

## 71. Beiträge zur Kenntnis des Rechts-Lupanins.

Von Dr. L. Sherman Davis.

Nachdem durch die vorstehenden Untersuchungen die Beziehungen klar gelegt waren, welche zwischen den Lupaninen der weissen und der blauen Lupine obwalten, schien es von Interesse zu sein, speziell das Rechts-Lupanin, welches anscheinend in dem Samen der blauen Lupine als ausschliessliches, in dem Samen der weissen Lupine als hauptsächliches Alkaloid vorkommt, bezüglich seiner chemischen Konstitution etwas näher zu erforschen. Zunächst schien es geboten, die Natur des einen, in dem Lupanin enthaltenen Sauerstoffatoms zu kennzeichnen.

Aus dem Verhalten, welches das R.-Lupanin gegen Hydroxylamin und gegen Phenylhydrazin zeigte, ging hervor, dass in dieser Base weder eine Keton-, noch eine Aldehydgruppe enthalten ist. In beiden Fällen fand keine Einwirkung statt, vielmehr verblieb das R.-Lupanin unverändert.

Ebenso lieferte ein Versuch, das Vorhandensein von Methoxyl:  $O.CH^3$ , nach dem Verfahren von Zeisel zu konstatieren, nur ein negatives Resultat. Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid wirkten nicht acidifizierend auf das R.-Lupanin, ein Beweis, dass das Sauerstoffatom nicht als Hydroxylgruppe:  $OH$ , vorhanden sein kann. Da bei den letzten Versuchen jedoch einige, immerhin bemerkenswerte Beobachtungen gemacht wurden, so mögen dieselben hier eine Erwähnung finden.

### Behandlung des Rechts-Lupanins mit Acetylchlorid.

Zu ca. 1 g des reinen salzsauren Salzes des Rechts-Lupanins wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen ca. 5 g Acetylchlorid hinzugefügt [und dieses Gemisch auf dem Wasserbade 3—4 Stunden erhitzt. Das Salz löste sich in dem Acetylchlorid nicht vollständig und schied sich nach dreistündiger Einwirkung zum grossen Teil als scheinbar amorphes Pulver ab. Das Reaktionsprodukt wurde alsdann von dem Ueberschusse des Acetylchlorides auf dem Wasserbade befreit. Der Rückstand stellte eine farblose, dicke, ölige Flüssigkeit dar, die beim Stehen an der Luft oder im Exsiccator in feinen,

weissen, strahlig angeordneten Nadeln krystallisierte. Bei dem Umkrystallisieren wurden weisse, glänzende Nadeln erhalten, die dem ursprünglichen Salze glichen. Aus der wässrigen Lösung krystallisierte die Verbindung jedoch viel schwieriger, als das normale salzsaure Salz. Zwischen Filtrierpapier gepresst nahm das Salz eine durchscheinende Beschaffenheit an. Bei 100° getrocknet, bildete die Substanz eine porzellanähnliche Masse, die, pulverisiert, bei 155° zu schmelzen begann und bei 162° vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen war, wobei sich das Volumen unter Entwicklung von kleinen Gasbläschen verringerte.

#### Chlorbestimmung:

I. 0,3095 g bei 100° getrocknet lieferten 0,2462 g AgCl.

II. 0,280 g bei 100° getrocknet, verloren 0,0281 g an Gewicht und lieferten 19,81% Cl.

#### Gefunden:

#### Berechnet für:

		$C^{15}H^{24}N^2O \cdot \begin{matrix} HCl \\ HCl \end{matrix} + 2H^2O.$
H <sup>2</sup> O 10,3 . . . . .	10,08	
Cl 19,64 . . . . .	19,60	

### Die freie Base.

Da das unter dem Einfluss von Acetylchlorid gebildete Lupaninhydrochlorid, ebenso das daraus dargestellte Gold- und Platindoppelsalz im Vergleich mit den entsprechenden Verbindungen des R.-Lupanins kleine Verschiedenheiten zeigte, schien es von Interesse zu sein, die freie Base zu isolieren.

Aus ca. 2 g des obigen salzsauren Salzes wurde dieselbe daher in derselben Weise, wie für die Darstellung des Rechts-Lupanins beschrieben ist, dargestellt. Nach 24 Stunden krystallisierte die anfangs ölig ausgeschiedene Base in feinen, weissen, glänzenden Nadeln aus. Diese wurden gesammelt, abgesaugt und aus Petroläther umkrystallisiert. Bei der Verdunstung des Petroläthers schieden sich feine, weisse oder farblose Nadeln aus, die bei 44° vollständig zu einer farblosen Flüssigkeit schmolzen.

Drehungsvermögen: 0,536 g der lufttrockenen Substanz in 13,8578 g Wasser bei 20° gelöst, zeigten im 200 mm-Rohr bei 20° eine Drehung von ca. 5°, und zwar nach rechts.

Da diese Base, ebenso wie bei dem Rechts-Lupanin, bei 44° schmolz und sich auch als rechtsdrehend erwies, so schien nur unverändertes R.-Lupanin vorzuliegen. Zur weiteren Identifizierung wurde daher noch das charakteristische Rhodanid dargestellt.

### Das rhodanwasserstoffsäure Salz.

ca. 2 g der reinen Base wurden in wenig Wasser gelöst, die berechnete Menge AmmoniumrhodanatLösung hinzugefügt und die Mischung auf dem Wasserbade eingedampft. Das Rhodanid krystallisierte leicht in glänzenden, farblosen, gut ausgebildeten Krystallen aus, die dem monoklinen System angehören. Die krystallographischen und optischen Eigenschaften stimmen ganz mit denen des Rhodanids des Rechts-Lupanins überein. Gepulvert und bei 100° getrocknet, schmolzen sie bei 189° ohne Gasentwicklung.

Drehungsvermögen. 0,5882 g über Schwefelsäure getrocknet, in 11,6765 g Wasser bei 21° gelöst und bei 20° in ein 200 mm Rohr eingefüllt, gaben eine Rechtsdrehung von im Mittel  
4° 51'.

Spez. Gewicht der Lösung bei 21°: 1,0083.

Spez. Drehung:

$$[\alpha]_D = 47,3.$$

Diese Resultate, welche die Einwirkung von Acetylchlorid auf das salzsaure Rechts-Lupanin ergaben, berechtigen zu folgenden Schlüssen:

1. Durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf das salzsaure Rechts-Lupanin findet nur Anlagerung eines Moleküles HCl zu dem bereits vorhandenen statt, welches jedoch bei der Darstellung der verschiedenen Salze unter Zurückbildung des normalen salzsauren Salzes wieder abgespalten wird.

2. Es ist durch diese Einwirkung kein H-atom durch die Acetylgruppe ersetzt worden.

Auch bei 3—4stündigem Kochen des Hydrochlorids mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat erfolgte keine Acetylierung. Ebenso wenig wirkte Benzoylchlorid bei 100° darauf benzoylierend ein.

### Verhalten des Rechts-Lupanins gegen rauchende Salzsäure.

Siebert fand, dass durch Auflösen des salzsauren Salzes des Rechts-Lupanins in rauchender Salzsäure, Sättigung der Lösung mit Chlorwasserstoffgas und dreistündiges Erhitzen des Gemisches auf 150° im geschlossenen Glasrohr, sich weder Wasser abspaltete, noch sonst eine Veränderung des Lupanins hervorgerufen wurde. Dagegen erwähnt Soldaini, dass beim Erhitzen des Rechts-Lupanins der weissen Lupine unter denselben Bedingungen, wie den von Siebert angewendeten, ein Molekül Wasser sich abspaltete. Da diese beiden Rechts-Lupanine unzweifelhaft identisch sind, war es von Wichtigkeit, diesen Versuch zu wiederholen.

Ungefähr 2 g reines salzsaures Salz wurden zu diesem Zwecke in ein Glasrohr eingetragen und 10 ccm rauchende Salzsäure zugefügt.

Dann wurde trocknes HCl-Gas bis zur Sättigung durch die Lösung geleitet, das Glasrohr zugeschmolzen und zunächst drei Stunden lang auf 150° und dann noch eine Viertelstunde lang auf 180° erhitzt. Diese stark saure Lösung erwies sich als völlig inaktiv. Der Verdampfungsrückstand derselben bestand aus einer farblosen, dickölgigen Flüssigkeit, deren wässrige Lösung die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahles schwach nach rechts ablenkte.

### Das Goldsalz.

Ein Teil des Rückstandes wurde in Wasser gelöst und das Filtrat mit Goldchloridlösung im Ueberschuss versetzt. Es entstand hierdurch ein zitronengelber, käsiger Niederschlag, der schnell in glänzende Nadelchen überging. Das Salz hatte dasselbe Aussehen wie das normale Goldsalz des Rechts-Lupanins. Bei 100° getrocknet, schmolz es bei 188° unter reichlicher Gasentwicklung.

Die Analyse ergab:

0,2728 g bei 100° keinen Gewichtsverlust zeigend, lieferten 0,0912 g metallisches Gold.

Gefunden:

Berechnet für:

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

Au 33,39 . . . . . 33,48.

Es ergibt sich hieraus, dass rauchende Salzsäure kein Wasser aus dem Alkaloid abspaltet. Um dieses Resultat zu bestätigen, habe ich auch das salzsaure Salz untersucht.

### Das salzsaure Salz.

Ein Teil des obigen ölgigen Rückstandes wurde mehrere Tage im Exsiccator über Schwefelsäure gestellt, wobei er in farblosen glänzenden Nadeln krystallisierte. Beim Trocknen bei 100° bildeten sie eine porzellanähnliche Masse. Pulverisiert und im zugeschmolzenen Capillarrohr erhitzt, fing die Substanz bei 156° zu schmelzen an, bei 162° war sie in eine farblose Flüssigkeit verwandelt. Das Volumen der geschmolzenen Masse nahm hierbei bedeutend ab und zu gleicher Zeit entwickelten sich kleine Gasblasen. Die Krystalle waren sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sie krystallisieren viel schwerer als dies bei dem ursprünglichen Salz des Rechts-Lupanins der Fall ist.

Die Analyse lieferte:

0,1583 g verloren bei 100° 9,9% an Gewicht und lieferten 0,1258 g AgCl.

Gefunden:

Berechnet für:

$C^{15}H^{24}N^2O < \begin{matrix} H & Cl \\ H & Cl \end{matrix} + 2H^2O$ .

H<sup>2</sup>O 9,9 . . . . . 10,08

Cl 19,70 . . . . . 19,60.

**Krystallographische Untersuchung.**

Krystalssystem: rhombisch.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 0,4161 : 1 : 0,2981.$$

Auf tretende Formen:

$$m = \infty P (110); b = \infty P \infty (010); c = P \infty (011).$$

Habitus der Krystalle dick tafelförmig nach dem Brachypinakoid. (S. Figur 10.)

Die Messungen ergaben:

$$(110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 45^{\circ} 11' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 45^{\circ} 11'$$

$$(110) : (010) = 67 \quad 24 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 67 \quad 24$$

$$(011) : (0\bar{1}\bar{1}) = 33 \quad 12 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 33 \quad 12$$

$$(011) : (110) = 83 \quad 46 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 83 \quad 42$$

Die Krystalle besitzen eine vollkommene Spaltbarkeit nach dem Brachypinakoid. Die Ebene der optischen Axen ist parallel dem Makropinakoid. *a* ist erste Mittellinie. Der Axenwinkel ist sehr gross, die Axenaustritte liegen ausserhalb des Gesichtsfeldes. Doppelbrechung ist positiv.

**Die freie Base.**

Der Rest jener Krystalle wurde in wenig Wasser gelöst und zu der Lösung heiss gesättigte Natriumkarbonatlösung, wie früher bei der Darstellung der freien Base beschrieben wurde, hinzugefügt. Beim Stehen schied sich zunächst eine braune, ölige Flüssigkeit aus, die auf der Oberfläche schwamm, jedoch nach 24 Stunden völlig krystallinisch erstarrte. Durch Absaugen und Pressen zwischen Thonplatten erhielt ich weisse, glänzende Nadeln, die aus Petroläther umkrystallisiert wurden. Die so erhaltenen farblosen, glänzenden Krystalle waren in Wasser, Alkohol, Chloroform sehr leicht löslich. Die getrocknete Substanz schmolz bei  $44^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit.

Drehungsvermögen. Das Drehungsvermögen des Rechts-Lupanins in Lösung wurde durch Zusatz eines gleichen Volumen rauchender Salzsäure beträchtlich beeinflusst. Dieses Gemisch lenkt die Schwingungsebene um das Doppelte weniger ab, als dies die ursprüngliche, nur wässrige Lösung vermag. Bei zweistündigem Erhitzen des Gemisches im zugeschmolzenen Rohr auf ca.  $80^{\circ}$  wurde das Drehungsvermögen weiter gemindert, um bei zweistündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf  $100^{\circ}$  ganz zu verschwinden.

**Verhalten des Rechts-Lupanins gegen 25% Salzsäure.****Das salzsaure Salz.**

Ich studierte ferner die Einwirkung von 25%iger Salzsäure auf das Hydrochlorid des Rechts-Lupanins, um zu sehen, ob auch bei gewöhnlicher Temperatur ein Molekül Salzsäure angelagert würde. Zu

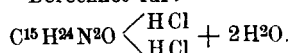
diesem Zweck wurde ca. 1 g salzsaures Salz in 25%iger HCl gelöst, die Lösung im Exsiccator über Aetzkalk und Schwefelsäure gestellt. Nach zwei Wochen krystallisierten schöne, farblose Nadeln aus, die in Wasser, Chloroform und Alkohol leicht löslich waren; sie krystallisieren viel schwerer als das ursprüngliche normale Salz. Abgesaugt, gut gepresst und im Exsiccator getrocknet, schmolzen sie zum Teil bei 154°, völlig bei 161°—162° zu einer farblosen Flüssigkeit, unter gleichzeitiger Entwicklung kleiner Gasblasen. Bei 100° getrocknet, nahm das Salz ein porzellanartiges Aussehen an. Die wässrige Lösung war rechtsdrehend.

#### Chlor-Bestimmung.

0,1138 g lufttrockner Substanz verloren bei 100° 9,8 % an Gewicht und lieferten 0,1138 g AgCl.

Gefunden:

Berechnet für:



H<sup>2</sup>O 9,8 . . . . . 10,08

Cl 19,65 . . . . . 19,60.

#### Das Goldsalz.

Das Goldsalz obigen Hydrochlorids wurde in der Weise dargestellt, dass ca. 1 g desselben in verdünnter Salzsäure gelöst und das Filtrat mit Goldchloridlösung im Ueberschuss versetzt wurde. Es schied sich ein zitronengelber, scheinbar amorpher Niederschlag aus, welcher bei Seite gestellt in schönen glänzenden Nadeln krystallisierte. Diese waren in heissem Wasser und Alkohol von 60% ziemlich schwer löslich. Abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet, schmolzen sie bei 189° unter Zersetzung und reichlicher Gasentwicklung.

Die Analyse ergab:

0,1758 g zeigten bei 100° keinen Gewichtsverlust und lieferten 0,0586 g metallisches Gold.

Gefunden:

Berechnet für:



Au 33,33 . . . . . 33,48.

#### Behandlung des Rechts-Lupatins mit Brom in alkoholischer Lösung.

##### Einwirkung von Brom auf das salzsaure Rechts-Lupatin.

Ca. 5,0 reinen salzsauren Salzes wurden in wenig 95%igem Alkohol gelöst und wurde alsdann zu der Lösung in kleinen Quantitäten, allmählich starke alkoholische, vorher abgekühlte Bromlösung so

lange hinzugefügt, bis die Flüssigkeit stark rot gefärbt war. Dabei entstand ein orangegelber Niederschlag, der aus feinen Nadelchen bestand. Nach dem Stehen über Nacht war die Oberfläche des Niederschlags mit grossen, dunkelroten, glänzenden Krystallen bedeckt. Die Mutterlauge wurde in eine reichliche Menge Wasser gegossen, wodurch sich noch eine verhältnismässig grosse Menge von Krystallen, die mit den oben beschriebenen anscheinend identisch waren, ausschieden. Sie wurden auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet. Ein Teil der Substanz wurde gepulvert und kurze Zeit im Exsiccator aufbewahrt.

Zur Bestimmung des angelagerten Broms wurden 0,3572 g in Kaliumjodidlösung eingetragen, die Mischung 24 Stunden bei Seite gestellt und das Gemisch schliesslich mit  $\frac{1}{10}$  N Natriumthiosulfatlösung titriert; es wurden verbraucht 12,5 ccm, entsprechend ca. 0,100 g Brom.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C^8H^{15}NO$ . HBr. Br.
Br 28,00 . . . . .	26,4

Das so erhaltene Perbromid wurde behufs Ueüerführung in das entsprechende Hydrobromid in 95<sup>0</sup>/igem Alkohol aufgelöst und die entstandene dunkelrote Flüssigkeit unter Ersatz des verdunstenden Alkohols gekocht, bis sie vollkommen farblos geworden war. Beim Abkühlen schieden sich feine Nadelchen ab, die vorläufig als  $\alpha$ -Krystalle bezeichnet sein mögen. Durch Pressen zwischen Thonplatten und Umkrystallisieren aus 95<sup>0</sup>/igem Alkohol wurden sie ganz weiss und seiden-glänzend erhalten. Ihre wässerige und alkoholische Lösung erwies sich als linksdrehend. Pulverisiert und bei 100<sup>0</sup> getrocknet, wurden sie bei 200<sup>0</sup> braun und schmolzen plötzlich bei 223—224<sup>0</sup> unter reichlicher Gasentwicklung und Aufblähen.

a. Brombestimmung durch direkte Fällung mit Silbernitrat:

0,1578 g zeigten bei 100<sup>0</sup> keinen Gewichtsverlust und lieferten 0,1323 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C^8H^{15}NO$ . HBr.
Br 35,88 . . . . .	36,00.

b. Brombestimmung nach Carius:

0,1098 g lieferten 0,0923 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C^8H^{15}NO$ . HBr.
Br 35,88 . . . . .	36,00.

### Einwirkung von Brom auf das bromwasserstoffsaurе Rechts-Lupanin.

Zum Vergleich mit obigem Reaktionsprodukte behandelte ich das bromwasserstoffsaurе Salz des Rechts-Lupanins mit Brom, wie oben beschrieben, und erhielt hierbei ebenfalls einen orangeroten Niederschlag, der dem Perbromid, welches aus dem salzsauren Salz entstanden war, durchaus glich. Nach dem Lösen dieses Perbromids in Alkohol und Kochen, bis die Lösung farblos geworden war, bildete sich beim Abkühlen ein weisser krystallinischer Niederschlag. Derselbe verhielt sich in jeder Beziehung wie die Verbindung, die nach obigen Angaben aus dem salzsauren Salz unter den gleichen Bedingungen gewonnen worden war. Gepulvert schmolz die Substanz bei  $224^{\circ}$  unter reichlicher Gasentwicklung.

Die Analyse ergab:

I. 0,2037 g getrockneter Substanz mit Bleichromat und reduzierter Kupferspirale verbrannt, gaben 0,1316 g Wasser und 0,3284 g  $\text{CO}_2$ .

II. 0,1098 g verloren bei  $100^{\circ}$  nichts an Gewicht und lieferten 0,0922 g AgBr.

Gefunden:		Berechnet für:
		$\text{C}^8\text{H}^{15}\text{NO} \cdot \text{HBr}$ .
I. C	43,24 . . . . .	43,24
H	7,16 . . . . .	7,20
Br	35,38 . . . . .	36,03
II. C	43,24 . . . . .	43,14
H	7,26 . . . . .	7,20.

### Das $\alpha$ -Goldsalz.

ca. 0,5 g obigen Hydrobromids wurden behufs weiterer Charakterisierung mit überschüssigem feuchtem AgCl umgesetzt, das gebildete Hydrochlorid abfiltriert und das Filtrat mit Goldchlorid im Ueberschuss versetzt. Hierbei schied sich ein schwach gelblicher, käsiger Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen vollständig löste. Beim Erkalten krystallisierten citronengelbe, lockere Nadeln aus, die in kaltem Wasser und 60%igem Alkohol ziemlich schwer, in heissem Wasser dagegen leicht löslich waren. Abgesaugt, gepresst und bei  $100^{\circ}$  getrocknet, schmolzen sie bei  $193^{\circ}$  zu einer braunschwarzen Flüssigkeit, unter Zersetzung und mässiger Gasentwicklung.

Die Analyse ergab:

0,1454 g zeigten bei  $100^{\circ}$  keinen Gewichtsverlust und lieferten 0,0580 g metallisches Gold.

Gefunden:		Berechnet für:
		$\text{C}^8\text{H}^{15}\text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}^3$ .
Au	39,83 . . . . .	40,08.



**Das  $\alpha$ -Platinsalz.**

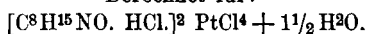
Ich stellte es in der Weise dar, dass ich ca. 0,3 g der Krystalle des bromwasserstoffsäuren Salzes in wenig Wasser löste, die Lösung kräftig mit überschüssigem, feuchtem Silberchlorid schüttelte, das Filtrat mit Salzsäure ansäuerte und mit Platinchloridlösung im Ueberschuss versetzte. Bei dem Zusatz von Platinchlorid trat keine Trübung ein. Auf dem Wasserbade bis zum Krystallisieren eingedampft und bei Seite gestellt, schieden sich sofort schwach rötlich-gelbe Krystalle aus, die sich sehr leicht in der Mutterlauge bewegen liessen. Dieselben sind in heissem Wasser und 60%igem Alkohol leicht löslich. Nach dem Trocknen bei 100° färben sie sich bei weiterem Erhitzen allmählich braun, um bei 225° ganz schwarz zu werden, ohne jedoch zu schmelzen.

Die Analyse ergab:

0,2186 g verloren bei 110°—115° 0,0082 g an Gewicht und lieferten 0,0594 g Pt.

Gefunden:

Berechnet für:



H <sub>2</sub> O	3,74	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	3,75
Pt	28,22	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	28,15.

### **Prüfung der Verbindung $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{NO}$ auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe.**

Um zu bestimmen, ob das Sauerstoffatom obiger Verbindung in der Form eines Hydroxyls vorhanden sei, stellte ich das reine salzsaure Salz derselben dar, indem ich ihr bromwasserstoffsäures Salz ( $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{NO} \cdot \text{HBr}$ ) mit überschüssigem  $\text{AgCl}$  bei 100° versetzte, und das Filtrat eindampfte, wobei ein farbloser, öligler Rückstand erhalten wurde, der beim Stehen im Exsiccator über Aetzkalk und Schwefelsäure nicht krystallisierte. ca. 5 g dieses Rückstandes wurden in eine mit Kühlapparat versehene Flasche eingetragen und 3 Stunden hindurch auf dem Wasserbade mit überschüssigem Acetylchlorid erhitzt. Die Substanz löste sich teilweise beim Zufügen des Acetylchlorids, schied sich aber schnell wieder in Form eines grauen amorphen Niederschlages ab, der sich in der kochenden Flüssigkeit nicht löste. Der Rückstand wurde alsdann dekantiert, und der Ueberschuss an Acetylchlorid verdampft. Ich erhielt auf diese Weise eine farblose, dickkölige Flüssigkeit, die über Aetzkalk und Schwefelsäure im Exsiccator nicht krystallisierte. Zur Charakterisierung dieses Reaktionsproduktes wurde dasselbe in das Gold- und Platinsalz übergeführt.

### Das Goldsalz.

Das Goldsalz wurde auf die Weise dargestellt, dass ca. 1 g des obigen farblosen Rückstandes in verdünnter Salzsäure gelöst und zu dem Filtrate Goldchlorid im Ueberschuss zugefügt wurde. Hierbei entstand ein käsiger, hellgelber Niederschlag, der aus Wasser oder 60%igem Alkohol nur sehr schwer krystallisierte. Das Salz wurde abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die trockene, hellorange-gelbe amorphe Substanz war leicht löslich in Wasser und kaltem Alkohol, noch leichter beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Beim Erhitzen derselben auf 100° wurde sie rot unter Volumverminderung und schmolz bei 155° unter Zersetzung und schwacher Gasentwicklung. Bei 160° war die Substanz vollkommen schwarz.

Die Analyse lieferte:

0,1310 g wasserfreie Substanz ergaben 0,0488 g Gold.

Gefunden:

Berechnet für:

$C^8H^{14}(C^2H^3O). NO. HCl. AuCl^3.$

Au 37,25 . . . . . 37,66.

### Das Platinsalz.

Zur Darstellung des Platinsalzes wurde ca. 1 g des Rückstandes, der bei der Behandlung des salzsauren Salzes ( $C^8H^{15}NO. HCl$ ) mit Acetylchlorid verblieben war, in verdünnter Salzsäure gelöst und  $PtCl^4$  im Ueberschuss hinzugefügt. Es entstand kein Niederschlag. Erst nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator schied sich das Platinsalz von der Farbe des Bleichromats in Krystallagregaten ab. Nach dem Trocknen bei 100° wurden diese bei 180° zimmtbraun, fingen bei 200° an sich zu schwärzen, und waren bei 215° vollkommen schwarz, ohne zu schmelzen oder Gas zu entwickeln.

Die Analyse ergab:

0,1667 g verloren bei 105° 0,0153 g an Gewicht und lieferten 0,0378 g Pt.

Gefunden:

Berechnet für:

$(C^8H^{15}. C^2H^3O. NO. HCl)^2PtCl^4 + 4\frac{1}{2}H^2O.$

H<sup>2</sup>O 9,18 . . . . . 9,34

Pt 25,00 . . . . . 25,10.

Aus den Resultaten, welche die Analyse des Gold- und Platinsalzes lieferten, ergibt sich, dass bei der Behandlung der Verbindung  $C^8H^{15}NOHCl$  mit Acetylchlorid eine Substitution stattfand, indem als neuer Körper  $C^8H^{15}(C^2H^3O) NO. HCl$  gebildet wurde, dass daher das Sauerstoffatom der Verbindung  $C^6H^{15}NO$  sich als Hydroxyl darin befindet.

### Untersuchung der Mutterlauge der $\alpha$ -Krystalle.

1. Die Mutterlauge, die durch Abfiltrieren des Perbromids der  $\alpha$ -Krystalle gewonnen war, wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeeengt. Als sie sehr konzentriert wurde, stiess sie weisse Dämpfe von HBr aus und färbte sich etwas bräunlich. Ein Teil dieses sirupdicken Rückstandes wurde mit frisch ausgeglühter Tierkohle behandelt, die Mischung filtriert und zu einem kleinen Volumen eingedampft. Beim Stehen im Exsiccator schieden sich jedoch nur wenig gut ausgebildete Krystalle aus.

Eine kleine Menge dieses Rückstandes wurde daher mit AgCl im Ueberschuss behandelt, zum Filtrat  $\text{PtCl}_4$  im Ueberschuss zugefügt und eingedampft. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator bildeten sich kleine, warzenförmige, halbdurchscheinende Krystallgruppen, die fest an dem Glase hingen. Gepulvert und bei  $100^\circ$  getrocknet, zeigte das Salz keinen bestimmten Schmelzpunkt. Es wurde beim Erhitzen bis auf  $200^\circ$  allmählich braun, bei  $220^\circ$  vollständig schwarz, aber ohne zu schmelzen.

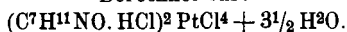
Die Analyse ergab:

I. 0,3256 g verloren bei  $105^\circ$  0,0268 g an Gewicht und lieferten 0,0876 Pt.

II. 0,2670 g mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt, lieferten 0,0912 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,2560 g  $\text{CO}_2$ .

Gefunden:

Berechnet für:



$\text{H}_2\text{O}$	8,56	. . . . .	8,23
Pt	29,52	. . . . .	29,31
H	3,78	. . . . .	3,63
C	25,56	. . . . .	25,46.

### Prüfung der Verbindung $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{NO}$ auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe.

Zu diesem Zweck behandelte ich das salzsaure Salz obiger Verbindung mit Acetylchlorid. Sogleich beim Zufügen des Acetylchlorids entstand ein weisser Niederschlag, der sich in der kochenden Flüssigkeit nicht wieder löste. Der Ueberschuss des Acetylchlorids wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt. Es hinterblieb ein farbloser, dickölgiger Rückstand, der in Wasser und Alkohol leicht löslich war. Im Exsiccator krystallisierte er nicht.

Das Platinsalz. Das Platinsalz wurde durch Lösung eines Teils jenes Rückstandes in verdünnter Salzsäure und Zusatz von  $\text{PtCl}_4$  im Ueberschuss dargestellt. Nach mehrtägigem Stehen im Ex-

siccator bildeten sich feine, sternförmige blassrote, durchscheinende Krystallgruppen. Bei  $100^{\circ}$  getrocknet wurden die Krystalle beim Erwärmen auf  $180^{\circ}$  allmählich braun, bei  $200^{\circ}$  waren sie dunkelbraun, bei  $205^{\circ}$  schmolz die Oberfläche etwas, ohne Gas zu entwickeln.

Die Analyse ergab:

I. 0,1830 g verloren bei  $105^{\circ}$  0,017 g an Gewicht und lieferten 0,0438 g Pt.

II. 0,240 g mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt, lieferten 0,0661 g  $H_2O$  und 0,2560 g  $CO_2$ .

Gefunden:

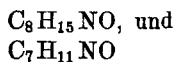
Berechnet für:

$[C_7H_{10}.C^2H^3O.NO.HCl]PtCl_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$ .

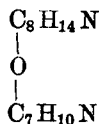
$H_2O$	9,28	.	.	.	.	.	.	.	.	9,50
H	2,96	.	.	.	.	.	.	.	.	2,75
C	29,08	.	.	.	.	.	.	.	.	29,03
Pt	26,38	.	.	.	.	.	.	.	.	26,18.

Aus obigen Resultaten ergibt sich, dass auch hier Substitution eines H-Atoms durch Acetyl ( $C^2H^3O$ ) stattgefunden hat, dass somit das in jener Verbindung enthaltene O-Atom ebenfalls in Gestalt einer Hydroxylgruppe vorhanden ist.

Das Hydrochlorid des Rechts-Lupanins lässt sich somit in alkoholischer Lösung durch Brom, unter Aufnahme von Wasser, in zwei neue Basen:



zerlegen. Da letztere Basen je eine Hydroxylgruppe enthalten, so dürfte die Formel des Lupanins zunächst in



aufzulösen sein.