

Die Säure schmilzt bei 155—156°, unterscheidet sich also schon dadurch von der aus Dioxypropenyltricarbonsäure erhaltenen Dioxyglutarsäure. Während ferner die letztere beim Neutralisiren mit Kalkwasser leicht und rasch eine Krystallisation des charakteristischen, schwer löslichen Kalksalzes liefert, entsteht in einer Lösung der β -, γ -Dioxyglutarsäure nach Zusatz von Kalkwasser auch bei längerem Stehen keine Krystallisation; beim Eindampfen der Lösung erhält man vielmehr ein amorphes, gummiartiges, in Wasser leicht lösliches Kalksalz.

Die durch Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Cadmiumnitrat keinen Niederschlag; essigsäures Blei erzeugt eine amorphe, salpetersäures Silber eine aus mikroskopischen Nadelchen bestehende Fällung, welche letztere auch aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann.

Sonach ist die aus der Dioxypropenyltricarbonsäure gewonnene Dioxyglutarsäure nicht identisch mit der aus Glutaconsäure darstellbaren β -, γ -Dioxyglutarsäure; sie ist in Folge dessen als α -, γ -Dioxyglutarsäure zu betrachten; und dementsprechend muss die Isosaccharinsäure als α -Methoxyl- α -, γ -, δ -trioxyvaleriansäure bezeichnet werden¹⁾.

München, im September 1885.

498. E. Jahns: Ueber die Alkaloide des Bockshornsamens.
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bisher ausgeführten Untersuchungen über die Bestandtheile des Bockshornsamens (von *Trigonella faenum graecum*) haben sich im Wesentlichen darauf beschränkt, dessen Gehalt an allgemein verbreiteten Pflanzenstoffen, an Schleim, Proteinstoffen, fettem Oel u. s. w. zu bestimmen. Irgendwie bemerkenswerthe, für diesen Samen charakteristische Stoffe sind nicht nachgewiesen, mit Ausnahme von Spuren ätherischen Oeles und eines in sehr geringer Menge vorhandenen Bitterstoffes, über den jedoch nichts Näheres bekannt ist.

Das mehrfach beobachtete Vorkommen von Alkaloïden in anderen Papilionaceen-Samen veranlasste mich, auch den Bockshornsamensamen in

¹⁾ Im Anschluss an obige Mittheilung möchte ich noch hervorheben, dass nach meinen Beobachtungen weder Isosaccharinsäure noch Saccharinsäure in alkalischer Lösung von Natriumamalgam angegriffen wird (vergl. Scheibler, diese Berichte XVI, 3011).

dieser Hinsicht einer näheren Prüfung zu unterziehen. Der Versuch hat die gehegte Vermuthung bestätigt und die Anwesenheit von mehreren Alkaloiden ergeben, von denen das eine, flüssige, sich bei genauerer Untersuchung als identisch mit dem Cholin erwies, dessen Vorkommen im Pflanzenreiche neuerdings mehrfach beobachtet ist. Ausserdem wurde ein festes, krystallisirbares, im Folgenden als Trigonellin bezeichnetes Alkaloid gewonnen. Zweifelhaft blieb die Existenz einer dritten, ebenfalls krystallisirbaren Base, die nur in geringer Menge erhalten wurde und deshalb nicht näher untersucht werden konnte. Vielleicht lag nur unreines Trigonellin vor.

Zur Darstellung dieser Körper musste ein ziemlich umständliches Verfahren eingeschlagen werden, das indessen ohne Beeinträchtigung der Ausbeute nicht wesentlich zu vereinfachen war, sobald es sich um die Ausführung in etwas grösserem Maassstabe handelte. Es dürfte genügen, die befolgte Methode an dieser Stelle nur kurz zu skizziren und betreffs der Einzelheiten auf eine demnächstige, ausführlichere Mittheilung zu verweisen.

Der gepulverte Samen wurde mit 70 procentigem Weingeist ausgezogen, von den Tincturen der Alkohol abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit mit Bleiessig und Soda ausgefällt. Aus dem Filtrate von diesem Niederschlage wurden nach Entfernung des überschüssigen Bleies und nach dem Eindampfen bis zum dünnen Syrup die Alkaloide durch Jodkalium-Wismutjodid und Schwefelsäure gefällt¹⁾. Der zum Theil sofort, theils erst im Verlaufe von Wochen sich abscheidende, undeutlich krystallinische, ziegelrothe Niederschlag enthielt reichlich Eiweissstoffe beigemischt, behufs deren Beseitigung die Basen in die Quecksilberjodid-Verbindung übergeführt wurden. Nach der Zersetzung des Wismutniederschlags durch Soda wurde die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure genau neutralisirt und mit so viel Quecksilberchlorid-Lösung versetzt, bis kein überschüssiges Jodnatrium mehr vorhanden war und der entstehende hellgelbe Niederschlag einen röthlichen Farbenton von beigemisctem Quecksilberjodid anzunehmen begann. Aus der neutralen, mässig verdünnten Lösung wurde auf diese Weise nur das Cholinsalz gefällt. Beim Ansäuern der abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelsäure schied sich das Trigonellin-Quecksilberjodid in öligen, bald krystallinisch erstarrenden Tropfen aus, gemengt mit Blättchen und Nadeln derselben Verbindung, von der durch weiteres Eindampfen der überstehenden Lösung und abermaliges Eintröpfeln von Quecksilberchlorid (bis zur beginnenden Ausscheidung von Quecksilberjodid) noch ein erheblicher Antheil zu

¹⁾ Bei einer Wiederholung möchte ich empfehlen, das Extract zuvor wiederholt mit starkem Alkohol zu behandeln, um von den sehr störenden eiweissartigen Stoffen so viel als möglich zu beseitigen.

gewinnen war. Die Quecksilberjodid-Verbindung der Eiweissstoffe (Fibrinproteinstoffe) blieb in der Mutterlauge gelöst, durch Sättigung derselben mit Kochsalz konnte sie als terpenartige Masse abgetrennt werden.

Die Isolirung der reinen Basen aus den so gewonnenen Doppelsalzen geschah in bekannter Weise. Die Ausbeute betrug etwa 0.05 pCt. Cholin und 0.13 pCt. Trigonellin.

Cholin.

Das Cholin, als Gemenge der freien Base mit dem Carbonat erhalten, bildete einen stark alkalisch reagirenden Syrup, der selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirte. Zur Identificirung wurde das charakteristische Platindoppelsalz dargestellt, indem die Lösung des Cholins in absolutem Alkohol mit Salzsäure angesäuert und mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid gefällt wurde. Aus der wässerigen Lösung des mit Alkohol ausgewaschenen Niederschlages krystallisirte die Verbindung wasserfrei in prächtig ausgebildeten, orangeröthen Tafeln, die bei einiger Sorgfalt leicht eine ansehnliche Grösse erreichten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_{14}NOCl)_2, PtCl_4$
C	19.46	19.48 pCt.
H	4.76	4.55 »
Pt	31.71	31.63 »

Hr. Dr. Rinne, Assistent am hiesigen mineralogischen Institut, hatte die Güte, die Krystalle zu messen, und fand sie vollkommen übereinstimmend mit den Cholinplatinchloridkrystallen, welche Söffing¹⁾ untersucht hat. Nach Hrn. Dr. Rinne's gefälliger Mittheilung sind es monokline Krystalle der Combination $\infty P \infty$, $\infty P \bar{2}$, $\infty P \infty$, $+P$, $-P$, tafelförmig nach $\infty P \infty$.

Aus einem anderen Theile des Alkaloïds wurde das Golddoppelsalz dargestellt, das schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich war und aus letzterem in feinen Nadeln krystallisirte. Gefunden wurden 44.39 pCt. Gold. (Berechnet 44.44 pCt.)

Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass die flüssige Base des Bockshornsamens identisch mit Cholin ist.

¹⁾ Krystallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen. Göttingen (Diss.). — Die betreffenden Präparate waren von Hrn. Prof. Boehm eingesandt unter der Bezeichnung »Lucidin-Platinchlorid« und »Gossypin-Platinchlorid«; sie sind unter dieser Benennung auch in Söffing's Dissertation aufgeführt. In Boehm's Abhandlung im Arch. f. experiment. Path. u. Pharmac. 19, 60 wird aber die Identität dieser beiden Basen mit dem Cholin nachgewiesen.

Trigonellin, $C_7H_7NO_2 + H_2O$.

Das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 96 procentigem Alkohol gereinigte Trigonellin bildet farblose, flache Prismen von schwach salzigem Geschmack. Es ist hygroskopisch, an feuchter Luft allmählich zerfliessend, sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Die Lösungen reagiren neutral. Beim Erhitzen verliert es erst Wasser, schmilzt dann unter Aufblähen und Braunfärbung und hinterlässt eine voluminöse, schwer verbrennliche Kohle. In der wässerigen Lösung erzeugt Jodkaliumwismutjodid und verdünnte Schwefelsäure einen krystallinischen, ziegelrothen Niederschlag, Phosphormolybdänsäure reichliche Fällung, Gerbsäure eine schwache Trübung. Goldchlorid fällt nur die nicht zu verdünnte Lösung, ebenso wird durch Bromwasser nur eine concentrirte Lösung der freien Base oder ihrer Salze gefällt, der entstehende orangegelbe Niederschlag verschwindet bald wieder. Jodjodkaliumlösung fällt Lösungen des freien Alkaloïds nicht, wohl aber entsteht beim Ansäuern ein krystallinischer, dunkel gefärbter Niederschlag. Wie bereits erwähnt, wird durch Jodkaliumquecksilberjodid die neutrale Lösung nicht gefällt, dagegen werden aus angesäuerter Lösung ölige, alsbald zu Nadeln erstarrende Tropfen abgeschieden; überschüssiges Jodkalium verhindert die Fällung. Quecksilberchlorid, Pikrinsäure und Platinchlorid fallen nicht. Durch wenig Eisenchlorid wird die wässerige Lösung röthlich gefärbt, beim Erwärmen mit Alkalien wird sie gelb und schliesslich braun. Diese Färbung tritt auch ein, wenn eine cholinhaltige Trigonellinlösung eingedampft wird.

Das Trigonellin enthält ein Molekül Krystallwasser, das bei 100^0 entweicht. Ein Verwittern im Exsiccator findet nicht statt.

	Gefunden		Ber. für $C_7H_7NO_2 + H_2O$
H_2O	11.9	12.0	11.63 pCt.

Die Analyse des bei 100^0 getrockneten Alkaloïds führte zu der oben angegebenen, durch die Zusammensetzung des Platinsalzes bestätigten Formel.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7NO_2$
C	61.14	61.28 pCt.
H	5.48	5.12 »
N	10.4	10.24 »

Das salzsaure Trigonellin krystallisirt wasserfrei in flachen Säulen oder Tafeln, ist luftbeständig, nicht hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Die Lösung reagirt sauer. Zur Chlorbestimmung wurde es bei 100^0 getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7NO_2, HCl$
Cl	20.32	20.43 pCt.

Das Nitrat und Sulfat ist ebenfalls gut krystallisierbar, ersteres bildet Blättchen, letzteres Nadeln. Beide Salze sind leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Sie reagieren ebenfalls sauer.

Das Trigonellinplatinchlorid wurde ebenso dargestellt wie die Cholinverbindung. Es ist kaum löslich in Alkohol und krystallisiert aus Wasser in derben, wasserfreien Prismen.

	Gefunden		Berechnet für (C ₇ H ₇ NO ₂ , HCl) ₂ + PtCl ₄
	I.	II.	
C	24.68	—	24.57 pCt.
H	2.5	—	2.34 »
N	4.43	—	4.11 »
Pt	28.55	28.45	28.49 »

Mit Goldchlorid bildet das Trigonellin in verschiedenen Verhältnissen Doppelsalze, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Wird eine Lösung des salzsauren Trigonellins mit überschüssigem Goldchlorid gefällt, der Niederschlag gesammelt und aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, so erhält man die Verbindung C₇H₇NO₂, HCl + AuCl₃, die in vierseitigen Blättchen oder flachen Prismen krystallisiert. Das Salz enthält kein Krystallwasser; es schmilzt bei 198°.

	Gefunden		Berechnet für C ₇ H ₇ NO ₂ , HCl + AuCl ₃
	I.	II.	
Au	41.23	41.14	41.27 pCt.

Das Salz No. II war aus dem Platinsalze dargestellt. Wird dieses Goldsalz aus heissem Wasser, das mit Salzsäure schwach angesäuert ist, umkrystallisiert, so scheiden sich beim Erkalten feine Nadeln der Verbindung (C₇H₇NO₂)₄ 3HCl + 3AuCl₃ aus. Diese wird stets erhalten, wenn die heisse, schwach angesäuerte Alkalöidlösung mit überschüssigem Goldchlorid versetzt wird. Das Salz ist ebenfalls wasserfrei, etwas schwerer löslich als das vorige und schmilzt bei 186°.

	Gefunden		Berechnet für (C ₇ H ₇ NO ₂) ₄ , 3HCl + 3AuCl ₃
	I.	II.	
Au	37.56	37.68	37.65 pCt.
Cl	26.78	—	27.15 »

Ein drittes Goldsalz scheint zu entstehen, wenn das salzsaure Trigonellin mit einer unzureichenden Menge Goldchlorid gefällt wird, wenigstens hatten die gewonnenen Krystalle ein anderes Aussehen und auch einen höheren Schmelzpunkt als die der beiden vorigen Salze. Der Schmelzpunkt wurde indessen nicht constant gefunden und das Salz deshalb nicht weiter untersucht.

Diese Verhältnisse machen es erklärlich, dass anfangs aus demselben Präparate ein constant zusammengesetztes Golddoppelsalz nicht erhalten werden konnte. Es war uns der Umstand entgangen, dass

es von der Menge vorhandener freier Salzsäure in der Flüssigkeit abhängt, ob die eine oder andere, oder beide Verbindungen gemengt krystallisiren.

*Wie aus der Formel hervorgeht, ist das Trigonellin, falls ihm nicht etwa ein doppelt so grosses Molekulargewicht zukommt, isomer mit dem Pyridinbetaïn, welches v. Gerichten¹⁾ durch Erhitzen von Pyridin mit Monochloressigsäure erhielt. Identisch sind die beiden Basen, trotz ihrer grossen Aehnlichkeit, indessen nicht. Die Lösung des salzsauren Pyridinbetaïns färbt sich nach v. Gerichten bei der Einwirkung von Natriumamalgam intensiv blau, während beim Trigonellin nur eine gelbliche Färbung eintritt. Es ist dies aber auch der einzige Unterschied, im Uebrigen stimmen beide Basen und deren Verbindungen der Beschreibung nach vollkommen mit einander überein.

Die geringe Menge des noch zur Verfügung stehenden Materiales erlaubte nicht, weitere Versuche über die Natur des Trigonellins und seine etwaigen Beziehungen zu bereits bekannten Körpern anzustellen. Es mag nur noch die Beobachtung erwähnt werden, das bei der Destillation mit sehr concentrirter Kalilauge ein anscheinend pyridinhaltiges Destillat erhalten wurde. Diese Wahrnehmung bedarf aber noch der Bestätigung durch Wiederholung des Versuchs mit ausreichendem Material.

Göttingen, im September 1885.

499. Rudolph Fittig: Ueber die Condensation der Aldehyde mit zweibasischen Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Verbindung mit mehreren meiner Schüler habe ich die Versuche über die Vereinigung der Aldehyde mit den zweibasischen Säuren fortgesetzt. Dabei hat sich ergeben, dass die Reaction mit derselben Leichtigkeit mit Fettaldehyden wie mit aromatischen Aldehyden stattfindet. Es sind studirt worden die Condensationsproducte von gewöhnlichem Aldehyd, Propionaldehyd, Isobutyraldehyd, Valeraldehyd und Oenanthol mit Bernsteinsäure und von Valeraldehyd mit Brenz-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1251.