

- Sraphagen, Prof. Frank W., Montana, U. S. A. (durch A. Calman und C. A. Wittmack);
 Krefting, Axel, Trondheim (durch S. Wleugel und C. Nicolaysen);
 Zehnter, Ernst, stud. chem., Universitäts-Laboratorium, Strassburg i./E. (durch J. Piccard und E. Hagenbach);
 Rawson, S. G., B. Sc., University College, Liverpool (durch Alex. Naumann und Ferd. Tiemann);
 Decker, Dr. Hermann, Universitäts-Labor., Freiburg i./B. (durch C. Willgerodt und K. Elbs);
 Wislicenus, Johannes, Maxstrasse 4, Würzburg (durch E. Fischer und W. Wislicenus).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortges. von C. Hell. Bd. V. Lfrg. 9. (Platinerz-Propargylalkohol.) Braunschweig 1888.
 396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 29. Lfrg. (Lactonsäuren-Lithion.) Breslau 1888.

Der Vorsitzende:
 A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
 I. V.
 W. Will.

Mittheilungen.

557. Alfred Einhorn: Weitere Untersuchungen über das Cocaïn.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Als ich vor einiger Zeit die Spaltungsproducte des Cocaïns mit übermangansaurem Kali in der Wärme oxydirte, wobei stets Bernsteinsäure¹⁾ entsteht, machte ich schon die Beobachtung, dass hierbei intermediär stickstoffhaltige Oxydationsproducte gebildet werden, die sich, wie im Folgenden gezeigt werden soll, beim Einhalten bestimmter Bedingungen isoliren lassen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 49.

Cocaylbenzoyloxyessigsäure,
 $C_5H_7N(CH_3).CHO(COC_6H_5).COOH.$

Wenn man 5 g Benzoyllecgonin, unter Zusatz von Soda, in 1 L Wasser auflöst, und dazu unter beständigem Umrühren, zweckmässig unter Anwendung einer Turbine, bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise 230 ccm einer 3procentigen Lösung von übermangansaurem Kali fliessen lässt, so bleibt die Röthung selbst über Nacht bestehen. Zerstört man dann, ohne aber zu erwärmen, das im Ueberschuss zugesetzte Oxydationsmittel mit Alkohol, filtrirt vom ausgeschiedenen Mangandioxyd ab und säuert das Filtrat vorsichtig mit Salzsäure an, so hinterbleibt beim Eindunsten auf dem Wasserbad eine Krystallmasse, aus der sich durch Extraction mit absolutem Alkohol in reichlicher Menge das salzsaure Salz einer stickstoffhaltigen Säure gewinnen lässt, welches sich beim Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel in weissen Blättchen abscheidet, die Krystallwasser enthalten und bei 217—218° schmelzen. Erwärmt man die Verbindung in ammoniakalischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbad, so zersetzt sich das zuvor gebildete Ammoniumsalz und die freie Säure scheidet sich aus. Sie krystallisirt aus absolutem Alkohol oder heissem Wasser in grossen Prismen und schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Hr. Dr. Jacob Krauss, welcher mir bei der Darstellung dieser Verbindung behülflich war, hat bei den nachstehend angeführten Analysen folgende Werthe erhalten:

0.1355 g Säure liefern 0.386 g Kohlensäure und 0.0982 g Wasser.

0.1198 g Säure gaben 5.2 ccm Stickstoff bei 18° und 740 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{17}NO_4$	Gefunden
C 65.5	65.48 pCt.
H 6.18	6.77 »
N 5.19	4.9 »

0.21975 g salzsaures Salz verlieren bei 105° getrocknet 0.02275 g Wasser.

Ber. für $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HCl + 2H_2O$	Gefunden
Aq 10.35	10.35 pCt.

0.1455 g getrocknetes salzsaures Salz gaben 0.0705 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 11.39	11.98 pCt.

Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid, so scheidet sich ein Golddoppelsalz ab, welches aus angesäuertem heissem Wasser in gelben Nadeln krystallisirt, die unter Zersetzung bei 228° schmelzen.

0.0906 g Substanz liefern 0.02885 g Gold.

Ber. für $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 31.92	31.84 pCt.

Das analog dargestellte Platindoppelsalz krystallisirt aus Wasser in gelbrothen Warzen, die gegen 233° schmelzen und krystallwasserhaltig sind.

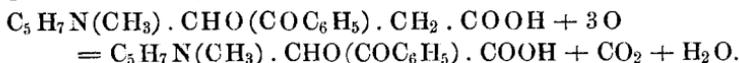
0.1717 g bei 100° getrockneter Substanz liefern 0.2378 g Kohlensäure und 0.057 g Wasser.

Ber. für $(C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
C 37.52	37.3 pCt.
H 3.75	3.16 »

Aus diesen Analysen folgt, dass sich das vorliegende Oxydationsproduct vom Benzoylcegonin durch den Mindergehalt von 1 Kohlenstoffatom und 2 Wasserstoffatomen unterscheidet.

Vom Benzoylcegonin¹⁾ wissen wir, dass dasselbe die Benzoyl- β -Oxypropionsäure-Gruppe $CHO(COC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$ enthält, während die Structur des damit zusammenhängenden Atomcomplexes $C_5H_7N(CH_3)$, welchen ich in der Folge »Cocayl« nennen werde, experimentell noch nicht erforscht ist.

Dass sich im vorliegenden Falle die oxydirenden Wirkungen des übermangansäuren Kalis auf diesen Atomcomplex erstreckt hätten, erscheint unter anderem schon deshalb unwahrscheinlich, weil die neue Säure nur einbasisch ist und ausserdem noch das Verhalten tertiärer Basen zeigt, insofern sie nämlich mit salpetriger Säure nicht reagirt. In ungezwungener Weise lässt sich die Entstehung des Oxydationsproductes hingegen deuten, wenn man annimmt, dass dabei die benzoylirte Oxypropionsäuregruppe des Benzoylcegonins in die entsprechende Oxyessigsäuregruppe übergeführt wird, demgemäss spreche ich die neue Säure auch als Cocaylbenzoyloxyessigsäure an, deren Bildung sich durch folgende Gleichung veranschaulichen lässt:



Um die Benzoylgruppe nachzuweisen, erwärmt man die Säure 3—4 Stunden, im Einschmelzrohr, mit concentrirter Salzsäure auf 100° , wobei sich Benzoësäure abscheidet, die nach dem Eintragen der Reaktionsmasse in Wasser, durch Extraction mit Aether vollständig entfernt werden kann, es bleibt dann in der sauren Flüssigkeit die unten beschriebene Cocayloxyessigsäure zurück, welche nach dem Eindampfen durch Zusatz von Goldchlorid als Golddoppelsalz isolirt wurde. Aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser krystallisirt dasselbe in wasserhaltigen, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 211° .

0.2284 g Substanz verlieren bei 100° 0.0147 g aq.

Ber. für $C_8H_{13}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 2H_2O$	Gefunden
Aq 6.59	6.38 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1121.

0.1746 g trocknes Salz gaben 0.0671 g Gold.

Ber. für $C_8H_{13}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 38.43	38.43 pCt.

Die Abspaltung von Benzoësäure aus der benzoylirten Cocayloxyessigsäure kann man auf unliebsame Art auch beobachten, wenn das oxydirte Benzoylegonin in allzu saurer Lösung eingedampft wird. In solchen Fällen entfernt man die Säure aus der wässrigen Lösung des Rückstandes mit Aether, dunstet hierauf wieder ein und nimmt das nunmehr vorliegende Gemisch der salzsauren Salze, der benzoylirten und freien Cocayloxyessigsäure in absolutem Alkohol auf, es krystallisirt dann daraus das Chlorhydrat der benzoylirten Verbindung aus, während die salzsaure Cocayloxyessigsäure als gelbes, nicht krystallisationsfähiges dickes Oel hinterbleibt. — Zum Nachweis der Carboxylgruppe wurde die Cocaylbenzoyloxyessigsäure esterificirt, was mit derselben Leichtigkeit wie beim Benzoylegonin gelingt. Löst man die Säure in Methylalkohol auf und leitet so lange Salzsäure ein, bis die anfangs auftretende starke Temperaturerhöhung vorüber ist, und erwärmt die Flüssigkeit noch etwa eine Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbad, so hinterbleibt beim Eindunsten eine syrupöse Masse, welche sich in Wasser leicht auflöst und aus welcher man mit Soda den Methylester in Form eines Oeles abscheiden kann. Ich habe denselben durch Extraction mit Aether der alkalischen Flüssigkeit entzogen, vermochte ihn jedoch nicht beim Verdunsten des Lösungsmittels in festem Zustand zu erhalten. Auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung erhält man das Golddoppelsalz, welches in Wasser schwer löslich ist und daraus in langen Nadeln vom Schmelzpunkt $181-182^\circ$ krystallisirt.

0.1233 g Substanz liefern 0.0386 g Gold.

Ber. für $C_{16}H_{19}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 31.31	31.3 pCt.

Auch der Aethylester, welcher sich auf dieselbe Weise herstellen lässt, konnte nur in Form eines Oeles erhalten werden und lieferte ein in Wasser noch viel schwerer lösliches Golddoppelsalz, welches aus angesäuertem Alkohol in bernsteingelben, durchscheinenden Krystallen vom Schmelzpunkt 160.5° krystallisirt.

0.08965 g Substanz gaben 0.02725 g Gold.

Berechnet	Gefunden
für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	
Au 30.52	30.39 pCt.

Es sei noch hervorgehoben, dass der Cocaylbenzoyloxyessigsäuremethylester ein niederes Homologes des Cocaïns darstellt, während der Aethylester mit dem Cocaïn isomer ist. Ich gedenke auf diese Verbindungen, deren physiologische Untersuchung auch geboten scheint, noch zurückzukommen.

Cocayloxyessigsäure, $C_5H_7N(CH_3) \cdot CHOH \cdot COOH$.

Nach den mit dem benzoylirten Ecgonin gemachten Erfahrungen war anzunehmen, dass sich das Ecgonin selbst bei vorsichtiger Behandlung mit übermangansaurem Kali direct in Cocayloxyessigsäure überführen lässt. Zu dem Zweck oxydirt man in analoger Weise 6 g salzsaures Ecgonin, welche unter Zusatz von Soda in $1\frac{1}{2}$ L Wasser gelöst werden mit 900 ccm einer 3 procentigen Permanganatlösung, und isolirt hernach das Reactionsproduct ebenfalls auf die vorher beschriebene Weise. Dasselbe stellt ein hellbraunes Oel dar, welches im wesentlichen aus dem salzsauren Salz der Cocayloxyessigsäure besteht. Die Reindarstellung dieser Verbindung bot viele Schwierigkeiten dar und ist schliesslich nur durch Ueberführung in das schon erwähnte prächtig krystallisirende Golddoppelsalz vom Schmp. 211^0 gelungen, welches sich direct als schwer lösliche Verbindung abscheidet, wenn man die wässrige Lösung des Oeles mit Goldchlorid versetzt. Aus dem Filtrat setzt sich beim Einengen in der Regel eine geringe Menge Bernsteinsäure ab.

0.2344 g Substanz verlieren bei 100^0 0.0152 g Wasser.

Berechnet		Gefunden	
für $C_8H_{13}NO_3 \cdot HClAuCl_3 + 2aq$			
Aq	6.59		6.48 pCt.

I. 0.208 g Substanz gaben 0.1454 g Kohlensäure und 0.0556 g Wasser.

II. 0.2031 g Substanz gaben 4.7 ccm Stickstoff bei 14.5^0 und 760 mm Druck.

III. 0.216 g Substanz gaben 0.0829 g Gold.

Berechnet		Gefunden		
für $C_8H_{13}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$				
		I.	II.	III.
C	18.82	19.03	—	— pCt.
H	2.74	2.91	—	»
N	2.74	—	2.71	»
Au	13.68	—	—	38.38 »

Hr. Prof. O. Lehmann war so freundlich das Goldsalz krystallographisch zu untersuchen und zugleich festzustellen, dass dasselbe auch krystallographisch mit dem schon beschriebenen Goldsalz identisch ist, welches man aus der Cocaylbenzoyloxyessigsäure durch Abspaltung der Benzoylgruppe erhält; derselbe machte mir folgende Mittheilungen:

Aus Eisessig bilden sich monosymmetrische Prismen mit Basis und einem Hemidoma (Fig. I), der Kantenwinkel der Basis beträgt circa 80^0 , der Winkel einer Basiskante mit einer Prismenkante circa 72^0 . Die Auslöschungen laufen auf den Prismenflächen der Längsrichtung nahe parallel. Im polarisirten Licht erscheinen die Krystalle intensiv gelb, wenn die kurze Diagonale des Nicols senkrecht zur Prismenaxe gerichtet ist, farblos, wenn sie dazu parallel ist. Bei Krystallisation aus Wasser erhalten die

Fig. I.



Fig. II.



Prismen einen dünn nadelartigen Habitus und erscheinen nicht mehr durch die Basis abgeschnitten, sondern laufen beiderseits sich verjüngend in feine Spitzen aus.

Aus Alkohol krystallisirt, wenn dieser in genügender Menge zugesetzt wird, eine Molekülverbindung mit diesem in sehr vollkommen ausgebildeten kurzen, dicken, gleichfalls monosymmetrischen, indess hemimorphen Prismen (Fig. II). Den prismatischen Habitus bedingten das Vorherrschen von Basis und Orthopinakoïd, den Abschluss der Enden bildete einerseits das Prisma, andererseits das Klinodoma. Beide haben circa 80° Winkel, der Winkel zwischen Basis und Orthopinakoïd beträgt etwa 63° , der Winkel der einen Auslöschungsrichtung mit dem Orthopinakoïd 12° .

Leitet man in die wässrige Lösung des Goldsalzes Schwefelwasserstoff, filtrirt vom Goldsulfid ab und dunstet die Flüssigkeit ein, so hinterbleibt das salzsaure Salz der Cocayloxyessigsäure, welches man aus der methylalkoholischen Lösung durch Zusatz von Aether in farblosen, wasserhaltigen Krystallen erhält.

0.2701 g Substanz verlieren bei 110° 0.0217 g Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $C_8H_{13}NO_3 \cdot HCl + H_2O$		
Aq	7.98	8.03 pCt.

0.2484 g getrocknetes Salz liefern 0.1693 g Chlorsilber.

Ber. für $C_8H_{13}NO_3 \cdot HCl$		Gefunden
Cl	17.1	16.86 pCt.

Bringt man zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes Silberoxyd, filtrirt und fällt hernach in Lösung gegangenes Silber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus, so scheidet sich aus der vom Schwefelsilber befreiten Flüssigkeit beim Eindunsten die in Wasser äusserst leicht lösliche freie Cocayloxyessigsäure aus. Unter Zugabe weniger Tropfen Wasser in Methylalkohol gelöst, krystallisirt sie auf Zusatz von Aether in wasserhellen, langen Nadeln, auch aus Sprit, zumal wenn derselbe mit Aether versetzt wird, scheidet sie sich in dicken, undeutlichen Prismen, vom Schmelzpunkt 233° ab.

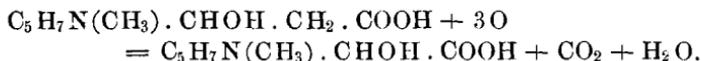
0.158 g Substanz gaben 0.3273 g Kohlensäure und 0.1143 g Wasser.

0.1456 g Substanz gaben 10.6 ccm Stickstoff bei 16.3° und 748 mm Druck.

Ber. für $C_8H_{13}NO_3$		Gefunden
C	56.1	56.43 pCt.
H	7.6	8.1 »
N	8.18	8.32 »

Durch die Ueberführung der Cocaylbenzoyloxyessigsäure in ein Derivat der Cocayloxyessigsäure ist der genetische Zusammenhang

beider Oxydationsproducte erwiesen. Man kann daher den Oxydationsprocess des Ecgonins durch folgende Formel interpretiren:



Oxydation des Anhydroecgonins.

Dieselbe wurde in der Hoffnung übernommen, dass es gelingen möchte, die Cocaylcarbonsäure zu erhalten, dieses Ziel ist jedoch, trotzdem man die Versuchsbedingungen mannigfach variierte, nicht erreicht worden, es haben sich dabei aber andere bemerkenswerthe Resultate ergeben.

Das Anhydroecgonin, welches zu diesen Versuchen Verwendung fand, wurde nicht mehr aus salzsaurem Ecgonin, sondern nach einer Methode, der ich mich schon seit geraumer Zeit bediene, direct aus dem Cocaïn¹⁾ dargestellt. Erhitzt man Cocaïn in Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, im Einschmelzrohr, 4 Stunden auf 140°, so spaltet dasselbe nicht nur die Methyl- und Benzoylgruppe, sondern auch Wasser ab, und geht vollständig in Anhydroecgonin über. Zur Isolirung desselben trägt man die Reactionsmasse in Wasser ein, wobei sich ein Theil der Benzoësäure schon ausscheidet, den Rest entfernt man durch Ausschütteln mit Aether und dunstet hierauf die Flüssigkeit ein; es bleibt dann das salzsaure Anhydroecgonin zurück, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol für die gewöhnlichen Zwecke rein genug ist. Da es mir jedoch auf absolute Reinheit des benutzten Präparates ankam, wurde dasselbe häufiger umkrystallisirt und nachdem es den richtigen Schmelzpunkt zeigte, zur grösseren Sicherheit analysirt.

0.1062 g Substanz gaben 0.2048 g Kohlensäure und 0.0663 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$		Gefunden
C	53.07	52.59 pCt.
H	6.87	6.93 »

Ausserdem hat Hr. Professor O. Lehmann in dankenswerther Weise mit seiner äusserst scharfen mikroskopischen Methode die einheitliche Natur des Salzes constatirt und insbesondere darin die Abwesenheit von salzsaurem Ecgonin bestätigt, welches sich, wie besondere Versuche dargethan haben, in winzigen Spuren im Anhydroecgoninchlorhydrat mikroskopisch nachweisen lassen. Ueber die Krystallform

¹⁾ Zu dieser Methode gelangte ich durch die Beobachtung, dass sich salzsaures Ecgonin bei 8stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 260° theilweise und schon bei 4stündiger Einwirkung von rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure bei 140° vollständig in Anhydroecgonin überführen lässt.

der salzsauren Salze des Anhydroecgonins und des Ecgonins machte mir derselbe bei dieser Gelegenheit folgende Mittheilungen:

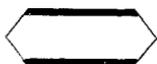
Anhydroecgoninchlorhydrat. Die aus Wasser sich bildenden blätterartigen Krystalle (Fig. III) sind rhombisch hemimorph. Ihre

Fig. III.



Flächen sind Makro- und Brachypinakoïd und an einem Ende eine Pyramide, deren Kanten mit dem vorherrschenden Pinakoïd einen Winkel von 75° einschliessen, am anderen Ende die Basis. Beim Erhitzen zerfielen diese wasserhaltigen Tafeln in (wasserfreie?) rhombische Nadeln (Fig. IV), aus welchen sie sich beim Abkühlen wieder zurückbildeten. Die Flächen dieser rhombischen Nadeln sind Makropinakoïd, Prisma und Brachydoma. Der

Fig. IV.



Winkel des letzteren ist 118° , der des Prismas ca. 80° .

Ecgoninchlorhydrat krystallisirt aus Wasser asymmetrisch, im einfachsten Falle in Tafeln von der Form eines Rhombus von 55° Winkel (Fig. V). Die Seitenflächen sind schief und zwar ein Paar gegenüberliegender nach oben, das Andere nach unten convergirend. Die Auslöschungsrichtungen in der Tafelebene liegen nahezu

Fig. V.



symmetrisch (Winkel mit der einen Kante 26°). Sehr häufig erscheinen die Krystalle hemimorph tetraëderähnlich, wobei die zwei das Tetraëder

bildenden Flächenpaare je einen Winkel von ca. 100° einschliessen.

Oxydirt man 2 g salzsaures Anhydroecgonin, welche unter Zusatz von Soda in 1 L Wasser gelöst sind, unter Beobachtung aller jener, bei der Darstellung der Cacaylbenzoyloxyessigsäure erwähnten Vorsichtsmaassregeln, mit 12 g übermangansaurem Kali, die sich ebenfalls in 1 L Wasser gelöst befinden, so kann man auf die bekannte Weise ein öliges Reactionsproduct erhalten, aus welchem es mir jedoch nicht gelang, durch Zusatz einer Reihe von Reagentien direct stickstoffhaltige Reactionsproducte zu isoliren.

Versetzt man das Oel mit Platinchlorid oder Goldchlorid, so scheidet sich nach einiger Zeit allerdings eine krystallisirende Verbindung ab, die aber nichts anderes als Oxalsäure ist. Um stickstoffhaltige Substanzen aus dem Oel zu isoliren, wurde dasselbe in wässriger Lösung mit einer Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure versetzt, dabei scheidet sich ein öliges Perjodid ab, welches nach dem Auswaschen, zur Entfernung von Jod, mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Schüttelt man hierauf die Lösung mit Chlorsilber, so lässt sich aus dem eingeeengten Filtrat nun mit Goldchlorid das Golddoppelsalz des Ecgonins gewinnen. Dasselbe scheidet sich beim langsamen Auskrystallisiren aus wässriger Lösung in gelben, glänzenden Prismen aus,

die Krystallwasser enthalten und bei 71° schmelzen, im entwässerten Zustande aber den Schmelzpunkt 202° zeigen.

0.2368 g Substanz verlieren bei 105° 0.0158 g Wasser.

Ber. für $C_9H_{15}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 2aq$	Gefunden
Aq 6.4	6.67 pCt.

0.221 g getrocknetes Salz gaben 0.083 g Gold.

Ber. für $C_9H_{15}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 37.44	37.55 pCt.

Hr. Prof. O. Lehmann hat das Präparat mit dem aus Ecgonin direct hergestellten Golddoppelsalz verglichen und identisch befunden und über die krystallographische Verhältnisse folgendes angegeben:

Ecgoningolddoppelsalz.

Aus Alkohol bilden sich scharfkantige sehr vollkommene reguläre Würfel. (Fig. VI.)

Wird dem Alkohol etwas Wasser zugesetzt, so erscheinen flach prismatische Krystalle des rhombischen Systems (Fig. VII) begränzt von Prisma, Brachypinakoïd und Basis. Der Prismenwinkel ist nahezu 60° , das Brachypinakoïd herrscht vor. Sind noch würfelförmige Krystalle vorhanden, so setzen sich die rhombischen mit der als Krystallfläche auftretenden Makropinakoïdfläche so auf die Würfelflächen an, dass die Axen beider Krystalle parallel sind. Häufig entstehen so schöne (Pseudo-) Durchkreuzungszwillinge, entsprechend einer Fläche eines (nicht möglichen) rechtwinkligen Prismas als Zwillingsenebene. Würfel, welche zwischen rhombischen Krystallen zerstreut liegen, werden von diesen allmählich aufgezehrt.

Wird relativ viel Wasser zugesetzt, so entsteht eine dritte Art von Krystallen, welche dem monosymmetrischen System angehören. (Fig. VIII.) Sie sind begränzt von einem Prisma (Winkel etwa 38°) und der Basis (Schiefe etwa 59°). Eine der Auslöschungsrichtungen auf dem Klinopinakoïd bildet mit der Basiskante einen Winkel von 13° . Zuweilen war die Ausbildung der Krystalle hemimorph, so dass die Basiskanten auf der einen Seite einen Winkel von 138° , auf der andern von 98° einschlossen.

Häufig sind zwei Individuen um einen Winkel nahezu 90° um die Orthodiagonale gedreht mit einander verwachsen, zuweilen auch so, dass das eine in der Basisebene um 90° gegen das andere gedreht ist. Vermuthlich sind diese Verwachsungen durch regelmässige An-

Fig. VI.



Fig. VII.

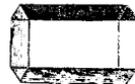


Fig. VIII.



Fig. IX.



lagerung an einen würfelförmigen oder rhombischen Krystall entstanden. Sind noch rhombische Krystalle in der Nähe der monosymmetrischen, so werden sie von diesen langsam aufgezehrt.

Wurde das Präparat mit Salzsäure versetzt, so erschienen statt der monosymmetrischen Krystalle tetragonale Prismen mit Pyramide. (Fig. IX.) Zwei gegenüberliegende Pyramidenflächen bilden einen Winkel von 38° , der Winkel der Pyramidenkanten mit einer Prismenfläche beträgt 55° .

Wurde dem Präparat noch Alkohol zugesetzt, so war das Prisma verschwunden, es entstanden nur noch tetragonale Pyramiden, welche häufig Durchkreuzungszwillinge oder Drillinge bildeten, die regulären Octaëdern mit verlängerten Ecken täuschend ähnlich sahen. Gegen die rhombischen Krystalle verhielten sich die tetragonalen indifferent.

Wenn das Anhydroecgonin etwas länger mit dem überschüssigen Permanganat in Berührung blieb, wurde häufig statt des Golddoppelsalzes vom Ecgonin dasjenige der Cocayloxyessigsäure erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren allerdings niemals bei 211° , sondern, wohl in Folge einer geringen Verunreinigung, die auch die Analyse anzeigt, immer bei 206° schmolz.

0.1139 g getrocknetes Salz liefern 0.0819 g Kohlensäure und 0.0316 g Wasser.

0.1105 g getrocknetes Salz liefern 0.00425 g Gold.

Ber. für $C_8H_{13}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$		Gefunden
C	18.82	19.6 pCt.
H	2.74	3.07 »
Au	38.43	38.46 »

Hr. Prof. O. Lehmann war so freundlich auch die Identität dieses Goldsalzes mit dem aus Cocayloxyessigsäure direct dargestellten krystallographisch nachzuweisen.

Die Thatsache, dass das Anhydroecgonin unter dem Einfluss verdünnten Permanganats in Ecgonin übergeführt werden kann, reiht sich, wie mir scheint, an die Beobachtungen, welche Regel¹⁾, Fittig²⁾ und seine Mitarbeiter, A. Saytzeff³⁾, K. Hazura⁴⁾ und andere, gemacht haben, an, dass nämlich ungesättigte Säuren bei geeigneter Behandlung mit übermangansaurem Kali sich in gesättigte Dioxysäuren überführen lassen.

Solche Reactionen sucht G. Wagner⁵⁾ durch die Annahme einer Art Autoxydation zu erklären, bei welcher die ungesättigten Ver-

¹⁾ Diese Berichte XX, 414.

²⁾ Diese Berichte XXI, 919.

³⁾ Diese Berichte XXI, 1648 u. s. w.; Mich. Const. und A. Saytzeff, Journ. für prakt. Chem. 1888, 283.

⁴⁾ Monatshefte für Chemie 1887, 269 u. s. w.

⁵⁾ Diese Berichte XXI, 1238.

bindungen aus 2 Molekülen Wasser 2 Hydroxyle abspalten und sich mit denselben verbinden, während der Wasserstoff des Wassers dabei vom übermangansäuren Kali oxydirt werden soll. In dem mir soeben zugehenden Monatsheft für Chemie macht K. Hazura ¹⁾ schon auf die Unwahrscheinlichkeit dieser Ansicht aufmerksam.

Es ist wohl nicht zweifelhaft, dass die erwähnten Oxydationsprocesse in zwei Phasen verlaufen und zwar wird entweder, wie C. Regel ²⁾ bei den Hydropiperinsäuren und Saytzeff ³⁾ bei der Oel- und Elaïdinsäure und nun auch K. Hazura annehmen, zuerst ein Sauerstoffatom von der ungesättigten Säure aufgenommen und sich hernach an die oxydirte Verbindung ein Molekül Wasser anlagern, oder aber der Process wird umgekehrt verlaufen und das Wasser sich zuerst an die ungesättigten Kohlenstoffaffinitäten begeben und dann erst, in der zweiten Phase der Reaction, die Ueberführung in die Dioxysäure erfolgen. Da bei der Einwirkung von übermangansäurem Kali auf Anhydroecgonin ein isolirbares Wasseradditionsproduct entsteht, halte ich es nicht für unwahrscheinlich, dass auch bei den angeführten analogen Versuchen zunächst ein solches gebildet wird.

Dass ich übrigens bei der Oxydation des Anhydroecgonins zu einer Dioxysäure nicht gelangt bin, rührt entweder daher, dass mir ihre Isolirung aus dem Reactionsproduct nicht geglückt ist, wahrscheinlicher ist es jedoch, dass sie bei den eingehaltenen Bedingungen, nachdem sie intermediär entstanden war, sofort weiter zur Cocayloxyessigsäure oxydirt wurde. Aehnliche Erfahrungen hat z. B. C. Regel ⁴⁾ gemacht, welcher bei der Oxydation der β -Hydropiperinsäure neben Dioxypiperhydronsäure ein Oxydationsproduct derselben Methylenhydrokaffeesäure erhielt.

Die aus den Spaltungsproducten des Cocaïns isolirten stickstoffhaltigen Säuren bestätigen auf's Neue in willkommener Weise, dass dieses Alkaloïd den Atomcomplex $\text{CHO}(\text{CO C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO CH}_3$ enthält, ich habe mich auch bemüht die Structur der als Cocayl bezeichneten Atomgruppe $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)$ kennen zu lernen.

Trotzdem Calmels und Gossin ⁵⁾ das Cocaïn direct als Pyridinderivat angesprochen haben und C. E. Merck ⁶⁾ später zugegeben hat, dass es nahe liegt, das Ecgonin von einem dem Tropin isomeren Körper abzuleiten und obgleich die Ansicht, dass das Cocaïn ein Pyridinabkömmling sei, schon in einige neuere Lehrbücher ⁷⁾ über-

¹⁾ Monatshefte für Chemie 1888, 471.

²⁾ Diese Berichte XX, 423.

³⁾ Journ. für prakt. prakt. Chem. 1886, 317.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 420.

⁵⁾ Compt. rend. 100, 1143.

⁶⁾ Diese Berichte XIX, 3002.

⁷⁾ V. v. Richter, Chemie der Kohlenstoffverbindungen 1888, 973.

gegangen ist, wurde dasselbe bis jetzt doch noch nicht auf eine bekannte Pyridinverbindung zurückgeführt. Ich habe zu diesem Zweck zahlreiche Versuche angestellt, die aber leider sämmtlich resultatlos verlaufen sind und hier füglich übergangen werden können. Erwähnt sei nur, dass ich auf freies Anhydroecgonin bei höherer Temperatur nicht nur Brom einwirken liess, sondern die Destillationsproducte der Verbindung auch durch glühende Röhren leitete und das salzsaure Salz für sich und über Zinkstaub der trockenen Destillation unterworfen habe und ferner auch bemüht war die am Stickstoff des Anhydroecgonins befindliche Methylgruppe abzuspalten. Dabei beobachtete ich, dass bei längerem Erhitzen des Anhydroecgoninchlorhydrates mit Eisessig, der bei 0° mit Salzsäure gesättigt ist, auf 230° neben vielen harzigen Materien, ein Kohlenwasserstoff, Salmiak, Chlormethyl und ganz geringe Mengen einer secundären Base entstehen, die sich als ölige Nitroverbindung isoliren lässt. Leider habe ich, wegen der mangelhaften Ausbeuten, auf ein näheres Studium dieser Verbindung einstweilen verzichten müssen. Erwähnt sei übrigens noch, dass sich beim Experimentiren mit wässrigen Halogenwasserstoffsäuren noch weit schlechtere Resultate ergeben, wofür ich allerdings eine Erklärung fand, als ich wahrnahm, dass schon Wasser allein bei 150° im Druckrohr einen Theil des freien Anhydroecgonins in eine Säure, über die ich später noch berichten werde, und Methylamin spaltet. Letzteres wurde aus dem mit Soda versetzten Reactionsproduct abdestillirt und als Platindoppelsalz zur Analyse gebracht.

0.1009 g Substanz gaben 0.0414 g Platin.

Ber. für $(\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 41.2	41.03 pCt.

Trotz aller dieser Misserfolge glaube ich aber doch die Zugehörigkeit des Cocaïns zu den Pyridinverbindungen nicht bezweifeln zu sollen, zumal da in der Pyridylacrylsäure, welche in letzterer Zeit im hiesigen Laboratorium eingehend studirt wurde, eine Substanz vorliegt, welche in chemischer Beziehung, wie demnächst gezeigt werden soll, viele Aehnlichkeit mit dem Anhydroecgonin besitzt.

Wenn aber das Cocaïn in der That eine Pyridinverbindung ist durfte man zweifellos erwarten, dass es Alkylhaloïde addirt. In der Litteratur finden sich verschiedene Versuche über die Einwirkung der Alkyljodide auf die sauren Spaltungsproducte des Alkaloïds beschrieben, von denen diejenigen von W. Merck ¹⁾ die bekanntesten sind, welcher bei der Einwirkung derselben auf Benzoylecgonin nicht nur Cocaïn, sondern je nach der Wahl des Jodids, auch die dem Alkaloïd homologen Verbindungen erhielt. Lossen ²⁾ hat schon vor längerer Zeit

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1264, 2952.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 133, 367.

auch das Ecgonin mit einer alkoholischen Lösung von Jodmethyl 12 Stunden lang auf 100° erhitzt, aber dabei nur jodwasserstoffsäures Ecgonin erhalten und auch C. E. Merck ¹⁾, welcher diese Versuche wieder aufgenommen hat, berichtet nur über die Erfolglosigkeit seiner Bemühungen, anders W. Gintl und L. Storch ²⁾, welche Ecgonin mit dem fünffachen Gewicht Jodmethyl und Methylalkohol 13 Stunden auf 100° erhitzten, und dabei ein Reactionsproduct erhielten, welches ein Platindoppelsalz gab, dessen Metallgehalt auf ein Chlormethyladditionsproduct des Ecgonins stimmte. Hieraus schlossen dieselben denn auch, dass in der That eine Addition von einem Molekül Jodmethyl stattgefunden hat.

Die naheliegende Frage, ob aber die vorliegende Verbindung nicht etwa das empirisch gleich zusammengesetzte Platindoppelsalz des salzsauren Ecgoninmethylesters ist, dessen Bildung man nach den Versuchen W. Merck's mit dem Benzoylcegonin zweifellos hätte erwarten sollen, wurde überhaupt nicht discutirt, weshalb dieser Versuch wohl auch nicht als beweisend angesehen werden kann.

Nach diesen Erfahrungen mit den sauren Spaltungsproducten des Cocaïns versuchte ich die störende Einwirkung, welche die freie Carboxylgruppe bei der Addition der Alkylhalogene zu veranlassen scheint, auszuschliessen, was sich ja leicht durch Experimentiren mit den Estern erreichen lässt.

Es liegt schon von Lossen ³⁾ die Beobachtung vor, dass Cocaïn in ätherischer Lösung weder bei 100° noch bei $130-140^{\circ}$ mit Jodäthyl reagirt, weshalb ich bei meinen Versuchen die Anwendung eines Verdünnungsmittels unterliess.

Schon wenn man Cocaïn mit Jodmethyl stehen lässt, kann man nach einiger Zeit die Bildung geringer Mengen eines Additionsproductes wahrnehmen, welches man aber zweckmässiger darstellt, indem man die Componenten in molecularen Mengen 2 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Die neue Verbindung ist in absolutem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 164° .

0.221 g Substanz gaben 0.3965 g Kohlensäure und 0.1096 g Wasser.

0.2237 g Substanz gaben 0.117 g Jodsilber.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot JCH_3$	Gefunden
C 48.51	48.51 pCt.
H 5.39	5.51 »
N 28.53	28.26 »

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3002.

²⁾ Monatshefte für Chemie 8, 78.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 133, 368.

Schüttelt man im Wasser suspendirtes Cocaïnjodmethylat mit Chlorsilber, so geht es in das Chlormethylat über, welches in Wasser sehr leicht löslich ist und sich aus absolutem Alkohol bei Zusatz von Aether als Haufwerk kleiner Nadelchen oder Blättchen, die bei 152.5° schmelzen, abscheiden.

0.2145 g Substanz gaben 0.0832 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot CH_3Cl$	Gefunden
Cl 10.04	9.61 pCt.

Schon wenn man versucht, das Cocaïnjodmethylat aus Eisessig umzukrystallisiren, kann man häufig beobachten, dass es sich unter Bildung einer Substanz zersetzt, welche zweckmässiger erhalten wird durch 12stündiges Erwärmen der wässrigen Lösung des Jodmethylats auf dem Wasserbad, wobei sich die Benzoylgruppe als Benzoësäure abscheidet. Die neue Verbindung, welche beim Eindunsten der durch Extraction mit Aether von der Benzoësäure völlig befreiten Flüssigkeit zurückbleibt, krystallisirt aus absolutem Alkohol entweder in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln, oder in prächtigen, wohl ausgebildeten Prismen, die bei 195—196° schmelzen. Bei der Analyse wurden Werthe erhalten, welche für das Jodmethylat des Anhydroecgoninmethylesters stimmen.

I. 0.1421 g Substanz gaben 0.2145 g Kohlensäure und 0.072 g Wasser.

II. 0.1226 g Substanz gaben 0.185 g Kohlensäure und 0.0632 g Wasser.

III. 0.1729 g Substanz gaben 7.2 ccm Stickstoff bei 19° und 753 mm Druck.

IV. 0.3078 g Substanz gaben 0.024 g Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden			
für $C_{10}H_{15}NO_2 \cdot CH_3J$		I.	II.	III.	IV.
C	40.86	41.11	41.23	—	— pCt.
H	5.5	5.62	5.70	—	— »
N	4.33	—	—	4.74	— » \
J	39.31	—	—	—	39.31 »

Erhitzt man hingegen das Cocaïnjodmethylat mit Eisessig, der zuvor mit Salzsäure gesättigt wurde, im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 140° und trägt die Flüssigkeit in Wasser ein, so scheidet sich zwar auch Benzoësäure ab, welche man auf die schon erwähnte Weise mit Aether entfernt, aber beim Verdunsten der Flüssigkeit bleibt nun ein Gemisch eines Jodids und Chlorids zurück, welches bei der Behandlung mit Silberoxyd in eine hygroskopische Base übergeht, die beim Eindunsten der wässrigen Lösung pulverförmig zurückbleibt, aber aus alkoholischer Lösung, auf Zusatz von Aether, in ausgezeichneter Weise krystallisirt und noch näher untersucht werden soll. Bringt man zur wässrigen Lösung derselben Jodwasserstoffsäure, so entsteht nunmehr das einheitliche Jodid, welches aus Wasser oder absolutem Alkohol in prächtigen langen Prismen krystallisirt, die bei

207—208° schmelzen und ein Molekül Krystallwasser enthalten. Die nachfolgenden Analysen weisen darauf hin, dass die vorliegende Verbindung das Jodmethylat des Anhydroecgonins ist.

0.405 g Substanz verloren bei 105° 0.0235 g aq.

$C_{10}H_{16}NJ_2O_2 + H_2O$	verlangt	Gefunden
aq	5.5	5.8 pCt.

I. 0.2108 g getrocknete Substanz liefern 0.3021 g Kohlensäure und 0.1032 g Wasser.

II. 0.23 g getrocknete Substanz liefern 8.5 cem Stickstoff bei 12.75° und 756 mm Druck.

III. 0.176 g getrocknete Substanz liefern 0.134 g Jodsilber.

IV. 0.1667 g getrocknete Substanz liefern 0.1272 g Jodsilber.

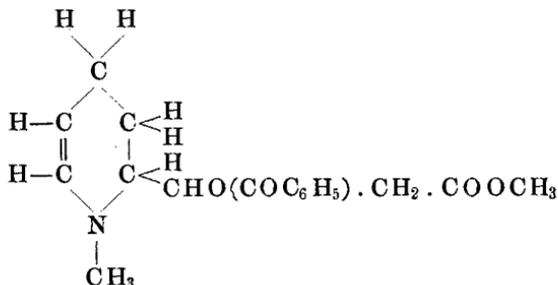
$C_{10}H_{16}NO_2J$ verlangt		Gefunden	
		I.	II.
C	38.83	39.08	— pCt.
H	5.15	5.43	— »
J	41.1	41.1	31:33 »
N	4.53	4.36	— »

Es sei noch angeführt, dass falls sich die Richtigkeit der Hypothese, dass das Cocaïn ein Pyridinderivat ist, erweisen sollte, die bisherigen Untersuchungen hinreichen würden, um daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit die Constitution des Alkaloïds abzuleiten.

Die bei der Darstellung zahlreicher Abbauproducte des Cocaïns stets intact bleibende Cocaylgruppe $C_5H_7N(CH_3)$ enthielte dann den Pyridinring, dessen Stickstoffatom, wegen der Bildung von Methylamin als methylirt angenommen werden müsste, während die 3 restirenden Wasserstoffatome auf 3 Kohlenstoffatome des Pyridinringes vertheilt wären. Der so leicht veränderliche Atomcomplex $CHO(COC_6H_5).CH_2.COOCH_3$ hängt mit der Cocaylgruppe zusammen und würde also eine Seitenkette derselben bilden. Früher wurde schon hervorgehoben, dass es deshalb ausgeschlossen erscheint, dass sich dieselbe in der γ -Stellung befindet, weil die Spaltungsproducte des Cocaïns sich so leicht in Bernstein säure überführen lassen, welche unzweifelhaft aus der Cocaylgruppe hervorgeht, die deshalb das γ -Kohlenstoffatom in Form der Methylengruppe enthalten wird. Berücksichtigt man nun aber, dass das Cocaïn zu den optisch activen Substanzen¹⁾ gehört und also nach der Le Bel-van't Hoff'schen Theorie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so ist für dasselbe überhaupt nur eine einzige Constitutionsformel möglich, welche allen diesen Verhältnissen zugleich Rechnung trägt, nämlich die folgende, in welcher

¹⁾ O. Antrick, diese Berichte XX, 310 u. A.

sich die beiden noch nicht placirten Wasserstoffatome der Cocaylgruppe auf das α - und β -Kohlenstoffatom vertheilen und die Seitenkette, wie in einigen anderen Alkaloiden, die α -Stellung einnimmt:



Es ist selbstverständlich, dass diese Auffassung des Cocains nach einer weiteren experimentellen Begründung bedarf, mit der ich mich, trotz der vielen resultatlos gebliebenen Versuche, die schon angestellt wurden, noch weiter befassen werde.

Schliesslich spreche ich Hrn. Dr. Arthur Liebrecht, welcher mir bei diesen Untersuchungen behülflich war, meinen Dank aus.

558. Fr. Rüdorff: Zur Constitution der Lösungen. III.

(Eingegangen am 23. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bekanntlich wird der Charakter der Salze und Doppelsalze wesentlich bedingt durch die Säure, welche dieselben bildet. Deshalb dürfte es zweckmässig sein, die Ergebnisse der mit den verschiedensten Doppelsalzen angestellten Diffusionsversuche nach den in den Doppelsalzen enthaltenen Säuren zu gruppiren.

8. Bereits in der Mittheilung I:¹⁾ habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass sich zu unseren Diffusionsversuchen nur solche Doppelsalze eignen, welche sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser rein darstellen lassen. Es ist bereits gezeigt worden, dass die geringste Menge des einen oder anderen Bestandtheiles der Doppelsalze, welche den Krystallen anhaftet, das Resultat der Versuche wesentlich beeinträchtigt. Deshalb ist es durchaus nöthig, die Versuche mit ganz reinen Doppelsalzen anzustellen. Die Reindarstellung ist aber oft mit grossen Schwierigkeiten verbunden, und es ist deshalb nur eine verhältnismässig geringe Anzahl derselben zu unseren

¹⁾ Diese Berichte XXI, 4.