

# 511. C. Liebermann: Über eine bei Verarbeitung von Cocain- nebenalkaloiden auftretende Nebenbase.

(Eingegangen am 7. August 1907.)

Von der chemischen Fabrik Güstrow i. M. ging mir eine Base mit dem Anheimgaben ihrer näheren Untersuchung zu, welche sich bei der Verarbeitung größerer Mengen (13 kg) von Nebenalkaloiden des Rohcocains in kleiner Menge (20 g) vorgefunden hatte. Sie war aus den Rückständen der Ekgoninverunreinigung nach deren Durchschüttlung mit Benzol und Übersättigen der zurückbleibenden Flüssigkeit mit Ammoniak beim Ausschütteln mit Äther in diesen übergegangen und hieraus erhalten worden.

Die mir übergebene ölige Base erwies sich als fast rein. Bei der Destillation im Vakuum ging sie fast vollständig bei 132—137° unter 11—14 mm Druck über. Sie bildet ein stark alkalisches, farbloses Öl von sehr schwachem, an Pyridin erinnerndem Geruch, das bei —19° nicht erstarrt. Mit Wasser ist sie mischbar, die gesättigte Lösung trübt sich bei Handwärme. Spez. Gewicht bei 21°/40 1.064. Stark linksdrehend:  $\alpha_D = -51^\circ 55'$  im 1-dm-Rohr bei 19°. Die Base enthielt 66.78% Kohlenstoff, 8.72% Wasserstoff. Salzäuresalz bildet weiße Nadeln, Schmp. 243°. Die saure wäßrige Lösung des letzteren fällt Platin- und Goldchlorid nicht unmittelbar, sondern erst beim Anregen mit Krystallen, die man beim Verdunsten und Reiben eines Tropfens der Lösung erhält. Das Goldsalz fällt in citronengelben Körnern, Schmp. 124° [gef. 36.83% Au; ber. für  $C_{11}H_{17}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ : Au 36.86], das Platinsalz in silberglänzenden, weißgelblichen Nadeln, Schmp. 217°, mit 24.29% Pt [ber. für  $(C_{11}H_{17}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ : Pt 24.38]. Das schwerstlösliche Salz ist das gut krystallisierte Pikrat, gelbe Blättchen, Schmp. 168°.

$C_{11}H_{17}NO_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH$ . Ber. C 48.11, H 4.72, N 13.20.

Gef. » 48.45, » 5.11, » 13.70.

Hiernach hat die Base die Formel  $C_{11}H_{17}NO_2$  (ber. C 67.68, H 8.72) und könnte wohl Anhydroekgoninäthylester sein, welchen zuerst Einhorn<sup>1)</sup>, später Willstätter<sup>2)</sup> aus Anhydroekgonin dargestellt hat. Hiermit stimmt auch der Siedepunkt der Base und der Schmelzpunkt des Chlorhydrats und des Platinsalzes. Behufs näherer Feststellung wurde daher die Base zur event. Verseifung einige Stunden mit Salzsäure (spez. Gewicht 1.125) gekocht. So wurde das salzsaure Salz einer neuen Base erhalten, welche sich im folgenden als Anhydroekgonin erwies. Salzäuresalz, Schmp. 241°,  $C_9H_{13}NO_2 \cdot HCl$ ,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **20**, 1225 [1887].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **317**, 234.

ber. Cl 17.42, gef. Cl 17.29. In Wasser leicht lösliches Platinsalz:  $(C_9H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , ber. Pt 26.20, gef. Pt 25.71. Schmelzpunkt der Base 233—235°.

Da für den Anhydroekgoninäthylester einige der oben für die Nebenbase gemachten Angaben, speziell über ihre Drehungsrichtung und ihr Drehvermögen, bisher fehlen, so war noch nachzuweisen, ob es sich bei der Güstrower Base um Identität oder etwa um Isomerie oder Stereoisomerie handle. Ich habe daher zum Vergleich aus Anhydroekgonin nach Willstätter den Äthylester dargestellt. Er siedete bei 130—132° bei ca. 11 mm, polarisierte  $\alpha_D = -51^\circ 33'$ , sein Platinsalz schmolz bei 217° und enthielt 23.78% Pt, und auch die Schmelzpunkte des Chlorhydrats, Aurats und Pikrats waren dieselben wie oben für die Nebenbase. In dieser liegt also Anhydroekgoninäthylester, völlig identisch mit dem schon bekannten, vor.

Daß Anhydroekgonin bei der Verarbeitung der Cocainnebenalkaloide als Nebenprodukt auftritt, vielleicht dabei aus Ekgonin entsteht, ist eine den Cocainfabrikanten lange bekannte und von ihnen bedauerte Tatsache, weil sich aus Anhydroekgonin, des fehlenden Hydroxyls wegen, Cocain nicht aufbauen läßt. Der hier als Nebenbase nachgewiesene Äthylester stammt wohl nicht unmittelbar aus der Pflanze, sondern ist wohl erst bei der Aufarbeitung aus dem Anhydroekgonin durch Verestern entstanden. Dafür spricht namentlich das Auftreten des Äthylesters, da in der natürlichen Cocaingruppe, wie meist bei den Alkaloiden, nur die Methylester auftreten, während bei der Aufarbeitung, die mit Äthylalkohol und Salzsäure geschieht, selbstverständlich Äthylester entstehen müssen.

Bei dieser Arbeit habe ich mich der Unterstützung der HHrn. Dr. S. Lindenbaum und Dr. R. Krauss zu erfreuen gehabt.

## 512. Richard Meyer und Karl Marx: Zur Konstitution der Phthaleinsalze.

[Aus dem Chem. Laborat. der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 9. August 1907.)

In Rücksicht auf den Schluß des Sommersemesters sei es gestattet, die folgenden Beobachtungen vorläufig kurz mitzuteilen; ein ausführlicherer Bericht soll später folgen.

1. Nachdem uns vor kurzem die Darstellung eines chinoiden, gelb gefärbten Alkyläthers aus dem Tetrabromphenolphthaleinsilber gelungen war, haben wir nun auch einen solchen Äther aus dem Phenolphthalein selbst dargestellt, und zwar mittels des festen Kalium-