

0.1957 g Sbst.: 0.4326 g CO<sub>2</sub>, 0.1960 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 59.25, H 11.11. Gef. C 59.03, H 11.12.

Versuche, das  $\beta$ -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 eigenthümliches 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 Arbeiten<sup>1)</sup> 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 hatte<sup>2)</sup>.

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.

<sup>1)</sup> 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].

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

von G. Liebscher<sup>1)</sup> und dann von G. Baumert<sup>2)</sup> und neuerdings in E. Schmidt's Laboratorium von L. Berend<sup>3)</sup>. Baumert leitete für das Alkaloïd aus einem sehr reichen analytischen Material die Formel  $C_{21}H_{40}O_2N_2$  ab, welche von Berend und von K. Gerhard<sup>4)</sup> bestätigt worden ist und noch keinen Widerspruch erfahren hat. In einer an anderer Stelle erscheinenden Abhandlung<sup>5)</sup> führen wir den Nachweis, dass die Zusammensetzung des krystallisirenden Lupinenalkaloïds weit einfacher ist und durch die Formel  $C_{10}H_{19}ON$  ausgedrückt wird. Mit dieser stehen unsere analytischen Daten in bestem Einklang, allein sie sind nicht völlig beweisend, da die Differenzen in der procentischen Zusammensetzung zwischen den verschiedenen Formeln gering sind.

Von vornherein war es uns indessen geradezu als unmöglich erschienen, dass in dem Lupinin, welches sehr leicht flüchtig ist und unzersetzt bei  $257^{\circ}$  unter gewöhnlichem Druck siedet, ein Glykol vorliegen soll und zwar nach der Anschauung Baumert's ein Diaminoglykol mit 21 Kohlenstoffatomen im Molekül. Nun erblicken wir in dem niedrigen Siedepunkt<sup>6)</sup> nicht nur des Lupinins, sondern auch in den entsprechenden Constanten einer Reihe im Folgenden beschriebener Umwandlungsproducte, nämlich:

Substanz	Formel	Siedepunkt	Druck
Lupinin . . . . .	$C_{10}H_{19}ON$	255—257 <sup>o</sup>	bei gew. Druck
Anhydrolupinin . . . . .	$C_{10}H_{17}N$	216.5—217.5 <sup>o</sup>	726 mm
Lupininsäuremethylester . . . . .	$C_9H_{16}N.COOCCH_3$	131 <sup>o</sup>	15 »
Methylupinin . . . . .	$C_{11}H_{21}ON$	145—146 <sup>o</sup>	15 »
Dimethylupinin . . . . .	$C_{12}H_{23}ON$	169 <sup>o</sup>	29 »

eine zuverlässige Bestätigung der einfachen Formel. Diese wird endlich gestützt durch Molekulargewichtsbestimmungen, welche wir mit Lupinin und Benzoyllupinin auf kryoskopischem Wege ausgeführt haben.

Das Wesentliche und Bleibende von den Ergebnissen Baumert's hinsichtlich der Structur des Lupinins lässt sich dahin zusammen-

<sup>1)</sup> Berichte der landwirthschaftl. Inst. der Univ. Halle a/S., I, 2. Heft, 53 [1880].

<sup>2)</sup> Landwirthschaftliche Versuchsstat. 27, 15 und Habilitationsschrift, Halle a/S. 1881.

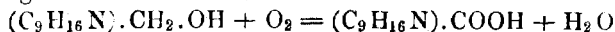
<sup>3)</sup> Arch. d. Pharm. 235, 262 [1897]. <sup>4)</sup> Arch. d. Pharm. 235, 342 [1897].

<sup>5)</sup> Darin finden auch die analytischen Arbeiten der citirten Autoren eingehendere Würdigung.

<sup>6)</sup> Umgekehrt macht der hohe Siedepunkt des flüssigen Alkaloïds der gelben Lupine, des Lupinidins, es wahrscheinlich, dass dessen Molekül grösser ist als die dafür angenommene Formel  $C_8H_{15}N$  ausdrückt. Willstätter.

fassen, dass das Alkaloïd den Stickstoff in tertiärer Bindung und den Sauerstoff in der Form von Hydroxyl enthält. Wir fanden die Alkoholnatur der Substanz bestätigt bei der Darstellung eines charakteristischen Additionsproductes mit Phenylcyanat und einer krystallinischen Benzoylverbindung, sowie bei der glatt verlaufenden Abspaltung eines Moleküls Wasser, welche zu dem ungesättigten, sehr leicht oxydirbaren Anhydrolupinin ( $C_{10}H_{17}N$ ) führt.

Die Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung lehrt, dass das Lupinin ein primärer Alkohol ist; es liefert glatt nach der Gleichung:



die entsprechende Monocarbonsäure, die als Lupininsäure bezeichnet werden soll. Diese, eine prächtig krystallisierende Substanz von grosser Beständigkeit, zeigt neutrale Reaction und bildet nur mit Säuren gut charakterisirte Salze. Auch das Jodmethylat des Lupininsäureesters ist sehr beständig und wird von Alkalien selbst beim Kochen nicht verändert, abgesehen von der Verseifung der Estergruppe.

Während das Alkaloïd von Chromsäure ungemein leicht angegriffen wird, fanden wir es gegen Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung beständig im Sinne der Reaction von Baeyer's<sup>1)</sup>. Da Lupinin also gesättigt ist, muss es gemäss seiner Zusammensetzung ein bicyclisches System enthalten

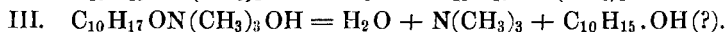
Ueber die Natur des Ringssystems hat die erschöpfende Methylierung, welche bei dem Lupinin einen sehr merkwürdigen Verlauf nimmt, Aufschluss gegeben. Das Alkaloïd ist eine tertiäre Base und enthält keine Methylgruppe am Stickstoff. In der ersten Phase der Hofmann'schen Reaction, nämlich bei der Destillation von Lupininmethylammoniumhydroxyd, entsteht ein neues Alkamin, Methyllupinin, ( $C_{10}H_{18}ON.CH_3$ ). In der zweiten Phase wird von dem Methylammoniumhydroxyd dieser tertiären Base nicht etwa ein aliphatisches Amin abgespalten, sondern die Ammoniumbase zerfällt wiederum in Wasser und ein drittes tertiäres Alkamin, Dimethyllupinin, ( $C_{10}H_{17}ON.[CH_3]_2$ ). Beide Spaltungen nehmen einen glatten Verlauf, wenn die Destillationen der Oxyhydrate im Vacuum vorgenommen werden; für die Einheitlichkeit der durch wiederholte Fractionirung unter vermindertem Druck gereinigten syrupösen Aminoalkohole fehlt es aber

<sup>1)</sup> Die Permanganatreaction verdient bei der Untersuchung der Alkaloïde häufigere Berücksichtigung. Manche Alkaloïde, welche als ungesättigt gelten, lassen sich mit einem Reagensglasversuch als gesättigt erkennen. So überzeugten wir uns z. B., dass das Spartein, welches nach den Untersuchungen von F. B. Ahrens sehr leicht oxydirbar ist, dennoch eine gesättigte Verbindung darstellt (im Gegensatz zu der in dem trefflichen Lehrbuch von Pictet und Wolfenstein, II. Aufl., S. 167, vertretenen Annahme).

an einer Gewähr, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Reactionsproducte aus Gemengen von Isomeren bestehen.

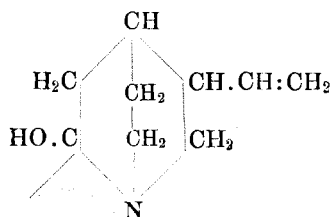
Erst, wenn man nunmehr eine dritte Methylgruppe zuführt, also abermals Jodmethyl addirt und das Dimethyl lupiniinmethylammoniumhydroxyd destillirt, wird Trimethylamin entbunden und ein stickstofffreies, ungesättigtes Product alkoholischer Natur gebildet, dessen Untersuchung noch nicht beendet wurde.

Folgende Gleichungen veranschaulichen den Abbau:



Da bei dieser erschöpfenden Methylierung die tertiäre Ausgangsbasis wieder eine tertiäre und dann nochmals eine tertiäre Base liefert, so sind successive zwei Stickstoff enthaltende Ringe gesprengt worden; das Stickstoffatom des Alkaloïds muss also mit seinen drei Valenzen an der Ringbildung, und zwar an der Bildung perhydrirter Ringe, betheiligt sein.

Ein ähnliches Resultat hat sich bisher, soweit uns bekannt, nur bei der erschöpfenden Methylierung des Cinchonins ergeben, nämlich in einer Untersuchung von M. Freund und W. Rosenstein<sup>1)</sup>, ohne dass indessen diese Forscher eine Folgerung hinsichtlich der Bindungsweise des Stickstoffs und der Natur des cyclischen Systems aus ihren Beobachtungen abgeleitet hätten. Auf anderem Wege und ohne das Resultat der erschöpfenden Methylierung dabei heranzuziehen, kamen später W. v. Miller und G. Rohde<sup>2)</sup> zu der wohl allgemein angenommenen Auffassung, dass die sogenannte zweite Hälfte des Cinchonins ein bicyclisches Gebilde ist, entsprechend folgender Formel<sup>3)</sup>:



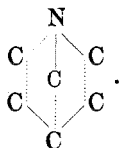
Der beschriebene Abbau des Lupinins erlaubt die Folgerung, dass diese Base ein der zweiten Hälfte des Cinchonins und Chinins

<sup>1)</sup> Diese Berichte **25**, 880 [1890] und Ann. d. Chem. **277**, 277 [1893].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **27**, 1187 und 1279 [1894] und **28**, 1056 [1895].

<sup>3)</sup> Diese Formel verdient nach W. Königs (Journ. f. prakt. Chem. [2] **61**, 1 [1900]) und nach Pictet-Wolfenstein (II. Aufl., 315) den Vorzug gegenüber einer von v. Miller und Rohde angenommenen, etwas abweichenden Formel. Auch v. Miller und Rohde haben Erstere bereits in Betracht gezogen.

analoges Ringsystem enthält. Wenn es auch verfrüht wäre, eine Structurformel für das Lupinenalkaloïd aufzustellen, so ist doch festgestellt, dass in demselben ein primärer Alkohol vorliegt, welcher sich von einem gesättigten bicyclischen System folgender Art ableitet:



Zwischen den durch punktirte Linien verbundenen Kohlenstoffatomen sind möglicherweise noch weitere, und zwar höchstens drei, Kohlenstoffatome einzuschalten.

### Experimenteller Theil.

#### Lupinin, $C_{10}H_{19}ON$ .

Für die folgenden Versuche stand uns ein alkoholisches Extract der Samen von *Lupinus luteus* zur Verfügung, welches in der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt bereitet worden war, und das wir der Liebenswürdigkeit dieser Firma verdanken. Das syrupöse Extract war im Wesentlichen ein Gemenge des krystallisirenden Lupinins und des flüssigen sauerstofffreien Lupinidins, [aus welchem wir das erstere Alkaloïd am einfachsten durch Behandlung mit Petroläther isolirten.

Das analytische Material, auf Grund dessen wir für das Lupinin die veränderte Formel aufstellen, theilen wir in einer im Archiv der Pharmacie erscheinenden Abhandlung mit, indem wir unsere Resultate hinsichtlich der Zusammensetzung der Base und ihres Chloroplatinats mit den Angaben früherer Autoren vergleichen. Es seien hier nur die Mittelwerthe angeführt, welche wir für das Lupinin aus 7 Elementaranalysen und 3 Stickstoffbestimmungen erhalten haben:

$C_{10}H_{19}ON$ . Ber. C 70.91, H 11.34, N 8.30.

Durchschnittswerthe. Gef. » 71.13, » 11.53, » 8.33.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach Raoult-Beckmann in Benzollösung mit Lupinin selbst und mit dem (l. c. beschriebenen) Benzoyllupinin ausgeführt.

Lupinin.  $C_{10}H_{19}ON$ . Ber. Mol.-Gew. 169. Gef. 144, 166, 164.

Benzoyllupinin.  $C_{17}H_{23}O_2N$ . » » 273. » 275.

Die Anwendung der Methode von J. Herzig und H. Meyer<sup>1)</sup> ergab, dass das Lupinin keine an den Stickstoff gebundene Methylgruppe enthält.

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 15, 613 [1894] und 16, 599 [1895].

Gegen Kaliumpermanganat ist Lupinin in schwefelsaurer Lösung momentan beständig; Fehling'sche Lösung reducirt es nicht in der Wärme.

Beim stundenlangen Kochen mit einer concentrirten amyalkoholischen Lösung von Natriumamylat, also unter den Bedingungen<sup>1)</sup>, welche  $\psi$ -Tropin aus Tropin entstehen lassen, bleibt Lupinin unverändert.

Phenylcyanatverbindung des Lupinins,  
(C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N)O.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Vermischt man 0.8 g Lupinin mit 0.7 g Phenylcyanat, so tritt Erwärmung ein, und die Flüssigkeit erstarrt zu einem weissen Brei. Man reinigt das Reactionsproduct, indem man es in heissem Alkohol löst und durch Zusatz von wenig Wasser abscheidet (so entstehen kleine Tafeln, die weder Wasser noch Alkohol enthalten) und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol. Das Additionsproduct ist in diesem in der Wärme leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in langen glänzenden Prismen und Nadeln, welche Alkohol enthalten und denselben langsam an der Luft, rasch im Vacuum verlieren. In Wasser ist die Phenylcyanatverbindung unlöslich; sie schmilzt bei 94—95°.

0.2554 g Sbst.: 0.6636 g CO<sub>2</sub>, 0.1945 H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.76, H 8.41. Gef. C 70.86, H 8.54.

Anhydrolupinin, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N.

G. Liebscher<sup>2)</sup> hat diese Base, gebildet beim Erhitzen von Lupinin im Rohr mit rauchender Salzsäure auf 200°, zweifellos schon in Händen gehabt; er beschreibt sie als eine leicht oxydirbare Flüssigkeit vom Sdp. 220°, allein er giebt nur Analysen eines Platinsalzes an, welche unter einander stark differiren und nicht für die erwartete Substanz stimmen.

Sehr eingehende Versuche über das Verhalten von Lupinin gegen verschiedene wasserentziehende Reagentien stellte G. Baumert<sup>3)</sup> an; bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlorhydrat des Alkaloïds glaubte er ein durch Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff gebildetes Oxylupinin, C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, zu erhalten und bei höherem Erhitzen oder bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf freies Lupinin zwei Anhydrobasen: Anhydrolupinin, C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O, und Dianhydrolupinin, C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>.

<sup>1)</sup> R. Willstätter, diese Berichte 29, 944 [1896].

<sup>2)</sup> Ber. d. landwirthschaftl. Inst. d. Univ. Halle 1880, 68.

<sup>3)</sup> Landwirthschaftl. Versuchsstat. 27, 58 [1881]; diese Berichte 14, 1880 und 1882 [1881]; diese Berichte 15, 634 [1882]; Ann. d. Chem. 214, 361 [1882].

Diese Verbindungen wurden nur in Form von Salzen untersucht. L.<sup>o</sup>Behrend <sup>1)</sup>, der das Oxy Lupinin Baumert's auf keine Weise zu gewinnen vermochte, bestätigte die Bildung der beiden Anhydrobasen.

Wir sind bei unseren Versuchen weder jener Oxybase begegnet, noch einem Zwischenproduct der Wasserabspaltung, welches, der ersten Anhydrobase Baumert's von der Formel  $C_{21}H_{38}N_2O$  entsprechend, aus zwei Molekülen Lupinin durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden wäre. Vielmehr erhielten wir aus dem Alkamin mit wasserentziehenden Mitteln glatt Anhydrolupinin von der Formel  $C_{10}H_{17}N$ , am einfachsten mit Eisessig Schwefelsäure, ähnlich, wie man nach A. Ladenburg <sup>2)</sup> Tropidin darstellt.

10 g Lupinin wurden in 12 g Eisessig und 25—30 g reiner Schwefelsäure gelöst und 8 Stunden lang im Oelbade auf  $180^{\circ}$  erhitzt; die erkaltete Flüssigkeit neutralisirte man vorsichtig unter sorgfältiger Kühlung mit starker Kalilauge, versetzte sie mit einem grossen Ueberschuss von gepulvertem Kaliumcarbonat und extrahirte im Kolben des Oefteren mit Aether unter kräftigem Schütteln. Die mit geglühter Pottasche getrocknete ätherische Lösung hinterlässt beim Eindunsten 8.7 g eines schwach gelb gefärbten Oeles, welches sehr starken Mäusegeruch besitzt und sich an der Luft ungemein leicht oxydirt. Bei der Destillation im Wasserstoffstrom über metallischem Natrium geht die Hauptmenge zwischen  $217^{\circ}$  und  $219^{\circ}$  über und bei wiederholtem Destilliren siedet die Base constant bei  $216.5$ — $217.5^{\circ}$  (Quecksilber im Dampf, 726 mm) als farbloses, in der Kälte nicht krystallisirendes Oel von sehr unangenehmem, narkotischem Geruch. Da auch das reine Präparat, wenngleich weniger empfindlich als das Rohproduct, recht leicht oxydirbar ist und an der Luft bald verharzt, so muss es für die Analyse sofort in Kugeln eingefüllt werden.

0.2491 g Sbst.: 0.7265 g  $CO_2$ , 0.2533 g  $H_2O$ . — 0.2150 g Sbst.: 19.1 ccm N ( $20^{\circ}$ , 714.5 mm).

$C_{10}H_{17}N$ . Ber. C 79.36, H 11.36, N 9.29.

Gef. » 79.54, » 11.40, » 9.54.

Das Anhydrolupinin löst wenig Wasser in der Kälte, noch weniger in der Wärme und ist selbst in kaltem Wasser wenig löslich, noch weit schwerer in heissem; dagegen ist es mit organischen Solventien mischbar. Sein Chlorhydrat ist syrupös.

Eigenthümlich ist das Verhalten der Base gegen Pikrinsäure, welche hier oxydirend zu wirken scheint. Fügt man zur wässrigen Lösung des Anhydrolupinins nur so viel wässrige Pikrinsäurelösung, dass die Reaction alkalisch bleibt, so färbt sich die Flüssigkeit roth und bleibt klar; säuert man nun mit Pikrinsäure an, so scheidet sich rothes Harz

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 235, 272 [1897]. <sup>2)</sup> Ann d. Chem. 217, 117 [1883].

aus. Fügt man aber von vornherein überschüssige Pikrinsäure zu, so trübt sich die Flüssigkeit und bleibt gelb gefärbt. Ein gut charakterisiertes Pikrat war nicht zu erhalten.

Kaliumpermanganat wird von der Anhydrobase in schwefelsaurer Lösung sofort reducirt.

Chlorplatinat des Anhydrolupinins. Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich; es schied sich beim Einengen der Lösung im Vacuum aus und wurde durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser in matten, rothbraunen, stengeligen Krystallaggregaten erhalten, welche luftbeständig und krystallwasserfrei waren. Färbt sich gegen  $170^{\circ}$  dunkel und zersetzt sich bei  $216^{\circ}$ .

0.1376 g Sbst.: 0.0376 g Pt.

$C_{20}H_{38}N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 27.36. Gef. Pt 27.33.

Chloraurat. Die salzsaure Lösung der Anhydrobase giebt mit Goldchlorid einen voluminösen Niederschlag, der in Wasser in der Kälte sehr schwer und auch bei Siedetemperatur schwer löslich ist und sich aus der heissen Lösung in flachen, durchsichtigen Blättern ausscheidet. Schöner erhält man das Aurat, welches sich in Alkohol leicht löst, durch Umkrystallisiren aus 60-procentigem Alkohol, und zwar in Parallelaggregaten durchsichtiger, goldgelber Prismen mit domatischen Endflächen. Bei schnellem Erhitzen schmilzt es bei  $140-141^{\circ}$ .

0.1977 g Sbst.: 0.0790 g Au.

$C_{10}H_{18}NCl_4Au$ . Ber. Au 40.14. Gef. Au 39.96.

Jodmethylat,  $C_{10}H_{17}N.CH_3J$ . Anhydrolupinin addirt Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung ohne Wärmezufuhr; das Ammoniumjodid scheidet sich erst auf recht vorsichtigen Zusatz von Aether in kleinen Krystallen aus, welche aus Aether-Alkohol umkrystallisirt werden. Das Jodmethylat ist in Wasser, Alkohol, Holzgeist und Chloroform sehr leicht löslich, unlöslich in Aether. Es bildet unscharf begrenzte Blättchen, die bei  $180^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

0.2452 g Sbst.: 0.1970 g AgJ.

$C_{11}H_{20}NJ$ . Ber. J 43.28. Gef. J 43.41.

#### Lupininsäure, $C_9H_{16}N.CO_2H$ .

Lupinin wird von Chromsäure sehr leicht angegriffen. Indessen verlief bei einer Reihe von Versuchen, durch möglichst vorsichtige Oxydation mit wenig Chromsäure zu der um zwei Wasserstoffatome ärmeren Base zu gelangen, die Einwirkung des Reagens ganz anders als etwa bei der Ueberführung von Tropin in Tropinon; nur in sehr schlechter Ausbeute liess sich ein basisches Oxydationsproduct isoliren, welches Silberlösung reducirte, ein krystallisirendes Oxim gab und wahrscheinlich den Aldehyd des Lupinins darstellte.



Hingegen verläuft die durchgreifende Oxydation des Alkamins zur entsprechenden eincarboxyligen Aminosäure sehr glatt. 50 g Lupinin, mit 15 g Schwefelsäure in 100 g Wasser gelöst, wurden mit der Lösung von 40 g Chromsäure in 60 g Schwefelsäure und 800 g Wasser in der Kälte vermischt; die Flüssigkeit verfärbte sich schnell, erwärmte sich auf gegen 50° und wurde in  $\frac{3}{4}$  Stunden bräunlich grün. Nach kurzem Kochen am Rückflusskühler war das Oxydationsmittel gänzlich reducirt; nun wurde nochmals die nämliche Menge der Chromsäure-Schwefelsäure-Lösung zugefügt und das Kochen zwei Stunden fortgesetzt. Dabei wurde aber nur noch ein Theil der überschüssig angewandten Chromsäure verbraucht, der Ueberschuss wurde deshalb durch Einleiten von schwefliger Säure reducirt. Zur Isolirung der Aminosäure ist es am einfachsten, Chrom und Schwefelsäure mit Baryumhydroxyd quantitativ auszufällen; da wir die Eigenschaften des Oxydationsproductes nicht kannten, schlugen wir einen umständlicheren Weg ein. Das Chrom fällten wir mit Ammoniak aus und dunsteten das Filtrat mit der durch sorgfältiges Auskochen des Chromhydroxyds gewonnenen Lauge zur Trockne. Der Rückstand lieferte beim Extrahiren mit absolutem Alkohol ein Product, welches nur ganz wenig Ammoniak, also nicht das Ammoniumsalz der Säure, enthielt. Zur Vertreibung des Ammoniaks kochten wir mit Baryumhydroxyd, fällten das Baryum mit Schwefelsäure quantitativ aus und dunsteten das Filtrat im Vacuum ein.

Wir erhielten auf diese Weise 45 g eines schwach braun gefärbten, krystallinischen Productes, aus welchem es nicht ohne Mühe gelang, Lupininsäure in vollkommen reinem Zustand herzustellen; ein Nebenproduct derselben war nicht aufzufinden.

Man suspendirt das Rohproduct in viel Aceton und fügt unter beständigem Rühren und Reiben langsam Alkohol zu, so lange, bis die anfangs klebrige und teigige Masse ganz pulvrig geworden ist; dabei färbt sich die Lösung braun, und das Pulver wird farblos. Man saugt dasselbe ab und krystallisirt es am besten aus wasserhaltigem Aceton wiederholt in der Weise um, dass man die Substanz mit der zehnfachen Gewichtsmenge Aceton unter Rückfluss kocht und in die siedende Flüssigkeit ganz langsam so viel Wasser eintropft, als erforderlich ist, um alles in Lösung zu bringen.

Beim Erkalten krystallisirt die Hauptmenge, insbesondere, wenn man die Operation wiederholt vorgenommen hat, vollständig rein aus in prächtigen, langen, farblosen Nadeln, welche 3 Moleküle Krystallwasser enthalten und dasselbe recht langsam im Vacuum über Schwefelsäure, leicht bei 105° verlieren. Die wasserhaltige Säure ist luftbeständig, die entwässerte sehr hygroskopisch. Bei langsamer Krystallisation aus wasserhaltigem Aceton gewinnt man die Lupininsäure

in gut ausgebildeten, meist vierseitigen Prismen mit domatischen Endflächen.

Die entwässerte Säure schmilzt, rasch erhitzt, ohne Färbung und fast ohne Zersetzung bei 255°; bei langsamem Erhitzen ist zwar der Schmelzpunkt derselbe, aber die Substanz beginnt schon lange vorher sich zu zersetzen und färbt sich ganz dunkel. Bei vorsichtigem Erwärmen im Reagirrohr kann man den Körper sublimiren.

Die Lupininsäure ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht, in Chloroform leicht löslich. Die getrocknete Säure krystallisirt aus sehr concentrirten Lösungen in Chloroform in charakteristischen, vierseitigen Tafeln, welche äusserst begierig Feuchtigkeit anziehen. In trockenem Aceton ist die Säure fast garnicht löslich, unlöslich in Aether.

1.2903 g Sbst.: 0.2974 g H<sub>2</sub>O (i. Vac. üb. Schwefelsäure in 6 Tagen). —  
0.2480 g Sbst.: 0.0531 g H<sub>2</sub>O (bei 105°). — 0.2671 g Sbst.: 0.0629 g H<sub>2</sub>O (105°). —  
0.2790 g Sbst.: 0.0643 g H<sub>2</sub>O (105°). — 0.1828 g Sbst. (lufttrocken): 0.3398 g  
CO<sub>2</sub>, 0.1606 g H<sub>2</sub>O. — 0.2205 g Sbst. (lufttrocken): 12.3 ccm N (23°, 723 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N + 3 H<sub>2</sub>O.

Ber. 3 H<sub>2</sub>O 22.78,

C 50.58, H 9.79, N 5.92.

Gef. H<sub>2</sub>O 23.05, 21.41, 23.55, 23.05, » 50.70, » 9.85, » 5.97.

0.1668 g Sbst. (üb. Schwefelsäure getr.): 0.3993 g CO<sub>2</sub>, 0.1422 g H<sub>2</sub>O. —  
0.2147 g Sbst. (bei 105° getr.): 0.5140 g CO<sub>2</sub>, 0.1849 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 65.50,

H 9.37.

Gef. » 65.29, 65.29, » 9.55, 9.65.

Beim Erwärmen von Lupininsäure mit Silberoxyd wird etwas Silber aufgenommen, ohne dass Reduction stattfindet. Gegen Kaliumpermanganat ist die Substanz in schwefelsaurer Lösung beständig. Metallsalze der Lupininsäure waren nicht zu erhalten, dagegen liefert dieselbe gut krystallisirende und charakteristische Salze mit Säuren.

Chlorhydrat. Wird aus der alkoholischen Lösung der Aminosäure durch alkoholische Salzsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wasserfrei und luftbeständig in derben, flächenreichen, kurzprismatischen Krystallen gewonnen, welche bei 275° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser sehr leicht löslich.

0.1451 g Sbst.: 0.0964 g AgCl. — 0.1865 g Sbst.: 0.1209 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N.HCl. Ber. Cl 16.14. Gef. Cl 16.43, 16.04.

Chloroplatinat der Lupininsäure. Wir erhielten das in Wasser sehr leicht lösliche Platinsalz durch Eindunsten seiner wässrigen Lösung im Vacuum und krystallisirten es um aus wasserhaltigem Aceton (darin ist es ziemlich leicht, in reinem Aceton aber in der Kälte schwer löslich) oder aus einer Mischung desselben mit Aether. Das Platinat schied sich aus feuchtem Aceton in kurzen, durchsichtigen, rothen Prismen ab, welche bald gelb und trübe wurden. Für die Analyse diente uns ein aus Wasser-Aceton-Aether-Gemisch krystallisirtes Präparat, das aus langen, vier- und sechs-seitigen, orangegelben Prismen

bestand und drei Moleküle Wasser enthielt. Das Salz verfärbt sich gegen 120° und zersetzt sich plötzlich bei 235°.

0.1276 g Sbst.: 0.0078 g H<sub>2</sub>O (bei 105°). — 0.1198 g Sbst. (entwässert): 0.0301 g Pt.

C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt + 3H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 6.51. Gef. H<sub>2</sub>O 6.11.

C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. » Pt 25.11. » Pt 25.13.

Das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und bildet nach dem Umkrystallisiren lange, goldgelbe Nadeln (wasserfrei) vom Schmp. 188°.

0.0639 g Sbst.: 0.0240 g Au.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>4</sub>Au. Ber. Au 37.69. Gef. Au 37.56.

Lupininsäuremethylester, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N.CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

Durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung von Lupininsäure mit Chlorwasserstoff in der Kälte und mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler bereiteten wir den Ester, den wir in ätherischer Lösung mit Baryumoxyd trockneten und durch Destillation im Vacuum reinigten.

Der Lupininsäuremethylester siedet unter 15 mm Druck constant bei 131° (Quecksilber i. D. bis 115°) und bildet ein farbloses, ziemlich leicht bewegliches Oel von stark alkalischer Reaction. Er ist in kaltem Wasser wenig löslich, noch schwerer in warmem. Mit Goldchlorid giebt er eine ölige Fällung.

0.2519 g Sbst.: 0.6188 g CO<sub>2</sub>, 0.2223 g H<sub>2</sub>O. — 0.2478 g Sbst.: 16.2 ccm N (22°, 724 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 66.93, H 9.73, N 7.12.

Gef. » 67.00, » 9.89, » 7.05.

Das Platindoppelsalz des Esters fällt krystallinisch aus. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem leicht löslich und krystallisirt daraus in hellorangefarbigen Nadeln, die bei 210–212° unter Zersetzung schmelzen.

0.1672 g Sbst.: 0.0410 g Pt.

C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 24.23. Gef. Pt 24.52.

Jodmethylat des Lupininsäuremethylesters.

Der Ester vereinigt sich in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl unter Erwärmung; ein Theil des Additionsproductes scheidet sich in glänzenden, weissen Täfelchen aus, der Rest wird mit Aether ausgefällt. In Wasser, Alkohol und Chloroform löst sich das Jodmethylat sehr leicht, in Aceton sehr wenig; man kann es gut umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Essigester. Schmp. 225–226° unter schwacher Gasentbindung.

0.1650 g Sbst.: 0.1143 g AgJ.

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N.CH<sub>3</sub>J. Ber. J 37.41. Gef. J 37.43.

Von Wichtigkeit, insbesondere im Hinblick auf die Möglichkeit des Abbaues, war es, das Verhalten des Esterjodmethylats gegen Alkalien zu untersuchen. Während andere bicyclische Aminosäureester leicht spaltbare Jodmethylate liefern, z. B. Egconinester, Anhydroecgoninester und namentlich der in mancher Beziehung unserem Ester analoge Hydroecgoninester, zeigt das Jodmethylat des Lupininsäureesters grosse Beständigkeit. Hiernach erscheint es, unter Berücksichtigung der Versuche von R. Willstätter<sup>1)</sup> über die erschöpfende Methylierung von Aminosäuren, unwahrscheinlich, dass in der Lupininsäure eine  $\beta$ -Aminosäure vorliegt.

Fügt man zur heissen concentrirten Lösung unseres Esterjodmethylats festes Kaliumcarbonat, so scheidet sich das Jodmethylat als leicht bewegliches, aber ätherunlösliches Oel ab, das durch Ausschütteln mit Chloroform unverändert isolirt werden kann. Durch Kalilauge wird das Jodmethylat nur aus sehr concentrirter Lösung ausgefällt; selbst bei anhaltendem Kochen ist, abgesehen von der Verseifung der Estergruppe, keine Veränderung zu beobachten, erst in der Kalischmelze findet Aminentwicklung statt.

#### Methylupinin, $C_{10}H_{18}ON.CH_3$ .

Lupininjodmethylat hat L. Berend bereits dargestellt durch vierstündiges Erhitzen der Componenten in einer Druckflasche im Dampfbade. Wir erhielten es in theoretischer Ausbeute in der Kälte durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Lösung von Lupinin in der doppelten Gewichtsmenge Holzgeist; die Flüssigkeit erstarrt nach wenigen Minuten unter Erhitzung zu einem aus glänzenden Nadeln gebildeten weissen Krystallbrei und nimmt bald neutrale Reaction an.

Bei der Destillation, welche zweckmässig unter vermindertem Druck ausgeführt wird, zerfällt das Lupininmethylammoniumhydroxyd vollständig und bildet in der Hauptmenge, neben Wasser, Methylupinin.

80 g Lupininmethylammoniumjodid wurden in 160 g warmem Wasser gelöst und mit frisch gefälltem, sehr sorgfältig ausgewaschenem Silberoxyd geschüttelt. Sobald die Flüssigkeit kein Jod mehr enthielt, wurde sie vom Silberniederschlag abfiltrirt und alsbald im Vacuum auf dem Wasserbade destillirt, bis fast die ganze Menge Wasser abgedampft war. Als wir darauf das Ammoniumhydroxyd im Oelbade erhitzen, ging zunächst noch etwas wässrige Flüssigkeit mit einigen Oeltropfen über und dann bei einer Oelbadtemperatur von  $165-170^\circ$  unter 15 mm Druck ein schweres, klares Oel, während die Temperatur der Dämpfe vom Anfang bis zum Ende  $146-147^\circ$  betrug. Im Kolben hinterblieb ein krystallinischer Rückstand.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 584, 591 [1902].

Die entstandene Base wurde durch Extraction mit Chloroform isolirt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und ein zweites Mal im Vacuum fractionirt. Dabei war nur ganz wenig Vor- und Nach-Lauf abzutrennen, und eine Hauptfraction von 35 g (statt berechneter 47 g) destillirte zwischen 145° und 146° unter 15 mm Druck (Quecksilber im Dampf; Oelbad 160 - 165°).

0.2531 g Sbst.: 0.6670 g CO<sub>2</sub>, 0.2637 g H<sub>2</sub>O. — 0.1982 g Sbst.: 14.9 cem N (24°, 720 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 72.03, H 11.57, N 7.66.  
Gef. » 71.87, » 11.68, » 7.97.

Das Methyllupinin bildet ein farbloses, recht dickes Oel von schwachem, fischartigem Geruch. Es löst wenig Wasser in der Kälte auf, noch weniger in der Hitze und ist selbst in kaltem Wasser (ein besonders hervortretender Unterschied von Lupinin) schwer (in ungefähr 50 Theilen), aber immerhin viel leichter als in heissem löslich. — Mit Wasserdampf ist es flüchtig, indessen nicht sehr leicht. — Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Zusatz einer Kaliumcarbonatlösung nicht ausgeschieden.

In seinem Verhalten erweist es sich als tertiäre Base und als Alkamin.

In schwefelsaurer Lösung reducirt Methyllupinin Permanganat sofort in grosser Menge.

Mit Goldchlorid giebt es eine ölige Fällung, die sich beim Erhitzen in wässriger Lösung leicht unter Abscheidung von Gold zersetzt. — Das Chloroplatinat ist leicht löslich und hinterbleibt beim Eindunsten seiner Lösung über Schwefelsäure als Syrup.

Die unerquicklichen Eigenschaften der Salze und des gleichfalls nicht krystallinisch erhaltenen Benzoylderivates, sowie die im Folgenden mitgetheilten Beobachtungen über das Jodmethylat lassen es zweifelhaft erscheinen, ob das Methyllupinin eine einheitliche Verbindung ist, ungeachtet seines so scharfen Siedepunktes. Es ist keineswegs ausgeschlossen, dass bei dem Zerfall des Lupininmethylammoniumoxyds Isomere entstehen, sei es nun, dass Cistransisomerie vorliegt, oder dass die Isomerie durch den Ort der Doppelbindung bedingt wird.

Bei der Darstellung des Methyllupinins war die Bildung eines sehr merkwürdigen Nebenproductes zu beobachten; wir haben seine Untersuchung noch nicht beendet und möchten uns dieselbe vorbehalten. Der feste Rückstand nämlich, welcher bei der Destillation des Lupininmethylammoniumoxydhydrats im Kolben hinterbleibt (ca. 4 g), lässt sich gut reinigen, indem man ihn in heissem Alkohol aufnimmt und die Lösung mit Essigester versetzt. So erhält man farblose, äusserst hygroskopische Krystalle, die in Wasser spielend leicht, in Aether sehr schwer löslich sind. Die Substanz ist gegen

Permanganat beständig, sie ist stickstoffhaltig und giebt ein charakteristisches Aurochlorat, reagirt aber neutral.

Methylupininjodmethylat,  $C_{10}H_{18}ON.(CH_3)_2J$ .

35 g reines Methylupinin wurden mit absolutem Alkohol (35 g) und Aether (10 g) verdünnt und unter Kühlung mit Jodmethyl (35 g) versetzt; das Ammoniumjodid begann sofort in feinen Nadelchen auszukristallisiren, die späteren Antheile schieden sich aber pulvrig ab, und in den Mutterlaugen blieb eine grosse Menge des Additionsproductes gelöst, welches wir weder bei vorsichtigem Einengen noch bei langsamer Ausfällung durch Aether anders als in syrupöser Form zu gewinnen vermochten.

Da das Jodmethylat sich als nicht homogen erwies, zerlegten wir dasselbe durch wiederholte Behandlung mit Lösungsmitteln, namentlich absolutem Alkohol, in die folgenden drei Fractionen, welche getrennt von einander auf Dimethylupinin weiter verarbeitet wurden.

A) 10 g reinste Fraction, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 222<sup>o</sup>, weiterhin aus Wasser den constanten Schmp. 224—225<sup>o</sup> zeigend.

B) 15 g krystallinisches Jodmethylat, welches unscharf bei 202—222<sup>o</sup> schmilzt.

C) 30 g syrupöses Jodmethylat.

Das reine Methylupininjodmethylat krystallisirt aus äthylalkoholischer Lösung in langen, farblosen, obeliskenförmigen, vierseitigen Prismen, aus Wasser in harten, vier- und sechs-seitigen Prismen; es ist in kaltem Wasser recht leicht, in heissem äusserst leicht und auch in siedendem Alkohol leicht löslich.

0.1834 g Sbst. : 0.1318 g AgJ. — 0.1648 g Sbst.: 0.1191 g AgJ.

$C_{12}H_{24}ONJ$ . Ber. J 39.01. Gef. J 38.83, 39.05.

Dimethylupinin,  $C_{10}H_{17}ON(CH_3)_2$ .

Das Methylupininmethylammoniumhydroxyd liefert in der Hitze wieder kein einfaches, leichtflüchtiges Amin, sondern ein hochsiedendes, um eine Methylgruppe reicheres Alkamin, das Dimethylupinin. Daneben findet, wie dies schon anderwärts<sup>1)</sup> bei der erschöpfenden Methylierung nach A. W. Hofmann's Methode beobachtet wurde, bei einem Theile des Materials Rückbildung von Methylupinin statt, das in Form seines charakteristischen Jodmethylats nachgewiesen wurde. Die Spaltung der Ammoniumbase verläuft also nach folgenden Gleichungen:



<sup>1)</sup> vfr. R. Willstätter, Ann. d. Chem. 317, 294 [1901].

Der Process nimmt, wenn die Destillation im Vacuum vorgenommen wird, denselben glatten Verlauf wie die erste Phase der erschöpfenden Methylierung. Bei der Verarbeitung des aus der reinsten Fraction A (10 g) des Methyllupininjodmethylats mit Silberoxyd dargestellten Ammoniumoxydhydrats destillirte zuerst beim Erwärmen im Wasserbade das Wasser ab, dann bei einer Oelbadtemperatur von  $200^{\circ}$  unter ca. 20 mm Druck 3.8 g dickflüssiges Alkamin, während das in die Dämpfe eintauchende Thermometer von  $162-165^{\circ}$  stieg. Dass dabei auch nicht in untergeordnetem Betrage der Stickstoff des Alkaloids eliminiert worden ist, erkennt man daran, dass eine Probe des Destillats sich klar in verdünnter Säure auflöst.

Das mit Chloroform aufgenommene und mit Pottasche getrocknete Reactionsproduct destillirten wir nochmals unter vermindertem Druck; nach Abtrennung eines Vorlaufs, welcher Methyllupinin enthielt, ging fast die ganze Menge bei  $169-172^{\circ}$  unter 28—29 mm Druck (Quecks. i. Dampf; Oelbad  $200^{\circ}$ ) als farbloser Syrup über. Die bei  $169^{\circ}$  (für Analyse I) und die bei  $172^{\circ}$  (für Anal. II) übergelenden Antheile wurden getrennt aufgefangen: sie zeigten beide die Zusammensetzung des Dimethyllupinins.

I. 0.1927 g Subst.: 0.5154 g  $\text{CO}_2$ , 0.2095 g  $\text{H}_2\text{O}$ . II. 0.2804 g Subst.: 0.7533 g  $\text{CO}_2$ , 0.3024 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ON}$ . Ber. C 73.00.

H 11.78.

Gef. » I. 72.94, II. 73.27, » I. 12.19, II. 12.09.

Viel weniger rein war das Reactionsproduct bei der Verarbeitung der oben erwähnten Fraction C von syrapösem Jodmethylat des Methyllupinins. In diesem Falle erwies sich die Spaltungsbasis als ein innerhalb weiter Grenzen destillirendes Gemenge. Bei  $155-157^{\circ}$  unter 25 mm wurden 3.5 g, bei  $157-164^{\circ}$  unter 23 mm 4.4 g, zwischen  $167-173^{\circ}$  unter 23—24 mm Druck endlich 5.7 g Alkamin aufgefangen.

Für den im Folgenden beschriebenen weiteren Abbau diente hauptsächlich das aus der Jodmethylatfraction B gewonnene Dimethyllupinin (8 g), welches bei wiederholter Destillation bei  $167-173^{\circ}$  (25—28 mm Druck) aufgefangen wurde.

Das Dimethyllupinin zeigt ganz ähnliche Eigenschaften wie Methyllupinin; während es mit Platinchlorid keinen Niederschlag giebt, liefert es mit Goldchlorwasserstoffsäure eine ölige Fällung, die beim Erwärmen leicht Gold abscheidet.

Bietet schon das Methyllupinin keine Gewähr für seine Einheitslichkeit, so gilt dasselbe noch mehr für Dimethyllupinin, bei welchem die Möglichkeiten von Isomerien vermehrt sind.

Obwohl es uns weder gelang, ein charakteristisches Derivat, noch ein krystallisirendes Jodmethylat aus dem Dimethyllupinin herzustellen, so genügte doch die Substanz für den Zweck der erschöpfenden Me-

thylirung: das Dimethylupininmethylammoniumhydroxyd zeigt nämlich ein total anderes Verhalten als das Lupinin- und Methylupinin-Methylammoniumhydroxyd.

Spaltung von Dimethylupinin-methylammoniumhydroxyd.

Das reinste Dimethylupinin gab ein vollkommen syrupöses Jodmethylat. Dagegen lieferte das aus der Fraction B von Methylupininjodmethylat gewonnene Alkamin ein Ammoniumjodid, welches durch fractionirte Ausfällung mit Aether aus alkoholischer Lösung in einen sich zuerst abscheidenden krystallinischen Antheil und in eine syrupöse Hauptmenge zerlegt wurde.

Die krystallinische Fraction, durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser gereinigt, bildete vier- und sechs-seitige Prismen vom Schmp. 225° und erwies sich als identisch mit dem Jodmethylat des Methylupinins.

0.3070 g Sbst.: 0.2217 g AgJ.

$C_{12}H_{24}ONJ$ . Ber. J 39.01. Gef. J 39.02.

Das aus dem syrupösen Jodmethylat des Dimethylupinins entstehende Ammoniumhydroxyd zerfällt bei der Destillation in der Hauptmenge in ein einfaches Amin der Fettreihe und in einen indifferenten, stickstofffreien, ungesättigten Körper, den wir, da er für uns vorläufig kein Interesse bot und beim Arbeiten mit den verfügbaren Substanzmengen nicht rein zu erhalten war, noch nicht genügend untersucht haben. Die abgespaltene Base identificirten wir als Trimethylamin; damit war in diesem Fall der Zweck der erschöpfenden Methylierung erreicht; es ist nämlich dadurch bewiesen, dass erst in der dritten Phase der erschöpfenden Methylierung, d. h. erst nach dreimaliger Addition von Halogenalkyl, der Stickstoff als Trimethylamin abgespalten wird.

Die Spaltung des Dimethylupininmethylammoniumhydroxyds findet unter heftigem Schäumen erst bei starker Concentration statt; man fängt die übergehende Base in verdünnter Salzsäure auf, welche ein stickstofffreies Oel von intensivem, süßlichem und zugleich stechendem Geruch ungelöst lässt.

Dieses mit Hilfe von Aether isolirte Spaltungsproduct (4.6 g aus 12 g Jodid) zeigte die Reactionen ungesättigter Alkohole und erinnerte in seinen Eigenschaften an die olefinischen Terpenalkohole. Während es mit Phenylhydrazin nicht reagirt und ammoniakalische Silberlösung auch in der Wärme nicht reducirt, ist es gegen Permanganat ganz unbeständig und wird auch von Beckmann'scher Chromsäuremischung leicht angegriffen. Mit Wasserdampf ist es leicht flüchtig. Mit Benzoylchlorid und Natronlauge giebt es eine ölige Benzoylverbindung.

Diese Substanz, welche das Kohlenstoffgerüst des Lupinins enthielt, aber allem Anscheine nach nicht einheitlicher Natur war, zeigte



keinen scharfen Siedepunkt, sondern destillierte grossentheils zwischen 230° und 270°, zum Schlusse unter Zersetzung.

Das salzsaure Destillat enthielt ausser leichtflüchtiger Base auch eine geringe Menge von Alkamin; die Erstere wurde deshalb aus der mit Alkali versetzten Flüssigkeit durch den aufsteigenden Kühler abdestillirt und wieder in Salzsäure aufgefangen. Der Lauge liess sich dann mit Chloroform das schwerer flüchtige, basische Product (0.7 g aus 12 g Jodid) entziehen, welches die Eigenschaften von Dimethyl-lupinin aufwies; dasselbe ist offenbar durch Abspaltung von Holzgeist aus der Ammoniumbase regenerirt worden.

Die Menge des Chlorhydrats des flüchtigen Amins betrug etwa 80 pCt. der Theorie (nämlich 2.7 g); die Untersuchung des gold- und platin-chlorwasserstoffsäuren Salzes ergab, dass reines Trimethylamin vorlag.

Chloroplatinat. In Wasser leicht lösliche, scharf ausgebildete Krystalle des regulären Systems.

0.1642 g Sbst.: 0.0603 g Pt.

$C_6H_{20}N_7Cl_6$  Pt. Ber. Pt 36.91. Gef. Pt 36.72.

Aurochlorat. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser; federfahnenartige und blattförmige Aggregate goldgelber, prismatischer Krystalle.

0.2230 g Sbst.: 0.1127 g Au.

$C_3H_{10}NCl_4$  Au. Ber. Au 49.41. Gef. Au 49.21.

### 312. Eug. Bamberger: Berichtigung.

(Eingegangen am 9. Mai 1902.)

Ich habe kürzlich<sup>1)</sup> erwähnt, dass das von Kekulé und Hidegh<sup>2)</sup> aus *p*-Oxyazobenzol und Chlorphosphor erhaltene »Paraoxyazoxybenzol« die in diesem Namen ausgedrückte Constitution nicht besitzt, dass seine chemische Natur vorläufig unbekannt ist, und gelegentliche Versuche zur Aufklärung seiner Structur in Aussicht gestellt. Ich hatte übersehen, dass diese Aufklärung längst erfolgt ist, und zwar durch Heumann und Paganini<sup>3)</sup>, welche die Kekulé'sche Substanz als Phosphorsäureester des *p*-Oxyazobenzols erkannt haben. Die Genannten haben auch (wie ich) festgestellt, dass bei der Kekulé'schen Reaction als Nebenproduct *p*-Chlorazobenzol gebildet wird.

<sup>1)</sup> Ueber hydroxylirte Azoxybenzole. Diese Berichte 35, 1615, 1623, 1624 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 2, 235 [1870].      <sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 3550 [1890].