Zur Kenntniss des Ecgonins;

von

O. Hesse.

Das Ecgonin enthält bekanntlich eine Carbohydroxylgruppe und vermag sich nach Einhorn und Klein¹⁾ dem entsprechend beim Einleiten von Salzsäuregas in seine methylalkoholische Lösung zu methyliren, indem sich das Chlorhydrat des Ecgonin-methylesters bildet, welches nach $C_9H_{14}NO.COOCH_3$, $HCl + H_2O$ zusammengesetzt ist. Wird diese Verbindung nach den genannten Forschern mit Benzoylchlorid behandelt, so bildet sich Cocaïn, welches seinerseits nach Einhorn²⁾ bei der Behandlung mit Jodmethyl bei 140° in Cocaïnmethyliodid übergeht:

In ähnlicher Weise sollte der Verlauf der Reaction zu erwarten sein, wenn anstatt Cocaïn Ecgonin zur Anwendung kommen würde.

Dahin zielende Versuche wurden nun von Lossen³⁾ ausgeführt, indem derselbe Ecgonin in alkoholischer Lösung mit Jodmethyl 12 Stunden lang auf 100° erhitzte. Das Resultat war indess nur die Bildung von jodwasserstoffsauerm Ecgonin:

Desgleichen erhielt C. E. Merck⁴⁾ nicht das erwartete Resultat. Auch als W. Merck⁵⁾ wasserfreies Ecgonin mit Benzoësäureanhydrid und Jodmethyl 10 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzte, erhielt derselbe kein Additionprodukt des Ecgonins, sondern ein Substitutionsprodukt desselben, nämlich Cocaïn:

W. Gintl und L. Storch⁶⁾ wollen dagegen gefunden haben, dass beim 13stündigen Erhitzen von Ecgonin mit dem fünffachen Gewichte Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° thatsächlich eine Addition von einem Molekül Jodmethyl stattgefunden habe; sie stellten das Platinsalz von dieser Base dar, in welchem sie $24,14\%$ Pt fanden, was der Formel $(C_9H_{15}NO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ entspricht, welche $24,11\%$ Pt verlangt, während der Platingehalt des wasserfreien Ecgoninchloro-

¹⁾ Ber. 21, 3336.²⁾ Das. 3041.³⁾ Ann. Chem. 133, 367.⁴⁾ Ber. 19, 3003.⁵⁾ Ber. 18, 2953.⁶⁾ W. Monatsh. f. Chem. 8, 79.

platinats 24,97% beträgt. Das fragliche Salz fiel selbst aus der concentrirten wässrigen Lösung nicht aus, und gleicht darin dem Ecgoninchloroplatinat, während das wirkliche Methylecgoninplatinat aus Wasser recht gut zu krystallisiren vermag. Ich vermute daher, dass die einzige Bestimmung, welche Gintl und Storch überhaupt von ihrem Produkt machten, irrthümlich war. In Beilstein's Handbuch findet sich ausser der obigen Formel noch die Formel $C_9H_{15}NO_3 \cdot CH_3J$ angeführt, die jedoch nur auf einer Annahme beruht.

Vor etwa 10 Jahren beschäftigte ich mich ebenfalls mit dieser Additionsfrage, und da die bezügliche weitere Untersuchung des Gegenstands von Seiten Gintl und Storch, worüber sie bald Mittheilung machen wollten, bis heute, nach 13 Jahren, nicht erschienen ist, so erlaube ich mir, nun meine Beobachtungen darüber bekannt zu geben.

Ecgonin addirt Jodmethyl in der That sehr leicht, nur darf man dabei keine zu hohe Temperatur anwenden. Wird es mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol am Rückflusskühler gekocht, so vollzieht sich die Reaction meist schon binnen 2 Stunden. Die Lösung wird alsdann auf ein kleines Volumen abdestillirt, worauf sich das Ecgoninmethyljodid als eine fast farblose Masse abscheidet, welche in wenig heissem Alkohol oder Wasser gelöst, beim Erkalten prächtige farblose Prismen giebt. Diese Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht auch in Alkohol, nicht in Aether und schmelzen bei 218°, wobei übrigens ein Verlust von Wasser stattfindet. Indess wird bei 140° noch kein Wasserverlust bemerkt. Wird es mit Jodwasserstoff nach dem Verfahren von Zeisel behandelt, so bildet es kein Jodsilber.

0,2105 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,142 Grm. AgJ.

0,2215 Grm. bei 100° getrocknet, wobei kein Verlust stattfand, gaben 0,150 Grm. AgJ.

Hieraus folgt für das Jodid die Formel $C_9H_{15}NO_3 \cdot CH_3J + H_2O$.

Berechnet:		Gefunden:	
J	36,75	36,44	36,58 %.

Das Chlorid wurde durch Digestion des Jodids in wässriger Lösung mit Chlorsilber erhalten und scheidet sich aus concentrirter Lösung in grossen farblosen Tafeln ab. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol und enthält ebenfalls 1 Mol. Krystallwasser, das aber schon bei 130° entweicht, wenn auch etwas schwer. Sodalösung scheidet aus der wässrigen Lösung die Base nicht ab, wodurch sich diese Verbindung, sowie durch ihre Form, von dem salzsauren Ecgoninmethylester von Einhorn und Klein unterscheidet.

0,169 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 130° 0,012 Grm. H₂O.
 0,2105 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 130° 0,0155 Grm. H₂O,
 ferner 0,1185 Grm. AgCl.
 0,157 Grm. bei 130° getrockneter Substanz gaben 0,290 Grm. CO₂
 und 0,118 Grm. H₂O.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_9H_{15}NO_3, CH_3Cl + H_2O:$			
H ₂ O	7,11	7,15	7,36 %
Cl	13,97	—	13,91 „
$C_9H_{15}NO_3, CH_3Cl$ (bei 130°)			
C	50,91	—	50,37 „
H	7,71	—	8,41 „

Das Goldsalz scheidet sich aus der concentrirten wässrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Goldchlorid in kleinen Blättchen ab, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen. Beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung resultirt es in grösseren Tafeln. Es enthält Krystallwasser, das bei 90° weggeht, und schmilzt wasserfrei bei 130°.

0,3092 Grm. gaben bei 90° 0,012 Grm. H₂O und beim Verbrennen 0,111 Grm. Au.

Ber. für $C_9H_{15}NO_3, CH_3.AuCl_4 + H_2O:$		Gefunden:
Au	35,38	35,89 %
H ₂ O	3,23	3,88 „

Das Chloroplatinat, durch Verdunsten der wässrigen Lösung des Chlorids mit einem Ueberschuss von Platinchlorid erhalten, bildet zarte orangerothe Nadeln, welche sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösen und wasserfrei bei 194° schmelzen.

0,2557 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0056 Grm. H₂O und beim Verbrennen 0,0592 Grm. Pt.

Berechnet für		Gefunden:
$(C_9H_{15}NO_3, CH_3)_2.PtCl_6 + H_2O:$		
Pt	23,58	23,16 %
H ₂ O	2,18	2,19 „

Das Hydroxyd wurde durch Behandlung der wässrigen Lösung des Chlorids oder Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd erhalten. In die Lösung gehen erhebliche Mengen Silberoxyd über, welche deshalb rothes Lackmuspapier stark bläut. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff lässt sich das Silber wohl in der Hauptsache fällen, allein es bleibt immer noch eine gewisse Menge Schwefelsilber suspendirt, die erst zur Abscheidung gelangt, wenn die Lösung bei 50° im Exsiccator zur Krystallisation abgedunstet wird. Kaltes Wasser entzieht dann dem Gemenge das Hydroxyd und lässt das Schwefelsilber ungelöst. Durch erneute Verdunstung der nun klaren Lösung im Exsiccator bei 50° wird das Hydroxyd in schönen farblosen Prismen erhalten.

0,222 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,4145 Grm. CO_2 und 0,182 Grm. H_2O .

0,200 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 130° 0,015 Grm. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:
	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3, \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$:	
C	51,00	50,92 %
H	9,01	9,19 „
H_2O	7,65	7,50 „

Das Hydroxyd löst sich leicht in kaltem Wasser, damit eine neutral reagirende Lösung bildend, und zeigt bei $c=4,452$ und $t=15^\circ$ in dieser Lösung $[\alpha]_D = -42,4^\circ$. Sein Krystallwasser entlässt es schwer bei 130° , rascher bei 140° ; jedoch zersetzt es sich bei letzterer Temperatur allmählig.

Wird das Hydroxyd mit Benzoylchlorid behandelt, so geht es in Benzoylcegoninmethylchlorid über, das nach Zersetzung des noch vorhandenen Benzoylchlorids durch Wasser und Ausschütteln mit Aether beim Verdunsten der wässrigen Lösung in hübschen farblosen Blättchen anschiesst. Das Chlorid löst sich sehr leicht in Wasser und giebt darin weder Soda noch Natronlauge einen Niederschlag; durch Natronlauge wird es aber beim Kochen verseift und lässt sich die so entstandene Benzoësäure in bekannter Weise nachweisen.

Auch mit Jodäthyl verbindet sich das Ecgonin, wenn auch anscheinend etwas schwieriger als mit Jodmethyl. Wird feingepulvertes Ecgonin mit überschüssigem Jodäthyl und Alkohol in einem gut verschlossenen Kölbchen 12 Stunden lang einer Temperatur von 50° — 55° ausgesetzt, so löst sich zunächst das Ecgonin und bald scheiden sich hübsche farblose Prismen aus. Diese Krystalle werden von der Lösung getrennt, letztere verdunstet und die sich etwa abscheidenden Krystalle zusammen mit den ersteren aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es wird so die Verbindung in schönen farblosen Prismen erhalten, welche sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösen und bei 100° keinen Verlust erleiden. Gegen 160° beginnt das Wasser, das diese Krystalle enthalten, sich zu entwickeln und schmelzen dieselben, wenn das Erhitzen langsam erfolgt, bei 192° , wenn dagegen rasch erhitzt, unter Schäumen bei etwa 185° .

0,201 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,126 Grm. AgJ.

0,320 Grm. von einer zweiten Darstellung gaben 0,1995 Grm. AgJ.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{J} + 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
J	33,63	33,86 33,68 %

Bei der Behandlung dieses Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd treten die Erscheinungen, wie bei der Darstellung des Methylhydroxyds, jedoch in verstärktem Maasse auf, indem sich das Schwefelsilber noch schwieriger abscheidet, als wie aus der wässrigen Lösung des Methylhydroxyds. Erst nach wieder-

holtem Abdampfen der Lösung und Aufnehmen des löslichen Rückstandes in kaltem Wasser wird eine vollkommen klare Lösung erhalten, welche bei ziemlich starker Concentration das Egoninäthylhydroxyd in langen farblosen Prismen abscheidet, die zweckmässig nochmals aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt werden. Diese Verbindung enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 120° entweicht; sie schmilzt schliesslich bei 202° unter Zersetzung; ihre wässrige Lösung reagirt neutral.

0,2065 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,0148 Grm. H_2O .
 0,185 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,3855 Grm. CO_2
 und 0,149 Grm. H_2O .

Ber. für $C_9H_{15}NO_3 \cdot C_2H_5 \cdot OH$ (bei 120°)		Gefunden:
C	57,08	56,83 %
H	9,17	9,02 „
$C_9H_{15}NO_3 \cdot C_2H_5 \cdot OH + H_2O$:		
H_2O	7,22	7,16 „

Wird das Jodid in wässriger Lösung mit Soda übersättigt, so nimmt Aether nichts aus dieser Lösung auf. Dieses Verhalten spricht dafür, dass das Alkyl in dieser Verbindung in derselben Weise gebunden ist, wie in der vorerwähnten Methylverbindung.

Feuerbach, den 10. December 1901.

Ueber Guajacolsulfonsäure;

von

Dr. Hähle.

Bereits im Jahre 1881 haben Tiemann und Koppe in den „Berichten“ mitgetheilt, dass Guajacol, mit concentrirter Schwefelsäure zusammen erhitzt, sulfonirt wird unter Bildung zweier Guajacolsulfonsäuren, von denen sie das Kaliumsalz der einen in krystallisirtem Zustande erhalten konnten, das Kaliumsalz der anderen dagegen nur in syrupösem Zustande, offenbar deswegen, weil dasselbe alle die Beimengungen enthält, welche bei der Sulfonirung des damaligen, bei weitem nicht chemisch reinen Guajacols neben Guajacolsulfonsäure entstehen mussten. Es ist selbstverständlich, dass man bei Anwendung des Guajacols von der heutigen chemischen Reinheit diese Nebenprodukte bei der bekannten Sulfonirung des Guajacols nicht mit erhält. Spätere Patentanmeldungen, welche die Sulfonirung des chemisch reinen Guajacols betrafen, mussten deshalb auch versagt