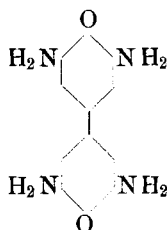
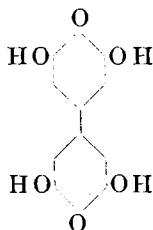


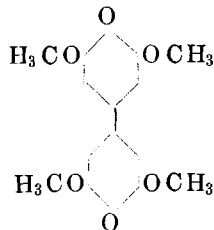
Es bleibt weiterer Untersuchung vorbehalten nachzuweisen, ob in ihr das basische Analogon des von Liebermann <sup>1)</sup> erhaltenen Tetraoxydiphenochinons vorliegt, und ob sich eine Beziehung zum Tetramethyläther des letzteren, dem Cedriret, feststellen lassen wird.



Tetraamido-  
diphenylchinon.



Tetraoxy-  
diphenochinon.



Cedriret.

Dresden, im November 1888.

Organ.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

### 613. Alfred Einhorn und Otto Klein:

#### Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf den salzsauren Ecgoninmethylester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. November.)

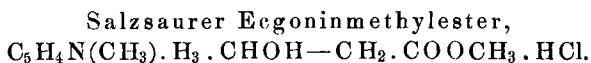
In der Nachschrift zu seiner unlängst in diesen Berichten erschienenen Abhandlung: »Ueber ein Nebenalkaloïd des Cocaïns, das Isatropylcocaïn«<sup>2)</sup> giebt C. Liebermann an, dass es ihm in Gemeinschaft mit Giesel, entgegen den Angaben von Merck, gelungen sei

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1887.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 2342. In dieser Abhandlung giebt Hr. Professor Liebermann an, dass das von ihm aus dem Isatropylcocaïn erhaltene Anhydroecgonin alle von mir angegebenen Eigenschaften des aus Cocaïn dargestellten Anhydroecgonins bis auf die Leichtlöslichkeit in Alkohol theilt. Nach meinen Erfahrungen gelingt es leicht 1 g dieser Substanz in ca. 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> g gewöhnlichem (nicht absolutem) Alkohol beim Erwärmen aufzulösen, während 1 g salzsaures Ecgonin, welches früher als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Anhydroecgonins diente, mehr als 93 g Alkohol zur Lösung bedarf. In der mir während des Druckes dieser vorläufigen Mittheilung zugegangenen neuen Arbeit der Hrn. Liebermann und Giesel (diese Berichte XXI, 3196) »Ueber eine neue technische Darstellungsart und theilweise Synthese des

Ecgonin in Benzoyllecgonin zu verwandeln und dass man auf diesem Wege, und mit Zuhülfenahme der von dem Einen von uns angegebenen Esterificirungsmethode vielleicht auch bald technisch vom Ecgonin zum Cocaïn wird gelangen können, eine Aufgabe, welche auch wir uns schon vor längerer Zeit stellten und die wir, wie im folgenden gezeigt werden soll, in der Weise gelöst haben, dass wir den umgekehrten Weg einschlugen und zuerst das Ecgonin esterificirten und hernach den Ecgoninester durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Cocaïn überführten, eine Methode, welche so befriedigende Ausbeuten gewährt, dass sie schon seit längerer Zeit auf unsere Veranlassung in der chemischen Fabrik von C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim in Gebrauch ist.

Es lag nahe ausser dem Benzoylchlorid auch andere Säurechloride auf den Ester einwirken zu lassen und sind wir dabei in der That zu einer Reihe neuer Cocaïn ähnlicher Alkaloïde gelangt, deren Untersuchung allerdings noch nicht abgeschlossen ist <sup>1)</sup>.

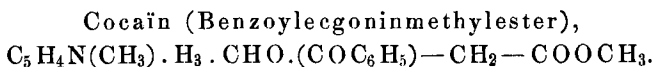


Leitet man in die methylalkoholische Lösung von salzsaurem Ecgonin so lange trocknes Salzsäuregas ein bis die Flüssigkeit, welche im Verlauf der Reaction heiss wird, sich wieder abgekühlt hat, erwärmt unter Rückfluss noch etwa 1 Stunde und engt die Flüssigkeit nun ein, so kann man aus der wässrigen Lösung des Rückstandes mit Soda den Ester in Freiheit setzen, der sich durch Extraction mit Aether u. s. w. isoliren lässt und wieder in das Chlorhydrat übergeführt wird, übrigens scheidet sich aus der mässig eingeengten alkoholischen Lösung des Reactionsproductes das salzsaure Salz des Ecgoninmethylesters auch schon direct ab und wird beim Umkrystallisiren aus Alkohol in prächtigen, durchsichtigen, krystallwasserhaltigen Prismen erhalten, die bei  $212^0$  unter Zersetzung schmelzen und bei der Analyse die verlangten Werthe geben.

Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3.HCl + H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 7.10	7.15 pCt.
Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3.HCl$	Gefunden
C 50.95	51.08 pCt.
H 7.64	7.78 »
Cl 15.07	14.58 »

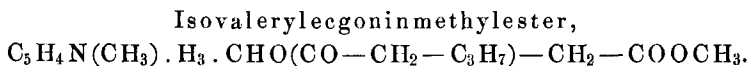
Cocaïns« wird die Behauptung aufgestellt, dass das Benzoyllecgonin einige Grade höher, als ich angegeben haben soll, schmilzt, wodurch ich mich veranlasst sehe zu erklären, dass ich überhaupt niemals Angaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung gemacht habe. Einhorn.

<sup>1)</sup> Ueber diese Substanzen hat der Eine von uns bereits in der Sitzung der naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Aachen am 17. Nov. berichtet.



Erhitzt man gleiche Gewichtstheile salzsauren Ecgoninmethylesters und Benzoylchlorid einige Stunden auf dem Wasserbad bis dieselben zu einer homogenen Masse geschmolzen erscheinen und die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat und trägt das Rohproduct in heissen flüssigen Zustand in Wasser ein, so scheidet sich Benzoëssäure ab, während in der wässrigen Lösung sich nun Cocaïn vorfindet. Man fällt dasselbe mit Ammoniak oder kohlen-sauren Alkalien aus und krystallisirt es aus Alkohol um, es schmilzt dann bei 98° und zeigt alle Eigenschaften des natürlich vorkommenden Alkaloïds.

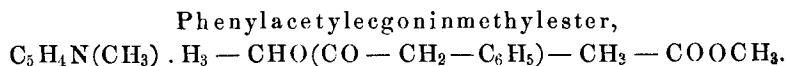
Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4$	Gefunden
C    67.33	67.02 pCt.
H    6.9	6.52 »



Beim Erwärmen gleicher Gewichtstheile salzsauren Ecgoninmethylesters und Isovalerylchlorid bei Wasserbadtemperatur findet mit ausserordentlicher Leichtigkeit eine Einwirkung statt, die in der Regel schon nach einer viertel Stunde beendet ist, versetzt man hierauf die Reaktionsmasse direct mit Sodalösung, so fällt der Isovaleryllecgoninmethylester ölig aus und es ist uns bis jetzt noch nicht gelungen denselben zum Erstarren zu bringen, trotzdem wir sein salzsaures, bromwasserstoffsäures und jodwasserstoffsäures Salz in schön krystallisirtem Zustand erhielten als wir die alkoholische Lösung des Esters mit den Halogenwasserstoffsäuren neutralisirten und im Vacuum verdunsten liessen.

Giebt man zur Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz des Isovaleryllecgoninmethylesters in grossen Blättchen aus, die bei 100° getrocknet und dann der Analyse unterworfen wurden.

Ber. für $(C_{15}H_{25}NO_4)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
C    36.92	36.46 pCt.
H    5.33	5.5 »

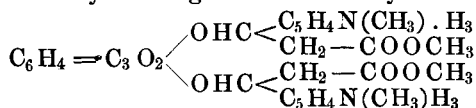


Wenn man Phenylessigsäurechlorid mit dem Chlorhydrat des Ecgoninmethylesters bei 100° zusammenbringt, so vollzieht sich nach einigen Stunden in der beim Cocaïn angegebenen Weise die Reaction und man gelangt nach dem Eintragen des Rohproductes in Wasser und Ausfällen mit Soda zu einem Oel, welches ebenfalls keine Neigung

zum Festwerden besitzt, obwohl es mit Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure Salze giebt, die aus absolutem Alkohol sehr schön krystallisiren. Dass die Verbindung wirklich der Phenylacetylcgoninmethylester ist, bestätigt die Analyse des Platindoppelsalzes, welches aus der Lösung des Oels in Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid krystallinisch ausfällt und aus Wasser umkrystallisirt werden kann.

Ber. für $(C_{18}H_{23}NO_4)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
C 41.41	41.59 pCt.
H 4.6	4.87 »

*o*-Phtalyldiecgonindimethylester,



Diese Substanz bildet sich bei mehrstündigem Erwärmen von salzsaurem Ecgoninmethylester mit *o*-Phtalylchlorid auf dem Wasserbad und kann nach dem Eintragen des Einwirkungsproductes in Wasser aus der von der entstandenen Phtalsäure befreiten Lösung mit Alkalien in Flocken ausgefällt werden, die sich beim Rühren zu einem Harzkuchen vereinigen. Löst man denselben in Alkohol auf, so kann man auf Zugabe von Wasser die neue Verbindung als Oel, welches jedoch bald krystallinisch erstarrt, ausfällen.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

Ber. für $C_{28}H_{36}N_2O_8$	Gefunden
C 63.63	64.12 pCt.
H 6.81	6.51 »

Auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes des *o*-Phtalyldiecgonindimethylesters, scheidet sich das Platindoppelsalz in Blättchen ab, die man aus Wasser umkrystallisiren kann.

Ber. für $C_{28}H_{36}N_2O_8 \cdot H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 20.73	21.21 pCt.

Das jodwasserstoffsäure Salz dieses Esters krystallisirt aus Alkohol ebenfalls in Blättchen.

Die physiologische Untersuchung der hier beschriebenen Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen, jedoch sei schon jetzt erwähnt, dass der Phtalyldiecgonindimethylester ähnliche Wirkungen, wie das Cocaïn besitzt. Ueber das Verhalten der übrigen Verbindungen soll in Zusammenhang mit anderen Säure substituirtten Ecgoninestern, welche wir noch darzustellen beabsichtigen, demnächst berichtet werden.

Aachen und Waldhof bei Mannheim, im November 1888.