

Wenn die Reaction mit Benzaldehyd auch keine absolut unanfechtbare ist, so hat sie doch wieder das total verschiedene Verhalten der Orthoamidoazokörper gegenüber den Paraderivaten gezeigt. Die Wahrscheinlichkeit einer verschiedenartigen Constitution der beiden Körperklassen ist durch sie nur vergrößert worden.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

### 76. C. Liebermann und F. Giesel: Ueber ein Nebenproduct der technischen Cocaïnsynthese.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die synthetische Darstellung von Cocaïn aus dem durch Spaltung der Cocaïnbasen nach unserem Verfahren gewonnenen Ecgonin liefert bekanntlich, weil man dabei von sehr reinem Ecgonin ausgehen kann, ein Cocaïn von vorzüglicher Reinheit. Bei der so technisch in grossem Maasstabe ausgeführten Cocaïndarstellung ist es uns indessen durch sorgfältige Aufarbeitung der Mutterlaugen vom synthetischen Cocaïn doch gelungen, ein in sehr kleiner Menge auftretendes neues Cocaïn zu isoliren. Unseren Analysenzahlen nach müssen wir dasselbe für ein Methylcocaïn ansehen. Allerdings liegen die hier für die Methylhomologen sich berechnenden Zahlen in vielen Fällen denen der Grundsubstanzen so nahe, dass sich bei manchen Bestimmungen auch noch an Isomerie denken liesse. Wir stützen daher unsere Anschauung von der Homologie der folgenden Verbindungen wesentlich auf die für die freie Base des neuen Cocaïns und des zugehörigen neuen Ecgonins ermittelten Kohlenstoffzahlen, bei denen die Differenz in der Zusammensetzung etwas besser zum Ausdruck kommt. Das neue Cocaïn entstammt offenbar einem dem Spaltungsecgonin in geringer Menge beigesellten homologen Methylecgonin, welches bei weiterer Verarbeitung zum Cocaïn alle Stadien des Processes in gleicher Weise wie das Ecgonin selbst durchmacht. Das Auftreten dieses Methylhomologen ist aber so spärlich, dass wir aus den Mutterlaugen einer grösseren Anzahl Kilo synthetischen Cocaïns nur etwa 50 g der neuen Verbindung zu isoliren vermochten. Dieser Umstand zwingt uns auch leider, unsere Untersuchung an dieser Stelle vorläufig abzubrechen.

Methylcocaïn,  $C_{18}H_{23}NO_4$ . Das Methylcocaïn wird aus seinen Salzlösungen durch kohlensaure Alkalien als in der Flüssigkeit nicht erstarrendes Oel abgeschieden. Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn nehmen es leicht auf und hinterlassen es beim Verdunsten ölig. Nach einiger Zeit,

meist nach etwa 12 Stunden, schneller beim Reiben mit einigen Krystallen der Substanz, erstarrt es aber im Exsiccator zu schönen, strahligen, harten Krystallen, die bei 46—47° schmelzen.

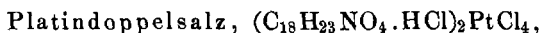
	Gefunden			Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4$
C	67.59	67.80	68.20	68.10 pCt.
H	7.14	7.45	7.50	7.33 »
N	4.80	—	—	4.22 »

Die Salze dieser Base besitzen ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Das Sulfat krystallisirt in Blättchen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser weit schwerer löslich als das des gewöhnlichen Cocaïns. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in schönen, rosettenförmig angeordneten Nadeln oder Säulen, welche bei 209—210° schmelzen. Auf der Zunge ruft dieses Salz dasselbe dumpfe Gefühl hervor, wie die Cocaïnsalze.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4 \cdot HCl$
Cl	10.34	10.04 pCt.

Charakteristisch ist das schwerlösliche Nitrat, welches noch aus ziemlich verdünnten wässerigen Lösungen der Methylcocaïnsalze bei Ueberschuss von Salpetersäure krystallinisch ausfällt. Diese Reaction kann zur Unterscheidung und Trennung von gewöhnlichem Cocaïn dienen. In reinem Wasser ist das Nitrat übrigens löslicher, so dass bei anhaltendem Auswaschen ziemlich viel in Lösung geht. Aus siedendem Wasser oder Alkohol lässt sich das Nitrat leicht umkrystallisiren; die glänzenden Kryställchen sind wasserfrei.

Mit Platinchlorid erhält man aus dem salzsauren Salz das



als einen fast farblosen Niederschlag, der aus heissem Wasser in glänzenden, gelblichen Nadeln krystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $(C_{18}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	19.02	18.64 pCt.

Das Golddoppelsalz,  $C_{18}H_{23}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$  fällt aus Wasser in amorphen Flocken aus, die unter heissem Wasser zu gelbem Oel zusammenschmelzen. Aus mit Wasser verdünntem Spiritus krystallisirt es in schönen wasserfreien Nadeln, die bei 148° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{24}NO_4AuCl_3$
Au	29.89	29.95 pCt.

Beim Erhitzen mit Wasser wird Methylcocaïn sehr schwer, jedenfalls viel schwerer als Cocaïn zerlegt. Mit Jodwasserstoffsäure gekocht, spaltet es bald Jodmethyl ab. Die Spaltung durch Salzsäure geht gleichfalls viel schwerer als beim Cocaïn vor sich, wahrscheinlich wegen der Schwerlöslichkeit des salzsauren Benzoylmethylecgonins. Verdünnte

Salzsäure (z. B. 2 Th. gew. Salzsäure, 1 Th. Wasser) bewirkt daher beim Sieden die Spaltung leichter als rauchende. Die Spaltung erfordert längere Zeit, um vollständig zu werden. Sie verläuft in den beiden Phasen, welche sich auch beim gewöhnlichen Cocain wahrnehmen lassen. Zuerst und namentlich mit rauchender Salzsäure bildet sich Methylalkohol und salzsaures Benzoylmethylecgonin; letzteres wird dann weiter in Benzoësäure und salzsaures Methylecgonin gespalten. Bei einer quantitativen Spaltung dieser Art wurde gefunden:

	Gefunden		Berechnet
Benzoësäure	34.0	33.5	34.1 pCt.
Salzs. Methylecgonin	65.9	66.1	66.6 »

In dem Methylcocain wurde ferner noch die Menge des abgespaltenen Methyls nach dem Verfahren von Zeisel ermittelt, und dabei ein Methyl auf ein Molekül der Base, also nicht mehr als beim gewöhnlichen Cocain, gefunden.

	Gefunden		Ber. für 1 CH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub>	4.7	4.6	4.7 pCt.

Salzsaures Benzoylmethylecgonin, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> · HCl, entsteht in der ersten Phase der Spaltung des neuen Cocaïns mit Salzsäure, indem man die Base mit nur etwa soviel Salzsäure (sp. G. 1.19) als zur Lösung in der Hitze nöthig ist, übergiesst und etwa 1/2 Stunde bei ca. 90° digerirt. Es lässt sich leicht rein gewinnen, indem man das Reactionsproduct durch Ausäthern von Benzoësäure befreit, auskrystallisiren lässt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei es in schönen, glasglänzenden Säulen erhalten wird.

	Gefunden		Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>4</sub> Cl
Cl	10.90	10.65	10.45 pCt.

Das Golddoppelsalz C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> · HCl · AuCl<sub>3</sub> ergab:

	Gefunden		Berechnet
Au	30.92		30.60 pCt.

Durch Salpetersäure fällt ein schwer lösliches Nitrat. Die Lösungen der Salze werden durch Sodalösung nicht gefällt. (Unterschied von Methylcocain.) Die Spaltung ergab:

	Gefunden		Berechnet
Benzoësäure	38.8		36.0 pCt.
Salzs. Methylecgonin	69.2		69.3 »

Methylecgonin, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>. Durch Zerlegung seines salzsauren Salzes mit Silberoxyd erhalten, bildet es eine in Wasser äusserst lösliche, in absolutem Aethylalkohol unlösliche, in absolutem Methylalkohol sehr schwer lösliche Verbindung. Aus Spuren Wasser enthaltendem Methylalkohol lässt es sich umkrystallisiren oder aus dieser Lösung auch durch Aether fällen. Es schmilzt unter heftiger Zersetzung bei 264°.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3$
C	59.92	59.98	60.30 pCt.
H	8.54	8.47	8.54 »
N	7.51	7.66	7.04 »

Das salzsaure Salz krystallisirt aus heissem Methylalkohol event. bei Zusatz von Aether in Nadeln, die bei  $236^{\circ}$  schmelzen.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3 \cdot HCl$
Cl	15.59	15.30	15.07 pCt.

Die Kohlenstoffbestimmung ergab, wie wir annehmen wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz, zu niedrige, nahezu auf salzsaures Ecgonin stimmende Zahlen.

Das Golddoppelsalz des Methylecgonins  $C_{10}H_{17}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$  wird beim Concentriren der mit Goldchlorid versetzten Lösung des salzsauren Salzes in schön citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $220^{\circ}$  erhalten.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3 \cdot AuCl_3$
Au	36.70		36.51 pCt.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass das Methylcocaïn ein vollständiges Analogon des Cocaïns ist. Die angenommene Methylgruppe kann sich nur im Ecgoninrest befinden; ob im Pyridylkern oder der Seitenkette, liess sich bei dem spärlichen Untersuchungsmaterial natürlich nicht weiter verfolgen.

**Nachtrag.** Erst nachdem die vorstehende Mittheilung in der Gesellschaftssitzung vorgetragen war, kam durch das in derselben Sitzung erstattete Referat die höchst interessante Abhandlung der Herren Einhorn und Marquardt über das Rechtscocaïn, die sich im vorliegenden Hefte befindet, zu unserm Kenntniss. Das von diesen Chemikern beschriebene neue Ecgonin und Cocaïn zeigen, wie ein Vergleich der beiderseitigen Publicationen erkennen lässt, die grösste Aehnlichkeit mit den vorstehend von uns beschriebenen Verbindungen, selbst bis in feinere Details, z. B. die Schmelzpunkte der salzsauren und Golddoppelsalze hinein. An anderen Punkten wieder findet anscheinend keine Uebereinstimmung statt; so ist das Cocaïn von Einhorn und Marquardt nach deren Angaben ölig, während wir das unsere zum Erstarren und Krystallisiren zu bringen vermochten; so wird auch eine auffallende Schwerlöslichkeit ihres Rechtscocaïnnitrats von Einhorn und Marquardt nicht erwähnt. Die von Letzteren beobachtete Drehungsrichtung ihres neuen Ecgonin- und Cocaïnsalzes habe ich dagegen in Folge ihrer Publication nachträglich auch an unsern Salzen in ungefähr gleicher Stärke constatirt. Eine 9.6procentige Lösung des salzsauren Methylecgonins gab im 2 dm-Rohr eine Ablenkung von  $+4.0^{\circ}$ . Ferner ergab eine 5.4procentige Lösung des salzsauren Methylcocaïns im 2 dm-Rohr eine

Ablenkung von  $+4.5^{\circ}$ . Beide Verbindungsreihen bedürfen daher eines eingehenden Vergleichs, um ihre Verschiedenheit oder Identität sicher festzustellen.

Da es nicht besonders wahrscheinlich erschien, dass sich unter den Bedingungen von Einhorn und Marquardt's Versuchen ein methylhomologes Ecgonin bilden sollte, so haben wir, zu unsrer Orientirung, deren Versuche sofort wiederholt. Wir fanden die Angaben dieser Chemiker bezüglich der Veränderung des Ecgonins durch Kali durchaus bestätigt und konnten auf diese Weise leicht ihr Rechtscocaïn erhalten. Leider verhinderte die Kürze der Zwischenzeit bisher den erforderlichen eingehenderen Vergleich, dessen baldiger Durchführung aber nichts im Wege steht. Vielleicht erweist sich unser Methylcocaïn als das Homologe zu Einhorn und Marquardt's Rechtscocaïn. Im Fall der Identität beider Verbindungen würde allerdings nach der Ursache unsrer etwas abweichenden Analysenzahlen oder nach der Möglichkeit der Bildung des Methylhomologen in dem Process von Einhorn und Marquardt weiter geforscht werden müssen.

#### 77. C. Liebermann: Zur Kenntnis der Isozimmtsäure.

[Fortsetzung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Februar vom Verfasser.)

Soweit es mein beschränktes Material an Isozimmtsäure gestattet, habe ich die Untersuchung dieser Säure weiter fortgesetzt. Zunächst habe ich noch einige weitere scharfe Uebergänge der Isozimmtsäure in Zimmtsäure constatirt.

##### Verhalten der Isozimmtsäure gegen concentrirte Schwefelsäure.

Isozimmtsäure wurde in ihrem 5—6fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure bei  $50^{\circ}$  C. gelöst und eine Viertelstunde bei dieser Temperatur gelassen. Beim Eingiessen in Wasser entstand sofort ein krystallinischer Niederschlag, der sich als reine Zimmtsäure erwies. Die Umlagerung erfolgt so gut wie quantitativ.

##### Verhalten gegen Jod.

1 Theil Isozimmtsäure und 2 Theile Jod wurden, in Schwefelkohlenstoff gelöst, 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler