

zeigte, lag offenbar ein Gemisch von Naphtalin mit andern Kohlenwasserstoffen vor. Mit Pikrinsäure wurden gelbe Nadeln erhalten, welche annähernd den Schmelzpunkt der Molekülverbindung von Naphtalin mit Pikrinsäure zeigten. Es scheint also unter Einwirkung der hohen Temperatur das Chinolin in Naphtalin übergeführt zu sein. Die höheren Fractionen der Kohlenwasserstoffe wurden nicht näher untersucht.

Kiel, Universitätslaboratorium.

### 627. C. E. Merck: Zur Kenntniss des Ecgonins.

[Mittheilung aus dem chemischen Instiut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 25. November.)

Zur vollkommenen Kenntniss der Constitution des Cocains ist es nöthig, die des Ecgonins festzustellen.

Es liegt nahe das Ecgonin,  $C_9H_{15}NO_3$  von einem, dem Tropin isomeren Körper abzuleiten, in der Weise, dass man sich ein Wasserstoffatom des Tropins durch Carboxyl ersetzt denkt:



Nach den Angaben von Calmels und Gossin<sup>1)</sup> zersetzt sich Ecgonin bei der Destillation mit Barythydrat derart, dass sich ein Oel bildet, dessen Platinsalz die Formel  $(C_8H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$  hat, und das bei weiterer Destillation mit Barythydrat in Aethylamin und ein stickstoffreies Oel zerfällt, während das Barythydrat Kohlensäure aufnimmt. Dies veranlasst sie, das Ecgonin als ein carboxylirtes Isotropin, und Isotropin als methoxylirtes Aethyltetrahydropyridin anzusehen.

Da seit  $1\frac{1}{2}$  Jahren keine weiteren Mittheilungen erfolgt sind, hielt ich es für erlaubt, angeregt durch diese Arbeit, nachfolgende Versuche auszuführen:

Bei der Destillation von Ecgonin mit nahezu trockenem Barythydrat ging eine flüchtige Base über, während der Baryt Kohlensäure aufnahm. Die flüchtigen Theile wurden in einer mit Salzsäure gefüllten Vorlage aufgenommen, die salzsaure Lösung von einer braunen, unlöslichen Schmiere abfiltrirt, mit Thierkohle gereinigt, eingeengt und in ein Platindoppelsalz mit wohl ausgebildeten Krystallen übergeführt. Die Analyse dieses Salzes gab, abweichend von Calmels' und

<sup>1)</sup> G. Calmels und A. E. Gossin: »Sur la constitution chimique de la cocaine«, *Compt. rend.* 100, 1143—1146.

Gossin's Angaben, auf die Formel des Methylaminplatinchlorids stimmende Zahlen, welche die Annahme der Verwandtschaft des Ecgonins mit dem Tropin, das bekanntlich unter gleichen Bedingungen ebenfalls Methylamin abscheidet, zu bestätigen scheint.

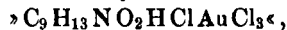
| Berechnet   |       | Gefunden |           |
|---|-------|----------|-----------|
| für $(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl})_2\text{Pt} + \text{Cl}_4$ |       |          |           |
| Pt  | 41.29 | 41.02    | 41.5 pCt. |
| C   | 5.1   | 5.35     | — »       |

Nachdem mehrere weitere Versuche, durch Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure unter Druck, desgleichen von Jodmethyl unter gleichen Bedingungen kein befriedigendes Resultat ergaben, ebensowenig wie der Versuch seiner Reduction durch Natrium und absoluten Alkohol, wurden 0.5 g salzsaures Ecgonin mit 0.5 g fünffach Chlorphosphor und 5 g Chloroform 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt; beim Oeffnen zeigte sich gelinder Druck. Das Rohr wurde wieder geschlossen, abermals 6 Stunden auf 100° erhitzt und geöffnet: es zeigte sich ziemlich starker Druck und dunkle Färbung der Lösung. Um mehr Material zu erlangen, wurden 4 g salzsaures Ecgonin 10 Stunden lang in derselben Weise behandelt, und das Rohr unter starker Gasentwicklung geöffnet. Nachdem das Chloroform mit Wasser ausgeschüttelt war, wurde die wässrige Lösung davon getrennt, und durch frisch gefälltes Silberoxyd von Phosphorsäure und Salzsäure befreit, das überschüssige Silberoxyd mittelst Schwefelwasserstoff entfernt, die Lösung eingeeengt und die Base in ein bei 100° beständiges, schön krystallisiertes Goldsalz übergeführt.

Analyse des Goldsalzes:

0.18689 g Goldsalz ergaben 0.071 g Gold = 38 pCt.

Für ein Goldsalz eines Körpers von der Formel



das sich vom Ecgonin durch einen Mindergehalt von 1 Molekül Wasser unterscheidet, ist der berechnete Goldgehalt 38.4 pCt.

Eine zweite Goldbestimmung ergab 38.65 pCt. und die Verbrennung ergab gleichfalls auf einen, vom Ecgonin durch einen Mindergehalt von 1 Molekül Wasser bezeichnenden Körper stimmende Resultate:

|    | Ber. f. d. Goldsalz<br>des Ecgonins | Ber. f. d. Goldsalz einer<br>Base $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$ | Gefunden |            |
|----|-------------------------------------|--|----------|------------|
| Au | 37.44                               | 38.44  | 38.01    | 38.65 pCt. |
| C  | 20.62                               | 21.35  | 21.04    | — »        |
| H  | 3.05                                | 2.77   | 2.83     | — »        |

Die Darstellung der reinen krystallisierten Base ist bis jetzt noch nicht gelungen; die Analysen wichen stets um ca. 1 pCt. von der theoretischen Formel ab, was einer Beimengung von noch unzersetztem Ecgonin zuzuschreiben ist. Weitere Mittheilungen folgen.