

Über das Stachydrin.

Vorläufige Mitteilung.

Von
E. Schulze und G. Trier.

(Aus dem agritektur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)
(Der Redaktion zugegangen am 15. März 1909.)

Das von A. v. Planta und E. Schulze¹⁾ in den Stachysknollen aufgefundene Stachydrin, $C_7H_{13}NO_2$, eine in vielen Punkten dem Betain ähnliche Base, ist später von E. Jahns²⁾ aus den Blättern von *Citrus vulgaris* dargestellt worden. Jahns fand, daß diese Base beim Erhitzen mit sehr konzentrierter Kalilauge Dimethylamin liefert, und sprach infolge davon die Vermutung aus, daß sie eine Dimethyl-Amidoangelikasäure sei, wobei er sich noch auf den Nachweis einer Carboxylgruppe im Stachydrin stützte. Doch ist auf Grund der Arbeiten R. Willstätters³⁾ anzunehmen, daß eine Base von solcher Konstitution durch Übermangansäure schon in der Kälte rasch oxydiert werden würde; dies trifft aber beim Stachydrin nicht zu, wie wir bei Wiederaufnahme der Untersuchung dieser Base konstatieren konnten. In den bezüglichen Versuchen lösten wir kleine Mengen von Stachydrin und Stachydrinchlorid in Wasser und fügten zu diesen Lösungen je einen Tropfen verdünnter Permanganatlösung und etwas Schwefelsäure hinzu. Die durch das Permanganat schwach rot gefärbte Stachydrinlösung entfärbte sich auch nach mehrtägigem Stehen nicht; bei der Lösung, die das Stachydrinchlorid enthielt, trat nach etwa 24 Stunden Entfärbung

¹⁾ Berichte d. D. chem. Ges., Bd. XXVI, S. 939. — Archiv der Pharmazie, 1893, S. 305.

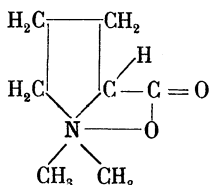
²⁾ Berichte, Bd. XXIX, S. 2065.

³⁾ Berichte, Bd. XXVIII, S. 2280, 3282; Bd. XXX, S. 717, 724; Bd. XXXIII, S. 1167.

ein, was aber ohne Zweifel nur auf das Vorhandensein von Salzsäure zurückzuführen ist. Diese Versuche führen zu der Schlußfolgerung, daß das Stachydrin sich nicht von der Angelikasäure oder einer isomeren, ungesättigten Säure ableitet. Zur Kontrolle führten wir noch einen Versuch mit Anhydroekgonin aus, von welcher Verbindung uns Herr Prof. R. Willstätter gütigst eine Probe zur Verfügung stellte. Wir lösten eine sehr geringe Menge davon in Wasser und fügten genau in der gleichen Weise einen Tropfen Permanganatlösung und etwas Schwefelsäure hinzu. Die Lösung entfärbte sich sofort. Auch bei weiterem Zusatz von Permanganat konnte sehr rasche Entfärbung konstatiert werden.

Bei Diskussion der Frage, welche Konstitution dem Stachydrin zukommen kann, ist zunächst darauf hinzuweisen, daß die von A. v. Planta und E. Schulze aufgestellte Formel, $C_7H_{13}NO_2$, durch die von Jahns ausgeführten Analysen bestätigt wurde, und daß dieselbe auch dem Resultate einer Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode entspricht.¹⁾ Da nun das Stachydrin sich nicht von einer ungesättigten Säure ableitet, so muß man an das Vorhandensein einer Ringbildung im Moleküle denken.

Der Vermutung, daß ein Pyrrolidinring vorliegt, entspricht die Tatsache, daß durch die Dämpfe, die beim vorsichtigen Erhitzen des Stachydrins in einem Glasröhrchen sich entwickelten, ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan intensiv rot gefärbt wurde. Im Hinblick auf diese Versuchsergebnisse lag der Gedanke sehr nahe, daß das Stachydrin eine Verbindung folgender Konstitution sei:



¹⁾ Landw. Versuchszt., Bd. XLVI, S. 59. Die Bestimmung wurde von E. Winterstein ausgeführt.

Diese Verbindung kann als ein Dimethylbetain des α -Prolins, oder als ein Methylbetain der Hygrinsäure bezeichnet werden. Daß das Stachydrin dem Betain in seinem Verhalten ähnlich ist, wurde schon von A. v. Planta und E. Schulze ausgesprochen;¹⁾ man kann noch hinzufügen, daß es auch mit dem Trigonellin, dem Methylbetain der Nikotinsäure viel Ähnlichkeit zeigt. Die Auffassung des Stachydrins als ein Betain, wie sie in der oben aufgestellten Konstitutionsformel ihren Ausdruck findet, muß daher als gerechtfertigt bezeichnet werden. Selbstverständlich ist die Frage, in welcher Stellung die Carboxylgruppe sich befindet, noch unentschieden. Für die Annahme, daß eine α -Carbonsäure vorliegt, sprechen gewisse Analogien.

Wir hoffen, durch Fortführung der Untersuchung, über die Konstitution des Stachydrins sicheren Aufschluß zu gewinnen; auch soll der Versuch gemacht werden, die Base synthetisch darzustellen.

¹⁾ Das Stachydrin bildet wie das Betain zerfließliche Krystalle, die sich auch in Alkohol lösen; die Lösung reagiert neutral. Gegen die Alkaloidreagenzien verhält sich das Stachydrin so wie das Betain.