

633. Alfred Einhorn: Ueber ein metameres Cocaïn und seine Homologen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. December.)

Das Oxydationsproduct des Benzoylcegonins, die Cocaylbenzoyloxyessigsäure, lässt sich, wie ich in einer früheren Mittheilung¹⁾ schon erwähnt habe, durch Einleiten von Salzsäure in ihre alkoholischen Lösungen in Ester überführen, wodurch eine Reihe neuer Alkaloïde gebildet werden, welche niedere Homologe der Ester der Cocaïnreihe darstellen. Einige derselben sollen im Folgenden beschrieben werden.

Cocaylbenzoyloxyessigsäuremethylester,
 $C_5H_7N(CH_3) \cdot CHO(COC_6H_5) \cdot COOCH_3$

Diese Verbindung, welche das niedere Homologe des Cocaïns selbst ist, bildet ein farbloses Oel und kann dem alkalisch gemachten Reactionsproduct direct, in reinem Zustand, mit Aether entzogen werden. Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

0.223 g Substanz liefern 0.5425 g Kohlensäure und 0.135 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{19}NO_4$	Gefunden
C	66.43	66.34 pCt.
H	6.57	6.72 »

Mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure giebt das Oel Salze, welche beim Eindunsten auf dem Wasserbad oder beim Verweilen im Exsiccator krystallinisch erstarren und zweckmässig aus Essigäther umkrystallisirt werden, wobei sich das salzsaure Salz in langen, weissen Nadeln und das bromwasserstoffsäure Salz in sternförmig vereinten kleineren Nadeln abscheidet.

Das jodwasserstoffsäure Salz ist durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet, es fällt beim Zusammenbringen der Componenten in festem Zustand aus und wird beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln erhalten.

0.139 g Substanz gaben 0.2343 g Kohlensäure und 0.064 g Wasser.

0.206 g Substanz gaben 0.115 g Jodsilber.

	Ber. für $C_{16}H_{19}NO_4 \cdot HJ$	Gefunden
C	46.04	45.99 pCt.
H	4.77	5.10 »
J	30.45	30.16 »

Ueber das bei 181—182^o schmelzende Golddoppelsalz der Verbindung habe ich bereits Angaben gemacht.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3029.

Cocaylbenzoyloxyessigsäureäthylester,
 $C_5H_7N(CH_3) \cdot CHO(COC_6H_5) \cdot COOC_2H_5$

Der dem Cocäthylin entsprechende Cocaylbenzoyloxyessigsäure-äthylester beansprucht deshalb ein besonderes Interesse, weil derselbe ein Metameres des Cocaïns ist, eine Thatsache, die es auch auffällig erscheinen lässt, das die Substanz ein durchsichtiges, klares Oel darstellt. Ich habe mich deshalb wohl bemüht, die Verbindung durch Abscheiden aus den prächtig krystallisirenden Salzen in festem Zustand zu erhalten, was jedoch nicht möglich ist.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.1934 g Substanz liefern 0.4755 g Kohlensäure und 0.121 g Wasser.

	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$	Gefunden
C	67.33	67.06 pCt.
H	6.9	6.94 »

Dunstet man den Ester mit Salzsäure auf dem Wasserbad ein, so erhält man das hygroskopische salzsaure Salz in festem Zustand, welches sich in Essigester und absolutem Alkohol leicht auflöst und aus diesen Lösungen auf Zusatz von Aether in dendritisch verzweigten, weissen Nadelchen erhalten wird.

0.1462 g salzsaures Salz gaben 0.0595 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$	Gefunden
Cl	10.4	10.06 pCt.

Das Golddoppelsalz, welches auf Zugabe von Goldchlorid zur Lösung des Chlorhydrates entsteht, habe ich früher schon beschrieben, und soll hier noch eine inzwischen ausgeführte Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Verbindung angeführt werden.

0.2536 g Golddoppelsalz liefern 0.294 g Kohlensäure und 0.08 g Wasser.

	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
C	31.8	31.62 pCt.
H	3.43	3.5 »

Beim Eindunsten des metameren Cocaïns mit Bromwasserstoffsäure entsteht ein Salz, welches aus Essigäther in compacten, weissen Nadeln krystallisirt, die bei der Brombestimmung folgendes Resultat ergaben:

0.2237 g bromwasserstoffsäures Salz liefern 0.122 g Bromsilber.

	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr$	Gefunden
Br	20.83	21.05 pCt.

Fügt man Jodwasserstoffsäure zu dem Aethylester, so fällt sofort ein schwerlösliches Salz aus, welches aus heissem Wasser in durchsichtigen, weissen, langen Prismen krystallisirt.

0.1385 g Substanz liefern 0.077 g Jodsilber.

	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HJ$	Gefunden
J	29.48	29.73 pCt.

Cocaylbenzoyloxyessigsäurepropylester,
 $C_5H_7N(CH_3) \cdot CHO(COC_6H_5) \cdot COOC_3H_7$

Auch diese Verbindung konnte der alkalisch gemachten Reaktionsmasse mit Aether nur in Form eines Oeles, welches durchaus keine Neigung zum Festwerden zeigte, entzogen werden, als die Substanz jedoch durch die Salze gereinigt wurde, schieden diese auf Zusatz von Ammoniak nunmehr ein Oel ab, welches bald zu feinen Nadeln erstarrte, die bei ca. 56—58° schmelzen. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln als Alkohol, Aether, Chloroform, Essigäther und Ligroin sehr leicht löslich, hingegen in Wasser unlöslich. Bei den Krystallisationsversuchen schied sie sich meistens wieder ölig aus, jedoch gelingt es bei sehr vorsichtigem Operiren, dieselbe aus der alkoholischen Lösung durch Zugabe von Wasser krystallisirt zu erhalten.

Eine mit der nicht umkrystallisirten Verbindung ausgeführte Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.1297 g Substanz liefern 0.3224 g Kohlensäure und 0.084 g Wasser.

	Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4$	Gefunden
C	68.13	67.77 pCt.
H	7.25	7.22 »

Das salzsaure Salz, welches beim Eindunsten des Esters mit Salzsäure auf dem Wasserbad in festem Zustand zurückbleibt, krystallisirt aus Essigester, eventuell unter Zugabe von Aether in durchsichtigen prismatischen Nadeln.

0.212 g salzsaures Salz gaben 0.082 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4 \cdot HCl$	Gefunden
Cl	10.04	9.52 pCt.

Das auf die gleiche Weise hergestellte bromwasserstoffsäure Salz präsentirt sich nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther in feinen, weissen, sternförmig gruppirten Nadeln.

0.1528 g bromwasserstoffsäures Salz gaben 0.074 g Bromsilber.

	Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4 \cdot HBr$	Gefunden
Br	20.13	20.60 pCt.

Das jodwasserstoffsäure Salz fällt auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure zum Ester ölig aus, kocht man dasselbe jedoch in wässriger Lösung mit Thierkohle, so krystallisirt es hernach aus der eingeeengten Flüssigkeit in feinen, weissen Nadeln aus.

Hrn. Dr. Arthur Liebrecht, welcher mir auch bei dieser Untersuchung behülflich war, spreche ich meinen besten Dank aus.