

Mittheilungen.

72. Otto Antrick: Das optische Verhalten des Cocaïns und eine Methode zur Prüfung seines salzsauren Salzes auf Reinheit.

(Eingegangen am 15. Jan.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vielfache Anwendung des Cocaïns in Form seines salzsauren Salzes und die dadurch bedingte fabrikatorische Gewinnung des letzteren, hat mich veranlasst, nach einer Methode zu suchen, welche es ermöglicht, in relativ kurzer Zeit mit genügender Genauigkeit die Reinheit eines fraglichen Präparates zu bestimmen, denn die Ermittlung des Schmelzpunktes allein, sowie die von der Pharmacopöe-Commission des Deutschen Apothekervereins geforderten Reactionen — Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.84 und beim Verbrennen auf Platin — sind immerhin keine Kriterien der absoluten Reinheit, und letztere muss man unter allen Umständen von einem Präparat, welches innerlich und subcutan gegeben wird, verlangen. Auch die organische Elementaranalyse führt nicht immer zu ganz scharfen Resultaten, abgesehen davon, dass mit ihrer Ausführung relativ grosse Zeitverluste verknüpft sind.

Ich habe daher versucht, das optische Verhalten des Cocaïns analytischen Zwecken nutzbar zu machen.

Das Cocaïn theilt mit vielen organischen Pflanzenstoffen die Eigenschaft, in seinen Lösungen die Ebene des polarisirten Lichtes abzulenken und zwar nach links (—). Da aber die Grösse dieser Ablenkung nicht nur von der Menge der sogenannten activen Substanz allein abhängig ist, sondern auch noch von verschiedenen anderen Factoren — Temperatur, Dichte, Lösungsmittel — beeinflusst wird, welche allein oder insgesammt auf das Drehungsvermögen einwirken, so war es nöthig, die Rotationswinkel von Lösungen des Cocaïns und seines Chlorhydrates verschiedener Concentration zu bestimmen, um aus den erhaltenen Zahlen die Constanten einer Formel, in diesem Falle:

$$[\alpha]_D = A + B \cdot q \text{ und } [\alpha]_D = A - B \cdot c$$

zu berechnen.

Ich habe diese Bestimmungen ausgeführt und theile weiter unten die erhaltenen Zahlen sowie die Art der Beobachtungen mit.

Zunächst verwandte ich ein aus der chemischen Fabrik von Benno Jaffé & Darmstaedter, Charlottenburg, stammendes Prä-

parat, von welchem mir die genannte Firma ein genügendes Quantum zur Untersuchung überliess. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle den Herren Dr. Jaffé und Dr. Darmstaedter für ihre Bereitwilligkeit und Liebenswürdigkeit meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Das untersuchte Cacaïnsalz kommt unter dem Namen

I. *Cocain muriatic soluble crystallisat.*

in den Handel und entsprach allen, von der Pharmacopoe-Commission des deutschen Apothekervereins gestellten Anforderungen. Es löste sich in concentrirter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.84 ohne jede Spur von Färbung; auch die Lösungen in concentrirter Salpetersäure und Salzsäure blieben farblos. Beim Erhitzen auf Platinblech verbrannte es mit russender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; im Uebrigen zeigte es die Reactionen mit Pikrinsäure und Jodlösung; erstere erzeugte eine gelbe, letztere eine braunrothe Fällung, welche noch bei einer Concentration von 1 Theil Cocaïnsalz in 10 000 Theilen Wasser eintrat. Durch diese Reaction unterscheidet sich das Cocain von dem Coffein.

Der Schmelzpunkt des untersuchten Präparates, der sich durch Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol auch nicht änderte, lag bei 181.5°; in Wasser löste es sich mit einer ganz geringen Trübung; es wurde deshalb und weil Präparate aus anderen Fabriken ein ähnliches Verhalten zeigten, verdünnter Alkohol von der unten angegebenen Concentration als Lösungsmittel zu den optischen Versuchen genommen. Zum Ueberfluss wurden von dem umkristallisierten und bei 100° getrockneten Präparat Verbrennungen und eine Chlorbestimmung gemacht.

- | | | | | |
|----------------------|-------|-----------------------|-----|-----------------------|
| I. 0.1708 g Substanz | gaben | 0.1042 g Wasser | und | 0.3751 g Kohlensäure. |
| II. 0.0962 g | * | 0.0580 g | " | 0.2112 g " |
| III. 0.3722 g | * | 0.1554 g Chlorsilber. | | |

| Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$ | Gefunden | | |
|--------------------------------------------|----------|-------|-------|
| | I. | II. | III. |
| C 60.09 | 59.89 | 59.87 | — |
| H 6.48 | 6.77 | 6.70 | — |
| Cl 10.46 | — | — | 10.33 |

Die Verbrennungen wurden mit Bleichromat im einseitig geschlossenen Rohr ausgeführt; die hierbei erhaltenen Zahlen stimmen ziemlich gut mit der von Lossen¹⁾ angegebenen Formel $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$, überein. Die Differenzen bewegen sich innerhalb der Fehlergrenzen; jedenfalls passen die gefundenen Werthe viel besser zu der Lossen'schen Formel als zu der von Niemann²⁾ aufgestellten $C_{16}H_{20}NO_4HCl$, welche 58.81 pCt. C, 6.43 pCt. H und 10.87 pCt. Cl

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 134, 358.

²⁾ Annal. Chem. Pharm. 114, 213 u. ff.

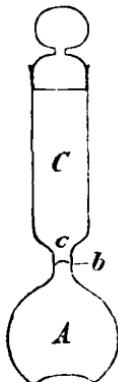
verlangt. Durch diese Analysen findet die Formel $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$ aufs Neue ihre Bestätigung.

Die so nach allen Richtungen hin auf ihre Reinheit geprüfte Substanz diente mir zur Ermittlung der Constanten A u. B der Formeln:

$$[\alpha]_D = A + B \cdot q \text{ und } [\alpha]_D = A - B \cdot c,$$

worin q das Lösungsmittel, bier Alkohol vom spec. Gew. 0.93529 bei 20° (bezogen auf Wasser von 4° als Einheit) bedeutet und den man leicht durch Mischen von 60 Gewichtstheilen absoluten Alkohols mit 90 Gewichtstheilen Wasser erhält; c ist die Concentration der Lösungen, d. h. die Anzahl Gramme des Cocaïnsalzes in 100 cbcm Lösung.

Zur Herstellung der Lösungen dienten mir Kölbchen von nebenstehender Form, die ich mir eigens für diese Bestimmungen habe anfertigen lassen; sie ermöglichen die Ermittlung des Prozentgehaltes und des spezifischen Gewichts der Lösungen in einer Operation und sind namentlich für schnelles Arbeiten empfehlenswerth.



Das Kölbchen A, welches 25 cbcm fasst, hat einen Hals von nur 5 mm lichter Weite, welcher ein genaues Einstellen auf die Marke b ermöglicht; bei c erweitert sich derselbe zu einem cylindrischen Gefäss C, welches durch einen gut eingeschliffenen Stopfen verschliessbar ist und nahezu die gleiche Capacität hat wie A. Diese Anordnung gestattet ein inniges Mischen der Lösungen dadurch, dass man die letzteren wiederholt aus A nach C und umgekehrt fliessen lässt. Soll das Kölbchen gleichzeitig als Pyknometer dienen, so ermittelt man den Wasserinhalt von A bei 20° .

Bei Herstellung der Lösungen schüttet man die Substanz in C und sucht soviel wie möglich von der letzteren durch Rütteln nach A zu bringen — bei trocknem Gefäss und gepulvertem Material gelingt dies sehr leicht — spült mit dem Lösungsmittel die Reste aus C in A, bringt Kölbchen mit Inhalt auf 20° , füllt bei dieser Temperatur bis zur Marke auf und wägt. Das so gefundene Gewicht dient zur Ermittlung des Prozentgehaltes sowie zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Die Drehungswinkel der Lösungen sind mit einem von der Firma Schmidt & Haensch, Berlin, nach Landolt's¹⁾ Angaben angefertigten Polaristrobometer mit Lippich'schem Polarisator bestimmt, welcher 0.01° abzulesen gestattete und dessen wahrscheinlicher Fehler ± 1 Minute beträgt. Als Lichtquelle dienten Natriumflammen und demnach beziehen sich alle späteren Angaben von Drehungswinkeln

¹⁾ Zeitschrift für Instrumentenkunde 1883, 121.

auf gelbe Lichtstrahlen. Die Lösungen wurden in mit Wasserbadmänteln versehenen Röhren beobachtet, die während der Beobachtung durch genau temperiertes Wasser auf 20° gehalten wurden. Zur Vermeidung des Druckes, durch den möglicherweise Polarisation der Deckglässchen eintreten konnte, wurden die Verschluss schrauben der Röhren mit doppelten weichen Lederringen versehen; sämtliche anderen Operationen sind nach Landolt's¹⁾ Angaben ausgeführt.

Die spezifischen Gewichte sind mit einem Sprengel'schen Pyknometer ermittelt, zum Theil auch gleichzeitig mit dem oben beschriebenen Kölbchen bestimmt worden, wobei sich übereinstimmende Resultate ergeben haben.

*Specifisches Drehungsvermögen des Cocain muriat. solub. cryst.
Jaffé & Darmstaedter²⁾.*

| No. | p | q | d_4^{20} | L | α_D^{20} | Spec. Drehung $[\alpha]_D$ gefunden | berechnet | Differenz |
|-----|--------|--------|------------|--------|-----------------|----------------------------------------|-----------|-----------|
| 1 | 6.331 | 93.669 | 0.95217 | 199.95 | - 8.065 | - 66.909 | - 66.963 | - 0.054 |
| 2 | 10.560 | 89.440 | 0.96089 | " | - 13.473 | - 66.401 | - 66.306 | + 0.095 |
| 3 | 13.873 | 86.127 | 0.97190 | " | - 13.730 | - 65.760 | - 65.791 | - 0.031 |

Trägt man die für die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ gefundenen Werthe und diejenigen für q in ein Coordinaten netz ein, so bildet die Verbindungslinie der drei Schnittpunkte eine fast gerade Linie und es ist daher die Formel $[\alpha]_D = A + B \cdot q$ anwendbar, für die sich folgende Werthe berechnen:

$$[\alpha]_D = 52,414 + 0.15532 \cdot q,$$

wobei $[\alpha]_D$ wegen der Linksdrehung negativ zu nehmen ist.

Multiplicirt man p mit d, so erhält man c. Die so ermittelten Werthe ergiebt die folgende Tabelle:

¹⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen etc. Braunschweig 1879.

²⁾ Bezüglich der Zeichen ist zu bemerken, dass

p die Procente Cocainsalz in 100 Gewichtstheilen Lösung,

q " " verdünnten Alkohols in 100 Gewichtstheilen Lösung,

d_4^{20} das spezifische Gewicht der Lösung bei 20°, bezogen auf Wasser von 4° als Einheit,

c = p · d die Concentration,

L die Länge der Flüssigkeitsröhre in Millimetern,

α_D^{20} der bei der Temperatur 20° ermittelte Ablenkungswinkel,

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha_D^{20} \cdot 10^4}{L \cdot p \cdot d} \text{ oder } \frac{\alpha_D^{20} \cdot 10^4}{L \cdot c}$$

bedeutet.

| No. | c | L | α_D^{20} | Specifische Drehung [α_D] gefunden | berechnet | Differenz |
|-----|--------|--------|-----------------|------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 1 | 6.028 | 199.95 | - 8.065 | - 66.909 | - 66.961 | - 0.052 |
| 2 | 10.147 | " | - 13.473 | - 66.401 | - 66.316 | + 0.085 |
| 3 | 13.483 | " | - 17.730 | - 65.760 | - 65.793 | - 0.033 |

aus der sich für die Formel $[\alpha]_D = A - B \cdot c$ die Werthe:

$$[\alpha]_D = 67.904 - 0.15654 \cdot c$$

ableiten.

Die nach beiden Formeln berechneten spezifischen Drehungen schliessen sich den gefundenen gut an.

In genau der nämlichen Weise habe ich für verschiedene andere Cocaïnsorten des Handels die specifische Rotation ermittelt; zunächst diejenige des

II. *Cocain hydrochloric solubil. Merck.*

Dieses Präparat schmolz bei 182.5°; seine Lösung in Wasser war trübe, auch in verdünntem Alkohol löste es sich nicht ganz klar auf. Eine Chlorbestimmung ergab 10.19 pCt. Cl, während die Formel $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$ 10.46 pCt. Cl verlangt. Den von der oben genannten Pharmacopoe-Commission gestellten Anforderungen entsprach das Präparat vollständig.

Specifisches Drehungsvermögen des *Cocain hydrochloric. Merck.*

| No. | p | q | d_4^{20} | L | α_D^{20} | Spec. Drehung [α_D] gefunden | berechnet | Differenz |
|-----|--------|--------|------------|--------|-----------------|------------------------------------------|-----------|-----------|
| 1 | 6.309 | 93.691 | 0.95177 | 199.95 | - 8.046 | - 67.018 | - 67.095 | - 0.077 |
| 2 | 9.417 | 90.583 | 0.95965 | " | - 12.050 | - 66.688 | - 66.604 | + 0.084 |
| 3 | 11.879 | 88.121 | 0.96644 | " | - 15.212 | - 66.267 | - 66.216 | + 0.051 |
| 4 | 14.809 | 85.191 | 0.97409 | 100.15 | - 9.419 | - 65.695 | - 65.754 | - 0.059 |

Die graphische Darstellung der für $[\alpha]_D$ gefundenen Werthe führt auch hier zu einer geraden Linie; die daraus berechnete Gleichung ist:

$$[\alpha]_D = 52.308 + 0.15783 \cdot q.$$

Aus der folgenden Tabelle ergeben sich für die Formel $[\alpha]_D = A - B \cdot c$:

| No. | c | L | α_{D}^{20} | Specifische Drehung $[\alpha]_{\text{D}}$ gefunden | Specifische Drehung $[\alpha]_{\text{D}}$ berechnet | Differenz |
|-----|--------|--------|--------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | 6.004 | 199.95 | — 8.046 | — 67.018 | — 67.069 | — 0.051 |
| 2 | 9.037 | » | — 12.050 | — 66.688 | — 66.586 | + 0.102 |
| 3 | 11.481 | » | — 15.212 | — 66.267 | — 66.198 | + 0.069 |
| 4 | 14.452 | 100.15 | — 9.419 | — 65.695 | — 65.730 | — 0.035 |

Die Werthe: $[\alpha]_{\text{D}} = 68.023 - 0.15898 \cdot c$.

III. Das Cocaïn muriatic. Boehringer.

Schmelzpunkt 185° , war ebenfalls nicht ganz klar in Wasser löslich; in verdünntem Alkohol dagegen löste es sich vollkommen klar. Eine Chlorbestimmung ergab 10.17 pCt. Cl (Theorie 10.46 pCt. Cl). Gegen concentrirte Schwefelsäure sowie beim Verbrennen auf Platinblech verhielt es sich wie das aus der Fabrik von Jaffé & Darmstaedter hervorgegangene Cocaïn muriat. solub. cryst.

Specifisches Drehungsvermögen des Cocaïn muriatic. Boehringer.

| No. | p | q | d_4^{20} | L | α_{D}^{20} | Spec. Drehung $[\alpha]_{\text{D}}$ gefunden | Spec. Drehung $[\alpha]_{\text{D}}$ berechnet | Differenz |
|-----|--------|--------|------------|--------|--------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------|
| 1 | 6.898 | 93.102 | 0.95347 | 199.95 | — 9.018 | — 68.574 | — 68.628 | — 0.054 |
| 2 | 10.288 | 89.712 | 0.96192 | » | — 13.483 | — 68.140 | — 68.044 | + 0.096 |
| 3 | 13.292 | 86.708 | 0.97034 | » | — 17.404 | — 67.483 | — 67.526 | — 0.043 |

Hieraus berechnet sich für B der Werth: 0.17245, für A 52.573; demnach:

$$[\alpha]_{\text{D}} = 52.573 + 0.17245 \cdot q.$$

| No. | c | L | α_{D}^{20} | Specifische Drehung $[\alpha]_{\text{D}}$ gefunden | Specifische Drehung $[\alpha]_{\text{D}}$ berechnet | Differenz |
|-----|--------|--------|--------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | 6.577 | 199.95 | — 9.018 | — 68.574 | — 68.624 | — 0.050 |
| 2 | 9.896 | » | — 13.483 | — 68.140 | — 68.047 | + 0.093 |
| 3 | 12.898 | » | — 17.404 | — 67.483 | — 67.524 | — 0.041 |

Für die Formel $[\alpha]_{\text{D}} = A - B \cdot c$ erhält man aus obiger Tabelle:
 $[\alpha]_{\text{D}} = 69.769 - 0.17407 \cdot c$.

IV. Cocaïn hydrochloric crystall. puriss. E. Schering.

Dieses Präparat löste sich ebenfalls trübe in Wasser; die Lösung in Alkohol von der oben angegebenen Concentration war jedoch ganz

klar. Der Schmelzpunkt lag bei 184°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure blieb farblos; im Uebrigen entsprach es allen von der Pharmacopöe-Commission des deutschen Apothekervereins gestellten Anforderungen; nur beim Verbrennen blieb ein ganz geringer Rückstand.

Der Chlorgehalt dieses Präparates wurde zu 10.65 pCt. gefunden gegen 10.46 pCt. der Theorie.]

Specifisches Drehungsvermögen des Cocaïn hydrochloric cryst. E. Schering.

| No. | p | q | d_4^{20} | L | α_D^{20} | Spec. Drehung $[\alpha]_D$ gefunden berechnet | Differenz |
|-----|--------|--------|------------|--------|-----------------|--------------------------------------------------|-----------|
| 1 | 13.086 | 86.914 | 0.96911 | 199.95 | - 16.73 | - 65.978 - 66.005 | - 0.027 |
| 2 | 18.744 | 81.256 | 0.98433 | " | - 24.05 | - 65.158 - 65.098 | + 0.060 |
| 3 | 24.753 | 75.247 | 1.00171 | " | - 31.72 | - 64.101 - 64.134 | - 0.033 |
| 4 | " | " | " | 100.12 | - 15.91 | - 64.088 - 64.134 | - 0.046 |

Auch hier führt die graphische Darstellung der ermittelten Werthe zu einer fast geraden Linie; die Rechnung ergiebt:

$$[\alpha]_D = 52.068 + 0.16036 \cdot q.$$

Für die Formel $[\alpha]_D = A - B \cdot c$ ergiebt sich aus der folgenden Zusammenstellung:

$$[\alpha]_D = 67.951 - 0.15458 \cdot c.$$

| No. | c | L | α_D^{20} | Specifische Drehung $[\alpha]_D$ gefunden | berechnet | Differenz |
|-----|--------|--------|-----------------|----------------------------------------------|-----------|-----------|
| 1 | 12.682 | 199.95 | - 16.73 | - 65.978 | - 65.991 | - 0.013 |
| 2 | 18.460 | " | - 24.05 | - 65.158 | - 65.097 | + 0.061 |
| 3 | 24.795 | " | - 31.72 | - 64.101 | - 64.118 | - 0.018 |
| 4 | 24.795 | 100.12 | - 15.91 | - 64.088 | - 64.118 | - 0.038 |

Endlich wurde noch das

V. *Cocaïn hydrochlor. puriss. anhydric. Jaffé & Darmstaedter*, dessen Schmelzpunkt bei 181.5 lag, untersucht. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure von 1.84 spec. Gewicht blieb vollkommen farblos und ähnlich verhielt sich die Lösung in Salz- und Salpetersäure. Die wässerige Lösung war vollkommen klar und blank; beim Verbrennen auf Platinblech blieb ein ganz geringer Rückstand. Der Chlorgehalt entsprach nahezu dem von der Theorie geforderten. Es wurden 10.26 pCt. und 10.33 pCt. Cl gefunden; die Formel $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$ verlangt 10.46 pCt. Cl. Bei der Verbrennung mit Bleichromat wurden gefunden: 59.93 pCt C und 6.69 pCt. H. (Theorie 60.09 pCt. C, 6.48 pCt. H.)

Specifisches Drehungsvermögen des Cocaïn hydrochlor. puriss. anhydric. Jaffé & Darmstaedter.

| No. | p | q | d_4^{20} | L | α_D^{20} | Spec. Drehung [α_D] gefunden | berechnet | Differenz |
|-----|--------|--------|------------|--------|-----------------|------------------------------------------|-----------|-----------|
| 1 | 7.309 | 92.691 | 0.95390 | 199.95 | - 9.322 | - 66.869 | - 66.916 | - 0.047 |
| 2 | 11.276 | 88.724 | 0.96431 | 100.15 | - 7.224 | - 66.340 | - 66.275 | + 0.065 |
| 3 | 14.725 | 85.275 | 0.97346 | " | - 9.414 | - 65.577 | - 65.717 | - 0.140 |
| 4 | 23.844 | 76.156 | 0.99978 | " | - 15.349 | - 64.290 | - 64.243 | + 0.047 |

Die graphische Darstellung der beobachteten Werthe giebt auch in diesem Falle eine gerade Linie; es resultirt für die Formel: $[\alpha]_D = A + B \cdot q$

$$[\alpha]_D = 51.931 + 0.16167 \cdot q.$$

Aus der folgenden Tabelle ergiebt sich für die Formel $[\alpha]_D = A - B \cdot c$:

| No. | c | L | α_D^{20} | Specifische Drehung [α_D] gefunden | berechnet | Differenz |
|-----|--------|--------|-----------------|------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 1 | 6.972 | 199.95 | - 9.322 | - 66.869 | - 66.915 | - 0.046 |
| 2 | 10.873 | 100.15 | - 7.224 | - 66.340 | - 66.280 | + 0.060 |
| 3 | 14.334 | " | - 9.414 | - 65.577 | - 65.715 | - 0.138 |
| 4 | 23.838 | " | - 15.349 | - 64.290 | - 64.166 | + 0.024 |

$$[\alpha]_D = 68.052 - 0.163 \cdot c.$$

Die für die verschiedenen Cocaïnsorten ermittelten Zahlen mögen nochmals in übersichtlicher Weise geordnet hier eine Stelle finden.

| No. | Bezeichnung | Constanten für $A + B \cdot q = [\alpha]_D$ | | Constanten für $A - B \cdot c = [\alpha]_D$ | |
|------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------|------------------------------------------------|---------|
| | | A | B | A | B |
| I. | Cocaïn muriat. solub. cryst. Jaffé & Darmstaedter | 52.414 | 0.15532 | 67.904 | 0.15654 |
| II. | Cocaïn hydrochl. solub. Merck | 52.308 | 0.15783 | 68.023 | 0.15898 |
| III. | Cocaïn muriat. Boehringer . . | 52.573 | 0.17245 | 69.769 | 0.17407 |
| IV. | Cocaïn hydrochloric cryst. puriss. E. Schering | 52.068 | 0.16036 | 67.951 | 0.15458 |
| V. | Cocaïn hydrochlor. puriss. anhyd. Jaffé & Darmstaedter . . | 51.931 | 0.16167 | 68.052 | 0.16300 |

Vergleicht man die correspondirenden Werthe mit einander, so ergiebt sich eine Uebereinstimmung derselben, welche in Anbetracht der erheblichen Extrapolationen als eine sehr nahe bezeichnet werden kann; man darf daher wohl die untersuchten Präparate unbedenklich für rein halten. Nur die für das Boehringer'sche Präparat ermittelten Zahlen scheinen mir etwas zu hoch zu sein, insbesondere die beiden Werthe 0.17245 und 0.17407 für B, weshalb ich behufs Feststellung der Mittelwerthe für A und B dieses für das Boehringer'sche Cocaïnchlorhydrat ermittelten Zahlen ausschliesse und nur aus I, II, IV und V das Mittel nehme. Hiernach ist die specifische Drehung des salszauren Cocaïns von der Formel $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$ in verdünnter alkoholischer Lösung ausgedrückt durch die Gleichung:

$$[\alpha]_D = 52.180 + 0.1588 \cdot q.$$

Für die Formel $[\alpha]_D = A - B \cdot c$ ergeben sich aus I, II, IV und V folgende Constanten:

$$[\alpha]_D = 67.982 - 0.15827 \cdot c.$$

In beiden Fällen ist $[\alpha]_D$, wie schon oben erwähnt, negativ zu nehmen.

Setzt man in obigen Formeln $q = 0$, so bezeichnen die dadurch erhaltenen Zahlen die specifische Drehung der reinen Substanz und diese Zahlen sind charakteristische Merkmale für das salzsche Cocain; sie ändern sich mit dem Zusatz von verdünntem Alkohol als Lösungsmittel und diese ganze Veränderung wird ersichtlich, wenn man $q = 100$ setzt.

| $[\alpha]_D$ der reinen Substanz $q = 0$ | $[\alpha]_D$ beim Maximum der Verdünnung $q = 100$ |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| I. 52.414 | 67.946 |
| II. 52.308 | 68.091 |
| III. 52.573 | 69.818 |
| IV. 52.068 | 68.104 |
| V. 51.931 | 68.098 |
| Mittel aus I, II, IV, V 52.180 | 68.060 |

Die ganze Veränderung ist also 15.88°.

Setzt man $c = 0$, so ist A im Mittel = 67.982.

Wie schon oben erwähnt, kann man mit Hülfe der für die Constanten ermittelten Werthe andere Präparate auf Reinheit untersuchen; man braucht zu dem Ende nur den Winkel zu messen, um den die Ebene des polarisierten Lichtes durch eine Lösung des fraglichen Cocaïnsalzes in verdünntem Alkohol von dem oben angegebenen spezifischen Gewicht abgelenkt wird. Zweckmässig wird man sich hierbei des beschriebenen Kölbchens bedienen und eine Lösung her-

Man wird diese Zahlen nie ganz genau erhalten, zumal wenn man nur eine Beobachtung macht; es empfiehlt sich daher, bei der nämlichen Temperatur für dieselbe Lösung mehrere Messungen des Ablenkungswinkels zu machen und aus den erhaltenen Zahlen das Mittel zu nehmen.

Ergiebt sich hierbei ein Werth, welcher bei einer Lösung von der Concentration:

$c = 10$ zwischen 13.25° und 13.31° und für

$c = 20$, 25.90° und 25.96°

liegt, so ist das Präparat zweifellos rein.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Werthe für $[\alpha]_D$ und die nach der Gleichung: $[\alpha]_D = 67.982 - 0.15827 \cdot c$ berechneten gegenüberstellt; ferner die bei 20° gemessenen Ablenkungswinkel α_D^{20} und die nach der Formel: $\alpha_D^{20} = \frac{[\alpha]_D \cdot 1 \cdot c}{100}$ berechneten.

(Siehe umstehende Tabelle.)

Wie man sieht, zeigt die Lösung 4 des Merck'schen Präparates die grösste Abweichung: $0.072^\circ = 4.3$ Minuten; die Differenzen bei den übrigen Lösungen sind erheblich niedriger: $0.04^\circ = 2.4$ Minuten ist hier das Maximum.

Der wahrscheinliche Fehler einer Bestimmung ist $\mp 0.028^{\circ}$ oder 1.68 Minuten und man wird diese Zahl als äusserst zulässige Grenze der Abweichung gelten lassen müssen, welche ein reines Präparat unter den oben angegebenen Bedingungen beobachtet, zeigen darf.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch die specifische Rotation der Cocaïnbase in Chloroform bestimmt. Zur Darstellung der letzteren wurden nur die optisch untersuchten Lösungen der salzauren Cocaïne benutzt, aus denen durch Natriumcarbonat die freie Base gefällt wurde. Ein einmaliges Umkristallisiren aus Alkohol lieferte dieselbe im Zustande völliger Reinheit; ihr Schmelzpunkt lag bei 98°.

¹⁾ Sind die Röhren nicht genau 2 dcm lang, so lässt sich der für jede andere Länge l gefundene Winkel mittelst einfacher Proportion auf den für 2 dcm reduciren; die Ablenkung ist der Dicke der Schicht (Länge der Röhre) direct proportional.

| Bezeichnung des Präparates | Lösg. No. | [α] _D gefunden | [α] _D berechnet | Differenz | α^{20° | α^{20° | Differenz |
|---------------------------------------------------------------|--------------|---------------------------------------|----------------------------------------|-----------|---------------------|------------------------------------|-----------|
| | | | | | gefunden | $\alpha_D^{20^\circ}$ berechnet | |
| I. Cocain mur. solub. cryst. Jaffé & Darmstaedter. | 1 | -66.909 | -67.028 | 0.119 | -8.055 | -8.079 | 0.014 |
| | 2 | -66.401 | -66.376 | 0.025 | -13.473 | -13.467 | 0.006 |
| | 3 | -65.760 | -65.848 | 0.088 | -17.730 | -17.752 | 0.022 |
| | 4 | -67.018 | -67.032 | 0.014 | -8.046 | -8.047 | 0.001 |
| II. Cocain hydrochl. Merck. | 1 | -66.688 | -66.552 | 0.136 | -12.050 | -12.026 | 0.024 |
| | 2 | -66.267 | -66.165 | 0.102 | -15.212 | -15.189 | 0.023 |
| | 3 | -66.695 | -65.699 | 0.004 | -9.419 | -9.491 | 0.072 |
| | 4 | -65.978 | -65.975 | 0.003 | -16.73 | -16.73 | 0.000 |
| IV. Cocain hydrochloric cryst. puriss. Schering. | 1 | -65.158 | -65.060 | 0.098 | -24.05 | -24.01 | 0.04 |
| | 2 | -64.101 | -64.058 | 0.043 | -31.72 | -31.76 | 0.04 |
| | 3 | -64.088 | -64.058 | 0.030 | -15.91 | -15.90 | 0.01 |
| | 4 | -66.869 | -66.878 | 0.009 | -9.392 | -9.323 | 0.001 |
| V. Cocain hydrochlor. puriss. anhydric. Jaffé & Darmstaedter. | 1 | -66.340 | -66.261 | 0.079 | -7.224 | -7.215 | 0.009 |
| | 2 | -65.577 | -65.713 | 0.136 | -9.414 | -9.433 | 0.019 |
| | 3 | -64.290 | -64.209 | 0.081 | -15.349 | -15.329 | 0.020 |
| | 4 | | | | | | |

Zur Analyse sowie zu den optischen Versuchen wurde gut krystallisiertes Cocain verwandt, welches vor seiner Verwendung kurze Zeit im Schmelzen erhalten war, da es im krystallirten Zustande hartnäckig geringe Mengen Lösungsmittel zurückhält¹⁾; das geschmolzene wurde nach dem Erstarren schnell gepulvert und noch einige Zeit über Chlorcalcium getrocknet.

- I. 0.2752 g Substanz gaben 0.1621 g Wasser und 0.6762 g Kohlensäure.
 II. 0.3673 g Substanz gaben 0.2219 g Wasser und 0.9015 g Kohlensäure.

| Berechnet für C ₁₇ H ₂₁ NO ₄ | | Gefunden | |
|---------------------------------------------------------------|-------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 67.33 | 67.01 | 66.93 pCt. |
| H | 6.93 | 6.54 | 6.71 > |

Specifisches Drehungsvermögen des Cocaïns in Chloroform bei 20°

| No. | p | q Chloro- form | d ₄ ²⁰ | L | α _D ²⁰ | Specif. Drehung [α] _D gefunden berechnet | Differenz |
|-----|--------|----------------------|------------------------------|--------|------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | 9.925 | 90.075 | 1.4480 | 199.95 | - 4.700 | - 16.356 - 16.354 | + 0.002 |
| 2 | 15.643 | 84.357 | 1.4293 | > | - 7.295 | - 16.319 - 16.320 | - 0.001 |
| 3 | 18.793 | 81.207 | 1.4190 | > | - 8.691 | - 16.299 - 16.302 | - 0.003 |
| 4 | 20.242 | 79.758 | 1.4126 | > | - 9.310 | - 16.283 - 16.293 | - 0.010 |
| 5 | 25.484 | 74.516 | 1.3971 | > | - 11.590 | - 16.280 - 16.263 | + 0.017 |

Die graphische Darstellung dieser Resultate führt zu einer geraden Linie; es lässt sich mithin die specifische Rotation des Cocaïns ausdrücken durch die Formel $[\alpha]_D = A + B \cdot q$, welche sich durch Einfügung der Werthe für A und B so gestaltet:

$$[\alpha]_D = 15.827 + 0.005848 \cdot q, \text{ wobei } [\alpha]_D \text{ negativ zu nehmen ist.}$$

Die beobachteten Werthe schliessen sich den berechneten sehr gut an, so dass man als specifische Drehung für die eine Substanz ($q = 0$ gesetzt) den Werth — 15.827 erhält.

Eine nachträgliche Bestimmung, die zur Controlle ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

| p | q | d ₄ ²⁰ | L | α _D ²⁰ | Specifische Drehung [α] _D gefunden berechnet | Diff. |
|--------|--------|------------------------------|---------|------------------------------|------------------------------------------------------------|---------|
| 18.977 | 81.023 | 1.4181 | 100.15. | 4.400 | — 16.325 — 16.300 | + 0.025 |

welches mit der Rechnung ziemlich gut übereinstimmt.

Wünschenswerth wäre es, zu untersuchen, ob das schon von Lossen dargestellte Spaltungsproduct des Cocaïns, das Ecgonin, optisch aktiv ist und bejahendenfalls die specifische Rotation dieses

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 134, 354.

Körpers zu ermitteln. Gern würde ich dieser Frage im Anschluss an die vorstehende Untersuchung näher getreten sein, allein die Veränderung meiner Lebensstellung hindert mich an der Ausführung der diesbezüglichen Versuche.

Berlin. Chemisches Laboratorium der Königl. Landwirthschaftlichen Hochschule.

73. R. Nietzki und Fr. Kehrmann: Zur Kenntniss der secundären und tertiären Chinone.

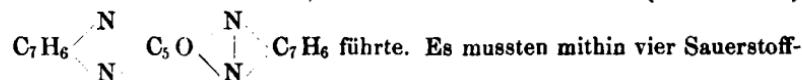
(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben Nietzki und Benckiser unter dem Namen »Trichinoyl¹⁾ einen Körper beschrieben, welcher als das tertiäre Chinon der Benzolreihe aufgefasst wurde.

Das Trichinoyl (die Oxycarboxylsäure von Lerch) ist der Bruttoformel C₈H₁₆O₄ gemäss zusammengesetzt. Die Thatsache, dass es durch Reduction zunächst in Rhodizonsäure C₆H₂O₆ (das secundäre Dioxychinon des Benzols) und schliesslich in Hexaoxybenzol C₆H₆O₆ übergeht, führte zu der Ansicht, dass dem Körper die Formel C₆O₆ + 8H₂O zukommt.

Diese Ansicht gewann eine weitere Stütze durch das analoge Verhalten der Leukonsäure, welche der Formel C₅H₁₀O₁₀ entsprechend zusammengesetzt ist, und bei welcher der Nachweis geführt werden konnte, dass diese Formel in C₅O₅ und 5H₂O zerlegt werden muss.

Dieser Nachweis gelang einerseits durch die Darstellung eines Pentoxims C₅(NOH)₅, andererseits durch die von Hinsberg entdeckte Chinoxaliniureaction, welche zu einem Diazin (Dichinoxalin)



atome der wasserfreien Leukonsäure C₅O₅ durch vier zweiwerthige Stickstoffreste substituiert sein.

Es war dadurch die Existenz eines solchen Polymeren des Kohlenoxyds bewiesen, obwohl dasselbe vermutlich nur in Form seines Hydrates bestehen kann, und wir versuchten deshalb einen ähnlichen Beweis für die Richtigkeit unserer Ansicht über das Trichinoyl bei zu bringen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 499 und 1833.