

Benzyliden-phenylhydrazin und Magnesiummethyljodid.

Das Hydrazon wurde in die ätherische Lösung der doppelten molekularen Menge Methylmagnesiumjodid gegeben, der Aether abdestillirt und der Rückstand unter Kühlen mit Wasser zerlegt. Als mit Salzsäure angesäuert wurde, machte sich — namentlich beim Erwärmen — deutlich der Geruch nach Acetophenon bemerkbar, während gleichzeitig eine beträchtliche Menge unveränderten Hydrazons zur Abscheidung kam, das abfiltrirt wurde. Die salzsaure Flüssigkeit wurde nun einige Zeit erwärmt, dann mit Aether extrahirt und der nach dem Abdestilliren des Aethers neben unverändertem Hydrazon verbleibende, flüssige Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 195—205° als farbloses Oel über, das wesentlich aus Acetophenon bestand; die Identität wurde auch durch Darstellung des Phenylhydrazons vom Schmp. 103° festgestellt.

Die ausgeätherte salzsaure Reactionsflüssigkeit lieferte beim Uebersättigen mit Alkali ein Oel, das bei der Destillation zum grossen Theil zwischen 182—187° überging und sich als Anilin erwies.

305. Richard Willstätter und Wilhelm Marx: Ueber die Oxydation von Spartein.

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

(Eingegangen am 17. April 1905.)

Das Vorkommen von Spartein neben dem einfacher zusammengesetzten Lupinin im Samen der gelben Lupine¹⁾ rechtfertigt die Vermuthung, dass beide Alkaloide structurverwandt sind. Somit eröffnet sich die Aussicht, bei dem Abbau des Sparteins zu Derivaten des Lupinins zu gelangen; in dieser Absicht sind wir an die Oxydation des Sparteins herangetreten.

Mit der Oxydation des Alkaloïds hat sich F. B. Ahrens²⁾ in einer Reihe von interessanten Untersuchungen beschäftigt, die für die weitere Bearbeitung den Grund gelegt haben. Die grosse Bedeutung dieser Arbeiten darf nicht verkannt werden, wenn auch einige Irrthümer in ihnen enthalten sind.

Ahrens hat gezeigt, dass Spartein leicht oxydirbar ist. Daraus schien hervorzugehen, dass das Alkaloïd eine Doppelbindung enthalte. Dies ist indessen nicht der Fall. In einer Mittheilung³⁾ von R. Will-

¹⁾ R. Willstätter u. W. Marx, diese Berichte 37, 2351 [1904].

²⁾ Diese Berichte 20, 2218 [1887]; 21, 825 [1888]; 24, 1095 [1891]; 25, 3607 [1892]; 26, 3035 [1893]; 30, 195 [1897].

³⁾ Diese Berichte 35, 1912 [1902].

stätter und E. Fournéau wurde darauf aufmerksam gemacht, dass Spartein in schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat beständig, dass es also gesättigt ist. Eine Bestätigung¹⁾ dafür haben Ch. Moureu und A. Valeur²⁾ und neuerdings R. Wackernagel und A. Wolffenstein³⁾ erbracht durch den Nachweis, dass sich Spartein nicht reduciren lässt.

Zur Oxydation des Sparteins diene uns Chromsäure, deren Einwirkung noch nicht beschrieben worden ist. Auch dagegen fanden wir das Alkaloïd recht widerstandsfähig: erst in stark schwefelsaurer Lösung und in der Hitze greift das Oxydationsmittel an und liefert ein Gemisch, aus dem wir drei Hauptproducte der Reaction isolirt haben.

1. Eine schön krystallisirende Verbindung von der Formel $C_{15}H_{24}N_2$, für die wir den Namen »Spartyrin« vorschlagen. Eine ebenso zusammengesetzte Substanz hat schon Ahrens auf zwei Wegen erhalten; durch Oxydation des Alkaloïds mit Chlorkalk⁴⁾ und beim Erhitzen von sogenanntem Dioxysparteïn mit Salzsäure⁵⁾. Von dieser Verbindung, dem »Dehydrosparteïn« von Ahrens, ist unser Spartyrin total verschieden. Ersteres aber zeigt so grosse Aehnlichkeit mit Spartein, dass seine Verschiedenheit vom Ausgangsproduct erst noch zu erweisen wäre⁶⁾.

| Base | Sparteïn | Dehydrosparteïn | Spartyrin |
|---------------------|---|---|--|
| Schmp. | Oel | Oel | 153—154° |
| Sdp. | 326° corr. | 314—316° uncorr. | nicht unzersetzt destillirbar |
| Chloro- platinat | Mit 2 Mol. H ₂ O krystallis., erst über 110° vollst. ent- wässert, Schmp. (Zers.) 239—243.5° | Mit 2 Mol. H ₂ O krystallis., erst über 110° vollst. ent- wässert, Schmp. (Zers.) 237°. | Mit 3 Mol. H ₂ O krystallis., Zers. über 270° |
| Jod- hydrate | C ₁₅ H ₂₆ N ₂ .2HJ + H ₂ O und C ₁₅ H ₂₆ N ₂ .HJ vom Schmp. 230° | C ₁₅ H ₂₄ N ₂ .2HJ + H ₂ O und C ₁₅ H ₂₄ N ₂ .HJ vom Schmp. 225—226° | |
| Pikrat | Schmp. 199—200° | Schmp. 200—202° | |

¹⁾ Diese Bestätigung ist minder zuverlässig als der Beweis mittels der Permanganatreaction. Es giebt ungesättigte Basen, z. B. Tropicin und Δ^4 -Methyltropan, die sich nach den üblichen Methoden (Zinn und Salzsäure, Natrium und Alkoholen) nicht reduciren lassen.

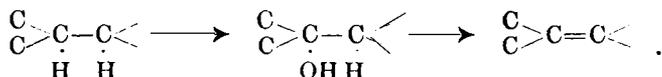
²⁾ Bull. Soc. chim. [3] 29, 1144 [1903].

³⁾ Diese Berichte 37, 3238 [1904]. ⁴⁾ Diese Berichte 26, 3035 [1893].

⁵⁾ Diese Berichte 30, 195 [1897].

⁶⁾ Ein durch Oxydation von Spartein mit Chlorkalk dargestelltes Vergleichspräparat lieferte uns ein Platindoppelsalz, das — auch bei der Analyse — keinen Unterschied gegenüber dem Chlorplatinat des Sparteins erkennen liess.

Spartyrin unterscheidet sich charakteristisch vom Spartein, namentlich durch sein Verhalten gegen Permanganat. Gegen dieses ist es in schwefelsaurer Lösung unbeständig; das gesättigte Alkaloid ist also merkwürdiger Weise zu einer ungesättigten Base oxydiert worden. Die Reaction ist wohl so zu erklären, dass das Spartein an einem tertiären Kohlenstoffatom hydroxyliert worden ist zu einem Alkohol, der beim Erhitzen in der stark schwefelsauren Lösung Wasser verloren hat, nach dem Schema:



Vielleicht ist das angenommene Zwischenproduct identisch mit der Base $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{ON}_2$, die nach Ahrens¹⁾ bei der Oxydation des Sparteins mit Metalloxyden entstehen soll, aber noch nicht in reinem Zustand bekannt ist.

2. Eine Base $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ON}_2$, vom Schmp. 87.5°, die sich als identisch erwies mit dem »Oxy-spartein«, das zwar von Ahrens²⁾ schon beschrieben worden ist, über dessen Bildung aber noch gar keine Angaben vorliegen; es ist nun nach unserer Vorschrift leicht zugänglich. Oxy-spartein ist isomer mit *d*- und *r*-Lupanin³⁾, die in verschiedenen Lupinenarten vorkommen. Nach der Auffindung des Sparteins in der gelben Lupine lag es nahe, Beziehungen⁴⁾ zwischen Spartein und Lupanin aufzusuchen und namentlich die active Modification des Letzteren mit dem ebenso zusammengesetzten Oxyspartein zu vergleichen. Dabei haben wir gefunden, dass beide Basen bei grosser Aehnlichkeit im chemischen Habitus doch von einander verschieden sind.

Ahrens hat das Oxyspartein als einen Aldehyd angesprochen⁵⁾. Die überaus beständige, wenig reactionsfähige Substanz, die auch von Chromsäure ausserordentlich schwer angegriffen wird, ist aber sicher kein Aldehyd; sie enthält keine reactionsfähige Carbonylgruppe, übrigens auch kein alkoholisches Hydroxyl. Auch ein cyclisches Amid von der Art der Pyrrolidone ist ausgeschlossen, da die Basicität der beiden Aminogruppen des Sparteins ungeschwächt ist. Wir halten

¹⁾ Diese Berichte 26, 3036 [1893].

²⁾ Diese Berichte 24, 1095 [1891]; 25, 3607 [1892].

³⁾ In unserer Mittheilung, diese Berichte 37, 2351 [1904], ist versehentlich pag. 2354, Zeile 8 angeführt: Lupanin in *r*- und *l*-Form, anstatt in *r*- und *d*-Form.

⁴⁾ R. Willstätter u. W. Marx, diese Berichte 37, 2354 [1904]; E. Schmidt, Arch. d. Pharm. 242, 409 [1903].

⁵⁾ Diese Berichte 30, 197 [1897].

es für sehr wahrscheinlich, dass im Oxysparteïn ein (dem Pinol und Cineol ähnliches) Oxyd vorliegt. Da über die Structur des Sparteïns noch fast gar nichts bekannt ist, mag es nützlich sein, aus der Bildung von Oxysparteïn die Folgerung abzuleiten, dass im Sparteïn zwei tertiäre Kohlenstoffatome enthalten sein werden. Man versteht den Uebergang in Oxysparteïn am besten, wenn man an zwei solchen Kohlenstoffatomen Hydroxylierung annimmt und darauffolgende Wasserabspaltung aus dem ditertiären Glykol. Bei der Bildung von Oxysparteïn ist Spartyrin kein Zwischenproduct, es wird zwar von Chromsäure-Schwefelsäure sehr leicht oxydirt, aber nicht zu Oxysparteïn.

3. Neben den Basen Spartyrin und Oxysparteïn, aber nicht aus diesen, entstand eine Verbindung $C_{15}H_{24}O_4N_2$, die weder basisch reagirt, noch saure Function aufweist. Bei weiterer Einwirkung von Chromsäure verwandelte sie sich in eine ähnlich indifferente Substanz von der Formel $C_{12}H_{22}O_4N_2$. Neben diesen Verbindungen vermochten wir kein Oxydationsproduct mit zehn Kohlenstoffatomen zu isoliren, obwohl wir besonders auf die Lupininsäure, $C_{13}H_{17}O_2N + 3H_2O$, von R. Willstätter und E. Fourneau¹⁾ fahndeten. Mit dieser, vermuteten wir nämlich, wird ein Oxydationsproduct $C_{13}H_{16}O_2N + 3H_2O$ identisch sein, dem Ahrens²⁾ bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Oxysparteïn begegnet ist.

Zur Constitution des Sparteïns. Unsere Kenntniss von dem Alkaloid ist noch so dürftig, dass wir es für verfrüht halten, eine Ansicht über seine Constitution zu äussern. Nur die Folgerung konnten wir³⁾ aus der Beständigkeit gegen Permanganat ableiten, dass Sparteïn, wenn man nicht — was unwahrscheinlich ist — einen Benzolring in ihm annehmen will, vier gesättigte Ringe enthalten muss. Dieser Ansicht haben sich mittlerweile F. W. Semmler⁴⁾, sowie R. Wackernagel und R. Wolffenstein⁵⁾ angeschlossen. Wackernagel und Wolffenstein gehen weiter und sprechen das Sparteïn als ein Methylendinortropan an. Zur Begründung ihrer Ansicht führen diese Autoren an, dass Sparteïn für sich oder mit Zinkstaub erhitzt, »in leichtester Weise die intensive -Pyrrolreaction« mit Fichtenholz zeige. Uns ist es indessen nicht gelungen, selbst bei starkem Ueberhitzen von Sparteïn oder von einem der beschriebenen Oxydationsproducte, diese Reaction anders als in der kümmerlichsten Weise auftreten zu sehen.

Nach dem Wenigen, was darüber bekannt ist, halten wir es schon für ausgeschlossen, dass Sparteïn ein Tropanderivat ist.

1) Diese Berichte 35, 1910 [1902]. 2) Diese Berichte 30, 198 [1897].

3) Diese Berichte 37, 2353 [1904]. 4) Diese Berichte 37, 2428 [1904].

5) Diese Berichte 37, 3242 [1903].

Experimenteller Theil.

Spartyrin, $C_{15}H_{24}N_2$.

Zur Lösung von 166 g Sparteinsulfat in einem Liter Wasser fügt man unter starkem Schütteln 100 g Chromsäure (entsprechend 3 Atomen Sauerstoff), mit 360 g Schwefelsäure in einem Liter Wasser gelöst. Dabei scheidet sich ein Chromat des Sparteins als zähe, rothbraune Masse ab, die bald krystallinisch wird und beim Erhitzen langsam in Lösung geht. Man kocht dann 4—6 Stunden lang, bis die Chromsäure vollkommen reducirt ist, verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser und fällt den grössten Theil der freien Schwefelsäure und die an Chrom gebundene zugleich mit dem gesanimten Chrom aus mit einer heissen Lösung von 1140 g krystallisirten Baryumhydroxyds. Die Lösung, die das schwefelsaure Spartyrin neben Producten weitergehender Oxydation enthält, wurde mit Hilfe eines Pukall'schen Thonfilters vom Niederschlage getrennt und auf ca. 0.5 L concentrirt. Durch Alkalischemachen¹⁾ und Ausäthern isolirt man die Base, die beim Abdampfen des Aethers im Vacuum in unreinem Zustande als dickes, gelbliches Oel hinterbleibt. Zur Reinigung, namentlich zur Beseitigung von Oxysparteïn ist es vortheilhaft, das Rohproduct in wenig Alkohol aufzunehmen und die Lösung unter Umschütteln in viel Wasser einzugiessen. Nun scheidet sich das Spartyrin in fester Form ab, eine flockige, weisse Masse bildend. Die Ausbeute betrug 31 g, entsprechend 26.5 pCt. vom angewandten Sparteïn. Bei Anwendung einer geringeren Menge Chromsäure bleibt Sparteïn zum Theil unverändert und erschwert die Reinigung des Spartyrins ausserordentlich. Ein grösserer Ueberschuss an Chromsäure lässt eine andere Richtung der Oxydation überwiegend, die zu Oxysparteïn führt.

Das rohe Spartyrin ist in Alkohol recht leicht löslich und krystallisirt daraus schwierig; es lässt sich aber durch öfter wiederholtes Umkrystallisiren gut reinigen und zeigt, allerdings erst nach vier- bis fünf-maligem Umkrystallisiren, den constanten Schmp. 153—154°. Im reinen Zustande löst sich nun die Base schwer in kaltem Alkohol, leichter, aber doch ziemlich schwer, in warmem und besitzt weit mehr Krystallisationskraft. In Wasser ist sie fast unlöslich, in Aceton schwer löslich, in Essigester in der Wärme sehr leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich (gut daraus umzukrystallisiren), spielend löslich in Aether, Benzol, Chloroform. Sie bildet schneeweisse, matte, spindelförmige Krystalle.

0.14585 g Sbst.: 0.4139 g CO_2 , 0.1384 g H_2O . — 0.0999 g Sbst.: 10.95 ccm N (13.5°, 729 mm).

$C_{15}H_{24}N_2$. Ber. C 77.49, H 10.41, N 12.08.

Gef. » 77.40. » 10.54. » 12.37.

Das Spartyrin ist also zu Folge der Analyse um zwei Wasserstoffatome ärmer als Sparteïn; es erweist sich in auffälligem Gegensatze

¹⁾ Zweckmässig mit Baryumhydroxyd, um die Isolirung der ätherunlöslichen Oxydationsproducte nicht zu erschweren.

zu diesem als ungesättigt, indem die schwefelsaure Lösung in der Kälte momentan Permanganat in reichlicher Menge entfärbt. — Auch Chromsäure wirkt besonders leicht auf Spartyrin ein, schon in der Kälte.

Die Base ist linksdrehend, und zwar stärker als Spartein; die spezifische Drehung der ätherischen Lösung ($c = 27.74$) fanden wir $[\alpha]_D^{18.5} = -25.96^\circ$.

Spartyrin lässt sich nicht unzersetzt destilliren, sogar bei einem Versuch der Destillation im Vacuum erlitt es Veränderung. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig.

Charakteristisch für die Base ist eine Gelbfärbung mit Säuren. Sie färbt sich beim Zutritt von Säuredämpfen gelb, auch beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure, worin sie sich dann farblos auflöst. Die Lösung des Chlorhydrates in Alkohol ist tiefgelb.

Chlorhydrat: Schwierig krystallisirend, aus alkoholischer Lösung mit Aether in weissen Flocken gefällt, sehr hygroskopisch, in Wasser spielend löslich und zwar farblos. Das im Vacuum-Exsiccator zur Constanz getrocknete Salz enthielt ein Molekül Krystallwasser, das bei 105° abgegeben wurde.

0.2239 g Sbst.: 0.0121 g H_2O . — 0.2422 g Sbst. (wasserhaltig): 0.2181 g AgCl.

$C_{15}H_{26}N_2Cl_2 + H_2O$. Ber. H_2O 5.57, HCl 22.56.
Gef. » 5.40, » 22.27.

Platinchlorwasserstoffsäures Salz: In Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus 25-procentiger Salzsäure (darin schwer löslich) in sehr schönen, glänzenden, orangegelben Nadeln erhalten wird; in concentrirter Salzsäure ist das Platinat leichter löslich, daraus scheidet es sich in derberen Formen wieder ab. Es krystallisirt mit 3 Mol. Wasser, die es erst bei 130° verliert; es beginnt über 270° unter Verfarbung sich zu zersetzen.

0.1347 g Sbst.: 0.0103 g H_2O . — 0.1242 g Sbst., 0.2146 g Sbst. (wasserhaltig): 0.0346 g, 0.0599 g Pt.

$C_{15}H_{26}N_2Cl_6Pt + 3 H_2O$. Ber. H_2O 7.76, Pt 28.00.
Gef. » 7.64, » 27.87, 27.91.

Oxy-sparteïn, $C_{15}H_{24}ON_2$.

Die Lösung von 83 g Sparteinsulfat, 100 g Chromsäure (entsprechend 6 Atomen Sauerstoff) und 250 g Schwefelsäure in 825 ccm Wasser erhitzt man sechs Stunden am Rückflusskühler. Die Chromsäure wird nicht aufgebraucht; man reducirt den Ueberschuss durch Einleiten von schwefliger Säure und kocht dann das Schwefeldioxyd fort. Dann¹⁾ wird die Flüssigkeit verdünnt und Chrom sowie die gesammte Schwefelsäure mit Baryumhydroxyd

¹⁾ Wenn man auf die Isolirung der Nebenproducte verzichtet, ist es einfacher, durch Alkalischemachen und Ausäthern Oxysparteïn zu gewinnen.

ausgefällt, so zwar, dass weder Schwefelsäure noch Baryum in Lösung bleibt. Nach dem Absaugen concentrirt man das Filtrat, bis sich eine reichliche Menge ölicher Base daraus abscheidet. Durch Extrahiren mit Aether, Trocknen der Lösung mit Pottasche und Eindampfen im Vacuum lässt sich das Oxysparteïn als ein Oel isoliren, das allmählich zu stark lichtbrechenden Nadeln erstarrt. Die Ausbeute betrug 16.6 g (d. i. 28.4 pCt. vom Sparteïn).

Eine zweckmässige Reinigung, die namentlich bei Präparaten zum Ziele führt, die Spartyrin beigemischt enthalten, besteht darin, dass man das Rohproduct in wenig Wasser auflöst, filtrirt und durch Ausäthern der stark alkalisch gemachten Lösung die Base wieder isolirt. Vollkommen rein in tafligen, anscheinend regulären Krystallen, die garnicht hygroskopisch sind, erhielten wir Oxysparteïn durch Umkrystallisiren aus Gasolin, worin es freilich ebenso wie in allen anderen organischen Solventien sehr leicht löslich ist. Den Schmelzpunkt fanden wir constant bei 87.5°, während F. B. Ahrens¹⁾ etwas hygroskopische Nadeln vom Schmp. 84° beschreibt. Die zur Identificirung angeführten Analysen theilen wir mit, da sie besser als die schon vorliegenden für die von Ahrens aufgestellte Formel stimmen.

0.2406 g Sbst.: 0.6390 g CO₂, 0.2106 g H₂O. — 0.1581 g Sbst.: 16.8 ccm N (14.4°, 706 mm).

C₁₅H₂₄ON₂. Ber. C 72.50, H 9.74, N 11.31.

Gef. • 72.43, » 9.73, » 11.58.

Die Beschreibung des Oxysparteïns von Ahrens ist mit Folgendem zu ergänzen: Die Base ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich; sie ist nicht flüchtig mit Wasserdampf, verflüchtigt sich aber merklich mit Aether unter vermindertem Druck. Im Vacuum lässt sich Oxysparteïn ohne Zersetzung destilliren, es geht unter 12.5 mm Druck bei 209° (uncorr.) über. Es ist linksdrehend; die spezifische Drehung wurde für die Lösung in 99-procentigem Alkohol ermittelt (c = 18.12): $[\alpha]_D^{18} = -10.04^\circ$.

Oxysparteïn ist in schwefelsaurer Lösung gegen Kaliumpermanganat beständig, von Chromsäure wird es nur in concentrirt-schwefelsaurer Lösung angegriffen. Mit Benzoylchlorid tritt es bei Wasserbadtemperatur nicht in Reaction; auch Hydroxylamin bleibt selbst in der Hitze und bei Gegenwart von Alkali ohne Einwirkung.

Salze des Oxysparteïns hat Ahrens eingehend untersucht. Um die Base mit den isomeren Lupaninen zu vergleichen, haben wir ausser dem von Ahrens beschriebenen (normalen) Platinat noch das charakteristische Sublimatdoppelsalz und Rhodanat dargestellt.

Chloroplatinat: Das mit der berechneten Menge Platinchlorid dargestellte Salz krystallisirt nach dem Einengen der Lösung rasch in glänzenden, kurzen

¹⁾ Diese Berichte 24, 1096 [1891]; 25, 3607 [1892].

Prismen vom Schmp. 225–227° (unter Zersetzung). Es enthält zwei Mol. Wasser, die bei 130° abgegeben werden.

0.2495 g Sbst. (lufttrocken): 0.0699 g Ft. — 0.1829 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.0535 g Pt.

$C_{15}H_{26}ON_2Cl_6Pt + 2H_2O$. Ber. Pt 28.08. Gef. Pt 28.02.

$C_{15}H_{26}ON_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 29.61. Gef. Pt 29.25.

Dieses Salz fanden wir bei directem Vergleich verschieden von dem Platin-doppelsalz des activen Lupanins, das A. Soldaini¹⁾ sowie L. S. Davis²⁾ beschrieben haben: wir erhielten das Lupaninplatinat in mattröthen Warzen, mit 4 Mol. Krystallwasser krystallisirend, bei 224° unter Zersetzung schmelzend.

0.1392 g Sbst.: 0.0128 g H₂O, 0.0376 g Pt.

$C_{15}H_{26}ON_2Cl_6Pt + 4H_2O$. Ber. H₂O 9.86, Pt 26.69.

Gef. » 9.19, » 27.01.

Quecksilberchloriddoppelsalz: Das von Ahrens erwähnte Salz vom Schmp. 57–58° haben wir nicht gefunden, sondern statt dessen eine charakteristische Verbindung, die als flockiger Niederschlag ausfällt. Er löst sich in Wasser schwer, in Salzsäure desto leichter, je concentrirter sie ist, und lässt sich aus 25-procentiger Salzsäure schön umkrystallisiren. Lange, glänzende Spiesse, die bei 157° zusammenbacken und bei 195° unter Zersetzung schmelzen.

0.1642 g Sbst.: 0.0637 g HgS.

$C_{15}H_{26}ON_2Cl_4Hg$. Ber. Hg 33.81. Gef. Hg 33.44.

Das Quecksilberdoppelsalz des activen Lupanins ist in 25-procentiger Salzsäure viel leichter löslich und krystallisirt schwieriger aus.

Das Rhodanat des Oxysparteins ist von den Salzen der Lupanine, die Soldaini und Davis (l. c.) genau beschrieben haben, deutlich verschieden. Während *d*- und *l*-Lupaninrhodanat bei 188° und das *r*-Salz bei 124° schmilzt, sintert das Oxysparteinsalz schon bei 80° und schmilzt bei 87.5°. Auch löst sich das Letztere leichter in Wasser (schon in der Kälte sehr leicht) und ist hygroskopisch. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether scheidet es sich in Krystallen von regulärem Habitus aus.

Oxydationsproduct $C_{15}H_{24}O_4N_2$.

Bei der Oxydation des Sparteins mit Chromsäure begegnet man stets einem unerquicklichen Nebenproducte von Spartyrin wie von Oxyspartein, einer sauerstoffreichen Verbindung, die nach der Extraction der basischen Oxydationsproducte beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt. Es gelang nicht, sie in krystallisirte Form überzuführen; sie liess sich nur durch wiederholtes Ausfällen mit Aceton aus alkoholischer Lösung einigermaassen reinigen und als weisse, flockige Masse isoliren, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein sehr hygroskopisches Pulver bildete und noch ein Molekül Wasser gebunden enthielt.

Sie schmilzt bei 158° unter Zersetzung, die schon vorher beginnt.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 23, I, 149 [1893].

²⁾ Arch. d. Pharm. 235, 206, 216 [1897].

Analyse der wasserhaltigen Substanz: 0.2352 g, 0.1077 g Sbst.: 0.0099 g 0.0071 g H₂O (bei 80°).

0.2524 g Sbst.: 0.5313 g CO₂, 0.1835 g H₂O. — 0.0961 g Sbst.: 0.2028 g CO₂, 0.0723 g H₂O. — 0.1498 g Sbst.: 12.9 ccm N (17°, 715 mm). — 0.1254 g Sbst.: 10.45 ccm N (16.5°, 708 mm).

Analyse der entwässerten Substanz: 0.1814 g Sbst.: 0.4034 g CO₂, 0.1271 g H₂O. — 0.1689 g Sbst.: 15.6 ccm N (21.5°, 723 mm).



Ber. H₂O 5.74, C 57.27, H 8.33, N 8.93.

Gef. » 4.20, 6.59, » 57.41, 57.55, » 8.16, 8.36, » 9.38, 9.00.

$C_{15}H_{24}O_4N_2$. Ber. C 60.75, H 8.16, N 9.47.

Gef. » 60.65, » 7.78, » 9.96.

Das Oxydationsproduct löst sich in Wasser und Alkohol spielend, ist aber in Aceton, Aether und Chloroform unlöslich. In schwefelsaurer Lösung ist es gegen Permanganat beständig. Beim Ueberhitzen röthen die Dämpfe den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn fast garrnicht. Die Substanz reagirt nicht basisch, sie löst andererseits Kupferoxyd nicht auf und ist unter den üblichen Bedingungen nicht esterificirbar.

Die Verbindung $C_{15}H_{24}O_4N_2$ liefert bei erneuter Behandlung mit Chromsäure in einer Lösung in 50-volumprocentiger Schwefelsäure ein weiteres Oxydationsproduct von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_4N_2$, das in seinem Verhalten und in den Eigenschaften dem Ausgangsproduct sehr ähnlich ist. Die neue Verbindung enthält nach dem Ausfällen mit Aceton aus alkoholischer Lösung $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallalkohol und bläht sich bei 94° stark auf.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz: 0.2034 g Sbst.: 0.4136 g CO₂, 0.1599 g H₂O. — 0.1815 g Sbst.: 16.8 ccm N (15.5°, 716 mm).

Analyse der bei 80° getrockneten Substanz: 0.1179 g Sbst.: 0.2422 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.1284 g Sbst.: 12.8 ccm N (15°, 716 mm).

$(C_{12}H_{22}O_4N_2)_2 + C_2H_5OH$. Ber. C 55.46, H 8.96, N 9.82.

Gef. » 55.46, » 8.74, » 10.18.

$C_{12}H_{22}O_4N_2$. Ber. C 55.76, H 8.58, N 10.88.

Gef. » 56.07, » 8.53, » 10.98.