umgrenzt durch eine Säule ∞P von circa 98° Parallel b verläuft ein Makrodoma $\overline{P}\infty$; hierzu parallel sind auch in OP die Maxima der Auslöschungen.“

Das Resultat der vorliegenden Untersuchung ist also der stricte Nachweis, daß das Lupininmolecul *zwei Hydroxylgruppen* mit *alkoholischem* Charakter enthält. Früher *) habe ich dieses Alkaloid als eine tertiäre Diaminbasis gekennzeichnet. Diese Thatsachen erhalten bündigen Ausdruck durch die Formel :

Weitere Versuche zur Aufklärung der Constitution des Lupinins werden darauf zu richten sein, den vorläufig als sechswerthiges Ganzes angenommenen Atomcomplex $[C_{21}H_{38}(OH)_2]^{VI}$ eventuell in drei zweiwerthige Radicale zu zergliedern.

Halle, im April 1884.

Ueber das flüssige Alkaloid aus *Lupinus luteus*; von *Demselben*.

Nachdem M. Siewert **) den alkaloidischen Bestandtheil der gelben Lupine als ein Gemisch verschiedener Basen erkannt hatte, stellte man sich von verschiedenen Seiten die Aufgabe, die einzelnen Componenten dieses Alkaloidgemenges zu isoliren.

Die ersten Schritte in dieser Richtung waren nur in soweit von positivem Erfolg, als dadurch die Zerlegung der Gesamtalkaloide in zwei wesentlich verschiedene Theile,

*) Landwirthschaftl. Vers.-Stat. 27, 52 u. ff.

**) Dasselbst 12, 306.

einen krystallisirbaren und einen flüssigen Theil, erreicht wurde.

M. Siewert (a. a. O.) war zu diesem Resultat auf dem Weg der fractionirenden Destillation gelangt, welche unterhalb 264° vorwiegend krystallisirbares, über diese Temperaturgrenze hinaus (bis circa 320°) vorwiegend flüssiges Alkaloid liefert.

Schärfer und bequemer, dazu ohne Verlust ausführbar, ist die von A. Beyer *) angegebene Trennungsmethode. Derselbe versetzte die alkoholische Lösung der salzsauren Salze mit einer concentrirten wässerigen Platinchloridlösung: der Niederschlag enthält die Alkaloide des Gemisches, wogegen das Doppelsalz des krystallisirbaren Bestandtheils in Lösung bleibt.

Damit war also der erste bedeutsame Schritt zur Kenntniss der Lupininalkaloide gethan; freilich war vorerst damit nicht mehr erreicht, als die Trennung des krystallisirbaren von den flüssigen Alkaloiden.

Bezüglich des ersteren, des Lupinins, verweise ich auf meine seitherigen Publicationen **), durch welche die früheren Anschauungen über dieses Alkaloid eine vollständige Umgestaltung erfahren haben.

An Versuchen zur weiteren Zerlegung des sogenannten flüssigen Alkaloidgemisches hat es auch nicht gefehlt.

Siewert bediente sich zu diesem Zweck der fractionirenden Destillation, erhielt aber damit ebensowenig, wie andere nach ihm, befriedigende Resultate. Am Schluss seiner Untersuchungen sagt er: „Es ist wahrscheinlich, dass der

*) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **14**, 161.

) Daselbst **27, 15; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1150, 1321 1880, 1882; **15**, 631, 634, 1951, 2745; diese Annalen **214**, 361 und die vorhergehende Mittheilung.

nicht krystallisirbare, bei 306 bis 310° siedende Theil des Bitterstoffs aus einem Gemenge mehrerer Basen ($C_7H_{15}N\Theta$ und $C_8H_{17}N\Theta$) besteht. — Ob kleine Mengen Coniin und Methylconydrin ursprünglich vorhanden sind, bleibt ungewiss.“

Zu wesentlich gleichem Resultat, aber auf ganz anderem Wege, gelangte später H. C. E. Schulz *). Derselbe will seine Trennungsmethode auf die angeblich verschiedene Stärke der basischen Natur der einzelnen Componenten des Alkaloidgemisches gründen; *Ammoniak* mache aus dem salzsauren Alkaloidextract nur eine flüssige Base („Bitterstoff I“ $C_8H_{17}NO$) frei, während die andere flüssige („Bitterstoff II“ $C_7H_{15}NO$) zusammen mit dem krystallisirbaren Alkaloid (Lupinin, Baumert) aus dem salzsauren Salz erst durch *Kalilauge* abgeschieden werde. Im Gegensatz zu Siewert will Schulz die Lupinenalkaloide mit denen von Conium nicht in Beziehung gebracht wissen.

Von besonderem Interesse war dann weiter eine Beobachtung von G. Liebscher **), der zufolge der höchst siedende (311 bis 314°) Theil *** des flüssigen Alkaloidgemisches noch ein krystallisirbares Alkaloid enthält, von dem man bislang nur weiß, daß es schon seinen äußeren Eigenschaften nach mit dem längst bekannten, niedrigst siedenden, krystallisirten Lupinenalkaloide (Lupinin) nicht identisch ist.

Diesen Angaben widerspricht A. Beyer (a. a. O.), welcher in *Lupinus luteus* überhaupt nur zwei Alkaloide unterscheidet, von denen das eine (krystallisirbare), wie wir

*) Ueber die Alkaloide von *Lupinus luteus*. Landwirthschaftliche Jahrbücher 1879, S. 37 u. ff.

**) Berichte des landwirthschaftlichen Instituts der Universität Halle. Herausgegeben von J. Kühn, Heft II, S. 70.

***) Das Resultat einer achtmaligen Fractionirung.

oben sahen, ein in Alkohol lösliches, das andere (flüssige) ein in Alkohol unlösliches Platinsalz liefert.

Für die Ansicht, daß der flüssige Theil des Basengemisches einheitlicher Natur sei, hat Beyer keinerlei Beweis beigebracht, weshalb man ziemlich allgemein mit Siewert und Schulz annahm, daß *Lupinus luteus* ein Gemisch mehrerer flüssiger Alkaloide enthalte, die in Eigenschaften und Zusammensetzung nur wenig differiren und von denen durch Siewert und Schulz übereinstimmend zwei Basen $C_8H_{17}NO$ und $C_7H_{15}NO$ isolirt worden seien.

Diese meiner Ansicht nach bis jetzt noch ungenügend beantwortete Frage habe ich zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht, welche in Nobbe's „landwirthschaftlichen Versuchsstationen“ *) ausführlich veröffentlicht ist; an dieser Stelle sei es mir gestattet, nur die Resultate dieser Arbeit, soweit dieselben von rein chemischem Interesse sind, in Kürze mitzutheilen.

Nachdem ich bei einer sorgfältigen Prüfung der Siewert-Schulz'schen Trennungsmethoden in keiner Weise befriedigende Resultate hatte erhalten können, versuchte ich durch eine möglichst weitgehende partielle Fällung stark verdünnter salzsaurer Alkaloidlösungen mittelst Platinchlorid den von Beyer als einheitlich angesehenen Niederschlag in Portionen mit differirendem Schmelzpunkt, Wasser- und Plattingehalt zu zerlegen.

Dies gelang indessen weder bei einem Alkaloidextract, wie er unmittelbar aus den Lupinensamen gewonnen wird, noch bei denjenigen Präparaten, welche genau nach den Siewert-Schulz'schen Trennungsmethoden dargestellt

*) G. Baumert: Untersuchungen über den flüssigen Theil der Alkaloide von *Lupinus luteus*. Band XXX Der zweite Theil in einem der folgenden Hefte.

worden waren und dem entsprechend verschiedene Alkaloide sein oder doch enthalten mußten. Ob die Fällungen in wässrigen oder alkoholischen Lösungen ausgeführt wurden, änderte an der Sache nichts.

In den Mutterlaugen wurde nur das lösliche Lupininplatinchlorid gefunden und auch analytisch (durch Wasser- und Platinbestimmung) recognoscirt.

Die bei diesen Versuchsreihen erhaltenen Fällungen, etwa 60 an Zahl, waren zwar von sehr verschiedenem Aussehen, da sie aber *stimmlich und übereinstimmend*

1) zwischen 230 und 240° ohne vorgängiges Schmelzen verkohlten,

2) nur bei 135° einen constanten Gewichtsverlust, entsprechend einem durchschnittlichen Wassergehalt von 5,32 pC., erlitten,

3) einen mittleren Platingehalt von 29,95 pC. zeigten,

4) nach Herrn Dr. Lüdecke's Angabe rhombisch krystallisirt waren, und

5) übereinstimmende analytische Resultate ergaben, so ist die Substanz dieser verschiedenen Fällungen als einheitlich zu betrachten und mag vorläufig *Lupinidin* benannt werden.

Die Analysen führten zur Formel $C_{16}H_{33}N_2PtCl_6 + 2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	28,94	28,66
H	4,83	5,07
N	4,22	4,40
Pt	29,88	29,95
Cl	32,13	31,94
H ₂ O	5,15	5,32.

Um bei der Analyse des Lupinidinplatinchlorids brauchbare Resultate zu erhalten, hat man zwei wesentliche Momente zu beachten, nämlich *exacte Krystallwasserbestimmung bei*

135° und Abscheidung des Platinniederschlags aus ganz verdünnten Lösungen. Wird letztere Vorsicht aufser Acht gelassen, so hüllt der Niederschlag nennenswerthe Mengen von dem löslichen Lupininplatinchlorid ein, welches im Analysenresultat den Kohlenstoffgehalt erhöht und den Platingehalt herabdrückt.

Auf diese Bedingungen ist bei früheren Analysen keine Rücksicht genommen worden. Es kann daher nicht befremden, dafs das ältere analytische Material nur in zwei Punkten mit meinen neuerdings gefundenen Zahlen eine Uebereinstimmung aufzuweisen hat.

Einmal nämlich hat Schulz das seinem „Bitterstoff I“ entsprechende Doppelsalz nahezu mit vollem Krystallwassergehalt analysirt und findet Zahlen, welche von meinen auf wasserhaltige Substanz umgerechneten Daten nur wenig abweichen, wie folgender Vergleich zeigt :

	Gefunden	
	Schulz	Baumert
C	27,49	27,15
H	5,15	5,34
N	4,01	4,16
Pt	28,26	28,39.

Der zweite Fall der Uebereinstimmung mit meinen Resultaten betrifft eine Analyse von Siewert und bezieht sich auf wasserfreie Substanz; nämlich :

	Gefunden	
	Siewert	Baumert
C	28,69	28,64
H	5,05	5,07
Pt	29,70	29,95
Cl	31,70	31,94.

Von Krystallwassergehalt erwähnt Siewert nichts; er erhielt aber das zur vorstehenden Analyse verwendete Platinsalz aus einem Theil des flüssigen Basengemisches, welcher

zwei Stunden lang mit Phosphorsäureanhydrid auf 125° erhitzt worden war.

Der Umstand nun, daß Siewert aus der mit *wasser-entziehenden* Mitteln behandelten flüssigen Base ein Doppelsalz von *genau gleicher* Zusammensetzung erhalten hat, wie meine bei 135° *getrockneten* Präparate zeigen, legt die Vermuthung nahe, daß die bei genannter Temperatur aus dem Platinsalz austretenden 2 Mol. H_2O ($= 5,32$ pC.) überhaupt kein Krystallwasser sind, sondern daß sie zur Base selbst in näherer Beziehung stehen. Diese Frage mag indessen vorläufig unerörtert bleiben. Für die vorliegende Mittheilung genügt es an der Thatsache festzuhalten, welche ich als Schlufsresultat des ersten Theils meiner „Untersuchungen u. s. w.“ (a. a. O.) ausgesprochen habe, daß der flüssige Theil der Alkaloide von *Lupinus luteus* bei sämtlichen, unter den verschiedensten Voraussetzungen angestellten Versuchen stets ein *einheitliches* Platinsalz liefert, welches bei 135° 2 Mol. H_2O abgibt und die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{PtCl}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$ besitzt.

Da es sonach unmöglich ist, mittelst Platinchlorids verschiedene Basen aus dem sogenannten flüssigen Alkaloidgemisch abzuscheiden, mußte versucht werden, ob durch Darstellung anderer Salze vielleicht Anhaltspunkte gewonnen werden könnten, welche die Einheitlichkeit des flüssigen Basenantheils bestätigten oder in Frage stellten.

Die hierauf abzielenden Versuche mit den sich darauf knüpfenden Discussionen bilden den Inhalt des zweiten Theils meiner „Untersuchungen über den flüssigen Theil der Alkaloide aus *Lupinus luteus*“.

Da es in keinem Fall gelang, die ganze Menge der zur Darstellung eines Salzes verwendeten Base in wohlcharakterisirter Form zu erhalten, so wurde nie versäumt, immer wieder auf das charakteristische Platinsalz zurückzugreifen, wie sich aus folgenden Beispielen ergeben wird.

Der flüssige Theil der Basen wurde zunächst in salzsaures Salz übergeführt.

Aus der möglichst entwässerten alkoholischen Lösung dieses Salzes erhält man unter gewissen Bedingungen schöne Krystalle, die indessen wegen ihrer Zerfließlichkeit nicht analysirt werden konnten. Sie lieferten aber, ebenso wie ihre syrupöse Mutterlauge, ein mit Lupinidinplatinchlorid vollkommen identisches Platinsalz.

Bei der Behandlung des flüssigen Basenanthells mit Schwefelsäure und Alkohol wird in Gestalt eines weissen Krystallmehls ein saures Sulfat erhalten von der Zusammensetzung $C_8H_{15}N \cdot H_2SO_4$. Wird dasselbe in geeigneter Weise in Platinsalz übergeführt, so erweist sich dasselbe wiederum als identisch mit dem so oft beschriebenen Lupinidinchloroplatinat und dasselbe Doppelsalz wird auch aus der syrupösen Mutterlauge des Sulfats gewonnen.

Schließlich gelang noch die Darstellung eines jodwasserstoffsäuren Salzes $C_8H_{15}N \cdot HI$, und auch hier wurde aus dessen nicht krystallisirtem Theil das gleiche Lupinidinplatinsalz zurückerhalten.

Als Endresultat kann aus diesen in aller Kürze mitgetheilten Untersuchungen nur der Schluss gezogen werden, daß hier *kein Gemisch verschieden zusammengesetzter oder isomerer Alkaloide, sondern nur eine einsäurige Base von der Zusammensetzung $C_8H_{15}N$ vorliegt, welche ich oben als Lupinidin bezeichnet habe.*

Dem gegenüber bleibt nun, wie wir gleich sehen werden, von den beiden von Siewert und Schulz angenommenen Alkaloiden $C_8H_{17}NO$ und $C_7H_{15}NO$ nur das erstere discutabel. Für die Existenz der Base mit 7 Atomen Kohlenstoff dagegen geben meine Untersuchungen nicht den mindesten Anhalt.

Anders verhält sich die Sache, wie gesagt, mit der Base $C_8H_{17}NO$. Es ist gar nicht unmöglich, daß eine solche Base

existirt, und ihre Zusammensetzung würde vielleicht geeignet sein, einige thatsächlich noch bestehende Widersprüche auszugleichen. Hierher gehört z. B. der Umstand, daß das flüssige Alkaloid, obwohl es einheitliche, nur auf eine Base zurückführende Salze liefert, dennoch keinen auch nur einigermaßen constanten Siedepunkt zeigt, sondern selbst bei wiederholtem Fractioniren innerhalb weiter Grenzen (270 bis 320°) überdestillirt.

Dazu kommt noch die Eingangs dieser Mittheilung erwähnte Beobachtung G. Liebscher's, betreffend die Krystallausscheidung aus dem höchstsiedenden Basenantheil, von der ich wegen ihrer geringen Menge nur nachweisen konnte, daß sie ein mit dem flüssigen Alkaloid im Wasser- und Platingehalt übereinstimmendes Doppelsalz liefert.

Das alles wird verständlich, wenn wir annehmen, daß die flüssige Base $C_8H_{15}N$ vielleicht ein krystallisirbares Hydrat $C_8H_{15}N + H_2O (= C_8H_{17}NO)$ giebt und demgemäß das flüssige Basengemisch eine Lösung des krystallisirten Hydrats in dem flüssigen Anhydrid vorstellt.

Von einer solchen Flüssigkeit werden wir ein anderes Verhalten bei der fractionirenden Destillation nicht erwarten können, falls das muthmaßliche Hydrat bei der herrschenden hohen (270 bis 320°) Temperatur eine stetige Wasserabspaltung erfährt.

Was schliesslich die Vermuthung Siewert's einer Beziehung zwischen den Lupinen- und den Schierlingsalkaloiden anlangt, so hat dieselbe durch meine Untersuchungen eine Stütze nicht gefunden, vielmehr muß ich nach wie vor die Alkaloide aus *Lupinus luteus* für eine eigenartige und selbstständige Gruppe von Pflanzenbasen ansehen.

Zum Schluß sei es gestattet, das Ergebniss meiner Arbeiten über die Lupinenalkaloide den seither auf diesem Gebiet herrschenden Anschauungen gegenüber zu stellen.

Für den durch sein eminentes Krystallisationsvermögen ausgezeichneten niedrigst siedenden Theil der Lupinenalkaloide hatten sich im Lauf der Zeit vier verschiedene empirische Formeln ergeben: $C_{10}H_{23}NO_2$ (Beyer), $C_{10}H_{21}NO$ (Dimethylconhydrin, Siewert), $C_{10}H_{21}NO_2$ (Schulz) und $C_{10}H_{20}NO$ (Liebscher).

Den flüssigen Theil dieser Alkaloide hielt man für ein Gemenge mehrerer in Eigenschaften und Zusammensetzung nahe verwandter Basen, von denen Siewert und Schulz zwei, $C_8H_{17}NO$ und $C_7H_{15}NO$, isolirt haben wollten, daneben wurde noch Coniin und Methylconhydrin vermuthet.

Dem gegenüber habe ich nun nachgewiesen, dafs dem niedrigst siedenden krystallisirbaren Theil der Lupinenalkaloide *keine* der genannten Formeln zukommt, sondern dafs dieses, von mir Lupinin benannte, Alkaloid ein tertiäres Diamin von der Zusammensetzung $C_{21}H_{40}N_2O_2$ ist.

Von einem flüssigen Alkaloidgemisch aber kann nach meinen oben mitgetheilten Erfahrungen fortan nur noch in dem Sinn die Rede sein, dafs man darunter ein Gemenge der flüssigen Base $C_8H_{15}N$ mit einem krystallisirbaren Hydrat ($C_8H_{17}NO$ oder $C_8H_{15}N + H_2O$), welche beide dieselben Salze liefern, versteht.

Das dem Paraconiin $C_8H_{15}N$ isomere Lupinidin werde ich demnächst zum Gegenstand einer besonderen Mittheilung machen.

Halle, im Mai 1884.