von Mangan in kürzerer Zeit zur Oxydation gelangt als für sich allein. Für eine solche katalytische und oxydationsbeschleunigende Wirkung des Mangans sind übrigens auch von anderen Forschern mancherlei Beläge erbracht worden.

In jüngster Zeit hat Trillat gezeigt, daß Mangansalze bei Gegenwart eines Kolloids (Gelatine, Gummi arabicum) die Rolle einer Oxydase übernehmen können, und daß z. B. durch die hierdurch bewirkte Uebertragung des Luftsauerstoffes Hydrochinon zu Chinon oxydiert wird. Trillat's Befunde wurden von Aug. Lumière, L. Lumière und J. Chevrottier¹⁾ bestätigt.

Für die totale Ausfällung des Eisens aus Manganlösungen durch Lufteinwirkung ist vielleicht auch die Konzentration der Flüssigkeit von Bedeutung. In dem von mir beobachteten Falle lag allerdings eine fast gesättigte Lösung vor.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

172. Ueber die Lupinenalkaloide.

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 15. II. 1904.)

Bei der Untersuchung der in den Samen der verschiedenen Lupinensorten enthaltenen Alkaloide, welche ich im Verein mit Davis, Gerhard, Berend und Callsen in den letzten Jahren ausführte, hatte sich ergeben, daß die Alkaloide der Samen von *Lupinus perennis* im wesentlichen aus Rechts-Lupanin bestehen. Die chemische Natur der Alkaloide dieser Samen scheint jedoch nicht immer die gleiche zu sein, trotzdem die morphologische Beschaffenheit der Handelsware und der daraus gezogenen Pflanzen direkt eine Verschiedenheit nicht erkennen lassen. So enthielten z. B. die von Gerhard 1896 untersuchten Samen von *Lupinus perennis*, neben viel Rechts-Lupanin, noch kleine Mengen von anderen Alkaloiden. Dagegen konnte Callsen zwei Jahre später aus Lupinensamen, die aus der gleichen Bezugsquelle stammten und sich äußerlich von den früher verarbeiteten nicht unterschieden, nur Rechts-Lupanin isolieren. Erst in der jüngsten Zeit ist es bei den weiteren Untersuchungen, welche Herr G. Fr. Bergh auf meine Veranlassung über das Rechts-Lupanin ausführte, wieder

¹⁾ Compt. rend. de l'Acad. des sciences 138, 652.

gelingen, diesen Nebenalkaloiden von neuem zu begegnen. Herr Bergh konnte aus den Samen von *Lupinus perennis*, außer viel Rechts-Lupanin: $C_{15}H_{24}N_2O$, eine nicht unbeträchtliche Menge einer neuen, dem Rechts-Lupanin sehr ähnlichen Base isolieren. Letztere hat sich bei näherer Prüfung als Oxylupanin: $C_{15}H_{24}N_2O_2$, herausgestellt (siehe nachstehende Abhandlung).

Bei dieser Gelegenheit habe ich Herrn Bergh veranlaßt, auch das Lupinin, welches in dem Samen der gelben und der schwarzen Lupine enthalten ist, einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Die Analysen, welche seinerzeit L. Berend von diesem prächtig krystallisierenden Alkaloide ausführte, ergaben im Mittel von sieben Bestimmungen Werte, die mit denen, die früher Baumert erhalten hatte, derartig übereinstimmten, daß damals zunächst keine Veranlassung vorlag, eine andere Formel, als die von diesem Forscher acceptierte: $C_{21}H_{40}N_2O_2$, in Aussicht zu nehmen:

Gefunden im Mittel (Berend):	Berechnet für $C_{21}H_{40}N_2O_2$:
C 71,29	71,49
H 11,47	11,46.

Allerdings war damals aus äußeren Gründen unterblieben, die Molekulargröße des Lupinins nach dem kryoskopischen Verfahren von Raoult oder der Siedepunktmethode von Beckmann zu ermitteln, um auch hierdurch jene Formel zu bestätigen. Als später von Willstätter und Fournau¹⁾ diese Bestimmungen zur Ausführung gelangten, fanden diese Forscher, denen ich die weitere Untersuchung des Lupinins auf ihren Wunsch überlassen hatte, einen Wert, welcher nur mit der halbierten Formel im Einklang stand. Willstätter und Fournau leiteten sowohl hieraus, als auch aus dem Gesamtverhalten des Lupinins für diese Base die Formel $C_{10}H_{19}NO$ ab.

Obschon durch diese Untersuchungen von Willstätter und Fournau die Zusammensetzung und der chemische Charakter des Lupinins einwandfrei festgestellt war, interessierte es mich doch, diese Angaben auch aus eigener Anschauung zu bestätigen, um auf Grund dieser Beobachtungen die frühere Formel selbst zu berichtigen. Ich habe daher, nachdem ich selbst eine Molekulargrößebestimmung von dem Lupinin nach dem Verfahren von Raoult in Benzollösung ausgeführt hatte:

Gefunden $M = 172$,

Herrn Bergh veranlaßt, das in etwas erweitertem Umfange nachzutragen, was s. Z. von Berend versäumt war, die Molekulargrößebestimmung nach Beckmann.

¹⁾ Dieses Archiv 1902, 335.

Die Analysen, welche Herr Bergh zur Konstatierung der Reinheit von dem angewendeten Lupinin ausführte, stehen in ihren Resultaten im Einklang mit denen, die von Baumert, Berend und von Willstätter und Fourneau erzielt wurden; dieselben stimmen ebenso gut zu der alten Baumert'schen Formel: $C_{21}H_{40}N_2O_2$, als auch zu der neuen, von Willstätter und Fourneau sicher gestellten: $C_{10}H_{19}NO$. Es wurde im Mittel gefunden:

Bergh:	Willstätter und Fourneau:
C 71,03	71,13
H 11,50	11,58.
Berechnet für	
$C_{21}H_{40}N_2O_2$:	$C_{10}H_{19}NO$:
C 71,49	70,91
H 11,46	11,34.

Ich lasse die bezüglichen Beobachtungen, welche Herr Bergh im hiesigen Institut machte, hier folgen:

Lupinin.

Von Dr. G. Fr. Bergh¹⁾.

Das Ausgangsmaterial für die nachstehenden Untersuchungen bildete ein von E. Merck in Darmstadt bezogenes „*Lupininum purissimum*“. Ein Teil dieses Alkaloids wurde aus siedendem Petroleumäther umkrystallisiert, woraus es sich in langen, seideglänzenden Nadeln von rein weißer Farbe ausschied. Nach dem Pressen zwischen Fließpapier und Trocknen im Exsiccator schmolz dieses Lupinin bei 68—69° C. Ein anderer Teil des Alkaloids wurde aus Aceton umkrystallisiert, dem Lösungsmittel, welches hauptsächlich von Willstätter und Fourneau angewendet wurde, um die Base in reiner Form zu erhalten. Ich gebe jedoch dem von Berend zu diesem Zwecke verwendeten Petroleumäther den Vorzug, da ich mit Hilfe dessen das Alkaloid schon nach ein bis zwei Umkrystallisationen vollständig rein erhielt, wogegen bei Anwendung von Aceton ein häufiger wiederholtes Umkrystallisieren erforderlich war. Die durch Umkrystallisation aus Aceton gereinigte Base schmolz, nach dem Trocknen im Exsiccator, ebenfalls bei 68—69° C.

1. 0,2393 g aus Petroleumäther krystallisiertes Lupinin lieferten 0,625 g CO_2 und 0,2466 g H_2O .

2. 0,238 g lieferten 0,6202 g CO_2 und 0,246 g H_2O .

3. 0,2414 g aus Aceton umkrystallisiertes Lupinin lieferten 0,6267 g CO_2 und 0,2458 g H_2O .

4. 0,2458 g lieferten 0,6399 g CO_2 und 0,2517 g H_2O .

¹⁾ Inaug.-Dissert. Marburg 1903.

5. 0,2398 g aus Petroleumäther umkrystallisiertes Lupinin ergab 17,1 ccm N bei 21° und 762 mm Druck.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.
C	71,23	71,07	70,81	70,00	—
H	11,55	11,58	11,41	11,48	—
N	—	—	—	—	8,11.

Zu den Molekulargrößebestimmungen diente Lupinin, welches aus Petroleumäther umkrystallisiert und dann im Exsiccator getrocknet worden war.

1. 0,7266 g in 15,87 g Benzol gelöst verursachten nach Raoult eine Depression von 1,245°; $M = 182$.

Willstätter und Fourneau fanden: $M = 144, 166, 164$.

2. 0,7426 g in 67,6 g wasserfreien Aethers gelöst, verursachten nach Beckmann eine Siedepunkterhöhung von 0,145°.

3. 1,7487 g in 67,6 g Aether gelöst: 0,325° Elevation.

4. 2,2336 „ „ 67,6 „ „ „ : 0,425° „

Berechnet für		Gefunden:			
$C_{21}H_{40}N_2O_2$:	$C_{10}H_{16}NO$:	1.	2.	3.	4.
M 352,5	169,2	182	159	167	163.

Lupinidin.

Die Richtigkeit der Formel $C_8H_{15}N$, welche von Baumert für dieses flüssige, neben Lupinin, in den Samen der gelben und der schwarzen Lupine vorkommende Alkaloid aufgestellt und später von Berend und Gerhard analytisch bestätigt wurde, ist von Willstätter ebenfalls bezweifelt worden. Da mir von den Salzen dieser leicht veränderlichen Base noch mehrere Gramm zur Verfügung standen (aus den Samen der gelben Lupine dargestellt), so habe ich zu meiner Belehrung dieses Material, mit Unterstützung von Herrn Dr. R. Gaze, ebenfalls einer Prüfung unterzogen.

Lupinidinsulfat. Weißes, körnig-krystallinisches, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver von saurer Reaktion. Dasselbe verlor im Wassertrockenschranke nichts an Gewicht. Die Analyse ergab:

0,197 g lieferten 0,207 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{15}N, H_2SO_4$:
H_2SO_4 44,16	43,95.

Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol lieferte dieses Sulfat folgende Werte:

0,3536 g ergaben 0,3825 g $BaSO_4 = 45,49\% H_2SO_4$.

Bei einer weiteren Umkrystallisation, die scheinbar unter denselben Bedingungen erfolgte, wie die bereits erwähnte, resultierte

ein Salz, welches sich äußerlich kaum von dem obigen unterschied, jedoch im Exsiccator 11,60% an Gewicht verlor.

0,160 g des getrockneten Sulfats lieferten 0,1705 g $\text{BaSO}_4 = 44,79\% \text{H}_2\text{SO}_4$.

Beim Umkrystallisieren aus Wasser, worin das Lupinidinsulfat außerordentlich leicht löslich ist, schied sich dasselbe allmählich in kompakten, durchsichtigen, blätterigen Krystallen aus, die sich an der Luft nicht veränderten, im Exsiccator jedoch Wasser verloren:

0,3059 g verloren 0,0342 g an Gewicht = 11,18%.

0,332 " " 0,0374 " " " = 11,26%.

0,1977 " getrocknetes Sulfat ergaben 0,2131 g $\text{BaSO}_4 = 45,34\% \text{H}_2\text{SO}_4$.

0,3416 " " 0,3661 " " = 45,08%.

Platindoppelsalz. Rotgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche, prismatische Krystalle, welche sich gegen 240° unter Zusammensintern schwärzen, um sich bei noch etwas höherer Temperatur unter Aufschäumen vollständig zu zersetzen. Im Wassertrockenschrank erlitt dieses Doppelsalz keinen nennenswerten Gewichtsverlust.

0,283 g des lufttrockenen Salzes enthielten 0,081 g Pt = 28,62%.

0,3775 " " " " " 0,109 " " = 28,87%.

0,3422 " " " " verloren bei 135° 0,0168 g an Gewicht = 4,91% und enthielten 0,0984 g Pt = 28,75%.

Für $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}, \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ berechnen sich 5,17% H_2O und 27,96% Pt.

Diese Werte liegen, ebenso wie die, welche ich für das umkrystallisierte Lupinidinsulfat ermittelte, etwas höher, als die von Baumert, Berend und Gerhard gefundenen.

Golddoppelsalz. Aus der mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung des Lupinidinsulfats schied Goldchlorid zunächst einen flockigen gelben Niederschlag ab, der sich jedoch nach kurzer Zeit bereits in ein krystallinisches Pulver verwandelte. Letzteres verlor im Trockenschranke kaum an Gewicht. Dies Doppelsalz schmolz bei $193-194^\circ$.

0,2152 g enthielten 0,092 g Au = 42,75%.

0,2872 " " 0,1232 " " = 42,89%.

0,3522 " " 0,1492 " " = 42,36% und lieferten 0,434 g $\text{AgCl} = 30,49\% \text{Cl}$.

Für $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}, \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ berechnen sich 42,30% Au und 30,50% Cl.

Wurde dieses Golddoppelsalz aus heißem, Salzsäure enthaltendem Wasser umkrystallisiert, so ging es in schön gelbe, nadelförmige Krystalle über, welche bei 183° schmolzen. Die Analyse dieses Produktes ergab wesentlich andere Resultate, als die des direkt gefällten Salzes.

0,2182 g enthielten 0,0848 g Au = 38,86 %.
 0,2578 " " 0,0989 " " = 38,40 " und lieferten 0,3154 g AgCl
 = 30,26 % Cl.

0,2276 g lieferten 0,2765 g AgCl = 30,06 % Cl.

Das Resultat der Analyse blieb das gleiche, als dieses Doppelsalz nochmals aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert worden war:

0,3811 g enthielten 0,1473 g Au = 36,65 % und lieferten 0,4625 g AgCl
 = 30,03 % Cl.

Die bei der Analyse der Lupinidin-Golddoppelsalze ermittelten Daten lassen sich mit der von den früheren Autoren acceptierten Formel $C_8H_{15}N$ in befriedigender Weise zunächst nicht in direkten Einklang bringen.

Das Verhalten des Lupinidin-Goldchlorids zeigt eine auffällige Uebereinstimmung mit dem des Spartein-Goldchlorids, eines Doppelsalzes, welches ich vor einiger Zeit darstellte, um diese Base von ihren Oxydationsprodukten (s. unten) zu differenzieren. Hierbei machte ich die Beobachtung, daß die Zusammensetzung desselben eine ganz verschiedene ist, je nach den Bedingungen, unter denen es dargestellt wird; beim Umkrystallisieren resultiert jedoch stets ein prächtiges Doppelsalz, dessen analytische Daten zu einer Formel führen, der ich bei der Untersuchung der Goldsalze zahlreicher anderer Basen bisher noch nicht begegnet bin.

Die Analyse des direkt aus wässriger, Salzsäure enthaltender Lösung von Sparteinsulfat gefällten, krystallinischen Spartein-Goldchlorids ergab folgende Daten:

1. 0,2245 g enthielten 0,0961 g Au.

2. 0,280 " " 0,120 " "

Gefunden:

	1.	2.
Au	42,81	42,85

Berechnet für

$C_{15}H_{26}N_2(HCl)_2 \cdot 2AuCl_3$:
42,82.

Es weichen diese Werte wesentlich von dem ab, welchen Mills¹⁾ bei der Analyse dieser Verbindung ermittelte: 38,18% Au. Mills berechnet hieraus die Formel $C_{15}H_{26}N_2, 2HCl + AuCl_3$, während obige Daten zu dem Ausdruck $C_{15}H_{26}N_2, 2HCl + 2AuCl_3$ führen. Als dieses Golddoppelsalz aus heißem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurde, resultierte dasselbe in schönen, glänzenden, goldgelben Nadeln, welche bei 183—184° schmolzen. Die Analyse letzterer Verbindung ergab folgende Werte:

1. 0,3048 g enthielten 0,1168 g Au.

2. 0,2532 " " 0,0983 " "

3. 0,380 " " 0,1465 " " und lieferten 0,463 g AgCl.

¹⁾ Annal. d. Chem. 125, 74.

Gefunden:

	1.	2.	3.
Au	38,32	38,82	38,55
Cl	—	—	30,02.

Diese Daten würden mit einem Doppelsalze der Formel: $[C_{15}H_{26}N_2, 2HCl + 2AuCl_3] + [C_{15}H_{26}N_2, 2HCl + AuCl_3]$ im Einklang stehen, welches 38,70% Au und 30,30% Cl verlangt. Bei der Bestimmung des Goldgehaltes durch direktes vorsichtiges Glühen trat sowohl bei den Lupinidingoldsalzen, als auch bei den Sparteingoldchloriden vorübergehend ein violetter Anflug an dem Tiegeldeckel auf. Das Gleiche wurde auch bei der Analyse des Lupinidinplatinchlorids beobachtet.

Ob das Lupinidin zu dem Spartein in direkter Beziehung steht, wie es nach dem eigenartigen Verhalten der Golddoppelsalze den Anschein hat, wage ich zunächst nicht zu entscheiden, da es mir z. Z. an selbst dargestelltem, authentischem Untersuchungsmaterial mangelt¹⁾.

Lupanin.

Das in den Samen der blauen, weißen und perennierenden Lupine enthaltene Lupanin hat, wie zum Teil bereits aus der nachstehenden Arbeit von Herrn Bergh hervorgeht, ebenfalls den Gegenstand weiterer Untersuchungen gebildet. Außer dem Verhalten gegen Brom, welches bereits früher von Soldani, Davis und Callsen studiert wurde, ist auch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Lupanin einer Prüfung unterzogen, um hierdurch einen Anhalt zu gewinnen, ob das von Ahrens dargestellte, mit dem Lupanin isomere Oxysparteïn: $C_{15}H_{24}N_2O$, zu ersterem in Beziehung steht. Ich werde über die Resultate dieser Untersuchungen in einer späteren Abhandlung berichten. Ob es mir gelingen wird, auch die weiteren Isomeren des Lupanins, das Pillijanin, das Alkaloid des Krautes von *Lycopodium Saururus*, und das Matrin, eine in den Samen von *Sophora angustifolia* vorkommende Base, zum Vergleich heranziehen zu können, muß ich zunächst dahingestellt sein lassen. Bisher habe ich mich vergeblich bemüht, das betreffende Pflanzenmaterial zu beschaffen.

¹⁾ Während sich obiges im Druck befand, erschien eine Arbeit von Willstätter und Marx (Ber. d. chem. Ges. 1904, 2351), in welcher diese Forscher auf Grund des Studiums des freien Lupinidins den Nachweis erbringen, daß dasselbe identisch mit dem Spartein ist. Die früheren Autoren: Baumert, Berend und Gerhard, hatten das freie Lupinidin wegen seiner leichten Veränderlichkeit als flüssige Base nicht untersucht, sondern nur die beständigen Salze desselben, deren prozentische Zusammensetzung der entsprechenden Sparteinverbindungen sehr nahe steht, einer Prüfung unterzogen.