

## 131. Georg Baumert: Anhydrolupinin.

(Eingegangen am 14. März.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> hatte ich bei Besprechung der verschiedenen Zahlen, die G. Liebscher bei den Analysen des Einwirkungsproduktes von rauchender Salzsäure auf Lupinin erhielt, darauf aufmerksam gemacht, dass diese Daten auf ein Alkaloïd  $C_{21}H_{40}N_2O_2 - H_2O = C_{21}H_{38}N_2O$  hindeuteten. Es ist mir jetzt gelungen, dieselbe Base, die ich, ihrer Entstehung (durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus Lupinin) entsprechend, Anhydrolupinin nenne, durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf salzsaures Lupinin darzustellen.

Meine ersten Versuche<sup>2)</sup> in dieser Richtung, die wegen ihres eigenthümlichen Resultates mehrmals wiederholt worden waren, liessen keinen Zweifel, dass bei 3stündiger Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf das salzsaure Alkaloid bei 170—180° C. dasselbe durch Zufuhr von 3 Atomen Sauerstoff oxydirt wird. In den vereinigten Mutterlaugen des durch seine Schwerlöslichkeit charakterisirten Oxy-lupininplatinchlorids befand sich noch eine geringe Menge eines sehr leicht löslichen Platinsalzes, welches sich beim Vermischen der concentrirten Mutterlaugen mit absolutem Alkohol in lebhaft glänzenden, vierseitigen Blättchen abschied. Beim Umkrystallisiren erschienen sie in Form von grösseren quadratischen Tafeln wieder, die sich durch ihre krystallographischen Verhältnisse und ihren Platingehalt mit Anhydrolupininplatinchlorid als vollkommen identisch erwiesen.

0.1392 g der bei 105° C. kein Wasser abgebenden Substanz lieferten 0.0372 g = 26.72 pCt. Pt. (Vergl. weiter unten).

Zur Darstellung des Anhydrolupinins wurde salzsaures Alkaloid mit Phosphorsäureanhydrid 5—6 Stunden lang auf circa 190° C. erhitzt. Der glasige Inhalt der Flasche, die bei diesem Versuch mit Salzsäuredämpfen erfüllt war, wurde in Wasser gelöst und die Base durch Schütteln mit Kalilauge und Aether isolirt. Ein Theil derselben, ein gelbliches Oel bildend, wurde zu destilliren versucht. Selbst im Wasserstoffstromen zeigten sich bereits bei 150° Zersetzungserscheinungen, bei 170—200° färbte sich die ganze Masse dunkel, unter Ausstossung dicker, weisser Dämpfe, die einen betäubenden Schierlingsgeruch (wie die flüssigen Lupinenbasen) besaßen. Beim Erkalten nehmen die wenigen im Kühlrohre sitzenden Oeltropfen krystallinische Struktur an, während der Kölbcheninhalt sich in eine hornartige Masse verwandelte. Ueber Nacht hatte dieselbe ebenso wie die Krystalle im Kühler eine schön carmoisinrothe Färbung angenommen. Die zuerst

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1880.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1882.

ebenso gefärbte alkoholische Lösung ging nach einigen Tagen in einen mehr braunrothen Ton über. An der Luft war ein nicht destillirter Theil der Base ziemlich beständig; es bedurfte mehrerer Tage, ehe eine Oxydation durch Bräunung bemerkbar wurde.

Eine 3. Portion der neuen Base wurde sofort in Platinsalz verwandelt. Beim Verdunsten der concentrirten Lösung im Vacuum schieden sich schöne, rothe, quadratische Tafeln aus, die in Wasser und auch in verdünntem Alkohol noch leicht löslich sind.

»Das quadratische Salz — so theilte mir Herr Dr. O. Lüdecke freundlichst mit — zeigt Combinationen der tafelförmigen Gradendfläche  $oP$  mit der Säule  $\infty P$  und der Pyramide  $P$ . Die Grunddimensionen nähern sich denen des Apophyllits. Durch  $oP$  sieht man im Mikroskope bei gekreuzten Nicols und entferntem Ocular das Interferenzbild optisch einaxiger Krystalle.«

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Zahlen:

0.2185 g gaben bei  $105^{\circ}$  C. kein Wasser ab und lieferten 0.2695 g Kohlensäure und 0.1095 g Wasser entsprechend 33.63 pCt. C. und 5.56 pCt. Wasserstoff.

0.2100 g lieferten 7.0 ccm Stickstoff bei  $15^{\circ}$  C. und 763 mm B., entsprechend 3.92 pCt. Stickstoff.

Dazu kommt die oben bereits angeführte Platinbestimmung, die 26.72 pCt. Platin ergab und die von G. Liebscher gefundenen Zahlen, so dass die Zusammensetzung dieses Salzes folgende ist:

	E	H	N	Pt
Liebscher:	33.89	6.03	—	26.67
	33.63	5.91	—	26.72
Baumert:	33.63	5.56	—	—
	—	—	3.92	—
	—	—	—	26.72
Mittel:	33.72	5.56 <sup>1)</sup>	3.92	26.67
Theoretisch:	33.73	5.35	3.74	26.51

Diesen Zahlen entspricht die Formel  $C_{21}H_{38}N_2O \cdot 2HClPtCl_4$ , die sich von der des Lupininplatinchlorids  $C_{21}H_{40}N_2O_2 \cdot 2HClPtCl_4$  durch einen Mindergehalt eines Moleküls Wasser unterscheidet.

Es geht daraus mit Sicherheit hervor, dass das Lupinin beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $200^{\circ}$  C. sowie mit Phosphorsäureanhydrid auf  $190^{\circ}$  ein Molekül Wasser abgibt und in Anhydrolupinin übergeht.

<sup>1)</sup> Mit Ausschluss von Liebscher's Zahlen, die offenbar zu hoch ausgefallen sind.

Neben dem Anhydrolupininplatinchlorid habe ich noch eine geringe Menge eines andern in hellgelben, rundlichen Formen sich auscheidenden Platinsalzes beobachtet, über das ich vielleicht nähere Mittheilungen mache, wenn mich die Kenntniss seiner Entstehungsbedingungen in Besitz einer grösseren Menge von Material setzt.

Halle a. S., März 1882.

Laboratorium der agric.-chem Versuchsstation.

### 132. Franz Meyer: Ueber die aus den Xylole und Phtalsäureanhydrid entstehenden Säuren.

(Eingegangen am 14. März.)

In Fortsetzung der letzten Frühling von den Herren Friedel und Crafts veröffentlichten Arbeit über Toluyl- und Duroylbenzoösäure<sup>1)</sup> habe ich die Säuren studirt, welche bei Einwirkung der Xylole, von Mesitylen und Pseudocumol auf Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Chloraluminium entstehen.

Bei denselben macht die Bezeichnung einige Schwierigkeiten. Die einfachen Säuren lassen sich allenfalls noch analog der Benzoylbenzoösäure benennen, z. B. als:

Paraxyloylorthobenzoösäure,

Xyloylorthobenzoösäure u. s. w.

entsprechend der Zerlegung durch schmelzendes Kali in:

Paraxylylsäure und Benzoösäure,

gewöhnliche Xylylsäure und Benzoösäure u. s. w.

Bei der aus Durol entstehenden Säure lässt sich eine solche Namenbildung nicht durchführen, da man nicht weiss, von welcher Säure das in die Benzoösäure eingetretene Radical sich herleitet, indem beim Schmelzen mit Kalihydrat nach den Beobachtungen der Herren Friedel und Crafts der ursprüngliche Kohlenwasserstoff zurückgebildet wird.

Es ist daher vorzuziehen, die Namen der Synthese entsprechend zu bilden und schlage ich — den freundlichen Rath des Herrn Professor Crafts befolgend — vor, die einwerthige sich von der Phtalsäure herleitende Gruppe  $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$ --- mit dem Namen

Phtaloyl, der wohl kaum mit Phtalyl  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{matrix} \text{CO} \text{---} \\ \text{C} \text{---} \\ \text{CO} \text{---} \end{matrix}$  verwechselt werden kann, zu bezeichnen. Die neuen Säuren sind dann zu betrachten als Kohlenwasserstoffe, in welche die Gruppe  $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$  eingeführt ist.

<sup>1)</sup> Comptes rendus 92, 833.