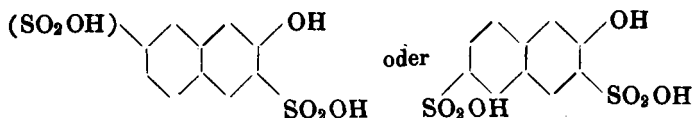


amin-A-disulfosäure (R) eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zukommen wird:



Elberfeld, im Februar 1889.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.

83. Alfred Einhorn: Zur Kenntniss der Nebenalkaloide des Cocaïns.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Vor einiger Zeit haben die HH. C. Liebermann und F. Giesel¹⁾ Mittheilungen über das Verhalten der amorphen Nebenbasen des Cocaïns bei einstündigem Kochen mit Salzsäure gemacht und gezeigt, dass die Hauptmenge jener Substanzen sich hierbei in Säuren und Ecgonin spaltet. Diese Beobachtung, welche in der Technik schon seit längerer Zeit bekannt war und bisher geheim gehalten worden ist, hat die Firma C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim seiner Zeit veranlasst die Nebenalkaloide in einer von der Liebermann-Giesel'schen Methode nur insofern abweichenden Weise zu zersetzen als dieselben nicht nur eine Stunde lang, sondern 3 bis 4 Tage mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt wurden. Die salzsaure Lösung wurde alsdann mit Wasser verdünnt, die ausgeschiedenen Säuren entfernt und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation des salzsauren Ecgonins eingedampft und mit absolutem Alkohol und Aether versetzt, wobei sich die grösste Menge des salzsauren Salzes direct abschied.

Das Filtrat desselben blieb nach dem Entfernen des Alkohols und Aethers einige Monate stehen, um den Rest des Ecgoninchlorhydrates auskrystallisiren zu lassen, der hernach mit Hilfe einer Saugvorrichtung isolirt wurde, wobei dann eine syrupöse Masse zurückblieb, die beim Verdünnen mit Wasser geringe Mengen harziger Materien

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3196.

ausfallen liess, die man entfernte und dann wieder zum Syrup eindunstete. Diese Masse wurde mir, nachdem sie etwa $\frac{1}{2}$ Jahr sich selbst überlassen worden war, zur Untersuchung zugeschickt.

Ich habe den Syrup zunächst in viel Wasser aufgelöst, wobei sich noch weitere harzige Materien abschieden, von denen abfiltrirt wurde und erhielt nun auf Zusatz von Soda, Ammoniak oder besser Natronlauge einen hellen Niederschlag, welcher zum grössten Theil aus einer amorphen Substanz besteht, die an der Luft bald verharzt und sich dabei braun färbt, er enthält aber auch eine krystallisirende Verbindung, welche man durch Extraction mit viel absolutem Alkohol dem auf porösen Thonplatten an der Luft getrockneten Niederschlag entziehen kann und die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibt. Zur Entfernung anorganischer Beimengungen wurde die Verbindung mit Wasser gekocht und unter Anwendung von Thierkohle aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei sie in glänzenden weissen Nadelchen, die bei 220.5° schmelzen, erhalten wurde. Die Substanz, welche sich als chlorhaltig erwies, bot beim Verbrennen Schwierigkeiten, die darauf zurückzuführen sind, dass sich dabei eine äusserst schwer verbrennliche Kohle bildet. Da bei den verschiedenen Verbrennungen, die Hr. Dr. Cl. Gehrenbeck sowohl mit chromsaurem Blei als mit Kupferoxyd ausgeführt hat, bei welchen die Substanz auch verschiedene Male mit Platinmohr gemischt wurde, die erhaltenen Werthe für den Wasserstoff nur zwischen den Grenzen 7.05 und 7.22 pCt. schwankten, während die Werthe für den Kohlenstoff ganz beträchtliche Differenzen ergaben, ist der Kohlenstoff nach der neuen Methode von Dr. J. Messinger¹⁾ auf nassem Wege bestimmt worden, wobei ohne die geringsten Schwierigkeiten übereinstimmende Resultate erhalten wurden.

0.2215 g Substanz nach Messinger verbrannt lieferten 0.5776 g Kohlensäure.

0.1927 g Substanz nach Messinger verbrannt lieferten 0.5025 g Kohlensäure.

0.1903 g Substanz nach Messinger verbrannt lieferten 0.4982 g Kohlensäure.

0.1557 g Substanz gab 0.101 » Wasser.

0.2259 » » » 0.1512 » »

0.1703 » » » 0.108 » »

0.2058 » » » 0.1329 » »

0.1707 » » gaben 13.8 ccm Stickstoff bei 11° und 732 mm Druck.

0.2077 » » » 16.6 » » » 10° » 736 » »

0.1864 » » » 14.4 » » » 10° » 791 » »

0.1745 » » » 0.0643 g Chlorsilber.

0.2251 » » » 0.0774 » »

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2910.

		Berechnet		
	für $C_{26}H_{32}N_3ClO$	für $C_{25}H_{32}N_3ClO$	für $C_{25}H_{30}N_3ClO$	
C	71.31	70.5	70.83	pCt.
H	7.31	7.5	7.08	>
N	9.60	9.8	9.9	>
Cl	8.11	8.3	8.3	>
		Gefunden		
C	—	71.11	71.39	pCt.
H	7.21	7.21	7.05	>
N	—	9.28	9.22	>
Cl	—	—	8.97	8.6 >

Demnach ist die neue Verbindung wahrscheinlich nach der Formel $C_{26}H_{32}N_3ClO$ zusammengesetzt und wohl als der chlorhaltige Abkömmling eines Alkaloïds anzusprechen, welches, wie das bisher nur sehr selten constatirt worden ist, 3 Stickstoffatome enthält. Ich werde mich bemühen, dieses Alkaloïd in den amorphen Nebenalkaloïden des Cocaïns aufzusuchen.

Die chlorhaltige Verbindung enthält das Chlor sehr fest gebunden und wird selbst beim Erwärmen mit einer Lösung von salpetersaurem Silber nicht verändert. Mit den Halogenwasserstoffsäuren bildet sie Salze, von denen das bromwasserstoffsäure Salz aus Methylalkohol besonders schön in weissen Prismen, die meist sternförmig gruppirt sind, krystallisirt, dasselbe schmeckt intensiv bitter.

Bei der Brombestimmung wurde folgendes Resultat erhalten.

0.2139 g Substanz gaben 0.18 g Bromsilber.

Ber. für $C_{26}H_{32}N_3ClO \cdot 3 HBr$

Br 35.79

Gefunden

35.96 pCt.

Das Filtrat des Niederschlages, aus welchem man die chlorhaltige Verbindung isoliren kann, wurde zur weiteren Verarbeitung mit Salzsäure angesäuert, geringe Verunreinigungen durch Extraction mit Aether entfernt und eingedunstet, wobei nunmehr eine vollständig krystallinische Masse erhalten wird, die aus Kochsalz und salzsaurem Anhydroecgonin besteht, welch' letzteres sich durch Extraction mit absolutem Alkohol und Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel äusserst leicht in reinem Zustand gewinnen lässt.

Da ich etwa 6 kg des Syrups zur Verfügung hatte, bin ich in Besitz beträchtlicher Mengen Anhydroecgonins gelangt, mit welchen ich sofort meine Untersuchungen über die Spaltung desselben durch Erhitzen mit Salzsäure auf 270° wieder aufgenommen habe. Es hat sich dabei herausgestellt, dass neben Kohlenwasserstoffen, Chlormethyl, Ammoniak und Methylamin bei dieser unter starker Harzbildung und Abscheidung von Kohle verlaufenden Einwirkung zwei mit Wasserdämpfen flüchtige basische Verbindungen entstehen, welche sich vom

Ammoniak und Methylamin trennen lassen. Dieselben wurden in salzsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Natron versetzt, dabei liefert die eine, wie schon früher beobachtet wurde eine Nitrosoverbindung, die sich durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure zersetzen lässt und in ein aus absolutem Alkohol krystallisirendes salzsaures Salz übergeht. Die andere Base lässt sich nach dem Entfernen der letzteren Spuren der Nitrosoverbindung, welches durch Extraction mit Aether geschehen kann, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit unverändert abdestilliren; sie wurde in ein in Wasser schwer lösliches Golddoppelsalz übergeführt, welches bei 212° schmilzt.

Als ich zur Orientirung die erwähnten beiden Basen mit Salzsäure eindampfte und dann über Zinkstaub destillirte, resultirte ein stark nach Pyridin riechendes Destillat, welches neben einem Kohlenwasserstoff zwei neue Basen enthielt, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Goldsalze in Wasser trennen liessen. Das leichter lösliche Salz schmolz bei ca. 108° , das schwer lösliche hingegen war selbst bei 280° noch nicht zum Schmelzen zu bringen und gab bei der Goldbestimmung 46.96 pCt. Gold, während das salzsaure Pyridin-golddoppelsalz 46.89 pCt. Gold enthält.

Ich bin damit beschäftigt durch das Studium der Salze die Natur dieser Pyridinbase, welche sich übrigens aus einer Lösung von übermangansaurem Kali unverändert abdestilliren lässt, genau festzustellen und möchte mir hierdurch die Bearbeitung dieses Gebietes reserviren.

84. C. Immerheiser: Ueber β -Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure und β -Pyridinphenylenketonsulfosäure, als Oxydationsproducte der β -Naphtochinolinsulfosäure.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Würzburg. — No. 6.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Die β -Naphtochinolinsulfosäure wurde zuerst im Laboratorium des hiesigen technologischen Instituts¹⁾ mittelst der Skraup'schen Glycerinreaction aus der schwerlöslichen Modification der β -Naphtylaminsulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellt. Nachdem von Skraup und Cobenzl²⁾ die phenanthrenartige Structur der Naphtochinoline erwiesen, war es von Interesse, die Oxydations-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 201; und C. Gentil, Inaug.-Dissertation, Würzburg 1886.

²⁾ Sitzungsberichte d. k. k. Akademie LXXXVII, II, 1089.