

Bildung in diesem Fall wohl auf Addition von Bromwasserstoff zu Bromacetylen zurückzuführen ist.

Es will mir scheinen, als sei die leichte Bildung der Malonsäure neben der schwierigen von Dibromäthylen keine hinreichend sichere Basis der Argumentation für die von Mauthner und Suida aufgestellten Constitutionsformeln der verschiedenen gebromten Acrylsäuren und Propionsäuren.

München, den 4. Juni 1881.

244. Georg Baumert: Zur Kenntniss der Lupinenalkaloide.

(Eingegangen am 8. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem, wie in der früheren Mittheilung¹⁾ dargethan, die Frage nach der empirischen Formel des Lupinin's eine von den Angaben früherer Forscher abweichende Beantwortung gefunden, waren auch die Consequenzen erschüttert, welche aus den bisher vorliegenden Arbeiten gezogen worden waren.

Zunächst musste entschieden werden, ob das Lupinin eine primäre, secundäre oder tertiäre Aminbase sei.

Die Einwirkung von Jodaethyl auf Lupinin wurde in einer Lintner'schen Druckflasche bei 110° C. vorgenommen; es resultirte dabei ein Produkt, aus welchem Kalilauge keine Base abschied, und welches ich seiner Entstehung und Zusammensetzung entsprechend als

Aethyl-Lupininammoniumjodid

bezeichne. Die Verbindung stellt weisse, dem hexagonalen System angehörende, in Masse sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer lösliche Blättchen dar von folgender Zusammensetzung:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{21}H_{40}IV_2O_2 \cdot 2C_2H_5J$
C	44.90	45.18 pCt.
H	7.68	7.53 -
J	38.19	38.25 -

Dieser Körper ist also ein Additionsprodukt von 1 Molekül Lupinin mit 2 Molekülen Aethyljodid, das Lupinin demnach eine tertiäre Aminbase.

Bei Behandlung mit feuchtem Silberoxyd erhält man aus dem beschriebenen Jodid das Hydrat, welches alle an den Ammoniumbasen bekannten Eigenschaften zeigt. Das
salzsaure Salz

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1150.

dieser Ammoniumbase bildet weisse, moosartig verzweigte, rhomboidale, perlmutterglänzende Blättchen (Dr. Lüdecke); vermischt man die wässrige Lösung mit Platinchlorid, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit

salzsaures Lupininammoniumplatinchlorid

in Gestalt schön orangerother, stark glänzender, nadelförmiger Krystalle aus, die nach dem Urtheil des Herrn Dr. O. Lüdecke dem rhombischen Systeme angehören.

	Die Analyse ergab	Berechnet für $C_{21}H_{40}N_2O_2 \cdot 2C_2H_5 \cdot PtCl_6 + H_2O$
C	36.38	36.54 pCt.
H	6.22	6.09 -
Pt	24.13	24.12 -
H ₂ O	2.35	2.19 -

Siewert war bei dem gleichen Versuch der Einwirkung von Aethyljodid auf das in Rede stehende Alkaloid allerdings mit mir übereinstimmend zu dem Resultate gelangt, dass die Base tertiär sei, die Analyse des Platinsalzes aber hatte ihn zu Zahlen geführt, auf Grund deren er das Lupinin für Dimethylconydrin erklären zu dürfen glaubte.

Dass diese Annahme unrichtig, zeigt die Vergleichung der von Siewert und mir gefundenen Zahlen, welche letzteren in vollkommener Uebereinstimmung stehen mit den von mir beim Aethyl-lupininammoniumjodid gefundenen, wogegen diese Verbindung von Siewert nicht analysirt worden ist.

	Siewert: Aethyl-Dimethylconydrin- ammoniumplatinchlorid		Aethyl-Lupinin- ammoniumplatinchlorid
C	35.55	35.46	36.58 pCt.
H	6.07	6.36	6.22 -
Cl	26.16	—	— -
Pt	24.50	—	24.13 -

Weiteren Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme liefert das salzsaure Aethyl-Lupininammoniumgoldchlorid, welches aus wässriger Lösung als hellgelber, schwerer Niederschlag erhalten wird, der sich in Alkohol um so leichter löst, je weniger Wasser derselbe enthält.

Aus wässriger Lösung scheidet sich dieses Salz beim langsamen Verdunsten am Boden und an der Oberfläche in einander entgegenstrebenden stäbchenartigen Gebilden aus. Es schmilzt schon bei ca. 70° C. und seine Lösungen bedecken sich in einiger Zeit in Folge Zersetzung mit äusserst feinen Schüppchen vom metallischem Gold.

Die Analyse ergab:

36.28 pCt. Au.

Die Formel $C_{21}H_{40}N_2O_2 \cdot 2(C_2H_5 \cdot AuCl_4)$ verlangt:
36.09 pCt. Au .

Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt die eigenthümlichen Verhältnisse bei Einwirkung von wasserentziehenden Agentien auf Lupinin zu studiren, über die ich in meiner Originalarbeit bereits einige Andeutungen gemacht habe.

Halle a./S., im Juni 1881. Laboratorium der agric. - chem.
Versuchsstation.

245. Paul J. Meyer: Ueber die Bildung von substituirten Diglycolamidsäuren bei der Darstellung von *p*-Toluyll- und Phenylglycocoll.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLV.]

(Eingegangen am 17. Juni.)

p-Toluyllglycocoll und Diglycol-*p*-toluyllamidsäure.

Das *p*-Toluyllglycocoll wurde zuerst von Schwebel¹⁾ rein erhalten, der, den von Michaelson und Lippmann²⁾ gemachten Angaben zur Darstellung des Phenylglycocolls aus Anilin und Halogenessigsäure folgend, *p*-Toluidin und Monochloressigsäure, in Aether gelöst, auf einander einwirken liess, das Einwirkungsproduct mit Wasser mehrere Stunden erhitze und eindampfte.

Ich hatte schon vorher³⁾ die Bildung des *p*-Toluyllglycocolls durch Zusammenschmelzen beider Componenten bei 100° nachgewiesen; man gewinnt es, indem man die Schmelze in nicht allzu viel heissen Wassers aufnimmt, welches das Toluyllglycocolltoluidid⁴⁾, das durch die freiwillig eintretende Temperaturerhöhung bei der Reaction leicht in grösserer oder geringerer Menge entsteht, ungelöst lässt und beim Erkalten das Glycocoll abgiebt.

Am einfachsten und glattesten geht jedoch der Process vor sich, wenn man die theoretischen Mengen von Toluidin und Chloressigsäure ohne irgend welchen Aetherzusatz in Wasser einträgt und einige Zeit damit erhitze; das Auftreten reichlicher Mengen von salzsaurem Toluidin zeigt die Beendigung der Reaction an, und aus der erkalteten Lösung krystallisirt in kürzester Frist fast alles Glycocoll ziemlich rein aus, während nach mehrstündigem Stehen sich aus dem Filtrat noch ein zweiter Körper abscheidet, den auch Schwebel⁵⁾

1) Schwebel, diese Berichte X, 2047.

2) Michaelson und Lippmann, Ann. Chem. Pharm. 1866, 189, 285.

3) Diese Berichte VIII, 1158.

4) Diese Berichte VIII, 1161.

5) Schwebel, Inaug.-Dissert. Berlin 1878, 10.