

Zur Chemie des Ecgonins.

Von Dr. **W. Gintl** und **L. Storch**.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen technischen Hochschule zu Prag.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1887.)

Im vorletzten Hefte der „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft“ theilt C. E. Merck¹ die Resultate einiger Versuche mit Ecgonin mit. Dies veranlasst uns zur Mittheilung der bisherigen Ergebnisse einer Untersuchung, welche wir bereits vor längerer Zeit, allerdings mit relativ kleinen Mengen von Cocaïn und Benzoyllecgonin, behufs Ermittlung der Natur des Spaltungsproductes des Cocaïns begonnen haben, die wir aber mit Rücksicht auf den hohen Preis, den dieses Präparat inzwischen erreicht hatte, zeitweilig ruhen lassen mussten, um sie vor Kurzem wieder aufzunehmen. Indem wir uns vorbehalten, über diese Arbeiten seinerzeit ausführlicher zu berichten, beschränken wir uns vorerst darauf, das mitzutheilen, was zu einer Richtigstellung, beziehungsweise Erweiterung der bisherigen Angaben über das Ecgonin zu dienen geeignet ist.

Die Einwirkung von Methyljodid auf Ecgonin ist schon von Lossen² studirt worden. Er erhitzte Jodmethyl mit Ecgonin 12 Stunden lang auf 100° und sprach das erhaltene Product als jodwasserstoffsaurer Ecgonin an, da es bei der Behandlung mit Silberoxyd Ecgonin lieferte. Da sich diese Beobachtung aber auch ohne weiters durch die Annahme einer unbeständigen Ammoniumbase erklären lässt, wie solche auch beim

¹ Ber. d. D. chem. Ges. 19, 3002.

² Annalen d. Chem. 133, 367.

Narcotin und neuerdings beim Methyloxypyridin¹ dargestellt worden sind, so schien es uns interessant, den Versuch zu wiederholen.

Egonin wurde mit dem fünffachen Gewichte Jodmethyl und Methylalkohol 13 Stunden bei 100° erhitzt und das Reactionsproduct darauf mit Silberchlorid und molecularem Silber gelinde erwärmt. Die farblose Flüssigkeit lieferte eine schwach gelblich gefärbte Salzmasse, die in das Platindoppelsalz verwandelt wurde. Dieses ist leicht löslich und fällt selbst aus der concentrirten Lösung nicht aus; erst ein Zusatz von Alkohol und Äther fällt es. Der Niederschlag wurde aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt. Er verlor, nach dem Trocknen im Vacuum, bei 105 bis 110° nichts an seinem Gewichte und enthielt 24·14% Pt. Dem Egoninplatindoppelsalz entspricht der Gehalt von 25·00%, dem Platinsalze des Chlormethyladditionsproductes, $(C_9H_{15}NO_3 \cdot CH_3Cl)_2 Pt Cl_4$, dagegen 24·13% Pt. Es hat daher die Addition von einem Molecül CH_3J thatsächlich stattgefunden.

Um zu erforschen, ob an dem Stickstoffatom eine abspaltbare Alkylgruppe gelagert ist, wurde das Egonin mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure (von 35% HCl) erhitzt. Nach 13stündigem Erhitzen auf 180 bis 200° war noch keine Abspaltung eingetreten, wesshalb nochmals 11 Stunden auf 240 bis 260° erhitzt wurde. Beim Öffnen des Rohres war schwacher Druck vorhanden, der Inhalt war braun gefärbt und hatte einen, an die Kohlenwasserstoffe des Petroleumäthers erinnernden Geruch. Bei der Destillation der wässerigen Lösung gingen auch einige Öltröpfchen von demselben Geruche über, doch war deren Menge zu gering, als dass sie hätten einer weitem Untersuchung unterzogen werden können.

Der Destillationsrückstand wurde verdampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Rückstand des alkoholischen Auszugs in gleicher Weise so lange behandelt, als bei der Wiederaufnahme in Alkohol noch ein Rückstand blieb. Als die alkoholische Lösung dann mit dem gleichen Volumen Äther versetzt wurde, schieden sich nach längerem Stehen strahlige angeordnete

¹ Lieben u. Haitinger. Monatsh. f. Chem. 6. 314. Vergl. auch: Hantsch, Ber. d. D. chem. Ges. 17, 1031.

Krystalle ab, welche das Chlorhydrat einer öligen Base darstellen, während in die ätheralkoholische Lösung das Chlorhydrat eines primären Amins ging, dessen Existenz, mit Rücksicht auf die geringe Menge desselben, nur mit Hilfe der Carbylaminreaction nachgewiesen werden konnte.

Mit der näheren Untersuchung der Producte sind wir noch beschäftigt, glauben jedoch nach unseren bisherigen Resultaten es als höchst wahrscheinlich bezeichnen zu dürfen, dass an dem Stickstoffatome eine einwerthige Alkylgruppe angelagert ist. Was wir schon jetzt bestimmt aussprechen können ist, dass die gewonnenen Resultate im Widerspruche mit den von C. E. Merck gemachten Angaben stehen, wonach Jodmethyl und Jodwasserstoffsäure auf Egonin nicht einwirken. Die von diesem Chemiker beobachtete Bildung von Methylamin bei der Destillation des Egonins mit Barythydrat dürfte es möglich erscheinen lassen, dass das von uns als Spaltungsproduct erhaltene primäre Amin Methylamin war. Versuche im grösseren Massstabe werden uns darüber Klarheit geben.

Es sei noch eines weiteren Versuches erwähnt, nämlich der Destillation des Egoninchlorhydrats mit Zinkstaub.

Skraup¹ bemerkt in seiner Arbeit „über das Benzoyl-egonin“, dass Egoninchlorhydrat mit Zinkstaub destillirt ein nicht basisches, ätherlösliches Öl und in kleiner Menge eine Base liefert, deren Platinsalz schwer löslich ist. Wir erhitzen Egoninchlorhydrat mit der 15fachen Menge Zinkstaub im Wasserstoffstrome bei eben wahrnehmbarer Rothglut unter Vorlage zweier U-Röhren, von denen die erste gekühlt und leer, die zweite mit verdünnter Salzsäure gefüllt war. Nach der Operation enthielt die erste einige wenige Tröpfchen einer gelbbraunen Flüssigkeit, welche einen schwachen, an Chinolin erinnernden Geruch besass, leichter als Wasser, in Äther leicht löslich war und keine basischen Eigenschaften zeigte, trotzdem aber stickstoffhaltig zu sein scheint. Die Salzsäure der zweiten U-Röhre gab eine schwach gelblich gefärbte Salzmasse, deren Gewicht etwa 5% von Egoninchlorhydrat betrug. Auf Zusatz von Platinchlorid fiel

¹ Monatsh. f. Chem. 6, 556.

sofort ein feinkrystallinischer, gelber Niederschlag, der unter dem Mikroskope betrachtet, aus schön ausgebildeten Oktaëdern bestand und nach der ausgeführten Platinbestimmung (43·64% Pt) nichts anderes als Platinsalmiak war.

Wir hoffen demnächst in der Lage zu sein, Weiteres über die Ergebnisse unserer bezüglichen Arbeiten, die wir nunmehr mit grössern Mengen des inzwischen wieder leichter beschaffbaren Cocains fortsetzen, mittheilen zu können.
