

229. C. Stoehr: Zur Constitution des Ecgonins.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 10. April.)

Nachstehend sollen in Kürze einige Resultate scizzirt werden, wie solche sich bisher ergeben haben bei Untersuchungen, welche unternommen wurden, behufs Aufklärung der Constitution des Ecgonins.

Seit die Medicin im Cocain ein werthvolles, anästesirendes Mittel von örtlicher Wirkung kennen und schätzen gelernt hat, wurden die Coca-Alkaloide auch wieder und von verschiedenen Seiten in das Bereich chemischer Forschung gezogen. Im Grossen und Ganzen waren alle diese jüngsten Untersuchungen gerichtet auf die Beziehungen des Cocains zu seinem Spaltproduct dem Ecgonin, sowie auf die Verwerthbarkeit dieser Beziehungen für die Technik. Bezüglich des eigentlichen basischen Bestandtheiles der Coca-Alkaloide, des Ecgonins, sind indess bislang sehr wesentliche Fortschritte kaum zu verzeichnen gegenüber dem, was unserer Erkenntniss bereits erschlossen worden durch die Arbeiten von Niemann¹⁾ und Lossen²⁾. Trotzdem hat man auf speculativer Grundlage versucht, ein Bild zu gewinnen von der Constitution des Ecgonins und dasselbe betrachtet als hydrirtes Pyridinderivat³⁾, eine Auffassung, die ja nach unseren jetzigen Kenntnissen der Alkaloide überhaupt und schon im Voraus sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich hatte, die aber rein hypothetischer Natur war, ohne jegliche experimentelle Stütze bis vor ganz kurzer Zeit⁴⁾.

Ich habe daher zu Beginn dieses Jahres jene im hiesigen Laboratorium seiner Zeit von Merck⁵⁾ begonnenen und wieder abgebrochenen Untersuchungen von Neuem aufgenommen. Durch die Resultate derselben wird die speculativ angenommene Zugehörigkeit des Ecgonins zu den Derivaten des Pyridins nicht nur bestätigt, es ergibt sich daraus auch eine nahe, ja gleichfalls schon verschiedentlich vermuthete und angedeutete Beziehung desselben zum Tropin, dem bekannten basischen Spaltproduct des Atropins.

Unter der Voraussetzung es im Ecgonin mit einem hydrirten Derivat des Pyridins zu thun zu haben, wurde der directe Uebergang zur Pyridinreihe selbst versucht mittelst der Zinkstaubdestillation, der einzigen bisher mit Erfolg allgemeiner anwendbaren Methode. Die Destil-

1) Ann. Chem. Pharm. 114, 213.

2) Ann. Chem. Pharm. 121, 372; 133, 351.

3) Calmels und Gossin, Compt. rend. 100, 1143—1146; Einhorn, diese Berichte XX, 1228.

4) Einhorn, diese Berichte XXII, 401—402.

5) C. E. Merck, diese Berichte XIX, 3002.

lation mit Zinkstaub allein wäre indess kaum von Erfolg begleitet gewesen. Dagegen gelangt man bei der Destillation des Ecgonins oder seines Chlorhydrates mit Kalk und Zinkstaub zum α -Aethylpyridin, jener Pyridinbase, welche ja auch nach Ladenburg's Untersuchungen¹⁾ dem Tropin zu Grunde liegt.

Die Ausführung dieser Operation geschieht am besten in der Weise, dass man Ecgonin mit der gleichen Menge fein gepulvertem Kalk innig mengt, dieses Gemenge mit dem 5—7-fachen Gewichte Zinkstaub zusammenmischt und aus Verbrennungsröhren in einem Graphitbade destillirt bei möglichst niedriger Temperatur. Sogleich beim Beginn der Destillation entweicht Wasserstoff in beträchtlicher Menge und mit den ersten Antheilen Wasser gehen Kohlenwasserstoffe und Pyridinbasen in farblosen Oeltröpfchen über. Im weiteren Verlauf der Destillation tritt stark der Geruch nach Methylamin auf, die Producte färben sich allmählich gelb bis dunkel und vorn im Rohr, sowie in der Kühlröhre zeigen sich reichliche Krystallisationen von kohlensaurem Ammoniak. Die Destillationsproducte bestanden aus einer farblosen, wässrigen und einer darüber stehenden, dunkel gefärbten, öligen Schicht, die im Scheidetrichter getrennt und jede für sich allein untersucht wurde.

In dem wässrigen Antheil des Destillates konnte — ausser beträchtlichen Mengen Ammoniak — von Alkoholbasen nur Methylamin nachgewiesen werden, wie solches Merck bereits beobachtet bei der Spaltung des Ecgonins mittelst Baryt und hervorhob gegenüber Calmels und Gossin, welche Aethylamin gefunden haben wollen. Durch wiederholtes Behandeln der trockenen Chlorhydrate mit absolutem Alkohol wurde vom Salmiak getrennt und der in absolutem Alkohol gelöste Antheil mit absolut-alkoholischer Platinchloridlösung im Ueberschuss versetzt.

Eine Platinbestimmung von diesem direct gefällten Salze ergab einen Gehalt von 40.6 pCt.

0.2929 g hinterliessen 0.1188 g Platin.

Das Platinsalz wurde nun aus Wasser fractionirt krystallisirt. Die Krystallisationen zeigten ganz das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse von Methylaminplatin.

I. 0.2460 g der ersten Krystallisation hinterliessen 0.1014 g Platin.

Aus den Mutterlaugen dieser schied sich eine zweite Krystallisation aus von ganz dem gleichen Aussehen.

II. 0.2068 g dieser zweiten Krystallisation, bei 110° getrocknet, gaben 0.0862 g Platin.

	Gefunden		Berechnet für Methylaminplatin
	I.	II.	$(\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$
Pt	41.21	41.68	41.27 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1647.

Somit konnte von Alkoholbasen in dem wässrigen Destillate nur die Anwesenheit von Methylamin constatirt werden.

Was nun den öligen Antheil des Destillates betrifft, so wurde derselbe mit Salzsäure übersättigt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei ging mit den Wasserdämpfen ein farbloses, leichtflüssiges Oel über, das nach seinem Geruch (der sehr an die Kohlenwasserstoffe aus Tropin erinnert), sowie seinem gesammten Verhalten als Kohlenwasserstoff oder wohl als ein Gemenge solcher zu betrachten ist. Möglicherweise enthält dieses Product auch einen dem Tropilen, $C_7H_{10}O$, ähnlichen Körper; gleich diesem reducirt es Fehling'sche Lösung, sowie auch ammoniakalische Silberlösung.

Nach dem Abdestilliren dieser indifferenten Körper wurde die saure Lösung alkalisch gemacht und nun die Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Dieselben zeigten, besonders die ersten Antheile des Destillates, deutlich den Geruch der Piperidinbasen. Zur Trennung dieser von den Pyridinbasen wurde die salzsaure Lösung mit Natriumnitrit behandelt. Schon in der Kälte hatte sich nach ca. zweistündigem Stehen ein Nitrosamin als hellgelbes Oel abgeschieden, das mittelst Aether getrennt wurde und nach dem Abdestilliren dieses Lösungsmittels in gelben, bis centimeterlangen Nadeln krystallisirte.

Aus der salzsauren, mit Aether ausgezogenen Flüssigkeit konnten nunmehr die tertiären, die Pyridinbasen, durch Destillation mit Kali gewonnen werden. Durch ihren widerlichen Geruch machten sich Beimengungen von theilweise hydrirten Pyridinbasen kenntlich. Zu deren Zerstörung wurde die Gesammtmenge der Base, in Wasser suspendirt, mit einer 3 procentigen Lösung von übermangansaurem Kali in der Kälte behandelt bis keine Entfärbung mehr eintrat, der Ueberschuss mittelst schwefliger Säure zerstört und die so gereinigte Pyridinbase abermals mit Kali abdestillirt.

Die Base, welcher jetzt der Geruch des α -Aethylpyridins in unverkennbarer Weise zu eigen war, bildete ein farbloses, auf Wasser schwimmendes Liquidum, das sich in dem Wasser nur wenig löste; diese wässrige Lösung trübte sich schon bei Handwärme unter Abscheidung der Base. Die Gesammtmenge wurde in das Platinsalz verwandelt, welches die Zusammensetzung eines Lutidinplatinsalzes zeigte.

0.1491 g, bei 105—110° getrocknet, hinterliessen 0.0462 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	31.0	31.2 pCt.

Dieses Platinsalz erwies sich als völlig einheitlich, in Wasser leicht löslich, krystallisirte aus der wässrigen Lösung beim raschen Abscheiden in vierseitigen Blättchen, beim langsamen Verdunsten dagegen in grösseren, glänzenden, tafelförmigen oder prismatischen Krystallen, welche bei 160—161° unter Zersetzung und Gasentwickelung

lung schmolzen. In absolutem Alkohol löst sich das Salz auch beim Kochen nur sehr schwer und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel beim Abkühlen in äusserst dünnen, glänzenden, hellgelben Blättchen ab.

Durch vergleichende krystallographische Untersuchung dieses Platinsalzes mit dem aus synthetischem α -Aethylpyridin, event. durch Oxydation der Base selbst soll jeder noch etwa bestehende Zweifel an der Identität dieser Base mit α -Aethylpyridin beseitigt werden. Auch über die secundäre Base, sowie die erwähnten Kohlenwasserstoffe hoffe ich nach den Ferien bald weiteres berichten zu können.

Kiel, am 1. April 1889.

230. Ludwig Gattermann: Ueber Alkylderivate der Phenoläther.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Die so überaus fruchtbare Friedel-Crafts'sche Reaction wurde von ihren Entdeckern nur zur Einführung der verschiedensten Radicale in aromatische Kohlenwasserstoffe angewandt. Erst Leuckart und Schmidt (diese Berichte XVIII, 2338) zeigten bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über das Phenylcyanat, dass dasselbe in gleicher Weise wie auf Kohlenwasserstoffe so auch auf Phenoläther reagirt, nämlich unter Bildung von Säureaniliden. In Gemeinschaft mit Hess habe ich dann späterhin auch die Einwirkung des Harnstoffchlorides auf Phenoläther eingehend studirt (Ann. Chem. Pharm. 244, 61) und aus unsern Versuchen ergab sich, dass diese noch leichter und glatter als die Kohlenwasserstoffe die Friedel-Crafts'sche Reaction eingehen. Es schien mir nun nicht ohne Interesse zu sein, auch einmal die Einwirkung einfacher Säurechloride wie Acetylchlorid, Benzoylchlorid u. s. w. auf Phenoläther zu untersuchen und ich habe mich in Gemeinschaft mit den HH. Maisch und Ehrhardt dieser Aufgabe unterzogen. Unsere Untersuchung gewann erhöhtes Interesse als sich zeigte, dass die Reaction unter Umständen einen bei Kohlenwasserstoffen noch nicht beobachteten Verlauf nehmen konnte, indem sie zur Bildung von aromatischen Derivaten aliphatischer ungesättigter Kohlenwasserstoffe führte. Ich lasse eine kurze Beschreibung besonders der in der letzten Richtung erzielten Resultate folgen, indem ich die eingehende Beschreibung der zahlreichen neu dargestellten Substanzen an a. O. später erfolgen lassen werde. — Die Ausführung der Reaction geschah in der bekannten Weise: Zu der Lösung des Phenoläthers und des