

Mittheilungen.

1. Alfons Deckers und Alfred Einhorn: Ueber einige Rechtscoacaine.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 24. Decbr. 1890; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vom Rechtsecgonin¹⁾ sind bisher nur eine Reihe von Estern der Benzoylverbindung untersucht worden; es hat sich aber gezeigt, dass man sowohl in das Rechtsecgonin selber, als auch in seinen Methyl-ester, gerade so leicht, wie dies bei dem normalen Ecgonin gelingt, auch andere Säureradiale einführen kann und sollen im Folgenden unsere Erfahrungen niedergelegt werden, welche wir bei der Darstellung des Cinnamyl- und Isovalerylrechtsecgoninmethylesters, sowie des *o*-Phtalyldirechtsecgonindimethylesters gesammelt haben.

Cinnamylrechtsecgoninmethylester, $C_5H_7N(CH_3)CHO(CO.CH:CH.C_6H_5).CH_2COOCH_3.$

Diese Substanz, welche ein mit dem von Liebermann²⁾ entdeckten Cinnamylcoacain isomeres Alkaloïd darstellt, wurde erhalten, als man gleiche Gewichtsmengen Rechtsecgoninmethylester und Cinnamylchlorid in einem Kölbchen ca. 12—15 Minuten auf 150—160° erhitzte, es resultirte dann ein flüssiges Reactionsproduct, welches beim Eintragen in Wasser Zimmtsäure abscheidet. Entfernt man dieselbe und macht die Flüssigkeit hernach mit kohlen-saurem Kali alkalisch, so scheidet sich das Alkaloïd ab, welches in Aether aufgenommen wird und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als ein gelb gefärbtes Oel zurückbleibt, das übrigens schon nach ca. 48 Stunden fest wird. Zur Reinigung wurde es in das in Wasser schwer lösliche salzsaure Salz übergeführt und aus diesem als nahezu farbloses Oel wieder abgeschieden, welches nun schon nach wenigen Stunden zu langen strahlenförmig gruppirten Prismen vom Schmelzpunkt 68° erstarrt.

0.253 g Substanz lieferten 0.6413 g Kohlensäure und 0.169 g Wasser.

0.170 g Substanz lieferten 6.5 ccm Stickstoff bei 7.2° und 736 mm Druck.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 468, 979.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3372.

Ber. für $C_{19}H_{23}NO_4$		Gefunden
C	69.33	69.13 pCt.
H	6.99	7.36 »
N	4.25	4.21 »

Das salzsaure Salz dieses Alkaloïdes krystallisirt aus heissem Wasser in schönen weissen Nadeln, es schmilzt bei 186—188°.

0.2005 g Substanz gaben 0.0776 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl$		Gefunden
Cl	9.69	9.55 pCt.

Eine 2.11 procentige alkoholische Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes im 2 dm-Rohr um + 2°.

Das Platindoppelsalz wird erhalten auf Zusatz von Platinchlorid zu der heissen wässerigen Lösung des salzsauren Salzes, es scheidet sich aus absolutem Alkohol in hellgelben, kleinen Nadeln ab, die bei 208—210° schmelzen.

0.0623 g Substanz lieferten 0.0115 g Platin.

Ber. für $(C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	18.21	18.42 pCt.

Das Goldsalz krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen, orangefarbigen Nadeln, die bei 164° schmelzen.

0.1635 g Substanz gaben 0.0476 g Gold.

Ber. für $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HClAuCl_3$		Gefunden
Au	29.34	29.11 pCt.

Das bromwasserstoffsäure Salz krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln, es schmilzt bei 209°.

0.1746 g Substanz gaben 0.0786 g Bromsilber.

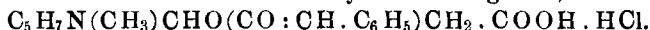
Ber. für $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HBr$		Gefunden
Br	19.48	19.26 pCt.

Das salpetersäure Salz, welches in kaltem Wasser noch schwerer löslich ist, wie das salzsaure, setzt sich aus heissem Wasser in prächtigen langen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 197° liegt.

0.176 g Substanz gaben bei 12° und 745 mm Druck 10.6 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HNO_3$		Gefunden
N	7.14	7 pCt.

Salzsaures Cinnamylrechtsegonin,



Zur Darstellung dieses Körpers erhitzen wir 3 g salzsaures Rechtssegonin mit 5 g Cinnamylchlorid in einem Kölbchen auf 150—160°. Bei dieser Temperatur ging unter Entbinden von Salzsäure die Reaction vor sich und war nach ca. 20 Minuten, nach welcher Zeit keine Salzsäure mehr entwich, beendigt. Zur Entfernung des überschüssigen Cinnamylchlorids wurde die erkaltete Masse mehrmals mit

Aether erschöpft, alsdann krystallisirte man das zurückbleibende salzsaure Cinnamylrechtsecgonin aus heissem Wasser um; es erscheint dann in weissen Nadelchen und schmilzt bei 236° unter Zersetzung, jedoch färbt es sich schon bei 228° dunkel.

0.2553 g Substanz gaben 0.5742 g Kohlensäure und 0.1501 g Wasser.

0.1479 g Substanz gaben 0.062 g Chlorsilber.

Ber. für $C_8H_{14}(C_9H_7O)NO_3 \cdot HCl$	Gefunden
C 61.46	61.34 pCt.
H 6.26	6.54 »
Cl 10.07	10.34 »

Ausserdem wurde das Cinnamylrechtsecgonin auch nach der von Liebermann¹⁾ zur Darstellung des normalen Cinnamylecgonins angewandten Methode erhalten. Zu einer heissgesättigten Lösung von Rechtsecgonin in Wasser (von letzterem etwa die Hälfte des Gewichtes vom Rechtsecgonin) giebt man bei Wasserbadtemperatur, während des Verlaufs einer Stunde, allmählich etwa eine moleculare Menge Zimmtsäureanhydrid, verdünnt alsdann mit Wasser und filtrirt das überschüssige Zimmtsäureanhydrid und die entstandene Zimmtsäure ab. Es verbleibt nun nach dem Eindunsten der Lösung, welche jedoch vorher zur vollständigen Entfernung der entstandenen Zimmtsäure mehrmals mit Aether ausgeschüttelt wurde, ein gelbgefärbtes Oel, aus welchem sich mit Salzsäure das Chlorhydrat des Cinnamylrechtsecgonins vom Schmelzpunkt 236° isoliren liess und mit Salpetersäure das salpetersaure Salz ausfällt, welches sich aus heissem Wasser mikrokrySTALLINISCH abscheidet.

0.1286 g Substanz lieferten bei 7.2° und 749 mm Druck 8.77 cem Stickstoff.

Ber. für $C_{18}H_{23}N_2O_7$	Gefunden
N 7.4	7.47 pCt.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes aus. Es krystallisirt aus heissem Wasser in hellgelben Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 225° .

0.6741 g Substanz gaben 0.0139 g Platin.

Ber. für $(C_9H_{14}[C_9H_7O]NO_3 \cdot HCl)_2$	Gefunden
Pt 18.69	18.74 pCt.

Das freie Cinnamylrechtsecgonin, welches wie oben erwähnt, nach dem Eindunsten der wässrigen Lösung als Oel zurückblieb, konnte anfangs nicht in den festen Zustand übergeführt werden, es erstarrte jedoch allmählich nach längerem Stehen und wurde jetzt aus heissem Wasser umkrystallisirt, aus welchem es sich in nicht sonderlich ausgebildeten unansehnlichen Kryställchen absetzte.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3372.

0.1495 g Substanz gaben bei 16° und 738 mm Druck, 6.4 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4$	Gefunden
N 4.44	4.85 pCt.

Isovalerylrechtsecgoninmethylester,
 $C_5H_7N(CH_3)CHO(COC_4H_9)CH.COOCH_3$.

Auf dieselbe Art, wie wir das Rechtscinnamylcocain erhielten, stellten wir auch, durch Einwirkung von Isovalerylchlorid auf Rechtssecgoninmethylester, bei einer Temperatur von 112—114°, den Isovalerylrechtsecgoniummethylester dar. Das Alkaloid resultirte nach dem Abdunsten des Aethers als ein helles Oel, welches bisher nicht erhalten werden konnte.

0.253 g Substanz gaben 0.5474 g Kohlensäure und 0.112 g Wasser.

0.305 g Substanz gaben bei 20° und 750 mm Druck 14 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{15}H_{25}NO_4$	Gefunden
C 63.60	63.50 pCt.
H 8.83	9.06 »
N 4.91	5.18 »

Das salzsaure Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen perlmutterartig glänzenden Blättchen, die bei 192° schmelzen.

0.3076 g Substanz gaben 0.1307 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{15}H_{25}NO_4.HCl$	Gefunden
Cl 10.95	10.72 pCt.

Eine 2.01 procentige Lösung zeigte im 2 dem-Rohr eine Ablenkung von + 1.02°. Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes aus, es scheidet sich aus heissem Wasser in schönen citronengelben Nadelchen ab, die bei 202° schmelzen.

0.0998 g Substanz gaben 0.020 g Platin.

Ber. für $(C_{15}H_{25}NO_4.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 19.93	20.04 pCt.

Das Goldsalz krystallisirt aus absolutem Alkohol und einigen Tropfen Wasser in kleinen hellgelben Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 88° liegt.

0.1034 g Substanz gaben 0.0326 g Gold.

Ber. für $C_{15}H_{25}NO_4.HClAuCl_3$	Gefunden
Au 31.53	31.52 pCt.

Das salpetersaure Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol und Aether in schönen, perlmutterartig glänzenden Blättchen, welche bei 163° schmelzen.

0.0782 g Substanz gaben bei 22° und 746 mm Druck 6.3 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{15}H_{25}NO_4.HNO_3$	Gefunden
N 8.09	8.24 pCt.

Salzsaures Isovalerylrechtsecgonin,
 $C_5H_7N(CH_3)CHO(CO C_4H_9)CH_2 \cdot COOH \cdot HCl$.

Analog der Darstellung des salzsauren Cinnamylrechtsecgonins erhielten wir bei der Einwirkung von Isovalerylchlorid auf salzsaures Rechtsecgonin, bei einer Temperatur von 114—117° das salzsaure Isovalerylrechtsecgonin. Dasselbe ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen glänzenden Nadeln aus. Es färbt sich bei 206° dunkel und schmilzt bei 236°.

0.2368 g Substanz gaben 0.4794 g Kohlensäure und 0.1675 g Wasser.
 0.4215 g Substanz gaben 0.1973 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{14}H_{23}NO_4 \cdot HCl$	Gefunden
C 54.99	55.19 pCt.
H 7.86	7.85 »
Cl 11.62	11.60 »

Das Platindoppelsalz setzt sich aus heissem Wasser in orange-farbenen Prismen ab, welche bei 216° schmelzen.

0.1121 g Substanz gaben 0.0234 g Platin.

Ber. für $(C_{14}H_{23}NO_4 \cdot HCl)PtCl_4$	Gefunden
Pt 20.52	20.87 pCt.

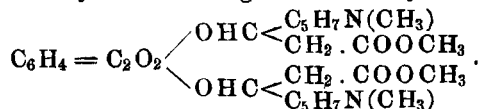
Isovalerylrechtsecgonin,
 $C_5H_7N(CH_3)CHO(CO \cdot C_4H_9)CH_2 \cdot COOH$.

Durch Schütteln der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit frisch gefälltem Silberoxyd liess sich die Salzsäure entfernen. Filtrirt man das Chlorsilber und das überschüssige Silberoxyd ab und dunstet die wässrige Lösung des freien Isovalerylrechtsecgonins ein, so bleibt dasselbe als fester Körper zurück. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus trockenem, mit Aether versetztem Methylalkohol in Nadelchen, die bei 224° unter Zersetzung schmelzen.

0.1853 g Substanz gaben 0.4235 g Kohlensäure und 0.1350 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{23}NO_4$	Gefunden
C 62.45	62.33 pCt.
H 8.55	8.10 »

***o*-Phtalyldirechtsecgonindimethylester,**



Zur Darstellung dieses Körpers wurden gleiche Gewichtsmengen von Rechtsecgoninmethylester und *o*-Phtalylchlorid in einem Kölbchen unter Rückfluss ca. 10—12 Minuten auf 150—160° erhitzt, die vollkommen flüssige Masse gab man alsdann in Wasser, filtrirte die Phtal-

säure ab, machte mit Soda alkalisch und extrahirte das Alkaloïd mit Aether. Dasselbe bleibt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als roth gefärbtes Oel zurück, welches nicht fest erhalten werden konnte.

Unsere Bemühungen, dasselbe in ein krystallisirendes salzsaures oder bromwasserstoffsäures Salz überzuführen, waren ohne Erfolg, wohl aber gelang es uns, das jodwasserstoffsäure Salz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol und einigen Tropfen Wasser, wenn auch in unansehnlichen Krystallen, so doch rein zu erhalten; es schmilzt bei 226°.

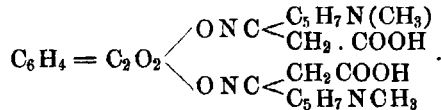
0.1814 g Substanz gaben 0.2823 g Kohlensäure und 0.0849 g Wasser.

0.261 g Substanz gaben bei 19° und 749 mm Druck 7.9 cem Stickstoff.

0.3542 g Substanz gaben 0.2105 g Jodsilber.

	Ber. für $C_{25}H_{36}N_2O_8(HJ)_2$	Gefunden
C	42.91	42.45 pCt.
H	4.85	5.19 »
N	3.57	3.41 »
J	32.3	32.06 »

o-Phtalyldirectsegonin.



Diese Substanz bildet sich beim allmählichen Eintragen von Phtalsäureanhydrid in eine heisse, wässrige vollständig concentrirte Lösung von Rechtsegonin.

Die Reactionsmasse wird nach dem Erkalten mehrmals mit Aether erschöpft, um das überschüssige Phtalsäureanhydrid zu entfernen, nach dem Eindunsten hinterbleibt alsdann das Phtalyldirectsegonin als gelbgefärbtes Oel, welches bisher nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Das jodwasserstoffsäure Salz wurde aus der alkoholischen Lösung mit Aether in schwach gelb gefärbten, unansehnlichen Kryställchen gefällt, die bei 103° schmelzen.

0.1985 g Substanz gaben 0.2990 g Kohlensäure und 0.0812 g Wasser.

0.1747 g Substanz gaben 0.1083 g Jodsilber.

	Ber. für $C_{26}H_{32}N_2O_8 \cdot (HJ)_2$	Gefunden
C	41.32	41.06 pCt.
H	4.53	4.50 »
J	33.50	33.43 »