

Ber. für $C_7H_7NOCl_4$		Gefunden		
C	31.94	32.75	—	— pCt.
H	2.66	2.97	—	— «
N	5.32	—	5.48	— «
Cl	53.99	—	—	53.74 «

Wenn man das directe Einwirkungsproduct von Unterchloriger Säure auf Tropin mit Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, so löst es sich, wie erwähnt, unter Entbindung von freim Chlor auf. Beim Erkalten krystallisirt alsdann das salzsaure Salz der chlorärmeren Verbindung in weissen glänzenden Blättchen aus, die bei  $162^{\circ}$  schmelzen und bei der Behandlung mit Wasser in Salzsäure und die bei  $108^{\circ}$  schmelzende freie Verbindung zerlegt werden, dementsprechend lässt sich beim Auflösen dieser, noch schwach basische Eigenschaften zeigenden Verbindung, in concentrirter Salzsäure das bei  $162^{\circ}$  schmelzende Chlorhydrat auch leicht gewinnen.

In der Hoffnung nähere Aufschlüsse über die Natur der bei  $108^{\circ}$  schmelzenden Verbindung zu bekommen, haben wir dieselbe mit Zinn und Salzsäure und auch mit Natrium und Natriumamalgam in Alkoholischer Lösung behandelt, ohne dass es uns jedoch gelungen wäre, hierbei eine für weitere Untersuchungen ausreichende Menge einer neuen Verbindung zu erhalten. Bei dem zuerst erwähnten Versuch resultirte eine winzige Menge einer Base, die ein in kleinen, gelben glänzenden Nadeln krystallisirendes Goldsalz bildete und nach der Behandlung mit Natrium konnte mit Wasserdämpfen auch nur eine Spur einer basischen Verbindung übergetrieben werden, die den Geruch der Piperidinbasen zeigte.

### 198. Alfred Einhorn und Berthold Rassow. Ueber das Dihydroxyanhydroecgonin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Königl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Schon vor etwa 4 Jahren hat der Eine<sup>1)</sup> von uns sich mit der Oxydation des Anhydroecgonins beschäftigt und neben Oxalsäure dabei nur geringe Mengen Ecgonin und Cocayloxyessigsäure erhalten, trotz aller Bemühungen wollte es damals nicht gelingen, die dem Anhydroecgonin zugehörige Dioxysäure zu fassen, wir haben neuerdings, unter etwas veränderten Bedingungen diese Oxydationsversuche

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3035.

wieder aufgenommen, wobei wir in der That zum Dihydroxyanhydroecgonin gelangt sind.

Lässt man zu einer Lösung von 10 g salzsaurem Anhydroecgonin in 1500 ccm Wasser, die vorher mit kohlensaurem Natron schwach alkalisch gemacht ist, bei einer + 1° nicht übersteigenden Temperatur unter fortwährendem Umrühren, was zweckmässig mittels einer Turbine geschieht, 778 ccm einer 1 procentigen Lösung von übermangansaurem Kali tropfen, was in etwa 3 Stunden geschehen ist, so findet sich nunmehr in der Flüssigkeit hauptsächlich Dihydroxyanhydroecgonin vor, daneben sind jedoch auch andere basische und saure Oxydationsproducte entstanden, welche die Isolirung der Dioxysäure beträchtlich erschweren. Man filtrirt zunächst vom Mangansuperoxydhydrat Niederschlag ab, säuert mit Salzsäure an und engt die Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter Zugabe von etwas Alkohol ein. Vor dem vollständigen Eindunsten empfiehlt es sich, die sauren Oxydationsproducte, welche schwer lösliche Barytsalze geben, zu entfernen. Man gibt deshalb Barytwasser zu der Flüssigkeit, welches sofort einen Niederschlag erzeugt, leitet hiernach Kohlensäure ein, filtrirt die aufgekochte Flüssigkeit ab und dampft sie nun ein, wobei ein dunkler zäher Syrup hinterbleibt, aus dem man die anorganischen Salze durch Extraction mit Metbylalkohol trennt. Da es häufig grosse Schwierigkeiten bereitet, das Dihydroxyanhydroecgonin zum Krystallisiren zu bringen, so wollen wir noch speciell anführen, dass wir das Rohproduct stets nach einander in alkoholischer und schwach salzsaurer wässriger Lösung mit Thierkohle gekocht haben und eine vollständige Entfärbung nur bei starker Verdünnung der Flüssigkeit bewirken konnten. Sät man in das zu einem zähen Syrup eingeengte salzsaure Dibydroxyanhydroecgonin Spuren der krystallisirten Verbindung ein, so wird die Masse allmählich, freilich häufig erst nach Wochen und Monaten, fest. Zur vollständigen Reinigung streicht man den Krystallbrei auf Thon, behandelt ihn mit absolutem Alkohol und krystallisirt ihn aus verdünntem Alkohol um, man erhält das salzsaure Dihydroxyanhydroecgonin alsdann in kleinen weissen Kryställchen, die bei 251° schmelzen.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass wir eine Reihe von Versuchen angestellt haben, um die umständliche und zumal zeitraubende Reinigung der vorliegenden Verbindung zu verbessern, es wurde zu dem Zweck mit dem Perbromid, dem Perjodid und der Phosphorwolframsäure-Verbindung gearbeitet, wobei wir jedoch keine besseren Resultate zu erzielen vermochten.

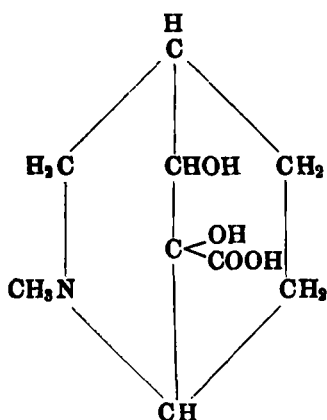
Die Elementaranalyse, welche Herr Dr. A. Marquardt auszuführen die Güte hatte, ergab Folgendes:

0.2368 g Substanz liefern 0.3963 g Kohlensäure und 0.144 g Wasser.

0.1818 g Substanz liefern 8.5 ccm Stickstoff bei 735 mm Druck und 14°.

Ber. für $C_9H_{16}NClO_4$	Gefunden
C 45.47	45.64 pCt.
H 6.74	6.75 „
N 5.89	5.31 „

Demnach ist die neue Verbindung durch Anlagerung zweier Hydroxylgruppen an das Anhydroecgonin entstanden und kommt dem Dihydroxyanhydroecgonin, wenn man die Merling'sche<sup>1)</sup> Anhydroecgoninformel zu Grunde legt, folgende Constitution zu:



#### Dihydroxyanhydroecgoninmethylester.

Man erhält diese Verbindung auf dem gewöhnlichen Wege durch Sättigung der methylalkoholischen Lösung des salzsauren Salzes der Dioxysäure mit trockenem Salzsäuregas. Da ein weiteres Erwärmen unnöthig ist, wird der Alkohol sofort auf dem Wasserbade vollständig verjagt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und der Ester mit viel kohlen saurem Kali abgeschieden, er schwimmt dann als ölige Schicht auf der Flüssigkeit und wird mit Chloroform ausgeschüttelt. Zur Reinigung kann man ihn entweder aus Chloroform, in dem er ganz ausserordentlich leicht löslich ist mit Petroleumäther fractionirt ausfällen oder man krystallisirt ihn, und das dürfte die zweckmässigere Methode sein, aus Aether, worin er allerdings ziemlich schwer löslich ist, um, man erhält ihn dann in wohlausgebildeten, derben prismatischen Täfelchen, die 138—139° schmelzen und bei der Elementaranalyse folgende Zahlen liefern.

0.1938 g Substanz gaben 0.3951 g Kohlensäure und 0.1391 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{17}O_4N$	Gefunden
C 55.81	55.61 pCt.
H 7.91	8.00 „

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3116.

Das salzsaure Salz, das Nitrat und Sulfat des Esters sind in Wasser sehr leicht löslich, desgleichen das Golddoppelsalz, welches beim Einengen der wässrigen Lösung ölig ausfällt und erst allmählig erstarrt.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in röthlich gelben Nadelchen, die aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von Alkohol ausfallen und bei  $210^{\circ}$  schmelzen.

0.1852 g Substanz liefern 0.0431 g Platin.

Ber. für $(C_{10}H_{16}O_4N)_2.PtCl_6$	Gefunden
Pt 23.17	23.27 pCt.

### Dihydroxyanhydroecgonin.

Durch 24stündiges Kochen des Esters der Dioxysäure mit Wasser wird derselbe verseift, beim Eindunsten hinterbleibt alsdann eine krystallinische Masse, die durch Aufstreichen auf Thon und Ausfällen aus der wässrigen Lösung mit absolutem Alkohol leicht zu reinigen ist. Die freie Säure zersetzt sich gegen  $280^{\circ}$  unter Hinterlassung eines ungeschmolzenen Rückstandes. Sie löst sich in Wasser und Methylalkohol leicht auf, in Spirit ist sie schwer und in absolutem Alkohol und Aether garnicht löslich.

0.1809 g Substanz gaben 0.03562 g Kohlensäure und 0.1247 g Wasser.

Ber. für $C_9H_{15}NO_4$	Gefunden
C 53.73	53.68 pCt.
H 7.46	7.68 »

Mit Pikrinsäure giebt die Dioxysäure eine aus feinen gelben Nadeln bestehende Fällung, mit starker Kalilauge erscheinen grosse Nadeln, die augenscheinlich einem Kalisalz angehören und sich beim Verdünnen leicht wieder auflösen, mit ammoniakalischer Kupferlösung konnte kein Niederschlag erhalten werden.

### Benzoylirung des Methylesters.

Wird der fein zerriebene Dihydroxyanhydroecgoninester allmählich in die 3 bis 4fache Menge Benzoylchlorid bei Wasserbadtemperatur eingetragen und hernach noch einige Stunden weiter erwärmt, so löst sich derselbe zunächst unter Braunfärbung auf, aber bald findet die Ausscheidung einer festen Masse statt. Nach beendeter Einwirkung giesst man das Reactionsproduct in Wasser, filtrirt die abgeschiedene Benzoësäure ab, kocht den Rückstand mit Wasser aus und giebt zu den vereinigten Filtraten Soda, wodurch das Product der Benzoylirung abgeschieden wird. Man nimmt es in Aether, von dem es sehr leicht gelöst wird auf, beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt alsdann eine syrupöse Masse, welche durchaus nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Wie sich alsbald herausstellte, besteht die-

selbe aus 2 Alkaloïden. Mit verdünnter Salzsäure entstehen nämlich 2 Chlorhydrate, von denen das eine in Wasser sehr leicht, das andere indessen beträchtlich schwerer löslich ist, jedoch wollte es nicht gelingen mit Hilfe der salzsauren Salze die Alkaloïde vollständig zu trennen, wozu sich jedoch die Nitrats als sehr geeignet erwiesen. Es entspricht dem schwer löslichen salzsauren Salz ein in heissem Wasser ebenfalls sehr schwer lösliches Nitrat, welches in kaltem Wasser fast unlöslich ist, hingegen ist das Nitrat des anderen Alkaloïdes beträchtlich schwerer löslich als sein salzsaures Salz, indessen löst es sich in heissem Wasser leicht auf.

#### Monobenzoyldihydroxyanhydroecgoninmethylester.

Nach 2 bis 3maligem Umkrystallisiren wurde das leicht lösliche Nitrat, welches der Monobenzoylverbindung angehört, in schönen grossen glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 215—216° erhalten. Eine Stickstoffbestimmung des Nitrats lieferte folgendes Resultat.

0.1979 g Substanz gaben 13.5 ccm Stickstoff bei 10° und 722 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{22}O_3N_2$	Gefunden
N 7.36	7.75 pCt.

Zur Darstellung des freien Alkaloïds wurde die wässrige Lösung des Nitrats mit Soda versetzt und die abgeschiedene Verbindung in Aether aufgenommen, der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibende Rückstand erstarrte bei der Berührung mit etwas Rechtscocaïn vollständig und wurde aus der Lösung in absolutem Alkohol durch Ausfällen mit Wasser in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 107—108° erhalten. Die Verbrennung des Benzoyldihydroxyanhydroecgoninester lieferte folgendes Ergebniss.

0.1916 g Substanz gaben 0.4468 g Kohlensäure und 0.1169 g Wasser.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_5$	Gefunden
C 63.95	63.62 pCt.
H 6.58	6.78 "

Das in Wasser leicht lösliche salzsaure Salz schmilzt bei 202—203° unter Zersetzung.

0.195 g Substanz gaben 0.0785 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{17}H_{22}NO_3Cl$	Gefunden
Cl 9.96	9.95 pCt.

Das Golddoppelsalz bildet beim Umkrystallisiren aus Wasser feine glänzende Nadeln, die bei 172—173° schmelzen.

0.1887 g Substanz gaben 0.0563 g Gold.

Ber. für $C_{17}H_{22}NO_3 \cdot AuCl_4$	Gefunden
Au 29.81	29.84 pCt.

Das Platindoppelsalz erscheint beim Umkrystallisiren aus Wasser ebenfalls in Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 207—208° liegt.

0.1446 g Substanz gaben 0.0264 g Platin.

Ber. für $(C_{17}H_{23}NO_5)_2.Pt.Cl_6$	Gefunden
Pt 18.65	18.26 pCt.

#### Dibenzoyldihydroxyanhydroecgoninmethylester.

Das in Wasser und ebenfalls in absolutem Alkohol schwer lösliche Nitrat dieses Alkaloids krystallisirt in feinen, centimeterlangen Nadeln, die bei 189—190° schmelzen und bei der Stickstoffbestimmung folgendes Resultat geben.

0.1913 g Substanz liefern 10.6 ccm Stickstoff bei 14° und 725 mm Druck.

Ber. für $C_{24}H_{26}N_2O_9$	Gefunden
N 5.75	6.21 pCt.

Das freie Alkaloid wird in der Weise dargestellt, dass man das in Wasser suspendirte fein gepulverte Nitrat mit Natriumcarbonat und Aether so lange schüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Der Aether hinterlässt dann nach dem Verdunsten das neue Alkaloid als strahlige Krystallmasse, die in absolutem Alkohol leicht löslich ist und auf Zusatz von Wasser in feinen Nadelchen erscheint, die bei 99—100° schmelzen. Das freie Alkaloid sowohl als seine Salze spalten, zumal beim Umkrystallisiren, mit grosser Leichtigkeit Benzoesäure ab, die sich schon durch den Geruch kenntlich macht, weshalb es uns leider auch nicht gelungen ist, weder das Alkaloid selber, noch seine Derivate in vollständig reinem Zustand zu erhalten. Die Elementaranalysen des freien Alkaloids zeigten stets einen zu geringen Kohlenstoffgehalt an, jedoch scheint es uns trotzdem nicht zweifelhaft, dass doch der Dibenzoyldihydroxyanhydroecgoninester vorliegt, der geringe Mengen der Monobenzoylverbindung enthalten mag.

0.179 g Substanz gaben 0.4328 g Chlorid und 0.0923 g Wasser.

0.1669 g Substanz gaben 0.4068 g Chlorid und 0.0867 g Wasser.

0.1741 g Substanz gaben 0.4265 g Chlorid und 0.0946 g Wasser.

Berechnet		Gefunden	
für $C_{17}H_{21}NO_5$	für $C_{24}H_{25}NO_6$		
C 63.95	68.09	65.92	66.44 66.8 pCt.
H 6.58	5.91	5.76	5.75 6.0 »

Das salzsaure Salz scheidet sich aus Wasser in Krystallen ab, die bei 280° schmelzen.

0.1823 g Substanz gaben 0.057 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{24}H_{26}NO_5Cl$	Gefunden
Cl 7.71	7.73 pCt.

Das Platindoppelsalz erscheint beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser als schwer lösliche, undeutliche Krystallmasse vom

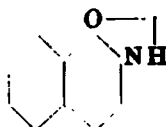
Schmp. 205°, auch das Golddoppelsalz wurde dargestellt und als hellgelbe Masse von nicht dentlichem Krystallhabitus und dem Schmp. 208° erhalten.

Schliesslich möchten wir noch anführen, dass Hr. Prof. P. Ehrlich in Berlin so liebenswürdig gewesen ist, die physiologische Untersuchung der salzsauren Salze der beiden benzoylirten Dihydroxyanhydroecgoninester zu übernehmen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Hr. Prof. Ehrlich theilte uns mit, dass der salzsaure Monobenzoyldihydroxyanhydroecgoninester kaum anaesthetisch wirkt und in der Leber jedoch die charakteristische Cocaïndegeneration hervorruft, dabei aber ebenso wie der salzsaure Dibenzoyl-ester ausserordentlich wenig toxisch wirkt. Letzterer zeigt noch eine dentliche, wenn auch schwache anaesthesirende Wirkung und ist ohne jeden Einfluss auf die Leber.

### 199. Frédéric Reverdin und Ch. de la Harpe: Zur Kenntniss der Amidonaphtolsulfosäuren.

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn).

Wir haben beobachtet, dass sich beim Erwärmen einer Lösung von Amidonaphtolsulfosäure,  $C_{10}H_5 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot HSO_3(1.2.4)$ , in Natriumcarbonat auf dem Wasserbad in Gegenwart von Luft ein violetter Farbstoff bildet, der sich in saurem Bade auf Wolle fixirt und hierbei als tiefen Ton ein Schwarz giebt, das grosse Widerstandsfähigkeit gegen Seife und Licht zeigt, und der auch auf metallischen Beizen wie Cbrom u. s. w. anfärbt. Wir haben ausserdem einen Farbstoff mit denselben Eigenschaften erhalten durch Sulfonirung des Oxydationsproducts des Amidonaphtols,  $C_{10}H_5 \cdot OH \cdot NH_2(1.2)$ , das Liebermann<sup>1)</sup> unter dem Namen Imidooxynaphtalin beschrieben hat



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 55.