

Mittel). Die Formel für die monomolekulare Reaction ergiebt hingegen für die stärkere Lösung 0.0093 als Anfangswert, für die schwächere 0.0059. Auch nehmen die nach dieser Formel berechneten Werthe mit der Zeit ziemlich stark ab. Demnach scheinen mir auch E. Petersen's Versuche für die Annahme der Autokatalyse beweisend zu sein.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

414. Richard Willstätter: Ueber ein Isomeres des Cocaïns.

[Fünfte¹⁾ Mittheilung über »Ketone der Tropingruppe.«]

[Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. August.)

Aus dem Tropinon, dem bei gemässigter Oxydation von Tropin entstehenden Keton, lässt sich auf dem Wege der Blausäureanlagerung eine Reihe von Verbindungen darstellen, welche isomer sind mit den Spaltungsproducten des Cocaïns und mit diesem Alkaloid selbst.

Das in einer früheren Mittheilung beschriebene Tropinoncyanhydrin²⁾ liefert nämlich bei der Verseifung eine wohlkristallisirte, neutral reagirende Verbindung, welche die Zusammensetzung des Ecgonins ($C_9H_{15}NO_3$) besitzt und im Gegensatz zu diesem das Carboxyl und Hydroxyl an das nämliche Kohlenstoffatom gebunden enthält. Für dieses Ecgoninisomere habe ich die Bezeichnung » α -Ecgonin« vorgeschlagen; in gleicher Weise (mittels der Cocaïnnomenclatur unter Voransetzung des Buchstabens » α «) mögen nun die davon abgeleiteten Derivate bezeichnet werden, um die Analogie mit dem Cocaïn und seinen Spaltungsproducten auszudrücken und gleichzeitig den Unterschied in der Constitution anzudeuten.

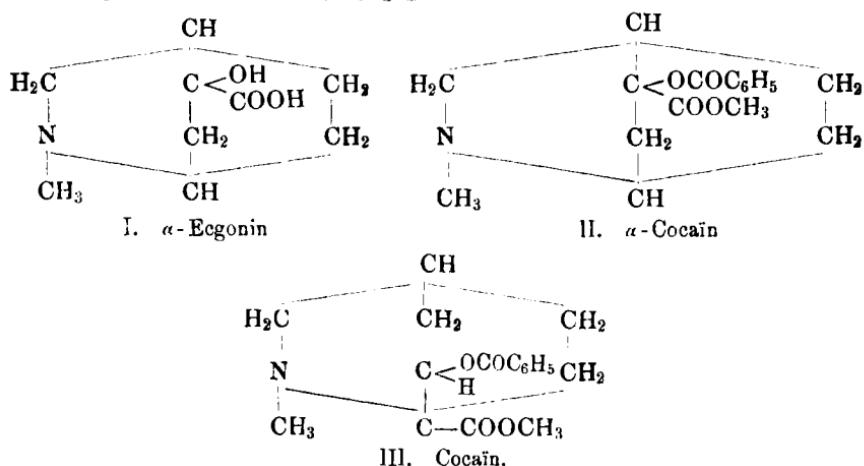
Aus dem α -Ecgonin wurden durch Esterificirung und Benzoyllirung mit Hülfe der Methoden, welche C. Liebermann und F. Giesel³⁾ sowie A. Einhorn und O. Klein⁴⁾ zum Aufbau des Cocaïns aus seinen Spaltungsproducten gedient haben, α -Ecgoninmethyl-ester, Benzoyl- α -Ecgonin und α -Cocain dargestellt, ausgezeichnet kry stallisirende Verbindungen, welche in vieler Hinsicht mit den entsprechenden Substanzen der Cocaïnreihe Aehnlichkeit zeigen. Die anästhetische Wirkung des Cocaïns scheint aber dem neuen Isomeren völlig zu fehlen.

¹⁾ Die vier ersten Abhandlungen: Diese Berichte 29, 393, 936, 1575, 1636.

²⁾ Diese Berichte 29, 1575. ³⁾ Diese Berichte 21, 3196.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 3335.

Den aus Tropin synthetisch gebildeten Analogen von Egonin und Cocaïn kommen die folgenden Constitutionsformeln (I und II) zu, welchen ich die von A. Einhorn und Y. Tabara¹⁾ vorgeschlagene Cocaïnformel (III) gegenüberstelle:



Es muss indessen erwähnt werden, dass weder bei den Tropin-abkömmlingen noch beim Cocaïn die Stellung der Substituenten sicher bekannt ist.

In ihrem chemischen Verhalten lassen das α -Egonin und seine Derivate bemerkenswerthe Unterschiede von den Cocaïnspaltungsproducten erkennen. Es war ein wesentliches Ziel dieser Arbeit, die Jodalkylate der α -Cocaïnreihe zu untersuchen und mit den Egoninesterjodmethylanthen zu vergleichen. Letztere zeigen bekanntlich ebenso wie Anhydroegoninesterjodmethylyat nach den Untersuchungen A. Einhorn's²⁾ und seiner Schüler eine interessante Spaltungsreaction; sie zerfallen beim Erwärmen mit wässrigen Alkalien leicht und glatt in Dimethylamin und *p*-Methylendibydrobenzoësäuren. Im Gegensatz hierzu sind in der α -Egoningruppe die Jodmethylanthen, von denen eine grössere Anzahl untersucht wurde und nachfolgend drei beschrieben werden sollen, von auffallender Beständigkeit; das α -Egoninmethylesterjodmethylyat z. B. erfuhr bei stundenlangem Erhitzen mit Alkalien oder mit Mineralsäuren keine Veränderung, abgesehen von der Verseifung der Estergruppe, mithin gleicht es in seinem Verhalten völlig dem Jodmethylyat des Picecolinsäureäthylesters³⁾.

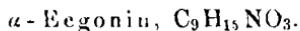
¹⁾ Diese Berichte 26, 324.

²⁾ A. Einhorn u. Y. Tabara, diese Berichte 26, 324. A. Einhorn u. A. Friedländer, diese Berichte 26, 1490. A. Einhorn u. R. Willstätter, diese Berichte 27, 2439; Ann. d. Chem. 280, 96.

³⁾ R. Willstätter, diese Berichte 29, 389.

Es zeigt sich also deutlich, dass die merkwürdige Labilität des Egoninesterjodmethylats nicht auf Rechnung des darin enthaltenen Ringsystems zu setzen ist, sondern durch die Anordnung der Substituenten bedingt wird. Wie geringe Unterschiede in der Zusammensetzung das Verhalten der Jodmethylate beeinflussen, lehrt ja der Vergleich der Jodmethylate von Tropin¹⁾ und *n*-Methylgrauatolin²⁾ mit denen des Tropinons³⁾ und *n*-Methylgrauatoniins. Es soll deshalb weiterhin versucht werden, aus dem Cyanhydrin von Tropinon auch ein Isomeres des Anhydroecgonins zu gewinnen, da der Spaltungsversuch bei dem Jodmethylat der ungesättigten Verbindung vielleicht besseren Erfolg haben wird.

Experimenteller Theil.



Zur Darstellung von α -Egonin kann man das Tropinoncyanhydrin durch Behandeln mit conc. Salzsäure verseifen, das Chlorhydrat von beigemengtem Chlorammonium mit Hülfe von absolutem Alkohol befreien und dann mit Silberoxyd zerlegen. Viel empfehlenswerther ist es, das Tropinoncyanhydrin direct in den leicht in reinem Zustand zu isolirenden α -Egoninmethylester überzuführen und durch Hydrolyse des Esters das α -Egonin zu gewinnen.

Zur Verseifung wird der unten beschriebene Ester in wässriger Lösung mehrere Stunden lang unter Rückfluss gekocht, bis die alkalische Reaction völlig verschwunden ist; hierbei beginnt schon die Ausscheidung des Reactionsproductes, welche beim Concentriren der Lösung auf dem Wasserbade zunimmt und beim Erkalten die Flüssigkeit zu einem Brei seidenglänzender, schneeweisser Krystallblätter erstarren lässt.

Das α -Egonin ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer, aber immerhin beträchtlich löslich, in Weingeist schwer, in absolutem Alkohol äusserst schwer löslich, in Aether unlöslich. Durch Zutritt von Alkohol wird der Körper aus wässriger Lösung ausgefällt. In reinem Zustand ist derselbe — ob krystallwasserhaltig oder entwässert — nicht hygrokopisch. Eine frühere, kurze und vorläufige Angabe über α -Egonin sei hierdurch ergänzend berichtigt.

Beim Erhitzen im Rohr verliert der Körper sein Krystallwasser unter eigenthümlichem Verkündern; entwässert bräunt sich α -Egonin allmählich und schmilzt bei 305° unter Zersetzung.

¹⁾ G. Merling, diese Berichte 14, 1829; Ann. d. Chem. 216, 329; diese Berichte, 24, 3109. A. Ladenburg, diese Berichte 14, 2126; Ann. d. Chem. 217, 74.

²⁾ G. Ciamician und P. Silber, diese Berichte 26, 157 und 26, 2742.

³⁾ R. Willstätter, diese Berichte 29, 395. G. Ciamician und P. Silber, diese Berichte 29, 491.

Die wässrige Lösung der Substanz reagirt völlig neutral und zeigt schwach süßlich-bitteren Geschmack (viel schwächer als Ecgonin). Die Lösung giebt mit Phosphormolybdänsäure einen gelben, flockigen Niederschlag, dagegen mit Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Gerbsäure und Jodjodkaliumlösung keinen Niederschlag.

Die schwefelsaure Lösung von α -Ecgonin bleibt auf Zusatz eines Tropfens Permanganatlösung stundenlang roth gefärbt.

Für die Analyse wurde die Verbindung aus Wasser umkristallisiert; sie scheidet sich aus klarer, heiß gesättigter Lösung in Krystallen ab, welche 1 Mol. Wasser enthalten (Bestimmung I und II) und an der Luft allmählich verwittern. Hingegen enthält die aus wässriger Lösung mit absolutem Alkohol ausgefällte (Bestimmung III) oder durch Eindampfen der wässrigen Lösung als Krystallhaut gewonnene, lufttrockene Substanz (Bestimmung IV) nur $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Im Vacuum über Schwefelsäure wird das Krystallwasser nicht vollständig abgegeben, wohl aber bei 130° .

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}NO_3 \cdot H_2O$.

Procente: H_2O 8.87.

Gef. » » I. 8.65, II. 8.59.

Ber. für $C_9H_{15}NO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 4.64.

Gef. » » III. 4.63, IV. 4.21.

Ber. für $C_9H_{15}NO_3$:

Procente: C 58.38, H 8.11, N 7.57.

Gef. » » 58.07, 58.18, » 8.09, 8.24, » 7.74.

Die Lösung von α -Ecgonin in conc. Schwefelsäure entwickelt bei gelindem Erwärmen Kohlenoxyd, während beim Ecgonin unter gleichen Umständen Wasser abgespalten wird. Bemerkenswerth ist der Unterschied im Verhalten gegen Bleisuperoxyd, worauf Hr. Prof. v. Baeyer¹⁾ die Güte hatte, mich aufmerksam zu machen; α -Ecgonin spaltet nämlich, im Gegensatz zu Ecgonin, beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd und Wasser sofort Kohlensäure ab.

Wie Ecgonin bildet das Isomere mit Säuren Salze, von welchen namentlich das platinchlorwasserstoffsaure und goldchlorwasserstoffsaure charakteristisch sind.

Platindoppelsalz von α -Ecgonin. Versetzt man die salzaure Lösung von α -Ecgonin mit Platinchlorid, so scheidet sich bald ein aus orangegelben, vierseitigen Täfelchen bestehender Niederschlag aus. Das Salz ist in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer löslich, in Alkohol unlöslich; es schmilzt bei $223-224^{\circ}$ unter Zersetzung. Beim Umkristallisiren aus Wasser bildet es Aggregate von Prismen,

¹⁾ Ueber das Verhalten von α -Oxysäuren gegen Bleisuperoxyd efr. von Baeyer, diese Berichte 29, 1909 f.

welche bei 105° 4 Mol. Krystallwasser abgeben (ber. H_2O Proc. 8.45, gef. 8.60), während das ausgefällte Salz 5 Mol. enthält (ber. H_2O Proc. 10.34, gef. 10.65).

Analyse: Ber. für $(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$.

Procente: Pt 25.00.

Gef. » » 25.19, 25.12.

Golddoppelsalz. Mit Goldchlorid gibt α -Egonin auch in concentrirter Lösung oder auf Alkoholzusatz keinen Niederschlag; das Salz krystallisiert bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure in bernsteingelben Säulen mit rhombenförmigen Endflächen. Das Golddoppelsalz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; beim Erhitzen über 100° erweicht es in Folge des Verlustes von 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei $183 - 184^{\circ}$ unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Procente: H_2O 3.32.

Gef. » » 3.42.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$.

Procente: Au 37.60.

Gef. » » 37.65.

α -Egoninmethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_3$.

Tropinoncyanhydrin wird in der achtfachen Menge 33 prozentiger Salzsäure unter Eiskühlung gelöst und die Flüssigkeit nach eintätigem Stehen in der Kälte auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende Gemenge von α -Egoninchlorhydrat und Chlorammonium übergießt man im Kolben mit der zehnfachen Quantität wasserfreien Methylalkohols und leitet durch die Flüssigkeit unter Erwärmern am Rückflusskübler auf dem Wasserbad eine Stunde lang einen kräftigen Strom Chlorwasserstoff. Wiederum wird die Flüssigkeit nach 24ständigem Stehen eingedunstet, der hinterbleibende Syrup mit wenig Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung unter sorgfältiger Kühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt. Der entstandene α -Egoninmethylester lässt sich nun durch wiederholtes Ausäthern leicht in einer Ausbeute von 80—90 pCt. der Theorie gewinnen.

Aus der mit Kaliumcarbonat getrockneten, concentrirten ätherischen Lösung krystallisiert beim Abkühlen die Hauptmenge des Methylesters in langen, harten, farblosen Prismen und Nadeln, während ein kleiner Rest beim Eindunsten des Filtrats als bald krystallinisch erstarrendes Oel zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Aceton oder Essigäther, worin er in der Wärme sehr leicht, kalt schwer löslich ist, erhält man den α -Egoninmethylester leicht völlig rein in Bündeln prächtiger farbloser Prismen, welche bei 114° schmelzen.

Analyse¹⁾: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3$.

Procente: C 60.30, H 8.54, N 7.03.
Gef. » I. 60.53, II. 60.66, » I. 8.57, II. 8.63, » 7.35.

Der α -Egoninmethylester ist in Wasser leicht löslich und zwar mit stark alkalischer Reaction, in Aethyl- und Methylalkohol, sowie in Chloroform spielend leicht, in Benzol ziemlich leicht, in Aether ziemlich schwer (in krystallisirtem Zustande, als Oel sehr leicht), in Ligroin recht schwer löslich. Im Probirrohr lassen sich kleine Mengen des Esters unzersetzt destilliren.

Das Chlorhydrat der Base ist in Wasser äusserst leicht löslich; die Lösung giebt mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag, mit Jodjodkalium eine ölige Ausscheidung.

Das Pikrat des α -Egoninmethylesters ist in siedendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser, sowie in Aethylalkohol auch in der Hitze sehr schwer, in Methylalkohol heiss schwer löslich, kalt fast unlöslich. Aus wässriger Lösung krystallisirt das Pikrat in Rosetten und Blättern, welche aus aneinander gereihten kurzprismatischen Krystallen von matt orangegelber Farbe zusammengesetzt sind, aus methylalkoholischer Lösung in scharf ausgebildeten, durchsichtigen, hellgelben Würfelchen. Schmp. 189—191°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4O_{10}$.

Procente: C 44.86, H 4.67, N 13.08.
Gef. » » 44.59, » 4.87, » 13.40.

Das Platindoppelsalz des α -Egoninmethylesters wird auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsaure zur concentrirten Lösung der Base in rothgelben, sechsseitigen Tafeln erhalten. Es ist in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem viel schwerer löslich. Beim Umkrystallisiren scheidet es sich aus der heiss gesättigten Lösung in anscheinend rhombischen Tafeln von Briefcouvertform aus, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, dasselbe bei 105° verlieren und bei 204° unter Zers. schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{17}NO_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4 \cdot 2H_2O$.

Procente: H_2O 4.27.
Gef. » » 4.72, 4.68.
Ber. für $(C_{10}H_{17}NO_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.
Procente: Pt 24.13.
Gef. » » 24.30, 24.14.

Der goldchlorwasserstoffsaure α -Egoninmethylester scheidet sich als Oel ab, das sich bald in ein krystallinisches Aggregat umwandelt. Das Golddoppelsalz ist in Aethyl- und Methylalkohol ungemein leicht, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich; beim Umkrystallisiren aus warmem Wasser erhält man es durch

¹⁾ Alle Substanzen, bei welchen besondere Angaben fehlen, sind für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet worden.

möglichst langsames Abkühlen in Form orangegelber, dünner, glänzender Blätter vom Schmp. 95—96°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 36.55.

Gef. » » 36.49, 36.58.

α -Egoninmethylesterjodmethylat, $C_{10}H_{17}NO_3 \cdot CH_3J$.

Versetzt man die Lösung des Esters in der fünffachen Menge Methylalkohol mit Jodmethyl, so scheiden sich nach kurzer Zeit wasserklare Prismen des Additionsproductes aus und kurz darauf erstarrt die Flüssigkeit zu einem dichten Brei seidenglänzender Blätter. Nachdem die alkalische Reaction verschwunden, das Jodmethylat also quantitativ gebildet ist, wird die ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt und aus dem Filtrat noch eine Portion mit Aether ausgefällt. In Wasser ist das Jodmethylat sehr leicht, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer, in Aceton und Essigäther sehr schwer löslich. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet das Jodmethylat glänzende Nadelchen vom Schmp. 201—202°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3 \cdot CH_3J$.

Procente: J 37.24.

Gef. » » 36.98.

Bei mehrständigem Kochen des Jodmethylats in wässriger Lösung bleibt deren Reaction neutral und beim Eindunsten im Vacuum-exsiccator scheidet sich das unveränderte Jodmethylat in grossen quadratischen Tafeln ab.

Beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien entwickelt das Jodmethylat im Gegensatz zu Egoninesterjodmethylat kein Amin, es erfährt also keine Spaltung; nach stundenlangem Kochen unter Rückfluss wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Durch Auslaugen des krystallinischen Rückstandes mit Methylalkohol erhielt ich ein nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel, worin es in der Hitze spielend leicht, kalt schwerer löslich ist, bei 225° unter Zersetzung schmelzendes, dünne, glänzende Blättchen bildendes Jodmethylat, dessen wässrige Lösung Lakmus rötet. Es ist dies das Jodmethylat des α -Egonins, entstanden durch Verseifung der Estergruppe des ursprünglichen Jodmethylats.

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}NO_3 \cdot CH_3J$.

Procente: J 38.84.

Gef. » » 38.72.

Die nämliche Verbindung bildet sich bei wiederholtem Abdampfen des Esterjodmethylats mit conc. Salzsäure sowie beim Kochen desselben mit Acetylchlorid. Bei der Kalischmelze des Jodmethylats entweicht bei etwa 200° Dimethylamin in Strömen, doch findet in diesem Falle keine glatte Spaltung statt.

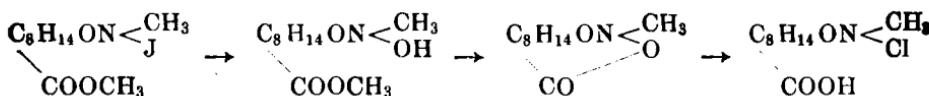
Golddoppelsalz des α -Egoninmethyleneesterchlormethylats. Digerirt man das Jodmethylester vom Schmp. 201° mit gefälltem Chlorsilber, so entsteht die Lösung des Chloromethylats, aus welcher sich auf Zusatz von Goldechlorid sofort das entsprechende Golddoppelsalz in hellgelben, glänzenden Blättchen abscheidet. Es ist in heissem Methylalkohol sehr leicht, in kaltem viel schwerer löslich und kristallisiert daraus in schönen, goldgelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 120°. In kaltem Wasser ist das Golddoppelsalz fast unlöslich, in heissem löst es sich, vorher schmelzend, ziemlich leicht auf, um sich beim Erkalten in feinen Blättern wieder abzuscheiden.

Analysen: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 35.62.

Gef. » > 35.66.

Golddoppelsalz des α -Egoninchlormethylats. Zur Darstellung dieses Salzes entjodet man das α -Egoninjodmethylester mit Chlorsilber oder das Esterjodmethylester mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd. In letzterem Falle entsteht eine zunächst stark alkalisch, nach kurzem Stehen aber neutral reagirende Lösung, indem das primär gebildete α -Egoninmethyleneestermethylenammoniumhydroxyd allmählich unter Abspaltung von Methylalkohol betaunisirt wird, entsprechend folgendem Formelausdruck:



Goldechlorid scheidet aus dieser Lösung ein aus flimmernden Blättchen bestehendes Krystallmehl ab. In Aethyl- und Methylalkohol ist dieses Salz sehr leicht löslich; beim Erwärmen mit Wasser löst es sich, meistens findet aber dabei Reduction statt. Schmp. 212° (unter Zersetzung).

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}NO_3 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 36.55.

Gef. » > 36.50.

Benzoyl- α -Egonin, $C_9H_{14}NO_3 \cdot CO C_6H_5$.

Das Benzoylderivat lässt sich leicht nach der Methode darstellen, welche C. Liebermann und F. Giesel¹⁾ zur Ueberführung von Egonin in Benzoylegonin ausgearbeitet haben.

1 g α -Egonin wurde in concentrirter, wässriger Lösung mit 1.5 g Benzoësäureanhydrid zwei Stunden lang im Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten die gebildete Benzoësäure sowie überschüssiges Anhydrid durch oftmaliges Ausäthern völlig entfernt und das kristallinisch ausgeschiedene Reactionsproduct durch wiederholtes Um-

¹⁾ Diese Berichte 21, 3196.

krystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. In seinen Löslichkeitsverhältnissen und seinem gesammten Habitus ist das Benzoylderivat dem α -Ecgonin recht ähnlich. Es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem etwas leichter löslich und bildet oft übersättigte Lösungen. Bei langsamem Auskristallisiren bildet es kugelige Krystallaggregate, bei rascher Ausscheidung matte Blätter. In Alkohol und Aether ist das Benzoyl- α -Ecgonin unlöslich, in verdünnten Säuren sehr leicht löslich; seine wässrige Lösung reagirt neutral. Es enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, welches bei 130° vollständig entweicht und schmilzt bei 209° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{19}NO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 3.02.

Gef. » » I. 3.13, II. 3.20.

Ber. für $C_{16}H_{19}NO_4$.

Procente: C 66.43, H 6.57, N 4.84.

Gef. » » 66.06, » 6.58, » 4.98.

α -Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$.

Die Benzoylierung des α -Ecgoninmethylesters lässt sich am besten mit Hilfe von Benzoylchlorid in Benzollösung durch 4 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ausführen; das Chlorhydrat des α -Cocaïns scheidet sich hierbei als Oel ab. Man fügt dann zur Flüssigkeit Wasser hinzu und hebt die Benzolschicht ab; die wässrige Chlorhydratlösung wird noch mit Aether durchgeschüttelt, dann mit Soda alkalisch gemacht. Das künstliche Alkaloid scheidet sich nun milchig ab und wird in Aether aufgenommen; die ätherische Lösung wäscht man zur Befreiung von etwas beigemengtem unverändertem α -Ecgoninester wiederholt mit Wasser aus; sie hinterlässt beim Eindampfen das α -Cocaïn als farbloses Oel, welches rasch zu einer harten Krystallmasse erstarrt.

Zur völligen Reinigung empfiehlt es sich, die Base aus Ligroin umzukristallisiren, worin sie in der Wärme leicht, kalt schwer löslich ist; sie krystallisiert, ähnlich dem Cocaïn, mit welchem sie auch im Uebrigen viele Eigenschaften gemein hat, aus diesem Lösungsmittel in prächtig ausgebildeten, centimeterlangen, wasserklaren und glasglänzenden Krystallen, gewöhnlich in vier- und sechsseitigen Prismen mit rhombenförmigen Endflächen. Die Base schmilzt scharf bei $87-88^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$.

Procente: C 67.33, H 6.93, N 4.62.

Gef. » » 67.03, 67.21, » 6.62, 6.70, » 4.96.

α -Cocaïn ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und den übrigen gebräuchlichen organischen Solventien sehr leicht löslich und

krystallisiert aus den meisten derselben erst bei völligem Verdunsten in langen, dünnen Nadeln.

Aus methylalkoholischer Lösung wird es durch Wasser als farbloses Oel ausgefällt, welches rasch krystallinisch erstarrt.

Eine beim Cocain von C. Liebermann und F. Giesel¹⁾ beobachtete Eigenthümlichkeit findet sich auch bei dem künstlichen Isomeren. Die salzaure Lösung der Base wird durch Soda oder Ammoniak milchig gefällt; fügt man dann rasch Wasser oder wässriges Ammoniak hinzu, soviel erforderlich ist, so entsteht eine klare Lösung, aus welcher nach kurzem Stehen ein Theil des α -Cocains in äusserst feinen, glänzenden Krystallnadeln sich ausscheidet.

α -Cocain besitzt anhaltend bitteren Geschmack, zeigt aber nicht (auch nicht in Form seiner Salze) die betäubende Wirkung auf die Zungennerven, wie sie dem Cocaïn zukommt.

Die verdünnte salzaure Lösung der Base giebt folgende Reaktionen:

Mit Quecksilberchlorid einen flockigen Niederschlag, der sich in heissem Wasser leicht löst und beim Erkalten darans in langen, farblosen Prismen krystallisiert; derselbe ist auch in Alkohol und in viel Salzsäure löslich.

Mit Phosphormolybdänsäure einen gelben, flockigen, in Salzsäure nicht löslichen Niederschlag.

Mit Jodjodkaliumlösung braune, harzige Fällung.

Mit Gerbsäurelösung keine Ausscheidung, dagegen bei Anwendung von conc. Gerbsäurelösung und conc. α -Cocainlösung einen weissen, flockigen Niederschlag (wie bei Cocaïn nach Lossen²⁾).

Goldchlorid, Platinchlorid und Pikrinsäure fallen das α -Cocain selbst aus äusserst verdünnter Lösung aus.

Salze des α -Cocains.

In den meisten verdünnten Säuren löst sich die Base sehr leicht; von den Salzen mit Mineralsäuren ist das jodwasserstoffsaure durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet (Unterschied von Cocaïn).

Das Chlorhydrat scheidet sich am schönsten aus, in langen, farblosen Prismen, wenn man eine concentrirte essigätherische Lösung der Base tropfenweise mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Das Salz ist in Wasser, Aetyl- und Methylalkohol sehr leicht, in Aceton in der Wärme sehr leicht, schwerer in der Kälte, schwer in Essigäther, recht schwer löslich in Benzol, in Aether unlöslich, es lässt sich durch Ausfällen mittels Aether aus seiner Lösung in Holzgeist oder durch Umkristallisiren aus Amylacetat, worin es in der Siedehitze schwer löslich, in der Kälte fast unlöslich ist, leicht ganz rein gewinnen, in feinen Nadeln und Prismen vom Schmp. 180° (unt. Zers.)

¹⁾ Diese Berichte 21, 3202.

²⁾ Ann. d. Chem. 133, 357.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$.

Procente: Cl 10.46.

Gef. » » 10.13.

Jodwasserstoffsäures α -Cocaïn. Vermischt man warme, mässig concentrirte Lösungen des Chlorhydrats und von Jodkalium, so entsteht eine milchige Trübung; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus langen, glänzenden Nadeln bestehenden Krystallbrei. Das Jodid lässt sich aus Wasser gut umkrystallisiren; die Krystalle, welche $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten, werden beim Trocknen (bei 130°) matt und schmelzen bei 192° unt. Zers.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HJ \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 5.90.

Gef. » » 6.12.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HJ$.

Procente: J 29.47.

Gef. » » 29.28.

Das Pikrat ist in Wasser fast unlöslich. α -Cocaïn giebt in weingeistiger oder in salzsaurer Lösung mit Pikrinsäure sofort einen dichten, flockigen, rein gelben Niederschlag. Aus Methylalkohol, worin es in der Wärme schwer, kalt sehr schwer löslich ist, krystallisiert das Pikrat in durchsichtigen, goldgelben, glänzenden, schwach pleochromatischen Säulen vom Schmp. 195° .

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{24}N_4O_{11}$.

Procente: C 51.88, H 4.51, N 10.53.

Gef. » » 51.52, » 4.81, » 10.67.

Das Golddoppelsalz bildet einen flockigen, gelben Brei und wird bei gelindem Erwärmten pulvrig; es ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem sehr schwer, in Alkohol leicht, in Methylalkohol in der Wärme sehr leicht, in der Kälte schwer löslich. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiert das goldchlorwasserstoffsäure α -Cocaïn in glänzenden dünnen Blättern, die bei 130° nicht an Gewicht verlieren und bei 222° unter Zers. schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 30.64.

Gef. » » I. 30.79, II. 30.51.

Das platinchlorwasserstoffsäure α -Cocaïn fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur Chlorhydratlösung als dichter, schwach fleischfarbiger Niederschlag aus; es ist in kaltem Wasser und in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser recht schwer löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten in äusserst feinen Nadelchen. Es schmilzt bei 220° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(C_{17}H_{21}NO_4HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 19.19.

Gef. » » 19.41.

α -Cocaïnjodmethylelat, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot CH_3J$.

Die Vereinigung der Base mit Jodmethyl findet ohne erhebliche Wärmeentwicklung statt. Giebt man Jodmethyl zur ziemlich concentrirten methylalkoholischen Lösung des α -Cocaïns, so scheiden sich bald glänzende, vierseitige Blätter des Jodmethylelates aus. Dasselbe ist in heissem Wasser, Alkohol und Methylalkohol spelend leicht löslich, viel schwerer in den kalten Solventien, in Aether unlöslich. Aus Wasser krystallisiert es in perlmuttenglänzenden, feinen Blättchen, aus Methylalkohol in durchsichtigen quadratischen Tafeln vom Schmp. 202°. Beim Kochen mit Natronlauge spaltet das Jodmethylelat Benzoësäure ab.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, enthält die Verbindung 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 130° langsam abgegeben wird; in entwässertem Zustand ist das Jodmethylelat äusserst hygrokopisch.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{24}NO_4J \cdot H_2O$.

Procente: H_2O 3.89, J 27.43.

Gef. » » 4.02, » 27.19.

 α -Cocäthylin, $C_{18}H_{23}NO_4$.

Während der Methylester des α -Ecgonins und seine Derivate vorzüglich krystallisiren, gelang es mir bisher nicht, den α -Ecgoninäthylester und seine Benzoylverbindung, α -Cocäthylin, in krystallisirter Form zu gewinnen; beide sind farblose Oele, erstere Verbindung in Wasser leicht, letztere sehr schwer löslich. Ich habe mich deshalb mit der Untersuchung des Gold- und Platindoppelsalzes begnügt.

Das goldchlorwasserstoffsaure α -Cocäthylin ist ein flockiger, anfangs harziger, allmählich pulvrig werdender Niederschlag. Aus Wasser unter Zusatz von Methylalkohol umkrystallisiert, bildet es matte, hellgelbe Krystallblätter, häufig schwabenschwanzförmige Zwillinge. In kaltem Wasser unlöslich, in heissem ziemlich leicht, in Alkohol leicht löslich. Schmp. 188°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 29.98.

Gef. » » 29.90.

Das Platindoppelsalz von α -Cocäthylin ist ein röthlich-gelber flockiger Niederschlag, der in heissem Wasser leichter löslich ist als das α -Cocaïndoppelsalz. Es scheidet sich daraus in krystallwasserfreien, flimmernden Blättchen vom Schmp. 215° (unter Zers.) ab.

Analyse: Ber. für $(C_{18}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 18.68.

Gef. » » 18.74.