

Formel V dar. Das lehrt der Vergleich der aus den Ephedrinen und aus dem synthetischen Phenyl-methyl-oxäthylamin gewonnenen Präparate:

	Äthylenoxyd aus		
	Ephedrin	Pseudoephedrin	Phenyl-methyl-oxäthylamin
Siedepunkt der Öle	204°	197—199°	200°
Geruch	an Dill und Estragon erinnernd	nicht wesentlich verschieden	charakteristisch
mit Wasserdämpfen	flüchtig	flüchtig	flüchtig

und das bestätigt die bisher übersehene optische Aktivität des Spaltungsprodukts aus Ephedrin und die unten beschriebene Anlagerung von Methylamin an dieses Spaltungsprodukt.

Damit gewinnt aber die von E. Schmidt beschriebene Verwandlung der Ephedrine in Phenyl-äthyl-keton eine besondere Bedeutung. Sie tritt in Analogie zur Umlagerung des Chinins in Chinicin¹⁾ wie des Narkotins in Nornarcein²⁾ und beweist, daß das alkoholische Hydroxyl der Ephedrine in Nachbarstellung zum Phenyl steht.

Demnach sind Ephedrin und Pseudoephedrin als optisch isomere 1-Phenyl-2-methyl-amino-propan-1-ole der Formel I zu registrieren. Sie zeigen zwei für die 1.2-Hydramine typische Reaktionen, die »Hydramin-Spaltung«³⁾ (unter Bildung eines Ketons und Abstoßung des Stickstoffs) und — in Form ihrer quartären Ammoniumbasen — die Äthylenoxyd-Bildung.

Experimentelles.

1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyd aus Ephedrin.

Das aus Ephedrin über die Ammoniumbase hinweg bereitete Oxyd siedete unscharf von 201—207° (F. g. i. D.) bei gewöhnlichem Druck. Die Hauptmenge der 1.6 g Substanz ging bei 204° über und besaß das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{16} = +65.84$ ($c = 2.954$).

¹⁾ Rabe, A. 365, 366 [1909]; hier findet sich eine Literaturzusammenstellung.

²⁾ Rabe, B. 40, 3280 [1907]; Rabe und Mc Millan, A. 377, 223 [1910].

³⁾ Rabe und Schneider, A. 365, 378 [1909].

Anlagerung von Methylamin an 1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyd¹⁾.

1.6 g des Oxydes aus Ephedrin wurden mit überschüssigem wäßrigem Methylamin in alkoholischer Lösung 12 Stunden in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde zur Entfernung des Lösungsmittels und des unverbrauchten Methylamins im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Der Rückstand gab nach dem Neutralisieren mit Salzsäure und nach dem Ausschütteln mit Äther (zur Beseitigung einer Spur eines neutralen Produktes) etwa 2 g eines krystallinischen Hydrochlorids. Daraus resultierten beim Umlösen aus einem Gemisch von Essigester und Äthylalkohol 1.1 g derber Krystalle von der verlangten Zusammensetzung $[C_9H_{10}O + NH_2 \cdot CH_3 + HCl]$.

0.2320 g Subst.: 0.1659 g AgCl.

$C_{10}H_{15}ON, HCl$. Ber. Cl 17.62. Gef. Cl 17.69.

Diesem Hydrochloride liegt ein Gemisch von einfach methylierten 1.2-Hydraminen zugrunde. Denn die Anlagerung von Methylamin kann, wie erst später bei anderer Gelegenheit erörtert werden soll, zu strukturisomeren Basen der Formel I und II führen; dazu tritt noch die Möglichkeit stereochemischer Umlagerungen. Hier ist allein von Wichtigkeit, daß das Hydrochlorid keinen scharfen Schmelzpunkt (148—149°, Rest bei 165°) besaß und noch optische Aktivität, $[\alpha]_D^{19} = +24.2°$ ($c = 3.1395$), aufwies.