

Schliesslich sei noch bemerkt, dass der Wahrscheinlichkeit nach die Schäffer'sche Reaction nicht so sehr von organischen Substanzen getrübt werden wird, wie die Jodkaliumamylumreaction.

Amsterdam, Universitätslaboratorium, März 1893.

#### 180. A. von Planta und E. Schulze: Ueber Stachydrin.

(Eingegangen am 30. März, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie schon früher von uns mitgetheilt wurde<sup>1)</sup>, kann man aus dem Saft der Wurzelknollen von *Stachys tuberosa* ausser Glutamin, Tyrosin und Stachyose auch eine stickstoffhaltige organische Base abscheiden, welche in den Reactionen dem Betaïn gleicht. Wir sind jetzt im Stande, über dieselbe nähere Angaben zu machen. Soviel wir bis jetzt ermitteln konnten, ist diese Base, welche wir Stachydrin nennen wollen, mit keiner früher dargestellten chemischen Verbindung identisch. Ihre Abscheidung und ihre Trennung von einer zweiten in den Stachysknollen sich findenden Base gelingt nach folgendem Verfahren: Man versetzt den aus den zerkleinerten Stachysknollen durch Auspressen und Nachwaschen mit Wasser gewonnenen Saft zur Entfernung von Eiweissstoffen, organischen Säuren etc. mit Bleiessig, säuert das Filtrat vom Bleiniederschlag mit Schwefelsäure an und fügt dann Phosphorwolframsäure zu. Der durch dieses Reagens hervorgebrachte Niederschlag wird abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und sodann in der Kälte mit überschüssiger Kalkmilch behandelt. Die von den unlöslichen Calciumverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit neutralisirt man mit Salzsäure, nachdem zuvor das überschüssige Calciumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt ist; dunstet sie auf ein geringes Volumen ein und fügt Goldchlorid zu. Anfangs entsteht eine dunkel gefärbte Fällung, welche durch Filtration beseitigt wird; das Filtrat giebt auf weiteren Goldchlorid-Zusatz einen heller gefärbten Niederschlag. Derselbe wird abfiltrirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelgold abfiltrirte Lösung liefert beim Verdunsten grosse prismatische Krystalle. Nachdem dieselben durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit worden sind, löst man sie in absolutem Alkohol und fügt dieser Lösung weingeistige Platinchlorid-Solution zu. Der dadurch hervorgebrachte gelbe Niederschlag enthält zwei Platindoppelsalze, welche eine sehr ungleiche Löslichkeit in Wasser besitzen und sich daher durch wiederholte Krystallisation trennen lassen. Das in Wasser leichter lösliche

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1698, sowie Landw. Versuchsstationen 40, 280.

Doppelsalz, welches sich in weit grösserer Menge vorfindet, als das andere <sup>1)</sup>, ist dasjenige des Stachydrins. Das bei Zerlegung dieses Doppelsalzes erhaltene Chlorhydrat des Stachydrins konnte wohl schon als eine reine Substanz angesehen werden; um jedoch der völligen Entfernung der zweiten Base sicher zu sein, haben wir es noch in das schwer lösliche Quecksilberdoppelsalz übergeführt, letzteres aus Wasser umkrystallisirt und sodann wieder mittels Schwefelwasserstoffs zerlegt.

Eine andere, zur Abscheidung des Stachydrins geeignete Methode, deren Einzelheiten in einer demnächst erfolgenden ausführlicheren Publication mitgetheilt werden sollen, besteht darin, dass man die getrockneten und zerkleinerten Stachysknollen in der Wärme mit 90 procentigem Weingeist extrahirt, den Extract in geeigneter Weise reinigt und schliesslich das Stachydrin aus weingeistiger Lösung durch Mercurichlorid ausfällt. Das aus dem so erhaltenen Quecksilberdoppelsalz gewonnene Chlorhydrat wird durch Krystallisation gereinigt.

Dass die in solcher Weise dargestellten Präparate von salzsaurem Stachydrin einheitliche Substanzen waren, kann kaum bezweifelt werden. Denn es besaßen nicht nur die aus verschiedenen Krystallfractionen dargestellten Platin- und Golddoppelsalze den gleichen Gehalt an Platin bezw. Gold, sondern es zeigten auch die aus zwei Fractionen des Quecksilberdoppelsalzes abgedehnten Chlorhydrate den gleichen Chlorgehalt. Auch besaßen alle Präparate das Aussehen homogener Substanzen <sup>2)</sup>.

Das Chlorhydrat des Stachydrins krystallisirt in durchsichtigen, luftbeständigen Prismen, welche sich leicht in Wasser lösen. Es zeigt gegen die sogen. Alkaloidreagentien das gleiche Verhalten, wie salzsaures Betain, unterscheidet sich von letzterem aber durch seine Zusammensetzung und durch die Löslichkeit in kaltem absolutem Alkohol. Die Analyse eines sorgfältig gereinigten Präparats gab Resultate, welche der Formel  $C_7H_{13}NO_2HCl$  entsprechen <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> In der einen der von uns verarbeiteten Sorten von Stachysknollen fehlte sogar die zweite Base, deren Platindoppelsalz schwer löslich in Wasser ist, fast vollständig, so dass in diesem Falle die Reindarstellung des Stachydrins noch leichter war.

<sup>2)</sup> Es ist möglich, dass dem Rohproduct etwas salzsaures Cholin beigemischt war, doch ist dieses zerfliessliche Salz ohne Zweifel beim Umkrystallisiren unseres Chlorhydrats in die Mutterlauge übergegangen und mit der letzteren entfernt worden.

<sup>3)</sup> Herr Dr. E. Winterstein, Assistent am agriculturchemischen Laboratorium, hatte die Gefälligkeit, alle erforderlichen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen auszuführen, wofür wir ihm unsern Dank aussprechen. Der Stickstoffgehalt wurde nach der volumetrischen Methode bestimmt.

Ber. Procente: C 46.80, H 7.80, N 7.80, Cl 19.78,  
 Gef. » » 46.35, 46.10, » 8.24, 8.39, » 7.98, 8.12, » 19.75, 19.67.

Das Chloroplatinat des Stachydrins, über dessen Darstellung oben schon eine Angabe gemacht worden ist, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in sehr schönen, grossen, orangeröthen Krystallen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten (ber. 4.9, gef. 5.0 pCt.). Die Analyse des bei 100—105° getrockneten Salzes gab Resultate, welche der Formel  $2(C_7H_{13}NO_2, HCl)PtCl_4$  entsprechen.

Ber. Procente: C 24.16, H 4.03, Pt 27.94.

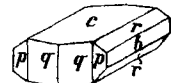
Gef. » » 23.88, » 4.32, » 28.06, 28.16, 28.11, 28.18.

Der Güte des Hrn. Professor K. von Haushofer in München verdanken wir eine kristallographische Untersuchung dieses Salzes, welche folgende Resultate lieferte:

»Krystallsystem rhombisch.

Axenverhältniss  $a : b : c = 0.6082 : 1 : 0.8277$ .

Flache Prismen der Combination  $OP(001) = c$ ,



$\infty P^{1/2}(210) = q$ ,  $\infty P(110) = p$ ,  $\infty \bar{P} \infty(010) = b$ ,

$\bar{P} \infty(011) = r$ . Die Flächen von  $p$  sehr unvollkommen ausgebildet.

	gemessen	berechnet
$q \cdot b = (210) : (010) =$	$*106^{\circ} 55'$	— —
$r : b = (011) : (010) =$	$*129 37$	— —
$p : b = (110) : (010) =$	120 45	$120^{\circ} 40'$
$p : q = (110) : (210) =$	165 41	165 37
$p : r = (110) : (011) =$	107 22	108 59

Ebene der optischen Axen parallel  $\infty \bar{P} \infty(100)$ . Auf  $c$  erscheint im Konoskop (undeutlich) das Interferenzbild beider Axen.

Das Chloraurat des Stachydrins scheidet sich als gelber Niederschlag aus, wenn man die Lösung des Chlorhydrats mit Goldchlorid versetzt. In heissem Wasser ist es löslich; aus dieser Lösung krystallisirt es in kleinen gelben Prismen. Der Goldgehalt entspricht der Formel  $C_7H_{13}NO_2, HCl, AuCl_3$ .

Analyse. Ber. Proc.: Au 40.75.

» » » 40.87, 40.91.

Die freie Base, dargestellt durch Zerlegung des Chlorhydrats mittels Silberoxyds, krystallisirt aus Wasser oder aus Weingeist in farblosen durchsichtigen Krystallen, welche an der Luft zerfliessen, im Trockenschrank unter Verlust von Krystallwasser weiss und undurchsichtig werden. Die wässrige Lösung derselben reagirt nicht alkalisch<sup>1)</sup>. Für eine zuvor bei 100° getrocknete Probe der Krystalle wurde ein Schmelzpunkt von 210° gefunden.

<sup>1)</sup> Wenn wir trotzdem das Stachydrin als eine Base bezeichnen, so stützen wir uns dabei auf das Verhalten, welches dieser Körper in seinen Verbindungen zeigt. Das Gleiche gilt so z. B. auch für das Betaïn.

Ausser in seinen Reactionen gleicht das Stachydrin dem Betaïn auch darin, dass es zerfliessliche Krystalle bildet, deren Lösung nicht alkalisch reagirt. Nach der von uns aufgestellten Formel ist es aber kein Homologes des Betaïns. Letzteres könnte der Fall sein, wenn die Formel  $C_7H_{15}NO_2$  für das Stachydrin annehmbar wäre. Allerdings liegen die aus dieser Formel sich ableitenden Gehaltszahlen den bei den Analysen erhaltenen Resultaten ziemlich nahe; doch ist in allen Fällen weniger Wasserstoff gefunden worden, als jener Formel entspricht<sup>1)</sup>, während bekanntlich die Analyse für den Wasserstoff in der Regel etwas zu hohe Zahlen liefert. Wir glauben daher die Formel  $C_7H_{13}NO_2$  als die wahrscheinlichere ansehen zu müssen.

Wir hoffen, dass es uns möglich sein wird, durch weitere Untersuchungen die Constitution des Stachydrins aufzuklären.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

### 181. E. Schunck und L. Marchlewski:

#### Zur Kenntniss der Phlorose.

(Eingegangen am 8. April.)

Im Nachfolgenden erlauben wir uns in aller Kürze das Resultat einer erneuten Untersuchung des Phloridzinzuckers mitzuteilen. Die Wiederaufnahme des Studiums der genannten Zuckerart motivirt sich durch den Umstand, dass die in der Literatur vorhandenen Angaben nicht übereinstimmen. Hesse<sup>2)</sup> hält sie nicht für d. Glucose, da er nicht ein krystallisirtes Anhydrid darstellen konnte und ein kleineres spec. Drehungsvermögen fand. Rennie<sup>3)</sup> hingegen und Fischer<sup>4)</sup> konnten keine Gründe für die Abweisung der Identität des Phloridzinzuckers mit der d. Glucose auffinden. Rennie fand nämlich fast dasselbe Drehungsvermögen wie für d. Glucose und stellte das Glucosazon (wie auch Fischer) dar, welches den Schmelzpunkt  $205^{\circ}$  besass (die Analyse wurde nicht ausgeführt).

Die Angaben von Rennie und Hesse scheinen sich das Gleichgewicht zu halten, denn die »Phlorose« figurirt immer noch in Lehr- und Handbüchern<sup>5)</sup>. Bei dem grossen Interesse, welches das Studium

<sup>1)</sup> Die Formel des Chlorhydrats,  $C_7H_{15}NO_2, HCl$ , z. B. verlangt 46.28 pCt. C, 8.81 pCt. H, 7.71 pCt. N und 19.55 pCt. Cl. Der Wasserstoffgehalt ist demnach um 0.5 bis 0.6 pCt. höher, als er für das Chlorhydrat unserer Base gefunden wurde.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 176, 144, 192, 173.

<sup>3)</sup> Journ. of the Chem. Soc. 51, 636. <sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 988.

<sup>5)</sup> Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate p. 161; Beilstein, Handb. d. org. Chem. 2. Aufl. I, p. 842.