

säure hinzu. Die Reaction verläuft unter starker Erwärmung sehr energisch; wenn man mit grösseren Quantitäten arbeitet, ist es rathsam, die Schwefelsäure allmählich zuzusetzen, da sonst die Flüssigkeit leicht überschäumt.

Nach Beendigung der Oxydation findet sich die Isophtalsäure als weisses sandiges Pulver auf dem Boden des Gefässes; sie wird abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Da es schwierig ist, alle Mutterlauge durch blosses Aussüssen zu entfernen, thut man am besten, die Säure in Natriumcarbonat zu lösen und nach Abfiltriren von Chromoxyd nochmals mit Schwefelsäure zu fällen.

Der Körper ist dann analysenrein, wie die folgenden Zahlen bewiesen.

	Ber. für $C_8H_6O_4$	Gefunden
C	57.77	57.75 pCt.
H	3.61	3.76 »

Jedenfalls ist die im obigen beschriebene Methode der bis jetzt gebräuchlichen weitaus vorzuziehen, denn sie liefert in verhältnissmässig kurzer Zeit aus Metaxylole eine theoretische Ausbeute an Isophtalsäure, während man früher Tage brauchte, um nur wenige Gramm zu erhalten.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Adolf von Baeyer, für die werthvolle Hülfe, die er mir bei der Ausführung dieser Versuche stets entgegenkommen liess, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

## 11. Alfred Einhorn. Beiträge zur Kenntniss des Cocaïns.

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)  
[Mittheilung aus d. Organ. Labor. d. Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen.]

Ueber die Alkylverbindungen des Benzoyllegonins hat zuerst W. Merck<sup>1)</sup> berichtet, welcher dieselben durch circa achtstündiges Erhitzen von Benzoyllegonin mit Jodalkylen und den entsprechenden Alkoholen im Einschmelzrohr auf 100° erhielt. Skraup<sup>2)</sup>, der lediglich die Methylierung studirte, giebt an, dass das Benzoyllegonin durch Digestion mit Jodmethyl und Natriummethylat in methylalkoholischer

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2764, 2954.

<sup>2)</sup> Wiener Monatshefte für Chemie 1885, 560.

Lösung bei derselben Temperatur schon in 3 Stunden theilweise in Cocaïn übergeht.

Als ich vor einiger Zeit im Anhydroecgonin mit Sicherheit eine Carboxyl-Gruppe nachweisen konnte, war es selbstverständlich, dass eine solche auch im Benzoyllecgonin vorhanden ist. Hierdurch erscheinen die Alkylderivate desselben als Ester, und es musste durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholischen Lösungen des Benzoyllecgonins mithin gelingen auch diese Säure zu esterificiren, Prozesse, die in der That so glatt verlaufen, dass man zur Darstellung der Homologen des Cocaïns aus dem Benzoyllecgonin zweckmässig nur diese Methode in Zukunft benutzen dürfte.

Das Benzoyllecgonin, welches zu den Versuchen nöthig war, habe ich durch mehrstündiges Kochen des Cocaïns mit Wasser hergestellt. Dabei schmilzt das Cocaïn zunächst und liegt als Oel am Boden; nach und nach löst es sich aber in dem Maasse, wie die Verseifung fortschreitet, vollständig auf, wozu, bei einer Menge von etwa 10 g Cocaïn, mehr als 10 Stunden erforderlich sind. Aus der eingedunsteten Flüssigkeit scheidet sich dann das Benzoyllecgonin direkt quantitativ in reinem krystallisirten Zustand aus.

Paul soll im *Pharmaceutical Journal* 1885, welches mir leider nicht zugänglich war, bereits den Nachweis erbracht haben, dass sich Cocaïn mit Wasser verseifen lässt.

**Benzoyllecgoninäthylester.** Zur Herstellung dieses von W. Merck entdeckten und unter dem Namen Cocäthylin beschriebenen Esters leitet man trockene Salzsäure in die äthylalkoholische Lösung des Benzoyllecgonins ein. Der Krystallwassergehalt des letzteren stört die Reaction nicht, welche sich Anfangs durch starkes Erwärmen der Flüssigkeit bemerkbar macht. Man hört mit dem Einleiten von Salzsäure erst auf, wenn sich die Lösung wieder abgekühlt hat, kocht sie noch eine Stunde unter Rückfluss, um sie dann möglichst weit einzudunsten. Löst man das Reactionsproduct nun in Wasser auf, so fällt Soda den Benzoyllecgoninäthylester im festen Zustande aus. Er wurde beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in prachtvoll ausgebildeten, weissen Prismen erhalten, die bei 109° schmelzen. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.1330 g Substanz gaben 0.3320 g Kohlensäure und 0.0905 g Wasser.

Ber. für $C_{18}H_{29}NO_4$	Gefunden
C 68.13	68.04 pCt.
H 7.2	7.5 »

Digerirt man den Ester mit verdünnter Salzsäure und filtrirt von etwas nicht gelöster Substanz ab, so scheidet sich beim Eindunsten der neutralen Flüssigkeit das salzsaure Salz des Benzoyllecgoninäthylesters in derben, weissen Krystallen ab.

Nach der beschriebenen Methode habe ich auch noch einige andere Ester, nämlich den Benzoyl-ecgonin-propyl und -isobutylester, die Merck<sup>1)</sup> schon beschrieben hat, dargestellt. Ich habe den diesbezüglichen Mittheilungen nur noch hinzuzufügen, dass durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Benzoyl-ecgonin-isobutylesters dessen äusserst hygroskopisches salzsaures Salz ausgefällt werden kann.

Bei der Oxydation des Anhydroecgonins mit übermangansaurem Kali in der Wärme hatte ich früher die Bildung einer Verbindung beobachtet, die sich nach dem Entfernen des Braunsteins, aus dem festen Rückstand, der beim Eindampfen des Filtrates mit Salzsäure zurückbleibt, durch Extraction mit absolutem Alkohol isoliren lässt, und deren vorläufige Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung zu der Vermuthung Anlass gab, dass sie das salzsaure Salz einer Hydro-pyridyldicarbonsäure sein könnte. Neuerdings habe ich diese Verbindung wieder hergestellt und gefunden, dass sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser ihren Chlor- und Stickstoff-Gehalt vollständig verliert ohne bei der Analyse andere Werthe zu geben. Es hat sich bei näherer Untersuchung herausgestellt, dass diese Verbindung nichts anderes als Bernsteinsäure ist, die früher durch anhaftende Spuren eines salzsauren Salzes einer Stickstoff-haltigen Verbindung verunreinigt gewesen sein mag. Eine neuerdings ausgeführte Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

0.0985 g Substanz gaben 0.1452 g Kohlensäure und 0.0463 g Wasser.

	Bernsteinsäure verlangt	Salzs. Hydro-pyridyl- dicarbonsäure verlangt	Früher gefunden	Jetzt gefunden
C	40.67	40.4	40.08	40.2 pCt.
H	5.08	4.8	5.3	5.4 »

Wenn man die Säure mit Ammoniak neutralisirt und Chlorbaryum zusetzt, so scheidet sich beim Erwärmen das charakteristische Barytsalz der Bernsteinsäure aus.

0.13625 g Salz gaben 0.1242 g Baryumsulfat.

0.2389 » » » 0.218 » »

	Ber. für $C_4H_4O_4Ba$	Gefunden	
Ba	54.15	53.59	53.65 pCt.

Auch bei der Oxydation des Ecgonins mit übermangansaurem Kali und zwar sowohl bei gewöhnlicher als bei Wasserbadtemperatur bin ich der Bernsteinsäure oft begegnet. Wenn man 10 g salzsaures Ecgonin in kohlensaurem Natron auflöst und bei Wasserbadtemperatur

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation, Kiel 1886.

nach und nach mit je 50 ccm einer kalt gesättigten Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Röthung mindestens eine Viertelstunde lang bestehen bleibt, und nun das überschüssige Oxydationsmittel durch Zusatz von Alkohol zerstört, den gebildeten Braunstein entfernt und das Filtrat mit Salzsäure eindunstet, so lassen sich aus dem Rückstand durch Extrahiren mit absolutem Alkohol, etwa 2.2 g Bernsteinsäure isoliren. Zur Analyse wurde die Säure mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisirt; sie schmilzt dann bei 180° und lieferte folgende Zahlen:

0.2154 g Substanz gaben 0.3215 g Kohlensäure und 0.102 g Wasser.  
 0.1753 » » » 0.2614 » » » 0.0883 g »

	Ber. für $C_4H_6O_4$	Gefunden	
C	40.67	40.7	40.66 pCt.
H	5.08	5.16	5.59 »

Fügt man zur Lösung ihres Ammoniumsalzes Chlorbaryum und erwärmt, so scheidet sich das Barytsalz in glänzenden Krystallen ab. 0.2962 g Salz gaben bei der Barytbestimmung 0.2738 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_4H_4O_4Ba$	Gefunden
Ba	54.15	54.35 pCt.

Am einfachsten kann man aus dem Ecgonin Bernsteinsäure gewinnen, wenn man dessen salzsaures Salz mit Salpetersäure unter Rückfluss eine Zeit lang kocht, und dann die Flüssigkeit auf dem Wasserbad, trotz der Entwicklung von nitrosen Dämpfen, eindunstet. Auf diese Weise erhält man mit Leichtigkeit aus 2 g salzsaurem Ecgonin etwa 1 g Bernsteinsäure.

Hr. Professor O. Lehmann in Aachen war so freundlich auf mikroskopischem Wege die Identität der beschriebenen Säuren aus Anhydroecgonin und Ecgonin unter einander und mit auf gewöhnlichem Wege hergestellter Bernsteinsäure zu constatiren.

Die Beobachtung, dass sich eine so beträchtliche Menge Bernsteinsäure aus den Spaltungsproducten des Cocaïns gewinnen lässt, scheint mir für die Frage nach der Constitution des Cocaïns nicht ganz belanglos zu sein. Es darf wohl als ausgeschlossen angesehen werden, dass sich die Bernsteinsäure aus der Seitenkette des Anhydroecgonins ( $.CH:CH.COOH$ ) oder Ecgonins ( $.CHOH.CH_2.COOH$ ) gebildet hat, weil man weder vom übermangansaurem Kali noch von der Salpetersäure reducirende Wirkungen erwarten darf, mithin muss der Atomcomplex  $C.CH_2.CH_2.C$ , welcher in der Bernsteinsäure enthalten ist, aus dem hydrirten Pyridinring der Cocaïnderivate stammen. Die Bildung von Bernsteinsäure auf diesem Wege würde aber vollkommen ausgeschlossen sein, wenn sich die Seitenkette in den Cocaïnakkömmen in der  $\gamma$ -Stellung befinden würde, mithin muss sie entweder die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung einnehmen. Sobald diese Frage entschieden sein wird,

und dahin zielende Versuche beschäftigen mich zur Zeit, wird die beobachtete Bildung von Bernsteinsäure auch über die Stellung zweier an den Pyridinring des Cocaïns angelagerter Wasserstoffatome Aufklärung zu geben vermögen.

Bernsteinsäure ist übrigens nicht das alleinige Product der Oxydation des Anhydroecgonins und Ecgonins, vielmehr entstehen dabei noch andere, stickstoffhaltige Verbindungen, über welche demnächst berichtet werden soll.

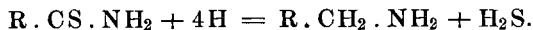
Auch bei dieser Untersuchung hatte ich mich der sachkundigen Unterstützung des Hrn. Dr. Arthur Liebrecht zu erfreuen, wofür ich demselben meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

## 12. Eug. Bamberger und W. Lodter: Ueber die Reduction aromatischer Säurethiamide.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 31. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung aromatischer Basen der allgemeinen Formel  $R \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , welche man wohl auch nach ihrem bekanntesten Repräsentanten als Benzylaminbasen bezeichnet, schlägt man in der Regel einen von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> vor nahezu zwanzig Jahren angegebenen Weg ein: man reducirt aromatische Säurethiamide mit Zink und Salzsäure; die Aufnahme von Wasserstoff erfolgt in diesem Falle leichter, als wenn man die entsprechenden Nitrile — wie man dies bis dahin dem Beispiele von Mendius folgend gethan hatte — der Reduction unterwirft. Der Vorgang, welcher dieser Darstellungsmethode zu Grunde liegt, wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



Zum Zweck der Darstellung grösserer Mengen verschiedener Benzylaminbasen haben wir uns in letzter Zeit eingehender mit dem Reductionsprocess aromatischer Säurethiamide beschäftigt und bei dieser Gelegenheit erkannt, dass die angeführte Gleichung ein nur unvollständiges Bild der wirklich stattfindenden Reductions Vorgänge darstellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte I, 102.