123. Ueber die Alkaloide der Lupinensamen.

Von Ernst Schmidt.

(Vierte Mitteilung.¹⁾)

Ueber die Alkaloide der Samen von *Lupinus angustifolius* und von *Lupinus perennis* var. *polyphyllus*.

Von Dr. Jürgen Callsen.

(Eingegangen den 15. 8. 1898.)

Die im Nachstehenden niedergelegten Versuche bilden eine Fortsetzung der von E. Schmidt und seinen Schülern Siebert, Davis, Berend und Gerhard ausgeführten Untersuchungen über die Alkaloide der Samen der blauen, weissen, gelben, schwarzen und perennierenden Lupinen. In der vorliegenden Arbeit sollte zunächst festgestellt werden, ob das Rechts-Lupanin das einzige Alkaloid ist, welches in dem Samen von *Lupinus angustifolius* vorkommt, wie es nach den Untersuchungen von Siebert und Davis den Anschein hat. Im Anschluss hieran schien es weiter wünschenswert zu sein, auch die Alkaloide der Samen von *Lupinus perennis* var. *polyphyllus* einer erneuten Prüfung zu unterziehen, da dieselben nach den Untersuchungen von Gerhard neben Rechts-Lupanin noch andere Basen enthalten sollen.

I. Die Alkaloide der Samen der blauen Lupine.

50 kg dieser Samen, welche von Metz & Comp. in Steglitz bezogen waren, wurden im Wesentlichen in der von Davis²⁾ beschriebenen Weise auf Alkaloide verarbeitet. Es resultierten hierbei 150 g reines salzsaures R-Lupanin von den Eigenschaften, wie sie von Siebert, Davis und Gerhard angegeben sind. Der Schmelzpunkt des 12 Stunden im Exsiccator aufbewahrten Salzes lag wie bei den Präparaten früherer Darstellungen bei 127° C. Die Angaben Soldainis, dass das Hydrochlorid des R-Lupanins lufttrocken gegen 124° C. zu schmelzen beginnt, dann gelblich wird, um bei 135° so gut wie vollständig zu schmelzen, ebenso wie die Angaben desselben Autors, dass das eine Stunde über Schwefelsäure getrocknete Salz vollständig bei 132—133° C. schmelze, dürfte daher wohl als eine irrtümliche zu bezeichnen sein.

¹⁾ Vgl. dieses Archiv 1897, 192, 262, 342.

²⁾ Dieses Archiv 1897, 199.

Die Zusammensetzung des R-Lupaninhydrochlorids entsprach der Formel $C^{15}H^{24}N^2O$, $HCl + 2 H^2O$. $\alpha[D]$ ergab sich als $+ 58^{\circ} 37'$ ($p = 1,1072$ [wasserfrei], $l = 200$, $t = 16^{\circ}$, $d = 1,0082$). Davis ermittelte $\alpha[D]$ zu $+ 61^{\circ} 12'$.

Das Rohalkaloid, welches jene 150 g R-Lupaninhydrochlorid geliefert hatte, bildete schliesslich einen braun gefärbten Sirup, aus dem sich selbst nach mehreren Monaten keine weiteren Krystalle mehr ausschieden. Um nun festzustellen, ob dieser Rückstand ausser R-Lupanin noch ein weiteres Alkaloid enthalte, machte ich denselben mit Natronlauge stark alkalisch und schüttelte ihn mit siedendem Aether wiederholt aus. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb eine kleine Menge eines gelblichen Sirups. Zur weiteren Reinigung wurde dieser mehrere Male mit der doppelten Menge Petroleumäther auf dem Wasserbade erhitzt, die heisse Lösung dekantiert und in Schalen der Verdunstung überlassen.

Nach diesem Verfahren, welches von Davis für die Gewinnung des inaktiven Lupanins aus den Samen der weissen Lupine angegeben worden ist, musste inaktives Lupanin, falls dieser Körper in der blauen Lupine überhaupt enthalten wäre, in den Petroleumäther hineingehen und nach dessen Verdunstung hinterbleiben; aber selbst nach 14 tägigem Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure und trotz Ansäen mit einigen Kryställchen inaktiven Lupanins trat keine Krystallisation ein.

Zur Prüfung des Drehungsvermögens löste ich ein Gramm des sirupförmigen Alkaloids in 20 g absolutem Alkohol; diese Lösung ergab im Laurent'schen Halbschattenapparat eine starke Rechtsdrehung.

Zur weiteren Charakterisierung wurde der Rest des Alkaloids mit salzsäurehaltigem Wasser in Lösung gebracht und hieraus das Gold- und Platindoppelsalz dargestellt.

Goldsalz. Auf Zusatz von Goldchlorid-Chlorwasserstoff zu der wässerigen, mit Salzsäure versetzten Lösung des Alkaloids entstand ein zitronengelber, käsiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen teilweise harzartig abschied, aber auf Zusatz von Alkohol völlig in Lösung ging. Beim Erkalten schied sich ein Goldsalz in durchsichtigen Krystallen ab. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 199° .

Das Lupanin-goldchlorid schmilzt nach den Angaben von Siebert, Soldaini und Davis zwischen 198° und 200° C.

0,2555 Goldsalz verloren, bei 100° getrocknet, nichts an Gewicht und hinterliessen nach dem Glühen 0,0851 Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCl \cdot AuCl^3$:
Au 33,31	33,48.

Platinsalz. Zu einem andern Teil der Lösung des salzsauren Alkaloids setzte ich überschüssige Platinchloridlösung. Hierdurch wurde eine bräunliche Trübung hervorgerufen, die bei gelindem Erwärmen verschwand. Nach längerem Stehen bildeten sich dunkelrote, durchsichtige, tropfenförmige Krystalle. Dieselben waren in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem dagegen leicht löslich. Die bei 100° getrocknete Substanz zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, bei 210° färbte sie sich dunkel und schmolz oberflächlich, bei 220° wurde sie schwarz und zersetzte sich. Das Platinsalz des R-Lupanins verhält sich nach den Angaben früherer Forscher folgendermaßen: Nach Siebert schmilzt dasselbe bei 230°—231°, nach Davis schmolz es bei 212° oberflächlich und zersetzte sich bei 220°, nach Soldaini bräunte es sich über 150°, schwärzte sich gegen 200°, schmolz halb und entwickelte bei 212° unter Aufblähung ein Gas; nach Gerhard trat bei 221° oberflächliches Schmelzen, bei 235° völlige Zersetzung ein. Aus diesen Beobachtungen lässt sich nur der Schluss ziehen, dass das Lupaninplatinchlorid überhaupt keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt.

0,2320 des Platinsalzes verloren bei 100° 0,0231 an Gewicht und gaben 0,0622 Pt.

Gefunden:		Berechnet für
		$C^{15}H^{34}N^3O \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 4H^2O$
H ² O	9,96]	9,86
Pt	29,77	29,58.

Da nun der nach dem Auskrystallisieren des salzsauren R-Lupanins aus dem Rohalkaloid der blauen Lupinen nicht krystallisierbar zurückgebliebene Anteil des Alkaloids sowohl eine starke Rechtsdrehung zeigte, als auch in seinem Gold- und Platinsalz in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften vollständig mit den entsprechenden Verbindungen des R-Lupanins übereinstimmte, so darf wohl als bewiesen angenommen werden, dass in den Samen der blauen Lupine in isolierbarer Menge nur ein Alkaloid, und zwar R-Lupanin vorkommt.

II. Die Alkaloide der Samen der perennierenden Lupine.

25 kg der Samen von *Lupinus perennis* — *Var. polyphyllus* (aus der Samenhandlung von Metz & Co.-Steglitz bei Berlin) wurden in derselben Weise, wie es von Davis für die blauen Lupinen beschrieben wurde, verarbeitet. Aus dem zum Ausschütteln der freien Basen benutzten Chloroform isolierte ich auch hier durch Schütteln mit

salzsäurehaltigem Wasser das Alkaloid und dampfte die vereinigten Auszüge der auf diese Weise erhaltenen Hydrochloride zum dünnen Sirup ein. Das salzsaure Rohalkaloid zeigte zum Unterschied von dem der blauen Lupinen eine dunklere Farbe und war selbst nach langem Stehen im Exsikkator nicht im krystallisierten Zustande zu erhalten. Ich suchte daher nach einer andern Methode, um das Alkaloid in Krystallen zu erzielen. Versuche, dies durch Ueberführung des Rohalkaloids in das bromwasserstoffsäure, resp. rhodanwasserstoffsäure Salz zu erreichen, befriedigten jedoch ebenso wenig. Dagegen zeigte das jodwasserstoffsäure Salz ein grosses Krystallisationsvermögen und es wurde nun das gesamte Alkaloid in diese Verbindungsform übergeführt, und so eine Ausbeute von nahezu 500 g ziemlich reinem R-Lupaninhydrojodid erzielt. Nachdem diese Menge auskrystallisiert war, hinterblieb noch ein relativ bedeutendes Quantum Alkaloid, welches aber keine Neigung zum Krystallisieren mehr zeigte. Dieser Teil fand zur Untersuchung auf andere Basen in einer später zu beschreibenden Weise Verwendung.

Jodwasserstoffsäures R-Lupanin. $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HJ + 2H^2O$.

Das aus dem sirupförmigen Rohalkaloid durch Neutralisation mit Jodwasserstoff erhaltene und durch mehrmaliges Umkrystallisieren rein dargestellte Salz bildete grosse, schön ausgebildete, tafelförmige Krystalle von schwach gelber Farbe, die an der Luft verwitterten. Dieselben erwiesen sich als in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem dagegen leicht löslich. Dieses Hydrojodid stimmte auch in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem R-Lupaninhydrojodid vollkommen überein.

Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Salzes lag bei 184° , in Uebereinstimmung mit Davis, während Soldaini den Schmelzpunkt der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle bei 181° bis 182° fand, Gerhard dagegen denselben bei 178° — 181° ermittelte.

Bei der mafsanalytischen Bestimmung des Jods mittelst Silbernitrat verbrauchten 0,2840 bei 100° getrocknetes Salz 7,5 ccm $\frac{1}{10}$ -N-AgNO³ entsprechend 0,09525 Jod.

0,3353 lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0,0332 Gewicht.

Gefunden:		Berechnet für $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HJ + 2H^2O$:
H ² O	8,61	8,73
J	33,54	33,77.

Drehungsvermögen: Eine 2% wässrige Lösung vom spez. Gewicht 1,0132 im 200 mm-Rohr im Halbschattenapparat bei 20° untersucht, ergab eine Rechtsdrehung von $1^{\circ}45'$; es berechnet sich hiernach die spez. Drehung $[\alpha]_D = 43^{\circ}12'$, während Gerhard $[\alpha]_D = 49,1^{\circ}$ angiebt.

Gerhard hatte in den perennierenden Lupinen ausser dem die Hauptmenge des Alkaloids ausmachenden R-Lupanin noch die Gegenwart zweier andern, dem Lupinidin in der Zusammensetzung nahestehenden Basen angenommen, ohne diese jedoch näher charakterisiert zu haben. Da es von Interesse erschien, festzustellen, ob thatsächlich in den Samen der perennierenden Lupine noch zwei andere Basen vorhanden, und welcher Zusammensetzung ev. diese Alkaloide sind, so habe ich die Mutterlaugen von dem jodwasserstoffsäuren Rohalkaloid nach dieser Richtung hin einer systematischen Untersuchung unterworfen, wobei in folgender Weise verfahren wurde:

Der dunkelbraune, sirupöse Rückstand wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und durch häufiges Ausschütteln mit siedendem Aether vollständig von Alkaloid befreit. Der nach dem Abdestillieren des Aethers verbleibende gelbliche Sirup war in Wasser nahezu klar löslich; die wässrige Lösung trübte sich beim Erwärmen auf direkter Flamme stark; mit Platinchlorid entstand direkt eine kleine Fällung. Um das erhaltene Alkaloid auf inaktives Lupanin zu prüfen, extrahierte ich dasselbe wiederholt mit siedendem Petroleumäther, destillierte letzteren ab und stellte den Rückstand, nachdem ich ihn mit einigen Kryställchen inaktiven Lupanins angesät hatte, zum Krystallisieren in den Exsikkator. Als nach mehreren Wochen noch keine Krystallisation eingetreten war, untersuchte ich das Drehungsvermögen; 1 g in 20 g absoluten Alkohols gelöst ergab im 200 mm-Rohr eine Rechtsdrehung von $3^{\circ}20'$, so dass hiernach die Anwesenheit von inaktivem Lupanin kaum anzunehmen war.

Nunmehr versuchte ich das sirupförmige Alkaloid in Form eines Salzes in den krystallisierten Zustand überzuführen, und zwar bediente ich mich hierzu des Rhodanids. Die ganze Menge des nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbliebenen Alkaloids wurde mit Rhodanwasserstoffsäure neutralisiert. In mehreren Krystallisationen wurden so ungefähr noch 20 g rhodanwasserstoffsäures Salz in gut ausgebildeten, einheitlichen Krystallen erhalten. Schliesslich hinterblieb eine kleine Menge Flüssigkeit, die keine weiteren Krystalle mehr lieferte.

Rhodanwasserstoffsäures R-Lupanin.

Dasselbe bildete durchsichtige, tafelförmige, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht lösliche Krystalle. Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Salzes lag bei 126° — 127° , während derselbe für wasserfreies Salz nicht scharf ermittelt werden konnte.

Das rhodanwasserstoffsäure Lupanin von Soldaini schmolz nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 183° — 184° , nach Davis liegt

der Schmelzpunkt bei 189° — 190° ; Gerhard fand denselben für wasserfreies Salz bei 184° .

0,4898 lufttrockenes Salz verbrauchten 15 ccm $\frac{1}{10}$ -N-AgNO $_3$ = 0,0885 CNSH.

Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{24}N^2O \cdot CNSH + H^2O$:
CNSH 18,07	18,15.

Drehungsvermögen: 0,3748 lufttrockenes Rhodanid in 20,0198 Wasser gelöst und im 200 mm-Rohr untersucht, zeigten bei 20° eine Rechtsdrehung von im Mittel $1^{\circ}45'$, woraus sich, da das spez. Gewicht der Lösung 1,002 betrug, die spez. Drehung $[\alpha]_D = 47^{\circ}27'$ berechnet.

Nach Davis ist $[\alpha]_D = 46,8^{\circ}$.

Das obige Rhodanid ist somit nach seinem ganzen Verhalten und nach den analytischen Daten identisch mit dem rhodanwasserstoffsäuren R-Lupanin.

Da somit in obiger Krystallisation nur ein Salz des R-Lupanins vorlag, so konnten die weiteren Basen, die eventuell noch in den perennierenden Lupinen enthalten waren, sich nur noch in der Mutterlauge des eben beschriebenen Rhodanids befinden. Das in dieser noch enthaltene Alkaloid wurde behufs weiterer Untersuchung zunächst durch Zusatz von Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Es wurde auf diese Weise eine kleine Menge eines gelblichen Sirups erhalten.

1 g desselben in 50 g Alkohol gelöst lenkten im 200 mm-Rohr den polarisierten Lichtstrahl $3^{\circ}2'$ nach rechts ab, wodurch wohl die Anwesenheit von inaktivem Lupanin in den perennierenden Lupinen sehr unwahrscheinlich sein dürfte.

Zur weiteren Untersuchung stellte ich aus dem fraglichen Alkaloid zunächst das Platindoppelsalz dar.

Platinsalz. Die ganze Menge des erhaltenen Alkaloids wurde zu diesem Zwecke in Wasser gelöst, diese Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit einem Ueberschuss von Platinchlorid versetzt. Hierdurch entstand eine geringe Fällung, die jedoch so minimal war, dass es mir nicht gelang, dieselbe zu analysieren. Das Filtrat hiervon gab bei freiwilligem Verdunsten ein gut ausgebildetes Platinsalz in roten, warzenförmigen Krystallen. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes färbte es sich bei 210° dunkel und schmolz an der Oberfläche, bei 220° trat Zersetzung unter Schwärzung ein. Die Analyse ergab:

0,3527 verloren bei 105° 0,0352 an Gewicht und hinterliessen nach dem Glühen 0,0934 Pt.

Gefunden:	Berechnet für
	$C^{15}H^{24}N^2O \cdot 2 HCl \cdot PtCl_4 + 4 H^2O$:
H $_2$ O 9,98	9,86
Pt 29,42	29,58.

Der Körper war demnach R-Lupaninplatinchlorid. Die Mutterlauge desselben lieferte nach langem Stehen keine Krystalle mehr; sie wurde daher durch Schwefelwasserstoff von Platin befreit und das Filtrat nach dem Verjagen des H^2S in ein Goldsalz verwandelt.

Goldsalz. Das obige Filtrat lieferte auf Zusatz von Goldchlorid einen käsigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen harzartig zusammenballte, auf Zusatz von Alkohol aber völlig in Lösung ging. Nach dem Erkalten schieden sich rosettenförmige, aus Nadeln bestehende Krystalle ab. Der Schmelzpunkt derselben lag nach dem Trocknen bei 100° bei 200° .

0,2030 bei 100° getrocknetes Goldsalz gaben 0,0680 Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCl \cdot Au^2Cl^2$:
Au 33,43	33,48.

Das erzielte Goldsalz war also ebenfalls R-Lupaningoldchlorid.

Die Mutterlauge desselben lieferte beim freiwilligen Verdunsten noch ungefähr 0,3 g eines amorphen Goldsalzes, welches, bei 100° getrocknet, bei 130° schmolz.

0,1924 dieses bei 100° getrockneten Goldsalzes lieferten 0,0696 Au = 36,17 % Au.

Leider war die Menge dieser Verbindung so gering, dass es mir nicht möglich war, weitere Untersuchungen damit vorzunehmen, zumal da die Mutterlauge nach nahezu völligem Eindunsten eine weitere Menge derselben nicht lieferte.

Gerhard isolierte aus den perennierenden Lupinen einen Körper, welchen er als Base III bezeichnet. Das Goldsalz derselben schmolz nach dem Trocknen bei 75° bei 115° und enthielt 37,21 % Au; es mag dies Goldsalz vielleicht mit obigem von 36,17 % Au identisch sein.

Aus 25 kg Samen der perennierenden Lupine hatte ich annähernd 500 g jodwasserstoffsäures und 20 g rhodanwasserstoffsäures R-Lupanin isoliert. Die Mutterlauge hatte weiter eine kleine Menge desselben Alkaloids in Gestalt des Gold- resp. Platindoppelsalzes geliefert. Es bestand somit die ganze Ausbeute an Alkaloid, abgesehen von jener winzigen Menge Goldsalz von 36,17 % Au, aus R-Lupanin. Es dürfte daher wohl der Schluss berechtigt sein, dass die Samen der perennierenden Lupine in der Hauptsache nur R-Lupanin enthalten, vielleicht neben einer andern, jedoch nur in ganz verschwindender Menge vorhandenen Base.

Die Ausbeute an R-Lupanin ist aus den Samen der perennierenden Lupine etwa sieben mal so gross wie bei der blauen Lupine, so dass trotz des wesentlich höheren Preises die Gewinnung von R-Lupanin aus den Samen der ersteren als die weitaus lohnendere zu bezeichnen ist.

Nachdem ich durch Verarbeitung der Samen der blauen und der perennierenden Lupine in den Besitz einer ziemlich grossen Menge R-Lupanin in Gestalt des salzsauren und jodwasserstoffsäuren Salzes gelangt war, konnte ich nunmehr dazu übergehen, mehrere, einander widersprechende Angaben früherer Forscher einer Nachprüfung zu unterziehen und Versuche zur Aufhellung der Konstitution dieser Base vorzunehmen.

III. Untersuchung des R-Lupanins.

Behandlung des R-Lupanins mit Acetylchlorid.

Davis hatte gefunden, dass durch Einwirkung von Acetylchlorid eine Einführung einer Acetylgruppe nicht stattfand; er machte aber die Bemerkung, dass das aus dem Reaktionsprodukt gewonnene Goldsalz ein ähnliches Verhalten beim Schmelzen zeigte, wie er es für das Goldsalz des inaktiven Lupanins gefunden hatte, so dass man hiernach annehmen könnte, dass durch obige Behandlung eine Ueberführung des rechtsdrehenden Lupanins in die inaktive Base herbeigeführt worden sei. Um über diesen Punkt Klarheit zu schaffen, operierte ich in der von Davis angegebenen Weise.

1,0 des reinen salzsauren R-Lupanins wurde mit 5,0 Acetylchlorid in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen 3—4 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde darauf durch Erwärmen von dem überschüssigen Acetylchlorid befreit und in Wasser gelöst; diese Lösung diente zur Darstellung des Gold- und des Platinsalzes.

Goldsalz. Zu der obigen Lösung wurde Goldchlorid im Ueberschuss zugefügt. Es entstand ein gelber, käsiger Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisiert ein in gelben, glänzenden Nadeln sich abscheidendes Goldsalz lieferte. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 198° genau so, wie bei dem Goldsalz des R-Lupanins, während Davis denselben bei 189° gefunden hatte. Die Analyse ergab:

0,2819 lufttrockenes Goldsalz zeigten bei 100° getrocknet keine Abnahme des Gewichts und lieferten 0,0942 Au.

Gefunden:

Au 33,42

Berechnet für

$C^{15}H^{24}N^3O \cdot HCl \cdot AuCl^3$:

33,48.

Platinsalz. Dasselbe wurde in der Weise dargestellt, dass zu der anderen Hälfte der wässrigen Lösung des bei der Einwirkung von Acetylchlorid erzielten Reaktionsprodukts Platinchlorid im Ueberschuss zugesetzt wurde. Bei dem Verdunsten dieser Lösung wurden rotgelbe,

warzenförmige Krystalle erhalten. Dieselben zeigten, zerrieben und bei 100° getrocknet, keinen scharfen Schmelzpunkt; bei 220° färbten sie sich dunkel und wurden bei 230° schwarz, ohne jedoch völlig zu schmelzen.

0,2156, bei 100° getrocknet, verloren 0,0168 an Gewicht und hinterliessen 0,0576 Pt.

Gefunden:		Berechnet für
		$C^{15}H^{24}N^2O \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 3H^2O:$
H ² O	7,79	7,59
Pt	29,25	29,58.

Dieses Platinsalz unterschied sich von dem entsprechenden Salz des R-Lupanins durch einen Mindergehalt von 1 Moleküle Krystallwasser. Um festzustellen, ob etwa in der obigen Verbindung der Krystallwassergehalt schwankend sei, krystallisierte ich den Rest dieses Platinsalzes wiederholt um und erhielt so, je nach den Versuchsbedingungen, einmal das Salz mit 3, ein anderes mal mit 4 Mol. Wasser.

0,1310 lufttrockenes Platinsalz verloren bei 100° 9,77 %.

Gefunden:		Berechnet für
		$C^{15}H^{24}N^2O \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 4H^2O:$
H ² O	9,77	9,84.

Eine dritte Wasserbestimmung ergab beim Trocknen 7,46 % Verlust.

Gefunden:		Berechnet für
		$C^{15}H^{24}N^2O \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 3H^2O:$
H ² O	7,46	7,59.

Hiermit dürfte bewiesen sein, dass obiges Platinsalz sowohl mit 3, wie mit 4 Mol. Wasser krystallisieren kann.

Zur Kontrolle stellte ich aus naturellem salzsauren R-Lupanin das Platindoppelsalz direkt dar. Dasselbe resultierte nach mehrtägigem Stehen der betreffenden Lösung im Exsikkator in rötlichen, warzenförmigen Krystallen. Dieselben zeigten, zerrieben und im Wassertrockenschrank getrocknet, keinen scharfen Schmelzpunkt; bei 220° färbten sie sich dunkel, bei 230° trat Schwärzung und Zersetzung ein.

0,3544 verloren bei 100° 0,0350 an Gewicht und hinterliessen 0,0942 Pt.

Gefunden:		Berechnet für
		$C^{15}H^{24}N^2O \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 4H^2O:$
H ² O	9,80	9,86
Pt	29,44	29,58.

Wiederholt ausgeführte Versuche, durch Umkrystallisieren das R-Lupaninplatinchlorid mit 3 Mol. H²O krystallisiert zu erhalten, lieferten ein negatives Resultat, indem stets das Salz mit 4 Mol. erhalten wurde. Trotzdem dürfte es wohl wahrscheinlich sein, dass auch hier je nach den Bedingungen der Wassergehalt schwankt.

Da nun sowohl das Goldsalz wie das Platinsalz in ihrem Aeusseren, im Schmelzpunkt und in den analytischen Daten mit den entsprechenden Verbindungen des R-Lupanins übereinstimmten, so ist der Schluss berechtigt:

1. Durch die Einwirkung von Acetylchlorid findet ein Ersatz eines H-Atoms durch die Gruppe C^2H^3O nicht statt.

2. Ebenso wenig findet hierbei die Umwandlung des R-Lupanins in inaktives Lupanin statt.

Behandlung des salzsauren R-Lupanins mit rauchender Salzsäure.

Siebert fand, dass durch Einwirkung von rauchender Salzsäure die Abspaltung von Wasser aus dem Molekül des R-Lupanins nicht eintrat; zu demselben Ergebnis gelangte später Davis, der durch Behandlung des salzsauren R-Lupanins mit 25 % und mit rauchender Salzsäure stets nur erreichte, dass ein Mol. HCl zu dem bereits vorhandenen direkt addiert wurde, ein Mol. H^2O dagegen nicht abgespalten wurde. Im Gegensatz hierzu behauptet Soldaini, die Wahrnehmung gemacht zu haben, dass starke Salzsäure ein Mol. H^2O aus dem R-Lupanin abspalte.

Um nun über diesen Punkt, der von grosser Wichtigkeit für die Erforschung der Konstitution des R-Lupanins erschien, Aufklärung zu verschaffen, operierte ich wie folgt:

0,3 g reines R-Lupaninhydrochlorid wurden in 10 ccm rauchender Salzsäure gelöst, in ein Einschmelzrohr eingetragen und diese Lösung völlig mit Chlorwassertoff gesättigt. Das zugeschmolzene Rohr wurde nun im Bombenofen 3 Stunden auf 150° , darauf $\frac{1}{4}$ Stunde auf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs war ein Druck nicht wahrnehmbar. Die Lösung wurde nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen mit Wasser verdünnt und durch Zusatz von überschüssigem Goldchlorid das Goldsalz dargestellt.

Goldsalz. Das in der Kälte amorph ausgeschiedene Goldsalz war beim Erwärmen ziemlich leicht löslich; beim Erkalten schieden sich gelbe, glänzende Nadeln ab, die, zerrieben und bei 100° getrocknet, genau so wie das normale R-Lupaningoldchlorid bei 198° schmolzen.

0,2313 bei 100° getrocknetes Goldsalz hinterliessen nach dem Glühen 0,0777 Au.

Gefunden:

Au 33,59

Berechnet für
 $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCl \cdot AuCl^3$
 33,48.

Das physikalische Verhalten und die Goldbestimmung ergaben, dass das Goldsalz mit dem normalen Goldsalz des R-Lupanins identisch

ist, womit der Beweis geliefert ist, dass die rauchende Salzsäure aus dem Lupanin ein Mol. Wasser nicht abspaltet. Auch der Schmelzpunkt des fraglichen Golddoppelsalzes lag bei 198° wie bei dem normalen Lupaningoldchlorid.

1. Oxydation² mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Der Versuch wurde unter den von Siebert angegebenen Bedingungen ausgeführt.

20 g salzsaures R-Lupanin wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und unter Erwärmung auf dem Wasserbade mit Kaliumpermanganatlösung so lange versetzt, bis die violette Farbe einige Zeit bestehen blieb. Bei dem Zusatz von Kaliumpermanganat entwickelten sich reichliche Mengen eines Gases, welches durch Einleiten in Barytwasser als CO^2 erkannt wurde. Nach Beendigung der Reaktion liess ich absetzen und filtrierte das Mangansuperoxydhydrat ab. Das gelbliche Filtrat wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und der saure Rückstand mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibende Sirup zeigte nach längerem Stehen keine Krystallbildung; zur Kennzeichnung desselben stellte ich das Platinsalz dar.

Platinsalz. Auf Zusatz von Platinchlorid entstand ein Niederschlag, der sich beim Erwärmen leicht auflöste. Nach kurzer Zeit schieden sich einige dunkelrote, nicht sehr gut ausgebildete Krystalle ab, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich waren. Das bei 100° getrocknete Salz schmolz bei 220° oberflächlich und zersetzte sich dann.

0,1736 verloren bei 100° 0,0110 an Gewicht und lieferten 0,0454 Pt.

0,2152 verloren bei 100° 0,0142 und gaben 0,0552 Pt.

Gefunden:

Berechnet für

$(\text{C}^8\text{H}^{15}\text{NO} \cdot \text{HCl})^2\text{PtCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$:

	I.	II.	
H_2O	6,34	6,59	7,24
Pt	27,92	27,46	28,15.

Der mit Chloroform ausgeschüttelte Rückstand wurde zur Trockene verdampft und mit Alkohol ausgezogen. Aus dem nach dem Verdunsten des Alkohols verbleibenden Sirup wurde ebenfalls ein Platinsalz dargestellt.

Platinsalz. Der Rückstand wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt. Der entstehende gelbbraune Niederschlag löste sich beim Erwärmen leicht auf. Nach mehreren Tagen hatten sich dunkelrote, warzenförmige Krystalle ab-

geschieden, die sich beim Erwärmen in Wasser und verdünntem Alkohol leicht auflösten. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Substanz war nicht scharf, er lag etwa bei 225° C.

0,2532 lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0,0228 und hinterliessen 0,0680 Pt.

Gefunden:		Berechnet für
		$2(C^7H^{11}NO \cdot HCl)^3PtCl^4 + 7H^2O:$
H ² O	9,00	8,23
Pt	29,51	29,31.

Aus den bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gemachten Wahrnehmungen und aus den analytischen Daten ist es noch nicht möglich, einen sicheren Schluss auf die Vorgänge bei der Oxydation zu ziehen. Die von mir erhaltenen Resultate wichen bedeutend von denen von Siebert ab, welcher zu einem neutralen Körper der Formel $C^{15}H^{20}N^2O^8$ und zu einer stickstoffhaltigen Säure gelangte. Vermutlich ist ein Teil des Alkaloids in tiefer greifender Weise zersetzt worden, während wahrscheinlich ein Teil in einer ähnlichen Weise gespalten wurde, wie es nach Davis durch Einwirkung von Brom geschieht, unter Bildung zweier neuer Basen, von denen die eine 7, die andere 8 Kohlenstoffatome enthält.

2. Oxydation des salzsauren R-Lupanins mit Wasserstoff-superoxyd.

Zu diesem Zweck wurde 1 g salzsaures R-Lupanin in Wasser gelöst, die Lösung mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht, mit 20 ccm einer 10%igen Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und das Gemisch 2 Tage im Dunkeln im geschlossenen Gefäss stehen gelassen. Um nun festzustellen, ob unter diesen Bedingungen eine Einwirkung erfolgt sei, führte ich eine kleine Menge des Produkts in ein Goldsalz über.

Goldsalz. Ein Teil obiger Mischung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit überschüssiger Goldchloridlösung versetzt. Hierdurch entstand ein zitronengelber, käsiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen leicht löste und beim Erkalten gelbe, federbartartig gruppierte Nadelchen abschied. Die Krystalle verloren bei dem Trocknen im Wassertrockenschrank nichts an Gewicht und schmolzen bei 200° C.

0,2318 lieferten 0,0772 Au.

Gefunden:		Berechnet für
		$C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCl \cdot AuCl^3:$
Au	33,30	33,48.

Das Aeussere, der Schmelzpunkt und der Goldgehalt dieses Salzes stimmen mit dem normalen R-Lupaningoldchlorid überein. Es

war somit durch Wasserstoffsuperoxyd unter obigen Bedingungen eine Einwirkung nicht erfolgt.

3. Behandlung des R-Lupanins mit gelbem Quecksilberoxyd.

Bei einem dritten Versuche benutzte ich als oxydierendes Agens das gelbe Quecksilberoxyd, indem ich in folgender Weise verfuhr:

10 g jodwasserstoffsäures R-Lupanin wurden in wenig Wasser gelöst; die Lösung wurde auf dem Dampfbade erwärmt und mit gelbem Quecksilberoxyd, welches durch Anreiben in Wasser verteilt war, so lange versetzt, bis keine Graufärbung mehr eintrat. Dass durch den Zusatz des gelben Quecksilberoxyds eine Einwirkung erfolgte, ging schon daraus hervor, dass zu Anfang dasselbe jedesmal unter Graufärbung zersetzt wurde. Nachdem die Mischung eine Stunde auf dem Dampfbade gestanden hatte, wurde sie noch 10 Minuten gekocht. Nach dem Absetzen wurde filtriert und aus dem Filtrat das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach nochmaligem Filtrieren und nach Verjagen des H_2S wurde auf ein kleines Volumen eingedampft. Aus einem Teil des Rückstandes stellte ich schliesslich ein Goldsalz dar.

Goldsalz. Auf Zusatz von Goldchlorid entstand ein gelber, in siedendem Wasser leicht löslicher Niederschlag. Nach dem Erkalten schieden sich kleine, gelbe Krystalle ab, die in Wasser und verdünntem Alkohol in der Kälte ziemlich schwer löslich waren, dagegen leicht beim Erwärmen, besonders in dem letzten Lösungsmittel. Der Schmelzpunkt, der bei 100° getrockneten Substanz lag bei 198° ; hiernach schien der vorliegende Körper nur Lupaningoldchlorid zu sein.

Zur weiteren Charakterisierung suchte ich das Reaktionsprodukt von der Einwirkung des Quecksilberoxyds auf das Lupanin in ein krystallisierbares Salz überzuführen. Da die Versuche, dasselbe in Form des Chlorids, Bromids oder Jodids krystallisiert zu erhalten, nicht befriedigten, so versuchte ich es mit dem Rhodanid.

Rhodanwasserstoffsäures Salz. Die ganze mit Quecksilberoxyd behandelte Substanz wurde mit überschüssigem feuchten Silberoxyd geschüttelt, und das Filtrat mit Rhodanwasserstoffsäure neutralisiert. Beim Eindampfen schieden sich schön ausgebildete, prismatische Tafeln ab. Dieselben waren in Wasser in der Kälte schwer, in der Wärme dagegen leicht löslich. In Alkohol waren sie wenig löslich.

Die lufttrockene Substanz schmolz bei $126^\circ - 127^\circ$, während der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Salzes weniger scharf bei etwa 184° gefunden wurde (in Uebereinstimmung mit Soldaini).

0,5741 verloren bei 100° 0,0284 an Gewicht, es färbte sich hierbei die Substanz gelb. Bei der indirekten Wasserbestimmung fand ich 5,49 %.

0,5741 lufttrockenes Salz verbrauchten bei der Titration 17,5 ccm $\frac{1}{10}$ -N-AgNO³ entsprechend 0,10325 CNSH.

Gefunden:

H²O 5,49
CNSH 17,99

Berechnet für
 $C^{15}H^{24}N^2O \cdot CNSH + H^2O$:
5,53
18,15.

Drehungsvermögen: 0.3748 des lufttrockenen Salzes, in 20,0240 Wasser gelöst, ergaben, im 200 mm-Rohr im Laurent'schen Halbschattenapparat untersucht, eine Rechtsdrehung von im Mittel 1°45'. Da das spezifische Gewicht der Lösung 1,002 betrug, so berechnet sich

$$[\alpha]_D = 47^{\circ}27';$$

für das Rhodanid des R-Lupanins giebt Davis $[\alpha]_D = 46,8^{\circ}$ an.

Nach dem gesamten physikalischen Verhalten, nach dem Schmelzpunkt und dem Drehungsvermögen, sowie den analytischen Daten geht hervor, dass das beschriebene Rhodanid nichts weiter als normales rechtsdrehendes Lupaninrhodanid war.

Es war also durch die Einwirkung des gelben Quecksilberoxyds die Hauptmenge des Lupanins nicht verändert worden, während ein kleiner Teil, wie schon die Zersetzung des Quecksilberoxyds beim Erwärmen andeutete, in tiefer greifender Weise zerlegt worden war.

4. Oxydation des R-Lupanins mit Salpetersäure.

Behufs Feststellung der Einwirkung der Salpetersäure auf R-Lupanin wurden 3 g des salzsauren Salzes mit 20 g 10 % Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Eine Gasentwicklung war hierbei nicht bemerkbar. Nach beendeter Operation dampfte ich etwas ein, nahm mit viel Wasser auf und dampfte nochmals ein, um die Salpetersäure nach Möglichkeit zu verjagen. Die eingedampfte Flüssigkeit lieferte, auch nach mehrtägigem Stehen, keine Krystalle. Ich stellte daher behufs Feststellung der Thatsache, ob die Salpetersäure eingewirkt habe, ein Gold- und ein Platinsalz dar.

Goldsalz. Auf Zusatz von Goldchlorid fiel ein gelber Niederschlag aus, der beim Erwärmen leicht löslich war. Nach dem Erkalten wurden gelbe, warzenförmige Krystalle erhalten, die bei dem Versuche, sie zwischen Filtrierpapier zu trocknen, fest an diesem klebten. Sie wurden daher aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und die nun abgeschiedenen Krystalle, nachdem sie von der Mutterlauge getrennt waren, mit Wasser übergossen einige Tage stehen gelassen, wodurch sie ihre Klebrigkeit verloren. Der Schmelzpunkt lag bei 170 — 171°.

0,1984 gaben 0,0656 Au.

Gefunden:
Au 33,07

Berechnet für $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCl \cdot AuCl^2$:
33,48.

Die Differenz, die obiges Goldsalz im Schmelzpunkt und Goldgehalt mit dem R-Lupaningoldchlorid zeigte, dürfte auf eine kleine Verunreinigung, vielleicht mit dem Goldsalz des inaktiven Lupanins, zurückzuführen sein.

Platinsalz. Zu dem bei der Behandlung des R-Lupanins mit Salpetersäure erhaltenen Reaktionsprodukt fügte ich Platinchloridlösung im Ueberschuss. Da hierdurch keine Fällung eintrat, liess ich die Lösung verdunsten und erzielte so dunkelrote, tröpfchenförmige Krystalle, die ich der Kürze halber als I bezeichnen will. Bei weiterem Krystallisieren schieden sich ausser obigen noch matte, warzenförmige Krystalle ab, die ich als II bezeichnen will. Krystalle I zeigten nach dem Trocknen bei 100° keinen scharfen Schmelzpunkt, bei etwa 230° trat Zersetzung und Schwärzung ein.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigten die Krystalle II.

Die Analyse ergab:

1. 0,1994 von den Krystallen I verloren bei 105° 10,13 % und hinterliessen 0,0518 Pt = 28,91 % Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{24}N^2O \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 4H^2O$:
H ² O 10,13	9,86
Pt 28,91	29,58.

2. 0,2101 von den Krystallen II verloren beim Trocknen bei 105° 0,0124 an Gewicht und hinterliessen beim Glühen 0,0429 Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCl]^2PtCl^4 + 3H^2O$:
H ² O 5,90	6,15
Pt 21,70	21,78.

Aus den gefundenen Resultaten geht hervor, dass die Krystalle I aus dem Platinsalz des R-Lupanins bestanden, während der Platingehalt der Krystalle II zeigt, dass hier das Platinsalz des inaktiven Lupanins vorlag. Die Salpetersäure hat demnach eine Oxydation des Lupanins nicht bewirkt, dagegen ist durch dieselbe anscheinend ein Teil der aktiven Base in die inaktive Form übergeführt worden.

Behandlung des R-Lupanins mit naszierendem Wasserstoff.

Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff in alkoholischer Lösung auf R-Lupanin findet nach Soldaini¹⁾ eine Addition von 4 resp. 6 Atomen H statt. Behufs Bestätigung dieser Angabe verfuhr ich in der von Soldaini angegebenen Weise:

10 g R-Lupaninhydrochlorid wurden in 300 g absolutem Alkohol gelöst und 2,5 g Kaliumhydroxyd zugefügt, um die Base in Freiheit zu setzen. Dann wurden nach und nach unter guter Kühlung 40 g metallisches

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1893, S. 499.

Natrium in dünnen Scheibchen zugefügt. Nach beendeter Einwirkung wurde mit Salzsäure neutralisiert, auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft und nach dem Durchfeuchten mit starker Natronlauge mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb ein gelber, sirupdicker Rückstand, den ich zur Charakterisierung zur Hälfte ins Goldsalz überführte, zur Hälfte zur Darstellung des Rhodanids verwendete.

Goldsalz. Auf Zusatz von Goldchlorid zu obigem mit Salzsäure versetzten Rückstand trat eine gelbe Fällung ein, die auf Zusatz von Alkohol sich klar auflöste. Beim freiwilligen Verdunsten erhielt ich ein undeutlich krystallinisches Goldsalz, welches nach dem Trocknen bei 100° bei 200° schmolz.

0,2714 Goldsalz hinterliessen beim Glühen 0,0904 Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCl \cdot AuCl^3$:
Pt 33,31	33,48.

Rhodanwasserstoffsäures Salz. Den Rest des durch Ausschütteln mit Chloroform erhaltenen Alkaloids löste ich in Wasser und neutralisierte genau mit frisch bereiteter Rhodanwasserstoffsäure. Nach einigem Stehen schieden sich farblose, tafelförmige Krystalle ab. Zerrieben und im Exsikkator getrocknet lag der Schmelzpunkt bei 126°.

0,1546 lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0086 an Gewicht und verbrauchten bei der Titration 4,7 ccm $\frac{1}{10}$ N.-AgNO₃.

Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{24}N^2O \cdot CNSH + H^2O$:
H ² O 5,56	5,53
CNSH 17,94	18,15.

Es war demnach, da Goldsalz und Rhodanid mit den entsprechenden Verbindungen des R-Lupanins, sowohl in der Form, wie im Schmelzpunkt und in den analytischen Daten vollkommen übereinstimmen, durch den nascierenden Wasserstoff, abweichend von den Angaben Soldaini's, eine Reduktion des R-Lupanins nicht erfolgt.

Versuche, eine Lösung der von Davis angenommenen ätherartigen Bindung herbeizuführen.

Davis hatte, gestützt auf die durch Einwirkung von Brom auf Lupanin erhaltenen Resultate, die Formel des Lupanins auf Vorschlag von E. Schmidt in

aufgelöst.

War diese Annahme richtig, so musste es voraussichtlich gelingen, die ätherartige Bindung zu sprengen und so zwei neue Körper zu erhalten. In der Absicht, dies zu erzielen, wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

1. Behandlung des salzsauren R-Lupanins mit Essigsäureanhydrid.

1,0 salzsaures R-Lupanin wurde mit 3,0 Essigsäureanhydrid in ein Rohr eingeschlossen und 3 Stunden lang im Bombenofen auf 200° erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei braun. Ein Druck war beim Öffnen des Rohres nicht wahrzunehmen. Die zum dünnen Sirup eingedampfte Flüssigkeit verwandelte sich nach einigem Stehen in eine aus strahlig gruppierten Nadeln bestehende Krystallmasse. Zur näheren Charakterisierung derselben wurde das Gold- und Platinsalz dargestellt.

Goldsalz. Ein Teil der erhaltenen Krystalle wurde in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit überschüssigem Goldchlorid versetzt. Der entstandene Niederschlag löste sich beim Erwärmen leicht auf und bildete nach dem Erkalten gelbe, nadelförmige Krystalle. Dieselben waren in Wasser und verdünntem Alkohol in der Kälte schwer, beim Erwärmen dagegen leicht löslich. Der Schmelzpunkt der gepulverten und bei 100° getrockneten Substanz lag bei 199°.

0,0990 gaben bei der Analyse 0,0333.

Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCl \cdot AuCl^3$:
Au 33,63	33,48.

Platinsalz. Ein weiterer Teil der Krystalle wurde in Wasser gelöst und durch Zusatz von Platinchlorid ins Platinsalz übergeführt. Dasselbe krystallisierte in warzenförmigen Aggregaten, die nach dem Trocknen bei 100° keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten.

0,2130 verloren bei 100° 0,0208 an Gewicht und lieferten 0,0567 Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{24}N^2O \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 4H^2O$:
H ² O 9,80	9,86
Pt 29,53	29,58.

Aus dem physikalischen Gesamtverhalten und dem analytischen Befunde ergibt sich die völlige Uebereinstimmung der obigen Doppelsalze mit denen des R-Lupanins. Das Essigsäureanhydrid hat somit die erwartete Wirkung nicht ausgeübt.

Verhalten des R-Lupanins gegen verdünnte Schwefelsäure.

1 g salzsaures R-Lupanin wurde mit 3,0 verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) 4 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, wobei eine Gelbfärbung des Reaktionsproduktes eintrat. Beim Öffnen

des Rohrs war ein Druck nicht bemerkbar. Um zu konstatieren, ob durch die Schwefelsäure eine Einwirkung stattgefunden hatte, wurde das Gold- und Platinsalz dargestellt.

Goldsalz. Ein Teil der Flüssigkeit gab auf Zusatz von Goldchlorid einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen leicht löste. Nach einiger Zeit krystallisierten gelbe Nadeln aus, die nach dem Trocknen bei 100° bei 198° C. schmolzen. Die Analyse ergab:

0,2766 bei 100° getrocknetes Goldsalz hinterliessen nach dem Glühen 0,0928 Au.

Gefunden:		Berechnet für
		$C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCl \cdot AuCl^3$:
Au	33,35	33,48.

Platinsalz. Einen anderen Teil des mit Schwefelsäure behandelten Alkaloids führte ich ins Platinsalz über. Dasselbe bildete gut ausgebildete, warzenförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt schwer festzustellen war, da über 230° Zersetzung eintrat.

0,3160 verloren bei 100° 0,0244 und ergaben 0,0867 Pt.

Gefunden:		Berechnet für
		$C^{15}H^{24}N^2O \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 3H^2O$:
H ² O	7,71	7,59
Pt	29,69	28,58.

Die Untersuchung des Gold- und Platinsalzes ergab die Identität mit den entsprechenden Verbindungen des R-Lupanins; es war somit auch die verdünnte Schwefelsäure ohne Einwirkung auf die Base geblieben.

3. Behandlung des R-Lupanins mit konzentrierter Schwefelsäure.

1 g R-Lupaninhydrochlorid wurde mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde auf dem Dampfbade erwärmt. Hierbei trat eine Bräunung und schwache Entwicklung von SO² ein. Die Flüssigkeit wurde nunmehr mit Wasser verdünnt und die Schwefelsäure durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser ausgefällt. Das Filtrat vom Baryumsulfat diente zur Darstellung des Gold- und Platinsalzes.

Goldsalz. Die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit schied auf Zusatz von Goldchloridlösung im Ueberschuss einen hellgelben Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen leicht löste und nach dem Erkalten das Goldsalz in gelben Nadeln abschied. Der Schmelzpunkt derselben lag nach dem Trocknen bei 100° bei 200° C.

Bei einer Goldbestimmung hinterliessen 0,2346 nach dem Glühen 0,0788 Au.

Gefunden:

Au 33,59

Berechnet für

$C^{15}H^{24}N^3O \cdot HCl \cdot AuCl^3$:

33,48.

Platinsalz. Ein weiterer Teil des Filtrats vom $BaSO_4$ wurde ins Platinsalz verwandelt. Nach längerem Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure bildeten sich rote Krystallaggregate. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte es sich, dass die bei 100° getrocknete Substanz über 230° sich zersetzte. Die Analyse ergab:

0,2012 verloren bei 100° 0,0197 und lieferten 0,0536 Pt.

Gefunden:

H^2O 9,80

Pt 29,52

Berechnet für:

$C^{15}H^{24}N^3O \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 4H^2O$:

9,86

29,58.

Da hier ebenfalls in dem Aeussern und in den Analysenresultaten eine völlige Uebereinstimmung mit den entsprechenden Doppelsalzen des R-Lupanins vorliegt, so kann ich wohl schliessen, dass auch die konzentrierte Schwefelsäure, ebenso wenig wie die verdünnte, eine Spaltung des R-Lupanins herbeiführt. Wenn wirklich eine Bindung der beiden Kohlenstoffkerne im Lupanin durch ein Sauerstoffatom stattgefunden hat, wie Davis vermutet, so muss dieselbe eine wesentlich festere sein, als dies gewöhnlich in den eigentlichen stickstofffreien Aethern der Fall ist.

4. Behandlung des jodwasserstoffsäuren R-Lupanins mit rauchender Jodwasserstoffsäure.

1 g R-Lupaninhydrojodid wurde mit 4,0 rauchender HJ und einer kleinen Menge amorphen Phosphor in ein Rohr eingeschlossen und dieses 3 Stunden lang auf 150° im Bombenofen erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs war nur ein schwacher Druck bemerkbar. An den Wandungen des Rohrs hatten sich einige wasserhelle, tafelförmige Krystalle abgeschieden, die in der Form grosse Aehnlichkeit mit dem R-Lupaninhydrojodid zeigten. Der Inhalt des Rohrs wurde mit etwas Wasser herausgespült, wobei sich die Krystalle auflösten, und dann vom Phosphor abfiltriert. Das Filtrat färbte sich beim Eindunsten braun, ohne Krystalle abzusecheiden. Behufs Feststellung der Wirkung der Jodwasserstoffsäure führte ich den braunen Rückstand durch Schütteln mit überschüssigem Chlorsilber in das Chlorid über, und stellte daraus ein Goldsalz dar.

Goldsalz. Das obige Filtrat gab auf Zusatz von Goldchlorid einen gelben, käsigen Niederschlag, der beim Erwärmen zum Teil in

Lösung ging, zum Teil aber zu öligen Tropfen zusammenfloss, die erst auf Zusatz von Alkohol sich lösten. Beim Stehen krystallisierte ein Goldsalz in grossen, aus zitronengelben Nadeln bestehenden Drusen. Der Schmelzpunkt der zerriebenen und bei 100° getrockneten Substanz lag bei 200°. Die Mutterlauge ergab eine weitere Menge von Krystallen, die tröpfchenförmige Gestalt zeigten. Der Schmelzpunkt dieser lag nach dem Trocknen bei 100° bei 198° C. Von beiden Goldsalzen wurde eine Goldbestimmung ausgeführt:

0,2311 der nadelförmigen Krystalle zeigten bei 100° keinen Gewichtsverlust und hinterliessen 0,0765 Au.

0,2148 der tröpfchenförmigen Krystalle verloren bei 100° nichts und gaben 0,0716 Au.

Gefunden:

Berechnet für
 $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCl \cdot AuCl^3$:

	I.	II.	
Au	33,10	33,33	33,48.

Beide Goldsalze waren demnach trotz der abweichenden Form und des geringen Unterschiedes von 2° im Schmelzpunkte identisch mit dem R-Lupaningoldchlorid; es war somit durch die Jodwasserstoffsäure eine Einwirkung auf die Base nicht erfolgt. Bei einer Wiederholung des obigen Versuchs erhielt ich die Temperatur 3 Stunden lang auf 180°, aber auch hier trat eine Einwirkung der rauchenden Jodwasserstoffsäure nicht ein.

Einwirkung von Brom auf R-Lupanin.

Die Einwirkung von Brom auf R-Lupanin ist bereits von Davis und Soldaini studiert worden, jedoch sind die von beiden Forschern erhaltenen Resultate nicht ganz übereinstimmend. Nach den Untersuchungen von Davis bewirkt Brom eine Spaltung in zwei neue Basen $C^8H^{15}NO$ und $C^7H^{11}NO$, die je eine OH-Gruppe enthalten. Soldaini giebt den Spaltungsbasen, allerdings nur auf Grund eines sehr dürftigen Analysenmaterials die Formeln $C^8H^{18}NO$, bez. $C^8H^{15}NO$ und C^7H^9NO , bezw. $C^7H^9NO^2$.

Da es von grosser Wichtigkeit zu sein schien, über die bei der Bromierung sich abspielenden Vorgänge Klarheit zu gewinnen, habe ich unter Aufwendung von viel Zeit eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, bin aber hierbei, wie ich vorausschicken will, noch nicht zu einem endgiltigen befriedigenden Resultat gelangt. Es scheint nämlich bei der Einwirkung von Brom die eine der Spaltungsbasen leicht eine tiefer greifende Zersetzung zu erleiden, so dass ich bisher leider stets nur die Base $C^8H^{15}NO$ isolieren konnte. Ich gebe mich der Hoffnung hin, dass es mir bei späteren Versuchen gelingen wird,

diese Frage einer weiteren Klärung entgegenzuführen. Jedenfalls habe ich mit Sicherheit darthun können, dass der einen Spaltungsbasis die Davis'sche Formel $C^8H^{15}NO$ und nicht, wie Soldaini früher annahm, die Formel $C^8H^{13}NO$ zukommt. Während ich mit der Fortsetzung der Davis'schen Versuche beschäftigt war, ist Soldaini allerdings ebenfalls zu der richtigen Formel $C^8H^{15}NO$ gelangt, wogegen er für die andere Spaltungsbasis, allerdings nur gestützt auf den an sich nichts beweisenden Platingehalt des betreffenden Doppelsalzes, die Formel C^7H^9NO acceptiert.

Bei der Bromierung verfuhr ich zunächst in der von Davis angegebenen Weise.

40 g reines R-Lupaninhydrochlorid wurden in wenig 95%igem Alkohol gelöst und unter guter Kühlung mit starker alkoholischer, vorher abgekühlter Bromlösung bis zur intensiven Rotfärbung versetzt. Für den Verlauf der Reaktion ist eine sehr gute Kühlung erforderlich; eine Anzahl von Bromierungsversuchen, die im Laufe der warmen Jahreszeit ausgeführt wurden, ergaben ein anderes Resultat, indem die Abscheidung des Perbromids in Krystallen nicht eintrat. Der durch Zusatz der alkoholischen Bromlösung entstehende orangegelbe Niederschlag wurde zunächst ölig, ging jedoch nach einigen Tagen in gut ausgebildete Krystalle über. Die Mutterlauge wurde mit soviel Wasser versetzt, bis sich nichts mehr abschied, und der so gewonnene Niederschlag mit obigen Krystallen vereinigt. Das Filtrat von dem durch Wasser abgeschiedenen Perbromid, welches sehr stark sauer reagierte, befreite ich durch Zusatz von Silberkarbonat von der überschüssigen Säure und dampfte auf ein kleines Volumen ein. In dieser Flüssigkeit musste nach den Angaben von Davis die Base $C^7H^{11}NO$ sich finden, während bei meinen Untersuchungen, vielleicht bedingt durch kleine Verschiedenheiten in den Versuchsbedingungen, die Sache sich anders verhielt. Da nämlich in der mit Silberkarbonat entsäuerten Flüssigkeit, wenn der Wasserzusatz zu den Mutterlaugen des krystallinisch ausgeschiedenen Perbromids so bemessen wurde, dass auf weiteren Zusatz von Wasser nichts mehr ausfiel, eine Base überhaupt nicht mehr enthalten war, so nehme ich an, dass bei obigem Versuche beide durch Brom erhaltenen Spaltungsbasen in Perbromide übergingen und hierdurch beide in die sich freiwillig abscheidenden Krystalle und in den durch Wasserzusatz abgeschiedenen Niederschlag gelangten.

Es handelte sich nun darum, aus den erhaltenen Perbromiden, die vermutlich $C^8H^{15}NO$ und $C^7H^{11}NO$ enthielten, diese Basen zu isolieren.

Zu diesem Zwecke wurde das gewonnene Perbromid in 95%igem Alkohol gelöst und die dunkelrote Flüssigkeit unter Ersatz des ver-

dunstenden Alkohols bis zur Entfärbung gekocht. Beim Erkalten schieden sich weisse Nadelchen ab, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein weiss und seidenglänzend resultierten.

Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich, schwieriger in Alkohol; in absolutem Alkohol und in Aether sind sie fast unlöslich. Die wässrige Lösung dieser Krystalle dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links.

Pulverisiert und bei 100° getrocknet färbt sich das Salz bei 200° braun, beginnt bei 224° zu schmelzen und ist bei 227° völlig geschmolzen. Davis fand den Schmelzpunkt bei 224° C.

Die Analyse ergab:

0,1620 lufttrockenes Salz zeigten bei 100° keinen Gewichtsanschlag und verbrauchten bei der Titration 7,3 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-AgNO₃ = 36,09% Br; die Mischung mit Salpetersäure angesäuert lieferte 0,1370 AgBr = 0,0583 Br = 36,03%.

0,2400 bei 100° getrockneter Substanz ergaben bei der Stickstoffbestimmung nach Will-Varrentrapp einen Verbrauch von 11 ccm N.-HCl = 0,0154 N = 6,43% N.

Bei der Verbrennung erzielte ich zu Anfang bei der Benutzung von Porzellanschiffchen stets zu hohe Werte für den Kohlenstoff, was wohl seinen Grund darin hatte, dass bei der hohen Temperatur, die ich, um die sehr schwer verbrennende Substanz zu oxydieren, anwenden musste, ein Teil des Broms in die vorgelegte Kalilauge überging.

Richtige Resultate erhielt ich dagegen, als ich die Substanz mit einem Gemenge von gepulvertem Kupferoxyd und Bleichromat vermischt, direkt im Rohr verbrannte. Die Oxydation des Körpers ging auf diese Weise auch ohne besonders hohe Temperatur leicht von statten.

0,2060 Substanz im Bleichromatrohr mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale auf obige Weise verbrannt lieferten 0,1320 H₂O = 0,0149 H und 0,3290 CO₂ = 0,0895 C.

0,2330 Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1484 H₂O und 0,3676 CO₂ entsprechend 0,0165 H und 0,1003 C.

	Gefunden:		Berechnet für C ⁸ H ¹⁵ NO · HBr
	I.	II.	
C	43,57	43,05	43,24
H	7,25	7,08	7,21
Br	36,09	36,03	36,00
N	6,43	—	6,31.

Hiermit dürfte die Richtigkeit der Formel C⁸H¹⁵NO · HBr, die mit der von Davis aufgestellten übereinstimmt, für das bromwasserstoffsaure Salz der einen Spaltungsbase des R-Lupanins erwiesen sein.

In den Mutterlaugen des obigen Körpers musste sich nun, eventuell neben kleinen Mengen desselben, die zweite Base finden, auf deren Isolierung ich nun mein Augenmerk richtete.

Obige Mutterlauge gab noch einige Krystalle des Körpers $C^8H^{15}NO \cdot HBr$, färbte sich dann aber bei weiterem Stehen braun und entwickelte einen ausserordentlich stechenden, die Augen heftig angreifenden, an chloriertes Aceton erinnernden Geruch. Behufs Trennung der in diesem braunen Sirup enthaltenen Basen versuchte ich durch Zusatz von Quecksilberchlorid und von Pikrinsäure eventuell ein schwer lösliches Salz zu erhalten, allein mit negativem Erfolg. Der Versuch, die Trennung der Basen durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum herbeizuführen, befriedigte ebenso wenig, indem bei 20 mm Druck schon bei 100^0 Zersetzung eintrat. Resultatlos war auch ein Versuch, die Basen mit den Wasserdämpfen zu destillieren.

Da Davis durch Acetylierung den Nachweis der OH-Gruppen in den beiden Spaltungsbasen geführt hatte, so versuchte ich mit Hilfe der acetylierten Produkte die Trennung zu bewirken. Zu dem Zweck wurde ein Teil der Mutterlauge von $C^8H^{15}NO \cdot HBr$ mit Chlorsilber ins Chlorid übergeführt und durch Eindampfen auf ein kleines Volumen möglichst entwässert. Darauf wurde der Rückstand mit überschüssigem Acetylchlorid 3 Stunden in einem Kölbchen mit Rückflusskühler auf dem Dampfbade erhitzt. Es resultierte ein öliger Rückstand, aus dem ich das Gold- und Platindoppelsalz darstellte.

Goldsalz. Auf Zusatz von überschüssigem Goldchlorid zu obigem mit Salzsäure versetzten Reaktionsprodukt entstand ein gelber Niederschlag, der beim Erwärmen in verdünntem Alkohol sich leicht auflöste. Beim Erkalten schieden sich gelbrote Krystalldrusen ab. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 198^0 .

0,1624 gaben 0,0540 Au = 33,25 % Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCl \cdot AuCl^3$:
Au 33,25	33,48.

Die Mutterlauge lieferte noch eine grössere Menge Goldsalz, dessen Schmelzpunkt ein wenig niedriger wie oben gefunden wurde, während der Goldgehalt etwas höher war, bedingt durch eine kleine Beimengung von reduziertem Gold.

Platinsalz. Das Acetylprodukt lieferte mit Platinchlorid direkt keine Fällung, nach dem Verdunsten erhielt ich jedoch gut ausgebildete, durchsichtige, tröpfchenförmige Krystalle von dunkelroter Farbe, die sehr fest an der Wandung der Krystallisierschale hafteten. Das Platinsalz war in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht dagegen in heissem. Das lufttrockene Salz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, über 220^0 trat Zersetzung ein.

Zwei Analysen ergaben:

0,2217 verloren bei 110^0 0,0192 an Gewicht und lieferten 0,0557 Pt.

0,2593 verloren bei 110^0 0,0274 an Gewicht und lieferten 0,0665 Pt.

Gefunden:

	I.	II.
H ² O	8,64	10,56
Pt	27,80	28,67.

Es berechnen sich für:

Aus den analytischen Daten obiger Gold- und Platinsalze schliesse ich, dass dieselben aus einem Gemisch der Doppelsalze von $\text{C}^{15}\text{H}^{24}\text{N}^3\text{O}$ und $\text{C}^8\text{H}^{14}(\text{C}^3\text{H}^8\text{O})\text{NO}$ resp. $\text{C}^7\text{H}^{10}(\text{C}^3\text{H}^8\text{O})\text{NO}$ bestanden.

Da die Acetylierung demnach auch nicht zum Ziel geführt hatte, beschloss ich aus den Mutterlaugen der Verbindung $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{NO} \cdot \text{HBr}$ direkt ein Gold- und Platinsalz darzustellen.

Goldsalz. Obige Mutterlauge wurde zu diesem Zwecke zunächst mit überschüssigem Chlorsilber geschüttelt, das Filtrat dann mit Salzsäure angesäuert und mit Goldchlorid versetzt. Der in der Kälte entstehende gelbe, käsige Niederschlag löste sich beim Erwärmen in verdünntem Alkohol leicht auf. Beim Erkalten schied sich ein Teil des Goldsalzes amorph aus, während die Hauptmenge in warzigen Krystallen erhalten wurde. Die Mutterlauge derselben lieferte beim Verdunsten eine weitere Krystallisation; nach und nach wurde fast das ganze Goldsalz im krystallisierten Zustand erhalten. Der Schmelzpunkt der verschiedenen Krystallisationen lag stets bei 198° .

Das amorphe Goldsalz schmolz bei 155° . 0,0948 des amorphen Goldsalzes hinterliessen 0,0372 Au = 39,24 %, während sich für $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}^3$ 40,08 % Au berechnet; es dürfte dieses amorphe Goldsalz jedenfalls als Doppelsalz der Base $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{NO}$ anzusprechen sein, welches mit etwas Lupaningoldchlorid (33,48 % Au) vermischt war.

Zwei Goldbestimmungen des bei 198° schmelzenden, in Krystallen erhaltenen Salzes ergaben:

0,0900 bei 100° getrocknetes Goldsalz lieferten 0,0302 Au = 35,55 % Au.
0,2422 bei 100° getrocknetes Goldsalz gaben 0,0814 Au = 33,60 % Au.

Gefunden: Berechnet für $\text{C}^{15}\text{H}^{24}\text{N}^3\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}^3$:

	I.	II.	
Au	33,55	33,60	33,48.

Platinsalz. Einen Teil der Mutterlaugen von $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{NO} \cdot \text{HBr}$ setzte ich ebenfalls zunächst durch Schütteln mit Chlorsilber um und fügte dem Filtrat einige Tropfen Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschuss zu. Die geringe hierdurch entstehende Fällung verschwand bei gelindem Erwärmen. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle schienen

nicht ganz einheitlich zu sein und wurden daher durch Umkrystallisieren gereinigt. Es resultierten auf diese Weise gut ausgebildete, tröpfchenförmige Krystalle. Der Schmelzpunkt derselben war nicht scharf, da schon bei 220° Zersetzung eintrat.

0,2101 verloren bei 105° 0,0222 an Gewicht und hinterliessen 0,0549 Pt.

Gefunden:	Berechnet für	Berechnet für
	$C^{15}H^{24}N^3O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 4H^2O:$	$(C^7H^{11}NO \cdot HCl)^2PtCl_4:$
H ² O 10,57	9,86	
Pt 29,22	29,58	29,31.

Da der Platingehalt der Platinsalze des R-Lupanins (29,58 % Pt) und der Base $C^7H^{11}NO$ (29,31 % Pt) sehr nahe zusammenliegt, so war aus der obigen Platinbestimmung die Natur des analysierten Körpers nicht zu erkennen. Zur Charakterisierung der in diesem Doppelsalze vorliegenden Base führte ich daher einen Teil desselben in ein Goldsalz über, da die Golddoppelsalze obiger Basen im Goldgehalt eine Differenz von etwa 8 % zeigen.

Ein Teil des Platinsalzes wurde zu diesem Zwecke in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, durch H^2S von Platin befreit und das Filtrat nach dem Verjagen des H^2S ins Goldsalz verwandelt. Dasselbe wurde in rosettenförmigen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 198° .

0,0844 gaben 0,0284 Au.

Gefunden:	Berechnet für
Au 33,07	$C^{15}H^{24}N^3O \cdot HCl \cdot AuCl_3:$ 33,48.

Die analytischen Daten der obigen Gold- und Platindoppelsalze zeigen, dass die Mutterlaugen von $C^8H^{15}NO \cdot HBr$ ausser Spuren dieses Körpers in der Hauptsache unverändertes Lupanin enthielten. Dies geht auch weiter daraus hervor, dass ich aus den Mutterlaugen der Verbindung $C^8H^{15}NO \cdot HBr$, nachdem ich durch Ag^2O die Basen in Freiheit gesetzt und mit Rhodanwasserstoffsäure neutralisiert hatte, grössere Mengen reinen R-Lupaninrhodanids, wie aus den analytischen Daten und der Bestimmung des Schmelzpunktes hervorging, gewonnen habe.

Behandelte ich die Mutterlauge von $C^8H^{15}NO \cdot HBr$ weiter mit Brom, so wurde eine neue Menge Perbromid gewonnen, welches beim Kochen mit Alkohol wieder den Körper $C^8H^{15}NO \cdot HBr$ lieferte. Indem ich in dieser Weise die Bromierung der Mutterlaugen von $C^8H^{15}NO \cdot HBr$ dreimal wiederholte, gelang es mir, dieselbe ganz von R-Lupanin zu befreien. Der Rückstand musste nun eine entsprechende Menge der zweiten Base enthalten. Diese zweite Spaltungsbase zu isolieren, ist mir jedoch leider bisher nicht gelungen; ich nehme daher

an, dass dieselbe unter obigen Bedingungen eine tiefer greifende Zersetzung erleidet.¹⁾

Einwirkung von Jod auf das salzsaure R-Lupanin.

Die bemerkenswerte Spaltung, die das R-Lupanin durch Brom erlitten hatte, bewog mich, das Verhalten desselben gegenüber den anderen Halogenen in den Bereich meiner Untersuchungen zu ziehen. Zunächst studierte ich die Einwirkung des Jods. Zu dem Zweck löste ich 1 g R-Lupaninhydrochlorid in wenig Alkohol und fügte dieser Flüssigkeit eine Lösung von Jod in absolutem Alkohol im Ueberschuss zu. Es trat hierdurch eine Abscheidung von braunschwarzen Perjodiden ein. Die Mischung wurde dann 2 Stunden in einer Druckflasche im Dampfbade erhitzt, wobei der grösste Teil der Perjodide in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde die rotbraune Flüssigkeit durch Zutropfen von Natriumthiosulfatlösung entfärbt und dann der Krystallisation überlassen. Da sich neben weissen glänzenden Nadeln auch etwas Schwefel abschied, so dampfte ich zur Trockene ein, nahm den Rückstand mit wenig Wasser auf und verarbeitete das Filtrat auf ein Gold- und Platinsalz, um durch deren Analyse die Art der Einwirkung des Jods festzustellen.

Goldsalz. Die Hälfte der erzielten Lösung schüttelte ich mit Chlorsilber, filtrierte das gebildete Jodsilber ab und fügte dem Filtrat einige Tropfen Salzsäure und Goldchlorid im Ueberschuss zu. Es entstand ein zitronengelber Niederschlag, der nach dem Lösen in heissem Wasser beim Erkalten sich in gelben, glänzenden Nadeln abschied. Nach dem Pressen zwischen Filtrierpapier und dem Trocknen bei 100° lag der Schmelzpunkt bei 199°. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,1976 zeigten bei 100° keinen Gewichtsverlust und hinterliessen nach dem Glühen 0,0660 Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCl \cdot AuCl^3$:
Au 33,41	33,48.

Platinsalz. Die zweite Hälfte der obigen Lösung wurde ebenfalls mit Chlorsilber umgesetzt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Platinchlorid versetzt. Da hierdurch keine Fällung eintrat, so dunstete ich etwas ein. Nach mehrtägigem Stehen im Exsikkator hatten sich rotgefärbte, warzenförmige Krystalle abgeschieden. Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Salzes ist nicht scharf zu bestimmen, da bei 228° oberflächliches Schmelzen und wenige Grade höher Zersetzung eintrat.

¹⁾ Es sollen diese Spaltungsversuche des R-Lupanins unter anderen Bedingungen wiederholt werden. E. Schmidt.

0,1772 verloren bei 100° 0,0175 und hinterliessen 0,0472 Pt.

Gefunden:		Berechnet für $C^{15}H^{24}N^2O \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 4H^2O$:
H ² O	9,87	9,86
Pt	29,45	29,58.

Aus obigen Daten geht hervor, dass die beschriebenen Verbindungen in ihrem ganzen physikalischen Verhalten, sowie in den Analysenbefunden völlig mit dem R-Lupaningoldchlorid, resp. — Platinchlorid übereinstimmen. Es zeigt daher das Jod in seiner Wirkungsweise einen bemerkenswerten Unterschied vom Brom, indem es ohne Einwirkung auf das R-Lupanin ist.

Untersuchung des Körpers $C^8H^{15}NO$.

Bei der Bromierung des R-Lupanins war es mir vorläufig leider nur gelungen, die eine Spaltungsbase desselben, nämlich $C^8H^{15}NO$, in Form ihres bromwasserstoffsäuren Salzes, welches ich oben beschrieben habe, zu gewinnen, ich musste mich daher zunächst darauf beschränken, nur diese Base näher zu untersuchen, zu welchem Zwecke ich mehrere Salze derselben dargestellt und der Analyse unterworfen habe.

Goldsalz: $C^8H^{15}NO \cdot HCl \cdot AuCl^3$. 1 g des Hydrobromids $C^8H^{15}NO \cdot HBr$ wurde in Wasser gelöst, durch Schütteln mit Chlorsilber ins Chlorid verwandelt und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit überschüssiger Goldchloridlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag war beim Erwärmen leicht löslich. Beim Erkalten schied sich das Goldsalz amorph, zugleich mit etwas metallischem Gold ab. Ich führte daher das amorphe Goldsalz durch Zusatz von Alkohol und Erwärmen in Lösung über, filtrierte und überliess der Verdunstung. Nach wenigen Tagen hatten sich warzenförmige Krystalle abgeschieden, die aber beim Trocknen zwischen Filtrierpapier sich als klebrig erwiesen. Dieselben wurden daher nochmals gelöst und die nun „gewonnenen“ Krystalle von der Mutterlauge getrennt und mit Wasser übergossen stehen gelassen, wodurch sie nach einigen Tagen ihre harzartige Natur verloren.

Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 190°, Davis giebt 193° an. Das Salz erwies sich als krystallwasserfrei.

0,2684 lieferten 0,1070 Au.

Gefunden:		Berechnet für $C^8H^{15}NO \cdot HCl \cdot AuCl^3$:
Au	39,87	40,08.

Platinsalz: $2(C^8H^{15}NO \cdot HCl)^2PtCl^4 + 3H_2O$. Dasselbe wurde in der Weise erhalten, dass 1 g $C^8H^{15}NO \cdot HBr$ in wenig Wasser gelöst, mit AgCl umgesetzt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Platinchlorid versetzt wurde. Da keine Abscheidung

eintrat, dampfte ich etwas ein und erzielte so nach mehrtägigem Stehen im Exsikkator gelbrote, in Wasser und verdünntem Alkohol leicht lösliche Krystalle. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes trat bei 200° Schwärzung und dann Zersetzung ein.

Bei der Analyse verloren 0,2026 bei 100° 0,0076 und lieferten 0,0542 Pt.

0,2030 verloren bei 100° 0,0088 und gaben 0,0544 Pt.

Gefunden:

Berechnet für

$2(C^8H^{15}NO \cdot HCl)^2PtCl^4 + 3H^2O:$

	I.	II.	
H ² O	3,75	4,14	3,75
Pt	27,80	27,94	28,15.

Salzsaures Salz. 1 g $C^8H^{15}NO \cdot HBr$ wurde in Wasser gelöst und mit Chlorsilber geschüttelt und die vom Bromsilber abfiltrierte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft. Der hinterbleibende klare Sirup lieferte selbst nach vierwöchentlichem Stehen im Exsikkator keine Krystalle. Es war mir daher nicht möglich, von dieser Verbindung eine Analyse auszuführen.

Das jodwasserstoffsäure und das rhodanwasserstoffsäure Salz der Base $C^8H^{15}NO$ scheinen ebenfalls ausserordentlich schwer zu krystallisieren, denn trotz sehr langen Stehens im Exsikkator zeigte die mit HJ resp. mit CNSH neutralisierte freie Base keine Neigung zum Krystallisieren.

Behufs Feststellung der Thatsache, ob in der Verbindung $C^8H^{15}NO$ eine sekundäre oder tertiäre Base vorliege, unterwarf ich dieselbe der Einwirkung von Phenylsenföl und von Jodmethyl.

Verhalten gegen Phenylsenföl.

Da die Beobachtung gemacht worden ist, dass sekundäre Basen, unter andern auch komplizierter zusammengesetzte Alkaloide, wie Cytisin und Laurotetanin, mit Phenylsenföl krystallinische Additionsprodukte geben, so operierte ich in folgender Weise:

0,5 $C^8H^{15}NO \cdot HBr$ wurden in wenig Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd (0,15) versetzt, um die Base in Freiheit zu setzen, und hierzu einige Tropfen Phenylsenföl gesetzt. Da selbst nach mehreren Tagen die Abscheidung eines Additionsproduktes nicht beobachtet werden konnte, so scheint in der Verbindung $C^8H^{15}NO$ eine tertiäre Base vorzuliegen.

Verhalten der Base $C^8H^{15}NO$ gegen Jodmethyl.

5 g $C^8H^{15}NO \cdot HBr$ wurden in wenig Methylalkohol gelöst, mit 1,5 g KOH die Base in Freiheit gesetzt und die Mischung mit über-

schüssigem Jodmethyl eine Stunde in einer Druckflasche im Dampfbad erhitzt.

Die Flüssigkeit, die sich hierbei braun gefärbt hatte, wurde von dem ausgeschiedenen Salz (Bromkalium) abgesehen, durch Destillation von dem Ueberschuss an Jodmethyl befreit und auf ein kleines Volumen eingeeengt. Da selbst nach langem Stehen keine Krystallbildung eintrat, so führte ich das Reaktionsprodukt durch Schütteln mit Chlorsilber in das Chlorid über und stellte hieraus ein Platinsalz dar.

Platinsalz: $(C^8H^{15}NO \cdot CH^3Cl)^2PtCl^4 + 6H^2O$. Auf Zusatz von Platinchlorid zu obigem Filtrat entstand keine Fällung. Bei freiwilligem Verdunsten schieden sich rote, tröpfchenförmige Krystalle ab, die in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem löslich waren. Eine Bestimmung des Schmelzpunktes ergab kein Resultat, da wenig über 200^0 Zersetzung eintrat. Die Analyse ergab:

0,1657 lufttrockenes Platinsalz verloren im Exsiccator 0,0206 an Gewicht und hinterliessen 0,0395 Pt.

Gefunden:		Berechnet für
		$(C^8H^{15}NO \cdot CH^3Cl)^2 \cdot PtCl^4 + 6H^2O$:
H ² O	12,43	13,05
Pt	27,22	27,03.

Aus den analytischen Daten geht hervor, dass eine Addition von 1 Mol. CH^3J zu 1 Mol. $C^8H^{15}NO$ stattgefunden hatte, dass somit letztere Base als eine tertiäre anzusprechen ist.

Einwirkung von rauchender Salzsäure auf $C^8H^{15}NO \cdot HBr$.

Soldaini¹⁾ hat durch Salzsäure 1 Mol. H^2O aus $C^8H^{15}NO \cdot HBr$ abgespalten und aus dem Reaktionsprodukt ein Platinsalz der Formel $(C^8H^{15}N \cdot HCl)^2PtCl^4$ dargestellt.

Um diese Angabe einer Nachprüfung zu unterwerfen, schloss ich 1 g des Körpers $C^8H^{15}NO \cdot HBr$ mit 3 g rauchender Salzsäure in ein Rohr ein und erhitzte dasselbe 3 Stunden auf 180^0 . Beim Oeffnen war ein schwacher Druck vorhanden und ein Teil des Alkaloids schien eine tiefer greifende Zersetzung erfahren zu haben, da sich eine ziemliche Menge als braunschwarze Kohle an den Wandungen angesetzt hatte.

Der Inhalt des Rohrs wurde mit überschüssigem Chlorsilber digeriert und das Filtrat mit Gold- und Platinchlorid geprüft. Da mit Goldchlorid zwar anfangs eine zitronengelbe Fällung eintrat, die aber sehr bald unter Abscheidung von metallischem Gold sich dunkler färbte,

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1897, S. 368.

so führte ich das Filtrat durch Zusatz von Platinchlorid und einigen Tropfen Salzsäure in ein Platinsalz über.

Platinsalz. Dasselbe zeigte selbst nach langem Stehen im Exsiccator keine Neigung zur Krystallbildung. Daher fällte ich durch absoluten Alkohol das Platindoppelsalz aus und unterwarf dasselbe nach dem Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht der Analyse.

0,2476 hinterliessen nach dem Glühen 0,0766 Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C^8H^{18}N \cdot HCl)^2 Pt Cl^4$:
Pt 30,69	29,82.

Nach dem Befund dieser Analyse, die jedoch auf Genauigkeit keinen Anspruch machen kann, da dieselbe von einem amorphen Körper ausgeführt wurde, könnte man vielleicht schliessen, dass gemäss den Angaben Soldaini's durch starke Salzsäure 1 Mol. H^2O aus $C^8H^{15}NO \cdot HBr$ abgespalten wird.

124. Ueber das Derrid und Pachyrhizid, ein Beitrag zur Kenntniss der indischen Fischgifte.

Von Dr. H. E. Th. van Sillevoldt.

(Eingegangen den 15. IV. 1899.)

Es ist bereits eine grosse Anzahl von Pflanzen bekannt, welche direkt als solche, sowie auch in Form der daraus isolierten Bestandteile als *Fischgifte* Verwendung finden. So beschreibt Greshoff¹⁾ in seinem Buche der Fischgifte schon 233 Pflanzen, deren Zahl jetzt auf etwa 300 gestiegen ist. Die Pflanzenbestandteile, welche eine fischbetäubende Wirkung ausüben, sind verschiedener Art, wie Glykoside, Alkaloide, Bitterstoffe (von denen einer der bekanntesten das Pikrotoxin ist), flüchtige Oele u. a. m.

Die Fischgifte werden von Pflanzen der verschiedensten Gruppen geliefert, vor allem jedoch von den Euphorbiaceen, Leguminosen und Sapindaceen, welche etwa die Hälfte der bisher bekannten Fischgifte liefern, während die andere Hälfte auf etwa 60 andere Pflanzengruppen verteilt ist.

¹⁾ Mededeelingen uit 's Lands Plantentuin, X, 1893.

Monografía de Plantis venenatis et sopientibus, quae ad pisces capiendos adhiberi solent.