

Die Verbindung $C_{37}H_{52}O_{10}N \cdot C_2H_5J$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	56.657	56.30 pCt.
H	6.90	7.32 »

Es ist somit ferner bewiesen, dass das Taxin als eine Nitrilbase betrachtet werden darf.

Erlangen, im Februar 1890.

71. Alfred Einhorn und Albert Marquardt: Ueber Rechtscocaïn.

(Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen.)

[Eingegangen am 14. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Als es vor einiger Zeit Ladenburg und Hundt¹⁾ gelang, die optisch inactive Tropasäure in eine rechts und links drehende Tropasäure zu zerlegen, konnten sie aus den neuen aktiven Säuren und Tropin zwei neue Atropine herstellen, von denen sich das eine ebenfalls als rechts- das andere aber als linksdrehend erwies. Isomer mit diesen Alkaloïden sind ausser dem gewöhnlichen inactiven Atropin²⁾, das linksdrehende Hyoscyamin und das Hyoscin, welche als Spaltungsproducte bekanntlich sämmtlich Tropasäure und Tropin liefern. Die Isomerie dieser Alkaloïde lässt sich zurückführen auf die 2 asymmetrischen Kohlenstoffatome, welche in diesen Alkaloïden enthalten sind; es ist im hohen Grade beachtenswerth, dass es auch gelungen ist, einige dieser Alkaloïde in einander überzuführen. Die Darstellung des Rechts- und Linksatropins ist z. B. zugleich eine Umwandlung des inactiven Atropins in diese neuen Alkaloïde und auch das Hyoscyamin ist schon vor Jahren von Ladenburg in Atropin übergeführt worden, als es demselben gelang aus den Spaltungsproducten des Hyoscyamins Atropin darzustellen.

Mit der Ueberführung der zuletzt erwähnten Alkaloïde in einander haben sich in letzter Zeit auch Schmidt³⁾ und Will⁴⁾ befasst;

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2590.

²⁾ Ladenburg, diese Berichte XXI, 3065.

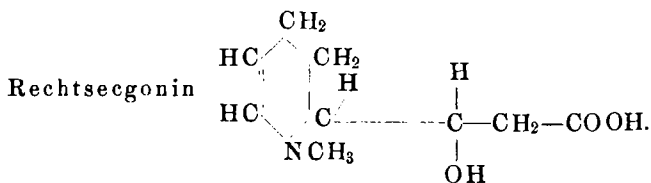
³⁾ Diese Berichte XXI, 1829.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 1717; vergl. auch Will und Bredig, diese Berichte XXI, 2777.

dieselben constatirten die Umlagerung des Hyoscyamins in Atropin beim Schmelzen und endlich ist es Will sogar gelungen diese Umlagerung durch verdünnte Natronlauge zu bewerkstelligen.

Da nach den Untersuchungen des Einen von uns das Cocaïn höchst wahrscheinlich eine Constitution hat, die in gewisser Beziehung manche Aehnlichkeit mit der von Ladenburg erforschten Constitution des Atropins besitzt, und weil insbesondere im Cocaïn zwei asymmetrische Kohlenstoffatome angenommen werden, wäre es theoretisch wohl möglich, dass analog den mydriatisch wirkenden Alkaloiden eine Reihe isomerer Cocaïne existiren könnten, welche ein verschiedenes optisches Verhalten zeigen müssten, und ferner war auch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass es vielleicht gelingen möchte, das Cocaïn selbst in ein isomeres Alkaloid überzuführen. Zu letzterem Zweck haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, die aber bisher sämmtlich ohne Erfolg geblieben sind; neuerdings erst ist es uns gelungen, ein Spaltungsproduct des Cocaïns, das Ecgonin nämlich, durch Kali in eine isomere Base überzuführen, welche sich merkwürdiger Weise vom Ecgonin ¹⁾, das die Ebene des polarisirten Lichtes nach links dreht, dadurch unterscheidet, dass sie rechtsdrehend ist und deshalb auch Rechtsecgonin genannt werden soll. Aus diesem Rechtsecgonin konnten wir mit grosser Leichtigkeit den Methylester darstellen, welcher bei der Einwirkung von Benzoylchlorid sich in der That in ein neues mit dem Cocaïn isomeres, aber rechtsdrehendes Alkaloid überführen liess, welches wir Rechtscocaïn nennen wollen.

Da wir im Verlauf unserer Untersuchungen das Rechtsecgonin in dasselbe Anhydroecgonin übergeführt haben, welches man aus dem linksdrehenden Ecgonin erhalten kann, so ist es wohl kaum zweifelhaft, dass die Veränderungen, welche das Ecgonin beim Uebergang in Rechtsecgonin erfährt, sich an dem in der Seitenkette des Ecgonins befindlichen asymmetrischen Kohlenstoffatom vollziehen und nicht an demjenigen, welches im hydrirten Pyridinkern angenommen wird.



Ecgonin sowie seine sämmtlichen Derivate, die wir bisher studirt haben, das sind Ecgoninmethylester, Benzoylcegonin, Cocaïn, ferner die Nebenalkaloïde des Cocaïns, gehen beim Erwärmen mit Kalilauge

¹⁾ Liebermann, diese Berichte XXI, 2352; Einhorn, diese Ber. XXII, 1495.

auf dem Wasserbad in Rechtsegonin über, und zwar ist, je nach der Natur und der Menge des Egoninderivates die Zeit, welche zur vollständigen Umwandlung nothwendig ist variabel und werden wir hierüber, sowie über andere Reagentien, welche sich vielleicht, wie es z. B. vom Aetznatron und Barythydrat schon constatirt worden ist, zu demselben Zweck verwenden lassen, später noch nähere Angaben machen.

Es verwandelt sich z. B. 1 g Egonin beim Erwärmen mit 1 g Aetzkali und 2 g Wasser in 24 Stunden vollständig in Rechtsegonin, während wir zur Ueberführung von 100 g Cocaïn in Rechtsegonin etwa 3 Tage lang mit der entsprechenden Menge Kali und Wasser erhitzen mussten.

Wir haben es zweckmässig gefunden, zur Darstellung des Rechts-egonins die Nebenalkaloïde des Cocaïns und zwar in dem rohen Zustand, wie sie bei der Cocaïnfabrikation abfallen und auf Egonin verarbeitet werden, zu verwenden. Erwärmt man 50 g dieser harzigen Nebenalkaloïde mit 50 g Aetzkali und 100 g Wasser etwa 18—24 Stunden auf dem Wasserbad, so lösen sich dieselben bis auf einen ganz geringen Theil auf, der im wesentlichen aus einem einheitlichen Alkaloïd zu bestehen scheint, welches noch näher studirt werden soll. Entfernt man dasselbe und schüttelt die Lösung, um sie von Hygrin u. s. w. zu befreien mit Chloroform aus und säuert hernach mit Salzsäure an, so fallen organische Säuren aus, deren letzte Antheile man der Flüssigkeit mit Aether entzieht. Dunstet man nun zur Trockene ein, so lassen sich mit Sprit dem Rückstand ca. 21 g salzsaures Rechtsegonin entziehen, welches höchstens noch Spuren Egoninsalz enthält. Man krystallisirt dasselbe aus absolutem Alkohol um, in welchem es sehr schwer löslich ist; es stellt dann langgestreckte Prismen dar. Aus Wasser, in welchem es äusserst leicht löslich ist, krystallisirt es in durchsichtigen, flächenreichen bis zu 1 cm langen wasserhaltigen Krystallen, über die Hr. Prof. Arzruni¹⁾ die Freundlichkeit hatte uns folgendes mitzuthemen:

Monoklines System, hemimorph. Hauptausdehnung der Krystalle parallel der Symmetrieaxe. Optische Axenebene parallel der Symmetrieebene, durch die breiteste Fläche deutlich ein Büschel.

Bezüglich des optischen Verhaltens hat uns Hr. Professor Koch in dankenswerther Weise mitgetheilt, dass eine 4.4 procentige wässrige Lösung von salzsaurem Rechtsegonin im 2 Dem-Rohr um 1.6° nach rechts dreht.

¹⁾ Alle in dieser Abhandlung gemachten krystallographischen Angaben sind nur vorläufige und sollen noch später von Hrn. Professor Arzruni ergänzt werden.

Die Analyse des bei 105° getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

0.213 g Substanz lieferten 0.3817 g Kohlensäure und 0.1357 g Wasser.
 0.248 g Substanz gaben 13.8 ccm Stickstoff bei 12° und 754 mm Druck.
 0.1900 g Substanz gaben 0.1232 g Chlorsilber.

Ber. für $C_9H_{15}.NO_3.HCl$	Gefunden
C 48.75	48.89 pCt.
H 7.22	7.07 »
N 6.31	6.53 »
Cl 16.03	16.02 »

Das freie Rechtsegonin haben wir aus dem Ester, welcher sich durch 12stündiges Kochen mit Wasser verseifen lässt, dargestellt. Dasselbe ist in absolutem Alkohol viel schwerer löslich als das gewöhnliche Egonin. Der Schmelzpunkt der aus Sprit umkrystallisirten in glänzenden Krystallen erhaltenen Substanz liegt bei 254°, während der Schmelzpunkt des aus absolutem Alkohol umkrystallisirten gewöhnlichen Egonins bei 198° liegt. Hr. Prof. Arzruni hatte die Güte, uns über die Krystalle folgende Angaben zu machen:

Aus absolutem Alkohol tafelförmige Krystalle mit schiefen Auslöschungen von etwa 62° auf den Flächen, nach denen die Krystalle langgezogen sind. Bessere Krystalle aus Sprit zeigen gedrungene, prismatische Formen mit unregelmässiger, anscheinend hemimorpher Ausbildung, dieselben sind flächenreicher. Ein genauer Vergleich mit den Krystallen des gewöhnlichen Egonins wird erst durch eingehende Untersuchung ermöglicht.

Die Elementaranalyse des Rechtsegonins ergab:

0.1961 g Substanz lieferten 0.4212 g Kohlensäure und 0.1378 g Wasser.

Ber. für $C_9H_{15}NO_3$	Gefunden
C 58.38	58.57 pCt.
H 8.11	7.81 »

Giebt man Goldchlorid zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes, so entsteht ein wasserfreies, gelbes Golddoppelsalz des Rechtsegonins, welches bei 220° unter Zersetzung schmilzt, während das Egoningolddoppelsalz im wasserhaltigen Zustand bei 71° und wasserfrei bei 202° schmilzt. Hr. Prof. Arzruni hatte die Freundlichkeit, uns über die Krystalle folgendes mitzuthemen:

Rechteckig begrenzte Blättchen mit paralleler Auslöschung. Ebene der optischen Axen parallel der Längsausdehnung.

0.202 g Substanz liefern 0.0757 g Gold.

Ber. für $C_9H_{15}NO_3.HCl.AuCl_3$	Gefunden
Au 37.44	37.47 pCt.

Erhitzt man Rechtsegonin mit Eisessig, der mit Salzsäure gesättigt ist, im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 140°, so entsteht das-

selbe salzsaure Anhydroecgonin, welches man unter gleichen Umständen aus dem gewöhnlichen Ecgonin erhält. Solches Anhydroecgonin wurde in das Golddoppelsalz übergeführt, welches den richtigen Schmelzpunkt von 191—192° zeigte. Hr. Prof. Arzruni hat ausserdem die Güte gehabt, dasselbe mit einem aus Ecgonin dargestellten Präparate zu vergleichen und uns folgendes zu berichten:

In Folge der mangelhaften Ausbildung der Krystalle musste sich die Untersuchung lediglich auf eine mikroskopische beschränken, wobei irgend welche berechtigten Zweifel an der Identität nicht aufkommen. Es wurde in beiden Fällen eine gleiche Hemimorphie ermittelt, gleiche ebene Winkel gemessen und in optischer Hinsicht eine durchaus gleiche Auslöschungsschiefe festgestellt. Die Versuche zur Feststellung der Identität sollen, wenn es gelungen ist, besser ausgebildete Krystalle zu erhalten, noch später durch Messung vorgenommen werden.

0.1891 g Goldsalz ergab 0.0737 g Au.

Ber. für $C_9H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Au 38.93

Gefunden

38.97 pCt.

Rechtsecgoninmethylester.

Suspendirt man getrocknetes, salzsaures Rechtsecgonin in Methylalkohol und leitet Salzsäure ein, so löst sich dasselbe bei zunehmender Temperatur leicht auf; man leitet aber so lange das Gas ein, bis die Flüssigkeit wieder erkaltet ist und kocht sie alsdann noch unter Rückfluss eine Stunde lang. Hernach verdunstet man den Alkohol, löst den flüssigen Rückstand in Wasser und trägt eine ziemlich beträchtliche Menge kohlenstoffsaures Kali ein, um den Ester, welcher sich einer verdünnten wässrigen Lösung nur schwer entziehen lässt, schon durch zwei- oder dreimalige Extraction mit Chloroform vollständig isoliren zu können. Destillirt man das Lösungsmittel ab, so scheidet sich der Ester sofort im ganz reinen Zustand aus. Zur Analyse wurde er zum Ueberfluss aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, er schmilzt dann bei 115°. Hr. Prof. Arzruni hatte die Güte, uns über die Krystalle folgende Angaben zu machen:

Langgestreckte, prismatische Krystalle, ohne deutliche Endigungen, wahrscheinlich dem monoklinen System angehörend, wobei die Längsausdehnung der Symmetrieaxe entspricht. Optische Axenebene parallel der Symmetrieebene. Aus einer der Oberflächen ein Büschelaustritt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.185 g Substanz liefern 0.4105 g Kohlensäure und 0.1419 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3$

C 60.3

H 8.54

Gefunden

60.5 pCt.

8.52 »

Rechtscocaïn.

Erhitzt man im Oelbad 2 Theile Rechtsecgoninmethylester mit 4 Theilen Benzoylchlorid $\frac{1}{2}$ Stunde auf $150-160^{\circ}$, so entsteht in quantitativer Ausbeute das Rechtscocaïn. Zur Isolirung trägt man die noch warme Reactionsmasse in Wasser ein, lässt eine Weile stehen, entfernt abgeschiedene Benzoësäure und fällt dann mit Soda das Rechtscocaïn, welches ein farbloses Oel darstellt, aus. Dasselbe wird mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in das salzsaure Salz verwandelt, welches in Wasser viel schwerer löslich ist als das Chlorhydrat des gewöhnlichen Cocaïns. Aus Wasser und noch schöner aus absolutem Alkohol wird es in prächtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 205° erhalten, während gewöhnliches salzsaures Cocaïn schon bei 181.5° schmilzt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.2289 g Substanz liefern 0.5018 g Kohlensäure und 0.1325 g Wasser.
 0.2075 g Substanz gaben 7.7 ccm Stickstoff bei 13° und 746 mm Druck.
 0.1964 g Substanz gaben 0.082 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$	Gefunden
C	60.09	59.9 pCt.
H	6.48	6.43 »
N	4.12	4.3 »
Cl	10.42	10.32 »

Hr. Prof. Arzruni war auch so freundlich, das salzsaure Rechtscocaïn mit dem gewöhnlichen salzsauren Cocaïn zu vergleichen und machte uns darüber folgende Mittheilungen:

Salzsaures Rechtscocaïn bildet aus absolutem Alkohol krystallisirt grosse, nach einer Richtung langgezogene Blätter mit undeutlichen Endigungen; nach dem optischen Verhalten wahrscheinlich monoklin. (Auslöschungen parallel der Längsausdehnung, optische Axenebene senkrecht dazu, ein Büschelaustritt aus der Tafelenebene.)

Salzsaures Cocaïn bildet breite Tafeln ohne Endigungen, auf Grund des optischen Verhaltens wahrscheinlich rhombisch. (Parallele Auslöschungen, optische Axenebene quer zu der Längsausdehnung, beide Büschel symmetrisch, folglich die Mittellinie normal zu der Tafelfläche.)

Hr. Prof. Wüllner hatte die Güte, die optische Untersuchung des salzsauren Rechtscocaïns vorzunehmen und theilte uns mit, dass eine Lösung von 1.9 pCt. in verdünntem Alkohol von derselben Concentration, wie sie Antrick¹⁾ bei der Untersuchung des salzsauren Cocaïns angewendet hat, im 2 Dcm-Rohr etwa um 1.5° nach rechts dreht.

¹⁾ Diese Berichte XX, 312.

Bei der pharmakologischen Untersuchung ist bis jetzt constatirt worden, dass das Rechtscocaïn genau wie das gewöhnliche Cocaïn wirkt, mit der Ausnahme, dass die locale, anästhesirende Wirkung rascher eintritt, aber auch in kürzerer Zeit verschwindet. Weitere Untersuchungen darüber von sachkundiger Seite sind im Gange.

Schliesslich möchten wir noch darauf hinweisen, dass durch die mitgetheilten Versuche das Cocaïn, wenn auch nicht direct, so doch indirect in das Rechtscocaïn übergeführt worden ist, und dass man aus dem Rechtsecgonin auch wahrscheinlich rechtsdrehende Isomere aller jener zahlreichen linksdrehenden Verbindungen wird herstellen können, welche man aus dem Ecgonin theils durch Synthese allein, theils durch vorherigen Abbau und darauf folgende Synthese in den letzten Jahren gewonnen hat. Diese Untersuchungen möchten wir uns neben dem eingehenden Studium der hier angeführten Verbindungen vorbehalten und werden wir ausserdem noch weitere Versuche anstellen, um womöglich das Cocaïn direct in Rechtscocaïn überzuführen.

Aachen, den 13. Februar 1890. Technische Hochschule.

72. A. Michaelis und J. Ruhl: Ueber anorganische Derivate des Phenylhydrazins.

[Zweite Mittheilung.]

(Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)
[Eingegangen am 14. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Die Hydrazone der schwefligen Säure ¹⁾.

Wie der Eine von uns früher ²⁾ gezeigt, entsteht durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin neben salzsaurem Phenylhydrazin ein Thionylphenylhydrazon, $C_6H_5N_2HSO$, als schön krystallisirender und relativ beständiger Körper. Da sich derselbe als eine den Condensationsproducten der Aldehyde mit Phenylhydrazin ähnliche Verbindung betrachten lässt, schien es uns zunächst wichtig, festzustellen, ob dieses Hydrazon nicht auch vermittelt der schwefligen Säure selbst, die sich ja als eine Aldehydsäure betrachten lässt, resp. deren Anhydrid erhalten werden könne.

¹⁾ Ich bin in Gemeinschaft mit Hrn. Oster damit beschäftigt, auch das Hydrazon der phosphorigen Säure darzustellen. Michaelis.

²⁾ Diese Berichte XXII, 222S.