99, Ueber das Mercurialin (Methylamin);

von *Ernst Schmidt*.

(Eingelaufen den 28. April 1878.)

(Hierzu Tafel I, Figur 1 bis 4.)

Von den Methylaminen, den Anfangsgliedern der Reihe der substituirten Ammoniake, ist bisher nur die tertiäre Base, das Trimethylamin, in einer beträchtlichen Zahl von Pflanzen aufgefunden worden, nicht dagegen das Dimethylamin, noch das Monomethylamin. Auf das Vorkommen letzterer Base im Pflanzenreiche schien nur eine Untersuchung von E. Reichardt *) über ein flüchtiges Alkaloïd in *Mercurialis annua* und in *Mercurialis perennis*, das Mercurialin, hinzuweisen, welches in seiner chemischen Zusammensetzung dem Methylamin entspricht, jedoch durch verschiedene Eigenschaften sich davon derartig unterscheidet, daß dasselbe bisher als nicht identisch damit gelten konnte. Während das reine Methylamin ein farbloses, erst unter 0° condensirbares Gas von stark ammoniakalischem Geruch ist, bildet das Mercurialin nach den Angaben Reichardt's eine ölige farblose Flüssigkeit, welche äußerst leicht bei Erhöhung der Temperatur vergast, sich jedoch an der Luft sehr bald bräunt, unter Zurücklassung eines braunen harzartigen Körpers. Das Alkaloïd reagirte stark alkalisch, erzeugte bei Annäherung von Salzsäure weißse Nebel, besaß einen intensiven Geruch nach Ammoniak und gleichzeitig nach *Mercurialis*, erinnerte jedoch sehr deutlich auch an Nicotin und Coniin, besonders bei längerem, schon verändernd einwirkendem Einfluß der atmosphärischen Luft. Frisch dargestellt reizt es die Augen zu Thränen und ver-

*) Journal für praktische Chemie 104, 301.

muthet Reichardt eine nicht geringe narcotische Wirkung. Alle diese Eigenschaften beziehen sich auf Mercurialin, welches Reichardt aus dem reinsten Platindoppelsalze darstellte, so dafs eine Beimischung von Ammoniak nicht mehr vorhanden war, eben so wenig ein anderer von der Pflanze herrührender Körper adhären konnte. Eine weitere Verschiedenheit zeigte sich in den oxalsauren und in den schwefelsauren Salzen, welche von dem Methylamin nach den Angaben von Würtz *) schwer oder gar nicht krystallisiren, während Reichardt fand, dafs die entsprechenden Verbindungen des Mercurialins leicht in krystallisirtem Zustande zu erhalten sind. Die Mengen von Mercurialin, welche Reichardt zu Gebote standen, waren jedoch einestheils zu klein, um weitere Versuche damit anzustellen und so diese Verbindung näher zu charakterisiren, andernteils waren die Angaben, die über das Methylamin von Würtz vorlagen, zu unvollständig, als dafs sich hätte ein sicherer Schlufs über die Identität oder die eventuelle Verschiedenheit der beiden Verbindungen, wie es den Anschein hatte, ziehen lassen.

Um diese Frage zu entscheiden, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Carl Faafs das Mercurialin aus *Mercurialis annua* in gröfserer Menge dargestellt, dasselbe mit reinem Methylamin in seinen Eigenschaften verglichen und dabei gefunden, wie nachstehende Untersuchung zeigt, *dafs beide Körper nicht von einander verschieden, sondern vollkommen identisch sind.*

Das Material, welches wir in einer Quantität von 10 Centnern zu dieser Untersuchung verwendeten, bestand theils aus der blühenden, theils aus der schon im Samen übergegangenen ganzen Pflanze, welche in kräftigen Exemplaren auf gutem

*) Diese Annalen 76, 324.

Gartenboden gewachsen war. Dieselbe wurde durch Zerstampfen zerkleinert und in einer geräumigen kupfernen Blase in Quantitäten von 30 bis 40 Pfd. unter Zusatz einer genügenden Menge von Kalkmilch der Destillation auf freiem Feuer unterworfen und dieselbe so lange fortgesetzt, bis die ursprünglich stark alkalische Reaction des Destillats nahezu verschwunden war. Nach dem Neutralisiren mit Salzsäure haben wir die Destillate zur Trockne verdampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt, die erzielte Lösung durch Destillation von Alkohol befreit und den trockenen Rückstand abermals mit absolutem Alkohol behandelt, um so eine möglichst vollkommene Scheidung des salzsauren Mercurialins (um vorläufig diese Bezeichnung zu besserer Unterscheidung beizubehalten) von den großen Salmiakmengen zu bewirken. Trotzdem enthielt die so gewonnene alkoholische Lösung immer noch beträchtliche Mengen von Chlorammonium, wie sich leicht an der Form der daraus dargestellten Platindoppelsalze erkennen liefs, und haben wir daher diese Trennungsmethode noch dreimal wiederholt, nachdem selbstredend der jedesmal zurückbleibende Salmiak abfiltrirt worden war. Die so schliesslich erhaltene, nahezu aus reinem salzsaurem Mercurialin bestehende Salzmasse wurde sodann in das Platindoppelsalz übergeführt und dieses noch durch mehrmalige Umkrystallisation gereinigt.

Die von den verschiedenen Krystallisationen ausgeführten Analysen lieferten Zahlen, welche sowohl mit denen von Reichardt, als mit den von Methylaminplatinchlorid geforderten Werthen gut übereinstimmen.

Es wurden folgende Daten ermittelt :

1.	0,352 Grm. Substanz	lieferte	0,067 CO ² ,	0,090 H ² O	und	0,146 Pt.
2.	0,812 " "		0,0564 "	0,082 "		0,130 "
3.	0,2288 " "		0,0931 Pt.			

	Berechnet für (NCH^3HCl) $^2\text{PtCl}^4$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	5,06	5,18	4,93	—
H	2,53	2,83	2,90	—
Pt	41,62	41,50	41,66	41,55.

Dieses sowohl durch seine äußere Beschaffenheit als auch durch vorstehende Analysen als vollkommen rein und einheitlich charakterisirte Doppelsalz diente als Material zur Darstellung der übrigen Salze und sonstigen Verbindungen.

Das Methylamin, welches zu den vergleichenden Versuchen Verwendung fand, bestand in einem Material, welches theils in der Fabrik von Kahlbaum angefertigt war, theils von uns selbst durch Zersetzung von reinstem Coffein bereitet wurde. Beide Präparate zeigten, nachdem sie durch die Analyse ihrer Platindoppelsalze auf ihre Reinheit geprüft waren, in jeder Beziehung eine vollständige Uebereinstimmung. Bei den Analysen wurden folgende Zahlen ermittelt :

0,404 Grm. Methylaminplatinchlorid, aus Coffein bereitet, lieferte 0,1675 Pt, entsprechend 41,46 pC., berechnet 41,62 pC. Pt.

0,387 Grm. Methylaminplatinchlorid, aus künstlichem Methylamin bereitet, lieferte 0,1607 Pt, entsprechend 41,52 pC.

Die Bildung von Methylamin aus Coffein ist sowohl durch die Untersuchungen von Rochleder *), welcher es neben Amalinsäure und Cholestrophan bei der Einwirkung von Salpetersäure oder von Chlor auf diese Base beobachtete, als durch die Arbeiten von Schultzen **) und von Strecker und Rosengarten ***), die es bei anhaltendem Kochen von Coffein mit Barythydrat neben Ammoniak, Kohlensäure, Ameisensäure und Sarcosin erhielten, bekannt geworden. Man erhält dasselbe in vollkommener Reinheit einfach auf

*) Diese Annalen 71, 7.

**) Zeitschrift für Chemie 1867, 614.

***) Diese Annalen 157, 1.

folgende Weise : Eine heisse Auflösung von Coffein in verdünnter Salzsäure wird mit einer der Menge der Base entsprechenden Quantität Platinchlorid und $\frac{1}{4}$ des Volums der Gesamtflüssigkeit starker Salpetersäure (1,4) versetzt und hierauf annähernd bis zum Kochen erwärmt. Es tritt alsdann eine heftige Einwirkung unter Entwicklung rother nitroser Dämpfe ein, welche durch Erwärmen im Wasserbade oder auf einer kleinen Flamme bald beendet wird. Läßt man hierauf erkalten, so scheiden sich reichliche Mengen schön goldgelber Blättchen von Methylaminplatinchlorid ab. Ihre Menge vermehrt sich noch beträchtlich, wenn man die Lösung vorsichtig eindampft oder besser sie freiwillig verdunsten läßt, wobei in letzterem Falle sich häufig grofse, wohl ausgebildete sechsseitige Tafeln abscheiden. Es sind diefs dieselben Krystalle, welche Rochleder bereits in seinen Untersuchungen über das Coffein erwähnt, ohne sie jedoch näher untersucht zu haben, indem jener Forscher angiebt, dafs bei Erwärmung von Coffeinplatinchlorid mit Salpetersäure in der erkalteten Flüssigkeit gelbe glänzende Krystalle entstehen, welche nicht Coffeinplatinchlorid sind.

Nachdem wir uns so in den Besitz einer genügenden Menge von reinem Methylamin- und Mercurialinplatinchlorid gesetzt hatten, haben wir zunächst beide Basen in freiem Zustande, dann in verschiedenen Salzen u. s. w. einem Vergleich unterworfen.

Die freien Basen.

Wie bereits oben erwähnt machte sich eine wesentliche, wenn nicht die wichtigste Verschiedenheit in dem freien Methylamin und Mercurialin bemerkbar, indem letzteres zum Unterschiede von dem bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Methylamin eine ölige, sich an der Luft bräunende und verharzende Flüssigkeit bilden soll. Um diese Frage zu

entscheiden wurde das vollkommen trockene Platindoppelsalz des Mercurialins mit der zweifachen Menge frisch ausgeglühtem Natronkalk vermengt in eine lange, an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht, so daß davon etwa die kleine Hälfte angefüllt war. Die andere Hälfte wurde mit Stücken von frisch geschmolzenem Kalihydrat angefüllt und mit einem Gasentbindungsrohre versehen. Durch gelindes Erwärmen der Mischung entwickelte sich ein farbloses, rein ammoniakalisch riechendes, feuchtes Lackmuspapier stark bläuendes, bei Annäherung von Salzsäure dicke weißer Nebel bildendes brennbares Gas, welches schliesslich über trockenem Quecksilber aufgefangen werden konnte, ohne daß sich auch nur eine Spur von Flüssigkeit bemerkbar machte. Als aber über das Quecksilber mit einer Pipette einige Tropfen Wasser gebracht wurden, absorbirten dieselben das Gas mit grosser Begierde bis auf ein ganz kleines, jedenfalls Luft enthaltendes Volum.

Es kann somit wohl kaum einem Zweifel unterliegen, daß das Mercurialin bei gewöhnlicher Temperatur, eben so wie das Methylamin, ein Gas ist, und daß die Beobachtung Reichardt's, wie dieser Forscher selbst vermuthet, auf eine kleine Menge Wasser zurückzuführen ist, welche sich bei der Einwirkung von Kalihydrat oder Aetzkalk auf das Mercurialinsalz abgeschieden hatte, was bei der kleinen Menge dieser Base, welche Reichardt zu Gebote stand, sich nicht mit Bestimmtheit entscheiden liess. Eine Braunfärbung oder Verharzung der concentrirten wässerigen, stark alkalisch reagirenden Lösung haben wir nicht beobachten können, wohl aber konnten wir constatiren, daß eine derartige Flüssigkeit gegen Metallsalze sich genau so wie das Methylamin verhielt.

Das freie Mercurialin soll aus dem Platindoppelsalze abgeschieden einen intensiven Geruch nach Ammoniak besitzen,

gleichzeitig aber auch an Mercurialis und auch deutlich an Nicotin oder Coniin erinnern. Hatte sich schon bei der Abscheidung des freien Mercurialins in der in Vorstehendem besprochenen Weise nur ein ammoniakalischer, durchaus aber nicht ein bemerkenswerther fremdartiger Geruch gezeigt, so war letzteres noch weniger der Fall, als eine heisse concentrirte Lösung des Mercurialinplatindoppelsalzes mit Kalilauge versetzt wurde. Auch hier liefs sich nur ein intensiver ammoniakalischer Geruch, welcher ganz entfernt an Fische erinnerte, beobachten, jedenfalls zeigte sich kein Unterschied mit dem in gleicher Weise zerlegten Platindoppelsalze des Methylamins.

Die wässerige Lösung des Mercurialins wurde ferner auf ihre etwaige Fähigkeit, den polarisirten Lichtstrahl abzulenken, geprüft, es erwies dieselbe sich jedoch ebenso optisch inactiv, wie die des reinen Methylamins.

Die salzsauren Salze.

Das salzsaure Mercurialin und Methylamin resultirten beim Verdampfen der wässerigen Lösungen beide als weisse krystallinische, an der Luft zerfließende, beim Erhitzen anscheinend sich unzersetzt verflüchtigende Massen. Aus heifsem absolutem Alkohol, worin sie sich leicht lösen, scheiden sich beide Salze in grofsen glänzenden Blättern aus, welche weder in ihrem Aussehen, noch in ihrem Verhalten irgend welche Verschiedenheiten bemerken liefsen. Ihre Zusammensetzung ergab sich als die gleiche.

Es wurde ermittelt :

1.	0,215 Grm. Mercurialinsalz	lieferte	0,471	AgCl.
2.	0,226 " Methylaminsalz	"	0,495	"
	Berechnet für		Gefunden	
	NCH ⁵ HCl		1.	2.
HCl	54,07		54,19	54,18.

Die schwefelsauren Salze.

Das schwefelsaure Salz des Methylamins konnte von Würtz nicht krystallisirt erhalten werden, während Reichardt das schwefelsaure Mercurialin leicht in sternförmig gruppirte Nadeln verwandeln konnte. Wir haben beide Salze dargestellt und sie entsprechend den Angaben Reichardt's leicht krystallisirbar gefunden. Sie bilden beide nadelförmige, in Wasser äußerst leicht lösliche, in absolutem Alkohol unlösliche, an der Luft zerfließende Krystalle. Die Zusammensetzung der beiden Verbindungen ist eine gleiche.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen :

1. 0,252 Grm. Mercurialinsalz lieferte 0,368 BaSO⁴.
2. 0,3288 „ Methylaminsalz „ 0,4771 „

	Berechnet für (NCH ³) ₂ H ² SO ⁴	Gefunden	
		1.	2.
H ² SO ⁴	61,25	61,42	61,03.

Die oxalsauren Salze.

Eine ähnliche Verschiedenheit, wie in den schwefelsauren Salzen, soll auch in den oxalsauren Verbindungen nach den Angaben von Würtz und Reichardt obwalten, indem das oxalsaure Methylamin nur schwierig, das oxalsaure Mercurialin nach Reichardt dagegen leicht krystallisirt erhalten werden kann. Wir können auch hier nur die Angaben von Reichardt bestätigen, da wir sowohl oxalsaures Mercurialin, als auch oxalsaures Methylamin in Gestalt von säulenförmigen, in Wasser leicht löslichen Krystallen erhielten und zwar sowohl durch freiwillige Verdunstung der wässerigen Lösung, als auch durch Schichtung derselben mit Alkohol, worin dieselben unlöslich sind. Beide Salze lassen sich an der Luft aufbewahren, ohne dafs in ihrem Aeufseren zunächst eine Veränderung sich bemerkbar macht; erst nach längerer Zeit fangen sie an allmähig zu zerfließen. Die Krystalle scheinen Kry-

stallwasser zu enthalten, jedoch hat sich der Gehalt davon nicht genau bestimmen lassen, da dieselben beim Liegen an der Luft Feuchtigkeit anziehen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle lieferte folgende Zahlen :

1. 0,2681 Grm. Mercurialinsalz ergab 0,0982 CaO.

2. 0,2994 „ Methylaminsalz „ 0,1101 „

	Berechnet für (NCH ³) ² C ² O ⁴ H ²	Gefunden	
		1.	2.
H ² C ² O ⁴	59,21	59,23	59,10.

Die Platindoppelsalze.

Versetzt man concentrirte Lösungen von salzsaurem Mercurialin und von salzsaurem Methylamin mit Platinchlorid, so entsteht in beiden ein gelber, körnig-krystallinischer Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen der Flüssigkeit auflöst, um beim Erkalten sich in goldgelben, stark glänzenden Blättchen wieder abzuscheiden. Läßt man die wässerige Lösung freiwillig verdunsten, so resultiren compactere, zu Rosetten gruppirte Krystalle, an denen jedoch meistens eine scharf ausgeprägte Krystallform nicht zu erkennen ist. Zuweilen haben wir dieselben jedoch auch in wohl ausgebildeten Rhomboëdern oder regelmäßigen sechsseitigen Tafeln erhalten. Namentlich zeichnete das aus Coffein bereitete Methylaminplatinchlorid sich durch eine große Krystallisationsfähigkeit in letzteren Formen aus. Durch Fällung der wässerigen Lösungen der Platindoppelsalze mit Alkohol werden beide stets in mikroskopisch kleinen regelmäßigen sechsseitigen Tafeln abgeschieden. In kaltem Wasser sind die beiden Salze nur wenig löslich, immerhin löslicher jedoch als Platinsalmiak, ganz unlöslich sind sie dagegen in absolutem Alkohol und in Aether. Die Uebereinstimmung in der Zusammensetzung geht aus den in Obigem angeführten Analysen hervor. Dasselbe gilt für die Krystallform und die Lös-

lichkeitsverhältnisse der beiden Salze. Herr Dr. Lüdecke hatte die Freundlichkeit, die Platindoppelsalze des Mercurialins und des Methylamins bezüglich ihrer Krystallformen zu vergleichen und theilt uns hierüber Folgendes mit :

Beide Salze krystallisiren, wenn sie durch Alkohol aus ihren wässerigen Lösungen abgechieden werden, in dünnen sechseitigen Täfelchen des hexagonalen Systems, welche von den Rhomboëdern — 2R und R begrenzt sind. Im polarisirten Lichte erweisen sich diese Blättchen parallel ihrer Hauptaxe vollständig einfach brechend. Unter dem Mikroskop wurde der ebene Winkel der Basis 0R am Mercurialinplatinchlorid gleich

59°40'

59°50'

60°10'

gemessen; ähnliche Werthe finden sich beim Methylaminplatinchlorid :

59°30'

59°50'

60°15'.

In Figur 1 bis 4, Tafel I sind die Formen des Methylaminsalzes dargestellt. Fig. 1 stellt das Rhomboëder — 2R dar (aus Coffein dargestellt); Fig. 2 stellt die Combination 0R und — 2R dar; Fig. 3 soll die Combination — 2R, R und 0R darstellen; endlich stellt Fig. 4 einen Zwilling dar. Die Zwillingsebene ist die Basis 0R. Das Axenverhältniß berechnet sich aus dem Rhomboëderwinkel $\alpha = 81^{\circ}27\frac{3}{4}'$ und $\beta = 98^{\circ}32\frac{1}{4}'$, Mittel aus acht Messungen, von denen das Maximum $81^{\circ}29\frac{1}{2}'$, das Minimum $81^{\circ}24\frac{1}{8}'$ war, gleich 1 : 1,5652. Der Rhomboëderwinkel von — 2R ist gleich 66°50' aus diesem Axenverhältniß berechnet und an zwei verschiedenen Krystallen gleich 66°51' und 67°0' gemessen worden. Der Winkel der Mittelkanten wurde gleich 113°0' und 112°9' gemessen.

Eine ähnliche Uebereinstimmung zeigt sich in der Löslichkeit. Die hierauf bezüglichen Bestimmungen sind in der Weise ausgeführt worden, daß wir die betreffenden Platindoppelsalze mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Wassermenge in Reagensgläsern erhitzten, hierauf die Flüssigkeiten erkalten ließen und die Innenwand der betreffenden Gefäße, welche schliesslich in Wasser von mittlerer Tempe-

ratur gestellt waren, wiederholentlich während zwei bis drei Tagen mit einem scharfkantigen Glasstabe rieben.

Es ergaben sich dabei folgende Zahlen :

1. 17,415 Grm. Methylaminplatinchloridlösung von 13,5° enthielt 0,3435 Salz.
2. 12,544 Grm. Mercurialinplatinchloridlösung von 13,5° enthielt 0,2687 Salz.
3. 15,963 Grm. Methylaminplatinchloridlösung von 15° enthielt 0,3335 Salz.
4. 11,25 Grm. Mercurialinplatinchloridlösung von 15° enthielt 0,2615 Salz.
5. 13,1803 Grm. Methylaminplatinchloridlösung von 16° enthielt 0,285 Salz.
6. 9,5385 Grm. Mercurialinplatinchloridlösung von 16° enthielt 0,2138 Salz.

In 100 Theilen Lösung waren somit enthalten :

Methylaminplatinchlorid			Mercurialinplatinchlorid		
bei 13,5°	15°	16°	13,5°	15°	16°
1,97	2,09	2,16	2,14	2,32	2,23.

Die Golddoppelsalze.

Mäßig concentrirte Lösungen von salzsaurem Methylamin und Mercurialin geben mit Goldchlorid keine Fällung; läßt man die Flüssigkeit freiwillig verdunsten, so scheiden sich jedoch lange nadelförmige Krystalle aus, welche zuweilen die Gestalt von mehr als zolllangen, compacten Säulen annehmen. In Wasser sind dieselben leicht löslich, ja auch Alkohol nimmt etwas davon auf. Die Krystalle enthalten ein Molecul Krystallwasser, welches sie bei 100° verlieren.

Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen :

1. 0,3127 Grm. Mercurialingoldchlorid verlor 0,0155 H²O.
2. 0,4794 „ „ „ 0,0290 „
3. 0,310 „ Methylamingoldchlorid „ 0,015 „

Berechnet für		Gefunden		
NCH ³ HClAuCl ³ + H ² O		1.	2.	3.
H ² O	4,63	4,95	4,79	4,83.

4. 0,371 Grm. Mercurialingoldchlorid lieferten 0,197 Au, 0,042 CO² und 0,060 H²O.
 5. 0,295 Grm. Methylamingoldchlorid lieferten 0,1566 Au.

	Berechnet für NCH ⁵ HClAuCl ³	Gefunden	
		4.	5.
Au	53,10	53,10	53,08
C	3,23	3,08	—
H	1,62	1,79	—

Verhalten des Mercurialins gegen Oxalsäureäther.

Schüttelt man eine concentrirte wässrige Methylaminlösung mit Oxalsäureäther, so scheidet sich sofort Dimethyloxamid in weissen feinen Nadeln ab, welche sich mit Leichtigkeit in heissem Wasser lösen und beim Erkalten in grossen spiefsigen Krystallen anschiessen. Es schien von Interesse, auch das Mercurialin einer gleichen Reaction zu unterwerfen. In der That resultirten auch hier nadelförmige Krystalle, welche mit denen des Methyloxamids auf das Genaueste übereinstimmten. Beide schmolzen gegen 210°.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen :

0,169 Grm. Mercurialinoxamid ergab 0,252 CO² und 0,108 H²O.

	Berechnet für CONHCH ³ CONHCH ³	Gefunden
C	41,25	41,20
H	6,99	7,22.

Mercurialinharnstoff.

Um schliesslich auch das Verhalten des Mercurialins gegen cyansaures Kalium zu prüfen, haben wir letzteres mit einer äquivalenten Menge des schwefelsauren Mercurialins in wässriger Lösung zur Trockne eingedampft, den Rückstand mit Alkohol extrahirt und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es resultirten feine nadelförmige Krystalle, welche an der Luft zu einer syrupartigen Flüssig-

keit zerflossen und die in ihrem Aeufseren sowohl als auch in ihrem sonstigen Verhalten mit dem aus schwefelsaurem Methylamin in gleicher Weise dargestellten Methylharnstoff übereinstimmten. In Salpetersäure gelöst schied sich nach kurzem Stehen eine körnig-krystallinische Masse aus, welche zwischen Fliesspapier geprefst, in Wasser gelöst und freiwillig verdunstet wohl ausgebildete prismatische Krystalle von salpetersaurem Methylharnstoff lieferten.

Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen :

0,288 Grm. lieferten 0,184 CO^2 und 0,1308 H^2O .

Berechnet für		Gefunden
$\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NHCH}^3 \\ \text{NH}^2\text{HNO}^3 \end{smallmatrix}$		
C	17,52	17,39
H	5,11	5,04.

Nachdem alle diese Versuche eine vollständige Uebereinstimmung des Mercurialins mit dem Methylamin zeigen, kann es wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, dafs die in dem Mercurialis annua und, wie Reichardt angiebt, auch in dem Mercurialis perennis, welches uns nicht zu Gebote stand, in gleicher Weise sich findende Base, das sogenannte Mercurialin, als reines Methylamin anzusprechen ist. Es ist weiter durch diese Versuche der Nachweis geliefert, dafs das in dem pflanzlichen Organismus gebildete Methylamin das Anfangsglied der Reihe der substituirten Ammoniake, als deren complicirtere Formen die eigentlichen Alkaloide nur zu betrachten sind, mit dem Product absolut identisch ist, welches auf künstlichem Wege in beliebigen Mengen bereitet werden kann, dafs also hier keine derartigen Verschiedenheiten existiren, wie bisweilen zwischen künstlichen und natürlichen organischen Verbindungen obwalten.

Aus den Mutterlaugen des Mercurialinplatinchlorids schieden sich einzelne kleine octaëdrische Krystalle aus, welche schon durch ihre Form und noch mehr durch den Geruch

der daraus freigemachten Base sich als Trimethylaminplatinchlorid zu erkennen gaben. Ihre Menge ist jedoch vollkommen verschwindend gegen die der Ammoniak- und Methylaminsalze, welche sich in dem *Mercurialis annua* finden. Die Gesamtmenge, welche wir davon aus jenen großen Quantitäten von Rohmaterial isoliren konnten, betrug wenig über 1 Decigramm des Platindoppelsalzes.

0,158 Grm. dieses Salzes ergaben 0,059 Platin, entsprechend 37,34 pC., berechnet für $[N(CH^3)_3HCl]^2PtCl_4$ 37,23 pC. Pt.

Trotzdem ist dieses Vorkommen des tertiären Methylamins neben größeren Mengen der primären Base von Interesse, weil es dadurch wahrscheinlich gemacht wird, daß sich möglicherweise in derselben Pflanze auch kleine Mengen der secundären Verbindung, dem Dimethylamin, finden, welche vielleicht ihrer winzigen Quantität wegen sich bisher der Beobachtung entzogen.

Im Anschluß an diese Untersuchung der flüchtigen Base des *Mercurialis annua* haben wir eine ganze Reihe von Pflanzentheilen, sowohl Blätter, als auch Blüthen und Früchte, nach dieser Richtung untersucht und in allen Pflanzen, welche wir bis jetzt in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen haben, neben Ammoniaksalzen stets auch kleine Mengen von Trimethylamin nachweisen können; dagegen ist es uns bis jetzt nicht gelungen, Methylamin noch aufzufinden, obschon es wohl kaum anzunehmen ist, daß *Mercurialis annua* und *perennis* die einzigen Pflanzen seien, welche diese Base enthalten.