

entweder eine Aethersäure, oder den Ester einer Oxysäure (bezw. Halogensäure), oder auch schliesslich den Ester einer Aethersäure.

Da ein Lacton als innerer Ester einer Oxysäure angesehen werden darf, so entspricht die aus ihm durch Alkohol bewirkte Bildung eines oxysauren Esters, bei gewöhnlichen Carbonsäureestern dem Ersatz eines Alkoholradicals durch ein zweites. In der Regel misst man den Alkoholradicalen eine sehr geringe chemische Reactivität bei, sodass ein solcher Austausch von vornherein etwas befremdend erscheint. Es sind jedoch gelegentlich derartige Umsätze, z. B. bei den Kohlensäureestern, beobachtet worden. Um nun zu erfahren, ob der Umsatz zwischen einem Carbonsäureester und einem Alkohol wirklich mit Leichtigkeit stattfindet, habe ich folgende Versuche angestellt.

Aethyloxalat wurde mit der zehnfachen Menge (also einem grossen Ueberschuss) Methylalkohol zwei Stunden im Rohr bei  $150-160^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Alkohol abdestillirt, wobei ein farbloses Oel zurückblieb, welches bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Krystallkuchen erstarrte. Die Substanz schmolz bei  $51^{\circ}$ , und war also Methyloxalat. Der umgekehrte Versuch wurde dann ausgeführt, indem ich Methyloxalat mit der zehnfachen Menge Aethylalkohol auf  $160^{\circ}$  erhitzte. Nach Entfernung des Alkohols bildete der Rückstand ein Oel, welches in der Kälte nicht erstarrte, und beim Destilliren fast vollständig bei  $185-187^{\circ}$  überging. Hier lag also Aethyloxalat vor.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Wechselwirkung zwischen Ester und Alkohol mit relativer Leichtigkeit stattfindet, und dass die Reaction eine umkehrbare ist. Es muss jedoch daran erinnert werden, dass die Oxalsäureester viel reactionsfähiger als die meisten anderen Ester sind, so dass man erwarten müsste, dass bei den letzteren die entsprechenden Reactionen träger verlaufen würden, als bei den ersteren.

London, University College.

## 286. E. Jahns: Vorkommen von Betaïn und Cholin im Wurm-samen.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Gelegentlich einer Untersuchung der in Südfrankreich verbreiteten *Artemisia gallica* Wild. fanden Heckel und Schlagdenhauffen<sup>1)</sup> in dieser Pflanze neben anderen Körpern eine beträchtliche Menge Santonin nebst einem demselben isomeren, harzartigen Körper, sowie

<sup>1)</sup> Compt. rend. 100 (1885), 804.

ein Alkaloïd, dessen Vorkommen um so bemerkenswerther erschien, als ein solches bisher in keiner anderen *Artemisia*-Art beobachtet war. Mit Recht weist Flückiger<sup>1)</sup> darauf hin, dass dieses Vorkommen von Santonin in *Artemisia gallica*, welche von manchen Botanikern als Varietät der weit verbreiteten *Artemisia maritima* L. angesehen wird, zu Gunsten der botanischen Zusammengehörigkeit derselben mit der asiatischen *Artemisia Cina*, der Stammpflanze des officinellen Wurmsamens (*Flores Cinae*), zu deuten sei. Bekanntlich wird letztere neuerdings ebenfalls der *Artemisia maritima* als var. *pauciflora* untergeordnet. Um so mehr musste es auffallen, dass das von Heckel und Schlagdenhauffen beobachtete, übrigens noch nicht näher untersuchte Alkaloïd im Wurmsamen zu fehlen schien, wenigstens hatte eine bezügliche, von Flückiger (l. c.) veranlasste Prüfung ein negatives Resultat geliefert.

Ein erneuter Versuch hat jedoch in der That das Vorhandensein organischer Basen im Wurmsamen ergeben, die bei näherer Untersuchung als Betaïn und Cholin erkannt wurden. Ein nebenher gefundener harzartiger Bitterstoff ist vielleicht mit demjenigen der *A. gallica* identisch.

Zur Darstellung der Basen wurde der gepulverte Wurmsamen einige Male mit heissem Wasser ausgezogen und der erhaltene Auszug mit Bleiessig und Soda gefällt. Die abfiltrirte, durch Fällung mit Natriumphosphat vom überschüssigen Blei befreite Flüssigkeit wurde bis zum Gewicht des angewandten Materials eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt, das den harzartigen Bitterstoff sowie die in Lösung gegangene Spur Santonin aufnahm. Aus der wässrigen Flüssigkeit wurden dann die Basen nach Zufügung einer reichlichen Menge Schwefelsäure durch Kaliumwismuthjodid gefällt und aus diesem mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschenen Niederschlage durch Digestion mit frisch gefälltem Silbercarbonat und Wasser oder in früher angegebener Weise<sup>2)</sup> (Kochen mit Baryumcarbonat, Behandlung mit Silbersulfat etc.) isolirt.

Die Trennung der Basen geschah durch Behandlung der Hydrochloride mit kaltem absoluten Alkohol, in dem salzsaures Cholin leicht löslich ist, während salzsaures Betaïn kaum gelöst wird.

Das Cholin, dessen allgemeine Verbreitung im Pflanzenreich mehr und mehr erkannt ist, war leicht durch die Eigenschaften der freien Base sowohl als des Golddoppelsalzes (Schmp. 244—245°) und des Platindoppelsalzes zu identificiren. Die Eigenschaft des letzteren, aus wässriger Lösung in den bekannten sechsseitigen Tafeln, aus verdünntem Weingeist dagegen in wasserhaltigen Octaëdern<sup>3)</sup> zu kry-

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 224 (1886), 10.

<sup>2)</sup> Vergl. Arch. d. Pharm. 229 (1892), 673.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 2973.

stallisiren, ist besonders charakteristisch. Eine Platinbestimmung ergab 31.53 pCt. (berechnet 31.63 pCt.).

Das salzsaure Betaïn wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 80 procentigem Weingeist gereinigt. Es krystallisirte beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung wasserfrei in schönen Prismen, die oft eine Länge von mehreren Centimetern erreichten. Aus wässriger Lösung dagegen krystallisirt es, wie bekannt, in monoklinen Tafeln. A. Husemann und Marmé<sup>1)</sup> haben in ihren Mittheilungen über das Lycin, dessen Identität mit dem zwei Jahre später von Scheibler (1866) aufgefundenen Betaïn<sup>2)</sup> von A. Husemann<sup>3)</sup> festgestellt wurde, bereits auf diese verschiedene Krystallform des Hydrochlorids aufmerksam gemacht, die sich in späteren Veröffentlichungen nicht erwähnt findet. Das Salz schmilzt unter Aufschäumen bei 227 bis 228°.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl$ .

Procente: C 39.14, H 7.83, Cl 23.09.

Gef. » » 39.35, » 7.80, » 23.01.

Betaïngoldchlorid krystallisirte in vierseitigen Blättchen und lieferte beim Glühen 43.11 pCt. Gold (berechnet 43.07 pCt.).

Betaïnplatinchlorid wurde den vorhandenen Angaben entsprechend in zwei Formen erhalten. Beim schnellen Abkühlen der heiss gesättigten Lösung oder beim Fällen derselben mit Alkohol krystallisiren feine Nadeln, die wasserfrei zu sein scheinen, mitunter aber auch wasserhaltiges Salz beigemischt enthalten. Lässt man die kalt gesättigte Lösung über Schwefelsäure eindunsten, so bilden sich, besonders bei einem geringen Ueberschuss von Platinchlorid, tafelförmige Krystalle, die an der Luft verwittern. Nach Liebreich<sup>4)</sup> sollen dieselben 4 Moleküle Wasser enthalten, es wurden jedoch bei mehreren Bestimmungen, zu denen völlig durchsichtige, unverwitterte Krystalle verschiedener Darstellung dienten, nur 3 Moleküle Wasser gefunden.

Analyse: Ber. für  $(C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 3H_2O$ .

Procente.  $H_2O$  7.75.

Gef. » » 8.09, 7.8, 8.2.

Ber. für  $(C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 4H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  10.08.

Die Platinbestimmung des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

Analyse: Ber. für  $(C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$

Procente: Pt 30.26.

Gef. » » 30.32, 30.34.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. II (1863), 383 und Suppl. III. (1864,) 245.

<sup>2)</sup> Nach dem Rechte der Priorität müsste demnach die Base eigentlich den Namen Lycin führen.

<sup>3)</sup> Arch. d. Pharm. 206 (1875), 216. <sup>4)</sup> Diese Berichte 3, 162.

Schliesslich mag noch als Beweis für die Identität der Wurm-samenbase mit dem Betaïn erwähnt werden, dass sie in freiem Zustande alle Eigenschaften desselben besass und beim Schmelzen mit Aetzkali Trimethylamin entwickelte. Das daraus dargestellte Platin-salz enthielt 37.03 pCt. Platin (berechnet 36.91 pCt.).

Der Gehalt des Wurmsamens an Betaïn beträgt etwa 0.5 pCt., an Cholin annähernd 0.1 pCt.

Der oben erwähnte Bitterstoff ist nicht näher untersucht, da seine Eigenschaften keine Gewähr dafür boten, dass ein einheitlicher Körper vorlag. Nach Beseitigung eines beigemengten indifferenten Harzes stellte er eine gelbe, harzartige Masse dar von bitterem Geschmack, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. In Alkalien löst er sich mit purpurrother Farbe. Er wirkt auf alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung reducierend und wird, obwohl stickstofffrei, doch durch einige Alkaloidreagentien gefällt. Letztere Eigenschaft theilt er mit dem Santonin (und der Santoninsäure), dem er anscheinend auch in Bezug auf wurmwidrige Wirkung an die Seite zu stellen ist. Obwohl in reinem Zustande sehr schwer löslich in Wasser, geht er doch reichlich in den heissen wässrigen Auszug des Wurmsamens über und dürfte die Wirksamkeit eines solchen wenigstens zum Theil bedingen.

Göttingen, im Mai 1893.

## 287. P. Jannasch: Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.

### IV. Mittheilung<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Meine fortgesetzten Untersuchungen über die Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischer Lösung zu quantitativen Fällungen haben wiederum zu einer Anzahl genauer analytischer Trennungen geführt, welche ich zunächst hier in ihrer Ausführung kurz beschreiben will.

#### I. Die Trennung von Blei und Silber.

Als die besten Resultate liefernd, ergab sich die folgende Vorschrift: Man löst ca. je 0.5 g der vorliegenden Metallsalze (hier die Nitate) in 50 ccm Wasser, fügt 2 ccm starke Salpetersäure hinzu und fällt nun das Blei in der Kälte als Hyperoxydhydrat mit einem vorher bereiteten Gemisch von 15—20 ccm 2procentiger Wasserstoff-

<sup>1)</sup> Vergleiche die früheren Mittheilungen: Journ. f. prakt. Chem. 43, 402; ferner diese Berichte 24, 3204 und 3945.