

180. Georg Baumert: Einwirkung von Natrium auf Lupinin.

(Eingegangen am 14. März.)

Bevor ich weitere Beobachtungen über das Verhalten des Lupinins gegen Phosphorsäureanhydrid mittheile, ist eine Angabe von Hugo C. E. Schulz¹⁾ über Einwirkung von Natrium auf Lupinin zu berichtigen.

Nach Werthheims²⁾ Vorgange, der durch Wasserabspaltung mittelst metallischen Natriums das Conydrin in Coniin überführte, prüfte Schulz das Verhalten dieses Metalls zum Lupinin. Er trug das Natrium in die geschmolzenen Lupininkristalle ein, beobachtete eine reichliche Wasserstoffentwicklung, schliesslich erstarrte die ganze Schmelze krystallinisch. Beim Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser schied sich eine »gelblich gefärbte, ölartige Flüssigkeit ab, die in Wasser unlöslich war.«

Auf Grund dieser Beobachtung nun nimmt Schulz an, dass im ersten Stadium der Einwirkung eine Natriumverbindung $C_{10}H_{19}Na_2NO_2$ entstand, die durch Wasser in $C_{10}H_{19}NO + 2NaOH$ umgesetzt wurde, und knüpfte daran die weitere Vermuthung, dass durch fortschreitende Einwirkung von Natrium aus dem Alkaloid auch noch ein zweites Molokül Wasser ausgeschieden werden könne und demgemäss eine Base $C_{10}H_{17}N$ resultiren werde. Als Gründe für diese seine Ansicht giebt Schulz folgende an:

1. Analytische Ergebnisse, welche theils auf die Verbindung $C_{10}H_{19}NO$, theils aber auf ein Gemisch dieser mit der Verbindung $C_{10}H_{17}N$ führen.

2. Das verschiedene Verhalten dieser Körper gegen Platinchlorid, welches darin bestand, dass in dem einen Falle Anfänge einer Krystallisation beobachtet wurden, in dem anderen nicht.

Obwohl nun diese Gründe meiner Ansicht nach wenig stichhaltig sind, besonders die »analytischen Ergebnisse«, die auf die unrichtigste Formel, welche dem Lupinin überhaupt gegeben worden ist, zurückgeführt werden, so folgert Schulz dennoch, dass das Verhalten des Lupinins gegen Natrium jedenfalls analog sei dem des Werthheimischen Conydrins. Dass sich Schulz auch in diesem Falle im Irrthum befunden, hoffe ich durch nachfolgende Versuche erwiesen zu haben.

Ich verfuhr zunächst in der von Schulz angegebenen Weise, indem ich metallisches Natrium auf reines geschmolzenes Lupinin einwirken liess. Während des Schmelzens, welches bei 67—68° vor sich ging, wurde das Alkaloid, bei dieser Temperatur gegen den Sauerstoff

¹⁾ Landwirthschaftl. Jahrbücher 1879, pag. 37.

²⁾ Journal für prakt. Chemie Bd. 91, pag. 263.

der Luft empfindlich, gegen diese durch einen Wasserstoffstrom abgeschlossen. Beim Eintragen von Natrium entwickelt sich reichlich Wasserstoff, die geschmolzene Masse wird immer dickflüssiger, endlich ist sie auch im kochenden Wasserbade vollständig fest und die Reaktion muss dann als beendet angesehen werden.

So weit stimmen meine Beobachtungen mit Schulz's Angaben überein. Das Reaktionsprodukt wurde nun mit Wasser zersetzt. Während nach Schulz hierbei sich eine »gelblich gefärbte, ölartige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit« abschied, erhielt ich unverändertes Lupinin wieder; denn die in Aether aufgenommene, allerdings als Flüssigkeit sich auf der Natronlauge sammelnde Base krystallisirte aus der Aetherlösung, sobald in dieselbe bei genügender Concentration ein Stäubchen eines Lupininkrystallés geworfen wurde. Bereits früher ist von mir darauf aufmerksam gemacht worden, dass das Alkaloid trotz seiner eminenten Krystallisationsfähigkeit doch häufig der Anregung dazu erst bedarf. Die Art der Krystallbildung, die Löslichkeit in Wasser und der Schmelzpunkt von 68° charakterisiren die bei diesem Versuch erhaltene Base hinlänglich als unverändertes Lupinin; auch Schulz hat einmal eine schwache Neigung zur Krystallisation in diesem Falle bemerkt. Da die Einwirkung des Natriums wegen des Festwerdens der Lupininschmelze möglicher Weise unvollkommen bleiben konnte, liess ich bei einem zweiten Versuch das Natrium auf eine Lösung von Lupinin in Aether, der stundenlang mit metallischem Natrium vorher am Rückflusskühler gekocht war, einwirken. Auch hierbei war eine Wasserstoffentwicklung deutlich bemerkbar, doch wegen der niedrigen Siedetemperatur des Aethers dauerte es lange, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfand. Dann wurde filtrirt, das Filtrat sofort mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und letztere mit Platinchlorid versetzt. Der mit Aether gewaschene Filtrückstand, eine gelbliche, bröckliche Masse, löste sich in Wasser ohne Abscheidung einer Base auf.

Aus dem mit Platinchlorid vermischten salzsauren Auszuge schieden sich beim freiwilligen Verdunsten Krystalle aus, die durch ihre Form, ihre Löslichkeit in Wasser und verdünnten Alkohol, ferner durch ihren Platingehalt sich mit Lupininplatinchlorid als identisch erwiesen.

0.2400 g verloren bei 105° 0.0048 g Wasser und hinterliessen 0.0612 g Platin, entsprechend Lupininplatinchlorid

$$\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HClPtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	2.00	2.27 pCt.
Pt	26.02	25.84 »

Da bei beiden vorhergehenden Versuchen eine Einwirkung von Natrium auf Lupinin zweifellos stattgefunden hatte, schliesslich aber unverändertes Alkaloid wieder erhalten worden war, richtete ich bei

einem dritten Versuch mein Augenmerk auf die direkte Isolirung des aus Natrium und Lupinin entstehenden Produktes.

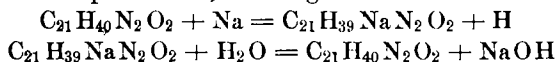
Zu diesem Zweck wurde eine Lösung des Lupinins in reinem, vollständig entwässerten Benzol mit Natrium gekocht. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde sofort filtrirt und vom Filtrat das Benzol abdestillirt. Der Rückstand bestand aus einer gelblichen amorphen Masse, die wegen ihrer Unbeständigkeit und zerfliesslichen Beschaffenheit nicht krystallisirt erhalten, in der aber wenigstens die Anwesenheit von Natrium nachgewiesen werden konnte. In Berührung mit Wasser schied sich eine Base ab; ersteres hinterliess beim Verdampfen einen feuerfesten, stark alkalischen Rückstand (Aetzatron), wogegen letztere, ihrer ätherischen Lösung durch verdünnte Salzsäure entzogen, ein mit Lupininplatinchlorid identisches Platinsalz lieferte; denn

0.2188 g verloren bei 105° 0.0058 g Wasser und hinterliessen 0.0552 g Platin; entsprechend Lupininplatinchlorid

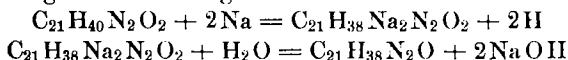
	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	2.60	2.27 pCt.
Pt	25.91	25.84 »

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich bei Einwirkung von Natrium auf Lupinin ein Natriumsubstitutionsprodukt bildet, das in Berührung mit Wasser das Natrium wieder gegen Wasserstoff austauscht, also ein den Natriumalkoholatverbindungen analoges Verhalten zeigt.

Wollte man diesen Vorgang, wie es Schulz bereits gethan hat, in Gleichungen veranschaulichen, so könnten dieselben (unter Zugrundelegung meiner Lupininformel) nur folgendermassen lauten:



Die Schulz'sche Annahme aber würde, auf meine Formel übertragen, in folgender Gleichung ihren Ausdruck finden:



Wie viele Wasserstoffatome des Lupinins durch Natrium in der angegebenen Weise ersetzbar sind, ist durch meine heut mitgetheilten Versuche unentschieden geblieben. Die Entstehung eines den Natriumalkoholaten sich analog verhaltenden Produktes deutet vorläufig nur im Allgemeinen auf die Anwesenheit wenigstens einer alkoholischen Hydroxylgruppe im Lupinin hin. Ob für beide Sauerstoffatome dieselbe Bindungsform anzunehmen ist, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Halle a/S., im Januar 1882.

Laboratorium der agric.-chem Versuchsstation.