

betreffenden Verbindung ein Atom (Brom) oder eine Atomgruppe (Methyl) gegen Wasserstoff aus einem zweiten Molekül derselben Verbindung ausgetauscht wird.

Analoge Vorgänge, bei denen ein Jodatome übertragen wurde, beobachtete kürzlich G. Neumann <sup>1)</sup> bei der Einwirkung von heisser Schwefelsäure auf Jodbenzol, Parajodtoluol, Ortho- und Parajodphenol.

Eine ähnliche Uebertragung von Brom liegt vermuthlich der von Herzig <sup>2)</sup> beobachteten Thatsache zu Grunde, dass aus Monobrombenzol beim Erhitzen mit Schwefelsäure Dibrombenzolsulfonsäure, aus *p*-Dibrombenzol, Tetra- und Hexabrombenzol gebildet werden.

Ich kann diesen Wahrnehmungen vorläufig die weitere hinzufügen, dass bei der Behandlung des festen Dibrommetaxylois,  $C_6H_2(CH_3)(CH_3)BrBr$ , mit Schwefelsäurechlorhydrin neben dem Chlorid seiner Sulfonsäure <sup>3)</sup> grosse Mengen von Tetrabrommetaxylois entstehen. In sehr geringer Quantität erhält man letzteres auch, wenn man jenes Dibrommetaxylois mit Schwefelsäure auf 240° erhitzt, wobei übrigens die Hauptmenge des letzteren in ein isomeres, flüssiges Dibrommetaxylois übergeführt wird.

### 588. E. Jahns: Ueber das Trigonellin.

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Sell.)

Wie ich vor einiger Zeit <sup>4)</sup> mitgetheilt habe, findet sich im Bockshornsamensamen (von *Trigonella foenum graecum*) neben Cholin noch eine zweite Pflanzenbase, das Trigonellin, über dessen Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung bereits berichtet wurde. Es ist isomer mit dem Pyridinbetaïn, dem es auch in seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Als unterscheidende Reaction war angegeben, dass sich das Pyridinbetaïn bei der Einwirkung von Natriumamalgam blau färbt, während beim Trigonellin keine Färbung eintrat. Ausserdem gewähren die Schmelzpunkte der Gold Doppelsalze ein einfaches Unterscheidungsmerkmal. Das aus Salzsäure krystallisirte Trigonellin-Goldchlorid, der Formel  $C_7H_7NO_2 \cdot HCl + AuCl_3$  entsprechend,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 581; Ann. Chem. Pharm. 241, 33.

<sup>2)</sup> Monatsh. für Chemie 2, 192; Diese Berichte XIV, 1205.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 903.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 2518.

schmilzt bei  $198^{\circ}$ ; ein anderes von der Zusammensetzung  $(C_7H_7NO_2)_4 \cdot 3HCl + 3AuCl_3$ , das entsteht, wenn das erstgenannte aus heissem Wasser umkrystallisirt wird, schmilzt bei  $186^{\circ}$ . Durch Krystallisation aus Salzsäure (unter Zufügung von etwas Goldchlorid) kann es wieder in das obengenannte übergeführt werden. Der Schmelzpunkt des Pyridinbetailn-Goldchlorids dagegen liegt bei  $165^{\circ}$ .

Später sind durch die Arbeiten von Hantzsch<sup>1)</sup> noch zwei Körper derselben Zusammensetzung bekannt geworden, das Methylbetailn der Nicotinsäure und das Picolinsäurebetailn. Auch diese beiden Verbindungen scheinen, der Beschreibung nach, in ihren äusseren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem ebenfalls einen ausgesprochenen betailnartigen Charakter zeigenden Trigonellin zu besitzen, so dass eine analoge Constitution als sehr wahrscheinlich anzunehmen war. Diese Vermuthung hat sich bei der weiteren Untersuchung des Trigonellins, die nach Beschaffung einer ausreichenden Menge Materials<sup>2)</sup> wieder aufgenommen wurde, nicht nur als zutreffend erwiesen, sondern es wurde das Trigonellin sogar als identisch mit dem Methylbetailn der Nicotinsäure erkannt.

Wie ich früher beobachtet hatte, erleidet das Trigonellin beim Einkochen mit concentrirter Kalilauge Zersetzung und liefert unter Braunfärbung der Flüssigkeit ein alkalisch reagirendes Destillat. Ebenso wirkt Barytwasser. Am besten wird das Trigonellin mit überschüssigem, heiss gesättigtem Barytwasser einige Zeit im geschlossenen Rohr bei  $120^{\circ}$  digerirt (wobei reichlich Baryumcarbonat abgeschieden wird) und die Flüssigkeit dann der Destillation unterworfen. Der sämmtliche Stickstoff des Trigonellins wird hierbei in Form von Methylamin abgespalten. Nach dem Auffangen des Productes in Salzsäure und Ueberführung in das Platinsalz ergab sich dies aus dem Aussehen und Platingehalt des Salzes.

	Gefunden	Ber. für $(NH_3CH_2Cl)_2PtCl_4$
Pt	41.51	41.3 pCt.

In derselben Weise wird auch das Methylnicotinsäurebetailn zersetzt. Mitunter wurde hierbei von Hantzsch die Bildung von etwas Pyridin beobachtet, was ich für das Trigonellin gleichfalls bestätigen kann.

Eine glatte Spaltung, welche die Constitution des Trigonellins klarlegt, erleidet dasselbe bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure. Beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure von 1.2 spec. Gewicht war bei  $200^{\circ}$  noch keine Einwirkung bemerkbar, bei  $240^{\circ}$

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 31.

<sup>2)</sup> Es war hierzu die Verarbeitung von etwa 100 kg Bockshornsamens erforderlich.

begann die Reaction und war nach eintägigem Erhitzen auf 260—270° vollständig bewirkt. Mehrmalige Explosionen führten dazu, schliesslich jedes Rohr mit nur 0.5 g Substanz und 10 g Salzsäure zu beschicken. Beim Aufblasen der Rohre war starker Druck bemerkbar und das entweichende Gas brannte mit grünesäumter Flamme. Der farblose Röhreninhalt wurde zur Trockene gedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kalium genau neutralisirt und mit Kupferacetat gefällt. Der entstandene hellblaue Niederschlag wurde ausgewaschen, nach der Vertheilung in heissem Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelkupfer zur Krystallisation verdampft.

Die so erhaltene Säure, durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, bildete farblose feine Nadeln, war schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schmolz bei 228 bis 229° und war unzersetzt sublimirbar. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

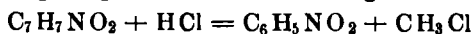
	I.	Gefunden II.	III.	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C	58.72	58.84	—	58.50 pCt.
H	4.47	4.34	—	4.07 „
N	—	—	11.69 <sup>1)</sup>	11.41 „

Es konnte hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass die erhaltene Säure Nicotinsäure war. Ihre Vergleichung mit Nicotinsäure, die aus Nicotin (durch Oxydation mit  $KMnO_4$ ) dargestellt war, ergab in allen Eigenschaften und Reactionen völlige Uebereinstimmung. Da messbare Krystalle von Salzen bei der zur Verfügung stehenden kleinen Menge nicht zu erzielen waren, wurden noch die Gold Doppelsalze verglichen. Das Goldsalz der Säure aus Trigonellin bildete Blättchen oder flache Nadeln und schmolz bei 207°. Die Goldbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2 \cdot HCl + AuCl_3$
Au	42.42	42.54 pCt.

Denselben Schmelzpunkt von 207° wies auch das Nicotinsäuregoldchlorid aus Nicotin auf. Seine Reinheit ergab sich aus dem gefundenen Goldgehalt von 42.53 pCt.

Da Nebenproducte nicht aufgefunden wurden, muss die Spaltung des Trigonellins ganz glatt nach der Gleichung:

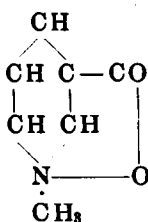


erfolgt sein. Hiermit steht die erhaltene Ausbeute an Nicotinsäure in Uebereinstimmung. Bei ungenügender Einwirkung der Salzsäure ent-

<sup>1)</sup> Volumetrisch bestimmt.

steht ein Zwischenproduct, das in geringer Menge in den Kupferniederschlag übergehen kann, sich aber von der Nicotinsäure durch leichtere Löslichkeit unterscheidet und beim Umkrystallisiren derselben in der Mutterlauge bleibt. Mit diesem Körper verunreinigte Nicotinsäure besitzt einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt, als die reine Säure. Nach einer Analyse scheint hier nichts anderes als nicotinsaures Trigonellin vorzuliegen. Gefunden wurden 60.5 pCt. Kohlenstoff und 4.6 pCt. Wasserstoff, während die Rechnung für diese Verbindung 60 pCt. Kohlenstoff und 4.6 pCt. Wasserstoff fordert.

Berücksichtigt man den betaïnartigen Charakter des Trigonellins, so ergibt sich, dass seine Constitution durch die Formel



auszudrücken ist, d. h. es ist identisch dem Methylbetaïn der Nicotinsäure.

Zur Vergleichung habe ich diese Verbindung nach der Vorschrift von Hantzsch dargestellt und konnte in jeder Beziehung völlige Uebereinstimmung feststellen. Die für das natürliche Trigonellin charakteristischen, bei 186° und bei 198° schmelzenden Golddoppelsalze, die sich auf die früher angegebene Weise in einander überführen lassen, konnten auf die gleiche Weise aus dem synthetisch gewonnenen Trigonellin erhalten werden; ich fand ihre Schmelzpunkte bei 185 bis 186° und bis 197 bis 198° liegend und den Goldgehalt der Rechnung entsprechend. Das Trigonellin selbst ist, wie ich bereits früher angab, nicht unzersetzt schmelzbar. Es färbt sich gegen 200° braun, weiter erhitzt bläht es sich unter Schwarzwerden und Zersetzung auf, so dass von einem eigentlichen Schmelzpunkt, der ein Identitätsmerkmal abgeben könnte, keine Rede sein kann. Ob diese mit Zersetzung verbundene Erweichung bei genau 218° vor sich geht, wie Hantzsch angiebt, war nicht deutlich erkennbar.

Göttingen, im October 1887.