

142. C. Liebermann: Zur Geschichte der Cocabasen.

(Eingegangen am 13. März.)

In der vorstehenden Mittheilung beschwert sich O. Hesse darüber, dass ich die Beendigung seiner Untersuchungen über Cocamin, Cocaïdin und Hygrin (Pharm. Zeitschr. 1887, S. 407 und 668) nicht abgewartet, vielmehr meine Versuche über Nebenalkaloïde des Cocaïns¹⁾ vorher veröffentlicht habe. Mit Bezug hierauf möchte ich zunächst wiederholen, was ich bereits in der erwäbnten Abhandlung angeführt habe, dass mir in der That Hesse's Versuche in Folge ihrer Veröffentlichung in der von mir sonst nicht gelesenen »Pharmazeutischen Zeitung« erst bekannt wurden, als meine Untersuchung fast abgeschlossen vorlag; dass ich aber auch dann noch meine Arbeit einfach unveröffentlicht gelassen haben würde, wenn sich mir nicht beim Vergleich von Hesse's und meinen Befunden nur zwei Möglichkeiten ergeben hätten: entweder, dass die von Hesse untersuchten Nebenalkaloïde Cocamin und Cocaïdin trotz mancher äusserlicher Aehnlichkeit von den meinigen ganz verschieden, oder dass Hesse's Untersuchungsresultate ganz unrichtig seien. Während nämlich Hesse aus der Analyse der Basen, der salzsauren und Platindoppelsalze sowohl für sein Cocaïdin wie für sein Cocamin die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ ableitete und beide Verbindungen für isomer mit Cocaïn erklärte, fand ich für mein Isatropylcocaïn die ganz abweichende Formel $C_{19}H_{23}NO_4$, die ich nicht allein aus der Analyse der Base und der Salze, sondern auch aus seiner völlig glatten Zerlegung in Ecgonin, Methylalkohol und zwei neue (γ - und δ -) Isatropasäuren aufs Sicherste begründen konnte. Hesse dagegen hatte bei der Zersetzung seines Cocamins nur eine Säure beobachtet, die zwar wie Benzoësäure krystallisirte aber ihm mit dieser nicht identisch schien²⁾ und eine wasserlösliche Base, die »kein Ecgonin zu sein schien«. Falls nun Hesse's Alkaloïde von den meinigen verschieden waren, konnte ihm meine Veröffentlichung nur angenehm sein; im anderen Fall, an welchen ich damals bei Hesse's autoritativer Stellung in der Alkaloïdliteratur nicht recht glauben mochte, der sich aber durch Hesse's jetzige Erklärung, dass sein Cocamin im Wesentlichen nichts Anderes als mein Isatropylcocaïn sei, als der einzig zulässige erweist, war ich aber im Interesse der Sache nicht allein berechtigt, sondern geradezu verpflichtet, meine abweichenden Resultate mitzutheilen, um einer Verwirrung auf diesem

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2342.

²⁾ Die γ - und δ -Isatropasäuren lassen sich mit Benzoësäure kaum verwechseln; so sind sie z. B. in Wasser ganz unlöslich, damit nicht flüchtig, geruchlos und schmelzen bei 274° resp. 206°.

Gebiete vorzubeugen. Dass ich Hesse's Gebiet später von Neuem dadurch berührt hätte, dass ich die Spaltsäuren theils selber bearbeitete, theils in meinem Laboratorium bearbeiten liess, kann ich Hesse darum nicht zugeben, weil Hesse ja nicht eine einzige derselben bearbeitet oder auch nur dargestellt hat und weil ich diese Säuren, die ja erst durch meine und Giesel's ¹⁾ technische Verarbeitung der Nebenalkaloide in dem zur Untersuchung erforderlichen Maassstabe verfügbar und von Interesse geworden sind, wohl eher als mein Gebiet zu betrachten berechtigt bin.

Was nun Hesse's vorstehende Arbeit anbetrifft, so kann es mir ja nur recht sein, wenn er meine Befunde bestätigt; dass aber die von mir aufgestellten Formeln und Schlussfolgerungen, wie Hesse anzunehmen scheint, auch ohne Benutzung meiner Resultate, sich aus seinen Arbeiten direct ergeben sollten, muss ich durchaus bestreiten.

Auch aus seinen jetzigen Analysen der Base kann Hesse nämlich nicht meine, sondern nur seine frühere Formel ableiten, weil er auch jetzt noch seine früheren, um fast 2 pCt. im Kohlenstoff zu niedrigen Zahlen findet. Nur nimmt er jetzt statt seiner früheren Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ meine Formel $C_{19}H_{23}NO_4$ und zum Ausgleich der gefundenen Differenz einen Gehalt der Base von $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser an. Die Annahme dieses halben Moleküls Wasser ist aber ganz willkürlich, da, wie Hesse selbst sagt, die Versuche der Wasserbestimmung keinen Erfolg hatten und auch der bei 120° eintretende ungefähr entsprechende Gewichtsverlust nicht allein von Wasser sondern auch von Methylalkohol und anderen Zersetzungsproducten herrührte.

Noch viel weniger ist Hesse, ohne Zugrundelegung meiner Resultate, in der Lage, aus seiner Analyse des salzsauren Salzes statt seiner früheren jetzt die Formel $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl + H_2O$ abzuleiten, da er hier, wegen noch lebhafterer Zersetzung beim Trocknen, seinen eigenen Angaben nach den Wassergehalt erst recht nicht bestimmen und demnach auch nicht in Abzug bringen konnte.

Auch aus dem Spaltungsproduct, dem Cocamylegonin ($C_{18}H_{21}NO_4$), welchem Hesse diese Formel giebt, sonderbarerweise ohne es analysirt zu haben, »welches sich als farbloses Oel abscheiden würde«, wenn es sich nicht sogleich weiter zersetzte, würde wohl Hesse kaum im Stande gewesen sein, die richtige Formel $C_{19}H_{23}NO_4$ für sein Cocamin abzuleiten.

Die Spaltproducte Ecgonin und Isatropasäure findet Hesse jetzt zwar, entgegen seinen früheren Angaben, richtig, ob er indessen aus seiner einen Kohlenwasserstoffbestimmung der Säure und Bleibestimmung

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3196.

mung ihres Bleisalzes wirklich schon in der Lage gewesen wäre, selbstständig die Natur dieser Säure zu entwickeln, will ich nicht untersuchen.

Dagegen fühlt sich Hesse berechtigt, meiner so entstehenden Isatropasäure jetzt den Namen »Cocasäure« zu geben. Allerdings glaubt er dafür auch den von mir angegebenen Schmelzpunkt 274° der γ -Isatropasäure rectificiren zu können, indem er ihn mittelst eines »Roth'schen Schmelzpunktapparates und eines von der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg bezogenen geaichten Thermometers« untersucht und bei 266° findet. Ich kann aber Hrn. Hesse versichern, dass, falls er nur seine Säure durch mehrfache Ueberführung in ihr Baryumsalz und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol genügend gereinigt hätte, er auch den von mir stets beobachteten Schmelzpunkt 274° gefunden haben würde. Ich muss daher für meine Säure den Namen Cocasäure, so hübsch er auch an sich ist, entschieden zurückweisen.

Sein früheres »Cocaïn« erkennt jetzt Hesse selbst als Gemenge an; auffallend bleibt nur, dass diese Base jetzt mit derselben Sicherheit »Cocasäure« wie früher¹⁾ Benzoësäure abspaltet. Aehnliche, meist noch garnicht isolirte, Gemische, wenn nicht bloss Namen, sind wohl die Substanzen, welche Hesse jetzt als Cocrylegonin, Cocrylsäure, Benzoyl- und Cinnamylhygrin bezeichnet. Seine auf die vermuthete Verunreinigung mit Letzteren begründete Ansicht über die Ursache der Giftigkeit meines Isatropylcocaïns verstehe ich nicht ganz, und kann nur wiederholen, dass mein Isatropylcocaïn rein war. Bezüglich seiner Giftigkeit wird Hr. Prof. Liebreich demnächst Ausführlicheres mittheilen.

Ueber das auch von Hesse untersuchte Hygrin werde ich in der folgenden Arbeit nähere Mittheilung machen.

Bei dieser Gelegenheit muss ich mich noch gegen eine Bemerkung wenden, welche Einhorn²⁾ zur Geschichte der Cocabasen im vorletzten Heft dieser Berichte macht.

Nachdem er die Abhandlung von Giesel und mir citirt hat, sagt Einhorn bezüglich derselben:

»Diese Beobachtung«, (der Spaltung der amorphen Cocanebenbasen in Säuren und Ecgonin), welche in der Technik schon seit längerer Zeit bekannt war und bisher geheim gehalten worden ist, hat die Firma C. F. Böhringer in Waldhof bei Mannheim seiner Zeit veranlasst, die Nebenalkaloïde in einer von der Liebermann-Giesel'schen Methode nur in sofern abweichenden Weise zu zersetzen . . .«

1) Pharmaceutische Zeitung 1877, 669.

2) Diese Berichte XXII, 399.

Einhorn hätte zunächst statt der Abhandlung von Giesel und mir (diese Berichte XXI, 3196) meine, um fast drei Monate früher veröffentlichte Untersuchung (diese Berichte XXI, 2342) citiren müssen, in der die Spaltung der Cocanebenalkaloide ausführlich beschrieben ist. Dass damals diese Beobachtung, wie Einhorn behauptet, in der Technik bekannt war, möchte ich doch so ohne Widerspruch nicht hinnehmen. Dagegen spricht z. B. auch, dass Hesse trotz seiner nahen Beziehung zur Cocaïntechnik diese Spaltung, wie oben gezeigt, noch nicht kannte. Ebenso wenig kannte man sie vor meiner Untersuchung in der Braunschweiger Chininfabrik, welche doch grosse Mengen Cocaïn aus Blättern gewinnt. Desgleichen war sie allen Cocaïnfabrikanten, mit denen ich darüber zu sprechen Gelegenheit hatte, neu. Kleine Mengen Ecgonin, welche man als Nebenproducte bei der Cocaïndarstellung längst beobachtet hatte, schrieb man einer beiläufigen Zersetzung des Cocaïns selbst zu. Wie weit die Firma C. F. Böhlinger und Söhne, worauf es hier ankommt, die glatte Spaltung der Nebenalkaloide zu Ecgonin kannte, kann ich, da sie ihre Kenntniss geheim hielt, natürlich unmöglich wissen. Wie dem aber auch sei, so erscheint es mir doch völlig unberechtigt, dass für Diejenigen, welche ihre Beobachtungen aus geschäftlichen Gründen geheim halten, nachträglich Prioritätsansprüche gegen Diejenigen geltend gemacht werden, welche die Resultate selbstständiger wissenschaftlicher Forschungen durch deren Veröffentlichung allgemein nutzbar machen.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

143. C. Liebermann: Ueber Hygrin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Mit dem aus Cocablättern dargestellten Hygrin erhielt ich bei einigen orientirenden Vorversuchen von denen Hesse's¹⁾ gleichfalls so abweichende Resultate, dass ich mich auch hier zur Weiterverfolgung des Gegenstandes veranlasst sah. Ich war dazu um so mehr in der Lage, als eine der Hauptschwierigkeiten der Hygrinuntersuchung, welche in der geringen Menge besteht, in der die flüssigen Basen in den Cocablättern auftreten, und die Hesse veranlasste, mit der unzureichenden Menge von »wenigen Grammen« zu arbeiten, für mich dadurch einigermaßen gehoben war, dass mein Freund Dr. Giesel

¹⁾ Pharmaceutische Zeitung 1887, 669.