

2. Neben diesem Aldehyd ließ sich noch ein bicyclischer Aldehyd $C_{10}H_{14}O$ nachweisen, der als Myrtenal identifiziert werden konnte, das damit zum ersten Male als Bestandteil eines ätherischen Öles festgestellt wurde.

Breslau, Technische Hochschule, im März 1911.

107. Emil Votoček: Über Isorhodeose¹⁾.

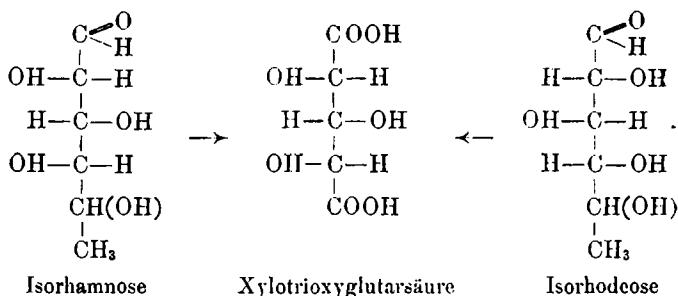
(Eingegangen am 3. März 1911.)

Die aus Purginsäure durch Hydrolyse erhaltene Isorhodeose charakterisierte ich in meiner vorigen Arbeit²⁾ als einen mäßig rechtsdrehenden Sirup ($[\alpha]_D = \text{etwa} + 25^\circ$), der ein Phenylsazon vom Schmp. 183–184° und ein *p*-Bromphenylsazon, Schmp. 218°, lieferte. Seither beschäftigte ich mich weiter mit dem eingehenden Studium dieser Methylpentose, einerseits, um sie in reiner, krystallisierter Form zu erhalten, andererseits um deren Konfigurationsformel festzustellen. Unter anderem bemühte ich mich, die Isorhodeose in krystallinische Form auch dadurch überzuführen, daß ich den Zucker nach der Schotten-Baumannschen Methode benzoilierte und das erhaltene Benzoylderivat durch Natriumalkoholat zerlegte. Jedoch blieb auch der auf diese Weise erhaltene Zucker hartnäckig sirupös. Aus diesem Grunde verarbeitete ich den betreffenden Sirup auf *p*-Bromphenylsazon. Ich erhielt so ein Osazon, welches bei 222°, also um einige Grade höher schmolz, als das seinerzeit aus einer Isorhodeose erhaltene Präparat, das nicht über das Benzoylderivat gereinigt war. Die Vergleichung dieses Schmelzpunktes mit jenem des Rhamnose-*p*-bromphenylsazons brachte mich auf den Gedanken, daß die Isorhodeose der optische Antipode von E. Fischers Isorhamnose (Epirhamnose) sein könnte, denn abgesehen von dem Drehungsvermögen müßten in dem Falle die Osazone der Rhamnose, Epirhamnose und Isorhodeose gleiche physikalische Eigenschaften aufweisen. In dieser Richtung fing ich nun an, die Isorhodeose zu untersuchen. Zuerst oxydierte ich den Zucker mit Salpetersäure, um zu entscheiden, welche von den vier Trioxylglutarsäuren sich bildet, was für die Konfigurationsbestimmung der Isorhodeose von Bedeutung war. Ist

¹⁾ Vorgetragen am 13. Januar d. J. in der Sitzung der Česká akademie cis. Františka Josefa (böhmischen Kaiser-Franz-Josephs-Akademie für Wissenschaften) zu Prag.

²⁾ B. 43, 481 [1910].

die Isorhodeose wirklich der optische Antipode der Isorhamnose, so muß sich nach der Theorie bei der Oxydation mit Salpetersäure Xylo-trioxyglutarsäure bilden, gemäß den Beziehungen:

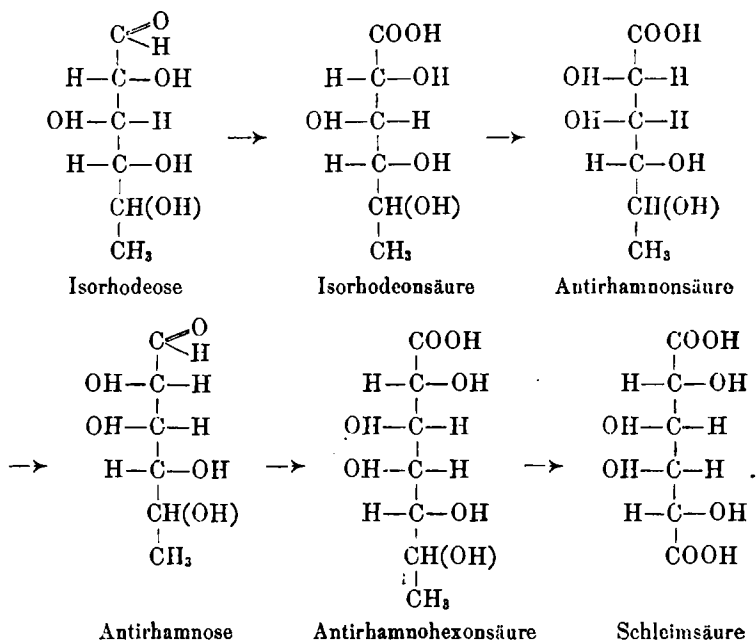


In der Tat erhielt ich bei der erwähnten Reaktion aus der sirupösen Isorhodeose eine Säure, die bei 150–151° schmolz, optisch inaktiv war und kein Lacton bildete, also alle charakteristischen Eigenschaften der Xylo-trioxyglutarsäure besaß. — Inzwischen krystallisierte der seit mehreren Monaten unter einer Glocke aufbewahrte Isorhodeose-Sirup aus; ich erhielt daraus reine krystallinische Isorhodeose, welche ihrer Zusammensetzung nach einer wasserfreien Methylpentose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$, entsprach und in 9½-prozentiger wäßriger Lösung $[\alpha]_D = +31.5^\circ$ drehte. Dieser Befund wies wiederum darauf hin, daß die Isorhodeose und die Isorhamnose Antipoden sind, da E. Fischer für seine Isorhamnose seinerseits die Drehung $[\alpha]_D = -30^\circ$ gefunden hat.

Wie schon oben angegeben wurde, ließ die Theorie voraussehen, daß, falls die Isorhamnose und Isorhodeose Spiegelbildisomere sind, deren Osazone bis auf das Zeichen der Drehung in allen übrigen Eigenschaften übereinstimmen müssen. Auch dieses Postulat der Theorie fand ich bestätigt. Das Phenylsazon der Isorhodeose schmolz bei 186–187° (unkorr.) — genau bei derselben Temperatur, wie ein gründlich gereinigtes Rhamnose-phenylsazon, welches, wie bekannt, identisch ist mit dem Osazon der mit Rhamnose epimeren Epirhamnose (Isorhamnose). Die Drehung der beiden Osazone war entgegengesetzt: Das Phenylsazon der Rhamnose (identisch mit Isorhamnose-osazon) drehte in 2-proz. Pyridin-Alkohol-Lösung unter Benutzung eines Friéschen Halbschatten-Saccharimeters, einer elektrischen Bogenlampe als Lichtquelle und eines 100-mm-Rohres + 3.2°, das Phenylsazon der Isorhodeose unter ganz gleichen Bedingungen etwa - 2.9°, was mit der vorigen Zahl genügend übereinstimmt.

Zu demselben Ergebnisse führte auch die Vergleichung der Bromphenylosazone der beiden Zuckerarten. Das *p*-Bromphenylosazon der Isorhodeose (aus krystallisiertem Zucker) schmolz bei $221\frac{1}{2}$ – 222° und genau bei derselben Temperatur auch das *p*-Bromphenylosazon der Rhamnose.

Ferner versuchte ich, die Spiegelbildisomerie der Isorhodeose und Isorhamnose noch auf folgendem Wege zu beweisen: Ich führte die Isorhodeose mittels Bromwasser in die entsprechende einbasische Isorhodeonsäure über, lagerte diese mit Hilfe von Pyridin um, reduzierte das Lacton des Produktes mit Natriumamalgam und führte den so erhaltenen Zucker durch Blausäure-Addition und Verseifung in eine um ein Kohlenstoffatom reichere Säure¹⁾ über, welche ich schließlich mit Salpetersäure oxydierte. In dem Falle der Spiegelbildisomerie von Isorhodeose mit Isorhamnose konnte man voraussetzen, daß sich durch die Pyridin-Umlagerung der optische Antipode der Rhamnonsäure, die Antirhamnonsäure, daraus durch Reduktion das Spiegelbild der natürlichen Rhamnose, die Antirhamnose, bilden würde, die bei der Cyanhydrin-Reaktion und nachherigen Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefern mußte, gemäß den Beziehungen:



¹⁾ Eigentlich ein Gemenge von zwei epimeren Säuren.

Auch diese Voraussetzung hat sich erfreulicherweise bestätigt, denn ich erhielt aus Isorhodeose durch die lange Reihe der eben erwähnten Operationen eine in Wasser schwer lösliche Säure, welche nach der Reinigung einen Schmp. von 224° und alle Eigenschaften der Schleimsäure zeigte. Ich glaube daher, die Methylpentosen Isorhodeose und Epirhamnose mit Recht als optische Spiegelbilder bezeichnen zu können.

Experimentelles.

Benzoylierung der Isorhodeose. Die Benzoylierung wurde mit $8\frac{1}{2}$ g Sirup (= 4.7 g reduzierende Substanz) in 200 ccm 10-proz. Kalilauge und überschüssigem Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumannschen Methode bewerkstelligt. Dem erhaltenen Benzoylprodukt wurden das zurückgehaltene Benzoylchlorid und die Benzoessäure durch wiederholtes Verreiben mit 10-proz. Sodalösung entzogen; es gelang jedoch nicht, das Benzoylprodukt krystallinisch zu erhalten und es wurde daher verseift.

6 g Benzoylprodukt wurden mit 32 ccm alkoholischer Natriumäthylatlösung (1 ccm = 0.0889 g $C_2H_5.ONa$) stehen gelassen, am nächsten Tage mittels verdünnter Schwefelsäure bis zur Tropäolin-Reaktion angesäuert, die ausgeschiedene Benzoessäure durch Ausäthern entfernt, die wäßrige Flüssigkeit mit verdünnter Natronlauge genau neutralisiert und am Wasserbade abgedampft. Dem Rückstande wurde der Zucker durch 96-proz. Alkohol entzogen. Der nach dem Abdampfen erhaltene Isorhodeose-Sirup schied jedoch während mehrerer Wochen nichts Krystallinisches aus. Auch ließ sich daraus kein unlösliches *p*-Bromphenylhydrazon ausscheiden; es wurde darum der Zuckersirup auf *p*-Bromphenylsazon verarbeitet, welches nach gründlicher Reinigung durch Alkohol und Aceton bei 222° schmolz.

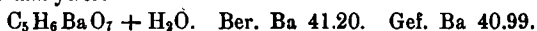
Oxydation der Isorhodeose mit Salpetersäure. 5 g Isorhodeose-Sirup (ca. 80-proz.) wurden mit 20 g Salpetersäure (spez. Gewicht = 1.2) während mehrerer Stunden auf $50-55^{\circ}$ im Thermostaten erhitzt und sodann die Reaktionsflüssigkeit auf das Calciumsalz verarbeitet, wovon sich nach dem Erkalten 0.629 g, nach Versetzen mit Alkohol noch weitere 1.273 g ausschieden. Das Calciumsalz wurde nun mit berechneter Menge wäßriger Oxalsäure in der Wärme zerlegt, die Lösung der freien Säure mit Tierkohle entfärbt und zum Sirup eingedampft. Der nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte Sirup wurde mit heißem Aceton verrieben und abgesaugt. Das auf diese Weise gereinigte Produkt schmolz bei $144-145^{\circ}$, nach weiterer Reinigung mit vollständig reinem Essigäther bei $150-151^{\circ}$.

Eine 1.9-proz. wäßrige Lösung der Säure zeigte, im Polarimeter beobachtet, keine merkliche Drehung.

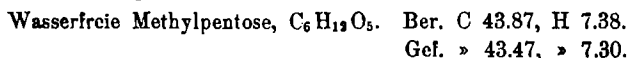
0.0715 g krystallisierte Säure wurden in 10 ccm Eiswasser gelöst und die Lösung mit Natronlauge auf Phenolphthalein titriert: In der Kälte wurden 7.1 ccm, nach dem Erwärmen zum Sieden nur noch 0.3 ccm, im ganzen also 7.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lösung verbraucht. Theoretisch verlangen 0.0715 g Trioxylglutarsäure 7.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lösung.

Letzterwähntes, wie auch jener Umstand, daß die isolierte Säure optisch inaktiv ist und bei 150–151° schmilzt, weisen auf die Xylo-trioxyglutarsäure hin.

Das bei der Titrierung der Trioxyglutarsäure erhaltene Natriumsalz wurde mit Bariumchlorid in das Bariumsalz übergeführt, bei 100° getrocknet und analysiert:



Krystallisierte Isorhodeose. Der innerhalb einiger Monate krystallinisch erstarrte Sirup wurde auf krystallisierte Isorhodeose verarbeitet. Er wurde zu diesem Zwecke auf Ton von der Mutterlauge befreit, mit Alkohol verrieben, abgenutscht und mit Alkohol ausgewaschen.



B-hufs Bestimmung der Drehung löste ich 0.5708 g Subst. in heißem Wasser, ließ die Lösung auf 20° erkalten und füllte auf 6 ccm auf. Im 100-mm-Rohre, unter Benutzung eines Fričschen Saccharimeters beobachtet, drehte die Lösung um $\alpha = 8.71^\circ$, woraus sich $[\alpha]_D = +31.50^\circ$ berechnet. Weder mit Methylphenyl-, noch mit *p*-Bromphenylhydrazin lieferte die krystallisierte Isorhodeose ein unlösliches Hydrazon.

Isorhodeose-phenylosazon. 10 g etwa 40-proz. Zuckersirups wurden mit 8 g Phenylhydrazin, 5 g Eisessig und der nötigen Menge Wasser eine halbe Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Auf gewohnte Weise verarbeitet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmolz das erhaltene Phenylosazon konstant bei 186–187°, also bei derselben Temperatur wie sorgfältigst durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigtes Rhamno-phenylosazon.

Zwecks Bestimmung der Drehung wurden 0.2 g Isorhodeose-phenylosazon in 4 ccm Pyridin + 6 ccm absolutem Alkohol gelöst und die stark gelbgefärbte Lösung unter Anwendung eines Fričschen Saccharimeters und einer elektrischen Bogenlampe als Lichtquelle in einem 100-mm-Rohre polarisiert; sie drehte $\alpha = -2.9^\circ$. Bei genau denselben Verhältnissen zeigte das Rhamno-phenylosazon einen Drehwinkel von $\alpha = +3.25^\circ$.

p-Bromphenylosazon der Isorhodeose. 0.57 g frisch dargestelltes *p*-Bromphenylhydrazin wurden in 30 ccm Wasser und 0.27 g Eisessig gelöst, der Lösung 0.5 g krystallisierte Isorhodeose hinzugefügt und das klare Gemisch über Nacht stehen gelassen. Während dieser Zeit schied sich jedoch kein Hydrazon aus; es wurde daher die Lösung mit noch 1.15 g *p*-Bromphenylhydrazin und 0.7 g Eisessig versetzt und auf Osazon verarbeitet. Das ausgeschiedene Produkt wurde abgesaugt, mit verdünntem Alkohol ausgekocht und am Tonteller getrocknet. Sodann schmolz dieses, wie auch ein aus krystallinischer Rhamnose dargestelltes *p*-Bromphenylosazon, konstant bei 221½–222°.

Ein äquimolekulares, aus Alkohol krystallisiertes Gemenge von Isorhodeose- + Rhamnose-*p*-Bromphenylosazon schmolz niedriger, nämlich schon bei 217½°.

Überführung der Isorhodeose in Schleimsäure. Nach E. Fischers Vorschriften wurde die durch Oxydation der sirupösen Isorhodeose mit Bromwasser erhaltene Isorhodeonsäure mit Pyridin umgelagert, das von Pyridin befreite Reaktionsgemisch zum Sirup eingedampft und mit 2/2-proz. Natriumamalgam reduziert. Nachdem ich das überschüssige Natriumsulfat beseitigt hatte, addierte ich zu dem resultierenden Zuckersirup wäßrige Blausäure, verseifte das Produkt mit Ätzbaryt, fällte das Barium mit berechneter Menge von Schwefelsäure und dampfte die so entstandene Lösung der freien Methylpentohexonsäuren zum Sirup ein. Das dicke Säuregemisch wurde nun mit einer kleinen Menge Salpetersäure (spez. Gewicht = 1.2) versetzt, während mehrerer Stunden im Thermostaten bei 40–45° oxydiert und zum Schluß am Wasserbade eingedampft. Binnen zwei Tagen trübte sich der sirupöse Rückstand stark und wurde daher mit wenig Wasser verrührt und scharf abgenutscht. Die zurückgebliebene, weiße, pulverige Substanz war in Wasser beinahe unlöslich und schmolz bei 207°. In wäßrigem Ammoniumcarbonat löste sie sich unter lebhaftem Aufbrausen und wurde aus dieser Lösung mit konzentrierter Salzsäure wieder ausgefällt. Auf diese Weise gereinigt, schmolz das Präparat bei 224°. Es stimmen demnach alle angeführten Eigenschaften dieser Säure mit jenen der Schleimsäure vollkommen überein.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Cyrill Krauz, danke ich für bereitwillige Hilfe im experimentellen Teile der vorliegenden Arbeit.

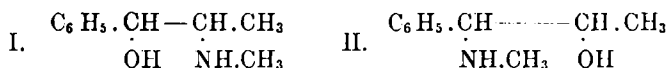
Prag, Organisches Laboratorium der K. K. Böhmisches Technischen Hochschule.

108. Paul Rabe: Über das Ephedrin und das Pseudoephedrin.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. März 1911.)

Das *Ephedrin* und das *Pseudoephedrin*, zwei in der Natur vorkommende und mydriatisch wirkende Basen, sind wiederholt der Gegenstand analytischer Untersuchungen¹⁾ gewesen. Ernst Schmidt²⁾ faßte im Jahre 1909 das gesamte Material dahin zusammen, daß den isomeren Pflanzenstoffen höchst wahrscheinlich eine der beiden Strukturformeln



zukommen dürfte.

¹⁾ Die älteste Literatur findet man im Ar. 240, 481 [1902], die spätere ist in den unten folgenden Fußnoten stofflich geordnet.

²⁾ Ar. 247, 141 und 149 [1909]. Man vergleiche auch A. Ladenburg und Ölschlägel, B. 22, 1823 [1889].