

in Äther und Essigester, schwerer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Petroläther.

4.034 mg Sbst.: 11.64 mg CO₂, 2.37 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₂ (214.1). Ber. C 78.47, H 6.59. Gef. C 78.69, H 6.57.

In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit orangeroter Farbe.

Niedriger schmelzende 3-Methyl-7-phenyl-heptatrien-(2.4.5)-säure-(1) (VIII): Das Gemisch der isomeren Säuren wird in 70 Tln. siedendem Benzol gelöst, die in der Kälte ausfallende Hauptmenge abgetrennt und das Filtrat eingengt. Man erhält die leichter lösliche β-Styrylacryl-croton-säure in hellgelben Warzen vom Schmp. 167–169° (Berl, kor.).

Besser ist es, die Bariumsalze mit siedendem Wasser fraktioniert zu digerieren. Das leichter lösliche Bariumsalz liefert eine Säure, die aus verd. Alkohol in hellgelben, verfilzten Nadeln krystallisiert und ebenfalls bei 167 bis 169° schmilzt.

4.232 mg Sbst.: 12.17 mg CO₂, 2.45 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₂ (214.1). Ber. C 78.47, H 6.59. Gef. C 78.50, H 6.48.

Ein Gemisch etwa gleicher Mengen von *cis*- und *trans*-Säure schmilzt unscharf bei 172–177°. Beim Versuch zur Isomerisierung mit Jod im Sonnenlicht, unter den beim niederen Vinylen-Homologen bewährten Bedingungen, trat Verharzung ein.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sprechen wir für überlassene Apparate aufrichtigen Dank aus.

130. Wolfgang Leithe: Die Konfiguration der Ephedrin-Basen.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 7. März 1932.)

Die beiden Hauptalkaloide der aus verschiedenen Ephedra-Arten gewonnenen Drogen, (–)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin, sind stereoisomere Verbindungen, deren Konstitution durch die bekannten Synthesen von Späth und Göhring¹⁾ im Sinne der Formel I endgültig gesichert ist. Ferner wurden in chinesischer Ma-Huang-Droge noch (–)-*N*-Methyl-ephedrin, (+)-Nor-pseudoephedrin und (–)-Nor-ephedrin aufgefunden (Smith, Nagai, Kanao). O. Wolfes²⁾ hat diese Basen, mit Ausnahme des (+)-Nor-pseudoephedrins, auch in europäischer Ephedra nachgewiesen. Schließlich haben Gulland und Virden³⁾ (–)-Ephedrin aus der Eibe, *Taxus baccata*, isoliert. Das Vorkommen derartiger Basen ist aber nicht nur auf die Gymnospermen beschränkt. Wolfes⁴⁾ konnte das Cathin aus dem Kath-Strauch, *Catha edulis* (Celastraceae), mit (+)-Nor-pseudoephedrin identifizieren. Das Studium der Konfiguration dieser Verbindungen ist demnach nicht nur wegen ihrer hervorragenden Bedeutung

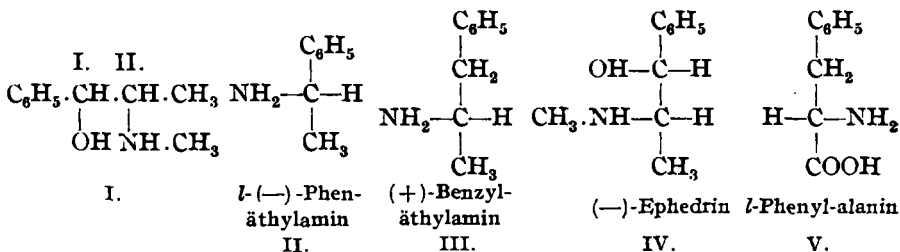
¹⁾ Monatsh. Chem. **41**, 319 [1920].

²⁾ Arch. Pharmaz. **268**, 327 [1930].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **1931**, 2148.

⁴⁾ Arch. Pharmaz. **268**, 81 [1930].

als Heilmittel, sondern mit Rücksicht auf ihre Verbreitung auch phytochemisch von Interesse.



Die linksdrehenden natürlichen Basen leiten sich vom (−)-Ephedrin, die rechtsdrehenden vom (+)-Pseudo-ephedrin ab. Die Stereoisomerie zwischen (−)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin ist durch verschiedene Konfiguration von Kohlenstoff I hervorgerufen, während das Asymmetrie-Zentrum II bei beiden Basen gleich ist; es gehen nämlich beide Verbindungen durch Reduktion der OH-Gruppe in dasselbe (+)-Desoxy-ephedrin über⁵⁾.

Bezüglich der Konfiguration der Ephedrine hat Emde⁶⁾ unter Anwendung des Superpositions-Prinzips den Drehungs-Anteil der einzelnen aktiven C-Atome an der Gesamtdrehung abgeschätzt; doch sind derartige Berechnungen zur Aufstellung von Konfigurations-Formeln keineswegs ausreichend. Eine exakte Konfigurations-Bestimmung besteht in der Feststellung von sterischen Beziehungen zu Substanzen, deren Konfiguration bekannt ist. Eine Betrachtung der Formel des Ephedrins ergibt, daß das Asymmetrie-Zentrum I mit der in ihrer Konfiguration sichergestellten Mandelsäure in Beziehung gebracht werden kann, während das zweite asymmetrische C-Atom auf das Phenyl-alanin hinweist.

Die Beziehung zur Mandelsäure konnte durch Synthese des (+)-Nor-ephedrins aus *l*-(+)-Mandelsäure-amid erfaßt werden. Das Oxim des durch Grignardsche Reaktion aus *l*-Mandelsäure-amid erhaltenen Ketons $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH(OH).CO.CH}_3$ ergab nämlich bei der Reduktion neben *rac.* Nor-ephedrin eine kleine Menge (+)-Nor-ephedrin in Form seines Oxalates und Chlorhydrates. Inzwischen ist eine Untersuchung von Freudenberg, Schöffel und Braun⁷⁾ erschienen; diese Autoren gelangten auf analogem Wege aus (−)-*d*-Mandelsäure unmittelbar zu (−)-Ephedrin. Das vorliegende Ergebnis bestätigt demnach den Befund der genannten Autoren aufs beste.

Zur Feststellung der Konfiguration des zweiten Asymmetrie-Zentrums, welches die Aminogruppe trägt, war das (+)-Desoxy-ephedrin (*N*-Methyl- α -benzyl-äthylamin) eine geeignete Ausgangssubstanz. Ihre Nor-Base, das α -Benzyl-äthylamin, liegt den natürlichen Nor-ephedrinen zugrunde. Ich habe diese Verbindung synthetisch hergestellt und über das Bitartrat in ihre optisch aktiven Komponenten gespalten. Die (+) Base ergab bei der Methylierung das aus den natürlichen Ephedrinen erhaltene (+) Desoxy-ephedrin, ihre Konfiguration gilt demnach für alle naturellen Ephedrinbasen.

⁵⁾ E. Schmidt, Arch. Pharmaz. **252**, 120 [1914], **253**, 52 [1915].

⁶⁾ Helv. chim. Acta **12**, 365 [1929]; vergl. a. Freudenberg, W. Kuhn u. Bumann, B. **63**, 2381 [1930], Anm., sowie Freudenberg u. Kuhn, B. **64**, 715 [1931] Anm.

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 234 [1932].

Tabelle.

(+)-Benzyl- äthylamin		(+)-Phenyl- äthylamin ⁸⁾		Benzoylverbindung ⁹⁾	
Lösungsmittel:	$[\alpha]_D^{15}$	Lösungsmittel:	$[\alpha]_D^{15}$	Lösungsmittel:	$[\alpha]_D^{15}$
Base, rein.....	+35.6		+40.7	Benzol	-17.0
Äther.....	+29.9		+44.4	Chloroform ...	-14.8
Cyclohexan ...	+35.8		+42.6	Äthylalkohol ..	+67.0
Benzol	+37.6		+41.8	Methylalkohol .	+72.0
CCl ₄	+54.3		+35.8		
CHCl ₃	+36.2		+35.2		
Äthylalkohol ..	+34.5		+30.2	Chlorhydrat	
Methylalkohol .	+29.4		+29.0	Wasser	+24.8
					+5.4

Es war nunmehr die Konfiguration des (+)- α -Benzyl-äthylamins zu ermitteln. An direkten Methoden war an eine Reduktion der Carboxylgruppe des in seiner Konfiguration bekannten Phenyl-alanins zur Methylgruppe zu denken, ferner an eine Oxydation des Ephedrins in der Weise, daß durch Aboxydation des Benzolkernes unmittelbar ein Derivat des Alanins entsteht. Beide Wege lassen erhebliche experimentelle Schwierigkeiten erwarten, weshalb ich eine indirekte Methode angewendet habe. Diese besteht im sterischen Vergleich des (+)-Benzyl-äthylamins mit dem *l*-(—)- α -Phenyl-äthylamin, dessen Konfiguration ich unlängst¹⁰⁾ durch Abbau zum *l*-Alanin sichergestellt habe. Zu diesem Zwecke wurde das Drehungsvermögen der (+)-Benzylbase, ihres Benzoylderivates und Chlorhydrates in einigen Lösungsmitteln bestimmt und mit den entsprechenden Werten des (+)-Phenäthylamins verglichen.

Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, daß nur der Einfluß der Salz- bildung und der Lösungsmittel Benzol, Äthyl- und Methylalkohol (alles relativ kleine Effekte) auf den Drehwert der (+)-Benzylbase im selben Sinne wie bei der (+)-Phenylbase sich auswirkt, demnach eine konfigurative Übereinstimmung der beiden (+)-Basen andeutet, während alle übrigen Messungen: Drehung der Base in Äther, den Halogenkohlenwasserstoffen, sowie Drehung und Lösungsmittel-Einfluß der Benzoylverbindung im entgegengesetzten Sinne wie beim (+)-Phenäthylamin verlaufen, demnach eine Zuordnung der (+)-Benzylbase zum *l*-(—)-Phenäthylamin ergeben. Mit dieser letzteren Auffassung steht auch der Einfluß der *N*-Alkylierung in Einklang: Während *N*-Äthylierung das molare Drehungsvermögen des (+)-Phenäthylamins von 49° auf 89.5° steigert¹¹⁾ (auch die *N*-Methylierung bewirkt nach vorläufigen Messungen eine ähnliche Steigerung), wird die Drehung des (+)-Benzyl-äthylamins durch *N*-Methylierung zum Desoxyephedrin verringert.

Um hier Klarheit zu schaffen, war es notwendig, den störenden Einfluß der aromatischen Kerne auszuschalten, was durch katalytische Hydrierung zu den entsprechenden Cyclohexan-Basen erreicht wurde. Hierbei wurde aus dem *l*-(—)-Phenäthylamin eine rechtsdrehende Base von $[\alpha]_D^{15} = +3.2^\circ$ erhalten, Benzoylverbindung $[\alpha]_D^{15} = +16.8^\circ$ (in Chloroform), +21.4° (in Äthylalkohol); Chlorhydrat $[\alpha]_D^{15} = -5.0^\circ$. Das (+)-Benzyl-

⁸⁾ Leithe, Monatsh. Chem. 51, 381 [1929].

⁹⁾ Marckwald u. Meth. B. 38, 801 [1905].

¹⁰⁾ B. 64, 2827 [1931]. — S. 2831, 4. Zeile von oben lies „Phenylrest“ statt „Benzylrest“.

¹¹⁾ W. Leithe, Monatsh. Chem. 53/54, 956 (1929, Wegscheider-Festschr.).

äthylamin erleidet bei der Hydrierung keine Umkehr der Drehungsrichtung. Seine Hexahydro-Base zeigt $[\alpha]_D^{15} = +8.4^0$; Benzoylderivat $[\alpha]_D^{15} = +31.8^0$ (in Chloroform), $+40.7^0$ (in Äthylalkohol); Chlorhydrat $[\alpha]_D^{15} = -1.8^0$.

Daß das (—)-Phenäthylamin im Gegensatz zum Benzyl-äthylamin bei der Hydrierung Drehungs-Umkehr erleidet, ist nicht so sehr überraschend, da Levene und Stevens¹²⁾ eine analoge Erscheinung auch bei der Hydrierung des optisch-aktiven Phenyl-methyl-carbinols und Benzyl-methyl-carbinols beobachtet haben.

Da man die beiden Cyclohexan-Basen nach den erhaltenen Drehwerten in dieselbe sterische Reihe einzuordnen hat, ist damit bewiesen, daß das (+)-Benzyl-äthylamin dem *l*-(—)-Phenäthylamin in seiner Konfiguration entspricht. Dieselbe Konfiguration gilt für das *N*-Methyl-Derivat des (+)-Benzyl-äthylamins, das (+)-Desoxy-ephedrin. Da, wie erwähnt, alle natürlichen Ephedra-Alkaloide sich auf diese Verbindung zurückführen lassen, kommt ihnen allen diese Konfiguration des Asymmetrie-Zentrums II zu. Die Konfiguration des natürl. (—)-Ephedrins wird demnach durch Formel IV wiedergegeben.

Dieses Resultat muß als bemerkenswert und überraschend bezeichnet werden. Vergleicht man nämlich diese Formel mit der des natürlichen *l*-Phenyl-alanins V, das die für naturale Amino-säuren normale Links-Konfiguration hat, so ergibt sich, daß die natürlichen Ephedra-Basen sich nicht von diesem, sondern vom *d*-Phenyl-alanin ableiten.

Wenn wir das (+)-Benzyl-äthylamin gleichzeitig dem *l*-Phenäthylamin und dem *d*-Phenyl-alanin zuordnen, so geschieht dies deshalb, weil das *l*-Phenäthylamin so zum *l*-Alanin abgebaut worden ist, daß aus der Phenylgruppe die Carboxylgruppe entstanden ist. Im Gedanken-Experiment müßte demnach aus (+)-Benzyl-äthylamin durch Abwandlung des Benzylrestes zur Carboxylgruppe ebenfalls *l*-Alanin entstehen. Faßt man aber genetische Beziehungen zwischen Benzyl-äthylamin und Phenyl-alanin ins Auge, dann muß man eine andere Richtlinie für den Vergleich wählen, denn dann entspricht der Carboxylgruppe der Amino-säure naturgemäß nicht der Benzylrest, sondern die Methylgruppe der Base.

An sich wäre ein genetischer Zusammenhang der Ephedra-Basen mit dem naturellen Phenyl-alanin naheliegend gewesen, demzufolge das Nor-ephedrin aus Phenyl-alanin durch Reduktion der Carboxylgruppe zur Methylgruppe und Oxydation der CH_2 -Gruppe zur $\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppe entstanden wäre. Diese Auffassung muß nach obigem abgelehnt werden, da hierzu Amino-säure und Alkaloid derselben sterischen Reihe angehören müßten. Eine Beziehung zwischen Alkaloiden und Eiweiß-Bausteinen ist demnach im vorliegenden Falle vom Standpunkt der Stereochemie aus nicht ersichtlich.

Es ist allerdings auch mit den *l*-Amino-säuren ein sterischer Zusammenhang nachzuweisen, wenn man annimmt, daß der Benzolkern an die Carboxylgruppe des *l*-Alanins angebaut wird. Eine genetische Beziehung ist aber aus dieser Betrachtung wohl noch nicht abzuleiten.

Beschreibung der Versuche.

Synthese des (+)-Nor-ephedrins aus (+)-Mandelsäure-amid.

6 g *l*-(+)-Mandelsäure-amid vom Schmp. 122^0 , $[\alpha]_D^{15} = +70^0$ (in Aceton), wurden nach einer Vorschrift von Hey¹³⁾ mit Methyl-magnesiumjodid (aus 8 g Mg und 50 g CH_3J) zur Reaktion gebracht. Das nach dem Zersetzen

¹²⁾ Journ. biol. Chem. 89, 471 [1930]; C. 1931, I 604.

¹³⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 1232.

mit verd. H_2SO_4 mittels Äthers isolierte Reaktionsprodukt wurde ohne weitere Reinigung mit 3 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 1.7 g NaOH in das Oxim verwandelt. Das ölige Produkt wurde sofort mit 180 g 3-proz. Natrium-amalgam in verd. Essigsäure reduziert, alkalisiert und mit Äther extrahiert. Der ätherischen Lösung wurden die basischen Reaktionsprodukte mit verd. HCl entzogen und der salzsaure Auszug im Vakuum zur Sirup-Konsistenz eingedunstet. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich aus dem Sirup Krystalle ab, die nach dem Umlösen aus absol. Alkohol bei $168-172^\circ$ schmolzen und in wäßriger Lösung $[\alpha]_D^{15} = +12^\circ$ zeigten. Durch öfteres Umlösen stieg der Schmp. auf $189-191^\circ$, und das Salz zeigte keine optische Aktivität mehr (Hey gibt für *d,l*-Nor-ephedrin-Chlorhydrat einen Schmp. von 192° an). Bei einem mit *d,l*-Mandelsäure-amid durchgeführten Vorversuch hatte sich an dieser Stelle, entsprechend den Angaben von Hey, unmittelbar ein Chlorhydrat vom Schmp. 191° ausgeschieden, das im Misch-Schmp. mit dem Salz vom Schmp. $189-190^\circ$ keine Depression zeigte. Die optisch-aktiven Fraktionen waren demnach in den Mutterlaugen verblieben.

Diese wurden auf die freie Base verarbeitet, in 5 ccm Alkohol gelöst und mit alkohol. Oxalsäure-Lösung gefällt. Die Fällung wurde aus Wasser mehrmals umgelöst und hierbei ein Oxalat vom Schmp. 245° (unt. Zers.) erhalten, das nach den Angaben von Nagai und Kanao¹⁴⁾ entweder dem *d,l*-Nor-ephedrin oder *d*-Nor-ephedrin zugehören konnte. Daß die Rechtsverbindung vorlag, zeigte das Drehungsvermögen des Salzes in 2-n. HCl: $[\alpha]_D^{15} = +22^\circ$.

Aus dem Oxalat wurde die Base in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und mit HCl-Gas das Chlorhydrat gefällt; aus wenig Alkohol-Äther umgelöst, schmolz es bei $165-170^\circ$ (Nagai und Kanao: $171-172^\circ$) und zeigte $[\alpha]_D^{15} = +30^\circ$ (Nagai und Kanao: 33.4°). Eine weitere Identifizierung wurde durch die inzwischen erschienene Arbeit von Freudenberg⁷⁾ und Mitarbeitern unnötig.

Darstellung des (+)- α -Benzyl-äthylamins.

d,l- α -Benzyl-äthylamin wurde durch Reduktion von Phenyl-aceton-oxim mit metallischem Natrium in absol. Alkohol in guter Ausbeute rein vom Sdp. 204° erhalten.

12 g reiner Base wurden mit 15 g *d*-Weinsäure in ca. 300 ccm heißem Äthylalkohol gelöst. Während des Erhaltens scheidet sich das Bitartrat der (+)-Base in büscheligen Aggregaten aus. Man wartet eine möglichst vollständige Abscheidung dieser Verbindung ab und trennt dann rasch durch Absaugen, bevor sich noch andere Fraktionen in Form von feinen Blättchen in der Flüssigkeit ausscheiden. Das so erhaltene Bitartrat wird mehrmals (etwa 5-mal) aus heißem Äthylalkohol umgelöst, bis es einen konstanten Schmp. von 182° und $[\alpha]_D^{15} = +20.8^\circ$ (in n_1 -HCl, $c = 7.8$) zeigt. Ausbeute etwa 5 g Bitartrat.

Die daraus mit Ätzkali in Freiheit gesetzte und getrocknete Base wurde im Kugelrohr im Vakuum destilliert. $d_4^{15} = 0.940$.

¹⁴⁾ A. 470, 168 [1929].

$[\alpha]_D^{15} = +35.6^\circ$, $[\alpha]_{H_2O}^{15} \text{ gelb} = +37.7^\circ$, $[\alpha]_{H_2O}^{15} \text{ grün} = +43.6^\circ$, $[\alpha]_{H_2O}^{15} \text{ blau} = +80.3^\circ$.

$[\alpha]_D^{15}$ (in Äther, $c = 10.56$) = $+29.9^\circ$, (in Benzol, $c = 8.69$) = $+37.6^\circ$, (in Cyclohexan, $c = 9.23$) = $+35.8^\circ$, (in CCl_4 , $c = 11.87$) = $+54.3^\circ$, (in CHCl_3 , $c = 10.77$) = $+36.2^\circ$, (in Äthylalkohol, $c = 10.62$) = $+34.5^\circ$, (in Methylalkohol, $c = 8.62$) = $+29.4^\circ$.

Die Benzoylverbindung wurde aus der (+)-Base durch Schütteln mit Benzoylchlorid und verd. KOH erhalten und durch Umlösen aus Alkohol gereinigt. Schmp. $159-160^\circ$.

0.1241 g Subst.: 0.3646 g CO_2 , 0.0814 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}$. Ber. C 80.28, H 7.18. Gef. C 80.13, H 7.34.

$[\alpha]_D^{15}$ (in Benzol, $c = 0.41$) = -17° , (in Chloroform, $c = 4.33$) = -14.8° , (in Äthylalkohol, $c = 1.34$) = $+67^\circ$, (in Methylalkohol, $c = 1.14$) = $+72^\circ$.

Das Chlorhydrat der (+)-Base wurde durch Einleiten von HCl-Gas erhalten und aus Alkohol-Äther umgelöst. Schmp. 156° .

$[\alpha]_D^{15}$ (in Wasser, $c = 9.00$) = $+24.8^\circ$.

Katalytische Hydrierung des *l*-(-)- α -Phenyl-äthylamins.

3.3 g reines (-)-Phenäthylamin, $[\alpha]_D^{15} = -40.3^\circ$, wurden in 20 ccm 30-proz. wäßriger Essigsäure mit 0.15 g Platinoxid katalytisch hydriert (18 Stdn., Zimmer-Temperatur). Die Base wurde mit Ätzkali isoliert, mit wäßriger Oxalsäure das Oxalat gefällt und mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 132° .

Aus dem so gereinigten Salz wurde mit KOH die Base isoliert, getrocknet und im Kugelrohr im Vakuum destilliert. $d^{15} = 0.875$, $[\alpha]_D^{15} = +3.2^\circ$.

Um zu prüfen, ob bei der Hydrierung eine Racemisierung eingetreten war, wurde mit *d*-Weinsäure in alkohol. Lösung das Bitartrat vom Schmp. 172° hergestellt. Die daraus isolierte Base zeigte ebenfalls $[\alpha]_D^{15} = +3.2^\circ$. Racemisierung war demnach nicht eingetreten.

Das Chlorhydrat, aus der ätherischen Lösung der Base mit HCl-Gas gefällt und aus Alkohol-Äther umgelöst, schmilzt bei 242° und zeigt $[\alpha]_D^{15}$ (in Wasser, $c = 10.22$) = -5.0° .

0.1001 g Subst.: 0.2161 g CO_2 , 0.0990 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NCl}$. Ber. C 58.68, H 11.09, Gef. C 58.81, H 11.07.

Die Benzoylverbindung, wie oben hergestellt und gereinigt, schmilzt bei 162° .

$[\alpha]_D^{15}$ (in Chloroform, $c = 9.43$) = $+16.8^\circ$, (in Äthylalkohol, $c = 3.64$) = $+21.4^\circ$, (in Methylalkohol, $c = 3.54$) = $+19.2^\circ$.

4.218 mg Subst.: 12.035 mg CO_2 , 3.525 mg H_2O (Pregl).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON}$. Ber. C 77.86, H 9.16, Gef. C 77.82, H 9.35.

Katalytische Hydrierung des (+)-Benzyl-äthylamins.

2.7 g reinster (+)-Base wurden mit verd. Salzsäure nach Zugabe von etwas Alkohol genau neutralisiert und in 20 ccm eines 70-proz. wäßrigen Alkohols mit 0.16 g Platinoxid bei gelindem Erwärmen der Schüttel-Ente auf etwa 50° katalytisch hydriert. Die Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff erfolgte im Verlauf von 12 Stdn. Hierauf wurde der Alkohol verdampft, aus dem Chlorhydrat die Base in Freiheit gesetzt und wie früher über ihr Oxalat vom Schmp. 180° (unt. Zers.) gereinigt. Die daraus wie oben isolierte Base zeigte $[\alpha]_D^{15} = +8.4^\circ$.

Das Chlorhydrat, wie oben gefällt und durch Umlösen aus Alkohol-Äther gereinigt, schmilzt bei 186°. $[\alpha]_D^{15} = -1.8^\circ$ (in Wasser, $c = 5.65$).

3.717 mg Sbst.: 8.280 mg CO₂, 3.825 mg H₂O.

C₉H₂₀NCl. Ber. C 60.80, H 11.35. Gef. C 60.75, H 11.51.

Die Benzoylverbindung, wie oben hergestellt und aus einem Petroläther-Äther-Gemisch umgelöst, schmilzt bei 108°.

$[\alpha]_D^{15}$ [in Benzol, $c = 5.42$] = +20.3°, (in Chloroform, $c = 4.09$) = +31.8°, (in Methylalkohol, $c = 5.23$) = +39.6°, (in Äthylalkohol, $c = 5.42$) = +40.7°.

0.0972 g Sbst.: 0.2780 g CO₂, 0.0823 g H₂O.

C₁₆H₂₃ON. Ber. C 78.31, H 9.45. Gef. C 77.92, H 9.47.

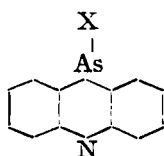
Methylierung des (+)-Benzyl-äthylamins zum (+)-Desoxy-ephedrin.

Die Base aus 2.1 g reinem (+)-Benzyl-äthylamin-Chlorhydrat wurde in 50 ccm Äther aufgenommen und die Lösung mit 2 g CH₃I und 2 g gepulvertem Ätzkali 6 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Hierauf wurde mit Salzsäure übersättigt, vom Äther getrennt und das Basengemisch mit Ätzkali isoliert. Es wurde in wenig Salzsäure gelöst und mit einer konz. Na-Nitrit-Lösung versetzt. Das gebildete Nitrosamin wurde in Äther aufgenommen, mit konz. Salzsäure und etwas granuliertem Zink zersetzt, die sekundäre Base isoliert und in salzsaurer Lösung im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand wurde aus Alkohol-Äther umgelöst und schmolz bei 171–172°. $[\alpha]_D^{15} = +15.7^\circ$ (in Wasser, $c = 7.10$). Ende findet für reinstes Desoxy-ephedrin-Chlorhydrat Schmp. 172°, $[\alpha]_D^{25} = +17.9^\circ$.

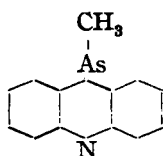
131. G. A. Rasuwajew und D. A. Godina: Nitrosoderivate der Phenarsazin-Reihe. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Derivate des dreiwertigen Arsens.

(Eingegangen am 8. Februar 1932.)

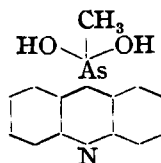
In der Literatur ist bereits eine sehr große Zahl von Phenarsazin-Derivaten beschrieben, doch sind von *N*-Substitutionsprodukten nur die durch Einwirkung von Säure-chloriden oder -anhydriden auf die entsprechenden Phenarsazine leicht erhältlichen Acylderivate (I) bekannt. Wir beabsichtigten deshalb, die für die NH-Gruppe besonders charakteristischen Nitrosoderivate darzustellen.



I. CO.R



II. NO



III. H

X = Cl; R = CH₃¹⁾, C₂H₅, C₆H₅. —

X = CH₃; R = CH₃²⁾

¹⁾ Burton u. Gibson, Journ. chem. Soc. London **125**, 2277 [1924].

²⁾ Aeschlimann, Journ. chem. Soc. London **1927**, 416.