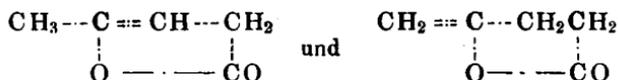


Wolff erhielt aus der Lävulinsäure zwei metamere Angelicalactone,  $C_5H_8O_2$ , von denen der höhersiedende Körper — den er als  $\beta$ -Angelicalacton bezeichnet und als zuerst gebildet ansieht — sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdrucke nach und nach in die metamere  $\alpha$ -Verbindung umwandelt. Der von mir früher beschriebene Körper ist, seinen Eigenschaften nach, unbedingt dem Wolff'schen  $\beta$ -Angelicalacton analog, doch ist er viel beständiger als jenes. Bei der Destillation scheint er zwar sich spurenweise zu zersetzen, doch ist die niedriger siedende Fraction so gering, dass ich bis jetzt keine  $\alpha$ -Verbindung habe isoliren können. Auch habe ich aus den zwei anderen erwähnten Säuren vorläufig nur die  $\beta$ -Lactone darstellen können. Es scheint daher, dass die Einführung von Alkylgruppen die Beständigkeit dieser  $\beta$ -Verbindungen vermehrt.

Es ist kaum zu bezweifeln, dass die von Wolff für seine zwei Körper aufgestellten Formeln:



die richtigen sind, doch bin ich, im Gegensatz zu ihm, geneigt, die erste als diejenige der  $\beta$ -Verbindungen anzusehen. Aber die Besprechung dieser Frage sowohl wie die nähere Beschreibung der einzelnen von mir erhaltenen Lactone und ihrer Abkömmlinge werde ich bis zum Abschlusse meiner Arbeit aufschieben.

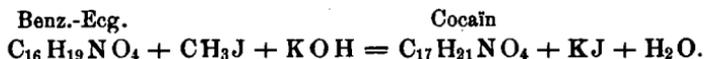
Laboratorium des Dr. W. H. Perkin, Sudbury b. Harrow, Engl.

#### 450. W. Merck: Künstliches Cocaïn.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Kiel.]

(Eingegangen am 14. August.)

In Nummer 10 der Berichte dieses Jahres habe ich der Gesellschaft über einen Abkömmling des Cocaïns, das Benzoyl-Ecgonin, berichtet. Nachdem einmal der Körper als solcher erkannt war, lag es am nächsten, zu versuchen, durch Einführung der Methylgruppe Cocaïn zu regeneriren. Zu diesem Zwecke wurden einige Gramm Benzoyl-Ecgonin mit der theoretischen Menge Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Die Reaction sollte nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Das Reactionsproduct hatte nach dem Oeffnen der Röhre einen sehr starken Geruch nach Benzoësäureäther. Nach dem Verdampfen des Methylalkohols zeigte sich dann auch bald, das durch das Kalihydrat das Benzoyl-Ecgonin gespalten war. Die reichlich aufgetretene Menge von Benzoësäuremethyläther liess darüber keinen Zweifel. — Bei dem zweiten Versuche wurde Benzoyl-Ecgonin mit Jodmethyl in geringem Ueberschuss und wenig Methylalkohol — ein dem Jodmethyl etwa gleiches Volumen — aber ohne Alkali, wiederum im Rohr auf 100° erhitzt. Der Inhalt der Röhre wurde auf dem Wasserbade zur Entfernung des überschüssigen Jodmethyls und Methylalkohols eingedampft. In dem erhaltenen braunen, syrupartigen Reactionsproducte musste nun das Cocaïn als jodwasserstoffsäures Salz vorhanden sein, wenn überhaupt die Reaction in dem gemuthmaassten Sinne verlaufen war. Bei dem Behandeln mit Wasser zeigte die Masse das, von Lossen andeutungsweise erwähnte, Verhalten des jodwasserstoffsäuren Cocaïns<sup>1)</sup>. Sie erstarrte langsam zu braunen Krystallen, die denen des Cocaïns sehr ähnlich waren. Bei schnellem Auskrystallisiren aus Wasser und Alkohol wurden sie als feine, biegsame gelbe Nadeln erhalten. Ganz das gleiche Verhalten zeigte das durch Füllen mit Jodkalium aus der salzsäuren Lösung des natürlichen Cocaïns erhaltene jodwasserstoffsäure Cocaïn<sup>2)</sup>. Um das Cocaïn nun rein zu erhalten, wurde die wässrige Lösung des braunen Syrups mit feuchtem Silberoxyd bei gelindem Erwärmen geschüttelt. Nach vollständigem Erkalten wurde filtrirt. Da das Cocaïn in Wasser sehr schwer löslich ist, musste es mit dem Jodsilber auf dem Filter bleiben, während das noch nicht methyilirte Benzoyl-Ecgonin in Lösung bleiben musste. Nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser wurde mit heissem Alkohol ausgezogen. Aus diesem krystallisirte nun ein Körper in grossen, tafelförmigen, hemimorphen Krystallen, die ganz das Aussehen der von Lossen sehr genau beschriebenen Krystalle des natürlichen Cocaïns hatten<sup>3)</sup>. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigten sie genau den Schmelzpunkt des natürlichen Cocaïns, bei 98°.

Zur Analyse wurde es, wie Lossen für das Cocaïn angegeben hatte, geschmolzen, längere Zeit im Schmelzen erhalten und zerrieben. Ich erhielt folgende Werthe:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 133, 369.

<sup>2)</sup> Lossen giebt an, dass durch Jodkalium die Cocaïnlösung nicht gefällt wird. Ich habe bei dem natürlichen sowohl wie bei dem künstlichen Cocaïn beobachtet, dass durch Jodkalium in nicht allzu verdünnter Lösung sofort ein gelblichweisser Niederschlag entsteht, der sehr bald krystallinisch wird.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 133, Tafel II.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$
C	68.07	67.33 pCt.
H	7.24	6.9 >

Der gefundene höhere Kohlenstoffgehalt rührt vielleicht daher, dass bei dem Schmelzen eine geringe Zersetzung bereits stattgefunden hatte. Zur grösseren Sicherheit wurde noch das Platinsalz des Körpers analysirt. Die salzsaure Lösung wurde mit Platinchlorid versetzt und der weissgelbe, pulverige Niederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser und Aetheralkohol über Schwefelsäure getrocknet.

0.2995 g des Platinsalzes gaben 0.0583 g Platin.

0.1716 g des Platinsalzes gaben 0.2527 g Kohlensäure und 0.070 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_{17}H_{21}NO_4HCl)_2PtCl_4$
C	40.15	40.21 pCt.
H	4.53	4.33 >
Pt	19.26	19.15 >

Es wurden ferner sämmtliche von Lossen für das natürliche Cocaïn angegebenen Reactionen bei dem künstlichen beobachtet, so dass es keinem Zweifel mehr unterliegt, dass der erhaltene Körper mit natürlichem Cocaïn identisch ist.

Ueber die Synthese des Cocaïns aus Ecgonin sind bereits Versuche im Gange, über die ich mir vorbehalte, der Gesellschaft Mittheilung zu machen, sobald sie zu einem Abschlusse gelangt sind.

Kiel, 8. October 1885.

#### 451. Georg Wagner: Zur Oxydation der Ketone.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Instituts der Land- und Forstwirthschaft in Nowaja-Alexandria.]

(Eingegangen am 14. August.)

In der am Abschlusse vorigen Jahres<sup>1)</sup> veröffentlichten Abhandlung »über Oxydation der Ketone« habe ich gezeigt, dass die meisten Ketone (mit gemischten Radicalen), in welchen beide, am Carbonyl haftende Kohlenstoffatome hydrogenisirt sind, vom Chromsäuregemisch einer bestimmten Concentration, bei der Temperatur des Wasserbades, nach zwei Richtungen hin oxydirt werden, so dass in einigen Mole-

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1884 (1), 645—679 und 695—732.