

136. C. Liebermann und F. Giesel; Ueber ein Nebenproduct der Cocainsynthese.

(Eingegangen am 26. März.)

Das im vorletzten Heft der Berichte<sup>1)</sup> unter obigem Titel von uns beschriebene, spärlich auftretende Nebenalkaloid hatten wir durch systematischen Abbau als ein Cocain charakterisirt und demnächst als Methylcocain angesprochen. Wir hatten dabei aber nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass allerdings manche unserer Bestimmungen gleich gut auf ein isomeres Cocain gedeutet werden könnten, und dass namentlich unsere Base und deren Spaltungsproducte mit dem in demselben Heft von Einhorn und Marquardt<sup>2)</sup> beschriebenen Rechtscocain und Rechtsecgonin eine so grosse Aehnlichkeit besässen, dass ein genauerer Vergleich beider Verbindungsreihen nothwendig werde. Diesen haben wir nun, nachdem wir uns Rechtsecgonin und -Cocain nach Einhorn und Marquardt's Angaben dargestellt, ausgeführt, und dabei die noch vorhandenen Differenzen soweit beseitigen können, dass uns die Identität beider Verbindungsreihen jetzt sehr wahrscheinlich erscheint.

Von ihrem Rechtscocain hatten Einhorn und Marquardt die für unser Cocain sehr charakteristische Schwerlöslichkeit des Nitrats nicht erwähnt. In der That ist dieselbe aber in ganz gleicher Weise wie bei unserer Base auch beim Rechtscocain vorhanden; beide Verbindungen fallen aus den Lösungen ihrer salzsauren Salze bei Zusatz von Salpetersäure mit demselben Habitus aus. Beide Nitate besitzen auch dieselbe Löslichkeit in Wasser, wie folgende Bestimmungen zeigen:

100 Th. Wasser von 20°	lösten	1.55 Th. Rechtscocainnitrat,
100 Th. » » » »		1.45 Th. des Nitrats unserer Base.

Durch das salpetersaure Salz gereinigt erstarrt auch das Rechtscocain, welches Einhorn und Marquardt nur in öligem Zustand erhalten hatten, sehr bald zur Krystallmasse; letztere schmolz noch etwas unscharf von 43—47°, während unsere Base bei 46—47° schmilzt.

Auch die salzsauren Salze beider Basen zeigten im Schmelzpunkt keinen grösseren Unterschied (etwa 3°), als man ihn auch bei identischen Verbindungen, welche sich beim Schmelzen zersetzen, findet.

Da auch das salzsaure Salz unseres Benzoyl(methyl)ecgonins sehr charakteristisch ist und gut krystallisirt, stellten wir aus Einhorn und Marquardt's Rechtsecgonin durch Behandlung mit Benzoylchlorid die Parallelverbindung dar. Das so gewonnene:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 508.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 463.

salzsaure Rechtsbenzoyllegonin,  $C_{16}H_{19}NO_4 \cdot HCl$ , gleich unserer entsprechenden Verbindung vollkommen, schmolz bei  $234^{\circ}$  — unsere Verbindung bei  $236^{\circ}$  — unter Zersetzung, und ergab bei der Analyse

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{20}NO_4Cl$
Cl	10.93	10.90 pCt.

Die Krystallformen der beiden in Rede stehenden Salze hat Hr. Dr. A. Fock vergleichend gemessen und vollständig identisch gefunden. Ueber die Krystallform theilt er uns gütigst Folgendes mit:

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.8361 : 1 : 0.5184.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\} \infty \check{P} \infty, m = \{110\} \infty P, n = \{310\} \infty \bar{P}3, l = \{320\} \infty \bar{P}\frac{3}{2},$$

$$p = \{750\} \infty P\frac{1}{2}, q = \{011\} \check{P} \infty \text{ und } d = \{102\} \frac{1}{2} \check{P} \infty.$$

Die farblosen glänzenden Krystalle sind meist prismatisch nach der Vertikalaxe und bis 4 mm lang und  $1\frac{1}{2}$  mm dick; einzelne Individuen sind mehr tafelförmig nach dem Brachypinakoid. Von den Prismenflächen herrschen in der Regel die primären, sowie diejenigen mit dreifacher Makroaxe vor, doch sind dieselben vielfach einseitig ausgebildet; die übrigen Formen machen sich meistens nur dadurch bemerkbar, dass die ersteren nach ihnen gestreift erscheinen. Als Endform tritt regelmässig das primäre Brachydoma auf, dasjenige mit halber Vertikalaxe wurde nur selten in untergeordneter Ausdehnung beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$b : m = (010) : (110) =$	$50^{\circ} 6'$	—
$b : q = (010) : (011) =$	$62^{\circ} 36'$	—
$b : d = (010) : (012) =$	$75^{\circ} 21'$	$75^{\circ} 28'$
$b : n = (010) : (310) =$	$74^{\circ} 16'$	$74^{\circ} 26'$
$b : l = (010) : (320) =$	$60^{\circ} 57'$	$60^{\circ} 52'$
$b : p = (010) : (750) =$	$59^{\circ} 23'$	$59^{\circ} 9'$
$q : m = (011) : (110) =$	$72^{\circ} 40'$	$72^{\circ} 50'$
$q : n = (011) : (310) =$	—	$82^{\circ} 23'$
$d : m = (012) : (110) =$	—	$80^{\circ} 44'$
$d : n = (012) : (310) =$	—	$85^{\circ} 51'$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Brachypinakoid b.

Durch die Flächen der Prismenzone gesehen, werden optische Axen nicht bemerkbar.

Auch die Schwerlöslichkeit des Rechtsbenzoyl-ecgoninnitrats stimmt mit der unseres correspondirenden Salzes überein.

100 Th. Wasser von 19° lösen 1.0 Th. salpetersaures Rechtsbenzoyl-ecgonin,

100 Th. Wasser von 19° lösen 1.17 Th. unserer Verbindung.

Zum Vergleich mit Einhorn und Marquardt's Rechtsecgoninmethyläther stellten wir auch aus unserem (Methyl)-Ecgonin den Methylester dar. Derselbe schmolz, Einhorn und Marquardt's Angaben entsprechend, bei 115°, beide Verbindungen drehten gleich stark nach rechts, nämlich:

0.6971 g Rechtsecgoninmethyläther in 10.507 g verdünntem Spiritus im 2 dm-Rohr = + 2.8°.

0.6956 g unseres Aethers in 10.440 g verdünntem Spiritus im 2 dm-Rohr = + 3.0°.

Hiernach scheint uns ein Zweifel an der Identität beider Verbindungsreihen kaum mehr berechtigt. Auch müssen wir der Annahme Einhorn und Marquardt's, dass ihr Rechtsecgonin ein isomeres Ecgonin sei, dem Reactionsverlauf und den Untersuchungsergebnissen nach durchaus beipflichten.

Was nun die nicht völlige Uebereinstimmung unserer Analysen mit diesen Schlussfolgerungen anbetrifft, so ist hierzu Folgendes zu bemerken:

Ein grosser Theil der Analysen, welcher mit der Absicht angestellt war, die Cocainnatur, Spaltung u. s. w. unserer Verbindung festzustellen, kommt für die Frage, ob hier eine methylhomologe oder isomere Reihe von Verbindungen vorliegt, wegen zu geringen Unterschieds der beiderseits sich berechnenden Zahlen, gar nicht in Betracht. Hierher gehören zunächst alle die Analysen, bei welchen, wie im Stickstoffgehalt des Cocains, dem Chlorgehalt seines salzsauren, dem Platingehalt seines Platindoppelsalzes, dem Oxymethylgehalt des Cocains, dem Chlorgehalt des salzsauren Benzoyl-ecgonins, die theoretische Zusammensetzungsdifferenz nicht über 0.4 pCt. beträgt, und unsere in der Mitte liegenden Zahlen daher für beide Verbindungsarten gleich gut stimmen. Zum Theil lässt sich dieselbe Betrachtung wohl auch noch auf diejenigen Analysen ausdehnen, die bei einer theoretischen Zusammensetzungsdifferenz von 0.6 pCt. zwischen beide Zahlen fallen.

Dagegen ist im Kohlenstoffgehalt des Cocains die durchschnittliche Differenz der von uns gefundenen und der für die Rechtscocainformel berechneten Zahlen doch nicht mehr ganz unbedeutend — wir fanden 0.6 pCt. Kohlenstoff mehr als die letztere Formel verlangt — und für die ecgoninartige Verbindung wächst die Differenz sogar

auf 1.6 pCt. zuviel im Kohlenstoff, und entsprechend 0.5 pCt. im Chlorgehalt des salzsauren, sowie 0.8 pCt. im Goldgehalt des Golddoppelsalzes zu wenig, also jedenfalls beträchtlich über die Analysenfehler hinaus.

Leider steht uns augenblicklich kein genügendes Material zu Gebote, um unsere Analysen mit der vollen Sicherheit des Erfolges wieder aufnehmen zu können.

Gegenüber den obigen Identitätsnachweisen drängt sich uns aber doch, trotz aller Sorgfalt, welche wir auf die Reinigung unseres, allerdings nicht sehr reichlichen Materials, verwendeten, die Frage auf, ob die noch statthabende Analysendifferenz, namentlich bei dem ecgoninartigen Körper nicht etwa doch von einer nicht ganz vermiedenen Verunreinigung z. B. einer nicht ganz vollständigen Abtrennung der Benzoylgruppe bei der Spaltung herrühren könnte. Das salzsaure Salz des Benzoyl(methyl)ecgonins, aus dem wir ja unsere Verbindung stets darstellen, spaltet sich nämlich, entgegengesetzt dem Verhalten des gewöhnlichen Benzoylecogins, sehr schwer vollständig, was uns sogar bestimmte, in einzelnen Fällen die Zersetzung mit Salzsäure im Rohr bei 130° und selbst 150° vorzunehmen. Dazu kommt noch, dass gerade die Kohlenstoffbestimmung unseres salzsauren (Methyl-)Ecgonins, welche wir, wie in der vorigen Abhandlung (l. c. S. 511) angeführt, verwerfen zu müssen glaubten, weil wir die für unsere Formel zu niedrigen Zahlen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz zuschrieben, gut auf salzsaures Ecgonin stimmt. Wir führen daher diese (Analyse I), sowie zwei weitere Bestimmungen (II und III), die wir seitdem mit demselben Präparat ausgeführt haben, hier noch an:

	Gefunden			Ber. für $C_9H_{15}NO_3 \cdot HCl$
	I.	II.	III.	
C	48.42	48.50	48.51	48.75 pCt.
H	7.46	7.38	7.41	7.22 „