

β -Chlor- ν -methylimidazols aus Dimethyloxamid mittels Phosphor-pentachlorid einfach zu erklären, bleibt bestehen, indessen hat Wallach¹⁾ selbst bereits den Weg angedeutet, auf welchem diese Reaction auch zu einem nach der Formel von Japp constituirten Körper führen könnte.

Berlin, im Mai 1889.

264. Alfred Einhorn: Die Ueberführung des Anhydroecgonins in Pyridin.

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

(Eingegangen am 17. Mai.)

Vor einiger Zeit habe ich mir erlaubt, der Gesellschaft mitzutheilen²⁾, dass es gelingt, das Anhydroecgonin in eine Base überzuführen, deren Eigenschaften sowohl als die Metallbestimmung ihres Golddoppelsalzes dieselbe als Pyridin erkennen lässt. Inzwischen habe ich die Versuche wiederholt und dabei noch weitere diesbezügliche Beobachtungen gemacht.

Die Verarbeitung des salzsauren Anhydroecgonins geschah in der Weise, dass je 5 g mit 19 ccm concentrirter Salzsäure etwa 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 270—280° erhitzt wurden, wobei unter Harzbildung und Abscheidung von Kohle eine Zersetzung eintrat, bei welcher ausser Kohlenwasserstoffen und Chlormethyl noch Ammoniak und Methylamin und andere basische Spaltungsproducte des Anhydroecgonins gebildet werden.

Der Inhalt von 12 Röhren wurde in der Regel gemeinsam verarbeitet, indem man zunächst die saure Flüssigkeit mit Wasserdämpfen destillirte, um ein Gewirr von neutralen Körpern, meistens Kohlenwasserstoffen abzutreiben, deren Trennung bisher nicht gelungen ist und deren letzte Reste sich zweckmässig durch Extraction mit Aether entfernen lassen; machte man die Flüssigkeit nun alkalisch, so trat sofort der Geruch nach Ammoniak, Methylamin und Piperidinbasen auf, welch' letztere sich theilweise als Oel abscheiden. Diese Verbindungen treibt man mit Wasserdämpfen ab und säuert hernach die alkalische Lauge mit Salzsäure an, dunstet sie zur Trockne ein und

¹⁾ Diese Berichte XVI, 546.

²⁾ Diese Berichte XXII. 402.

gewinnt noch unangegriffenes salzsaures Anhydroecgonin durch Extraction mit Alkohol wieder.

Das basische Destillat, welches mit A bezeichnet werden soll, wurde etwa 6mal mit Aether ausgeschüttelt, wodurch 2 ölige Basen extrahirt werden, die beim Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleiben. Nachdem man nun dem abdestillirten Aether mit verdünnter Salzsäure die geringen Mengen von Basen, die er immer noch enthält, entzogen hat, löst man die Hauptmenge derselben in der Säure auf und dunstet auf dem Wasserbad ein.

Hierbei färbt sich die Flüssigkeit zunächst violett, dann dunkler und bei längeren Verweilen im Exsiccator scheiden sich Krystalle ab, die sich aber an der Luft schnell wieder auflösen. Da die eine dieser Basen eine secundäre, die andere dagegen eine tertiäre ist lassen sich dieselben ohne Schwierigkeit von einander trennen. Erwärmt man nämlich die Lösung des Basengemisches in überschüssiger Salzsäure mit salpetrigsaurem Natron auf dem Wasserbad, so entsteht eine Nitroverbindung, die sich der Flüssigkeit vollständig nur durch sehr häufiges Extrahiren mit Aether entziehen lässt und in Nadeln krystallisirt. Die Nitroverbindung löst sich in concentrirter Salzsäure leicht auf und zersetzt sich beim Erwärmen dieser Lösung im Salzsäurestrom auf dem Wasserbad. Macht man hernach die Flüssigkeit alkalisch, so lässt sich mit Wasserdämpfen die freie secundäre Base überdestilliren, die ein Golddoppelsalz liefert, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 186—187° unter Zersetzung schmilzt und auch aus absolutem Alkohol, welcher dasselbe leicht löst, in durchscheinenden Nadeln erhalten werden kann.

Diese Base, deren Untersuchung noch nicht beendet ist, steht offenbar in naher Beziehung zum Pyridin, denn das Goldsalz liefert beim Destilliren über Zinkstaub eine Pyridinbase.

Zur Isolirung der tertiären Base macht man die saure Flüssigkeit, welcher die Nitroverbindung vollständig entzogen worden ist, alkalisch, destillirt die Base mit Wasserdämpfen über, engt das Destillat nach dem Ansäuern mit Salzsäure ein und fällt das Golddoppelsalz aus, welches sich zur Reinigung der Base eignet, weil es in Wasser ziemlich schwer löslich ist.

Dasselbe krystallisirt in kleinen Nadeln, die bei 212° schmelzen und die nach einer freundlichen Mittheilung des Hrn. Prof. Arzruni doppelbrechend sind und wahrscheinlich dem monoklinen System angehören.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

Ber. für $C_7H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$			Gefunden		
C	18.67	18.2	18.56	18.00	— pCt.
H	3.11	3.13	3.12	3.18	— „
N	3.11	—	—	—	3.25 „
Au	43.56	—	—	—	43.7 „

Während Anfangs die Reindarstellung dieser Base immer durch das Golddoppelsalz geschah, wurde neuerdings beobachtet, dass sie in wässriger Lösung mit Pikrinsäure ein in Wasser sehr schwer lösliches Pikrat bildet, welches sich viel zweckmässiger zur Reinigung verwenden lässt. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in prächtigen, langen Nadeln, welche sich von einer bis zur anderen Seite des Krystallisirgefässes erstrecken.

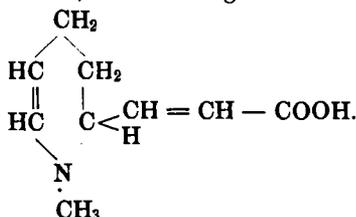
Ber. für $C_7H_{13}N \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_3 \cdot OH$ Gefunden

N 16.47 16.39

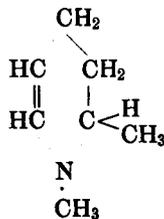
Wenn man die wässrige Lösung des Golddoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelgold abfiltrirt und eindunstet, so erhält man das salzsaure Salz, welches sehr hygroskopisch ist in krystallisirtem Zustand und man kann nun aus der concentrirten Lösung desselben mit Alkalilauge die freie Base in Form eines Oels abscheiden, welches sich in Wasser auflöst und mit Salzsäure Nebel bildet.

Aus der Analyse der Salze ergibt sich, dass der Verbindung die empirische Formel $C_7H_{13}N$ zukommt; da sie mit salpetriger Säure nicht reagirt, muss man annehmen, dass sie eine tertiäre Base ist, womit ihr sonstiges Verhalten wohl übereinstimmt. Auch gelingt es, sie in eine Pyridinbase überzuführen; wenn man sie nämlich im Einschmelzrohr mit concentrirter Salzsäure 8 Stunden auf 280° erhitzt, so zersetzt sie sich unter Bildung von Kohle und Kohlenwasserstoff. Im Rohr ist Druck enthalten; und es entweicht beim Oeffnen Chlormethyl, welches mit grün gesäumter Flamme brennt. Entfernt man nun neutrale Körper durch Destillation mit Wasserdämpfen, macht hernach alkalisch und destillirt die basischen Verbindungen ab, so kann man jetzt dem Destillat mit Aether ölige Basen entziehen, welche mit Salzsäure eingedunstet Salze hinterlassen, die bei der Einwirkung von salpetriger Säure zum Theil in eine Nitrosoverbindung übergehen, die sich mit Aether extrahiren lässt. Diese Salze liefern bei der Destillation über Zinkstaub unter anderen jetzt eine Pyridinbase, welche möglicherweise Picolin ist, und mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Dieses Verhalten der Verbindung $C_7H_{13}N$ gestattet schon jetzt die Frage nach der Constitution derselben zu discutiren, wenn man die Formel, welche ich schon früher für ihre Muttersubstanz des Anhydrocyonin aufgestellt habe, berücksichtigt:



Wie diese Verbindung enthält die Base am Stickstoff eine Methylgruppe, wie die Bildung von Chlormethyl beweist, ausserdem ist in ihr auch noch der hydrirte Pyridinring vorhanden, da sie in eine Pyridinbase übergeführt werden kann, deshalb ist es wahrscheinlich, dass sie aus dem Anhydrocyonin in der Weise entstanden ist, dass die Seitenkette an der Stelle der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome gesprengt wurde und die dem hydrirten Pyridinkern benachbarte Methingruppe in die Methylgruppe übergegangen ist, eine Reaction, die durchaus nicht befremden kann, wenn man berücksichtigt, dass z. B. die Chinolylacrylsäure, wie Lehnkering¹⁾ und ich gezeigt haben, bei der Destillation ihrer Salze theilweise in Chinaldin übergeht, ausserdem werde ich ähnliche Beobachtungen, welche bei der Pyridylacrylsäure gemacht worden sind, später noch mittheilen. Demnach scheint es mir nicht unbegründet anzunehmen, dass die Verbindung $C_7H_{13}N$ ein am Stickstoff methylirtes tetrahydrirtes α -Picolin ist:



Schon in einer früheren Mittheilung habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass man aus dem Gemisch der salzsauren Salze der vorstehend erwähnten Basen bei der Destillation über Zinkstaub zu 2 neuen Basen gelangt, von denen die eine Pyridin ist. Da es mir darauf ankam das auf diesem Wege erhaltene Pyridin noch genauer zu untersuchen, habe ich grössere Mengen Anhydroecgonin auf die Basen verarbeitet und das Gemisch der möglichst trockenen salzsauren Salze derselben mit etwa der 20 fachen Menge Zinkstaub fein verrieben und dann aus einem Verbrennungsrohr destillirt, welches mit einer Vorlage versehen war, die ihrerseits mit einem Gefäss, welches verdünnte Salzsäure enthielt, in Verbindung war. Während der Destillation entwickeln sich in reichlicher Menge Gase, welche die vorgelegte Säure passiren und es wird ein Destillat erhalten, welches ausser einem oder auch mehreren Kohlenwasserstoffen und Pyridin noch eine ölige Base enthält. Dasselbe wurde zunächst mit Salzsäure angesäuert und die neutralen Körper durch Extraction mit Aether und Destillation mit Wasserdämpfen entfernt; dann machte man alkalisch, destillirte nun die Basen über und verwandelte sie in die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 174.

Golddoppelsalze, welche zunächst einmal aus heissem Wasser und hernach wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden, in welcher das Pyridingoldsalz schwer, das Goldsalz der anderen Base aber so leicht löslich ist, dass eine vollständige Trennung beider nicht schwierig ist.

Zur Analyse wurde das Pyridingoldsalz schliesslich nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, es lieferte die verlangten Werthe.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_5H_5N \cdot HCl \cdot AuCl_3$	I.	II.
C	14.35	13.95	— pCt.
H	1.44	1.9	— „
Au	46.89	—	46.96 „

Hr. Prof. Arzruni war so freundlich das aus dem Anhydroecgonin gewonnene Pyridingoldsalz mit dem aus gewöhnlichen Pyridin dargestellten Goldsalz krystallographisch zu vergleichen und machte mir darüber folgende Mittheilungen:

Beide Präparate zeigen keine Abweichungen von einander; sie sind wahrscheinlich monoklin (vielleicht triklin).

Die Krystalle sind lang, spiessig, manchmal flach nach einer der longitudinalen Flächen. Die Endigung ist durch eine oder zwei schräg gelagerte Flächen gebildet. Die stets vorhandene ist gegen die Vertikalaxe unter $62-67^\circ$ geneigt.

Starker Pleochroismus: nach der Querrichtung Radde 7, p, nach der Längsrichtung 8, t bis 7, u.

Ebene der optischen Axen nahezu parallel der Kante zwischen der herrschenden Endfläche und der Longitudinalfläche, nach der die Krystalle tafelförmig sind. Axen nicht sichtbar, nur ein Büschel.

Schliesslich habe ich einen Theil des durch Abbau erhaltenen Pyridingoldsalzes noch in das Platindoppelsalz übergeführt, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser an demselben Thermometer genau denselben Schmelzpunkt von $238-239^\circ$ zeigte, wie das aus gewöhnlichem Pyridin erhaltene Platindoppelsalz.

	Ber. für $(C_5H_5N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt	34.2	34.2 33.8 pCt.

Ich gehe nun dazu über, die weitere Verarbeitung des mit Aether extrahirten Destillates A zu beschreiben, welches ausser Ammoniak und Methylamin noch andere Basen enthält. Dasselbe wurde mit Salzsäure angesäuert, eingeengt und daraus dann mit Goldchlorid Doppelsalze gefällt, die in Wasser schwer löslich sind. Entfernt man hernach aus dem Filtrat das überschüssige Gold mit Schwefelwasserstoff, so bleibt beim Eindunsten dann ein Gemenge von Salmiak und salzsaurem Methylamin zurück. Die ausgefällten Goldsalze wurden zunächst ein-

mal aus Wasser umkrystallisirt und dann auf sehr mühsamen Wege aus absolutem Alkohol fractionirt krystallisirt. Nachdem man diese Operation etwa 30 mal wiederholt hatte, war es gelungen, geringe Mengen eines in Alkohol sehr schwer löslichen Goldsalzes, welches in eigelben, langen, feinen, spiessförmigen Nadeln krystallisirt, die bei 247—248° schmelzen, von dem in Alkohol leicht löslichen Goldsalz, welches die Hauptmenge ausmacht, zu trennen. Das letztere wurde schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt und dabei in Krystallen, die bei 207.5° schmelzen, erhalten. Nach Mittheilungen des Herrn Professor Arzruni, der so freundlich war, dasselbe krystallographisch zu untersuchen, besteht es aus regulären Krystallen mit rhombendodekaëdrischen Wachstumsformen (4-, 3- und 6strahlige Sterne), ähnlich den Formen des Salmiaks und den Formen von eingeschnürten Würfeln.

Bei der Analyse wurden 17.55 pCt. Kohlenstoff und 3.11 pCt. Wasserstoff und 17.95 pCt. Kohlenstoff und 3.36 pCt. Wasserstoff erhalten, während die Verbindung $C_7H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ 18.75 pCt. Kohlenstoff und 2.67 pCt. Wasserstoff und ein Goldsalz $C_7H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ 18.67 pCt. Kohlenstoff und 3.11 pCt. Wasserstoff verlangt. Demnach scheint es, als ob das vorliegende Goldsalz, welches ebenfalls beim Destilliren mit Zinkstaub eine Pyridinbase bildet, noch geringe Verunreinigungen enthält, die bisher selbst mikroskopisch nicht nachweisbar gewesen sind.

Durch die Ueberführung des Anhydroecgonins in Pyridin ist der experimentelle Beweis dafür erbracht, dass das Cocain in der That, wie schon lange vermuthet wurde, der Pyridinreihe angehört. Man ist durch diesen Nachweis nunmehr im Stande, worauf schon früher¹⁾ auf-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3044.

In dem mir soeben zugegangenen 7. Hefte der Berichte, S. 1126, theilt C. Stoehr mit, dass es ihm gelungen sei, durch Destillation des Ecgonins mit Kalk und Zinkstaub eine Base zu erhalten, welche er für α -Aethylpyridin hält, und die er im Begriff sei mit der synthetischen Base zu vergleichen; andererseits habe ich aus dem methyilirten Tetrahydropicolin eine Base erhalten, die noch näher untersucht werden soll und möglicherweise α -Picolin ist. Sollten weitere Experimente, wie zu erwarten ist, die Zugehörigkeit dieser Basen zur α -Reihe bestätigen, so wären damit neue willkommene Beweise für die α -Stellung der Seitenkette im Cocain gegeben.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich C. Liebermann auf seine Bemerkungen über die Spaltung der Nebenalkaloide des Cocains in Ecgonin und Säuren, welche er in seiner »Geschichte der Cocabasen« betitelten Abhandlung (diese Berichte XXII, 675) machte, erwidern, dass schon seit dem Januar 1888 — also 9 Monate früher als seine erste diesbezügliche kurze Mittheilung in diesen Berichten XXI, 2342 erschien — der Firma C. F. Boehringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim die glatte Spaltung der Nebenalkaloide zu Ecgonin

merksam gemacht worden ist, über die Stellung eines jeden Atoms im Molekül des Cocaïns wohlbegründete Angaben zu machen, und es darf somit die Aufgabe, die Constitution des Cocaïns festzustellen, als gelöst angesehen werden.

In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Cl. Gehrenbeck, welcher mich bei diesen Untersuchungen in dankenswerther Weise unterstützt hat, hoffe ich bald Weiteres über die verschiedenen Basen, die aus dem Anhydroecgonin gewonnen worden sind, berichten zu können.

265. E. Bourcart: Ueber Bromderivate des Dibenzylketons.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Wie ich vor etwa zwei Monaten in der Genfer chemischen Gesellschaft (Aprilheft der Archives des sciences physiques et nat.) mitgetheilt hatte, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe die Untersuchung der Bromderivate des Dibenzylketons unternommen. Dieser Arbeit lag die Idee zu Grunde, zu einem Diketon und womöglich auch zu dem Diphenyltriketon zu gelangen. Da letzteres inzwischen von H. von Pechmann entdeckt wurde, so habe ich meine Versuche in Betreff dieses interessanten Körpers nicht weiter verfolgt.

Durch Behandeln des in Schwefelkohlenstoff gelösten Dibenzylketons mit Brom in Dampfform wurden je nach der Menge des angewandten Broms folgende vier Verbindungen dargestellt. Dieselben müssen alles Brom in der Seitenkette enthalten, da es sich leicht beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol eliminiren lässt.

Das Monobromdibenzylketon, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, krystallisirt in Nadeln, ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 43—44°.

Dibromdibenzylketon bildet aus Ligröin krystallisirt Nadeln und schmilzt bei 110—111°. Beim Erhitzen desselben mit Alkohol

und die Ueberführung desselben in Cocaïn nicht nur bekannt war, sondern von derselben auch schon technisch verwerthet wurde. Die Thatsache, dass man diese Beobachtungen bis vor kurzem geheim hielt, hat ihre Geschichte, auf die einzugehen hier nicht der Ort ist, über die ich jedoch bereit bin, an anderer Stelle Mittheilungen zu machen. Wenn übrigens C. Liebermann die Resultate seiner diesbezüglichen Forschungen wirklich allgemein nutzbar machen wollte, so hätte er sich dieselben doch gewiss nicht patentiren lassen.

Einhorn.