaline

Von K. H. Slotta und G. Szyszka

(Eingegangen am 11. Mai 1933)

Mit einer Figur

Als im letzten Jahre an der hiesigen Psychiatrischen Klinik die merkwürdigen Veränderungen näher untersucht wurden, die das Kakteenalkaloid Mescaline am Menschen hervorruft, ergaben sich eine solche Fülle interessanter Fragen für den Kliniker wie für den physiologischen Chemiker, daß es wünschenswert erschien, für die Synthese des Mescalins einen noch bequemeren Weg auszuarbeiten, als ihn der eine von uns früher angab<sup>1)</sup> und wie er in der Formelfolge von 1 über 4, 5, 8 zu 14 aufgezeichnet ist. Zwar sind in der Zwischenzeit in der gleichen Richtung Versuche von verschiedenen Seiten unternommen worden, ohne daß einer der vorgeschlagenen Wege ganz befriedigen konnte. So wurden Verfahren patentiert, wonach das Amid (8) aus dem Trimethoxy-benzoyl-essigsäure-äthylester (9) hergestellt<sup>2)</sup> oder der Syringalkohol (17) über das Trimethoxy-benzyl-cyanid (20) in Mescaline (14) verwandelt wird.<sup>3)</sup> Interessant war auch der Vorschlag, den Trimethoxybenzaldehyd (4) ins Trimethoxy-acetyl-mandelsäurenitril (11) oder ins Dibenzoyl-oxy-mescaline (15) zu verwandeln, aus denen man Mescaline (14) herstellen kann.<sup>4)</sup>

<sup>1a)</sup> K. H. Slotta u. H. Heller, Ber. 63, 3029 (1930);

<sup>b)</sup> K. H. Slotta, dies. Journ. [2] 133, 129 (1932).

<sup>2)</sup> D.R.P. 545 853 (1932); Chem. Zentralbl. 1932, I, 2867.

<sup>3)</sup> D.R.P. 526 172 (1931); Chem. Zentralbl. 1931, II, 1924.

<sup>4)</sup> K. Kindler u. W. Peschke, Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsh. Pharmazent. Ges. 1932, S. 410.

Wir gingen auf die erste Mescalinsynthese<sup>5)</sup> aus dem leicht herstellbaren 3,4,5-Trimethoxy- $\omega$ -nitro-styrol(12) zurück. Früher wurde diese Verbindung mit Natrium-amalgam über eine Zwischenstufe(13) zu Mescalin reduziert, wobei man aber keine gleichmäßigen und befriedigenden Ausbeuten erhält.<sup>1)</sup> Auch mit einem besonders hergestellten alkohol-kolloid-löslichen Platinkatalysator läßt sich dieses  $\omega$ -Nitro-styrol nur in höchstens 25 Prozent Ausbeute zu Mescalin reduzieren.<sup>6)</sup>

Wir reduzierten das Nitro-styrol elektrolytisch in einer Lösung von Eisessig, Alkohol und konz. Salzsäure, also ähnlich, wie schon Homopiperonylamin<sup>7)</sup>, Furyl-2-äthylamin<sup>8)</sup>, Homoveratrylamin<sup>9)</sup>, p-Methoxy-phenyl-äthylamin<sup>10)</sup> und 2,4,5-Trimethoxy-phenyl-äthylamin<sup>10)</sup> gewonnen worden sind.

Die elektrolytische Reduktion der entsprechenden Nitro-styrole läßt sich in allen diesen Fällen mit sehr guten Ausbeuten durchführen, wenn die Bedingungen richtig gewählt sind. Daß man die kostbaren Phenyl-äthylamine noch nicht ausschließlich auf diesem bei weitem einfachsten Wege herstellt, liegt nur daran, daß die Ausbeute in höherem Maße als bei anderen Reaktionen durch die technische Ausführung des Versuches beeinflußt werden. Wenn in einer soeben erschienenen Arbeit<sup>11)</sup> gesagt wird, daß die Ausbeute bei der elektrolytischen Reduktion des 3,4-Dimethoxy- $\omega$ -nitro-styrols zu Homoveratrylamin nicht entfernt die theoretische erreicht hätte, sondern als hauptsächlichstes Nebenprodukt eine bedeutend schwächere, höher siedende Base entstanden wäre, oder wenn die Ausbeuten an p-Methoxy- oder [2,4,5-Trimeth-

<sup>5)</sup> E. Späth, Monatsh. Chem. 40, 129 (1919).

<sup>6)</sup> A. Skita u. F. Keil, Ber. 65, 424 (1932).

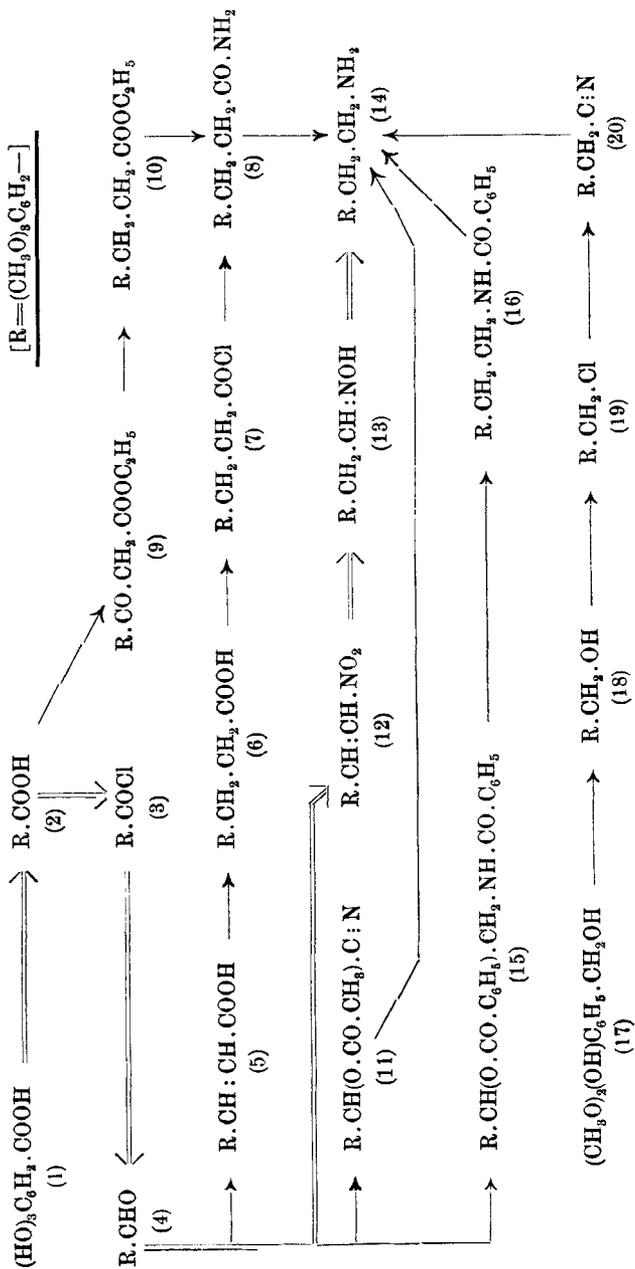
<sup>7)</sup> D.R.P. 254860 u. 254861 (1912); Frdl. 11, 1006; Chem. Zentralbl. 1913, I, 353; Y. Tanaka u. T. Midzuno, Journ. pharmac. Soc. London 49, 47 (1928); Chem. Zentralbl. 1929, I, 2978.

<sup>8)</sup> R. Takamoto, Journ. pharmac. Soc. Japan 48, 22 (1927); Chem. Zentralbl. 1928, I, 2399.

<sup>9)</sup> T. Kondo, Journ. pharmac. Soc. Japan 48, 56 (1927); Chem. Zentralbl. 1928, II, 55.

<sup>10)</sup> M. P. J. M. Jansen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50, 291 (1931); Chem. Zentralbl. 1931, I, 2614.

<sup>11)</sup> G. Barger, J. u. L. Eisenbrand u. E. Schlittler, Ber. 66, 451 (1933).



oxy-phenyl]-äthylamin<sup>10)</sup> bei früheren Versuchen sehr gering waren, so lag das nur an ganz geringfügig scheinenden experimentellen Einzelheiten bei der elektrolytischen Reduktion. Von entscheidender Wichtigkeit für sie ist die äußerste Reinheit der angewandten  $\omega$ -Nitro-styrole, richtige Temperatur in der gesamten Apparatur, vor allem im Anodenraum, und genügend kleine Stromdichte bei hoher Stromstärke an der Kathode; bei Mengen bis 30 g Nitro-styrol erübrigt sich mechanisches Rühren, gelegentliches Aufrühren mit einem Glasstabe genügt.

Die Ausbeuten an reinem Mescalinehydrochlorid und auch anderen Trimethoxy- und Triäthoxyphenyläthylaminen, die wir in dieser Weise darstellten, betragen immer ungefähr 80 % der theoretischen, auf das  $\omega$ -Nitro-styrol berechnet. Dazu ist es aber nötig, die Temperatur in der gesamten Apparatur zunächst ungefähr 6 Stunden auf 20° zu halten, und sie dann langsam auf 40° steigen zu lassen. Das erreicht man am besten so, daß man die Anode durch eine Kühlschlange kühlt, deren abfließendes Wasser weiter zur Kühlung des Außengefäßes benutzt wird. Leider lassen sich die Amine aus den Endlösungen nicht einfach mit Alkali freimachen und abdestillieren, sondern man muß sie erst in Äther oder Benzol aufnehmen und aus diesen Lösungen, am besten mit Salzsäuregas, die Hydrochloride fällen, die sich gut umlösen lassen.

Die zur Reduktion verwandten  $\omega$ -Nitro-styrole<sup>12)</sup> lassen sich nicht durch einfaches Stehenlassen der Aldehyde<sup>4)</sup> mit Nitro-methan und Katalysatoren wie Methylammoniumchlorid<sup>12)</sup> gewinnen, da dabei zu viel Polymerisationsprodukte auftreten. Die schon für die Herstellung des 3,4,5-Trimethoxy- $\omega$ -nitro-styrols angegebene Vorschrift<sup>1a)</sup> mußte also für dieses und auch die anderen Styrole beibehalten werden; es empfahl sich nur, bei der Darstellung größerer Mengen besser zu kühlen und stärker zu rühren.

Dagegen konnten Verbesserungen bei der Herstellung der Aldehyde aufgefunden werden. Vor allem läßt sich der auch für andere Arbeiten<sup>13)</sup> mitunter sehr wertvolle 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd<sup>4)</sup> noch besser gewinnen. Die Methylierung

---

<sup>12)</sup> E. Knoevenagel u. L. Walter, Ber. 37, 4502 (1904).

<sup>13)</sup> Z. B. K. Brass u. H. Kranz, Ann. Chem. 499, 175 (1932).

und auch die Äthylierung der Gallussäure und des Pyrogallols läßt sich eleganter und besser als bisher bekannt<sup>14)</sup> in einer Rührapparatur<sup>15)</sup> unter Stickstoffatmosphäre durchführen. Die zur Reduktion nach Rosenmund benutzten Trialkoxy-benzoesäure-chloride(3) werden im Gegensatz zu allen früheren Angaben<sup>1)</sup> besser nicht mit Phosphorpentachlorid hergestellt; man kann die Chlorierung mit frisch über Leinöl destilliertem Thionylchlorid durchführen, wobei man Säurechloride erhält, die nach einmaligem Destillieren bei Unterdruck rein genug zur katalytischen Reduktion sind. Alle Schwierigkeiten, die bei der Destillation der mit Phosphorpentachlorid hergestellten Chloride früher auftraten, werden so leicht umgangen.

Nach den im folgenden gegebenen Vorschriften sind im Laufe der Zeit große Mengen Mescaline und seine Isomeren und Homologen gewonnen worden. Die Angaben über die Durchführung der elektrolitischen Reduktion der  $\omega$ -Nitro-styrole zu Phenyl-äthylaminen sind so genau wie möglich gegeben; denn nach unseren weiteren Erfahrungen, über die noch zu berichten sein wird, handelt es sich hierbei um ein allgemein anwendbares und das bei weitem beste Verfahren zur Herstellung der kostbaren substituierten Phenyl-äthylamine.

### Beschreibung der Versuche

#### I. $\beta$ -[3,4,5-Trimethoxy-phenyl]-äthylamin (Mescaline) (14)

##### 1. 3,4,5-Trimethoxy-benzoesäure (2)

In einem Dreihalsschliffkolben mit Thermometer, Gas-einleitungsrohr, Tropftrichter, Kühler und Rührer<sup>15)</sup> wurde in Stickstoffatmosphäre eine Aufschwemmung von 200 g Gallussäure in 200 ccm Wasser mit einer noch warmen Lösung von 300 g technischem Natriumhydroxyd in 600 ccm Wasser versetzt. Dann wurde innerhalb einer Stunde in die ungefähr 40° warme Lösung bei intensivstem Rühren 600 g frisch destilliertes Dimethylsulfat unter weiterem Durchleiten von Stickstoff eingetropfelt. Nach Zugabe einer kalten, möglichst konz. Lösung von 50 g techn. Natriumhydroxyd wurde die Lö-

<sup>14)</sup> F. Mauthner, Organic Syntheses, Sammelband 1, 522 (1932); Chem. Zentralbl. 1932, II, 3869.

<sup>15)</sup> J. Friedrichs, Chemfa 4, 367 (1931).

sung 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, auf Zimmertemperatur abgekühlt und auf eine Kältemischung aus 800 ccm konz. Salzsäure und Eis gegossen. Die schneeweiß ausfallende Trimethyl-gallussäure wurde abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und sofort aus 1000 ccm 40 prozent. Alkohol umgelöst. Lange Nadeln. Schmp. 169°. Ausbeute 208 g (92% d. Th.).

### 2. 3,4,5-Trimethoxy-benzoylchlorid (3)

500 g Trimethoxy-benzoesäure wurden mit 285 ccm frisch über Leinöl destilliertem Thionylchlorid 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das noch warme, bräunliche Rohprodukt aus einem Claisenkolben mit ausgezogenen Ansätzen (Gummistopfen werden stark angegriffen) bei Unterdruck destilliert. Bei 18 mm Druck und 185° gingen 510 g (= 93% d. Th.) Trimethoxy-benzoylchlorid über. Schmelzpunkt 77°.

### 3. 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd(4)

Eine Lösung von 200 g 3,4,5-Trimethoxy-benzoylchlorid in 1000 ccm über Natrium getrocknetem, frisch destilliertem Xylol wurde mit 60 g 5prozent. Palladium-Bariumsulfat-Katalysator versetzt und im Ölbade auf 150° erhitzt, während in die siedende Lösung ein kräftiger, mit Kaliumpermanganat und konz. Schwefelsäure gewaschener Wasserstoffstrom eingeleitet wurde. Als die Salzsäureentwicklung nach 60—80 Stunden aufgehört hatte, wurde die Lösung vom Katalysator abgesogen und der Aldehyd in der üblichen Weise über die Bisulfitverbindung gereinigt. Ausbeute 120 g (= 70,6% d. Th.) schneeweißer Aldehyd vom Schmp. 74°.

### 4. 3,4,5-Trimethoxy- $\omega$ -nitro-styrol (12)

Eine Lösung von 100 g Trimethoxy-benzaldehyd in 200 ccm Alkohol wurde mit 40 ccm Nitro-methan<sup>16)</sup> versetzt und unter mechanischem Rühren auf 0° abgekühlt. Unter weiterem intensiven Rühren wurde eine auch auf 0° abgekühlte

<sup>16)</sup> F. C. u. M. G. Whitmore, Organic Syntheses, Sammelband 1, 393 (1932); Chem. Zentralbl. 1932, II, 3542.

Lösung von 45 g reinem Kaliumhydroxyd in 45 ccm Wasser und 90 ccm Methanol in die mit Eis gekühlte Aldehyd-Nitromethan-Lösung so eingetropft, daß in jeder Sekunde etwa ein Tropfen fiel. Nachdem das Reaktionsgemisch noch 15 Min. im Eis gestanden hatte, wurde es mit derselben Tropfgeschwindigkeit in eine Kältemischung aus 500 ccm konz. Salzsäure und Eis eingetropft, die weiter dauernd gerührt wurde; von Zeit zu Zeit wurde Eis zugegeben, so daß die Temperatur nie über  $-10^{\circ}$  stieg. Das als hellgelber, voluminöser Brei ausgefallene Nitro-styrol wurde scharf abgesogen, mit Wasser gründlich gewaschen und 2 mal aus 700 ccm Alkohol umgelöst. Ausbeute 96 g (= 78,7% d. Th.). Starke, gelbe Platten vom Schmp. 120 bei  $121^{\circ 5}$ .

### 5. $\beta$ -[3,4,5-Trimethoxy-phenyl]-äthylamin (Mescaline)(14)

#### a) Apparatur zur elektrolytischen Reduktion

In einem Filterstutzen von 500 ccm Inhalt ( $F$ ) stand als Anodenraum eine poröse Zelle ( $Z$ ) aus Haldenwanger Porzellan von den Ausmaßen  $75 \times 160$  mm, deren 70 mm breiter, glasierter Rand ein Herausaugen und Verschmieren der zu reduzierenden

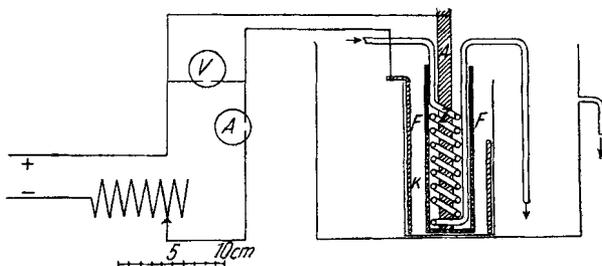


Fig. 1

Lösung verhinderte. Der Anodenraum wurde mit einer Lösung von 25 ccm konz. Schwefelsäure in 175 ccm Wasser beschickt. Als Anode ( $A$ ) diente ein Blei- oder Kohlestab, der von einer gläsernen, eng gewundenen Kühlschlange umgeben war. Das durch sie geflossene Wasser wurde weiter zum Kühlen des gesamten Filterstutzens in das Außengefäß geleitet. Durch entsprechende Regelung des Kühlwasserstromes ließ sich die gesamte Reduktionslösung in den ersten 6 Stunden auf  $20^{\circ}$

halten; in den letzten Stunden wurde die Temperatur langsam auf 40° gesteigert, um einen fast quantitativen Verlauf der Reduktion zu gewährleisten. Im Außenraum stand als Kathode (*K*) ein Bleiblech (220/90/2 mm), das vor jedem Versuche elektrolitisch in verdünnter Schwefelsäure mit Bleisuperoxyd beschlagen wurde.

#### b) Reduktion

Eine Lösung von 30 g 3,4,5-Trimethoxy- $\omega$ -nitro-styrol in 100 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol wurde mit 50 ccm konz. Salzsäure versetzt und in den Kathodenraum gegeben; der Anodenraum wurde bis zum äußeren Niveau der Kathodenflüssigkeit mit der verdünnten Schwefelsäure angefüllt. Nun wurde 12 Stunden lang ein Strom von 5—6 Amp. durch die Apparatur geleitet, so daß an der Kathode die Stromdichte ungefähr 3 Amp. betrug.

Nach beendeter Reduktion wurde der Inhalt des Kathodenraumes filtriert, bei Unterdruck zur Trockne gedampft und der Rückstand in 300 ccm Wasser aufgenommen. Etwa nicht umgesetztes Styrol wurde durch 2maliges Ausschütteln mit Essigester beseitigt und der dabei in Lösung gegangene Ester durch einmaliges Ausäthern wieder entfernt. Die so erhaltene Lösung des salzsauren Mescalins wurde im Scheidetrichter mit Äther überschichtet und das Amin mit einer kalten konz. Lösung von 100 g techn. Natriumhydroxyd freigemacht. Die nach 4maligem Ausäthern erhaltene ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und das Amin mit trockenem Salzsäuregas gefällt. Nach 2maligem Umlösen aus absolutem, trockenem, unvergälltem Alkohol wurde vollkommen reines Mescalinhydrochlorid als weiße Blättchen vom Schmp. 184° in einer Ausbeute von 24 g (= 77,3% d. Th.) erhalten.

## II. $\beta$ -[2,3,4-Trimethoxy-phenyl]-äthylamin

### 1. 1,2,3-Trimethoxy-benzol

wurde in besserer Ausbeute als früher angegeben<sup>1a)</sup> erhalten, als in einer Rührapparatur<sup>15)</sup> in Stickstoffatmosphäre zu einer Mischung von 100 g Pyrogallol in 400 ccm Wasser und 350 g frisch destilliertem Dimethylsulfat innerhalb von 7 Stunden eine kalte Lösung von 120 g techn. Natriumhydroxyd in

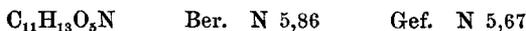
500 ccm Wasser getropft wurde. Das Trimethyl-pyrogallol, das sich als helle körnige Masse abschied, wurde abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Sdp.<sub>12</sub> 140°. Ausbeute 106 g (= 78% d. Th.).

### 2. 2,3,4-Trimethoxy-benzaldehyd

wurden wie früher angegeben<sup>1a)</sup> hergestellt. Aus 165 g reinem 1,2,3-Trimethoxy-benzol und 75 g wasserfreier Blausäure wurden 113 g (= 58,7% d. Th.) 2,3,4-Trimethoxy-benzaldehyd vom Sdp.<sub>11</sub> 160° erhalten.

### 3. 2,3,4-Trimethoxy- $\omega$ -nitro-styrol

wurde daraus wie unter I, 4 beschrieben, hergestellt. Nach Umlösen aus 500 ccm Alkohol betrug die Ausbeute 101 g (= 73,3% d. Th.). Lange, orangerote Blättchen, Schmp. 79°.



### 4. $\beta$ -[2,3,4-Trimethoxy-phenyl]-äthylamin

Eine Lösung von 10 g 2,3,4-Trimethoxy- $\omega$ -nitro-styrol in 100 ccm Alkohol und 100 ccm Eisessig wurde mit 50 ccm konz. reiner Salzsäure versetzt und wie unter I, 5 beschrieben 5 Stunden elektrolysiert. Das Hydrochlorid wurde aus 25 ccm trockenem Alkohol und 250 ccm Essigester umgelöst. Feine Blättchen. Ausbeute 9 g (= 87,2% d. Th.). Schmp. 167°.



Pikrat: Schmp. 137°, kleine rechteckige Platten aus Alkohol.



Die Base geht bei 170°/12 mm als wasserhelles Öl über.

## III. $\beta$ -[3,4,5-Triäthoxy-phenyl]-äthylamin

### 1. 3,4,5-Triäthoxy-benzoesäure

Wie unter I, 1 beschrieben, wurden 200 g Gallussäure in der Rührapparatur<sup>15)</sup> mit 600 g frisch destilliertem Diäthylsulfat und 300 g techn. Natriumhydroxyd in 600 ccm Wasser alkyliert. Zur Verseifung des gebildeten Esters wurde das Reaktionsgemisch 6 Stunden mit einer konz. Lösung von 110 g

techn. Natriumhydroxyd unter Rückfluß gekocht. Die mit Säure ausgefällte Triäthyl-gallussäure wurde mehrmals unter Aufkochen mit Tierkohle aus 1200 ccm Alkohol und 2100 ccm Wasser umgelöst. Sie krystallisierte dann in langen, weißen Nadeln vom Schmp.  $112^{\circ 17)}$ . Ausbeute 160 g (= 59,2% d. Th.).

## 2. 3,4,5-Triäthoxy-benzoylchlorid

45 g reine Triäthoxy-benzoesäure wurden mit 18 ccm Thionylchlorid (frisch über Leinöl destilliert) auf dem Wasserbade umgesetzt. Das bei  $180^{\circ}$  unter 12 mm Druck übergehende Säurechlorid erstarrte bald zu einer leicht gelb gefärbten Krystallmasse. Ausbeute 45 g (= 93,2% d. Th.).

## 3. 3,4,5-Triäthoxy-benzaldehyd

42 g Triäthoxy-benzoylchlorid wurden in 200 ccm über Natrium destilliertem Xylol gelöst und innerhalb von 24 Stunden, wie bei I, 3 beschrieben, zum Aldehyd reduziert. Die Xylollösung wurde mit Bisulfit ausgeschüttelt und die angesäuerte Bisulfitlösung, da keine feste Bisulfitverbindung erhalten werden konnte, mit Äther ausgeschüttelt. Das nach dem Wegdampfen des Äthers zurückbleibende gelbe Öl wurde mit 16 ccm Nitromethan zum 3,4,5-Triäthoxy- $\omega$ -nitro-styrol kondensiert. Der 3,4,5-Triäthoxy-benzaldehyd schmilzt aus wäßrigem Alkohol umgelöst bei  $68^{\circ}$ .

$C_{18}H_{18}O_4$	Ber. C 61,34	H 7,56
	Gef. „ 61,39	„ 7,60

## 4. Das 3,4,5-Triäthoxy- $\omega$ -nitro-styrol

wurde aus Alkohol umgelöst. Gelbgrüne, feine Nadelchen, Schmp.  $102^{\circ}$ . Ausbeute 24 g (= 55,4% d. Th., auf Triäthoxybenzoylchlorid berechnet).

$C_{14}H_{14}O_5N$	Ber. N 5,0	Gef. N 5,16
--------------------	------------	-------------

## 5. $\beta$ -[3,4,5-Triäthoxy-phenyl]-äthylamin

10 g 3,4,5-Triäthoxy- $\omega$ -nitro-styrol wurden, wie unter I, 5 beschrieben, elektrolytisch reduziert. Ausbeute 8 g Hydro-

<sup>17)</sup> W. Will u. K. Albrecht, Ber. 17, 2099 (1884).

chlorid (= 77,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> d. Th.). Aus einem Gemisch von 40 ccm absolutem, trockenem Alkohol und 250 ccm Essigester umgelöst große, silberig glänzende Blättchen vom Schmp. 175<sup>0</sup>.



Siedepunkt der als wasserhelles Öl übergelenden Base 181<sup>0</sup>/10 mm.

Pikrat, aus Alkohol umgelöst: feine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 155<sup>0</sup>.



#### IV. $\beta$ -[2,3,4-Triäthoxy-phenyl]-äthylamin

##### 1. 1,2,3-Triäthoxy-benzol

Wie unter II,1 angegeben, wurden in derselben Rührapparat 100 g Pyrogallol mit 400 g frisch destilliertem Diäthylsulfat und 120 g techn. Natriumhydroxyd unter Stickstoff alkyliert. Zur Verseifung des überschüssigen Diäthylsulfats wurde die Lösung mit 100 g techn. Natriumhydroxyd in 300 ccm Wasser nach vorsichtigem Anheizen 5 Stunden gekocht und dann das Triäthoxy-benzol mit Wasserdampf übergetrieben. Zu einer hellgelben Masse erstarrendes Öl. Siedepunkt, 130<sup>0</sup>. Ausbeute 102 g (= 61,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> d. Th.).

##### 2. 2,3,4-Triäthoxy-benzaldehyd

wurde nach Gattermann wie unter II,2 beschrieben dargestellt. Schmelzpunkt des Aldehyds 70<sup>0</sup>.<sup>18)</sup> Sdp.<sub>11</sub> 175<sup>0</sup>.

##### 3. 2,3,4-Triäthoxy- $\omega$ -nitro-styrol

10 g Triäthoxy-benzaldehyd wurden mit 5 ccm Nitromethan kondensiert.<sup>5)</sup> Das mit einem Gemisch von Eis und Salzsäure ausgefällte Styrol wurde aus wenig Alkohol umgelöst: gelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 102<sup>0</sup>. Ausbeute 8 g (= 76,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> d. Th.).



<sup>18)</sup> W. Will u. O. Jung, Ber. 17, 1088 (1884).

4.  $\beta$ -[2,3,4-Triäthoxy-phenyl]-äthylamin

6 g 2,3,4-Triäthoxy- $\omega$ -nitro-styrol wurden, wie vorher beschrieben, in 5 Stunden zum Amin reduziert und auch in derselben Art und Weise aufgearbeitet. Ausbeute an Hydrochlorid 4,5 g (= 72,8% d.Th.). Schmelzpunkt nach Umlösen aus 15 ccm trockenem absolutem Alkohol und 150 ccm Essigester 185°, silberig glänzende Blättchen.

$C_{14}H_{24}O_9NCl$  Ber. N 4,83 Gef. N 5,11

Das Pikrat krystallisierte aus Alkohol in kleinen, derben Nadelchen vom Schmp. 142°.

$C_{20}H_{26}O_{10}N_4$  Ber. N 11,6 Gef. N 11,62

Die Base siedete bei 165°/11 mm und ging als wasserhelles Öl über.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die Unterstützung mit Apparaten und Ausgangsmaterialien, durch die die Arbeit erheblich gefördert wurde.