

Lösung bringt, neben tief gefärbten Zersetzungsproducten, als einzig isolirbare Substanz die entsprechende Diazoamidverbindung

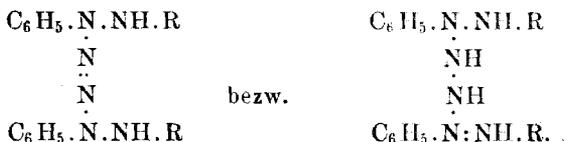


wiedererhalten.

Dass die Lösungen der Nitrosohydrazine nach der Reduction die entsprechende Triazanverbindung



enthalten, wird durch die gute Ausbeute an Benzylidenverbindung erwiesen. Dass die Verbindungen durch den Luftsauerstoff unter tiefer Färbung leicht oxydirt werden, zeigt der Augenschein und steht auch mit dem Hydrazincharakter im besten Einklang. Nur wird in diesem Falle die Oxydation nicht wie bei dem Phenylhydrazin zunächst zwei Wasserstoffatome an benachbarten Stickstoffatomen angreifen, sondern so verlaufen müssen, dass zwei Triazancomplexe gekuppelt werden, etwa entsprechend den Formeln



Diese Producte entsprechen den oben erwähnten Bis diazotetrazenen und erleiden die gleiche, noch näher aufzuklärende Zersetzung.

Es ist zu prüfen, wie weit dieser Zersetzlichkeit sich entgegenwirken lässt beim Ersatz von Formyl und Acetyl durch andere Gruppen oder, entsprechend den Erfahrungen, über die wir bei den Diazohydraziden¹⁾ berichtet hatten, durch Ersatz des Phenyls durch einen Rest, der dem Molekül stärker basischen Charakter giebt, z. B. durch Benzyl. In dieser Richtung sollen die Versuche über Reduction von Nitrosohydrazinen weitergeführt werden.

310. A. Wohl und Franz Frank: Ueber das Acetal des Crotonaldehyds und die Ueberführung desselben in Methyltriöse (Methylglyceraldehyd).

(Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 12. Mai 1902.)

Die in Naturproducten aufgefundenen Zucker, die an Stelle eines endständigen Wasserstoffatoms eine Methylgruppe enthalten, gehören der Aldehydreihe an und sind Pentosen. Von dem wichtigsten derselben, der Rhamnose, aus hat E. Fischer durch Aufbau die

¹⁾ Diese Berichte 33, 2745 [1900].

höheren Glieder bis zur Rhamnooctose, durch Abbau nach dem Verfahren von A. Wohl auch eine Methyltetrose gewonnen.

Die Reactionsfolge, mittels deren der Eine von uns¹⁾ vor einigen Jahren vom Acrolein aus zur Synthese des *r*-Glycerinaldehyds gelangt ist, lässt sich nun auch auf den Crotonaldehyd übertragen und führt hier, entsprechend den Formeln:

- I. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$,
- II. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,
- III. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,
- IV. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,
- V. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$,

zum ersten synthetisch erhaltenen Methylzucker der Aldehydreihe — der *r*-Methyltriöse.

Es hat sich dabei wiederum gezeigt, dass die Acetale der aliphatischen α, β -ungesättigten Aldehyde und ebenso der β -Oxvaldehyde nicht direct zugänglich sind, sondern nur auf dem früher (l. c.) beschriebenen Umwege über das entsprechende β -Chloracetal des gesättigten Aldehyds.

β -Chlorbutyracetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Zwei Volumtheile absoluter Alkohol werden unter guter Kühlung mit sorgfältig getrockneter Salzsäure gesättigt. Zu dieser Flüssigkeit lässt man 1 Volumtheil gut gekühlten Crotonaldehyd²⁾ ganz langsam unter stetem Umschütteln zufließen; nach etwa 10 Minuten Stehen in der Kältemischung trennt man die untere Schicht, die in der Hauptsache aus β -Chlorbutyracetal besteht, von der darüber befindlichen alkoholischen Salzsäure, neutralisirt das Oel zunächst unter Zugabe von Alkohol, dann zuletzt unter Zugabe von Wasser mit Calciumcarbonat, saugt von dem überschüssigen Carbonat ab und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus. Das Filtrat wird mit Chlorcalcium gesättigt, dann die wässrige Chlorcalciumlösung vom Chloracetal getrennt. Letzteres wird noch mehrfach mit gesättigter Chlorcalciumlösung kräftig durchgeschüttelt, um es gänzlich von Alkohol zu befreien, und dann 2—3 Mal mit Wasser gewaschen. Bei den nicht wesentlich verschiedenen specifischen Gewichten des Acetals und des Wassers dauert es lange, bis eine vollständige Trennung beider

¹⁾ A. Wohl, diese Berichte 31, 1796, 2394 [1898].

²⁾ Orndorff und Newbury, Monatsh. für Chem. 13, 516. Die im übrigen sehr gut ausgearbeitete Vorschrift lieferte uns die dort angegebene Ausbente (40–50 g Crotonaldehyd aus 200 g Acetaldehyd) erst, als wir die Menge des zuzugebenden Kaliumcarbonats von 10 g auf ca. 2 g verminderten. Zur Condensation wurde das Gemisch während 18–20 Stunden in einem Raume von der ziemlich constanten Temperatur 13° belassen.

Flüssigkeiten eingetreten ist. Zweckmässig erhöht man deshalb zum Schluss das specifische Gewicht des Wassers durch Zusatz von etwas Pottasche. Das Oel wird über Kaliumcarbonat getrocknet und ist dann zur Weiterverwendung genügend rein. Ausbeute etwa $\frac{2}{3}$ der theoretischen. Um ein vollständig reines Product zu erhalten, wird aus dem Oelbade unter vermindertem Druck destillirt. Die Hauptmenge geht bei 12 mm zwischen 70° und 71° über. Das specifische Gewicht bei 17° ist 0.975.

0.2206 g Sbst.: 0.17174 g AgCl.

$C_8H_{17}O_2Cl$. Ber. Cl 19.44. Gef. Cl 19.05.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht mischbar mit absolutem und gewöhnlichem Alkohol, Benzol, Eisessig Chloroform, Petroläther.

Crotonacetal, $CH_3 \cdot CH:CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$.

β -Chlorbutyracetal wird mit der 3—4-fachen Menge feingepulverten, trocknen Kalis innig gemischt, und aus einer Kupferretorte mit aufgesetztem Dreikugelrohr ganz langsam destillirt, sodass die ersten Tropfen Flüssigkeit erst nach etwa einer Stunde übergehen und weiterhin die Temperatur nicht über 140° und nur zum Schluss bis auf etwa 150° steigt. Wendet man bei der nun folgenden Destillation ein Dreikugelrohr an, so geht das Crotonacetal zwischen 138—150° über. Mit einem Fractioniraufsatz mit 10 Kugeln destillirt, siedet es bis auf einen kleinen Rückstand vollständig zwischen 146—148°. Ausbeute 70—80 pCt. der Theorie.

Das Crotonacetal ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.8475 bei 17°. Sein Geruch erinnert an den des Acroleinacetals, ist aber weniger intensiv.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, Petroläther, Benzol, Aceton. Sie entfärbt sofort in der Kälte Permanganatlösung.

0.1622 g Sbst.: 0.3946 g CO_2 , 0.1589 g H_2O .

$C_8H_{16}O_2$. Ber. C 66.66, H 11.11.

Gef. » 66.96, » 10.88.

Methylglycerinaldehyd-acetal,
 $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OC_2H_5)_2$.

Crotonacetal wird in der neunfachen Menge Wasser durch Turbinen fein vertheilt, und zu der durch schwache Kältemischung auf 2—4° gehaltenen Flüssigkeit tropfenweise die für $\frac{11}{10}$ des angewendeten Acetals berechnete Menge einer 6-procentigen Permanganatlösung unter fortwährendem kräftigem Rühren zugegeben. Das schwach gelb gefärbte Filtrat wird mit Pottasche bis zur vollständigen Sättigung versetzt, wodurch das Methylglycerinaldehydacetal als leicht-

teres Oel an der Oberfläche sich sammelt. Man nimmt nun das Oel mit Aether auf und schüttelt die wässrige Lösung noch dreimal mit frischem Aether durch. Die ätherische Lösung wird über frisch ausgeglühter Pottasche getrocknet; das nach dem Abdunsten des Aethers zurückbleibende Oel — aus 25 g Crotonaldehyd erhält man etwa 10 g — geht bei einem Druck von 12 mm und einer Oelbadtemperatur von 150° hauptsächlich zwischen 114° und 116° über. Als annähernd rein darf indessen die Fraction von 110—120° angesehen werden. In dem Siedekolben hinterbleibt stets ein harziger, brauner Rückstand.

Das Methylglycerinaldehydacetal ist eine farblose, geruchlose, schwer bewegliche Flüssigkeit von bitterem, brennendem Geschmack; spec. Gewicht 1.0498 bei 17°. Die Verbindung ist mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, Petroläther.

0.1946 g Sbst.: 0.3828 g CO₂, 0.175 g H₂O. — 0.1947 g Sbst.: 0.3832 g CO₂, 0.1736 g H₂O.

C₈H₁₈O₄. Ber. C 53.93, H 10.11.
Gef. » 53.66, 53.67, » 9.79, 9.85.

Methylglycerinaldehyd, CH₃.CH(OH).CH(OH).CHO.

Um die Spaltung des Acetals in den freien Zucker und Alkohol zu bewirken, wird die Verbindung in der 10-fachen Menge $\frac{1}{10}$ -n.-Schwefelsäure gelöst und bei Zimmertemperatur belassen. Nach dreitägigem Stehen ist die Spaltung vollendet und das Reduktionsvermögen constant geworden; es entsprechen dann

0.0531 g Methylglycerinaldehyd	0.0762 g CuO	=	0.06095 g Cu	, also
1 mg Methylglycerinaldehyd			1.13 mg Cu,	
dagegen 1 » Traubenzucker			1.93 » » .	

Daraus folgt, dass das Reduktionsvermögen des Methylglycerinaldehyds nur 60 pCt. von dem des gleichen Gewichtes Traubenzucker beträgt; auch bei stärkerer Verdünnung und anderem Säuregehalt wird der gleiche Grenzwert erhalten, sodass das Reduktionsvermögen des Methylglycerinaldehydes der reinen Verbindung zukommt und nicht etwa auf unvollständiger Spaltung oder Reversion beruhen kann. Die Thatsache erscheint minder auffällig, wenn man in Rücksicht zieht, dass auch Rhamnose gegenüber dem Traubenzucker weniger stark reducirt; bei schwacher Oxydation in alkalischer Lösung wird sich der Einfluss einer Methylgruppe, die selbst nicht oxydirt wird, um so stärker geltend machen, je kleiner das Zuckermolekül ist.

Zur Isolirung des Zuckers wird die Lösung mit reinem Barytwasser neutralisirt, der überschüssige Baryt sofort durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, filtrirt, und die klare Lösung im Vacuum abgedunstet, zunächst in einem Siedekolben bei 25—30°, dann im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure.

Der so erhaltene Methylglycerinaldehyd ist ein farbloser Syrup von süßem, nachher etwas bitterlichem Geschmack, mischbar mit Wasser und Alkohol; er konnte bisher nicht krystallisirt erhalten werden.

Da sich der Zuckersyrup in dichten Schichten nicht unzersetzt trocknen liess, wurde zur Analyse eine gewogene Menge mit Seesand, der durch mehrfaches Kochen mit concentrirter Salpetersäure gereinigt und frisch ausgeglüht war, sorgfältig mittels eines Glasstabes in einem Wägegölchen verrieben, über Phosphorsäureanhydrid bei Zimmertemperatur im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und so der Zuckergehalt bestimmt. Ein anderer gleichzeitig mit dem ersten abgewogenen Theil des wasserhaltigen Syrups wurde verbrannt.

0.3124 g Sbst. enthielten 0.0656 g, d. h. 21 pCt., H₂O, also 79 pCt. Methylglycerinaldehyd.

0.2455 g des feuchten Syrups: 0.3263 g CO₂, 0.1808 g H₂O, oder unter Berücksichtigung des Wassergehaltes.

0.1940 g Sbst.: 0.3268 g CO₂, 0.1293 g H₂O.

C₄H₈O₂. Ber. C 46.10, H 7.70.

Gef. » 45.93, » 7.40.

Methylglycerinaldehyd-phenylosazon.

Ein Mol.-Gew. (3 g) Methylglycerinaldehyd wurde in der dreifachen Menge Wasser gelöst, mit 3 Mol.-Gew. (9 g) frisch destillirtem Phenylhydrazin und dem gleichen Volumen (9 ccm) Essig-äure versetzt und im verschlossenen Kolben 3 Tage bei 37° im Brutschranke belassen. Nach dieser Zeit hatten sich gelbe Krystalle und ein braunes Oel abgeschieden. Erstere wurden abgesaugt und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Ausbeute 1.5 g, d. i. ca. 20 pCt. der Theorie.

Das reine Osazon ist ein, hellgelbes Krystallpulver, das bei 171° sintert, bei 171.5° (corr.) schmilzt und sich bei 198° unter Gasentwicklung zersetzt. Es ist schon in der Kälte leicht löslich in absolutem und in gewöhnlichem Alkohol, in Aether und Chloroform. In Benzol löst es sich in der Wärme leicht, in der Kälte schwer, in Petroläther fast garnicht.

0.133 g Sbst.: 0.3325 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — 0.0849 g Sbst.: 15.4 ccm N (24°, 756 mm).

C₁₆H₁₈ON₄. Ber. C 68.08, H 6.34, N 19.86.

Gef. » 68.18, » 6.61, » 20.35.

Methylglycerinaldehyd-benzylphenylhydrazon.

2 g Methylglycerinaldehyd wurden in wenig Wasser gelöst und mit der alkoholischen Lösung der berechneten Menge (2.8) Benzylphenylhydrazin versetzt, dann wurde so viel Alkohol zugesetzt, bis das zuerst ausfallende Benzylphenylhydrazin wieder vollständig gelöst

war. Die klare Lösung wurde nun langsam abgedunstet, zunächst bei 40° auf dem Wasserbade, dann im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure. Es hinterblieb ein rother Krystallbrei, der in heissem Aether gelöst und mit etwas Thierkohle gereinigt wurde. Das schwach gefärbte Filtrat wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum eingeeengt und das Hydrazon drei Mal aus heissem Aether umkrystallisirt; es ist farblos, leicht löslich in kaltem Alkohol, schwerer in kaltem Benzol und kaltem Aether, dagegen wird es von beiden Flüssigkeiten in der Wärme leicht aufgenommen. Ebenso löst es sich, wenn auch nur schwer, in heissem Petroläther und in Eisessig. Schmp. 116°.

0.1352 g Sbst.: 0.3542 g CO₂, 0.0882 g H₂O. — 0.1917 g Sbst.: 16.8 ccm N (18°, 744 mm).

C₁₇H₂₀O₂N₂. Ber. C 71.83, H 7.04, N 9.86.

Gef. » 71.45, » 7.31, » 9.92.

β -Oxybutyracetal, CH₃.CH(OH).CH₂.CH(OC₂H₅)₂.

Das Acetal des Aldols ist bisher nicht beschrieben worden und, wie wir uns durch einige Versuche überzeugten, durch directe Acetalisirung des Aldols auch nicht zugänglich. Dagegen wird es leicht aus dem oben beschriebenen β -Chlorbutyracetal erhalten.

β -Chlorbutyracetal wurde nach dem von Wohl und Emmerich für β -Chlorpropionacetal beschriebenen Verfahren in Kupferbüchsen mit der dreissigfachen Menge Wasser, das die für $\frac{5}{4}$ des angewandten Chloracetals berechnete Menge Natriumhydroxyd gelöst enthielt, während 40 Stunden bei 112—115° im Fischer'schen Oelbade geschüttelt.

Die wässrige Lösung des gebildeten Oxyacetals wurde von einer mässigen Menge eines harzigen Productes abfiltrirt und mit Pottasche bis zur Sättigung versetzt, wobei sich die Verbindung als leichteres Oel abschied. Dieses wurde mit Aether aufgenommen und die wässrige Lösung noch 3—4 Mal mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über frisch ausgeglühtem Kaliumcarbonat wurde der Aether abgedunstet und das zurückbleibende Oel im Vacuum fractionirt.

Bei 17 mm Quecksilber ging der grössere Theil zwischen 87° und 92° über; es folgte ein kleiner Nachlauf bis 98°, während im Destillirkolben ein harziger Rückstand blieb. Die erste Fraction wurde nochmals destillirt, wobei das reine Oxyacetal zwischen 79° und 81° bei 12 mm Druck übergang.

Das β -Oxybutyracetal ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von nur schwachem Geruch, die sich in reinem Zustande auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliren lässt und bei 760 mm Druck zwischen 190° und 195° übergeht. Die Verbindung löst sich in ca. 5 Theilen Wasser, leicht in Alkohol und in Aether.

0.1957 g Sbst.: 0.4326 g CO₂, 0.1960 g H₂O.

C₈H₁₈O₃. Ber. C 59.25, H 11.11. Gef. C 59.03, H 11.12.

Versuche, das β -Oxyacetal zum zugehörigen Keton, dem Acetessigaldehydacetal, zu oxydiren, führten nicht zum Ziel. Ausgeschlossen waren für diesen Zweck mineralsaure Oxydationsmittel, da die Säure das Acetal gespalten hätte; andere Oxydationsmittel — es wurden Kaliumpermanganat, Chromsäure in verdünnter und concentrirter Essigsäure, Brom mit Soda, Wasserstoffsperoxyd verwandt — wirkten entweder nicht auf das Aldolacetal ein, oder die Einwirkung ging zu weit. Bei Anwendung von Brom und Soda konnte kein halogenfreies Product isolirt werden, das Brom hatte theilweise substituierend gewirkt.

311. Richard Willstätter und Ernest Fourneau: Ueber Lupinin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. Mai 1902.)

Einige Versuche zeigten uns, dass das schön krystallisirende Alkaloid aus dem Samen der gelben Lupine, das Lupinin, ein eigenenthümliches Ringsystem enthält. Um Anhaltspunkte hinsichtlich der Constitution der Base zu gewinnen, haben wir eine Untersuchung derselben begonnen, nachdem Hr. Professor Dr. E. Schmidt in Marburg, der in den letzten Jahren mit seinen Schülern durch umfassende Arbeiten¹⁾ über das Vorkommen zahlreicher Alkaloide in den Samen der verschiedenen Lupinenarten Klarheit geschaffen und Versuche über mehrere Lupinenbasen in Angriff genommen, dem Einen von uns auf seine Bitte die weitere Bearbeitung der Alkaloide aus dem Samen von *Lupinus luteus* freundlichst überlassen hatte²⁾.

Das Lupinin ist bereits von einer Reihe von Forschern hauptsächlich in analytischer Beziehung auf's Eingehendste untersucht worden, namentlich im landwirthschaftlichen Institut zu Halle a/S.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 235, 192 [1897]; E. Schmidt und L. S. Davis, Arch. d. Pharm. 235, 199, 218 und 229; E. Schmidt und L. Berend, Arch. d. Pharm. 235, 262; E. Schmidt und K. Gerhard, Arch. d. Pharm. 235, 342 und 355; E. Schmidt und J. Callsen, Arch. d. Pharm. 237, 566 [1899].

²⁾ Hrn. Geheimrath Schmidt möchte ich für sein liebenswürdiges Entgegenkommen auch an dieser Stelle bestens danken.