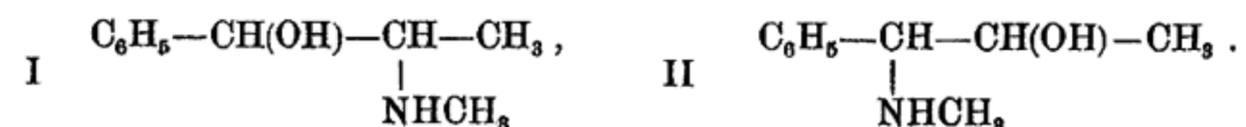


# Über die Synthese der isomeren Ephedrine und ihrer Homologen;

von *Wilhelm Nagajosi Nagai*† und *Seizo Kanao*.

**Ann. Chem. 470, 157-182 (1929)**

Im Jahre 1887 hat der eine von uns (Nagai) in der chinesischen Droge, Ma Huang, ein neues Alkaloid, Ephedrin, gefunden. Nach seinen eingehenden Untersuchungen<sup>1)</sup> ist seine Konstitution so weit aufgeklärt, daß es ein Abkömmling von Propylbenzol ist, dessen Propylkette eine OH- und eine NH·CH<sub>3</sub>-Gruppe und ein ω-Methyl besitzt. Seine wichtigsten experimentellen Beweise sind folgende. Ephedrin liefert einerseits durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat (bzw. Jod) Benzaldehyd<sup>2)</sup> (bzw. Benzoesäure), Essigsäure und Methylamin, andererseits durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160—170° neben d-Isophedrin Benzylmethylketon und Methylamin. Infolgedessen sollte die Konstitution einer der beiden Formeln entsprechen:



Da die meisten physiologisch wirksamen Verbindungen ihre Methylamino-Gruppe in β-Stellung zu dem Benzol- (oder einem anderen) Kern besitzen, hat der Verfasser diese Analogie auch in unserem Falle nämlich beim Ephedrin erwartet.

Man denke auch an die β-Stellung der Methylamino-Gruppe in der Seitenkette des Adrenalins, welches physiologisch in sehr naher Verwandtschaft zum Ephedrin steht.

In solchem Falle aber ist der entscheidende Beweis nur durch Aufbau zu erreichen und nicht durch Abbau. Da die Verfasser, wie im folgenden mitgeteilt wird, die (fünf)

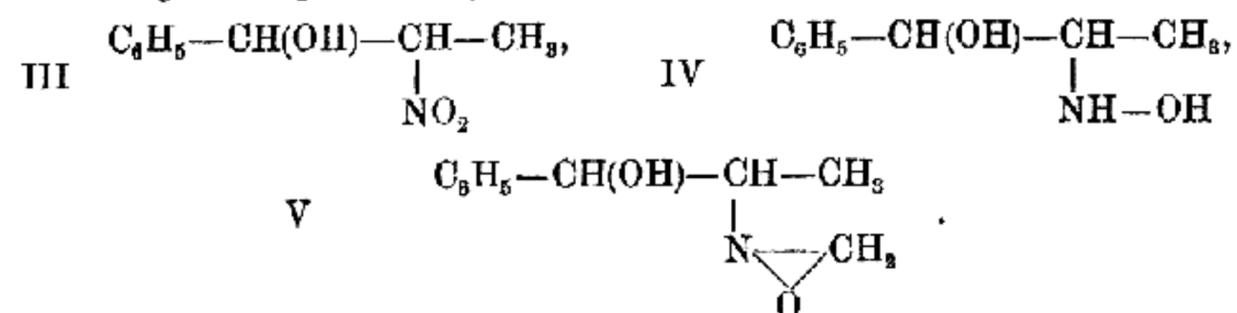
<sup>1)</sup> Miura, Berl. klin. Wochenschr. Nr. 38 (1887); Nagai, Journ. Pharm. Soc. Japan, 120, 109 (1892); 121, 181 (1892); 127, 832 (1892); 130, 1186 (1892); 139, 901 (1893); 329, 739 (1909).

<sup>2)</sup> Kanao, Privatmitteilung.

mit den natürlichen<sup>1)</sup> identischen, optisch aktiven Ephedrin-homologe synthetisieren konnten, so ist die Konstitution der Ephedrinhomologen jetzt festgestellt, und zwar gemäß Formel I.

### Ephedrin.

Wir haben 1-Phenyl-1-oxy-2-nitropropan (III) in einer Ausbeute von 80 Proc. erhalten, indem wir Benzaldehyd und Nitroäthan mit Hilfe von Kaliumcarbonat bzw. Kaliumbicarbonat kondensierten. Das so erhaltene 1-Phenyl-1-oxy-2-nitropropan stellt ein Öl dar, das gegen Mineralsäure unbeständig ist. Es wurde mit guter Ausbeute reduziert zu 1-Phenyl-1-oxy-2-hydroxylaminpropan (IV) durch Reduktion mittels Zinkstaub und 25-proc. Essigsäure bei Gegenwart von Alkohol. Durch Einwirkung von Formaldehyd erhielt man daraus das Nitron V, das durch Reduktion in 1-Phenyl-1-oxy-2-methylaminpropan (I) verwandelt wurde.



Der auf diese Weise erhaltene Aminoalkohol ist ein Gemisch von zwei verschiedenen Formen, die eine ist aus wäßriger Lösung gut krystallisierbar und schmilzt bei 118°, die andere, aus der Mutterlauge erhalten, schmilzt bei 75°. Wird letztere mit d-Weinsäure behandelt, so scheidet sich l-Base-d-bitartrat aus, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt 69° erhalten wird, die 1 Mol. Krystall-Methylalkohol enthalten, und keine Schmelzpunktserniedrigung bei der Mischprobe mit dem natürlichen l-Ephedrin-d-bitartrat zeigen, das aus Methylalkohol umkrystallisiert ist. Der Schmelzpunkt der freien Base liegt bei 40—40,5°, das salzsaure Salz schmilzt bei 216—217°,  $[\alpha]_D^{20} = -34^\circ$ . Sonstige Eigenschaften, sowohl physikalische als auch chemische (andere

<sup>1)</sup> Nagai u. Kanao, Journ. Pharm. Soc. Japan, 559, 845 (1928).

Salze, Derivate, Löslichkeit usw.) stimmen genau mit denen des natürlichen Ephedrins überein. Deshalb ist jetzt experimentell festgestellt, daß dem natürlichen Ephedrin die Formel I zukommt.

Aus der Mutterlauge scheiden sich durch starke Kühlung Krystalle aus, die das Bitartrat darstellen und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 145—146° zeigen. Die freie Base schmilzt bei 40 bis 40,5°, das Chlorhydrat bei 216—217°,  $[\alpha]_D^{20} = +34^\circ$ . Also ist es nichts anderes als d-Ephedrin, der Antipode des natürlichen Ephedrins.

Spaltet man nun die obenerwähnte Base vom Schmelzpunkt 118° mit d-Weinsäure, so bekommt man zunächst l-Base-d-bitartrat aus der wäßrigen Lösung. Die in der Mutterlauge befindliche Base wird mit l-Weinsäure abgeschieden. Beide Basen haben ein und denselben Schmelzpunkt, nämlich 118°. Die d-Base zeigt  $[\alpha]_D^{20} = +52^\circ$  und gibt keine Schmelzpunktsdepression bei der Mischprobe mit dem natürlichen d-Isoephedrin; die Eigenschaften der Derivate der beiden Basen stimmen sehr gut überein.

Die synthetische Untersuchung hat somit den Beweis erbracht, daß Ephedrin und Isoephedrin im Verhältnis der Raumisomerie stehen und nicht, wie bisher hie und da angenommen wurde, der Stellungsisomerie, wonach der einen Base die Formel I, der anderen die Formel II zukommen sollte.

### Nor-ephedrin.

Beim Reduzieren durch Kondensation des Benzaldehyds mit Nitroäthan, Kaliumcarbonat usw. erhaltenen Nitroalkohols durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder Eisen und verdünnter Schwefelsäure, ergeben sich zwei verschiedene primäre Aminoalkohole, die in ihrer Löslichkeit voneinander sehr verschieden sind.

Wenn man ihre salzsauren Salze aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, so scheidet sich zuerst Nor-d,l-ephedrinchlorhydrat (Schmelzp. 194°), dann Nor-d,l-isoephedrinchlorhydrat (Schmelzp. 169°) aus. Wird die auskrystallisierte Base mit d-Weinsäure behandelt, und das so erhaltene

Salz aus Alkohol umkrystallisiert, so krystallisiert zunächst d-Base-d-bitartrat aus. Befreit man die freie Base aus der Mutterlauge und versetzt sie mit l-Weinsäure, so erhält man l-Base-l-bitartrat. Beim Methylieren der verschiedenen Salze erhält man die entsprechenden Ephedrine. Das Jodid der erschöpfend methylierten l-Base erwies sich völlig identisch mit dem des natürlichen l-Ephedrins.

Wird Nor-d,l-isoephedrin in das d-Weinsäuresalz verwandelt, so krystallisiert aus der wäßrigen Lösung zunächst d-Base-d-bitartrat (Schmelzp. 202°) aus. Aus der Mutterlauge erhält man ein l-Bitartrat (Schmelzp. 202°). Die freie Base der letzteren bekommt man als Prismen vom Schmelzp. 77,5 bis 78°. Sie zeigt keine Schmelzpunktsdepression bei der Mischprobe mit dem natürlichen Nor-d-isoephedrin. Außerdem stimmen ihre Derivate wie das Produkt der erschöpfenden Methylierung (Jodid) mit dem des natürlichen sehr gut überein.

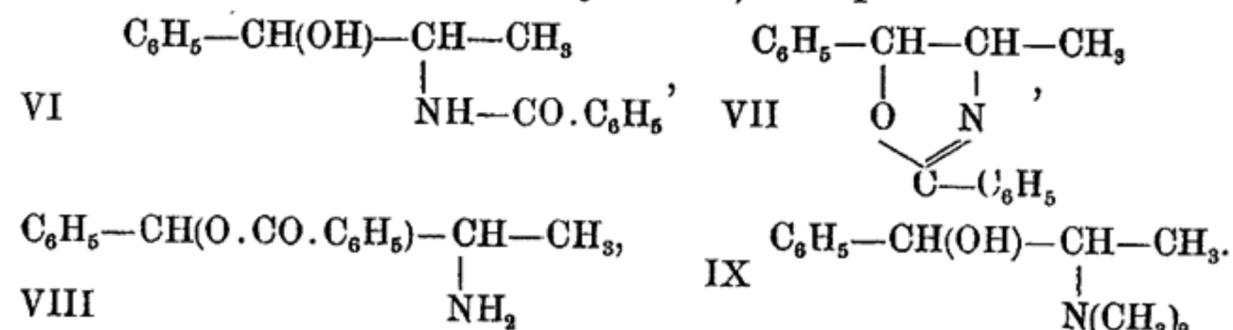
Die Umwandlung von Ephedrin in Isoephedrin ist von den Verfassern von verschiedenen Seiten aus erforscht<sup>1)</sup>, so daß wenig zu wünschen übrigbleibt. Nicht so ist es dagegen mit dem Norephedrin.

Löst man *N-Benzoyl-nor-d,l-ephedrin* (VI) in konz. Schwefelsäure, gießt die Lösung auf Eis, macht in der Kälte mit Kaliumcarbonat alkalisch und schüttelt mit Äther aus, so erhält man  $\alpha,\mu$ -Diphenyl- $\beta$ -methyloxazolin (VII). Dies ist eine schwache Base, die sich beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure in das Salz des *Nor-d,l-isoephedrin-benzoessäureesters* (VIII) verwandelt. Daraus folgt, daß aus *N-Benzoyl-nor-d,l-ephedrin* durch konz. Schwefelsäure unter Ringschluß Oxazolin entsteht. Das Pikrat des letzteren wird durch thermische Zersetzung unter Ringaufspaltung in *O-Benzoyl-nor-d,l-isoephedrin-pikrat* verwandelt. Es erwies sich mit dem aus *Nor-d,l-isoephedrin* entstandenen *O-Benzoyl-nor-d,l-isoephedrin-pikrat* völlig identisch.

Das Chlorhydrat des *Nor-d,l-isoephedrin-benzoessäureesters* wird durch konz. Schwefelsäure unter Chlorwasser-

<sup>1)</sup> a. a. O.

stoffentwicklung zu dem erwähnten Oxazolinsulfat umgewandelt. Die wäßrige Lösung des salzsauren Nor-d,l-isoephedrin-benzoessäureesters liefert beim Zusatz von Alkali über das Oxazolin *N-Benzoyl-nor-d,l-isoephedrin*:



Dieser Reaktionsverlauf hat zwar seine Analogie in der Gabrielschen Reaktion<sup>1)</sup>, bei der aus Bromäthylbenzamid  $\mu$ -Phenyloxazolin (Oxäthylamino-benzoessäureester) gewonnen wird; es findet aber in unserem Fall vollkommene Umwandlung in die Iso-Form statt.

#### Methyl-ephedrin.

Man reduziert den Nitroalkohol, den man durch Kondensation von Benzaldehyd mit Nitroäthan mittels Kaliumbicarbonat erhält, bei Gegenwart von 2 Mol. Formaldehyd mit Zinkstaub und Essigsäure und vollendet die Reaktion mit wenig Kupfersulfatlösung. Man entfernt dann das Zink als Oxalat und setzt die Base in Freiheit, deren größter Teil unter 13 mm Druck bei 129—131° überdestilliert. Die Ausbeute beträgt 72 Proc. d. Th.

Dieses Produkt (IX) ist ein Gemisch von d,l-Methyl-ephedrin und d,l-Methylisoephedrin, das über die salzsauren Salze durch Aceton in d,l-Methylephedrin (Schmelzp. 207 bis 208°) und schwer krystallisierbares d,l-Methylisoephedrin zerlegt wird. Das freie d,l-Methylephedrin stellt durchsichtige Prismen vom Schmelzp. 63,5—64,5° dar. Da die Spaltung mittels Weinsäure vorläufig Schwierigkeit machte, wurden die optischen Isomeren aus den synthetischen d- und l-Ephedrin durch Einwirkung von Methyljodid in Benzollösung dargestellt. Der Schmelzpunkt des d- und l-Methyl-ephedrins ist 87—88°. Die l-Form ist identisch mit dem

<sup>1)</sup> B. 22, 2222 (1889).

natürlichen l-Methylephedrin. Dies ist auch durch die Salze und Derivate bestätigt worden. Eine spätere Untersuchung ergab, daß die bei 64,5° schmelzende Base aus äther-methylalkoholischer Lösung glatt in ihre optisch aktiven Formen gespalten werden kann, wobei ein d-Methylephedrin erhalten wird, das ebenfalls bei 87—88° schmilzt.

d,l-Methylisoeephedrin siedet unter 16 mm Druck konstant bei 136°. Wird diese Base mit d-Weinsäure behandelt, so scheidet sich d-Methylisoeephedrin-d-bitartrat aus, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser derbe Prismen vom Schmelzp. 83,5—84° darstellt, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Es gibt keine Depression bei der Mischprobe mit dem natürlichen d-Methylisoeephedrin-d-bitartrat. Befreit man die Base aus der Mutterlauge und versetzt sie mit l-Weinsäure, so erhält man l-Methylisoeephedrin-l-bitartrat. d- und l-Methylisoeephedrin schmelzen bei 28—28,5° und sieden unter 24 mm Druck bei 147°. Die d-Form ist identisch mit dem natürlichen d-Methylisoeephedrin sowohl chemisch als auch physikalisch. Ebenso verhalten sich die Salze.

Alle oben erwähnten optisch aktiven Basen liefern racemische Formen beim Zusammenfügen der beiden optischen Antipoden.

Nor-ephedrin besitzt mydriatische Wirkung wie Ephedrin, und zwar ist sie ein wenig stärker als dieses.

## Versuchsteil.

### I. Ephedrine.

#### 1-Phenyl-1-oxy-2-nitropropan-(β-Nitro-α-phenyl-propylalkohol)(III).

10,6 g Benzaldehyd, 7,5 g Nitroäthan wurden mit 8 ccm 25-proc. Kaliumbicarbonatlösung 5 Tage geschüttelt, wobei schwache Erwärmung eintrat. Der ätherische Auszug wurde mit Natriumbisulfidlösung behandelt und dann mit Natriumcarbonatlösung gewaschen. Man verdunstete den Äther nach dem Trocknen über Chlorcalcium und ließ den Rückstand im Vakuumexsiccator stehen. Aromatisch

riechendes, schwach gelbliches Öl vom Siedep. 123—124° unter 4 mm. Mit organischen Solvenzien mischbar, dagegen in Wasser fast unlöslich. Die Ausbeute beträgt 80 Proc. der Theorie.

0,3617 g Subst.: 0,7953 g CO<sub>2</sub>, 0,1990 g H<sub>2</sub>O. — 0,2215 g Subst.: 15,3 ccm N (24°, 758 mm).

C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N	Ber.	C 59,64	H 6,12	N 7,74
	Gef.	„ 59,96	„ 6,15	„ 7,81.

#### 1-Phenyl-1-oxy-2-hydroxylaminopropan (IV).

Die Lösung von 18,1 g obigen Nitroalkohols in 40 ccm Alkohol wurde mit 25 g Zinkstaub und 140 ccm 25-proc. Essigsäure unter Kühlung allmählich reduziert. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und öfters ausgeäthert. Die aus der in Salzsäure aufgenommenen Lösung des Hydroxylaminsalzes freigemachte Base krystallisiert aus Benzol aus. Man erhält flache Nadeln vom Schmelzp. 78—79°. Sie ist in Aceton, Chloroform, Wasser und warmem Toluol leicht, in Äther wenig löslich, dagegen in Petroläther unlöslich. Die wäßrige Lösung reduziert Schwermetallsalzlösungen. Ausbeute 60—70 Proc. d. Th.

0,2022 g Subst.: 0,4788 g CO<sub>2</sub>, 0,1363 g H<sub>2</sub>O. — 0,1790 g Subst.: 12,9 ccm N (19°, 763 mm).

C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N	Ber.	C 64,63	H 7,84	N 8,38
	Gef.	„ 64,58	„ 7,54	„ 8,33.

#### Methylenitron aus 1-Phenyl-1-oxy-2-hydroxylaminopropan (V).

8,3 g obigen Hydroxylamins, 4,4 g 35-proc. Formalin wurden in 20 ccm Wasser einige Zeit geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert, der Ätherauszug mit Kaliumcarbonatlösung ausgewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Durch Verdampfen des Äthers wurde ein Sirup erhalten. Behandelt man nach völliger Entfernung des Äthers im Vakuum das Produkt mit Petroläther, so krystallisiert es in Tafeln aus, deren Schmelzpunkt bei 100° liegt. Es ist in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform leicht, in Alkohol wenig löslich.

0,1686 g Subst.: 0,4144 g CO<sub>2</sub>, 0,1095 g H<sub>2</sub>O. — 0,1691 g Subst.:  
11,4 ccm N (18°, 762 mm).

C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> ON	Ber.	C 67,00	H 7,32	N 7,82
	Gef.	„ 67,04	„ 7,27	„ 7,82.

Es reduziert nach dem Kochen mit Mineralsäure alkalische Kupferlösung.

Man erhält immer nur wenige Krystalle, da die Hauptmenge im sirupösen Zustande bleibt.

#### *d,l*-Ephedrin.

16 g rohes Nitron, 80 ccm 50-proc. Essigsäure und 20 g Zinkstaub wurden geschüttelt und dann mit 20 ccm 10-proc. Kupfersulfatlösung versetzt. Nach Zusatz von Oxalsäurelösung wurde vom Zinkoxalat abfiltriert und das Filtrat im Vakuum verdampft. Die alkalisch in Äther aufgenommene gemischte Base wiegt 13,5 g.

Zur Zerlegung krystallisierte man das Gemisch aus Wasser um, hierbei schied sich das *d,l*-Iso-ephedrin in Nadeln vom Schmelzp. 118° ab. Man neutralisierte die wäßrige Mutterlauge mit Oxalsäure und erhielt *d,l*-Ephedrin-oxalat beim Verdampfen im Vakuum. Man reinigte *d,l*-Ephedrin als Hydrochlorid aus absolutem Alkohol. Das Salz bildet bei 187—188° schmelzende Prismen. Durch verdünnte Kupfersulfatlösung und Natronlauge schlägt die Farbe der Lösung in Purpur um, die gefärbte Substanz ist in Äther leicht löslich.

0,2136 g Subst.: 0,150 g AgCl.

C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> ON.HCl	Ber.	Cl 17,59	Gef.	Cl 17,47.
--	------	----------	------	-----------

Die aus dem Hydrochlorid durch Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzte Base nimmt man in Äther auf, trocknet die ätherische Lösung über Ätzkali und verdunstet den Äther. Aus Petroläther krystallisiert sie in Nadeln. Die Base ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Wasser. Sie schmilzt bei 75°.

0,1221 g Subst.: 0,3266 g CO<sub>2</sub>, 0,1014 g H<sub>2</sub>O. — 0,1130 g Subst.:  
8,6 ccm N (22°, 760 mm).

C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> ON	Ber.	C 72,67	H 9,16	N 8,48
	Gef.	„ 72,95	„ 9,29	„ 8,66.

Chloroplatinat: Gelbe Säulen aus Wasser, Schmelzp. 199°.

0,0830 g Subst.: 0,0240 Pt.

(C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> ON.HCl) <sub>2</sub> , PtCl <sub>4</sub>	Ber.	Pt 26,37	Gef.	Pt 26,50.
---	------	----------	------	-----------

Chloroaurat: Gelbe Flachnadeln vom Schmelzp. 112—113°.

0,1164 g Subst.: 0,0456 g Au.

C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> ON.HCl.AuCl <sub>3</sub>	Ber.	Au 39,03	Gef.	Au 39,17.
--	------	----------	------	-----------

*N-p*-Nitrobenzoylderivat: Schwach gelbliche viereckige Tafeln vom Schmelzp. 162° aus Alkohol.

Dimethylammoniumjodid: Beim Vermischen von 1 Mol. Base und 4,5 Mol. Methyljodid erstarrt die Masse unter heftiger Reaktion. Man löst in absolutem Alkohol und erhält dann aus Wasser lange Nadeln vom Schmelzp. 228—229°.

0,1240 g Subst.: 0,0904 g AgJ.

C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> ONJ	Ber.	J 39,52	Gef.	J 39,41.
-------------------------------------	------	---------	------	----------

#### *l*-Ephedrin.

Löst man 16,5 g *d,l*-Base, 15,0 g *d*-Weinsäure in 50 ccm warmem absoluten Methylalkohol, so scheiden sich die Krystalle von *l*-Ephedrin-*d*-bitartrat beim Erkalten ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 69° schmilzt und gegen 100° aufschäumt.

0,1240 g Subst.: 0,0232 g Verlust (bei 65°, unt. 12 mm).

C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> ON.C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> .CH <sub>4</sub> O	Ber.	CH <sub>4</sub> O 9,22	Gef.	CH <sub>4</sub> O 10,11.
--	------	------------------------	------	--------------------------

Die freie Base krystallisiert aus Wasser in sechseckigen Tafeln; ihr Hydrochlorid in Prismen vom Schmelzp. 216 bis 217°. Der Schmelzpunkt liegt bei 40—40,5°.

1,2314 g Subst. in Wasser; Gesamtgew. der Lösung 13,4266 g,  $n_D^{20} = 9,1713$ ,  $d_4^{20} = 1,0151$ . Drehung in 1-dm-Rohr bei 20°C 3,23° nach links, mithin

$$[\alpha]_D^{20} = (-3,23^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 9,1713 \cdot 1,0151) = -34,69^\circ.$$

Natürl. Produkt:  $[\alpha]_D^{20} = (-3,15^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 8,9890 \cdot 1,0149) = -34,53^\circ.$

*N-p*-Nitrobenzoylderivat: Durch Einwirkung von *p*-Nitrobenzoyl- auf *l*-Ephedrin. Schwach gelbliche kurze Prismen vom Schmelzpunkt 187—188°. In warmem Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester löslich, dagegen in Äther schwer löslich. Beim Kochen mit konz. Salzsäure wandelt es sich in *d*-Isoephedrin-*p*-nitrobenzoesäureester um.

5,75 mg Subst.: 2,625 ccm *n*/70-HCl.

C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber.	N 8,92	Gef.	N 9,13.
---	------	--------	------	---------

$$[\alpha]_D^{20} = (-1,82^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 1,1902 \cdot 1,477) = -51,77^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Natürliches Produkt:

$$[\alpha]_D^{20} = (-2,05^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 1,3514 \cdot 1,473) = -51,45^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Die Mischprobe mit dem natürlichen Produkt zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

### *d-Ephedrin.*

Die oben erwähnte methylalkoholische Mutterlauge des Bitartrats wurde unter vermindertem Druck eingengt. Beim starken Erkalten scheiden sich Blättchen ab, welche aus absolutem Methylalkohol umkrystallisiert werden. *d*-Ephedrin-*d*-bitartrat schmilzt bei 145–146°. Durch Wiederholung dieser Prozedur ist nahezu quantitative Zerlegung erreichbar.

Die freie Base bildet sechseckige Tafeln vom Schmelzpunkt 40–40,5° aus Wasser. Ihr Hydrochlorid krystallisiert in Tafeln vom Schmelzpunkt 216–217° aus absolutem Alkohol; es ist in Wasser etwas leichter löslich als die *l*-Form.

$$[\alpha]_D^{20} = (+3,12^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 8,9319 \cdot 1,0149) = +34,42^\circ.$$

*N-p-Nitrobenzoylderivat*: Schwach gelbliche Blättchen von Schmelzpunkt 187–188° aus Alkohol. In Alkohol, Chloroform leichter löslich als die *l*-Form.

$$[\alpha]_D^{20} = (+2,06^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 1,3677 \cdot 474) = +51,12^\circ \text{ in Chloroform.}$$

### *d,l-Iso-ephedrin.*

Nach natürlichem *d*-Iso-ephedrin riechende seiden-glänzende Nadeln, die bei 118° schmelzen. In Alkohol, Benzol leicht, in Wasser, Äther wenig löslich.

0,1704 g Subst.: 0,4528 g CO<sub>2</sub>, 0,1398 g H<sub>2</sub>O. — 0,1552 g Subst.: 11,2 ccm N (15°, 764 mm).

C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> ON	Ber.	C 72,67	H 9,16	N 8,48
	Gef.	„ 72,47	„ 9,18	„ 8,49.

*Hydrochlorid*: Flache Nadeln aus absolutem Alkohol. Es schmilzt bei 164° und ist in Wasser spielend leicht löslich.

0,3033 g Subst.: 0,2155 g AgCl.

C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> ON.HCl	Ber.	Cl 17,59	Gef.	Cl 17,58.
--	------	----------	------	-----------

*Oxalat*, (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON)<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Kurze Prismen aus Alkohol, es schmilzt bei 218° unter Aufschäumen. In Wasser leicht löslich (Ber. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 21,37; Gef. 21,44).

*Chloroaurat I*: Gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 117°, die in Wasser wenig löslich sind.

0,2160 g Subst.: 0,0842 g Au.

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON.HCl.AuCl<sub>3</sub> Ber. Au 39,03 Gef. Au 38,98.

*Chloroaurat II*: Schwach gelbe Nadeln aus der Mutterlauge obigen Chloroaurats, die bei 194° schmelzen.

0,2063 g Subst.: 0,0578 g Au.

(C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON.HCl)<sub>2</sub>.AuCl<sub>3</sub> Ber. Au 27,90 Gef. Au 28,01.

*Kupferoxydverbindung*: Man erhält einen feinen violetten Niederschlag beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids mit verdünnter Kupfersulfatlösung und Natronlauge. Wird er in wenig Methylalkohol aufgenommen und der filtrierten Lösung etwas Wasser zugesetzt, so scheiden sich violette Tafeln ab, welche bei 129° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind leicht löslich in Methylalkohol, wenig in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser, besonders in alkalischem Wasser, dagegen in Äther fast unlöslich.

0,1787 g Subst.: 0,0316 g CuO.

2C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON.CuO.2H<sub>2</sub>O Ber. Cu 14,26 Gef. Cu 14,13.

*N-p-Nitrobenzoylderivat*: Kurze Prismen aus Alkohol, welche bei 165–166° schmelzen.

*Dimethylammoniumjodid*: Durch Einwirkung von Jodmethyl auf *d,l*-Isoephedrin bei Gegenwart von Alkali, derbe Rhomboeder vom Schmelzpunkt 183° aus Wasser.

0,1015 g Subst.: 0,0741 g AgJ.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>ONJ Ber. J 39,53 Gef. J 39,42.

### *l-Iso-ephedrin.*

Löst man 16,5 g *d,l*-Base, 15,0 g *d*-Weinsäure in 40 ccm warmen Wasser, so scheiden sich 9,0 g I. Fraktion ab. Aus der Mutterlauge erhielt man 7,8 g II. Fraktion. Die beiden Fraktionen wurden öfters aus Wasser umkrystallisiert. *l*-Isoephedrin-bitartrat schmilzt bei 178° unter Aufschäumen. Das durch Umsetzung mit Kaliumchlorid dargestellte Hydrochlorid bildet aus absolutem Alkohol Nadeln. Sie schmelzen bei 182–182,5°. In Wasser spielend leicht löslich.

$$[\alpha]_D^{20} = (-4,50^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 7,1850 \cdot 1,0120) = -61,88^\circ.$$

Die freie Base krystallisiert aus Äther in angenehm riechenden Prismen, welche bei 118—118,5° schmelzen. Sie lösen sich in Wasser weniger leicht als die d-Isobase.

$[\alpha]_D^{20} = (-4,35^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 5,2171 \cdot 0,803) = -51,93^\circ$  in absolutem Alkohol.

*N-p-Nitrobenzoylderivat*: Kurze Prismen vom Schmelzp. 177° aus Alkohol.

$[\alpha]^{20} = (-5,73^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 1,3790 \cdot 1,479) = -140,47^\circ$  in Chloroform.

### *d-Iso-ephedrin.*

Aus der wäßrigen Mutterlauge des l-Isoephedrin-d-bitartrats in Freiheit gesetzte Base, hauptsächlich d-Form, wurde mit l-Weinsäure versetzt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhielt man 19,8 g d-Isobase-l-bitartrat. Man kann durch mehrmalige Wiederholung der Prozedur nahezu völlige Spaltung erreichen. Die freie Base bildet Prismen vom Schmelzp. 117—118° aus Äther.

$[\alpha]_D^{20} = (+4,39^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 5,2689 \cdot 0,803) = +51,87^\circ$  in absolutem Alkohol.

*Hydrochlorid*: Prismen vom Schmelzp. 182—182,5° aus absolutem Alkohol. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich.

$[\alpha]_D^{20} = (+7,90^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 6,3453 \cdot 1,0104) = +61,61^\circ$ .

Natürl. Produkt  $[\alpha]_D^{20} = (+7,89^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 6,3453 \cdot 1,0104) = +61,53^\circ$ .

*Oxalat*: Aus absolutem Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 219° unter Aufschäumung. Es ist sehr löslich in Wasser, während das l-Ephedrinoxalat in Wasser schwer löslich ist.

*N-p-Nitrobenzoylderivat*: Schwach gelbliche Säulen vom Schmelzpunkt 177° aus Alkohol. In Chloroform leicht, in Äther dagegen schwer löslich.

$[\alpha]_D^{20} = (+3,12^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 0,7502 \cdot 1,476) = +140,85^\circ$  in Chloroform.

Natürliches Produkt:

$[\alpha]_D^{20} = (+5,75^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 1,3915 \cdot 1,476) = +139,94^\circ$  in Chloroform.

## II. Nor-ephedrine.

### *d,l-Nor-ephedrin.*

500 g 1-Phenyl-1-oxy-2-nitropropan in 1000 ccm Alkohol wurden mit 3500 g 30-proc. Schwefelsäure und 600 g Eisen-späne unter Schütteln allmählich reduziert. Bei dem Verlauf der Reaktion muß man die Temperatur stets unter 45° halten. Erkennt man beim Lösen des nach der Ver-

dampfung des Alkohols erhaltenen Rückstandes in Wasser keine Trübung, so fällt man das Eisensulfat durch Alkohol aus, verdampft das Filtrat im Vakuum und neutralisiert mit Kaliumcarbonatlösung. Die von hierbei ausgeschiedener Schmiere abfiltrierte Lösung wurde nochmals verdampft und mit Alkohol extrahiert. Ausbeute an Sulfat 50 bis 55 Proc. d. Th.

Zu der Lösung von 50 g Nitroalkohol in 25 ccm Alkohol setzt man allmählich 225 g konz. Salzsäure und 140 g gekörntes Zinn, wobei man die Temperatur immer bei gegen 45° hält. Entsteht beim Verdünnen einer kleinen Probe mit Wasser keine Trübung mehr, so verdünnt man mit viel Wasser und entzinnt durch Schwefelwasserstoff. Nach dem Verdampfen im Vakuum wurde das Hydrochlorid aus Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 54 Proc. d. Th.

Das Gemisch von d,l-Nor-ephedrin und d,l-Nor-isoephedrin wurde durch fraktionierte Krystallisation der Hydrochloride aus absolutem Alkohol zerlegt; das erstere ist weniger löslich in absolutem Alkohol als das letztere. Salzsäures d,l-Nor-ephedrin krystallisiert aus wenig Wasser in Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 194°.

0,2083 g Subst.: 0,1589 g AgCl.

$C_9H_{13}ON \cdot HCl$  Ber. Cl 18,90 Gef. Cl 18,87.

*Freie Base*: Blättchen vom Schmelzp. 104—105° aus Äther, die in Alkohol, Benzol und Wasser löslich sind.

0,1337 g Subst.: 0,3504 g CO<sub>2</sub>, 0,1013 g H<sub>2</sub>O. — 0,1441 g Subst.: 11,7 ccm N (20,5°, 763,5 mm).

$C_9H_{13}ON$  Ber. C 71,47 H 8,67 N 9,27  
Gef. „ 71,48 „ 8,48 „ 9,32.

*Sulfat*: Glänzende Schuppen vom Schmelzp. 285—286°. Sie lösen sich in warmem Wasser.

0,3330 g Subst.: 0,1948 g BaSO<sub>4</sub>.

$(C_9H_{13}ON)_2 \cdot H_2SO_4$  Ber. S 8,03 Gef. S 8,01.

*Oxalat*: Dünne Tafeln aus Wasser vom Schmelzp. 245° unter Aufschäumen.

*Dioxalat*: Tafeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 182 bis 183° unter Aufschäumen.

*Chloroplatinat*: Schwach gelbe Nadeln aus Wasser vom Zersetzungsp. 221,5°.

0,1760 g Subst.: 0,0483 g Pt.  
 $(C_9H_{13}ON \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$  Ber. Pt 27,40 Gef. Pt 27,44.

*Chloroaurat*: Gelbe sechseckige Tafeln (Gef. Au 41,30 Proc.).

*Kupferoxydverbindung*: Zur Mischung von 2 g Hydrochlorid in 80 ccm Wasser und 70 ccm 2-proc. Kupfersulfatlösung setzt man 5-proc. Natronlauge allmählich zu, es entsteht ein purpurblauer Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen bei Raumtemperatur wurde das Produkt in 60 ccm Methylalkohol gelöst. Zur filtrierten Lösung fügt man 10 ccm Wasser und läßt eine Nacht stehen. Durch Wiederholung dieser Umkrystallisation erhielt man purpurfarbige sechseckige Tafeln, die bei 120° dunkel verblauen, und bei 169° unter Abscheidung von Kupferoxydul schmelzen. Die Verbindung löst sich nur im Methylalkohol.

0,1546 g Subst.: 0,2928 g CO<sub>2</sub>, 0,0986 g H<sub>2</sub>O. — 0,1351 g Subst.: 8,4 ccm N (28°, 760 mm). — 0,2048 g Subst.: 0,0391 g CuO.

$2 C_9H_{13}ON \cdot CuO \cdot 2 H_2O$  Ber. C 51,68 H 7,23 N 6,74 Cu 15,21  
 Gef. „ 51,65 „ 7,14 „ 6,78 „ 15,25.

*N-Acetylderivat*: Man erhält es durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die ätherische Lösung des d,l-Nor-ephedrins bei Gegenwart von Kaliumcarbonat. Prismen vom Schmelzp. 135° aus Äther. Sie lösen sich in warmem Wasser und gewöhnlichen organischen Solventien, sind aber in Methyljodid fast unlöslich. Beim Kochen mit konz. Salzsäure wandeln sie sich unter Verseifung in d,l-Nor-isoephedrin um; durch n-Salzsäure wird d,l-Nor-ephedrin regeneriert.

0,2535 g Subst.: 0,6323 g CO<sub>2</sub>, 0,1798 g H<sub>2</sub>O. — 0,1216 g Subst.: 7,6 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$  Ber. C 68,35 H 7,83 N 7,25  
 Gef. „ 68,00 „ 7,93 „ 7,27.

*N-p-Nitrobenzoylderivat*: Schwach gelbe Flachnadeln vom Schmelzpunkt 189° aus Alkohol, welche in Aceton und Essigester löslich sind.

13,15 mg Subst.: 6,175 ccm n/70 HCl.

$C_{16}H_{16}O_4N_2$  Ber. N 9,33 Gef. N 9,38.

#### *d-Nor-ephedrin.*

Löst man 10 g d,l-Base und 10 g d-Weinsäure in 700 ccm warmem Alkohol, so scheiden sich Krystalle von d-Nor-ephedrin-d-bitartrat ab, die nach Umlösung aus Alkohol bei etwa 160° blasenbildend schmelzen.

0,5346 g Subst.: 0,0707 g Verlust (95°, Vakuum).

$C_9H_{13}ON \cdot C_4H_6O_6 \cdot C_2H_6O$  Ber. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O 13,26  
 Gef. „ 13,22.

Alkoholfreie Subst.:  $[\alpha]_D^{27} (+ 2,140 \cdot 100) : (1 \cdot 6,0354 \cdot 1,0182) = + 34,69^\circ$ .

*Freie Base*: Fünfeckige Tafeln aus Wasser, die bei 52° schmelzen und in Äther leicht löslich sind.

$[\alpha]_D^{27} = (+ 0,88^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 3,7495 \cdot 0,797) = + 14,76^\circ$  in absol. Alkohol.

*Hydrochlorid*: Hygroskopische Tafeln vom Schmelzp. 171—172° in absolutem Alkohol.

$[\alpha]_D^{27} = (+ 2,18^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 6,4536 \cdot 1,0113) = + 33,40^\circ$ .

*Sulfat*: Durchsichtige sechseckige Tafeln aus Wasser, die an der Luft ihr Krystallwasser verlieren. Das wasserfreie Sulfat schmilzt bei 285—286° unter Zersetzung.

0,1792 g Subst.: 0,0138 g Verlust (100°, Vakuum).

$(C_9H_{13}ON)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$  Ber. H<sub>2</sub>O 8,20 Gef. H<sub>2</sub>O 7,70.

$[\alpha]_D^{27} = (+ 1,30^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 4,0811 \cdot 1,0110) = + 31,51^\circ$ .

*Oxalat*: Blättchen aus Wasser, welche bei 245° blasenbildend schmelzen.

*Chloroplatinat*: Schwach gelbe Säulen vom Schmelzp. 221,5° unter Zersetzung.

*Chloroaurat*: Gelbe Tafeln vom Schmelzp. 188°.

*N-p-Nitrobenzoylderivat*: Schwache gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 175—176° aus Alkohol. In Methylalkohol und Chloroform löslich. Das Derivat wandelt sich durch Kochen mit konz. Salzsäure in Nor-l-isoephedrin-p-nitrobenzoesäureester um.

$[\alpha]_D^{20} = (1,32^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 0,8912 \cdot 1,482) = + 49,95^\circ$  in Chloroform.

#### *l-Nor-ephedrin.*

Die obige alkoholische Mutterlauge des d-Nor-ephedrin-bitartrats wurde im Vakuum verdampft und die aus dem Rückstand in Freiheit gesetzte Base, hauptsächlich l-Form, wird mit l-Weinsäure versetzt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man l-Nor-ephedrin-l-bitartrat, welches bei etwa 130° sintert und gegen 160° blasenbildend schmilzt.

0,2855 g Subst.: 0,0315 g Verlust (95°, Vakuum).

$C_9H_{13}ON \cdot C_4H_6O_6 \cdot C_2H_6O$  Ber. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O 13,26 Gef. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O 13,38.

Alkoholfreie Subst.:

$[\alpha]_D^{20} = (- 1,22^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 3,5007 \cdot 1,0112) = - 34,46^\circ$ .

Das *Hydrochlorid* krystallisiert aus absolutem Alkohol in Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 171—172°. Im übrigen verhält es sich wie die d-Form.

$[\alpha]_D^{20} = (- 1,09^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 3,2664 \cdot 1,0054) = - 33,27^\circ$ .

Die freie Base bildet aus Wasser fünfeckige Tafeln vom Schmelzpunkt etwa 50°.

$[\alpha]_D^{20} = (-0,80^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 3,4344 \cdot 0,799) = -14,56^\circ$  in absol. Alkohol.

*Sulfat*: Tafeln aus Wasser, das wasserfreie Salz schmilzt bei 285—286° unter Zersetzung.

0,2264 g Subst.: 0,0206 g Verlust (100°, Vakuum).

$(C_9H_{13}ON)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$  Ber.  $H_2O$  8,26 Gef.  $H_2O$  9,09.

$[\alpha]_D^{28} = (-1,08^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 3,4128 \cdot 1,0082) = -31,99^\circ$ .

*Oxalat*: Blättchen aus Wasser, die bei 245° unter Aufschäumen schmelzen.

*Chloroplatinat*: Schwach gelbe flache Nadeln vom Schmelzpt. 221° unter Zersetzung.

*Chloraurat*: Gelbe Tafeln vom Schmelzpt. 188°.

*N-p-Nitrobenzoylderivat*: Schwach gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 175—176°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind fast dieselben wie diejenigen seines Antipoden. Durch Kochen mit konz. Salzsäure wandelt es sich in Nor-d-isoephedrin-p-nitrobenzoesäureester um.

$[\alpha]_D^{23} = (-0,98^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 0,6695 \cdot 1,475) = -49,58^\circ$  in Chloroform.

*Trimethylammoniumjodid*: Schüttelt man die Lösung von 1 Mol. l-Nor-ephedrin und 3,5 Mol. Methyljodid mit Kalilauge, so scheidet sich ein weißer Niederschlag ab. Beim Umlösen zuerst aus absolutem Alkohol, dann aus Wasser, erhält man kurze Prismen. Der Körper schmilzt bei 211—112°. Die Mischprobe mit dem aus natürlichem l-Ephedrin entstandenen Dimethylammoniumjodid zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

$[\alpha]_D^{28} = (-1,11^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 4,9211 \cdot 1,0147) = -22,23^\circ$ .

### *d,l-Nor-iso-ephedrin.*

Der aus dem alkoholischen Filtrat obigen salzsauren d,l-Nor-ephedrins später auskrystallisierte Teil wurde aus Äther-Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmelzpt. 169°, die in Wasser spielend leicht löslich sind.

0,1533 g Subst.: 0,1171 g AgCl.

$C_9H_{13}ON$  Ber. Cl 18,90 Gef. Cl 18,90.

Die freie Base bildet Blättchen vom Schmelzpt. 71° aus Petroläther. In Äther viel leichter löslich als d,l-Nor-ephedrin.

0,1455 g Subst.: 0,3810 g  $CO_2$ , 0,1106 g  $H_2O$ . — 0,2180 g Subst.: 17,7 ccm N (20°, 760 mm).

$C_9H_{13}ON$  Ber. C 71,47 H 8,67 N 9,27  
Gef. „ 71,42 „ 8,51 „ 9,35.

*Sulfat*: Dünne Tafeln aus Wasser, die bei 290—291° unter Zersetzung schmelzen.

*Oxalat*: Dünne Tafeln aus verdünntem Alkohol, die bei 235° blasenbildend schmelzen.

*Dioxalat*: Nadeln vom Schmelzpt. 171° unter Aufschäumen.

*Chloroplatinat*: Glänzende, gelbe kurze Prismen, die bei 199,5° unter Zersetzung schmelzen.

0,2108 g Subst.: 0,0102 g Verlust (100°). — 0,1857 g Subst.: 0,0485 g Pt.

$(C_9H_{13}ON \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 2H_2O$  Ber.  $H_2O$  4,81 Pt 26,09  
Gef. „ 4,83 „ 26,11.

*Chloraurat*: Gelbe lange Nadeln vom Schmelzpt. 132—133°.

0,1909 g Subst.: 0,0763 g Au.

$C_9H_{13}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$  Ber. Au 40,15 Gef. Au 40,02.

*Kupferoxydverbindung*: Das nach der bei der d,l-Form angegebenen Vorschrift erhaltene Produkt wurde in 20 ccm Methylalkohol gelöst und durch Verdünnung des Filtrates mit gleicher Menge Wasser zur Krystallisation gebracht. Glänzende purpurne Prismen, die bei 154° unter Zersetzung schmelzen.

0,1529 g Subst.: 0,2889 g  $CO_2$ , 0,0999 g  $H_2O$ . — 0,1556 g Subst.: 9,5 ccm N (27°, 760 mm). — 0,2011 g Subst.: 0,0381 g CuO.

$2C_9H_{13}ON \cdot CuO \cdot 2H_2O$  Ber. C 51,68 H 7,23 N 6,74 Cu 15,21  
Gef. „ 51,53 „ 7,31 „ 6,70 „ 15,14.

*N-Acetylderivat*: Man krystallisierte aus Ligroin und nachher aus Äther um. Kurze Prismen vom Schmelzpt. 85—86°, die gegen organische Solvenzien leichter als N-Acetyl-nor-d,l-ephedrin löslich sind, besonders leicht in Methyljodid.

0,1058 g Subst.: 0,2648 g  $CO_2$ , 0,0741 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{15}O_2N$  Ber. C 68,35 H 7,83  
Gef. „ 68,26 „ 7,84.

*N-p-Nitrobenzoylderivat*: Schwach gelbliche Nadelchen vom Schmelzpt. 170° aus Alkohol, welche in Aceton, Chloroform, Essigester leicht, in Benzol wenig löslich sind.

14,30 mg Subst.: 6,65 ccm n/70 HCl.

$C_{16}H_{18}O_4N_2$  Ber. N 9,33 Gef. N 9,30.

### *l-Nor-isoephedrin.*

Beim Erkalten der Lösung von 15,1 g d,l-Nor-isoephedrin und 15 g d-Weinsäure in 35 ccm Wasser scheidet sich

l-Nor-isoephedrin-d-bitartrat ab, welches bei 202° unter Aufschäumen schmilzt. Es enthält kein Krystallwasser.

$$[\alpha]_D^{20} = (-0,88^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 3,2836) = -13,39^\circ.$$

Die freie Base bildet durchsichtige Prismen aus Benzol, die bei 77,5—78° schmelzen.

$$[\alpha]_D^{20} = (-1,82^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 3,4804 \cdot 0,801) = -32,64^\circ \text{ in absol. Alkohol.}$$

Das *Hydrochlorid* krystallisiert aus absolutem Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 180—181°.

$$[\alpha]_D^{20} = (-3,00^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 6,9407 \cdot 1,0127) = -42,68^\circ.$$

*Sulfat*: Sechseckige Tafeln aus Wasser, die bei 290—291° unter Zersetzung schmelzen.

$$[\alpha]_D^{20} = (-1,50^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 3,7154 \cdot 1,0096) = -39,99^\circ.$$

*Oxalat*: Blättchen aus Wasser, welche bei 235° blasend schmelzen.

*Chloroplatinat*: Schwach gelbe Tafeln vom Schmelzp. 199°.

*Chloroaurat*: Gelbe Flachnadeln vom Schmelzp. 137—138°.

*N-p-Nitrobenzoylderivat*: Schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 199°.

$$[\alpha]_D^{20} = (-1,20^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 0,3848 \cdot 1,483) = -105,13^\circ \text{ in Chloroform.}$$

#### *d-Nor-iso-ephedrin.*

Die aus dem obigen Filtrat des l-Nor-isoephedrin-bitartrats in Freiheit gesetzte Base, größtenteils d-Isobase, wird mit l-Weinsäure versetzt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhielt man bei 202° schmelzendes d-Nor-isoephedrin-l-bitartrat.

$$[\alpha]_D^{20} = (+0,84^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 3,1440) = +13,36^\circ.$$

Die freie Base bildet Prismen vom Schmelzp. 77,5 bis 78° aus Benzol.

$$[\alpha]_D^{20} = (+2,58^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 4,8426 \cdot 0,804) = +33,14^\circ \text{ in absol. Alkohol.}$$

*Hydrochlorid*: Prismen vom Schmelzp. 180—181° aus absolutem Alkohol.

$$[\alpha]_D^{20} = (+3,02^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 7,0119 \cdot 1,0128) = +42,53^\circ.$$

*Sulfat*: Sechseckige Tafeln aus Wasser, die bei 290—291° unter Zersetzung schmelzen.

$$[\alpha]_D^{20} = (+1,99^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 4,8944 \cdot 1,0134) = +40,12^\circ.$$

*Oxalat*: Blättchen aus Wasser, welche bei 235° unter Aufschäumen schmelzen.

*Chloroplatinat*: Schwach gelbe Säulen vom Schmelzp. 198°.

*Chloroaurat*: Gelbe flache Nadeln vom Schmelzp. 137—138°.

*N-p-Nitrobenzoylderivat*: Schwach gelbliche Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 199,5°.

$$[\alpha]_D^{20} = (+1,60^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 0,5182 \cdot 1,471) = +104,96^\circ \text{ in Chloroform.}$$

*Trimethylammoniumjodid*: Rhombische Prismen aus Alkohol oder Wasser, die bei 216—216,5° schmelzen.

$$[\alpha]_D^{20} = (+1,23^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 3,3203 \cdot 1,0107) = +36,65^\circ.$$

Die aus natürlichem d-Nor-isoephedrin hergestellten Präparate zeigen bei der Mischprobe mit den entsprechenden obigen Produkten keine Depression.

#### *Umwandlung des d,l-Nor-ephedrins in d,l-Nor-isoephedrin.*

*d,l-N-Benzoyl-nor-ephedrin* (VI): In ein Gemisch von gleichen Molekülen salzsaurem d,l-Nor-ephedrin und Benzoylchlorid in Äther wurde Kalilauge allmählich eingetropft und geschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers entstehen weiße Krystalle, die aus Benzol Tafeln vom Schmelzpunkt 143° bilden. In organischen Solvenzien außer Petroläther löslich.

0,1500 g Subst.: 0,4144 g CO<sub>2</sub>, 0,0905 H<sub>2</sub>O. — 0,1510 g Subst.: 7,6 ccm N (27°, 757 mm).

C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N	Ber.	C 75,25	H 6,72	N 5,49
	Gef.	„ 75,35	„ 6,75	„ 5,63.

*α,μ-Diphenyl-β-methyloxazolin* (VII): d,l-N-Benzoyl-ephedrin wird unter Zerreiben in wenig konz. Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird auf Eis gegossen und durch Kaliumcarbonat neutralisiert, die neue Base wird mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand aus der ätherischen Lösung besteht noch aus etwas rohem Oxazolin. Die Ausbeute beträgt 75 Proc. d. Th. Zur alkoholischen Lösung dieser Base setzt man die berechnete Menge alkoholischer Pikrinsäure, wobei eine krystalline Abscheidung eintritt. Die gelben rhombischen Tafeln werden abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen, sie schmelzen bei 140—141°. Die Acetonlösung, die man ohne Erwärmung erhält, wird mit wenig Wasser zur Krystallisation gebracht, wobei der Schmelzpunkt derselbe bleibt.

0,1705 g Subst.: 0,3500 g CO<sub>2</sub>, 0,0605 g H<sub>2</sub>O. — 0,1513 g Subst.: 15,5 ccm N (11°, 762 mm).

C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	Ber.	C 56,63	H 3,89	N 12,02
	Gef.	„ 56,51	„ 3,96	„ 12,19.

Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol verwandelt sich das *Pikrat* in dicke Prismen vom Schmelzpt. 186° unter Aufschäumen, die sich mit dem *Pikrat* des *d,l-Nor-isoephedrin-benzoessäureesters* völlig identisch erweisen.

*d,l-Nor-isoephedrinbenzoessäureester* (VIII): Löst man  $\alpha,\mu$ -Diphenyl- $\beta$ -methyl-oxazolin in verdünnter Salzsäure, so erhält man eine klare Lösung von salzsaurem Oxazolin, beim Kochen dagegen wird die Lösung bald trüb und es scheiden sich weiße Krystalle ab. Aus kochendem Wasser erhält man verfilzte Nadeln vom Schmelzpt. 220°. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entstand *d,l-Nor-isoephedrin*.

0,1578 g Subst.: 0,0766 g AgCl.

C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N.HCl	Ber.	Cl 12,16	Gef.	Cl 12,01.
--	------	----------	------	-----------

*Pikrat* bildet gelbe rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 186° unter Aufschäumen.

0,1122 g Subst.: 11,5 ccm N (17°, 756 mm).

C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub> N <sub>4</sub>	Ber.	N 11,83	Gef.	N 11,57.
---	------	---------	------	----------

Verwendet man Schwefelsäure anstatt Salzsäure, so erhält man zuerst schwer krystallisierbares Oxazolinsulfat, beim Kochen der Lösung scheiden sich dagegen weiße Krystalle ab. Aus kochendem Wasser oder Alkohol erhält man lange Nadeln vom Schmelzpt. 182° unter Aufschäumen. Löslich in warmem Wasser und kaltem Alkohol.

0,1210 g Subst.: 0,0472 g BaSO<sub>4</sub>.

(C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ber.	S 5,27	Gef.	S 5,36.
---	------	--------	------	---------

#### Rückwandlung von *d,l-Nor-isoephedrin-benzoessäureester* in $\alpha,\mu$ -Diphenyl- $\beta$ -methyl-oxazolin.

Man löst das Hydrochlorid des obigen *Benzoessäureesters* in wenig Schwefelsäure; die Lösung wird auf Eis gegossen, mit Kaliumcarbonat neutralisiert und mit Äther extrahiert. Man destilliert den Äther ab und behandelt den Rückstand mit alkoholischer *Pikrinsäure*. Das so erhaltene

$\alpha,\mu$ -Diphenyl- $\beta$ -methyloxazolinpikrat schmilzt ebenfalls bei 140—141°.

*d,l-N-Benzoyl-nor-isoephedrin* (VI): Fügt man Ammoniakwasser der wäßrigen Lösung des salzsauren *d,l-Nor-isoephedrin-benzoessäureesters* zu, so trübt sie sich zunächst, dann fallen feine Nadeln vom Schmelzpt. 128° aus, die in verdünnter Säure nicht löslich sind. Dieses nicht basische Produkt erwies sich mit dem aus *d,l-Nor-isoephedrin* erhaltenen *N-Benzoylderivat* identisch. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,1638 g Subst.: 0,4516 g CO<sub>2</sub>, 0,0984 g H<sub>2</sub>O. — 0,1716 g Subst.: 8,1 ccm N (19°, 764 mm).

C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N	Ber.	C 75,25	H 6,72	N 5,49
	Gef.	„ 75,19	„ 6,72	„ 5,46.

### III. Methyl-ephedrine.

#### *d,l-Methylephedrin*.

In ein Gemisch von 18 g 1-Phenyl-1-oxy-2-nitropropan und 17,2 g 35-proc. Formalin (2 Mol.), das durch fließendes Wasser gekühlt wurde, trug man unter dauerndem kräftigen Rühren 50 g Zinkstaub und 200 ccm 50-proc. Essigsäure nacheinander ein. Am Ende wurde das Gemisch mit 100 ccm Wasser und einer genügenden Menge von 10-proc. Kupfersulfatlösung versetzt und gegen 50° erwärmt, bis keine Reduktion der alkalischen Kupferlösung nach dem Kochen mit Salzsäure mehr stattfand. Zur Entfernung von Zink kochte man das Reduktionsprodukt mit der berechneten Menge Oxalsäurelösung kurz auf und filtrierte heiß. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingedampft, ätzalkalisch gemacht und in Äther aufgenommen. Die über Kalistücken getrocknete ätherische Lösung wurde destilliert und der Rückstand im Vakuum weiter destilliert. Man erhielt ein basisch riechendes Öl vom Siedep. 129—131° unter 13 mm. Die Ausbeute beträgt 72 Proc. d. Th.

0,1302 g Subst.: 0,3512 g CO<sub>2</sub>, 0,1150 g H<sub>2</sub>O. — 0,1096 g Subst.: 7,8 ccm N (24°, 758 mm).

C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> ON	Ber.	C 73,68	H 9,57	N 7,82
	Gef.	„ 73,57	„ 9,88	„ 7,97.

Siedep.<sub>25</sub> 143—144° (korr.)  $d_4^{20} = 0,9968$   $n_D^{20} = 1,5177$ .

Mol.-Refr.: Ber.  $C_{11}H_{17}ONe \frac{3}{3}$  54,86 Gef. 54,43  $EM_D = -0,43$ .

Das Öl ist ein Gemisch von d,l-Methylephedrin und d,l-Methyl-isoephedrin. Das Hydrochlorid des letzteren krystallisiert aus Aceton in Tafeln vom Schmelzp. 207 bis 208°. Als krystallines d,l-Salz isoliert man nur 3,5 g, während die Hauptmenge als schwer krystallisierbarer Sirup (Iso-Form) verbleibt.

0,1162 g Subst.: 0,0772 g AgCl.

$C_{11}H_{17}ON \cdot HCl$  Ber. Cl 16,45 Gef. Cl 16,44.

Das freie d,l-Methylephedrin krystallisiert in durchsichtigen Prismen aus Petroläther. Die Base, die in den gewöhnlichen Solvenzien leicht löslich ist, schmilzt bei 63,5 bis 64,5°.

0,1163 g Subst.: 0,3156 g  $CO_2$ , 0,1014 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{17}ON$  Ber. C 73,68 H 9,57 Gef. C 74,01 H 9,76.

*Oxalat*: Tafeln aus absolutem Alkohol, die bei 170—171° blasenbildend schmelzen.

*Pikrat*: Hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 124—125° aus verdünntem Alkohol, die in Wasser wenig, in Alkohol ziemlich löslich sind.

*Chloroaurat*: Gelbe Blättchen vom Schmelzp. 137° aus verdünntem Alkohol.

0,0430 g Subst.: 0,0164 g Au.

$C_{11}H_{17}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$  Ber. Au 37,98 Gef. Au 38,14.

### *l-Methylephedrin.*

Setzt man zu der Lösung von 5,0 g synthetischem l-Ephedrin in der fünffachen Menge Benzol 5,0 g Methyljodid, so trübt sich die klare Lösung unter heftigem Sieden. Nach 1½ stündigem Digerieren wurde das Benzol abdestilliert, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und ätzalkalisch ausgeäthert. Das hierbei ausgeschiedene quaternäre Basenjodid wurde abfiltriert. Man schüttelte den Ätherauszug mit Natriumnitritlösung und Salzsäure, um noch etwas unverändert gebliebene sekundäre Base zu entfernen. Die aus der wässrigen Lösung wieder in Freiheit gesetzte Base wurde in Essigester aufgenommen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Das durch Chlorwasserstoffgas in ätherischer

Lösung ausgefällte Hydrochlorid wurde durch Umkrystallisieren aus Essigester in reinem Zustande erhalten. Glänzende, derbe, rhombische Prismen vom Schmelzp. 192° (bei 189° etwas sinternd).

Leicht löslich in Wasser, Alkohol, wenig löslich in Aceton. Ausbeute 60 Proc. d. Th.  $[\alpha]_D^{20} = -29,9^\circ$ . Die freie Base krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln, die bei 87—87,5° schmelzen.  $[\alpha]_D^{20} = -29^\circ$  in Methylalkohol.

Beim längeren Stehen der kalten Lösung von 4,8 g d,l-Methylephedrin und 4,0 g d-Weinsäure in wenig Methylalkohol und etwas Äther scheidet sich l-Methylephedrin-d-bitartrat in prachtvoll sechseckigen Tafeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Methylalkohol bei 87—88° schmelzen. I. Fraktion beträgt 3,0 g.

$$[\alpha]_D^{20} = (-0,30^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 4,4334) = -6,77^\circ.$$

Natürliches Produkt:  $[\alpha]_D^{20} = (-0,22^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 3,3256) = -6,62^\circ$ .

Die aus dem Bitartrat durch Kaliumcarbonat freigesetzte Base nimmt man in Äther auf, trocknet die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat und verdunstet den Äther. Man erhält lange Säulen aus verdünntem Alkohol, die bei 87—87,5° schmelzen. In Löslichkeit und anderem Verhalten ist sie ganz gleich der natürlichen Base.

$$[\alpha]_D^{20} = (-1,04^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 4,4026 \cdot 0,809) = -29,20^\circ \text{ in Methylalkohol.}$$

Natürliches Produkt:  $[\alpha]_D^{20} = (-2,26^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 4,8186 \cdot 0,808) = -29,02^\circ$  in Methylalkohol.

Das mit Kaliumchlorid ungesetzte Hydrochlorid krystallisiert in rhombischen Prismen aus Essigester, die bei 189° etwas sintern, bei 192° klar schmelzen.

$$[\alpha]_D^{20} = (-1,26^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 4,1806 \cdot 1,0064) = -29,95^\circ.$$

Natürliches Produkt:  $[\alpha]_D^{20} = (-170^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 5,6439 \cdot 1,0084) = -29,87^\circ$ .

Das *Oxalat* bildet aus absolutem Alkohol Flachnadeln, die bei 187° unter Aufschäumen schmelzen.

*Pikrat*. Beim Versetzen mit Pikrinsäurelösung in wässriger Hydrochloridlösung fallen gelbe Nadeln aus, die nach dem Reinigen aus verdünntem Alkohol bei 142° schmelzen.

*Chloroaurat* krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben Flachnadeln vom Schmelzp. 128—129°.

Die erwähnten Derivate zeigen bei der Mischprobe mit den entsprechenden natürlichen Produkten keine Schmelzpunktsdepression.

*Kupferoxydverbindung.* Der nach der bei Norephedrin angegebenen Vorschrift erhaltene purpurne Niederschlag wurde in wenig Methylalkohol gelöst und durch Verdünnung des Filtrats mit einer genügenden Menge Wasser zur Krystallisation gebracht. Man erhält schöne Krystalle, die mit verdünntem Methylalkohol gewaschen purpurne Blättchen vom Schmelzpt. etwa 86—87° bilden und in Methylalkohol-Äther leicht aufgenommen werden.

0,1227 g Subst.: 0,0185 g CuO.  
 $2C_{11}H_{17}ON \cdot CuO \cdot 2H_2O$  Ber. Cu 13,41 Gef. Cu 13,35.

#### *d-Methyl-ephedrin*

erhält man als Nadeln vom Schmelzpt. 87—87,5° aus synthetischem d-Ephedrin und Methyljodid in Benzol. Seine Löslichkeit verhält sich wie die der l-Base. Hydrochlorid stellt Prismen vom Schmelzpt. 192° dar, spezifischer Drehwert:  $[\alpha]_D^{20} = +29,9^\circ$ .

Die aus dem oben erwähnten Filtrat des l-Methyl-ephedrin-d-bitartrats in Freiheit gesetzte Base, hauptsächlich aus d-Methylephedrin bestehend, wird mit l-Weinsäure versetzt. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Methylalkohol erhält man bei 87—88° schmelzendes d-Methylephedrin-l-bitartrat. Spezifischer Drehwert:  $[\alpha]_D^{20} = +6,60^\circ$ .

Die freie Base stellt lange Säulen vom Schmelzpt. 87 bis 87,5° dar. Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie die der l-Base.  $[\alpha]_D^{20} = (+0,97^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 4,1050 \cdot 0,810) = +29,17^\circ$  in Methylalkohol.

Das *Hydrochlorid* bildet aus Essigester rhombische Prismen vom Schmelzpt. 192°.

$$[\alpha]_D^{20} = (+0,60^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 0,9977) = +30,07^\circ.$$

*Oxalat:* Flachnadeln aus absolutem Alkohol, die bei 187° unter Blasenbildung schmelzen.

*Chloraurat:* Gelbe Blättchen vom Schmelzpt. 127—128°.

*Methyljodid:* Schüttelt man die ätherische Lösung von je 1 Mol. d-Methylephedrin und Methyljodid mit Kalilauge, so scheiden sich Krystalle ab, die abfiltriert und mit Äther gewaschen werden. Aus absolutem Alkohol, dann aus Wasser umgelöst, erhält man kurze Prismen vom Schmelzpt. 211°.

$$[\alpha]_D^{20} = (+0,18^\circ \cdot 100) : (1 \cdot 0,814) = +22,1^\circ.$$

#### *d,l-Methyl-iso-ephedrin.*

Die oben erwähnte, vom salzsauren d,l-Methyl-ephedrin getrennte Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft. Läßt

man den Rückstand mit wenig absolutem Äther-Alkohol im Eisschrank stehen, so scheiden sich nach einigen Tagen stark hygroskopische Krystalle ab, die gegen 140—170° unscharf schmelzen. Das Salz wurde in wenig Wasser gelöst, mit Kaliumcarbonat zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt; der ätherische Auszug über Kali getrocknet und destilliert. Man erhielt ein farbloses Öl vom Siedepunkt 137° unter 16 mm Druck. Die ölige Base hat folgende physikalische Konstanten:

Siedep.<sub>16</sub>: 135,5° (korr.); Siedep.<sub>28</sub>: 144,5° (korr.);  $d_4^{20} = 0,9917$ .  
 $n_D^{20} = 1,5143$  Mol.-Ref.: Ber. 54,86 Gef. 54,41  $EM_D = -0,45$ .

0,1013 g Subst.: 7,3 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{11}H_{17}ON$  Ber. N 7,82 Gef. N 8,03.

*Pikrat:* Hellgelbe Säulen aus verdünntem Alkohol, vom Schmelzpunkt 148—148,5°.

*Oxalat:* Chloroplatinat, Chloraurat gaben keine guten Krystalle.

#### *d-Methylisoephedrin.*

Gleiche Moleküle d,l-Methylisoephedrin und d-Weinsäure wurden mit wenig Wasser zur Lösung gebracht. Nach einiger Zeit krystallisierten glänzende derbe Prismen des d-Methylisoephedrin-d-bitartrats aus, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 83,5—84° schmelzen. Das Salz zeigt bei der Mischprobe mit dem d-Bitartrat des natürlichen d-Methylisoephedrins keine Schmelzpunktserniedrigung.

0,3488 g Subst.: 0,0352 g Verlust (95° Vakuum).

$C_{11}H_{17}ON$  Ber. H<sub>2</sub>O 9,86 Gef. H<sub>2</sub>O 10,09.

Das wasserfreie Salz schmilzt gegen 150°.

Die aus reinem Bitartrat befreite Base siedet unter 24 mm Druck bei 147—147,5°. Beim Erkalten erstarrt sie zu Nadeln vom Schmelzpt. 28—28,5°.

Siedep.<sub>24</sub>: 145—145,5° (korr.);  $d_4^{24} = 0,98566$ ;  $n_D^{24} = 1,5109$ .

Mol.-Ref.: Ber. 54,86 Gef. 54,44  $EM_D = -0,42$ .

$[\alpha]_D^{20} = (+2,83^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 3,6647 \cdot 0,804) = +48,00^\circ$  in Methylalkohol.

Das aus Ma Huang isolierte d-Methylisoephedrin zeigt dieselben Konstanten:

Schmelzp. 28—28,5 Siedep.<sub>24</sub> 145—145,5 (korr.);  $d_4^{24} = 0,98556$ .  
 $n_D^{24} = 1,5109$ . Mol.-Ref.: Ber. 54,86 Gef. 54,44  $EM_D = -0,42$ .

$[\alpha]_D^{24} = (+2,83^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 3,6465 \cdot 0,806) = +48,13^\circ$  in Methylalkohol.

Sein Chloroaurat bildet gelbe sechseckige Tafeln, die bei 127° schmelzen.

*l-Methyl-iso-ephedrin.*

Die aus obiger wäßriger Mutterlauge in Freiheit gesetzte Base, hauptsächlich l-Base, wurde an l-Weinsäure gebunden. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man bei 83,5 bis 84° schmelzendes l-Methylisoephedrin-l-bitartrat.

0,3137 g Subst.: 0,0320 g Verlust (95° Vakuum).

$C_{11}H_{17}ON \cdot C_4H_6O_6 \cdot 2H_2O$  Ber.  $H_2O$  9,86 Gef.  $H_2O$  10,20.

Das wasserfreie Salz stellt ein gegen 150° schmelzendes Pulver dar. Die Ausbeute der beiden Antipoden ist nahezu quantitativ.

Die aus Bitartrat durch Kaliumcarbonat befreite Base nimmt man in Äther auf, trocknet die ätherische Lösung über Kali und destilliert im Vakuum. Man erhält ein farbloses Öl vom Siedep. 140° unter 24 mm Druck.

Schmelzp. 28—28,5°; Siedep.<sub>24</sub>: 145° (korr.);  $d_4^{24} = 0,9854$ .

$n_D^{24} = 1,5108$  Mol.-Ref. Ber. 54,86 Gef. 54,44  $EM_D = -0,42$ .

$[\alpha]_D^{20} = (-1,61^\circ \cdot 100) : (1,4,1266 \cdot 0,807) = -48,34^\circ$  in Methylalkohol.

Chloroaurat bildet gelbe sechseckige Tafeln, die bei 128° schmelzen.

Hydrochlorid und Oxalat geben keine so guten Krystalle wie beim d-Methylephedrin.

Das Methyljodid erhält man, wie oben beim d-Methylephedrin-methyljodid geschildert, aus Alkohol in rhombischen Prismen vom Schmelzp. 216—216,5°. Der Körper entspricht dem optischen Antipoden des Nor-d-isoephedrin-trimethylammonium-jodids.

$[\alpha]_D^{20} = (-1,12^\circ \cdot 100) : (2 \cdot 1,5508) = -36,1^\circ$ .

Die Base und ihre Salze verhalten sich ebenfalls wie die entsprechenden Antipoden.