

0.7 g Mucoclorsäureäthylester wurden mit 0.6 g *m*-Xylidin condensirt. Das Rohproduct wollte diesmal nicht fest werden, und der Ester wurde deshalb mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Letzteren blieb er in schwach gelblichen Prismen vom Schmp. 114° zurück.

0.1312 g Sbst.: 0.0685 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NCl}$. Ber. Cl 12.70. Gef. Cl 12.62

Die Ester der Mucoclorsäure sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Sie reizen stark die Augenschleimhäute. Dargestellt wurden, ausser dem Methyl- und Aethyl-Ester, der Propyl- und Allyl-Ester. Letzterer ist leicht zersetzlich.

Der Allylester der Mucobromsäure dagegen besteht aus farblosen kleinen Prismen vom Schmp. 41°.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{Br}$. Ber. C 28.19, H 2.01, Br 53.69.

Gef. » 28.02, » 2.34, » 53.96.

Mit aromatischen Basen wurde derselbe bis jetzt noch nicht condensirt.

Mit Hrn. L. Tochtermann untersuche ich die Condensationsproducte von Mucobrom- und Mucoclorsäure mit den Anilincarbon-säuren. Hierüber gedenken wir nächstens zu berichten.

Bei der vorstehenden Untersuchung bin ich von Hrn. cand. Book unterstützt worden, wofür ihm an dieser Stelle mein bester Dank ab-gestattet sei.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

79. Richard Willstätter und Adolf Bode: Zur Kenntniss der Ecgoninsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

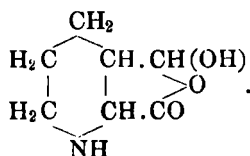
(Eingegangen am 13. Februar.)

Von den Abbauprodukten des Tropins und des Ecgonins scheint nur noch die Ecgoninsäure der Aufklärung zu bedürfen. Zu diesem Ziele haben wir einige Versuche angestellt, die einen Schluss auf die Constitution der Ecgoninsäure erlauben; wir theilen unsere Ergebnisse im Folgenden mit, weil es uns nicht möglich ist, gemeinsam die be-gonnene Arbeit fortzuführen.

C. Liebermann¹⁾ hat vor mehr als zehn Jahren in einer wichtigen Arbeit über die Oxydation des Ecgonins die Ecgoninsäure, $C_7H_{11}O_3N$, als Nebenproduct der Oxydation von Tropin und Ecgonin mit Chromsäure aufgefunden: Links- und Rechts-Ecgonin lieferten die linksdrehende Modification vom Schmp. 117° , Tropin dagegen eine bei ca. 90° schmelzende Säure von zweifelhafter Reinheit. Liebermann hat die Frage noch offen gelassen, ob die Säuren beider Herkunft wirklich diesen Unterschied aufweisen oder ob der Schmelzpunkt der Säure aus Tropin durch eine Beimengung heruntergedrückt war.

In der That zeigen die Ecgoninsäuren aus Ecgonin und Tropin vollkommene Uebereinstimmung in ihrem Charakter und Verhalten, dagegen beträchtliche Unterschiede im Schmelzpunkt, in der Löslichkeit und Krystallform. Allein darin liegt nichts Auffälliges, da solche Differenzen zwischen Racemkörpern und activen Modificationen häufig beobachtet werden. Das Oxydationsproduct des Tropins ist die racemische Form der Ecgoninsäure.

Auch aus dem Tropigenin (Nortropin) glaubte Liebermann durch Chromsäureoxydation Ecgoninsäure zu erhalten nach einem vorläufigen Versuch, für welchen nur eine geringe Menge noch nicht genügend reinen Materials zur Verfügung stand. Das führte zu dem Vermuthen einer secundären Imidogruppe in der Ecgoninsäure, wie die folgende, von Liebermann mit allem Vorbehalt in Erwägung gezogene Formel einer der Opiansäure ähnlichen Aldehydcarbonsäure zeigt:



Wir haben den Methylester der Ecgoninsäure untersucht und bemerkt, dass derselbe kein Nitrosamih liefert und nicht benzoylirt werden kann. So wurden wir veranlasst, die Ecgoninsäure auf Methyl am Stickstoff zu prüfen, und es hat sich gezeigt, dass die Ecgoninsäure jeglicher Herkunft in der That die Gruppe $N \cdot \text{CH}_3$, also tertiären Stickstoff, enthält. Hr. Professor Dr. J. Herzig in Wien hatte die grosse Liebenswürdigkeit, die Methylbestimmung nach der trefflichen Herzig-Meyer'schen Methode²⁾ selbst ausführen zu lassen, und verpflichtete uns dadurch zu vielem Danke.

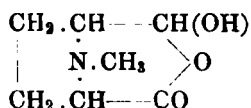
Bei der Isolirung der Ecgoninsäure aus Tropigenin handelte es sich um die Säure vom Schmp. 117° ; indessen könnte nicht die

¹⁾ Diese Berichte 23, 2518 [1890] und 24, 606 [1891].

²⁾ Monatshefte f. Chem. 15, 613 [1894] und 16, 599 [1895].

höher schmelzende (active) Form, vielmehr nur die racemische aus einem Tropinderivat gebildet werden. Möglicherweise war es ein analoges und wohl sehr ähnliches Oxydationsproduct des Tropigenins, das sich in Liebermann's Händen befand; bei der Analyse des Baryumsalzes konnte die Verschiedenheit leicht unbemerkt bleiben.

Die Idee der Constitutionsannahme von Liebermann würde nun, wenn man diesem Befund und auch der geänderten Anschauung über Tropin Rechnung trüge, in folgender Formel der Ecgoninsäure:



Ausdruck finden.

Damit stimmt aber das Verhalten der Substanz nicht gut überein. Weder Ecgoninsäure noch ihr Ester reagirt mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin. Die stark saure Natur der Ecgoninsäure und der neutrale Charakter ihres Esters, welcher mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur nicht reagirt und auch der ungemein hohe Siedepunkt des Esters weisen vielmehr darauf hin, dass die Verbindung ein cyclisches Amid ist. Wir halten es daher für wahrscheinlich, dass die Ecgoninsäure *N*-Methylpyrrolidin- α -essigsäure ist, und glauben, dass ihre Bildung aus Tropin und Ecgonin:



nach dieser Auffassung keines erläuternden Wortes bedarf.

Die Ecgoninsäure erscheint hiernach als ein Homologes der Pyrrolidoncarbonsäure, welche Haitinger¹⁾, Anderlini²⁾ und Wolff³⁾ untersucht haben.

Wir haben nun gemeinsam mit Hrn. Ch. Hollander Versuche zur synthetischen Darstellung der Ecgoninsäure in Angriff genommen und bitten, nach dieser Richtung kurze Zeit ungestört arbeiten zu dürfen.

r-Ecgoninsäure, (C₆H₁₀ON).CO₂H.

Bei der Oxydation von Tropin mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung erhält man *r*-Tropinsäure, gemengt mit Ecgoninsäure und mit syrupösen Nebenproducten. Beim Behandeln des Gemenges mit wenig wasserfreiem Alkohol bleibt die darin fast unlösliche Tropinsäure zurück, und man erhält sie quantitativ durch wiederholte Anwendung

¹⁾ Monatshefte f. Chem. 3, 228 [1882].

²⁾ Gazz. chim. 19, 99 [1889].

³⁾ Ann. d. Chem. 260, 124 [1890].

dieses Verfahrens; aus der concentrirten alkoholischen Mutterlauge scheidet sich beim Stehen in der Kälte die Ecgoninsäure in harten, zu warzigen Aggregaten vereinigten Krystallkörnern ab; sie wird mit Thierkohle gereinigt und des öfteren aus Alkohol, Benzol und Essigester umkrystallisirt. Zu den Löslichkeitsangaben von Liebermann ist hinzuzufügen, dass die *r*-Ecgoninsäure sich in der Kälte leicht in Essigester, Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Benzol löst und in allen Lösungsmitteln noch leichter in der Wärme.

Sie krystallisirt aus Essigester und Benzol in schönen farblosen Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind, bei ganz langsamem Auskrystallisiren aus verdünnter Lösung in sechsseitigen Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt constant bei 93–95°. Die Reinheit der für die Methylbestimmung dienenden Substanz fand durch die Analyse Bestätigung.

0.2528 g Sbst.: 0.4957 g CO₂, 0.1617 g H₂O.

C₇H₁₁O₃N. Ber. C 53.45, H 7.07.

Gef. » 53.48, » 7.11.

Die Titration gab in der Kälte und bei Siedetemperatur denselben Werth: 0.2677 g wurden neutralisirt durch 17 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH; berechnet für (C₆H₁₀ON)CO₂H: 17.05 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

Die Methylbestimmung lieferte, zufolge gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Dr. Herzig, folgendes Resultat:

0.1826 g Sbst.: 0.2638 g AgJ.

(C₆H₉O₃)N.CH₃. Ber. CH₃ 9.55. Gef. CH₃ 9.18.

Der Versuch einer Aufspaltung von Ecgoninsäure mit Alkalien soll ausgeführt werden, sobald wir über eine genügende Materialmenge verfügen werden.

l-Ecgoninsäure.

Die aus Linksecgonin dargestellte Säure ist in verschiedenen Lösungsmitteln schwerer löslich als die racemische, so in siedendem Essigester ziemlich schwer und in heissem Benzol sehr schwer. Aus der Lösung in Letzterem scheidet sie sich beim Erkalten in charakteristischen, mehrere Centimeter langen, federförmigen Krystallen aus, dagegen aus Essigester gewöhnlich in undeutlich ausgebildeten, kurzen, zugespitzten Prismen. Sie schmilzt, wie auch Liebermann angiebt, bei 117–118°.

Methylbestimmung, mitgetheilt von Hrn. Prof. Herzig.

0.2449 g Sbst.: 0.3294 g AgJ.

(C₆H₉O₃)N.CH₃. Ber. CH₃ 9.55. Gef. CH₃ 8.58.

l-Ecgoninsäuremethylester, (C₆H₁₀ON)CO₂CH₃.

Liebermann¹⁾ hat den Aethylester der Säure dargestellt und angegeben, dass derselbe ein farbloses Oel bildet.

¹⁾ Diese Berichte 24, 611 [1891].

Der Methyl ester wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure gewonnen und ebenso wie Tropinsäureester isolirt; er stellt ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Oel dar und zeigt keine alkalische Reaction. Bemerkenswerth ist sein sehr hoher Siedepunkt: 275° (Therm. i. D. bis 20°) bei 13.5 mm Druck, welcher bei dem Vergleich mit den Siedepunkten der bekannten Pyrrolidone erklärlich erscheint.

0.1067 g Sbst.: 0.2184 g CO₂, 0.0759 g H₂O.

C₈H₁₃O₃N. Ber. C 56.08, H 7.67.

Gef. » 55.82, » 7.90.

Der Ester reagirt weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin; er liefert kein Nitrosamin und lässt sich weder nach der Schotten-Baumann'schen Methode noch durch Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid in Benzollösung benzoyliren; Jodmethyl ist in der Kälte ohne Einwirkung. Mit Pikrinsäure giebt der Ester keine Fällung, dagegen mit Goldchlorid ein krystallinisches Aurat.

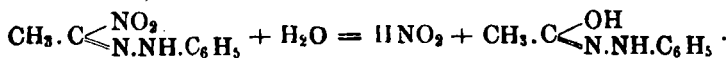
Bei der Verseifung mit Barytwasser wird Ecgoninsäure zurückgebildet.

80. Eug. Bamberger und Jac. Grob:

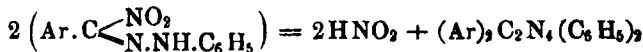
Ueber die Einwirkung von Natriummethylat auf Phenylnitroformaldehydrazon und die Oxydation des Benzaldehydrazons.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Die Alkylnitroformaldehydrazone (V. Meyer's Producte der Einwirkung von Diazobenzol auf Nitroparaffine) werden durch Metallalkoholate oder Aetzlaugen hydrolytisch zerlegt in Nitrit und β -acylirte Phenylhydrazine¹⁾:



Anders die Arylnitroformaldehydrazone: dieselben (oder richtiger das Phenyl- und Paranitrophenyl-Nitroformaldehydrazon, denn nur diese wurden bisher untersucht) werden durch Natriummethylat im Sinne der Gleichung:



gespalten. So erhielten wir aus Phenylnitroformaldehydrazon und Methylat einen prachtvoll krystallisirten, intensiv gelb gefärbten Körper (C₆H₅)₂C₂N₄(C₆H₅)₂, über dessen Bruttoformel C₂₆H₃₀N₄

¹⁾ Diese Berichte 31, 2626 [1898].