

20 Mol. Salpetersäure das ionisierte Chlor zum maskierten Chlor in dem Verhältnis von 3:2 steht.

0.1061 g Salz	lieferten sofort gefälltes AgCl	0.1241 g = 28.92 % Chlor,
0.1061 » » »	im Filtrat » »	0.0800 » = 18.64 » » ,
		Gesamtchlor 47.56 %.

Tübingen, 12. August 1907.

#### 541. Amé Pictet und G. Court: Über einige neue Pflanzenalkaloide.

(Eingegangen am 14. August 1907.)

Nach einer von dem einen von uns aufgestellten Hypothese <sup>1)</sup> wäre die Bildung der Alkaloide in den Pflanzen auf zwei einander folgende Phänomene zurückzuführen:

1. den Zerfall der komplexen stickstoffhaltigen Gewebebestandteile, wie Eiweiß, Nucleine, Chlorophyll usw., wobei relativ einfach konstituierte basische Produkte entstehen würden,

2. die nachträgliche Komplikation der Moleküle dieser Produkte durch Kondensation mit anderen Verbindungen, die sich neben ihnen in der Pflanze vorfinden.

So würde sich eine Analogie zeigen zwischen den Desassimilationsvorgängen in den Pflanzen und denjenigen, die sich innerhalb des tierischen Organismus abspielen. Im letzteren sehen wir nämlich gewisse Abfallstoffe (Phenole, Skatol, Glykokoll, Cholsäure) mit anderen Körpern, wie Schwefel-, Benzoe- oder Glucuronsäure, in Reaktion treten, und erst dann durch die Nieren oder die Leber in Gestalt komplizierterer, aber offenbar weniger giftiger oder leichter diffusionsfähiger Kondensationsprodukte eliminiert werden. Unserer Meinung nach dürfen die Alkaloide mit hohem Molekulargewicht und von bisweilen äußerst verwickelter Struktur, die man bisher aus einer großen Anzahl Pflanzen isoliert hat, ebensowenig wie das Harn-Indikan, die Hippursäure oder die Gallensäuren, als primäre Desassimilationsprodukte angesehen werden. Sie stellen vielmehr die Ergebnisse der sekundären, mannigfaltigsten Umformungen und Umwandlungen dar, welchen die ursprünglichen Zerfallstoffe nach ihrer Entstehung in den vegetabilischen Geweben unterliegen.

<sup>1)</sup> A. Pictet, Vortrag vor der Société Chimique de Paris am 2. Juni 1906, und Pharmazeutische Zeitung 1905, Nr. 85 und 86.

Wenn diese Interpretation tatsächlich der Wahrheit entspricht, so sollte es möglich sein, in gewissen Fällen die vorübergehende Existenz der primären, einfachen Zerfallprodukte, sozusagen der Protoalkaloide, in den Pflanzen zu konstatieren und dieselben, wenigstens in kleinen Mengen, vor ihrer nachträglichen Komplikation zu isolieren. In diesem Gedanken haben wir einige Pflanzen auf ihren möglichen Gehalt an leicht flüchtigen, einfach konstituierten organischen Basen untersucht. Als erstes Versuchsmaterial wählten wir dazu sowohl Pflanzen, die bereits als alkaloidbildende bekannt sind, als solche, in denen noch keine Alkaloide aufgefunden worden sind. Es wurde von uns der Reihe nach studiert:

der Tabak (Blätter),  
 der schwarze Pfeffer (Früchte),  
 die kultivierte Mohrrübe (Blätter und Samen),  
 die Petersilie,  
 die Cocablätter.

Da unsere bisherigen Versuche nur in kleinem Maßstabe ausgeführt wurden, sind die erzielten Resultate zum Teil recht unvollständig geblieben. Aber sie sind durchweg positiv gewesen, in dem Sinne, daß alle von uns untersuchten Pflanzen leicht flüchtige und einfach zusammengesetzte Basen geliefert haben. Einige derselben konnten analysiert und genau charakterisiert werden; andere dagegen wurden in so geringer Menge erhalten, daß nur auf Grund ihrer Reaktionen einige Daten bezüglich ihrer chemischen Natur gewonnen werden konnten. Selbstverständlich sollte diese Untersuchung mit weit größeren Mengen Material und mit besseren Hilfsmitteln als diejenigen, über welche man in einem wissenschaftlichen Laboratorium verfügt, wieder aufgenommen werden. Wir glauben dennoch, daß das allgemeine Ergebnis unserer Beobachtungen einiges Interesse vom pflanzenchemischen Standpunkt aus bietet und als erste experimentelle Stütze der oben angeführten Hypothese betrachtet werden kann.

Bei der Extraktion der flüchtigen Basen sind wir in folgender, sehr einfacher Weise verfahren: die zuvor getrockneten und zerkleinerten Pflanzenteile wurden kurze Zeit in der Kälte mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung digeriert. Das Natriumcarbonat haben wir einer kaustischen Alkalilösung vorgezogen, um bloß die sich in der Pflanze als Salze vorfindenden Basen in Freiheit zu setzen, und die Gefahr nicht zu laufen, komplexere Verbindungen zu verseifen oder zu zersetzen. Dann wurden aus dem Gemisch alle flüchtigen Substanzen durch einen kräftigen Wasserdampfstrom abgeblasen. So erhielten wir in jedem Falle alkalisch reagierende Destillate, die sich als neben Ammoniak geringere Quantitäten organischer Basen ent-

haltend erwiesen. Diese Destillate wurden mit Salzsäure neutralisiert, zur Trockne eingedampft und im Rückstande die organischen Chlorhydrate vom Chlorammonium mittels absoluten Alkohols getrennt.

Eine einzige Ausnahme an diesem Verfahren haben wir bei der Extraktion der Tabaksalkaloide gemacht. Zur Gewinnung derselben sind wir nicht von den Blättern selbst ausgegangen, sondern von den konzentrierten Tabakslaugen, die fabrikmäßig durch Maceration des Tabaks (in unserem Falle aus Kentucky herstammend) in lauwarmem Wasser und Konzentrieren der Lösung im Vakuum gewonnen werden. Durch Destillation dieser Laugen mit Natronlauge haben wir die gesamten, darin enthaltenen Alkaloide abgeschieden und aus diesem Rohnicotin die flüchtigeren Anteile durch Fraktionierung getrennt.

Wir haben uns aber durch einen besonderen Versuch überzeugt, daß die so erhaltenen, niedrig siedenden Alkaloide nicht einer Zersetzung des Nicotins unter dem Einfluß des Alkalis ihre Entstehung verdanken und infolgedessen als im Blatte vorgebildet zu betrachten sind.

#### I. Alkaloide des Tabaks.

1230 g rohes, mittels festen Kalis sorgfältig getrocknetes Rohnicotin wurden der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Sieden fängt bei 80° an, und bis 120° geht eine kleine Menge einer farblosen, sehr leicht flüchtigen Flüssigkeit über. Das Sieden hört dann auf, um erst gegen 240° wieder zu beginnen, bei welcher Temperatur das Nicotin überzudestillieren anfängt.

Die bei 80—120° siedende Flüssigkeit (deren Gewicht nur ca. 4 g betrug) wurde nochmals über Kali getrocknet und fraktioniert; sie ließ sich in zwei Teile trennen: von 80—90° (ca. 2 g) und von 105—110° (ca. 1 g). Von diesen beiden Fraktionen haben wir nur die erste genauer untersucht. Sie stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, deren intensiver Geruch zugleich an denjenigen des Piperidins und der Amine der Fettreihe erinnert. Sie ist in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch und ist optisch inaktiv (mit einer Lösung von 0.5 g Substanz in 8 ccm Wasser wurde im 1 dm-Rohr keine Drehung beobachtet).

Die Analyse dieser Fraktion ergab folgendes Resultat:

0.1476 g Subst.: 0.3794 g CO<sub>2</sub>, 0.1474 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N. Ber. C 67.60, H 12.68.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N. » » 72.29, » 10.84.

Gef. » 70.10, » 11.09.

Aus diesen Zahlen war zu schließen, daß die betreffende Fraktion aus einem Gemisch der Basen C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N und C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N bestand. Zur

Trennung derselben schienen uns nach einigen Vorversuchen die Goldsalze am besten geeignet zu sein. Es wurde also das Basengemisch in Salzsäure gelöst und mit überschüssiger Goldchloridlösung versetzt. Der dabei entstandene gelbe, voluminöse Niederschlag erwies sich unter dem Mikroskop als aus zweierlei Krystallen bestehend. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus lauwarmem, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem Wasser gelang es uns, dieselben zu trennen. Ihre nähere Untersuchung ergab dann mit der größten Wahrscheinlichkeit ihre Identität mit zwei bereits bekannten Golddoppelsalzen, und zwar mit dem von Ladenburg <sup>1)</sup> und von Gabriel <sup>2)</sup> beschriebenen Chloraurat des Pyrrolidins und mit dem von Ciamician und Piccinini <sup>3)</sup> erhaltenen Chloraurat des *N*-Methyl-pyrrolins. Aus diesen Goldsalzen stellten wir noch einige andere Salze dar, deren Untersuchung die Charakterisierung der beiden Basen zu vervollständigen erlaubte.

### Pyrrolidin, $C_4H_9N$ .

Das Goldsalz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Konzentrieren der Lösung in hellgelben Blättchen aus. Bei 110° getrocknet, verlieren dieselben nichts an Gewicht, nehmen aber eine rote Farbe an, die beim Erkalten wieder verschwindet. Höher erhitzt, schmilzt das Salz bei 206° unter Zersetzung; die dabei entweichenden Dämpfe färben einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspan intensiv rot.

0.2386 g Sbst.: 0.1056 g  $CO_2$ , 0.0510 g  $H_2O$ . — 0.1809 g Sbst.: 0.0860 g Au.

$C_4H_9N.HCl.AuCl_2$ . Ber. C 11.68, H 2.43, Au 47.98.

Gef. » 12.07, » 2.38, » 47.54.

Das Chlorhydrat bildet zerfließliche Krystalle. Mit Natriumnitrit behandelt, gibt es ein öliges Nitrosamin, welches, aus der Lösung mit Äther extrahiert, die Liebermannsche Reaktion zeigt.

Das Platinsalz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol viel weniger löslich, und krystallisiert aus letzterem in durchsichtigen, orangegelben, wasserfreien Prismen, die bei ca. 190° sich schwärzen und bei 199° unter vollständiger Zersetzung schmelzen.

0.1134 g Sbst.: 0.0742 g  $CO_2$ , 0.0426 g  $H_2O$ . — 0.1354 g Sbst.: 0.0481 g Pt.

$(C_4H_9N.HCl)_2PtCl_4$ . Ber. C 17.41, H 3.63, Pt 35.32.

Gef. » 17.85, » 4.17, » 35.52.

Diese Eigenschaften stimmen genau mit denen überein, die von Ciamician, Ladenburg und Gabriel für die entsprechenden Salze des synthetischen Pyrrolidins angegeben worden sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **19**, 782 [1886]; **20**, 442, 2215 [1887].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **24**, 3234 [1891].    <sup>3)</sup> Diese Berichte **30**, 1790 [1897].

*N*-Methyl-pyrrolin, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N.

Das Goldsalz ist in Wasser viel schwerer löslich als das vorhergehende und scheidet sich vor ihm bei der fraktionierten Krystallisation aus in Form breiter Nadeln, die eine viel dunkler gelbe Farbe besitzen und bei 190—192° ohne Zersetzung schmelzen. Erst bei weiterem Erhitzen zersetzt sich das Salz unter Ausstoßen von Dämpfen, die den Fichtenspan rot färben.

0.1516 g Sbst.: 0.0795 g CO<sub>2</sub>, 0.0311 g H<sub>2</sub>O. — 0.0796 g Sbst.: 0.0372 g Au.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N.HCl.AuCl<sub>3</sub>. Ber. C 14.18, H 2.36, Au 46.62.

Gef. » 14.30, » 2.28, » 46.73.

Das Chlorhydrat ist sehr hygroskopisch; nach Behandlung mit Natriumnitrit und Extraktion mit Äther wird kein Rückstand erhalten, der die Liebermannsche Reaktion gibt.

Das Platinsalz bildet orangefarbene Nadeln, die sich in Wasser leicht, in Alkohol viel schwieriger lösen.

0.1068 g Sbst.: 0.0358 g Pt.

(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 33.85. Gef. Pt 33.52.

Das Pikrolonat krystallisiert aus Wasser in schönen, gelben, sternförmig gruppierten Prismen, die bei 222° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse und Eigenschaften der Gold- und Platinsalze, welche den Angaben von Ciamician<sup>1)</sup> über das synthetische *N*-Methylpyrrolin vollkommen entsprechen, hätten genügen können, um die Natur der Base festzustellen. Um jeden Zweifel zu beseitigen, haben wir dennoch nach der Vorschrift von Ciamician und Magnaghi<sup>2)</sup> eine kleine Quantität *N*-Methylpyrrolin durch Reduktion des *N*-Methylpyrrols mittels Zinkstaub und Salzsäure bereitet und daraus das Pikrolonat dargestellt. Dasselbe erwies sich durch Aussehen und Schmelzpunkt (221°) als identisch mit dem entsprechenden Salze der Tabakbase.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß die von uns untersuchten Tabakslaugen, neben dem Nicotin und den anderen, von Pictet und Rotschy<sup>3)</sup> isolierten, weniger flüchtigen Alkaloiden, eine kleine Quantität (ungefähr 0.3% der Gesamtmenge der Alkaloide) bei 80—120° siedender Basen enthalten, unter welchen sich Pyrrolidin und *N*-Methyl-pyrrolin,



vorfinden. Der ammoniakalische und widerliche Geruch des Roh-, nicotins rührt von der Gegenwart dieser leicht flüchtigen Basen her

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1541 [1883]; 18, 725 [1885]; 30, 1790 [1897].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 725 [1885].      <sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 697 [1901].

denn, davon durch Rektifikation befreit, besitzt das reine Nicotin in der Kälte fast keinen wahrnehmbaren Geruch mehr.

Um uns zu vergewissern, daß diese Basen wirklich im Tabak präexistieren und nicht während der Extraktionsoperationen durch Zersetzung des Nicotins gebildet werden, haben wir folgenden Versuch gemacht:

100 g reines Nicotin wurden mit demselben Gewicht einer 20-prozentigen Natronhydratlösung 7 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dann wurden die basischen Produkte wieder abgeschieden, mit Kali getrocknet und fraktioniert. Unter 240° ging kein Tropfen über, und die bei dieser Temperatur destillierende Flüssigkeit besaß das Drehungsvermögen des reinen Nicotins, ein Beweis, daß dasselbe durch die kochende Alkalilauge keine Veränderung erfahren hatte. Um so weniger kann offenbar eine Zersetzung während der viel kürzer dauernden Destillation der Tabakslaugen mit verdünntem Alkali eintreten. Noch unwahrscheinlicher scheint eine solche Zersetzung während der Bereitung der Laugen durch Ausziehen der Blätter mit lauwarmem Wasser und Konzentrieren im Vakuum eintreten zu können, so daß wir glauben, die von uns isolierten neuen Tabaksal-kaloide als wirklich in der Pflanze existierend ansprechen zu dürfen.

## II. Alkaloid des Pfeffers.

Als einziges Alkaloid der Früchte von *Piper nigrum* L. wird allgemein das Piperin betrachtet. Im Jahre 1889 kündigte dennoch Johnstone<sup>1)</sup> an, er hätte aus dem Pfeffer eine zweite, in sehr kleiner Menge darin enthaltene Base isoliert, welche sich vom Piperin durch ihre Flüchtigkeit mit den Wasserdämpfen unterscheidet. Er stellte ihr Platinsalz dar und schloß aus der Platinbestimmung, daß die Base nichts anderes als Piperidin sein konnte. Diese Angabe wurde später von Kayser<sup>2)</sup> bestritten, der bei derselben Behandlung des Pfeffers als flüchtige Base nur Ammoniak erhalten konnte.

Bei Wiederholung des Versuches sind wir zu einem Resultat gelangt, welches die Beobachtung Johnstones teilweise bestätigt. Wir fanden, daß der schwarze Pfeffer (wenigstens die von uns untersuchte, aus Singapore herstammende Probe) in der Tat kleine Mengen (ca. 0.01 %) einer flüchtigen Base enthält, daß dieselbe aber, obgleich sie sich in ihrer Zusammensetzung sehr dem Piperidin nähert, mit demselben nicht identisch ist.

<sup>1)</sup> Chem. News 58, 233 [1889].

<sup>2)</sup> Ztschr. für öffentl. Chemie 10, 137 [1904].

Durch Destillation von 3 kg gepulvertem, schwarzem Pfeffer mit Natriumcarbonat und Behandlung des Destillats in der oben angegebenen Weise konnten wir 0.3 g des Chlorhydrats einer organischen Base gewinnen. Dieses Chlorhydrat ist sehr hygroskopisch; in absolutem Alkohol gelöst, scheidet es sich daraus durch vorsichtigen Zusatz von trockenem Äther in langen, weißen Nadeln ab. Seine wäßrige Lösung färbt sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade rot. Mit Natronlauge entwickelt sie einen penetranten, scharfen Geruch, der von demjenigen des Piperidins verschieden ist. Das trockene Salz, mit Zinkstaub erhitzt, liefert dampfförmige Produkte, die eine rote, sehr intensive Fichtenspanreaktion geben.

Die kleine Menge des erhaltenen Chlorhydrats erlaubte uns nicht, die freie Base daraus darzustellen, und mußten wir uns mit dem Versuch begnügen, die Zusammensetzung und die chemische Natur des Alkaloids durch das Studium seiner Salze festzustellen. Dazu wählten wir wieder in erster Linie das Golddoppelsalz; dasselbe fällt in Form gelber, krystallinischer Flocken aus beim Versetzen der konzentrierten Lösung des Chlorhydrats mit Goldchlorid. Durch Umkrystallisieren aus lauwarmer, sehr verdünnter Salzsäure erhält man schöne Blättchen oder abgeplattete Nadeln von hochgelber Farbe, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei 182° schmelzen; durch weiteres Umkrystallisieren bleibt der Schmelzpunkt konstant (der Schmelzpunkt des Piperidinchloraurats liegt bei 204—206°).

Das Gewicht des so gereinigten Goldsalzes betrug 0.4 g. Mit dieser geringen Menge Substanz war wenig Aussicht, mehr als eine einzige Analyse auszuführen. Dabei hatten wir aber noch das Unglück, daß durch ein Versehen bei der Verbrennung die Kohlenstoffbestimmung unbrauchbar wurde. Wenn wir uns trotzdem erlauben, die unvollständigen Resultate dieser Analyse hier anzugeben, so geschieht dies in ganz vorläufiger Weise, und weil im vorliegenden Falle der Kohlenstoffgehalt von untergeordneter Wichtigkeit für die Feststellung der Formel ist.

0.1500 g Sbst.: 0.0340 g H<sub>2</sub>O. — 0.1636 g Sbst.: 0.0762 g Au.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl.AuCl<sub>3</sub>. Ber. C 14.18, H 2.36, Au 46.62.

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N.HCl.AuCl<sub>3</sub>. » » 14.12, » 2.82, » 46.40.

Gef. » — » 2.52, » 46.58.

Der kleine Rest des Goldsalzes wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und aus dem regenerierten Chlorhydrat noch die zwei folgenden Salze dargestellt:

Durch Zusatz einer wäßrigen Lösung von Pikrolonsäure gab dieses Chlorhydrat einen krystallinischen, hellgelben Niederschlag. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 215—216° (unter Zersetzung) und

stieg nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser auf 217°. Das in derselben Weise dargestellte Pikrolonat des Piperidins bildete lange, feine Nadeln, deren Schmelzpunkt resp. Zersetzungspunkt bei 248° beobachtet wurde.

Die übrig bleibende Chlorhydratlösung wurde mit Platinchlorid versetzt, wobei keine Fällung eintrat. Das Gemisch wurde nun zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt. Derselbe nahm aber bloß das überschüssige Platinchlorid auf, während das organische Doppelsalz ungelöst blieb. Dasselbe erwies sich unter dem Mikroskop als einheitlich und aus kleinen, durchsichtigen, orangefarbenen Prismen bestehend. Es schmolz bei 203° und zersetzte sich erst einige Grade höher unter Entweichen von Dämpfen, die den Fichtenspan rot färbten.

0.0365 g Sbst: 0.0124 g Pt.

$(C_5H_9N.HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 33.85.

$(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 33.62. Gef. Pt 33.97.

Der Vergleich dieses Chlorplatinats mit demjenigen des Piperidins zeigte ihre Verschiedenheit. Wie Wallach und Lehmann<sup>1)</sup> angegeben, und wie wir auch konstatiert haben, löst sich das Piperidinsalz in warmem Alkohol leicht auf und scheidet sich daraus beim Erkalten fast vollständig in Form schöner, gelber Nadeln wieder ab, die 1 Molekül Krystallalkohol enthalten und bei 191° unter gleichzeitiger heftiger Zersetzung schmelzen.

Diese wenigen Beobachtungen genügen, um zu zeigen, daß das von uns aus dem Pfeffer isolierte flüchtige Alkaloid kein Piperidin ist, sondern eine Pyrrolbase. Sie reichen aber nicht aus, um die Zusammensetzung dieser Base endgültig festzustellen. Nach unserer unvollständigen Analyse scheint die Formel  $C_5H_9N$  die wahrscheinlichste, wonach die Base als ein Methylpyrrolin zu betrachten wäre. In der Tat zeigt sie in ihren Salzen Ähnlichkeit mit dem *N*-Methylpyrrolin. Die Schmelzpunkte des Chloraurats und des Pikrolonats (182 und 217°) liegen denjenigen der entsprechenden Salze des *N*-Methylpyrrolins (191 und 222°) zwar nahe, doch scheint uns hier eine Identität nicht vorzuliegen. Möglicherweise könnte in dem neuen Pfefferalkaloid eins der noch unbekannten *C*-Methylpyrroline vorliegen. Wir beabsichtigen, die Darstellung der Base in größerem Maßstabe zu wiederholen und ihr Studium fortzusetzen.

Unterdessen schien es uns auch hier notwendig festzustellen, daß die gewonnene Base in den Pfefferkörnern präexistiert und nicht während der Extraktion aus dem Piperin entsteht. Zwar soll nach einer

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 237, 240.



Angabe von Gerhardt<sup>1)</sup> letzteres Alkaloid durch Kochen mit wäßrigen, kaustischen Alkalien nicht verändert werden. Trotzdem hielten wir folgenden Versuch für nicht überflüssig:

15 g reines, pulverisiertes Piperin wurden während 9 Stunden mit einer Lösung von 50 g Natriumcarbonat in 500 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht, das Gemenge darauf mit Wasserdämpfen behandelt und alles Übergehende in Salzsäure aufgefangen. Durch nachheriges Eindampfen der letzteren blieb ein kaum wägbarer Rückstand zurück, der sich nur zum Teil in Wasser wieder löste. Die so entstandene Lösung entwickelte durch Zusatz von Natronlauge keinen Geruch und gab mit Goldchlorid keinen Niederschlag. Somit ist bewiesen, daß das Piperin beim längeren Kochen mit kohlensaurem Natron kein flüchtiges basisches Zersetzungsprodukt liefert.

### III. Alkaloide der Mohrrübenblätter.

43 kg getrocknete Blätter der kultivierten Mohrrübe, der Behandlung mit Natriumcarbonat und Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, lieferten uns einige Gramm eines organischen Chlorhydrats. Das Salz wurde in wenig Wasser wieder aufgenommen und die Lösung mit festem Kali versetzt. Dabei schied sich eine ölige Base aus, die mit Äther extrahiert wurde. Nach dem Trocknen über Kali wurde das Lösungsmittel abdestilliert, wobei es ca. 1 g der flüssigen Verbindung hinterließ. Wir beobachteten aber, daß der abdestillierte Äther stark alkalisch reagierte und demnach mitgerissene flüchtige Basen enthielt. Um dieselben wiederzugewinnen, haben wir den Äther mit Salzsäure geschüttelt und letztere eingedampft. Dem Rückstande konnten mittels absoluten Alkohols ca. 2 g eines organischen Chlorhydrats entzogen werden.

Die Destillation der Mohrrübenblätter liefert also zwei Basen von verschiedener Flüchtigkeit, die darin in äußerst geringer, aber nahezu gleicher Menge enthalten sind.

#### Leichtflüchtige Base.

Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Seine wäßrige Lösung nimmt beim Eindampfen eine hellrote Färbung an und entwickelt auf Zusatz von Alkali einen Geruch, der von demjenigen des Piperidins nicht zu unterscheiden ist.

Goldchlorid erzeugt in dieser Lösung einen gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder auflöst und beim Erkalten sich in Gestalt schöner, hellgelber Nadeln ausscheidet, die bei 203° unter

<sup>1)</sup> Husemann-Hieger, Die Pflanzenstoffe S. 489.

Zersetzung schmelzen; die dabei entweichenden Dämpfe röten den Fichtenspan.

0.1239 g Sbst.: 0.0591 g Au. — 0.1471 g Sbst.: 0.0705 g Au.

$C_4H_9N.HCl.AuCl_3$ . Ber. Au 47.98. Gef. Au 47.70, 47.93.

Die wäßrige Lösung des Chlorhydrats wird von Platinchlorid nicht gefällt; dampft man aber die Lösung zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol, so löst er sich leicht darin. Beim Erkalten krystallisiert das Platinsalz in kleinen, gelben, durchsichtigen Prismen aus, die bei  $193^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Diese beiden Salze, Chloraurat und Chlorplatinat, zeigten in ihrem Aussehen und Verhalten eine so große Übereinstimmung mit den entsprechenden Salzen des von uns aus dem Tabak gewonnenen Pyrrolidins, daß wir, trotz der etwas zu niedrig gefundenen Schmelzpunkte, keinen Zweifel an ihrer Identität haben. Wir glauben deshalb, die in der Mohrrübe enthaltene, leicht flüchtige Base bestimmt als Pyrrolidin ansprechen zu dürfen.

#### Schwerflüchtige Base.

Der Destillation unter gewöhnlichem Drucke unterworfen, geht die freie Base bei  $240-250^\circ$  als eine farblose, ölige Flüssigkeit über, deren Geruch auffallend demjenigen des Nicotins ähnelt. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich und reagiert gegen Lackmus stark alkalisch.

Für dieses Alkaloid schlagen wir den Namen Daucin vor. Die einzige Analyse, die wir mit der geringen Menge Substanz ausführen konnten, ergab Zahlen, die sehr genau mit der Formel  $C_{11}H_{18}N_2$  stimmen.

0.1323 g Sbst.: 0.3595 g  $CO_2$ , 0.1230 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{18}N_2$ . Ber. C 74.15, H 10.11.

Gef. » 74.11, » 10.33.

In ätherischer Lösung erwies sich das Daucin als rechtsdrehend:

$c = 0.645$ ,  $l = 1$ ,  $\alpha = +0.05^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +7.74^\circ$ .

Die Lösung der Base in Salzsäure ist ebenfalls rechtsdrehend. Auf dem Wasserbade eingeengt, bräunt sie sich etwas, nimmt aber die für die Pyrrolbasen charakteristische hellrote Färbung nicht an. Zur Trockne eingedampft, hinterläßt sie lange, konzentrisch gruppierte Nadeln des Chlorhydrats. Dieselben, mit etwas Zinkstaub erhitzt, geben die Fichtenspanreaktion nicht.

Die wäßrige Lösung des Chlorhydrats wird von Pikrolonsäure und von phosphormolybdänsaurem Ammonium hellgelb, durch Jodjodkaliumlösung braun gefällt; sie gibt aber keinen Niederschlag mit Gold-

Platin- und Quecksilberchlorid, sowie mit Pikrinsäure, Kaliumbichromat, Ferricyankalium und Ammoniumoxalat. Zusatz von Natriumnitrit erzeugt die Fällung eines gelben Körpers, der sich in Äther und in Salzsäure auflöst, die Liebermannsche Reaktion aber nicht gibt.

Es ist eine gewisse Verwandtschaft zwischen Daucin und Nicotin nicht zu verkennen. Beide Alkaloide bieten in ihrem Geruch, ihren Siedepunkten und in gewissem Maße auch in ihrer Zusammensetzung große Analogie; sie unterscheiden sich dagegen durch die sehr verschiedenen Löslichkeiten ihrer Salze und durch den Umstand, daß das Daucin den Pyrrolkern nicht zu enthalten scheint.

#### IV. Alkaloid der Mohrrübensamen.

Durch Destillation von 500 g Samen mit Natriumcarbonatlösung und Sättigen des Destillats mit Salzsäure erhielten wir eine kleine Menge eines organischen Chlorhydrats. Dasselbe ist krystallinisch, weniger hygroskopisch als die vorhergehenden und gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub die Pyrrolreaktion in ganz ausgesprochener Weise.

Beim Versetzen der Lösung dieses Salzes mit Goldchlorid entsteht ein unlösliches, bei 172—175° unter Zersetzung schmelzendes Chloraurat. Diese Tatsache zeigt, daß das Alkaloid der Mohrrübensamen mit keinem der beiden Alkaloide der Blätter identisch ist. Die Menge des Goldsalzes reichte zu einer Analyse nicht aus.

#### V. Alkaloid der Petersilie.

Aus 3 kg getrockneter Petersilienblätter haben wir eine sehr geringe Quantität eines undeutlich krystallinischen, bräunlich gefärbten Chlorhydrates gewonnen. Zu seiner Reinigung wurde es in wenig Wasser wieder aufgenommen und mit einigen Tropfen Sublimatlösung versetzt, wobei der größte Teil der Verunreinigungen als braune Flocken ausgefällt wurde. Die davon abfiltrierte und vom überschüssigen Quecksilberchlorid durch Schwefelwasserstoff befreite Lösung läßt dann beim Eindampfen einen fast farblosen, hygroskopischen Rückstand zurück. Derselbe gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub die Pyrrolreaktion. Mit Alkali versetzt, entwickelt er den Geruch nach Aminen der Fettreihe. Seine wäßrige Lösung wird von Gold- und von Platinchlorid nicht gefällt. Mit Pikrolonsäure gibt sie einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der aus feinen, mikroskopischen, bei 210° schmelzenden Nadeln besteht.

#### VI. Alkaloid der Cocablätter.

1500 g getrocknete Cocablätter lieferten uns einige Centigramm eines organischen Chlorhydrats, welches, mittels Quecksilberchlorid gereinigt, folgende Reaktionen gab:

Intensive Rotfärbung des Fichtenspanns beim Erhitzen mit Zinkstaub. Scharfen, pyrrolinartigen Geruch beim Versetzen mit Alkali. Gelbe, flockige Fällung mit Pikrolonsäure. Keine Fällung, auch in konzentrierter Lösung, mit Platinchlorid, Goldchlorid und Pikrinsäure.

Die in diesem Salze enthaltene Base ist danach sicher verschieden von dem Hygrin,  $C_8H_{15}NO$ , welches von Liebermann<sup>1)</sup> in gewissen Cocaarten entdeckt worden ist. Hygrin ist zwar mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig und gibt die Pyrrolreaktion beim Erhitzen seiner Salze, aber es liefert mit Pikrinsäure ein in kaltem Wasser unlösliches, aus schönen, gelben, bei  $148^\circ$  schmelzenden Nadeln bestehendes Pikrat.

### Zusammenfassung.

Aus dem vorhergehenden ist zu ersehen, daß die fünf von uns untersuchten Pflanzen: Tabak, Pfeffer, Mohrrübe, Petersilie und Coca in ihren Blättern oder Früchten kleine Mengen mit Wasserdämpfen flüchtiger Basen in Gestalt durch Natriumcarbonat zerlegbarer Salze enthalten. Mit Ausnahme des Daucins gehören diese sämtlichen Basen der Pyrrolreihe an und geben die charakteristische rote Fichtenspanreaktion, wenn man ihre Salze mit oder ohne Zusatz von Zinkstaub erhitzt.

Einige dieser neuen Alkaloide konnten wir mit bereits bekannten Verbindungen identifizieren, so die Tabakbasen mit Pyrrolidin und *N*-Methyl-pyrrolin und eine der Mohrrübenbasen mit dem Pyrrolidin. Außerdem haben wir wahrscheinlich gemacht, daß die flüchtige Base der Pfefferkörner nach der Formel  $C_5H_9N$  zusammengesetzt ist und ein Methyl-pyrrolin darstellt.

Aus diesen Ergebnissen scheinen uns folgende Schlußfolgerungen gezogen werden zu können:

Bemerkenswert ist vor allem die Anwesenheit des mehr oder weniger vollständig hydrierten Pyrrolkerns in sämtlichen von uns isolierten Basen. Diese Analogie in der chemischen Konstitution scheint uns auf einen gemeinsamen Ursprung dieser Basen zu deuten und sie als Spaltungsprodukte einer und derselben Muttersubstanz, in welcher dieser Pyrrolkern vorgebildet ist, auffassen zu lassen. Nun ist durch die Arbeiten von Emil Fischer, von Küster und von Nencki festgestellt worden, daß dieser Kern im Molekül zweier im Pflanzenreich allgemein verbreiteter Substanzen enthalten ist, nämlich im Eiweiß und im Chlorophyll. Man ist also berechtigt, in dem einen oder dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte **22**, 679 [1889].

anderen dieser Stoffe die Ursprungsquelle der in Frage stehenden einfachen Basen zu erblicken.

Im Chlorophyll ist aller Wahrscheinlichkeit nach der Pyrrolkern mit einem reduzierten, aromatischen Ringe unter Bildung eines Isoindolkomplexes kondensiert, und es ist wohl kaum anzunehmen, daß er aus diesem Komplex leicht abgespalten werden und zur Bildung der von uns aufgefundenen Basen beitragen kann. Im Eiweiß hingegen ist der vollständig hydrierte Pyrrolkern mit den übrigen Atomgruppen des Moleküls durch eine einzige einfache Bindung zusammengehalten und muß deshalb seine Lostrennung viel leichter von statten gehen. Zwischen dem Prolin, dem konstanten Produkt der hydrolytischen Spaltung aller Eiweißkörper, und dem von uns aus den Blättern des Tabaks und der Mohrrübe extrahierten Pyrrolidin ist übrigens die konstitutionelle Verwandtschaft zu eng, als daß man beiden Verbindungen nicht den gleichen Ursprung zuerkennen sollte.

Wir glauben nun, daß es die vegetabilischen Eiweißstoffe sind, auf deren Kosten die Bildung der von uns isolierten Pyrrolbasen in der Pflanze erfolgt. Wir sind weiter der Meinung, daß diese einfachen Basen als die Protoalkaloide aufgefaßt werden müssen, deren nachträgliche mannigfaltige Umformungen (durch Methylierung, Kondensationen, Kernerweiterung usw.) die Bildung der komplizierteren Alkaloide (Nicotin, Piperin, Cocain, Daucin), denen man neben ihnen in der Pflanze begegnet, zur Folge haben.

Beachtenswert scheint uns noch, daß fünf, verschiedenen Familien angehörende und sozusagen aufs Geratewohl gewählte Pflanzen in bezug auf ihren Gehalt an flüchtigen Basen ausnahmslos dasselbe Resultat ergeben haben. Man wäre versucht, daraus den Schluß zu ziehen, daß die Bildung dieser Basen auf einem allgemeinen biochemischen Prozeß beruht und in allen Pflanzen vor sich geht. Wenn bisher die meisten Pflanzen aber als zur Produktion von Alkaloiden unfähig betrachtet worden sind, so ist vielleicht dies dem Umstande zuzuschreiben, daß sie über Mittel und Wege verfügen, die stickstoffhaltigen Überbleibsel des Eiweißzerfalls rasch zu zerstören, während die anderen, alkaloidführenden Pflanzen sich darauf beschränken müssen, diese Überbleibsel möglichst unschädlich zu machen, indem sie dieselben in kompliziertere, weniger giftige oder diffusionsfähige Verbindungen überführen und alsdann in bestimmten Zellen oder besonderen Geweben aufspeichern.

Genf, Universitätslaboratorium.