

381. E. Jahns: Vorkommen von Stachydrin in den Blättern von *Citrus vulgaris*.

(Eingegangen am 3. August.)

In den Blättern der bitteren Orange (von *Citrus vulgaris*), als *Folia Aurantii officinell*, finden sich neben ätherischem Oel, Bitterstoff und anderen Bestandtheilen auch organische Basen, deren nähere Kenntniss von Interesse erschien. Den Hauptbestandtheil dieses Basengemenges bildet ein Körper von betainartigen Eigenschaften, der sich bei der weiteren Untersuchung als identisch mit dem von A. von Planta und E. Schulze¹⁾ in den Wurzelknollen von *Stachys tuberifera* aufgefundenen Stachydrin erwies. Neben diesem enthalten die Orangenblätter noch zwei andere Basen, jedoch nur in so geringer Menge, dass vorläufig auf eine eingehendere Untersuchung derselben verzichtet werden musste.

Zur Darstellung wurden die zerschnittenen Orangenblätter zweimal mit siedend heissem Wasser ausgezogen, die Auszüge abgepresst und mit Bleiessig gefällt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Die von dem sehr voluminösen, abfiltrirten und scharf ausgepressten Niederschläge getrennte Flüssigkeit wurde durch Ausfällung mit Natriumphosphat vom Blei befreit, filtrirt und bis zu etwa der Hälfte vom Gewicht des angewandten Rohmaterials abgedampft. Nach Zusatz einer reichlichen Menge verdünnter Schwefelsäure wurden die Basen mit Kalium-Wismuthjodid²⁾ gefällt. Der zum Theil krystallinische rothe Niederschlag wurde ausgewaschen und zur Isolirung der Basen in bekannter Weise weiter verarbeitet. Am einfachsten geschieht dies durch Zusammenreiben des noch feuchten Niederschlages mit soviel frisch gefälltem, in Wasser suspendirten Silbercarbonat, bis die rothe Farbe der Mischung verschwunden ist und die Flüssigkeit keine Reaction auf Jodide mehr giebt. Man erhält so direct eine wässrige Lösung der freien Basen, aus der vorhandene Spuren von Silber durch Schwefelwasserstoff zu beseitigen sind. Oder man kocht die Jodwismuthverbindung mit überschüssigem Baryumcarbonat und Wasser, filtrirt und fällt aus dem Filtrate den Baryt mit Schwefelsäure, dann die Jodwasserstoffsäure mit Silbercarbonat. Aus dem Filtrat, das jetzt die reinen Basen enthält, werden gelöste Spuren von Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt.

Die so erhaltene Lösung der freien Basen wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst und

¹⁾ Diese Berichte 26, 939 und Arch. d. Pharm. 231 (1893) 305.

²⁾ Das Reagens wurde nach der bekannten Vorschrift von Kraut bereitet. Nach der ursprünglichen Dragendorff'schen Vorschrift hergestellt, ist es wegen des vorgeschriebenen grossen Ueberschusses an Jodkalium weniger empfindlich und zur Darstellung organischer Basen nicht geeignet.

dieser Lösung Aether bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt, worauf der grösste Theil des Stachydrins auskrystallisirte. Die von den Krystallen getrennte Mutterlange wurde wiederum mit Aether versetzt und die gleiche Behandlung wiederholt, so lange noch Krystalle erhalten wurden. Die anderen Basen, sowie ein durch Alkaloïdreagentien gleichfalls fällbarer Bitterstoff blieben in Lösung. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol in der angegebenen Weise wurde das Stachydrin gereinigt. Die Ausbeute betrug 0.1 pCt. der trocknen Blätter.

Das Stachydrin, $C_7H_{13}NO_2 + H_2O$, bildet farblose Krystalle, die an der Luft schnell zerfliessen, neutral reagiren und einen süsslichen Geschmack besitzen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Ausser in Wasser ist das Stachydrin leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Chloroform und in Aether. Beim Trocknen über Schwefelsäure verwittern die Krystalle etwas, bei 100^0 werden sie weiss und undurchsichtig unter Verlust des Krystallwassers. Gefunden wurden hierbei 10.25 pCt. H_2O , während die Rechnung 11.17 pCt. erfordert; das Präparat hatte demnach bereits beim Stehen über Schwefelsäure etwas Krystallwasser eingebüsst. Zur Analyse wurde anstatt der stark hygroskopischen freien Base das luftbeständige Hydrochlorat verwandt.

Das salzsaure Stachydrin, $C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl$, krystallisirt aus Wasser, besser aus Alkohol oder Aether-Alkohol wasserfrei in luftbeständigen Prismen. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, die Lösungen reagiren sauer. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}NO_2HCl$.

Procente: C 46.78, H 7.81, N 7.82, Cl 19.78.

Gef. » » 46.68, 47.11, » 8.11, 8.2, » 8.25, » 19.62.

Das Ergebniss der Analyse sowohl als auch die oben mitgetheilten Eigenschaften der freien Base und ihres Hydrochlorates stimmen vollkommen mit den Beobachtungen überein, welche v. Planta und Schulze über das Stachydrin mitgetheilt haben. Trotzdem war die Identität noch in Zweifel zu ziehen, da eins der wesentlichsten Identitätsmerkmale, die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte, nicht ohne Weiteres festzustellen war. Weder bei dem Stachydrin selbst noch bei der Salzsäureverbindung wurde ein constanter Schmelzpunkt beobachtet. Unter Aufschäumen und Zersetzung schmolzen sie je nach dem schnelleren oder langsameren Erhitzen bei Temperaturen, die oft sehr erheblich von einander differirten. Um so werthvoller war es mir, dass Hr. E. Schulze so liebenswürdig war, mir Proben seiner Stachydrin-Präparate zur directen Vergleichung zu überlassen. Es konnte dabei constatirt werden, dass unsere Salzsäuresalze bei gleichzeitigem Erhitzen unter den gleichen Bedingungen auch genau

den gleichen Schmelzpunkt besaßen. Eine ebenso vollkommene Uebereinstimmung ergab sich bei dem Golddoppelsalze.

Stachydrin-Goldchlorid, $C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, wurde durch Fällung einer Lösung des Salzsäuresalzes mit Goldchlorid und mehrmaliges Umkrystallisiren des Doppelsalzes aus heisser verdünnter Salzsäure erhalten. Die Verbindung krystallisirt in rhombischen Blättchen und besitzt die Eigenthümlichkeit, beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure gegen 90° ölig zu schmelzen, bevor sie sich löst.

Das trockene Salz ist nicht unzersetzt schmelzbar und besitzt daher keinen constanten Schmelzpunkt. Derselbe schwankte zwischen 190 bis 210° . Das aus dem Schulze'schen Präparate auf gleiche Weise dargestellte und aus Salzsäure krystallisirte Goldsalz besaß dieselbe Krystallform und zeigte dieselben Eigenschaften. Ebenso schmolzen die beiden Präparate bei gleichzeitigem Erhitzen bei genau derselben Temperatur, so dass die Identität ausser Zweifel stand. Die Analyse ergab der Berechnung entsprechende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}NO_2HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: C 17.40, H 2.90, Au 40.75.

Gef. » » 17.38, » 3.05, » 40.76.

Aus heissem Wasser krystallisirt, besitzt das Goldsalz ein anderes Aussehen, es scheidet sich körnig-krystallinisch ab und scheint ein basisches Salz beigemengt zu enthalten, worauf der übrigens nicht constant gefundene Goldgehalt hindeutet.

Stachydrin-Platinchlorid konnte, weil nur in kleiner Menge dargestellt, bei seiner Leichtlöslichkeit in Wasser nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Aus heissem 80proc. Weingeist krystallisirt es in Nadeln.

Stachydrin-Methyläther, $C_7H_{12}(CH_3)NO_2$. Die Salzsäureverbindung des Methyläthers bildet sich leicht, wenn man eine Lösung von Stachydrin in Methylalkohol mit trockenem Salzsäuregas sättigt. Wird die erhaltene Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft, so findet wiederum Zersetzung des gebildeten Esters statt; das Eindunsten muss daher bei möglichst niedriger Temperatur, am besten bei gewöhnlicher Temperatur über Aetzkalk oder Natronkalk geschehen. Es wurde so eine syrupdicke Lösung erhalten, die schliesslich krystallinisch erstarrte.

Der freie Aether ist wenig beständig. Versetzt man die Lösung der Salzsäureverbindung mit der eben genügenden Menge Silberoxyd und filtrirt, so erhält man eine Lösung des freien Aethers als stark alkalisch reagirende Flüssigkeit. Die alkalische Reaction verliert sich jedoch bald, und beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure hinterbleibt reines, neutral reagirendes Stachydrin.

Chloraurat des Stachydrin-Methyläthers wurde durch Fällung mit Goldchlorid und Umkrystallisiren des Niederschlages aus verdünnter Salzsäure erhalten. Es krystallisirt in zarten, glänzenden

Blättchen, die schwerer löslich sind, als die entsprechende Stachydrin-Verbindung, sich dieser jedoch insofern gleich verhalten, als sie in den heissen Flüssigkeiten ebenfalls schmelzen, bevor sie sich lösen. Das anhaltend bei 60—70° getrocknete Doppelsalz schmilzt unzersetzt schon bei 85°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}(CH_3)NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: C 19.33, H 3.23, Au 39.6.

Gef. » » 19.59, » 3.45, » 39.58.

Wird Stachydrin mit sehr concentrirter Kalilauge eingekocht und bis zum Schmelzen des Kalis erhitzt, so entweicht reines Dimethylamin. Nach der Ueberführung in das Platinsalz und Umkrystallisiren desselben aus Wasser wurde von der ersten bis zur letzten Krystallisation dasselbe Salz, in Prismen krystallisirend, erhalten. Der Platingehalt entsprach der Rechnung. Gefunden wurden 38.99 pCt. Platin, berechnet 38.9 pCt.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dass das Stachydrin als eine einbasische Säure aufzufassen ist, die eine dimethylirte Amidogruppe enthält. Mit dieser Anschauung, welche durch die Formel $C_4H_6[N(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ zum Ausdruck gebracht wird, steht das Verhalten des Stachydrins, sein gleichzeitiger Charakter als Base und Säure, seine neutrale Reaction, sowie die Amidosäuren-Reaction mit Eisenchlorid in Einklang. Ob ein Derivat der Angelikasäure, was bei dem natürlichen Vorkommen derselben am wahrscheinlichsten, oder dasjenige einer isomeren Säure vorliegt, ist vorerst nicht zu entscheiden.

Göttingen, Juli 1896.

382. Emil Fischer und Otto Bromberg: Notiz über die Lyxonsäure.

(Eingegangen am 7. August.)

Hr. G. Bertrand, welcher gleichzeitig mit uns¹⁾ die Lyxonsäure aus der Xylonsäure dargestellt hat, erwähnt in scheinbarem Gegensatz zu unserer Angabe, dass das Phenylhydrazid der Säure 2 Mol. Krystallwasser enthalte²⁾. Wir bemerken dazu Folgendes: Das von uns analysirte Präparat war bei 105° getrocknet, was leider in unserer Abhandlung nicht erwähnt ist. Wir haben nachträglich auch die lufttrockene Substanz geprüft und können die Angabe von Bertrand bezüglich des Krystallwassers bestätigen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O_5 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 12.33.

Gef. » » 12.01.

¹⁾ Diese Berichte 29, 581.

²⁾ Bull. soc. chim. 1896, 592.