

Diese Verbindung reducirt schon in der Kälte, sehr stark beim Erwärmen Kaliumpermanganatlösung und könnte sich daher möglicherweise als eine Sulfozimmitsäure herausstellen.

Ein sehr ähnliches Baryumsalz von derselben Zusammensetzung giebt auch die  $\delta$ -Isatropasäure:

|    |          |                                |
|----|----------|--------------------------------|
|    | Gefunden | Ber. für $C_9H_6BaSO_5 + 2 aq$ |
| Ba | 34.44    | 34.33 pCt.                     |

Ueber diese Sulfosäuren, wie über die leicht fassbaren Producte ihrer Kalischmelzen wird demnächst berichtet werden.

Organisches Laboratorium der königl.-technischen Hochschule zu Berlin.

## 28. C. Liebermann: Ueber einige weitere Cocaine.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das  $\gamma$ -Isatropasäureanhydrid hatte ich, ehe ich seine Spaltung in  $\epsilon$ -Isatropasäure kannte (siehe vorige Abhandlung), wesentlich in der Absicht dargestellt, um mittelst desselben vom Ecgonin aus das Isatropylcocain, welches ich früher als Nebenproduct des Cocains aufgefunden hatte, künstlich wieder aufzubauen.

Zwecks dessen wurden 2 Theile Ecgonin, 1 Theil Wasser und 2 Theile  $\gamma$ -Isatropasäureanhydrid 3 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Aus dem Reactionsproduct nahm kaltes Wasser nur geringe Mengen unverändertes Ecgonin auf, zum Zeichen, dass Isatropylecgonin, falls es entstanden war, in Wasser unlöslich sein musste. Um die Anwesenheit von Isatropylecgonin zu erkennen, wurde darauf eine Probe der mit kaltem Wasser erschöpften Reactionsmasse mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Da diese Lösung mit Platin- und Goldchlorid Niederschläge gab — was Ecgonin nicht thut — so war damit die Anwesenheit von Isatropylecgonin festgestellt.

Ohne das Isatropylecgonin zu isoliren, wurde dasselbe nun sogleich in Isatropylcocain übergeführt, indem die vom Ecgonin durch Ausziehen mit Wasser befreite und auf verglühtem Porzellan getrocknete Mischung von Isatropasäure und Isatropylecgonin in wenig Methylalkohol gelöst und die Lösung, mit Salzsäuregas gesättigt, über Nacht stehen gelassen wurde. Dabei schied sich etwas Isatropasäureester aus, von dem filtrirt wurde. Aus dem Filtrat wurden dann Methylalkohol und Salzsäure im Luftpumpenexsiccator über Kalk und Schwefelsäure grossentheils entfernt, der Rückstand mit Wasser ver-

dünnt und vollständig ausgeäthert. Der Aether nahm Isatropasäure und deren Methylester auf. Aus der wässerigen Lösung wurde, nachdem aus ihr der Aether mittelst Luftstroms verjagt war, durch Soda-lösung eine weisse kreidige Base gefällt. Sie besass alle Eigenschaften des natürlichen Isatropylcocaïn. In Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform, Benzol ist sie äusserst leicht, weniger dagegen in Ligroïn löslich. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich durch Wasser milchig aus. Mit Pikrinsäure giebt ihre mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung einen gelben, mit Gold- und Platinchlorid weissgelbliche Niederschläge. Kaliumpermanganat fällt einen schön rothvioletten Niederschlag ohne reducirt zu werden, und ohne dass Bittermandelölgeruch auftritt. Ihr Geschmack ist, im Gegensatz zum Cocaïn stark bitter. Die trockene Base beginnt bei 63° zu sintern ohne einen regelmässigen Schmelzpunkt zu zeigen.

Zur Analyse wurde das Isatropylcocaïn drei Tage lang im Luft-pumpenexsiccator getrocknet.

|   | Gefunden | Ber. für $C_{19}H_{23}NO_4$ |
|---|----------|-----------------------------|
| C | 69.16    | 69.30 pCt.                  |
| H | 7.03     | 6.99 »                      |

Aus 6 g Isatropasäureanhydrid und 6 g Ecgonin waren 3 g Isatropylcocaïn erhalten worden.

Bei der Spaltung mit Salzsäure verhielt sich die synthetische Verbindung ganz wie das natürliche Isatropylcocaïn. Auch hier trat die Ausscheidung der Isatropasäure erst nach einigem Kochen und dann momentan ein. Wahrscheinlich ist der eigenthümliche Verlauf dieses Vorganges darauf zurückzuführen, dass in der ersten Phase der Säureeinwirkung die Spaltung zunächst nur bis zur Zerlegung des Methylesters geht, d. h. aus Isatropylcocaïn Isatropylecgonin entsteht, welches in Salzsäure löslich ist, worauf dann erst in einer zweiten Phase Isatropylecgonin zu Ecgonin und sich ausscheidender Isatropasäure zerfällt.

Aus den vorstehenden Eigenschaften liess sich schliessen, dass das künstliche und natürliche Isatropylcocaïn völlig identisch seien. Diesen Schluss bestätigte aber die weitere Untersuchung der bei der Spaltung erhaltenen Isatropasäure nicht. Es zeigte sich vielmehr, dass bei der Spaltung der mittelst  $\gamma$ -Isatropasäureanhydrid erzeugten Verbindung nicht wieder die bei 274° schmelzende  $\gamma$ , sondern die bei 228° schmelzende  $\varepsilon$ -Isatropasäure entsteht (siehe die vorstehende Abhandlung). Das Anhydrid der  $\gamma$ -Säure wirkt also auch hier als  $\varepsilon$ -Säureanhydrid. Das vorstehende Cocaïn ist daher als  $\varepsilon$ -Isatropylcocaïn zu bezeichnen.

Da im Gegensatz zum  $\gamma$ - das  $\delta$ -Isatropasäureanhydrid wieder  $\delta$ -Säure regenerirt, so beabsichtige ich demnächst das natürliche  $\delta$ -Isatropylcocaïn künstlich darzustellen.

Auch Anisylecgonin und -Cocaïn habe ich jetzt mittelst derselben Methode gewonnen.

Anisylecgonin  $C_9H_{14}(C_8H_7O_2)NO_3$  aus Ecgonin, Anissäureanhydrid und Wasser. Der grösste Theil der dabei regenerirten Anissäure wird durch Filtration des mit etwas Wasser verriebenen Reactionsproductes entfernt, sonst wie bei der Darstellung des Benzoylecgonins verfahren.

Anisylecgonin krystallisirt aus Alkohol beim Zusatz von Aether in farblosen Nadeln, die bei  $194^0$  schmelzen.

|   | Gefunden | Ber. für $C_{17}H_{21}NO_5$ |
|---|----------|-----------------------------|
| C | 64.13    | 62.95 pCt.                  |
| H | 6.97     | 6.97 »                      |

Anisylcocaïn. Bei der Umwandlung in das Cocaïn wird ziemlich viel Anisylecgonin in Ecgonin und Anissäuremethylester (Schmelzpunkt  $45^0$ ) zurückverwandelt. Das Anisylecgonin bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung zähflüssig zurück und war nicht fest zu bekommen. In Wasser ist es unlöslich, seine salzsaure Lösung gab mit Goldchlorid das in Wasser und verdünntem Alkohol unlösliche, gelbe, wasserfreie:

Anisylcocaïngoldchlorid  $C_9H_{14}(C_8H_7O_2)(CH_3)NO_3, HCl, AuCl_3$

|    | Gefunden | Ber. für $C_{18}H_{25}NO_5 AuCl_4$ |
|----|----------|------------------------------------|
| Au | 29.17    | 29.38 pCt.                         |

Schliesslich mögen hier noch die Messungsergebnisse Platz finden, welche Hr. Dr. A. Fock von dem in meiner früheren Abhandlung beschriebenen Cinnamylcocaïn erhielt.

#### Cinnamylcocaïn:

monosymmetrisch, hemimorph.

$$a : b : c = 0.8616 : 1 : 0.8479.$$

$$\beta = 84^0 20'.$$

Beobachtete Formen:  $a = \{100\} \infty P \infty$ ,  $c = \{001\} 0 P$ ,  
 $s = \{101\} - P \infty$ ,  $r = \{\bar{1}03\} + \frac{1}{3} P \infty$ ,  $t = \{\bar{3}01\} + 3 P \infty$ ,  
 $w = \{\bar{1}33\} + \frac{1}{3} P 3$  und  $v = \{\bar{3}11\} + 3 P 3$ .

Kleine, farblose Krystalle von circa 1 mm Grösse und kurz prismatischem Habitus. Die Basis c und das Orthopinakoïd herrschen gleichmässig vor, während die übrigen Querflächen nur untergeordnet auftreten.

Die Hemimorphie giebt sich dadurch zu erkennen, dass an den Krystallen ohne Ausnahme an dem einen Ende nur die Pyramide  $w \{\bar{1}33\}$  vorhanden ist, während an dem anderen Ende nur die Pyramide  $v \{\bar{3}11\}$  erscheint. Die Winkel, welche von den Pyramiden-

flächen mit der Basis und dem Orthopinakoïd gebildet werden, ergaben bei der Messung um 2—3<sup>o</sup> schwankende Werthe.

|   | Beobachtet            | Berechnet           |
|---|-----------------------|---------------------|
| a : c = (100) : (001)                     | = 84 <sup>o</sup> 20' | —                   |
| a : s = (100) : (101)                     | = 72 <sup>o</sup> 35' | —                   |
| w : w = ( $\bar{1}$ 33) : ( $\bar{1}$ 33) | = 79 <sup>o</sup> 8'  | —                   |
| w : a = ( $\bar{1}$ 33) : ( $\bar{1}$ 00) | = 80 <sup>o</sup> 30' | 80 <sup>o</sup> 2'  |
| v : v = ( $\bar{3}$ 11) : ( $\bar{3}$ 11) | = 80 <sup>o</sup> 20' | 79 <sup>o</sup> 54' |
| r : c = ( $\bar{1}$ 03) : (001)           | = 18 <sup>o</sup> 20' | 18 <sup>o</sup> 39' |
| t : a = ( $\bar{3}$ 01) : ( $\bar{1}$ 00) | = 19 <sup>o</sup> 0'  | 19 <sup>o</sup> 13' |

Spaltbarkeit deutlich nach dem Orthopinakoïd.

Organisches Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

## 29. H. Frankfeld: Ueber das Vorkommen von Zimmtsäure unter den Spaltproducten von Rohcocaïnen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Im Anschluss an seine Arbeiten über die Nebenalkaloïde des Cocaïns <sup>1)</sup> übertrug mir Hr. Prof. Liebermann die Untersuchung eines Gemisches von Rohsäuren, welche bei einer technischen Spaltung von Nebenbasen des Cocaïns mittelst Salzsäure erhalten worden waren. Und zwar war für diese Zersetzung die Gesamtheit der amorphen Nebenbasen benutzt worden, welche aus den alkoholischen Auszügen der Cocablätter nach dem Auskrystallisiren des Cocaïns erhalten wurden. Unter diesen Basen befanden sich daher auch die durch Permanganat reducirbaren und es war also zu hoffen, dass sich in dem Säuregemisch auch Zimmtsäure würde auffinden lassen, für den Fall, dass wirklich Cinnamylcocaïn einen Bestandtheil der Rohcocaïne ausmacht, wie Liebermann annimmt <sup>2)</sup>.

Es ist mir nun in der That gelungen, in diesem Säuregemisch beträchtliche Mengen Zimmtsäure aufzufinden.

Das mir übergebene Rohsäuregemisch stellte eine dunkle schmierige Masse dar, welche in kohlen-sauren Alkalien und Ammoniak nur theilweise löslich war. Der unlösliche Theil bestand aus Säureäthern,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2342.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3376.