134. E. Schulze und S. Frankfurt: Ueber das Vorkommen von Trigonellin in den Samen von Pisum sativum und Cannabis sativa.

(Eingegangen am 5. März.)

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns 1) aus den Samen der Erbse (Pisum sativum) ausser Cholin eine Base in geringer Menge abgeschieden, deren Chlorhydrat in kaltem absoluten Alkohol fast unlöslich war und sich daher leicht vom salzsauren Cholin trennen liess. Wir haben diese Base nun in etwas grösserer Quantität dargestellt und sie näher untersucht. Die Analyse des bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes führte zu der Formel (C7 H8 NO2 Cl)2 Pt Cl4, wie die folgende Zusammenstellung beweist:

Analyse: Ber. Procente: C 24.58, H 2.34, N 4.10, Pt 28.44. Gef. » 24.21, » 2.53, » 4.14, » 28.33.

Der freien Base kann demnach die Formel C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> gegeben werden. Eine Base von der gleichen Zusammensetzung ist früher schon durch E. Jahns<sup>2</sup>) aus dem Samen von Trigonella foenum graecum abgeschieden und mit dem Namen Trigonellin belegt worden. dieser Stickstoffverbindung, welche ein besonderes Interesse darbietet, weil Jahns ihre Identität mit dem von A. Hantzsch<sup>3</sup>) synthetisch dargestellten Methylbetain der Nicotinsäure nachgewiesen hat, ist die von uns aus dem Erbsensamen dargestellte Base identisch. Den Beweis dafür gab die Untersuchung ihrer Chloraurate. Nach Jahns liefert das Trigonellin zwei Chloraurate; das eine derselben, welches flache Prismen bildet, bei 1980 unzersetzt schmilzt und nach der Formel C<sub>7</sub> H<sub>7</sub> NO<sub>2</sub>, H Cl, Au Cl<sub>3</sub> zusammengesetzt ist, lässt sich erhalten, indem man die Lösung des salzsauren Trigonellins mit Goldchlorid versetzt und den Niederschlag aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt; das zweite Chloraurat, welches feine nadelförmige Krystalle bildet, bei 1860 schmilzt und nach der Formel (C7H7NO2)4, 3 HCl, 3 Au Cl3 zusammengesetzt ist, wird erhalten, wenn man den durch Goldchlorid in der Lösung des Chlorhydrats erzeugten Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. Wir haben aus dem bei Verarbeitung der Erbsensamen von uns erhaltenen Chlorhydrat beide Chloraurate darstellen können und dieselben zeigten die von Jahns beschriebenen Eigenschaften; ihre Schmelzpunkte lagen bei 1970 und 1850. Das aus heissem Wasser umkrystallisirte, bei 1850 schmelzende Chloraurat wurde der Analyse unterworfen; dabei ergaben sich Zahlen, welche

<sup>1)</sup> E. Schulze, Ueber basische Stickstoffverbindungen aus dem Samen von Vicia sativa und Pisum sativum, Zeitschrift für phisiolog. Chemie 15, 150.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2521 und 20, 2840; Arch. d. Pharm. 25, 985.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 31.

der von Jahns aufgestellten Formel (C<sub>7</sub> H<sub>7</sub> NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, 3 HCl, 3 Au Cl<sub>3</sub> entsprechen 1), wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Analyse: Ber. Proc.: C 21.53, H 1.98, N 3.58, An 37.64, Gef. » » 21.43, 21.54, » 2.14, 1.93, » 3.59, » 37.95, 37.97.

Da endlich auch das Aussehen des Chlorhydrats und seine-Reactionen den von Jahns gemachten Angaben entsprachen, so kann die Identität unserer Base mit dem Trigonellin oder Methylbetajn der Nicotinsäure als zweifellos betrachtet werden.

Nur in einem Punkte differirten unsere Beobachtungen von den von Jahns gemachten Angaben; während nämlich das von Jahns untersuchte Chloroplatinat des Trigonellins wasserfrei war, enthielt das Chloroplatinat unserer Base vier Moleküle Krystallwasser (berechnet 9.5%, gef. 9.6%). Diese Differenz erklärt sich aber leicht. Denn nach Hantzsch (loc. cit.) liefert das Methylbetaïn der Nicotinsäure sowohl ein wasserfreies wie ein krystallwasserhaltiges Chloroplatinat.

Wir konnten das Trigonellin sowohl aus grünem wie aus gelbem (ausgereiften) Erbsensamen zur Abscheidung bringen. Wir fanden es aber auch neben Cholin in den Samen des Hanfs (Cannabis sativa). Die aus letzterem Material gewonnene Base wurde durch Untersuchung des Chlorhydrats sowie des aus heissem Wasser umkrystallisirten Chloraurats identificirt. Die Quantität, in welcher sie sich in den von uns untersuchten Samen vorfand, war nur sehr gering.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

## 135. Th. Curtius und H. A. Försterling<sup>2</sup>): Umlagerung von Ketazinen in Pyrazoline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]
(Eingegangen am 5. März.)

Die Ketazine entstehen bekanntlich<sup>3</sup>) durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2 Mol. eines Monoketons nach der allgemeinen Gleichung:

 $R_2: CO + N_2H_4, H_2O + CO: R_2 = R_2: C: N.N: C: R_2 + 3H_2O.$ 

Aus Aceton und Hydrazinhydrat entsteht so Bisdimethylazimethylen (Dimethylketazin),  $(CH_3)_2C:N:C(CH_3)_2$ , eine unzersetzt siedende

<sup>1)</sup> Die Ausführung der Kohlenstoff- und Wasserstoff-, sowie der Stickstoff-Bestimmung verdanken wir der Gefälligkeit des Herrn Dr. E. Winterstein.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) H. A. Försterling: »Hydrazinhydrat und Anhydride zweibasischer Säuren.« Diss. Kiel 1894.

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. 44, 161.