

### 350. Hermann Thoms: Weitere Mittheilungen über die Bestandtheile der Kalmuswurzel.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die Bestandtheile der Kalmuswurzel sind in letzterer Zeit mehrfach Mittheilungen in die Oeffentlichkeit gedrungen. Seitdem Aug. Faust<sup>1)</sup> eine Untersuchung des der Kalmuswurzel eigenthümlichen Bitterstoffes, des Acorins, vorgenommen, hat Verfasser dieses eine Neubearbeitung der bisher nicht gelösten Frage nach der Zusammensetzung des Acorins und seiner Spaltungsproducte für angezeigt gehalten und unter Leitung des Prof. Dr. Reichardt in Jena eine diesbezügliche Arbeit beendet<sup>2)</sup>. Hierauf erschien von A. Geuther eine Kritik<sup>3)</sup>, welche diese Resultate als unrichtige bezeichnet und die durchaus abweichenden Ergebnisse seiner eigenen Untersuchung veröffentlicht.

Während Faust einen stickstoffhaltigen, alkalisch reagirenden Bitterstoff unter Händen hatte, welcher bei der Einwirkung verdünnter Säuren in der Wärme neben einem harzartigen Körper Zucker abspaltet, ist es mir möglich gewesen, den stickstoffhaltigen Körper, ursprünglich als Calamin bezeichnet, abzuscheiden und ein stickstofffreies, neutral reagirendes Acorin darzustellen, welches beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien ätherisches Oel und einen Fehling'sche Lösung reducirenden Körper liefert, welchen ich mit Zustimmung Reichardt's nach Analogie vieler ähnlicher Zersetzungen von bitter schmeckenden Körpern des Pflanzenreichs für Zucker annahm, ohne weitere Beweise für die Richtigkeit dieser Annahme zu erbringen. Geuther findet nun, dass der Bitterstoff der Kalmuswurzel stickstoffhaltig ist, eine stark saure Reaction zeigt und beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien Zucker nicht abspaltet.

Aus diesen widersprechenden Angaben geht nun zunächst hervor, dass die als Acorin bezeichneten Körper der einzelnen Forscher unzweifelhaft von einander verschieden gewesen sein müssen, und dass diese Verschiedenheit in den Darstellungsmethoden begründet ist. Der nachfolgende Bericht über die Ergebnisse meiner neu vorgenommenen Untersuchung, welche in ausführlicherer Weise in der Pharm. Centralhalle veröffentlicht werden wird, lässt es begreiflich erscheinen, wie so abweichende Resultate erhalten werden konnten, und führt, wie ich

<sup>1)</sup> Archiv Pharm. 132, 214.

<sup>2)</sup> Ebendaselbst 224, 465.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 240, 92.

glaube, die Frage nach dem Acorin, sowie anderen Bestandtheilen der Kalmuswurzel um vieles ihrer Lösung näher.

Bei der Darstellung des Acorins verfährt Geuther nach der von mir angegebenen Methode <sup>1)</sup>, schüttelt jedoch den von der Knochenkohlebehandlung erhaltenen alkoholischen Auszug nach Abdestilliren des Alkohols nicht sogleich mit Aether aus, sondern leitet, weil es ihm zweifelhaft erschien, dass auf die von mir angewandte Art und Weise ein von ätherischem Oel freier Rückstand zu erhalten war, über denselben zweimal 10 Stunden Wasserdämpfe. Erst nach dieser Zeit zeigte sich im Destillat kein ätherisches Oel mehr. Dieses Verfahren Geuther's erschien mir in hohem Grade geeignet, weitgehende Zersetzungen zu bewirken, und ich gab dieser Vermuthung in einer vorläufigen Erklärung <sup>2)</sup> Ausdruck. Wie sehr meine damaligen Bedenken gerechtfertigt waren, werden die nachfolgenden Mittheilungen ergeben.

Zunächst lag mir daran, die Möglichkeit, dass ätherisches Oel den Bitterstoff verunreinigt, völlig auszuschliessen. Zu dem Zwecke brachte ich den von Dragendorff vorgeschlagenen Gang der Analyse von Pflanzentheilen mit einigen Modificationen in Anwendung. Es wurden 2½ kg einer grobgepulverten, kräftig nach Kalmusöl riechenden, nicht mundirten Kalmuswurzel (im October 1887 von Gehe & Co. in Dresden bezogen) mit Petroleumäther erschöpft. Als solcher kam ein selbstgereinigtes Präparat in Anwendung, welches nacheinander mit concentrirter Schwefelsäure, Natronlauge und destillirtem Wasser gewaschen, schliesslich aus dem Wasserbade rectificirt wurde, indem nur die bis 55° C. destillirenden Antheile zur Extraction des Kalmusrhizoms benutzt wurden. Dieselbe wurde in einer geschlossenen Flasche in der Weise vorgenommen, dass der Petroleumäther etwa eine Hand hoch das Wurzelpulver bedeckte. Nachdem häufig umgeschüttelt, wurde die Mischung nach achttägiger Maceration bei Zimmertemperatur in einen spitzen Colirbeutel von Flanell gegeben und stark ausgepresst, das restirende Kalmuspulver von neuem mit Petroleumäther überschichtet und diese Operation dreimal wiederholt, so dass nach der letzten Extraction das vom Petroleumäther durch Pressen und nachfolgendes Austrocknen an der Luft befreite Wurzelpulver den charakteristischen Kalmusgeruch vollständig verloren, jedoch noch einen bitteren Geschmack behalten hatte. Das Pulver wurde dann sogleich mit absolutem Alkohol übergossen. Wie eine Untersuchung des Petroleumätherauszuges bewies, war in denselben nicht nur ätherisches Oel übergegangen, sondern auch Antheile des Bitterstoffes, Harzes und Stickstoffkörpers.

<sup>1)</sup> Archiv Pharm. 224, 465.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 241, 257.

Die Alkoholbehandlung der entölten Kalmuswurzel wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen und solange fortgesetzt, bis neue Mengen Alkohol färbende Bestandtheile nicht mehr aufnahmen. Die jedesmalige Extraction währte etwa 14 Tage. Die vom Alkohol befreiten und stark abgepressten Wurzelrückstände wurden auf dicken Lagen Fliesspapier an der Luft getrocknet, die vereinigten alkoholischen Rückstände filtrirt und unter vermindertem Luftdruck auf dem Wasserbade abgedunstet. Beim Abdampfen scheidet sich zunächst eine zähe, klebrige Masse ab, die sich zu langen Fäden ausziehen lässt und ihren ganzen Eigenschaften nach (Reduction Fehling'scher Lösung) sich als Zuckerart erweist. Der dicke, dunkelbraun gefärbte, syrupöse Rückstand wird nebst dem ausgeschiedenen Zucker anhaltend mit kaltem destillirten Wasser extrahirt, so lange dieses noch färbende Bestandtheile aufnimmt. Es hinterbleibt ein dickflüssiges, eigenthümlich aromatisch riechendes Harz von sehr bitterem Geschmack, dessen Gewicht nach dem Austrocknen 54 g betrug = 2,16 pCt. der Wurzel.

Die wässrige Lösung repräsentirt nach der Filtration eine klare, bräunlichgelb gefärbte, bitter schmeckende Flüssigkeit von saurer Reaction. Die Lösung wird zunächst mit Bleiacetat im Ueberschuss versetzt, der Niederschlag mit destillirtem Wasser ausgewaschen, sodann noch feucht in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ist bräunlich gefärbt; dieselbe wird auf dem Wasserbade concentrirt, indem ein kräftiger Luftstrom hindurchstreicht. Nach nochmaliger Filtration zur Trockene verdunstet hinterbleibt ein spröder, leicht zerreiblicher, braun gefärbter Körper, welcher sich nahezu vollständig in Wasser löst. Die schwach sauer reagirende Lösung färbt Ferrichlorid dunkelgrün. Bleiacetat, Cupriacetat, Leimlösung, heisse ammoniakalische Zinkacetatlösung und Chininlösung rufen Niederschläge hervor, wodurch sich die Säure als Gerbsäure erweist. Wird die Lösung derselben anhaltend mit verdünnter Salzsäure gekocht, so scheidet sich ein rother Körper ab, während das Filtrat mit Fehling'scher Lösung erhitzt diese reducirt. Die Kalmusgerbsäure zeigt demnach ein ähnliches Verhalten wie die Chinagerbsäure, indem sie wie diese bei der Spaltung einen zu den sogenannten Phlobaphenen gerechneten rothen Körper liefert, welchen man nach Analogie der für die Spaltungsproducte anderer Gerbsäuren gewählten Bezeichnung Kalmusroth nennen könnte.

Das von der Bleiacetatfällung resultirende Filtrat wird zur Ausfällung des überschüssigen Bleis mit Natriumsulfat versetzt, das Bleisulfat abfiltrirt und zum Filtrat Silbernitratlösung im Ueberschuss gegeben. Es entsteht eine reichliche Ausscheidung, doch besteht das ausgeschiedene Silbersalz zum grössten Theil aus Chlorid; eine organische Säure konnte nicht isolirt werden, weshalb sich diese Operation

der Silberfällung als überflüssig erweist. Das überschüssige Silber wird mit Chlornatrium abgeschieden, das sodann mit Schwefelsäure sauer gemachte Filtrat mit Kaliumwismuthjodidlösung versetzt, welche einen carminroth gefärbten Niederschlag erzeugt. Von diesem wird nach kurzer Zeit abfiltrirt, um die Einwirkung der freien Säure auf den noch in Lösung befindlichen Bitterstoff soviel wie möglich abzukürzen. Nicht unerwähnt darf hierbei bleiben, dass alle diese Reactionen in sehr niedriger Temperatur vorzunehmen sind. Das Filtrat wird hierauf mit Natriumcarbonat neutralisirt, vom ausgeschiedenen Wismuthcarbonat abfiltrirt und nun das klare, gelbgefärbte, schwach aromatisch riechende Filtrat mit frisch ausgewaschener und ausgetrockneter Knochenkohle geschüttelt. Nach  $1\frac{1}{2}$ tägiger Einwirkung wird die Kohle auf das Filter gebracht, mit destillirtem Wasser ausgewaschen und nach dem Abtropfen auf dicke Lagen Fliesspapier gestreut, mit Fliesspapier möglichst abgetrocknet, an trockener Luft bei Zimmertemperatur von der Feuchtigkeit vollends befreit und die so behandelte trockene Knochenkohle mit absolutem Aether übergossen. Unter häufigerem Umschütteln wird derselbe mit der Kohle einige Tage bei Zimmertemperatur in Berührung gelassen, sodann abgegossen, filtrirt und in der Weise verdunstet, dass durch die Lösung ein kräftiger, trockener und kohlenstofffreier Luftstrom geleitet wird. Es hinterbleibt so eine geringe Ausbeute (circa 1.5 g) eines honiggelben aromatisch riechenden, sehr bitter schmeckenden Balsams, in welchen bis 0.7 cm lange Krystallnadeln, welche das Licht stark brechen, eingebettet sind. Die Hoffnung, den Bitterstoff auf diese Weise in krystallinischer Form erhalten zu haben, sollte sich bei näherer Untersuchung der Krystalle als trügerisch herausstellen. Aus dem Rückstand löst 90procentiger Alkohol den Balsam heraus, während die Krystalle zurückbleiben und auf ein Filter gespült und mit verdünntem Alkohol abgewaschen sich als reiner Schwefel erweisen. Ob nun letzterer sich als solcher in der Kalmuswurzel findet, muss vorläufig unentschieden bleiben. In hohem Grade bemerkenswerth bleibt es jedoch, dass bei der vorstehenden Behandlung des alkoholischen Abdampfrückstandes mit Wasser Schwefel als solcher in Lösung gegangen sein sollte, und doch lässt die Art der angewandten Agentien nicht die Deutung zu, dass der Schwefel erst später aus Schwefelverbindungen reducirt sein sollte. Die Möglichkeit, dass aus der Knochenkohle, welche Schwefelverbindungen enthält, der Schwefel extrahirt wurde, ist ebenfalls ausgeschlossen, da beim Behandeln reiner Knochenkohle mit Aether und Verdunsten desselben eine Schwefelabscheidung nicht erfolgte.

Die wie oben angegeben von der Alkoholbehandlung restirenden, auf Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Wurzelrückstände sind vollständig geruchlos, nicht mehr bitter,

sondern haben einen faden, holzigen Geschmack. Auf blaues Lackmuspapier gebracht und mit einem Tropfen Wasser angefeuchtet bewirken sie sogleich starke Rothfärbung, haben also sauren Charakter. Geuther scheint nun ein grosses Gewicht auf die saure Reaction der Kalmuswurzel zu legen und dieselbe ausschliesslich dem Gehalt an freier Säure zuzuschreiben <sup>1)</sup>. Diese Meinung ist jedoch irrthümlich, denn ich werde sogleich zeigen, dass die saure Reaction die Wurzel in erster Linie dem Vorhandensein saurer reagirender Salze verdankt.

100 g der mit Petroleumäther und Alkohol extrahirten trockenen Kalmuswurzel wurden zwei Tage lang bei Zimmertemperatur mit der sechsfachen Menge Wassers behandelt, dieses abgepresst und der wässrige Auszug filtrirt. Die bräunlich-gelbgefärbte, klare Flüssigkeit scheidet beim Versetzen mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols nach 24 stündigem Stehen einen flockigen, weissen Körper ab, der sich bei der Untersuchung als Pflanzenschleim erweist. Das Filtrat wurde vom Alkohol befreit und bis zur syrupösen Flüssigkeit eingedunstet. Wird diese mit dem vierfachen Volum absoluten Alkohols versetzt, so erfolgt eine reichliche Ausscheidung, die unter dem Mikroskop eine mit Krystallnadeln durchsetzte bräunlich gefärbte Masse darstellt und auf angefeuchtetes Lackmuspapier gebracht auf demselben saure Reaction andeutet. Neben Sulfaten des Kaliums und Natriums bestehen die Krystalle mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem sauren Salz der Weinsäure, wenigstens sind die hierauf bezüglichen Reactionen vollständig zutreffend. In dem durch Alkohol bewirkten Niederschlag liess sich ausserdem noch Dextrin nachweisen.

#### Der Zucker der Kalmuswurzel.

Das Filtrat von der Knochenkohlebehandlung wurde zwecks Gewinnung und Bestimmung der in der Flüssigkeit noch vorhandenen Zuckerart zunächst auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt, so lange dieser noch lösend einwirkte. Die nach der Filtration abgedampfte alkoholische Lösung hinterlässt einen braun gefärbten, salzig schmeckenden dicken Syrup. Von dem gewogenen Rückstand wurde eine bestimmte Menge mit Wasser aufgenommen, mit verdünnter Säure aufgekocht und sodann nach Neutralisation der Säure mit Fehling'scher Lösung titrirt. Es wurden an Zucker, welcher von Alkohol aus  $2\frac{1}{2}$  kg Kalmuswurzel aufgenommen war, insgesamt 19 g gefunden, was einem Procentgehalt von 0.76 Zucker in der Kalmuswurzel entspricht. Zwecks Untersuchung, welche Zuckerart hier vorliegt, wurde nach E. Fischer <sup>2)</sup> die Phenylhydrazinverbindung hergestellt und aus dem Schmelzpunkt

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. **240**, 103 und **241**, 263.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 572; XX, 821; XX, 2566; XX, 3384; XXI, 984.

des gebildeten Condensationsproductes auf die Art des Zuckers geschlossen. Der syrupöse Rückstand wurde daher in Wasser gelöst, zwecks Reinigung mit Bleiessig ausgefällt, das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, letzterer durch Einblasen eines kräftigen Luftstromes ausgetrieben und die sauer reagirende Flüssigkeit mit Natriumcarbonat genau neutralisirt. Von der zu einem dicken Syrup abgedunsteten Flüssigkeit wurde ein bestimmter Theil entnommen, welcher etwa einem Gehalt von 2.5 g Zucker entsprach, auf 25 g Flüssigkeit verdünnt und mit 40 g einer 10procentigen essigsauen Phenylhydrazinlösung etwa 1½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der abgeschiedene gelbe, krystallinische Körper wurde auf dem Filter mit Wasser abgewaschen und getrocknet, sodann mit absolutem Aether so lange behandelt, als dieser noch bemerkenswerthe Färbung annahm, und schliesslich der Aether mit absolutem Alkohol verdrängt. Das so erhaltene Azon erweist sich sowohl hinsichtlich seines Schmelzpunktes, welcher in zwei übereinstimmenden Versuchen bei 204—205° C. (uncorr.) gefunden wurde, als auch hinsichtlich seines Verhaltens zu Lösungsmitteln (löslich in 60procentigem Alkohol und in heissem Wasser) als Phenylglucosazon der Formel  $C_{18}H_{22}N_4O_4$  und der in der Kalmuswurzel fertig gebildete Zucker daher als Dextrose von der Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_6$ .

#### Acorin, der Bitterstoff der Kalmuswurzel.

Das durch Verdunsten der alkalisch-wässrigen Lösung über Schwefelsäure erhaltene Acorin stellt einen dicken, honiggelben (keineswegs dunkelgefärbten), durchsichtigen Balsam dar von eigenthümlich aromatischem Geruch und stark bitterem Geschmack. Der Balsam mit angefeuchtetem blauen Lackmuspapier in Berührung gebracht röthet weder dieses, noch bräunt er gelbes Curcumapapier. Auch die alkoholische Lösung bewirkt keinerlei Reaction auf Lackmuspapier. Das Kalmusbitter ist daher nicht, wie Geuther annimmt, von saurer Reaction, sondern ein neutral reagirender Körper. Eine Untersuchung auf Stickstoffgehalt ergab gleichfalls ein negatives Resultat, so dass ich meine erste Mittheilung, das Acorin ist ein stickstofffreier Körper, in vollem Umfange aufrecht erhalten muss. Geuther wies in einem angeblich nach meiner früher mitgetheilten Methode dargestellten Bitterstoff 3.2 pCt. Stickstoff nach.

Auf dem Platinblech erhitzt verbrennt das Acorin ohne Rückstand zu hinterlassen.

Wie verhält sich nun dieses neutral reagirende, stickstofffreie Acorin beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien?

Schüttelt man das Acorin mit reinem destillirtem Wasser, so geht ein kleiner Theil in Lösung. Wird diese stark bitter schmeckende

nach dem Filtriren klare Lösung für sich gekocht, so macht sich keine Veränderung bemerkbar; fügt man hingegen nur einen Tropfen einer sehr verdünnten Schwefelsäure hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit sogleich unter Entwicklung eines stark duftenden ätherischen Oeles. Nach der Filtration durch ein angenässtes Filter und Abstumpfen mit Natronlauge, wobei sich eine Dunklergelbfärbung der Lösung bemerkbar macht, findet beim Erhitzen mit Fehling'scher Lösung eine Abscheidung von Cuprooxyd statt.

Diese Reactionen bestätigen vollauf meine ersten Angaben, nach welchen das Acorin beim Erhitzen neben ätherischem Oel einen Fehling'sche Lösung reducirenden Körper als Spaltungsproduct liefert. Zugleich ist hiermit die Geuther'sche Ansicht widerlegt, dass das auf diese Weise abgespaltene ätherische Oel nur mechanisch dem Acorin beigemischt wäre. Andererseits erklären jedoch diese Reactionen, dass Geuther bei der 20stündigen Behandlung des jedenfalls schon sauer reagirenden Körpers mit Wasserdämpfen eine Spaltung bewirken und so das ätherische Oel abscheiden musste, wie sie fernerhin es begreiflich erscheinen lassen, dass ich meinen nach früherer Methode gewonnenen Bitterstoff, weil neutral reagirend, sehr wohl auf dem Wasserbade erwärmen konnte zwecks Befreiung anhängender Spuren ätherischen Oeles, ohne Zersetzung befürchten zu müssen. Neutral reagirender reiner Bitterstoff giebt eben selbst beim Kochen in wässriger Lösung keine bemerkbare Zersetzung. Dies ist erst jetzt von mir in gehöriger Schärfe erkannt worden, und ich habe daher meine früheren Angaben entsprechend zu modificiren.

Ist denn nun aber der bei der Spaltung hervorgegangene, Fehling'sche Lösung reducirende Körper auch wirklich Zucker, und gestaltet sich die Zersetzung des Acorins entsprechend meinen früheren Angaben? Die Elementaranalyse ergab für den damals dargestellten Bitterstoff die Formel  $C_{36}H_{60}O_6$ ; die Analyse des beim Kochen mit verdünnten Säuren gebildeten harzartigen Körpers zeigte einen Mehrgehalt an Sauerstoff, so dass ich den Körper als Oxydationsproduct des Acorins ansah. Von der Voraussetzung ausgehend, dass die Zersetzung des Acorins im Wasserstoffstrom eine solche Oxydation verhindern würde, wurde der bei der Einwirkung von Säure im Wasserstoffstrom restirende balsamartige Körper als unzersetztes Acorin von der Menge des ursprünglich angewandten in Abzug gebracht und aus der Differenz nach der bei Einwirkung von Fehling'scher Lösung abgeschiedenen Cuprooxydmenge auf Zucker berechnet. Auf diese Weise gelangte ich zu der Zersetzungsgleichung  $C_{36}H_{60}O_{16} = 3C_{10}H_{16} + C_6H_{12}O_6$ . Die Voraussetzung der Nichtoxydationsfähigkeit des Acorins im Wasserstoffstrom hat sich meinen neuen Versuchen zufolge als irrthümlich erwiesen, ja es hat sich herausgestellt, dass das Acoretin kein Oxydationsproduct, sondern eine Spaltungsproduct des

Acorins ist. Es würde somit eine viel geringere Menge Zucker in Betracht kommen, vorausgesetzt, dass der Fehling'sche Lösung reducirende Körper in der That Zucker ist. Zur Lösung dieser Frage wurde 1 g des reinen Acorins mehrere Stunden lang mit 100 g einer 1 procentigen Schwefelsäure am Rückflusskühler erhitzt, das ätherische Oel sodann durch Destillation von  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit entfernt und das ausgeschiedene, dunkel gefärbte Harz auf einem vorher angefeuchteten Filter gesammelt. Das Harz wurde nach dem Auswaschen in Alkohol gelöst, in welcher Flüssigkeit alkoholische Bleiacetatlösung keine Fällung mehr bewirkte, ein Zeichen, dass sämtliche Schwefelsäure ausgewaschen war. Nach Verdampfen der Harzlösung hinterblieb ein dunkel gefärbter Körper, der sich fast vollständig in warmer Natronlauge löste und aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder ausgeschieden wurde. Der Körper erwies sich somit von saurer Natur. In dem Filtrat von der Harzabscheidung, welches Fehling'sche Lösung reducirt, wurde, nachdem die Schwefelsäure durch Bleiacetat, das Blei durch Schwefelwasserstoff abgeschieden war, mit Phenylhydrazin auf Zucker geprüft. Die Abscheidung eines Azons konnte nicht bemerkt werden, wodurch die Abwesenheit einer Zuckerart constatirt war.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass meine früher angegebene Zersetzungsgleichung den thatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht. Das Acorin spaltet sich hingegen beim Behandeln mit verdünnten Säuren in ätherisches Oel, eine Harzsäure und einen Fehling'sche Lösung reducirenden Körper, dessen Identität mit Zucker durch Einwirkung von Phenylhydrazinlösung jedoch nicht festgestellt werden konnte. Die von Aug. Faust und mir angenommene Glycosidnatur des Acorins ist damit also hinfällig geworden.

#### Der Stickstoffbestandtheil der Kalmuswurzel.

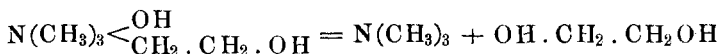
Bei weiterer Untersuchung des sogenannten Calamins stellte sich heraus, dass dasselbe sowie Kalmusauszüge mit Alkalien erhitzt einen ammoniakalisch-heringsartigen Geruch annehmen, welcher mir die Vermuthung nahe führte, dass hier eines der Methylamine vorliege. Die mit Magnesia aus sauren Kalmusauszügen abgeschiedene Base wurde daher in verdünnte Salzsäure geleitet<sup>1)</sup>. Nach mehrfachem Umkrystallisiren des erhaltenen Salzes aus Alkohol ergab die Analyse des Chlor- und Stickstoffgehalts, sowie des Plattingehalts des Platinchloriddoppelsalzes Zahlen, welche mich veranlassten, die Base identisch mit Methylamin anzunehmen. Auf Hrn. Guthzeit's Einwände<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Pharm. Centralhalle 1887, 19, 231.

<sup>2)</sup> Pharm. Zeitung 1887, 41, 289.



hin, dass Alkohol beträchtlichere Mengen Ammoniumchlorid löse, mussten, wenn dieses in dem vorliegenden Fall Thatsache, durch eine Beimengung des Salmiaks Chlor-, Stickstoff und Platingehalt zu hoch gefunden sein. Eine kleine Menge des Salzes, welche mir noch zur Verfügung stand, wurde nach nochmaligem Austrocknen über Schwefelsäure mehrmals mit einem Alkoholäthergemisch behandelt und von dem so gereinigten Salz das Platinchloriddoppelsalz dargestellt, dasselbe bei 105° C. getrocknet und eine Platinbestimmung gemacht. Es wurden an Platin 37.75 pCt. gefunden, was nahezu mit dem Platingehalt des Trimethylaminplatinchlorids übereinstimmt (37.22 pCt.), so dass auf die Trimethylaminverbindung geschlossen werden kann. Diese Annahme gewinnt an Berechtigung und Gewissheit durch eine mir von Prof. Reichardt kürzlich gewordene Mittheilung, nach welcher Hermann Kunz <sup>1)</sup> in der Kalmuswurzel mit Sicherheit Cholin neuerdings nachgewiesen hat. Da das Cholin, besonders in saurer Flüssigkeit, beim Kochen sich ausserordentlich leicht in Trimethylamin und Aethylenglycol spaltet:



so ist es erklärlich, dass bei der Destillation vorher mit Säure ausgekochter und sodann alkalisch gemachter Kalmusauszüge Trimethylamin auftritt. Andererseits ist es aber auch wahrscheinlich gemacht, wie Geuther nach seinem Verfahren ein stickstoffhaltiges Acorin erhalten musste. Leitete Geuther 20 Stunden lang Wasserdämpfe über den sauer reagirenden Körper, so spaltete er nicht nur aus dem Acorin ätherisches Oel ab, sondern zerlegte auch die Cholinverbindung in durch Aether lösliche Trimethylaminverbindung.

Weimar, den 18. Mai 1888.

<sup>1)</sup> Die Arbeit soll in Kürze im Archiv Pharm. veröffentlicht werden.