krystallisiren lässt, nicht nur das Oxyleucotin, sondern auch das Benzoylhydrocoton und i-Benzoylhydrocoton, wenn dieselben zugegen sein sollten, in der Hauptsache beseitigt werden. Es wurde früher angeführt, dass das Leucotin die Hauptmenge der krystallisirbaren Paracotostoffe ausmache; meine späteren Beobachtungen ergaben jedoch, dass manche Proben von Paracotoringe fast gar kein Leucotin, dagegen viel Oxyleucotin enthalten und dass sich somit der Begriff von Leucotin von Fall zu Fall ändert, wenn das von Jobst und mir angegebene Verfahren zur Darstellung von Leucotin angewendet wird.

Das Leucotin wurde, wie erwähnt, nach $C_{17}H_{16}O_5$ zusammengesetzt gefunden und als ein Hydrocotonderivat erkannt, das beim Schmelzen mit Kalihydrat in der Hauptsache als Säure Benzoëssäure lieferte; daneben entstand auch etwas Ameisensäure und es könnte dasselbe daher wohl

sein. Da jedoch das zu den Schmelzversuchen dienende Material anscheinend noch etwas Oxyleucotin enthielt, wie aus der Bildung von etwas Protocatechusäure, Cotogenin und Protocatechusäurealdehyd geschlossen werden könnte, so werde ich die bezügliche Untersuchung, wenn irgend möglich, wiederholen und möchte daher bitten, *das von Ciamician und Silber über das Leucotin ausgesprochene Urtheil bis auf weiteres auf sich beruhen zu lassen.*

Bemerkungen über den Schmelzpunkt des Cocaïnchlorhydrats und Schmelzpunktsbestimmung überhaupt;

von *Demselben.*

In Anbetracht der Wichtigkeit des Cocaïnchlorhydrats als Arzneimittel und der damit verbundenen Vorschriften zur Prüfung desselben nehme ich Veranlassung, einer Behauptung von Kinzel¹⁾ entgegenzutreten, nach welcher das reine Cocaïn-

¹⁾ Pharmaceutische Zeitung **38**, 25.

chlorhydrat bei 200 — 202° schmelze und ein niedrigerer Schmelzpunkt desselben Verunreinigung mit einem Nebenalkaloid anzeige. Worin dieses Nebenalkaloid bestehen soll, darüber Schweigt Kinzel, dagegen sei seine Schmelzpunktsbeobachtung von Anderen bestätigt worden.

Bekanntlich fanden Antrick²⁾, Einhorn und Marquardt³⁾ den Schmelzpunkt des reinen salzsauren Cocaïns zu 181,5°, ich⁴⁾, indem ich die Bestimmung in dem mir als zuverlässig bekannten Roth'schen Apparat ausführte, zu 186°. Minimale Beimengungen von salzsaurem Cocamin oder von dem Lösungsmittel, aus welchem sich dieses Salz abgeschieden hatte, drückten den Schmelzpunkt desselben bis gegen 180° herab.

Ich habe nun zunächst reines salzsaures Cocaïn von verschiedener deutscher Herkunft im Roth'schen Apparat geprüft, aber stets den Schmelzpunkt desselben bei 185—186°, in der Regel bei 186°, beobachtet. Bei dieser Temperatur zersetzt sich zugleich das Salz unter Schäumen, indem Chlormethyl und Benzoësäuremethyläther entweichen, während die Schmelze dann aus Benzoësäure und salzsaurem Anhydroecgonin besteht.

Nach diesem Erfolge habe ich mich an einige Fachgenossen, welche ebenfalls den Schmelzpunkt des reinen Cocaïnchlorhydrats bei etwa 200° gefunden haben wollten, gewandt und mir von fraglichem Material ausgebeten, das indess im Roth'schen Apparat ebenfalls bei 186° schmolz. Die bezügliche Correspondenz ergab jedoch, dass diese Fachgenossen die Schmelzpunktsbestimmung in der üblichen Weise im Schwefelsäurebade vorgenommen hatten. Letztere Art der Bestimmung des Schmelzpunktes giebt aber nach meinen bisherigen Erfahrungen nicht immer zuverlässige Resultate, so zwar dass dieselben nicht selten zu hoch ausfallen. So fand beispielsweise E. Schmidt⁵⁾ den Schmelzpunkt des aus dem Bender'schen

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 311.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 473.

⁴⁾ Pharmaceutical Journal and Transactions [3] **21**, 1110.

⁵⁾ Apothekerzeitung 1890, 186.

Alkaloid dargestellten Goldsalzes im Schwefelsäurebad bei 214° , während das *gleiche* Material im Roth'schen Apparat genau bei 198° , also 16 Grad niedriger schmolz. Es findet sich demnach hier dieselbe Differenz vor, wie bei Cocainchlorhydrat. In der Regel beträgt aber diese Differenz nur ein paar Grad.

Ich kann mir diese Differenz nur dadurch erklären, dass die verschiedenen Substanzen nicht gleich gute, oder richtiger nicht gleich schlechte Wärmeleiter sind und daher deren Temperatur nicht in dem Maasse sich steigern kann als jene der Schwefelsäure. Dazu kommt noch, dass sich bei dieser Art der Schmelzpunktsbestimmung die Substanz in einem Luftbade, das Quecksilbergefäss des Thermometers in Schwefelsäure, also in einem ganz anderen Medium befindet. Dieser Mifsstand fällt bei dem Roth'schen Apparat weg, indem sich hier Substanz und Thermometer in einem und demselben Medium, in Luft, befinden.

Weiter habe ich beobachtet, dass wenn man das Cocainchlorhydrat im Schwefelsäurebade *sehr langsam* erhitzt und die Temperatur mit einem Thermometer gemessen wird, dessen Quecksilbergefäss nicht zu klein ist, auch hier der Schmelzpunkt bei 186° gefunden werden kann. Bei mässig stärkerem Erhitzen findet man dagegen $188—190^{\circ}$, und wendet man zudem ein Thermometer an, dessen Quecksilbergefäss sehr klein ist, so lässt sich leicht die scheinbare Schmelztemperatur von $200—202^{\circ}$ beobachten. Ein Thermometer mit einem grösseren Quecksilbergefäss, beziehungsweise mit einer grösseren Quecksilbermenge wirkt offenbar verzögernd auf die Temperatursteigerung und begünstigt somit die Genauigkeit der Schmelzpunktsbestimmung. Es sollten daher diese Bestimmungen nicht nur im Roth'schen Apparate ausgeführt werden, sondern dazu auch Thermometer zur Verwendung gelangen, die nicht mit zu zarten Quecksilbergefässen resp. nicht mit zu kleinen Quecksilbermengen versehen sind.