

Das *p*-Bromphenyl-*l*-xylosazon schmolz bei 204<sup>o</sup>) und war optisch inaktiv.

Das *p*-Bromphenylosazon aus der Pankreasdrüse erwies sich demnach als vollkommen identisch mit dem Derivat der *l*-Xylose.

#### 459. Bruno Rewald: Die Spaltung der *d,l*-Campher-sulfosäure in die optisch-aktiven Komponenten.

[Aus dem Chem. Laboratorium des Patholog. Institutes der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1909.)

Der künstliche Campher ist bisher nicht in die optischen Antipoden gespalten worden. Die Schwierigkeit, die eine solche Zerlegung bietet, besteht nicht für ein leicht darstellbares Derivat des Camphers, die Campher-sulfosäure.

Letztere erhält man ohne Schwierigkeit auch von dem inaktiven Produkt nach den von Reychler<sup>2)</sup> für den gewöhnlichen Campher gemachten Angaben.

Als Ausgangsmaterial diente der synthetische Campher von Schering. Durch Behandlung von 100 g Campher mit einem Gemisch von 135 g Essigsäureanhydrid und 98 g konzentrierter Schwefelsäure erhält man nach ca. 4 Tagen die inaktive Camphersulfosäure in einer Ausbeute von 40%. Zur Reinigung wurden die Krystalle mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert.

50 g der so erhaltenen Camphersulfosäure wurden dann in ungefähr 400 ccm Wasser gelöst und die berechnete Menge (100 g) Brucin in kleinen Anteilen zu der erwärmten Flüssigkeit gefügt, bis alles klar gelöst war. Das filtrierte Produkt wurde etwas — auf ca. 300 ccm — eingeeengt und nun der langsamen Krystallisation überlassen.

Nach einiger Zeit bildeten sich feste, rhomboedrische Aggregate von camphersulfosaurem Brucin, die schon äußerlich an die aus reiner *d*-Camphersulfosäure dargestellten Krystalle des *d*-camphersulfosauren Brucins erinnerten. Nach ungefähr 14 Tagen bis 3 Wochen tritt eine reichliche Ausscheidung der Krystalle ein, die nun abgesaugt und 6-mal aus Wasser umkrystallisiert wurden, in dem sie sich ziemlich

1) Beim Mischen mit dem *p*-Bromphenylosazon aus Pankreas trat keine Schmelzpunktsdepression ein. Letzteres bleibt genau wie *l*-Xylosazon auf Zusatz von Essigsäure zur Pyridin-Alkohol-Lösung gelöst, während das Arabinose-*p*-bromphenylosazon dabei sofort ausfällt.

2) Reychler, Bull. soc chim. [3] 19, 120.

leicht lösen. Die Mutterlauge wurde etwas eingeengt; die ersten Krystalle, die sich dabei ausschieden, wurden abgesaugt, da sie noch das typische Aussehen des *d*-Salzes hatten.

Beim weiteren Einengen schied sich dann das Brucinsalz der anderen Komponente als eine weiße, vollkommen verfilzte Masse kleiner Nadelchen aus, die mit dem aus reiner *l*-Camphersulfosäure dargestellten Brucinsalz auch äußerlich vollkommen gleiche Beschaffenheit hatte und sich von dem in harten Krystallen ausgeschiedenen *d*-Salz wesentlich unterschied. Auch das *l*-Salz wurde 6-mal aus heißem Wasser, in dem es viel leichter löslich ist als das *d*-Salz, umkrystallisiert.

Das *d*- wie das *l*-Salz wurden dann mit Barytwasser zerlegt, der überschüssige Baryt, nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Brucins, durch genaues Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure beseitigt und die kaum etwas rötlich gefärbte, klare Flüssigkeit der einzelnen Säuren auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Der Krystallbrei der *l*- sowie der *d*-Säure wurde noch je 2-mal aus Eisessig umkrystallisiert und dann an den schneeweißen Krystallen das Drehungsvermögen bestimmt. Der Schmelzpunkt war in Übereinstimmung mit den Angaben Reychlers<sup>1)</sup> sowohl für die *d*-Säure als wie auch für die zum ersten Male dargestellte *l*-Säure bei 193–195°, wobei Zersetzung eintritt.

#### Drehung der *d*-Camphersulfosäure.

Die *d*-Camphersulfosäure aus reinem *d*-Campher hatte ein Drehungsvermögen

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22.60^{\circ}$$

$$(l = 2, \alpha = 3^{\circ}40', d = 0.976, c = 8.3).$$

Reychler (l. c.) gibt für seine Camphersulfosäure den Wert  $\alpha_{\text{D}} = 21.0^{\circ}$  in 10-prozentiger Lösung an.

Meine aus *d,l*-Campher gewonnene *d*-Camphersulfosäure hatte das Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22.06^{\circ}$$

$$(\alpha = 45', l = 2, c = 1.65, d = 1.02).$$

Demnach war die so erhaltene *d*-Camphersulfosäure beinahe vollkommen rein.

#### Drehung der *l*-Camphersulfosäure.

Die *l*-Camphersulfosäure zeigte ein Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -20.75^{\circ}$$

$$(d = 1^{\circ}30', l = 2, c = 3.716, d = 1.009).$$

<sup>1)</sup> l. c.

Die *l*-Camphersulfosäure ist demnach noch mit geringen Mengen *d*-Camphersulfosäure verunreinigt gewesen.

Danach ist die Spaltung der *d,l*-Camphersulfosäure in die optisch-aktiven Komponenten durchgeführt und ein weiteres Argument dafür erbracht, daß der sogenannte synthetische Campher die Racemform des natürlichen ist.

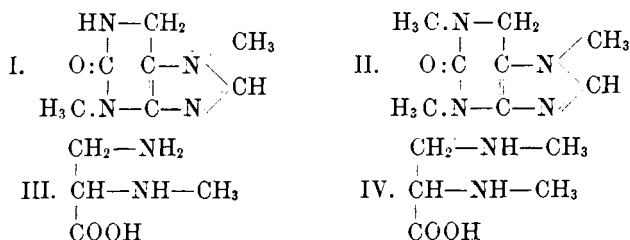
#### 460. Julius Tafel und Edward P. Frankland: Diamino-säuren aus Desoxyxanthinen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 5. August 1909.)

Vor 10 Jahren haben Baillie und Tafel das Produkt der elektrolytischen Reduktion des Kaffees, das Desoxykaffein (II), eingehend untersucht<sup>1)</sup> und unter anderem auch die Einwirkung von Barythydrat bearbeitet. Es wurde nachgewiesen, daß bei längerem Kochen mit Barytlösung ein Molekül Bariumcarbonat und außerdem Bariumformiat gebildet wird. Dagegen ist es damals nicht gelungen, die bei der Spaltung entstehende Aminosäure zu isolieren, und der Konstitutionsbeweis für das Desoxykaffein ist in anderer Weise erbracht worden.

Wir haben<sup>2)</sup> nun diese Lücke ausgefüllt und sowohl aus dem Desoxykaffein, als dem Desoxytheobromin (I) die entstehenden Diaminopropionsäuren, nämlich die 1.2-Di-methylamino-propionsäure (IV) und die 1-Methylamino-2-amino-propionsäure (III) gewonnen.



<sup>1)</sup> Diese Berichte **32**, 3212 [1899].

<sup>2)</sup> Vergl. die Diss. von Edw. P. Frankland: »Gewinnung von Diamino-säuren aus Desoxyxanthinen«. Würzburg 1908.

Bei einigen ergänzenden Versuchen hat mich Hr. Dr. Schübel in dankenswerter Weise unterstützt.

Tafel.