

**145. Alfred Einhorn und Albert Marquardt:  
Zur Kenntniss des Rechtscocaïns und der homologen Alkaloide.**

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 27. März.)

In einer vorhergehenden Mittheilung<sup>1)</sup> zeigten wir, mit welcher ausserordentlicher Leichtigkeit sich das Ecgonin bei der Einwirkung von Alkalien und alkalischen Erden in Rechtsecgonin überführen lässt, und stellten eine Reihe weiterer Untersuchungen dieser interessanten Verbindung in Aussicht, von denen diejenige, welche sich auf die Synthese von homologen Rechtscocaïnen erstreckt, die man aus den verschiedenen Estern des Rechtsecgonins durch Einwirkung von Benzoylchlorid darstellen kann, inzwischen zum Abschluss gelangt ist.

In demselben Heft der Berichte, welches unsere Abhandlung enthält, theilen C. Liebermann und F. Giesel<sup>2)</sup> mit, dass sie in den Mutterlaugen vom synthetischen Cocaïn ein neues Alkaloid aufgefunden haben, das sie als ein Methylcocaïn ansprechen. Diese Verbindung weist so grosse Aehnlichkeit mit dem Rechtscocaïn auf, dass sich die Herren Liebermann und Giesel veranlasst gesehen haben, das neue Cocaïn darzustellen, um es eingehend mit ihrem Methylcocaïn zu vergleichen, und dürfen wir über ihren Befund wohl bald Mittheilungen erwarten.

In der procentischen Zusammensetzung weichen die Werthe, welche sich für die verschiedenen Derivate des Methylcocaïns berechnen, in der That nur wenig von denen des entsprechenden Cocaïns ab, die Differenz beträgt im Durchschnitt  $\frac{1}{2}$  bis 1 Procent; nur bei den freien Ecgoninen macht sich eine erheblichere Differenz, nämlich eine solche von 2 Procent im Kohlenstoffgehalt bemerkbar. Sieht man jedoch einstweilen hiervon ab, so bleiben, nachdem Liebermann und Giesel auch etwa die gleiche Rechtsdrehung der salzsauren Salze ihres Methylcocaïns und Methylecgonins, wie sie unsere entsprechenden Präparate zeigen, constatirt haben, anscheinend nur noch die Unterschiede in beiden Verbindungsreihen bestehen, dass das Methylecgonin bei 264° schmilzt, das Methylcocaïn ohne Schwierigkeit krystallisirt und bei 46—47° schmilzt, und dass der Schmelzpunkt des salzsauren Salzes des Alkaloïds bei 209—210° liegt, während der Schmelzpunkt des Rechtsecgonins bei 254° gefunden wurde, das Rechtscocaïn bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 468.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 508.

konnte, und der Schmelzpunkt seines salzsauren Salzes bei  $205^{\circ}$  beobachtet wurde.

Um auch unsererseits zur Klärung der Frage nach der Identität oder Verschiedenheit der in Frage stehenden Verbindungen unser Schärfflein beizutragen, haben wir aus dem durch seine besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten und mehrere Male umkrystallisirten Rechtsecgoninmethylester, welcher sich zur Darstellung reiner Präparate so vorzüglich eignet, die Verbindungen, um deren Schmelzpunkte es sich handelt, nochmals dargestellt und aus den Lösungsmitteln verschiedene Male umkrystallisirt, welche Liebermann und Giesel bei ihren Substanzen in Anwendung gebracht haben. Dabei hat es sich herausgestellt, dass der Schmelzpunkt des aus Methylalkohol und einigen Tropfen Wasser umkrystallisirten und zuvor bei  $100^{\circ}$  getrockneten Rechtsecgonins doch um  $3^{\circ}$  höher liegt als wir angegeben haben, und die Verbindung bei  $257^{\circ}$  unter starker Zersetzung schmilzt; mithin besteht in den Schmelzpunkten der beiden Ecgonine noch eine Differenz von  $7^{\circ}$ . Den Schmelzpunkt des aus absolutem Alkohol umkrystallisirten salzsauren Rechtsecgonins fanden wir bei  $233\text{--}234^{\circ}$ , während das Methylecgoninchlorhydrat bei  $236^{\circ}$  schmilzt, und der Schmelzpunkt der Goldsalze beider Verbindungen übereinstimmend bei  $220^{\circ}$  gefunden wurde.

Was den Schmelzpunkt des salzsauren Rechtscocaïns anlangt, so haben wir auch bei dem häufiger aus absolutem Alkohol umkrystallisirten und bei  $100^{\circ}$  getrockneten Salz den Beginn des Schmelzens immer wieder bei  $205^{\circ}$ , die Beendigung aber erst bei  $207^{\circ}$  beobachtet, so dass die Differenz des Schmelzpunktes beider Cocaïnsalze  $2\text{--}3^{\circ}$  beträgt. Der Schmelzpunkt des Goldsalzes des Methylcocaïns liegt bei  $148^{\circ}$ , während der des entsprechenden Rechtscocaïnsalzes inzwischen bei  $149^{\circ}$  gefunden wurde.

Um das freie Rechtscocaïn zum Krystallisiren zu bringen, haben wir früher schon und auch jetzt wieder viele vergebliche Versuche angestellt; wir haben das Alkaloid sowohl aus dem analysenreinen salzsauren Salz als aus dem 3 Mal umkrystallisirten schwerlöslichen Nitrat mit Soda abgeschieden, in Aether aufgenommen, das Lösungsmittel verdunstet und das hinterbleibende Oel stark abgekühlt und im Exsiccator nicht nur 12 Stunden, sondern Wochen lang aufbewahrt, ohne jemals, und auch nicht beim Reiben, eine Krystallisation zu beobachten. Erst als wir ein Krystallsplitterchen des weiter unten beschriebenen Benzoylrechtsecgoninäthylesters in das Oel brachten, gelang es uns, hierdurch eine Krystallisation anzuregen, und es erstarrte dann das Alkaloid über Nacht ebenfalls zu strahligen barten Krystallen, wie sie Liebermann und Giesel von ihrem Methylcocaïn beschreiben. Den Schmelzpunkt verschiedener Präparate fanden

wir übereinstimmend bei 43—45°, also nur wenige Grade niedriger als den des Methylcocaïns.

Wenn somit die Differenz in den Eigenschaften der beiden Alkaloïde und ihrer Derivate auch auf ein Minimum reducirt ist, so wäre es doch voreilig, wenn wir, ohne die eine der Substanzen, um die es sich handelt, unter Händen gehabt zu haben, es wagen wollten, uns für die Identität oder Nichtidentität der Alkaloïde auszusprechen; nur die Ansicht erlauben wir uns anzuführen, dass, falls sich die Identität beider Verbindungen durch die Untersuchungen Liebermann und Giesel's ergeben sollte, es nicht sehr wahrscheinlich wäre, dass das Rechtsecgonin ein normaler Bestandtheil des Spaltungsecgonins ist. Wir vermuthen vielmehr, dass man dann in der Technik den Process, den wir in der vorhergehenden Mittheilung beschrieben haben, unbewusst sich hat abspielen lassen. Früher schon hat der Eine<sup>1)</sup> von uns darauf hingewiesen, dass bei längerer Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Ecgonin Anhydroecgonin entsteht, eine Beobachtung, welche anscheinend übrigens vorher schon Lossen<sup>2)</sup> gemacht hat, der dann wohl der Erste war, der diese Substanz unter Händen gehabt hat. Bei der Gewinnung von Ecgonin aus den Nebenalkaloïden ist man gezwungen, auf diese Thatsache Rücksicht zu nehmen, und um die Bildung des technisch werthlosen Anhydroecgonins zu vermeiden, liegt es sehr nahe, die stark saure Ecgoninlösung vor dem Eindampfen theilweise, etwa mit Soda, zu neutralisiren. Ob das nun in der Braunschweiger Chininfabrik geschieht, deren Werkstätten das von Liebermann und Giesel benutzte Material wohl entstammt, ist uns nicht bekannt. Wäre dem so, dann dürfte die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sein, dass vielleicht aus Versehen einmal das Spaltungsecgonin, und wenn auch nur kurze Zeit, in alkalischer Lösung eingedunstet worden wäre, wobei das Ecgonin sich sehr wohl in Rechtsecgonin hätte umlagern können; denn wie wir uns durch expresse Versuche überzeugt haben, kann man sogar 100g Nebenalkaloïde beim Kochen mit der gleichen Menge Soda und Wasser gerade so, wenn auch viel langsamer wie mit ätzenden Alkalien, zersetzen, und nach etwa 96 Stunden ist dann der grösste Theil des Ecgonins in Rechtsecgonin umgewandelt.

#### Rechtscocaïn.

Zur besseren Charakteristik des Rechtscocaïns haben wir ausser dem schon früher beschriebenen salzsauren Rechtscocaïn noch einige andere Salze und speciell auch diejenigen hergestellt, welche Liebermann und Giesel aus dem Methylcocaïn dargestellt haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 401.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie 133, 367.

Bezüglich des salzsauren Salzes haben wir noch nachzutragen, dass sich dasselbe gut dazu eignet, um Cocaïn von Rechts-cocaïn zu trennen. So haben wir z. B. eine Reihe von Versuchen angestellt, über welche wir später noch eingehend berichten werden, um durch Zusammenschmelzen der beiden Alkaloïde zu einem neuen Cocaïn zu gelangen; dabei konnten wir stets die reinen Alkaloïde durch Umkrystallisiren der salzsauren Salze wiedergewinnen.

Das Golddoppelsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes genau so in amorphen Flocken aus, wie es Liebermann und Giesel vom Methylcocaïngoldsalz beschreiben. Es krystallisirt ebenfalls aus verdünntem Spiritus, und zwar scheidet es sich in wasserfreien, gelben, stark glänzenden Kryställchen ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 149°, jedoch erweicht die Substanz vorher.

0.119 g Substanz gaben 0.0362 g Gold.  
 0.1241 g Substanz gaben 0.0376 g Gold.  
 0.1554 g Substanz gaben 0.0473 g Gold.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 30.57	30.42 30.29 30.44 pCt.

Das Platindoppelsalz haben wir als hellgelben, in heissem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag erhalten, der ebenfalls aus verdünntem Spiritus umkrystallisirt und dann in hellgelb gefärbten, feinen Nadelchen erhalten wurde, die unter Schwärzung und starker Zersetzung bei 218° schmelzen.

0.0552 g Substanz gaben 0.0106 g Platin.  
 0.1911 g Substanz gaben 0.0367 g Platin.

Ber. für $(C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt 19.32	19.23 19.2 pCt.

Das bromwasserstoffsäure Salz krystallisirt aus heissem Wasser in prächtigen langen prismatischen Nadeln, die Krystallwasser enthalten.

0.4648 g Substanz verlieren bei 105° 0.0238 g aq.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr + 1aq$	Gefunden
aq 4.49	5.12 pCt.

0.1981 g getrocknete Substanz gaben 0.0972 g Bromsilber.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr$	Gefunden
Br 20.78	20.88 pCt.

Das jodwasserstoffsäure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, es krystallisirt jedoch aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden, krystallwasserhaltigen Blättchen. Aus einer mässig verdünnten Lösung des salzsauren Salzes fällt auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure das Jodhydrat, ähnlich wie das Nitrat, krystallinisch aus.

0.182 g Substanz gaben 0.0985 g Jodsilber.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HJ$	Gefunden
J 29.38	29.23 pCt.

Das salpetersaure Salz zeigt dieselbe Schwerlöslichkeit, wie sie von Liebermann und Giesel von ihrem Methylcocaïn nitrat beschrieben wird. Insbesondere haben wir auch constatirt, dass auf Zusatz von Salpetersäure aus der wässrigen Lösung des salzsauren Rechtscocaïns das schwerlösliche Nitrat ausfällt. Dieses Verhalten konnten wir in unserer früheren Publication deshalb nicht erwähnen, weil wir es erst jetzt, in Folge der Angabe von Liebermann und Giesel studirt haben. Das Salz wurde sowohl aus heissem Wasser, als auch aus heissem Alkohol umkrystallisirt und in glänzenden rechteckigen Blättchen erhalten.

0.1346 g Substanz gaben 9.3 ccm Stickstoff bei  $16^{\circ}$  und 742.5 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HNO_3$	Gefunden
N 7.65	7.8 pCt.

Das Rechtscocaïnsulfat scheidet sich als sehr leicht lösliches Salz ab, wenn man eine Lösung des Alkaloïds in verdünnter Schwefelsäure im Exsiccator eindunsten lässt; in Alkohol ist es schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen, unansehnlichen, nicht sehr deutlichen Formen. Wir haben das Salz auch dargestellt, indem wir zur Lösung des Alkaloïds in absolutem Alkohol concentrirte Schwefelsäure gaben, beim Erkalten scheidet sich das Sulfat dann aus.

0.1811 g Substanz gaben 0.1044 g Baryumsulfat.

0.2031 g Substanz gaben 0.1156 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot H_2SO_4$	Gefunden
$H_2SO_4$ 24.19	24.26 23.96 pCt.

Das freie Rechtscocaïn haben wir, wie schon erwähnt, zum ersten Mal durch Berühren mit Benzoylrechtsecgoninäthylester zum Krystallisiren gebracht; nachdem wir aber im Besitz der festen Substanz waren, bot es nicht die geringsten Schwierigkeiten mehr, auch grössere Mengen des als Oel aus den verschiedenen Salzen abgeschiedenen Alkaloïds durch Reiben mit den Krystallen, genau so wie es Liebermann und Giesel von ihrem Methylcocaïn beschrieben, zu strahlig harten und zwar prismatischen Krystallen erstarren zu lassen. Dieselben konnten nicht umkrystallisirt werden, da sie sich aus den zur Anwendung gebrachten Lösungsmitteln immer als Oel abschieden. Das feste Rechtscocaïn schmilzt, indem es schon vorher erweicht, bei  $43-45^{\circ}$ .

0.1898 g Substanz gaben 8.2 ccm Stickstoff bei  $15^{\circ}$  und 731 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$	Gefunden
N 4.68	4.84 pCt.

## Salzsaures Benzoylrechtsecgonin.

Gerade so wie das Methylcocaïn nach den Angaben von Liebermann und Giesel sich beim Erhitzen mit Wasser viel schwerer zerlegen lässt als das gewöhnliche Cocaïn, wird auch das Rechtscocaïn beim Erwärmen mit Wasser viel schwerer als die normale Verbindung verseift. So mussten wir z. B. 3 g Rechtscocaïn zur Ueberführung in Benzoylsecgonin etwa 48 Stunden mit Wasser erwärmen. Dabei bildet sich aber auch Benzoësäure, die durch Ausschütteln mit Aether entfernt wird; dunstet man alsdann die Flüssigkeit ein und giebt Salzsäure hinzu, so fällt das salzsaure Benzoylrechtsecgonin aus, welches aus absolutem Alkohol oder aus Wasser zuweilen in Nadelchen, meistens aber in kurzen, dicken, gut ausgebildeten Prismen krystallisirt, die unter Zersetzung bei 244—245° schmelzen.

Auch durch Erwärmen mit ammoniakhaltigem Wasser konnten wir das Rechtscocaïn in Benzoylrechtsecgonin überführen, dabei wird jedoch eine reichliche Menge Benzoësäure und viel Rechtsecgonin gebildet, welch' letzteres sich durch die Leichtlöslichkeit des salzsauren Salzes in angesäuertem Wasser vom salzsauren Benzoylrechtsecgonin trennen lässt. Auch nach dem Verfahren, welches Liebermann und Giesel beim Verseifen ihres Methylcocaïns benutzt haben, konnten wir das Benzoylrechtsecgoninchlorhydrat gewinnen. Zu dem Zweck wurde eine gesättigte Lösung von salzsaurem Rechtscocaïn in concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 90° digerirt, die abgeschiedene nicht unbeträchtliche Menge Benzoësäure durch Ausschütteln mit Aether entfernt, das noch zum grössten Theil in Lösung befindliche salzsaure Benzoylrechtsecgonin durch Eindunsten zur Abscheidung gebracht. Wir haben die Bildung von salzsaurem Benzoylrechtsecgonin auch häufig wahrgenommen, als wir bei der Darstellung des salzsauren Rechtscocaïns die letzten stark sauren Mutterlaugen auf dem Wasserbad einengten.

0.155 g Substanz gaben 0.3381 g Kohlensäure und 0.0865 g Wasser.

0.1241 g Substanz gaben 5 ccm Stickstoff bei 15° und 734 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{19}NO_4 \cdot HCl$	Gefunden
C	58.98	59.49 pCt.
H	6.14	6.2 »
N	4.29	4.55 »

Genau wie Liebermann und Giesel es von ihrem salzsauren Benzoylmethylecgonin beschreiben, fällt auch aus der wässrigen Lösung unserer Verbindung auf Zusatz von Salpetersäure ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag aus.

Wir gehen nunmehr dazu über, die Darstellung des Rechtsecgoninester und der dem Rechtscocaïn homologen Alkalöide zu beschreiben, die sich ebenfalls sämmtlich als rechtsdrehend erwiesen haben.

Die Rechtsecgoninester entstehen sehr leicht, wenn man je einen Theil salzsaures Rechtsecgonin mit 5 Theilen des betreffenden Alkohols übergiesst und in die Flüssigkeit so lange Salzsäure einleitet, bis das Salz gelöst und die heiss gewordene Flüssigkeit wieder erkaltet ist. Wir wollen jedoch bemerken, dass bei den höheren Gliedern, und zwar schon von der Propylverbindung an, das Auflösen durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad unterstützt werden muss. Dunstet man nun den überschüssigen Alkohol, abweichend von dem bisherigen Verfahren, direct ab und nimmt den hinterbleibenden Rückstand in Wasser auf, so kann man mit kohlensaurem Kali den Ester als Oel abscheiden und ihn mit Aether oder Chloroform ausschütteln.

Alle nach dieser äusserst expediten, ausgiebigen Methode bisher dargestellten Ester hinterbleiben mit Ausnahme der Methylverbindung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als Oele, die bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Mit Goldchlorid geben sie sämmtlich ölige Goldsalze, welche jedoch allmählich zu wasserfreien Krystallen erstarren und analysirt worden sind.

Das Goldsalz des Rechtsecgoninäthylesters wurde aus verdünntem Spirit in citronengelben Krystallen vom Schmelzpunkt  $115^{\circ}$  erhalten.

0.2013 g Substanz geben 0.0703 g Gold.

Ber. für $C_{11}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 35.60	34.97 pCt.

Das Goldsalz vom Rechtsecgoninpropylester krystallisirt ebenfalls aus verdünntem Spiritus und zwar in orangefarbenen, derben Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei  $132^{\circ}$ .

0.184 g Substanz gaben 0.0635 g Gold.

Ber. für $C_{12}H_{21}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 34.66	34.5 pCt.

Das Goldsalz des Rechtsecgoninisobutylesters stellt orangefarbene, durchsichtige Blättchen dar und schmilzt bei  $130^{\circ}$ .

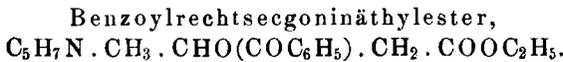
0.2245 g Substanz gaben 0.0762 g Gold.

Ber. für $C_{13}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 33.82	33.92 pCt.

Vom Rechtsecgoninamylester, welcher aus Rechtsecgoninsalz und gewöhnlichem Amylalkohol dargestellt wurde, haben wir ein öliges Goldsalz erhalten, welches nur sehr langsam und auch nicht ganz vollständig erstarrt und sich beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in gelben Prismen abscheidet, die bei ca.  $152^{\circ}$  schmelzen.

Mischt man einen dieser Rechtsecgoninester mit der doppelten Menge Benzoylchlorid, so erwärmt sich die Masse von selbst, um nach kurzer Zeit zu erstarren. Wir haben sie dann durch kurzes Er-

wärmen im Oelbad auf 160—165° wieder verflüssigt und sofort in Wasser eingetragen; nach Entfernen der sich bildenden Benzoësäure konnten wir dann mit kohlen saurem Kali die neuen Alkaloïde abscheiden. Sie wurden mit Aether extrahirt und hinterblieben nach dem Verdunsten des Lösungsmittels auch als Oele. Alle so hergestellten Alkaloïde sind dadurch ausgezeichnet, dass sie ähnlich schwer lösliche salzsaure Salze wie das Rechtscocaïn bilden, wodurch sie sich von den isomeren von W. Merck <sup>1)</sup>, auch von Einhorn <sup>2)</sup> hergestellten Alkaloïden, deren Muttersubstanz das gewöhnliche Ecgonin ist, unterscheiden.



Giebt man zu dem öligen Rohproduct Salzsäure, so scheidet sich sofort das Chlorhydrat ab, welches aus Wasser und noch besser aus absolutem Alkohol in prächtigen, durchsichtigen, häufig dreieckigen Blättchen krystallisirt, die krystallwasserhaltig sind und an der Luft bald trübe und undurchsichtig werden; sie schmelzen bei 215°.

0.2326 g Substanz verlieren bei 105° 0.0111 g Wasser.

0.215 g Substanz gaben 0.4815 g Kohlensäure und 0.129 g Wasser.

0.1807 g Substanz gaben 6.5 ccm Stickstoff bei 12° und 753 mm Druck.

0.1465 g Substanz gaben 0.061 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4 \cdot HCl + 1 aq$	Gefunden
aq 4.8	4.7 pCt.

Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4 \cdot HCl$	Gefunden
C 61.11	61.13 pCt.
H 6.78	6.66 »
N 3.96	4.23 »
Cl 10.04	10.30 »

Bei der optischen Untersuchung ergab eine 2procentige Lösung des Salzes im 2 Dcm-Rohr eine Ablenkung von + 1.6°.

Scheidet man aus dem gereinigten salzsauren Salz mit Soda das freie Alkaloïd ab und extrahirt dasselbe mit Aether, so hinterbleibt es beim Verdunsten des Lösungsmittels ebenfalls zunächst ölig. Sehr bald erstarrt es jedoch, ohne dass es eines äusseren Anstosses hierzu bedürfte, krystallinisch und zwar zu prächtigen, weissen, harten Prismen, deren Schmelzpunkt bei ca. 57° liegt.

0.1923 g Substanz gaben 7.5 ccm Stickstoff bei 14° und 736 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4$	Gefunden
N 4.41	4.44 pCt.

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert., Kiel 1886.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 47.

Benzoylrechtsegoninpropylester,  
 $C_5H_7N \cdot CH_3 \cdot CHO(COC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOC_3H_7$ .

Auf Zusatz von Salzsäure zu dem Alkaloid entsteht das salzsaure Salz, welches aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden kann und sich in durchsichtigen, flachen, weissen Prismen abscheidet, die ebenfalls Krystallwasser enthalten und bei  $220^0$  schmelzen.

0.5509 g Substanz verloren bei  $105^0$  0.026 g Wasser.

0.2088 g Substanz gaben 0.4755 g Kohlensäure und 0.125 g Wasser.

0.2053 g Substanz gaben 6.1 ccm Stickstoff bei  $9^0$  und 756 mm Druck.

Ber. für $C_{19}H_{25}NO_4 \cdot HCl + 1aq$	Gefunden
aq 4.66	4.72 pCt.

Ber. für $C_{19}H_{25}NO_4 \cdot HCl$	Gefunden
C 62.04	62.10 pCt.
H 7.07	6.65 »
N 3.81	3.55 »

Eine 2.6 procentige Lösung des Chlorhydrates dreht die Ebene des polarisirten Lichtes im 2 Dcm-Rohr um  $+ 2.4^0$ .

Benzoylrechtsegoninisobutylester,  
 $C_5H_7N \cdot CH_3 - CHO(COC_6H_5) - CH_2 \cdot COOC_4H_9$ .

Auch dieses Alkaloid löst sich leicht in verdünnter Salzsäure auf, und aus der Flüssigkeit scheidet sich bald das Chlorhydrat ab. Dasselbe kann sowohl aus heissem Wasser als aus absolutem Alkohol und Essigester umkrystallisirt werden und wird dann in verfilzten Nadeln erhalten, die wasserhaltig sind und bei  $201^0$  schmelzen.

0.2927 g Substanz verloren bei  $105^0$  0.0135 g aq.

0.1889 g Substanz gaben 0.4355 g Kohlensäure und 0.119 g Wasser.

0.2029 g Substanz gaben 6.9 ccm Stickstoff bei  $14^0$  und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{27}NO_4 \cdot HCl + 1aq$	Gefunden
aq 4.25	4.61 pCt.

Ber. für $C_{20}H_{27}NO_4 \cdot HCl$	Gefunden
C 62.91	62.87 pCt.
H 7.07	6.99 »
N 3.66	3.97 »

Eine 2.5 procentige Lösung des salzsauren Salzes zeigte im 2 Dcm-Rohr eine Ablenkung von  $+ 2.3^0$ .

Benzoylrechtsegoninamylester,  
 $C_5H_4N \cdot CH_3 - CHO(COC_6H_5) - CH_2 \cdot COOC_5H_{11}$ .

Wenn man diese Verbindung mit Salzsäure zusammenbringt, so bildet sich ebenfalls unmittelbar ein weisses salzsaures Salz, welches auch aus Wasser, Alkohol und Essigester in verfilzten Nadeln krystallisirt, die jedoch kein Krystallwasser enthalten und bei  $217^0$  schmelzen.

0.179 g Substanz gaben 0.4187 g Kohlensäure und 0.1172 g Wasser.  
 0.2074 g Substanz gaben 6.7 ccm Stickstoff bei 13° und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{29}NO_4 \cdot HCl$		Gefunden
C	63.72	63.79 pCt.
H	7.58	7.27 »
N	3.54	3.74 »

Eine 2.2 procentige wässrige Lösung des Salzes zeigte im 2 Dcm-Rohr eine Ablenkung von + 1.7°.

Das bromwasserstoffsaurer Salz ist in Wasser schwerer löslich als das Chlorhydrat und krystallisirt in weissen Blättchen.

Wir haben aus den gereinigten Salzen der Propyl-, Isobutyl- und Amylverbindung die freien Alkaloide als farblose Oele wieder abgetrennt in der Hoffnung, dass es uns gelingen möchte, dieselben ebenfalls zur Krystallisation zu bringen, was allerdings bisher noch nicht möglich war; vielleicht wird aber das eine oder andere Alkaloid während der Ferien doch noch fest, und werden wir dann später hierüber noch Angaben machen.

Die Salze der vorstehend beschriebenen 4 neuen rechtsdrehenden Alkaloide erzeugen auf der Zunge ganz ähnliche anästhesirende Wirkungen wie das gewöhnliche Cocaïn.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass im hiesigen Laboratorium schon seit einigen Wochen die Darstellung anderer acylierter Rechts-ecgoninester in Angriff genommen worden ist und insbesondere auch alle diejenigen säuresubstituirten Rechtsecgoninmethylester theils schon dargestellt worden sind, theils noch dargestellt werden sollen, von denen die entsprechenden vom gewöhnlichen Ecgonin sich ableitenden Isomeren schon bekannt sind.

#### 146. J. Stahl: Ueber Aethylxylole.

(Eingegangen am 31. März.)

Jacobsen<sup>1)</sup> publicirte vor einiger Zeit Notizen über die vermittelst der 3 isomeren Monobromxylole nach Fittig's Methode gewonnenen Aethylxylole und ihre Sulfoderivate. Wiederholungen und Erweiterungen dieser Versuche ergaben nachstehende Resultate.

#### I. Einwirkung von Jodäthyl und Natrium auf die Monobromderivate der 3 isomeren Xylole.

Die Synthesen wurden in bekannter Weise ausgeführt. Sie verliefen bei gewöhnlicher Temperatur glatt und waren nach 6—8 Tagen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2515.