

z. T. verbraucht wird, d. h. die O₂-Aufnahme erreicht nicht den zuvor gefu-
hden vollen Betrag von 269 cmm O₂, sondern nur etwa 80% dieses Vo-
lumens.

Einfluß von Eisen auf die Autoxydation bei p_H = 8.0.

Ansätze: 1. Wie 1 (S. 135), aber T = 0° (Borat-Puffer), 2. Wie 1, aber 0.1 ccm m/500-
FeCl₂ am Anfang zugefügt, 3. Wie 2, aber 0.25 ccm m/10-HCN mit Sauerstoff-Lösung
zugegeben.

Konzentration von Leuko-methylenblau: Überall 1 × 10⁻⁴-mol.

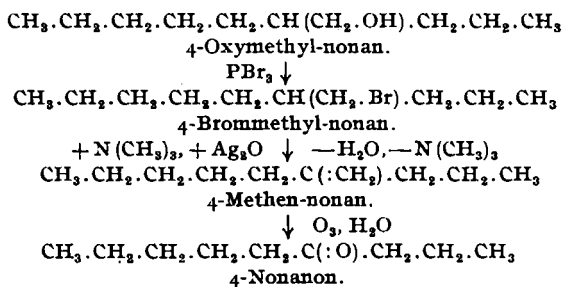
	1. (5 × 10 ⁻⁴ -mol. O ₂)	2. (5 × 10 ⁻⁴ -mol. O ₂ + 4 × 10 ⁻⁵ Fe'')	3. (5 × 10 ⁻⁴ -mol. O ₂ , 4 × 10 ⁻⁵ -mol. Fe'', 5 × 10 ⁻³ -mol. HCN)			
Zeit	14.0	17.0	2.6	2.8	6.5	7.0
(Min.)	13.0	16.0	2.9		4.5	5.0
Mittelwert	15.0		2.8		5.8	

Zusatz von Eisen in der angegebenen Konzentration bewirkt eine Be-
schleunigung um das 5-fache. Diese Beschleunigung wird durch die 125-fach
molare Konzentration von Blausäure auf die Hälfte vermindert. Die Ab-
hängigkeit der Färbungszeit von der Temperatur ist die normale: Bei 37°
im Mittel 1.4, bei 0° 15.0 Min.

22. K. Winterfeld und F. W. Holschneider: Über die Kon- stitution des Lupinins (I. Mitteil.).

[Aus d. Pharmazent. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 21. November 1930.)

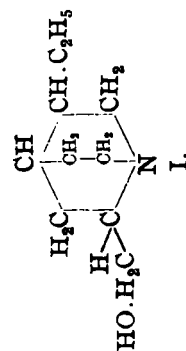
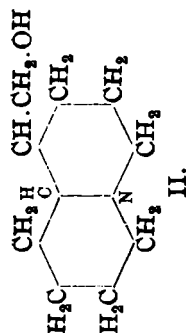
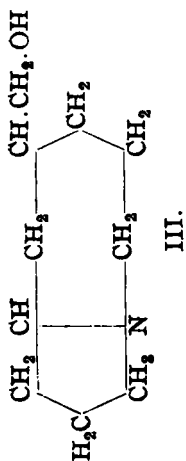
Für das Lupinin, C₁₀H₁₉ON, einem Alkaloid der gelben Lupine,
Lupinus luteus, sind in den letzten Jahren drei Konstitutions-Formeln auf-
gestellt worden. Formel I von Cl. Schöpf¹⁾, Formel II und III von P. Kar-
rer²⁾ und ihren Mitarbeitern. Cl. Schöpf suchte seine Formel durch Ver-
gleich mit ähnlich zusammengesetzten Abbauprodukten der China-Alkaloide
zu stützen. Jedoch ergaben sich keine Analogien. Dagegen gelang es
P. Karrer, gewichtige Beweise für die von ihm aufgestellten Konstitutions-
formeln zu erbringen. Er unterwarf das Lupinin dem Hofmannschen
Abbau, der so durchgeführt wurde, daß die jeweils entstandenen unges-
ättigten Zwischenprodukte sofort hydriert wurden. Nach Eliminierung
des Stickstoffs verblieb ein einfach ungesättigter Alkohol C₁₀H₂₀O,
der über den gesättigten Alkohol C₁₀H₂₂O in den ungesättigten
Kohlenwasserstoff C₁₀H₂₀ übergeführt wurde. Bei der Ozon-Spaltung
dieses Kohlenwasserstoffs fand Karrer das 4-Nonanon:



¹⁾ A. 465, 97 [1928].

²⁾ Helv. chim. Acta 11, 1062 [1928].

Dieses Ergebnis führte P. Karrer¹⁾ dazu, dem Lupinin die Formel II oder III zuzuerteilen, die die primäre Alkoholgruppe am vierten Kohlenstoffatom, vom Stickstoff aus gerechnet, tragen.



Im Verfolg unserer Untersuchungen²⁾ über die Alkaloide der Lupinen sind wir bezüglich der Konstitution des Lupinins zu Ergebnissen gelangt, die die von Karrer angenommene Formel II bestätigen, darüber hinaus aber zeigen, daß das Lupinin — ein Aminoalkohol — keinen einheitlichen Körper darstellt, vielmehr begleitet ist von einem Struktur-Isomeren. Das Schema auf S. 139 zeigt den Weg, der uns zu diesem Ergebnis führte.

Die in diesem Schema angegebenen Zwischenprodukte V—X sind, wie aus dem Versuchs-Teil ersichtlich, nach wiederholter Reinigung auf ihre Zusammensetzung und Eigenschaften hin untersucht worden. Allerdings hat es den Anschein, als ob diese Zwischenstufen trotz sorgfältigster Reinigung keine einheitlichen Produkte darstellen, vielmehr ein äußerst schwer trennbares Gemisch. Darauf weisen sowohl die nicht ganz scharfen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte einzelner Salze, als auch die unscharfen Schmelzpunkte der *N*-Derivate des verseiften Lupinin-cyanamids hin. So zeigten z. B. der Schmelzpunkt und die Krystallform des β -Naphthalinsulfo-Derivates, je nachdem ob diese Verbindung aus Methylalkohol, aus Petroläther oder Aceton umgelöst wurde, erhebliche Schwankungen. Die gleiche Erscheinung beobachteten wir beim Dibenzoylprodukt des halbverseiften Lupinan-cyanamids.

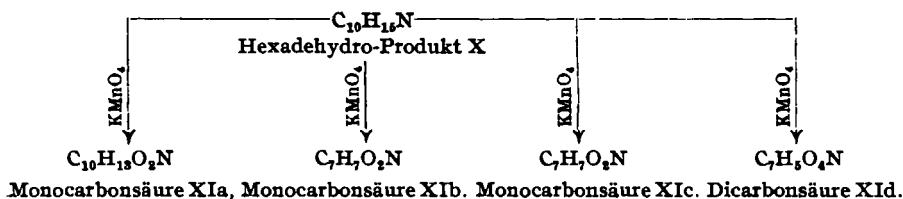
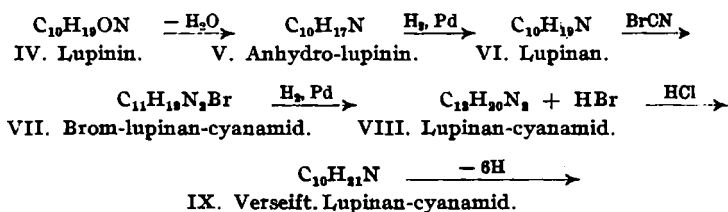
Auf Grund der Analysen und seiner Eigenschaften stellt Zwischenprodukt VII das Brom-lupinan-cyanamid dar. Zwischenprodukt VIII das Lupinan-cyanamid. Zwischenprodukt IX besitzt ein sekundär cyclisch gebundenes N-Atom und alle Eigenschaften eines Piperidin-Derivats, Produkt X ein tertiär cyclisch gebundenes N-Atom und alle Eigenschaften eines Pyridin-Homologen.

Die Oxydation des Hexadehydro-Produktes X wurde in wäßriger Lösung unter Zugabe von wechselnden Mengen Kaliumpermanganat in drei getrennten Ansätzen durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Oxydationsprodukte XIa, XIb, XIc, XI d, lieferten gut kristallisierte Kupfersalze, die sich in Farbe und Krystallform weitgehend unterschieden. Säure XI d stellte die α, β -Pyridin-dicarbonsäure (Chinolinsäure) dar, Säure XI b

¹⁾ Karrer zieht noch eine Reihe weiterer Konstitutionsformeln für das Lupinin in Betracht, die ebenfalls zum Teil die primäre Alkoholgruppe am vierten Kohlenstoffatom tragen, aber weniger wahrscheinlich sind.

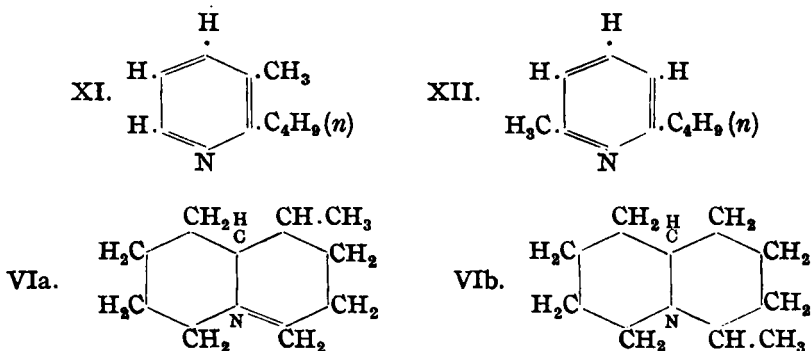
²⁾ Zur Kenntnis des Sparteins, I. Mitteil. Arch. Pharmaz. **266**, 299 [1928], II. Mitteil. Arch. Pharmaz. **267**, 433 [1929], III. Mitteil. Arch. Pharmaz. **268**, 372 [1930].

die α -Methyl-pyridin- α' -carbonsäure. Durch Vergleich dieser Säuren und ihrer Salze mit den entsprechenden synthetisch dargestellten Säuren und Salzen, sowohl in bezug auf Krystallform, Schmelzpunkt als auch Misch-Schmelzpunkt, wurde dieser Befund bestätigt. Säure XIc stellt die β -Methyl-pyridin- α -carbonsäure dar.

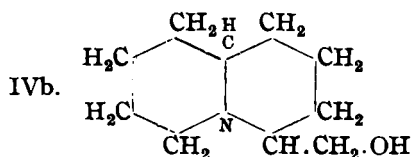
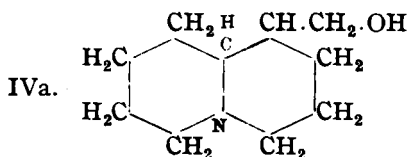


Säure XIa ist auf Grund der Analysen eine Monocarbonsäure, die ebenso wie die drei anderen Säuren, die für die α -Pyridin-carbonsäuren charakteristische Eisensalz-Reaktion gibt. Auch diese Säure muß daher die Carboxylgruppe in α -Stellung zum N-Atom tragen. Dagegen befindet sich der Rest C_4H_9 in α' -Stellung zum N-Atom, wie aus der Zusammensetzung der anderen, von uns gefundenen Säuren geschlossen werden muß. Ferner muß dieser Rest C_4H_9 eine unverzweigte Kohlenstoffkette darstellen, dafür sprechen sowohl der außerordentlich langsame Oxydations-Verlauf, als auch das Ausbleiben der Pyrrol-Reaktion beim Lupinan und Lupinin. Säure XIa ist also danach die α -*n*-Butyl-pyridin- α' -carbonsäure, deren Synthese wir in Angriff genommen haben.

Da das Hexadehydro-Derivat X ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$), das seinem Verhalten nach kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch von Pyridin-Derivaten darstellt, bei der Oxydation vier verschiedene Pyridin-carbonsäuren lieferte, so folgt daraus für seine Zusammensetzung, daß es ein Gemisch der beiden Pyridin-Derivate XI und XII ist. Das Pyridin-Derivat XI, das α -*n*-Butyl-



β -methyl-pyridin, erklärt ohne weiteres die Entstehung: 1. der α , β -Pyridin-dicarbonssäure (Chinolinsäure), 2. der β -Methyl-pyridin- α -carbonssäure



säure bei der Oxydation; aus dem Pyridin-Derivat XII, dem α -Butyl- α' -methyl-pyridin, bilden sich dagegen 1. die α -Methyl-pyridin- α' -carbonssäure und 2. die α -*n*-Butyl-pyridin- α' -carbonssäure. Das verseifte Lupinancyanamid IX stellt demnach ein Gemisch von α -*n*-Butyl- β -methyl-piperidin und α -Methyl- α' -*n*-butyl-piperidin dar.

Das Lupinan VI ist ein Gemisch der beiden Struktur-Isomeren VIa und VIb, das Lupinin IV schließlich ein Gemisch der beiden Struktur-Isomeren IVa und IVb. Mit dieser Tatsache finden auch die schwankenden Schmelzpunkte der Salze und Derivate der in dem Abbau-Schema aufgeführten Zwischenprodukte eine befriedigende Erklärung. Sie sind vornehmlich darauf zurückzuführen, daß das Lupinin kein einheitliches Produkt ist, sondern ein Gemisch zweier Struktur-Isomeren.

Was nun das Mengenverhältnis dieser beiden Isomeren betrifft, so muß auf Grund der Tatsache, daß bei den durchgeführten Oxydations-Ansätzen Chinolinsäure und in geringerer Menge α -Methyl-pyridin- α' -carbonssäure, ferner β -Methyl-pyridin- α -carbonssäure und die Säure $C_{10}H_{13}O_2N$ gefunden wurde, geschlossen werden, daß das Struktur-Isomere IVa in überwiegender Menge in dem von uns aus dem Samen der gelben Lupine isolierten Lupinin vorliegt, das Struktur-Isomere IVb dagegen in geringerer Menge. Für das Struktur-Isomere IVb schlagen wir die Bezeichnung Allo-lupinin vor.

Da trotz sorgfältigster Aufarbeitung der Oxydationsprodukte nur die vier oben angeführten Pyridin-carbonsäuren erhalten, dagegen α -Picolinsäure, deren Kupfersalz durch seine eigenartig blauviolette Farbe besonders hervorsteht, selbst nicht in Spuren aufgefunden wurde, so folgt daraus, daß bei der Bromcyan-Einwirkung auf Lupinan fast ausschließlich der nicht substituierte Ring die Aufspaltung erleidet. Das gleiche Verhalten hat auch Mugdan⁵⁾ bei der Spaltung des Dimethyl-coniumhydroxyds beobachtet.

Die Tatsache, daß P. Karrer bei dem Abbau des Lupinins nur das 4-Nonanon, nicht aber die Pelargonsäure, die das struktur-isomere Allo-lupinan bei dem Abbau nach Karrer liefern müßte, erhielt, erklärt sich einmal durch die geringere Beimengung, zweitens durch die Konstitution dieses Isomeren. Karrer beobachtete nämlich, daß nach 3-maliger Anlagerung von Jodmethyl, Umsetzung mit Ag_2O und anschließender Verkochung der quartären Ammoniumbase erhebliche Mengen stickstoff-haltiger Basen im Destillationskolben verbleiben.

Er führt dies darauf zurück, daß bei der Verkochung der Ammoniumbase teilweise Abspaltung von Methylalkohol erfolgt. Diese leichte Abspaltung von Methylalkohol ist aber gerade bei dem Allo-lupinin IVb infolge der

⁵⁾ A. 298, 131.

Nachbarschaft der alkoholischen Hydroxylgruppe zum Stickstoff leicht verständlich. Dieses hat sich daher dem Hofmannschen Abbau weitgehend entzogen und ist als stickstoffhaltiger Anteil im Destillations-Rückstand verblieben.

In diesem Zusammenhang sei noch auf eine andere Beobachtung eingegangen, die K. Krieg⁶⁾ beim Lupinin gemacht hat. Löst man Lupinin in trockenem Benzol, preßt in dieses metallisches Natrium und läßt das Gemisch 3 Tage sieden, so wird das linksdrehende Lupinin quantitativ in eine rechtsdrehende Base umgelagert, die wegen der gleichen Zusammensetzung wie Lupinin die Bezeichnung Iso-lupinin erhielt. Während nun die Umlagerung von Lupinin in Iso-lupinin verhältnismäßig leicht erfolgt, gelingt es umgekehrt nicht, rechtsdrehendes Iso-lupinin in linksdrehendes Lupinin zurückzuverwandeln. Eine Racemisation, wie man vielleicht hätte vermuten können, ist also ausgeschlossen. Wurde nun das Iso-lupinin mit Chromsäure oxydiert, so entstand ausschließlich die von Willstätter und Fournau⁷⁾ beschriebene rechtsdrehende Lupininsäure. Neben dieser rechtsdrehenden Lupininsäure liefert das Lupinin bei kürzerer Oxydationsdauer in erheblichen Mengen eine linksdrehende Lupininsäure, wie sowohl Cl. Schöpf⁸⁾ als auch H. Steinsiek⁹⁾ fanden.

Wird nun der Ester dieser linksdrehenden Lupininsäure nach Bouveault und Blanc in den zugehörigen Alkohol übergeführt, so gelangt man zum rechtsdrehenden Iso-lupinin und nicht, wie man vielleicht erwarten sollte, zum Lupinin. Diese Tatsachen führen zu dem Schluß, daß Lupinin in zwei isomeren Formen auftreten kann, und zwar in einer stabilen und einer meta-stabilen. Schon Krieg weist darauf hin, daß das in der Natur vorkommende Lupinin wahrscheinlich die meta-stabile Form, das Iso-lupinin dagegen die stabile Form des Alkaloides darstellt.

Im folgenden geben wir eine Übersicht über die Eigenschaften dieser beiden Formen des Lupinins:

Iso-lupinin: aus Petroläther feine, spitze, seidig glänzende Nadeln, Schmp. 76—78°, $[\alpha]_D = +38.17^\circ$.

Lupinin: aus Petroläther derbe, fischgräten-ähnliche Krystalle, Schmp. 68—69°, $[\alpha]_D = -23.52^\circ$.

Der Misch-Schmelzpunkt beider Isomeren gibt eine starke Depression und liegt bei 40—42°.

Wie läßt sich nun diese eigenartige Umlagerung des Lupinins an Hand der ermittelten Konstitutionsformeln deuten? Betrachtet man die Konstitutionsformel des Lupinins, so sieht man, daß hier analog dem Dekahydronaphthalin, die Ringkombination Sechsring-1.2-Sechsring vorliegt. Nur handelt es sich hier um ein heterocyclisches Ringsystem, und zwar um ein solches, in dem der Stickstoff die eine Verknüpfungsstelle für die beiden Sechsringe bildet. Auch für ein solches Ringsystem läßt sich voraussehen, daß es analog dem Dekalin in *cis-trans*-Formen auftreten kann. Modell-Betrachtungen an Hand der Kohlenstoff-Modelle nach Goth ergeben ferner, daß das Auftreten dieser Formen spannungsfrei möglich ist. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, daß die beiden aufgefundenen Formen des Lu-

⁶⁾ K. Krieg, Dissertat., Marburg 1928.

⁷⁾ B. 35, 1918 [1902].

⁸⁾ A. 465, 97ff. [1928].

⁹⁾ H. Steinsiek, Dissertat., Marburg 1927.

pinins — Lupinin und Iso-lupinin — im Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie zueinander stehen¹⁰⁾. Und zwar muß das Lupinin die energie-reichere *cis*-Form, das Iso-lupinin die *trans*-Form darstellen. Jedoch wird erst der Vergleich des Energie-Inhaltes der beiden Isomeren und ihrer physikalischen Eigenschaften eine endgültige Aussage gestatten.

Die Zahl der Isomerie-Möglichkeiten beim Lupinin wird aber noch dadurch erhöht, daß außer den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Lupinin-Molekül auch noch die beiden an den tertiären Kohlenstoffatomen befindlichen H-Atome in *cis*- und *trans*-Stellung zueinander stehen können.

Um die Erscheinung dieser *cis-trans*-Isomerie an einem einfacher gebauten Modell nachprüfen zu können, werden wir die Synthese des nicht-substituierten Lupinin-Ringes in Angriff nehmen.

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial zu nachfolgenden Versuchen stand uns ein aus Merckschem Roh-Lupinin gewonnenes, noch stark verunreinigtes Lupinin zur Verfügung, das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus leicht siedendem Petroläther in reinem Zustande in derben, fischgräten-ähnlichen Krystallen von dem in der Literatur angegebenen Schmp. 68—69° erhalten wurde. Dieses Rein-Lupinin wurde nach den Angaben von Willstätter und Fournéau durch Kochen in eisessig-schwefelsaurer Lösung bei 180° in Anhydro-lupinin übergeführt, aus welchem durch Hydrieren mit Palladium-Calciumcarbonat als Katalysator das Lupinan vom Sdp.₁₃ 82—83°, Sdp.₉ 75—76°, erhalten wurde.

Aufspaltung des Lupinans mit Hilfe von Bromcyan.

Zu einer trocknen, im Sieden befindlichen Lösung von 1 Mol. Lupinan in der 10-fachen Menge Benzol tropfte langsam eine ebenfalls gut getrocknete Lösung von 1 Mol. Bromcyan in der 12-fachen Menge des gleichen Lösungsmittels unter sorgfältigem Feuchtigkeits-Ausschluß und gutem Rühren zu. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck stellte das Reaktionsprodukt eine gelbe bis hellrote, dicke Flüssigkeit dar. Zur völligen Reinigung des Aufspaltungsproduktes ist es vorteilhaft, dasselbe kurz der Wasserdampf-Destillation zu unterwerfen, um anhaftendes Benzol und Lupinan zu entfernen. Nach Aufnahme des mit Wasserdampf äußerst schwer flüchtigen Rückstandes in Äther und Waschen der Äther-Lösung mit verd. Lauge und Säure läßt sich das Brom-lupinan-cyanamid, $C_{11}H_{19}BrN_2$ ¹¹⁾, in analysen-reinem Zustand in einer Ausbeute von 90% d. Th. erhalten. Das Brom-lupinan-cyanamid stellt eine gelbe bis hellrote, ölige Flüssigkeit dar. Es ist sehr wenig löslich in 15-proz. Salzsäure, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Äther und Benzol.

5.220 mg Sbst.: 9.880 mg CO₂, 3.53 mg H₂O. — 3.450 mg Sbst.: 0.313 ccm N (22.5°, 752 mm). — 3.338 mg Sbst.: 0.302 ccm N (23.5°, 752 mm). — 3.232 mg Sbst.: 0.985 mg Br.

$C_{11}H_{19}BrN_2$ (259.15). Ber. C 50.96, H 7.39, N 10.81, Br 30.84.

Gef. „ 51.63, „ 7.56, „ 10.37, 10.32, „ 30.48.

Irgendwelche krystallisierte Salze des Brom-lupinan-cyanamids waren nicht zu erhalten. Meist resultierten nur ölige Niederschläge.

¹⁰⁾ W. Hüchel, Der gegenwärtige Stand der Spannungs-Theorie, Verlag Bornträger, 1927.

¹¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. angemeldet.

Ersatz des Broms durch Wasserstoff: Die Eliminierung des Halogens im Brom-lupinan-cyanamid gestaltet sich schwierig. Reduktionsversuche, wie solche mit Zink und Essigsäure oder mit palladiertem Zink und gesättigter Salzsäure bei niederer Temperatur führten zu keinem Ergebnis. Selbst die beim Abbau des Monobrom-sparte-in-cyanamids mit Vorteil angewandte Methode, das Brom durch Zinn und Salzsäure zu entfernen, blieb erfolglos. Erst das Verfahren von Busch und Stoeve führte hier zum Ziele und lieferte ein brom-freies Produkt. So wurden 22.8 g Brom-lupinan-cyanamid in 120 g Methylalkohol gelöst und hierzu eine Lösung von 8 g reinstem Ätzkali in 120 g Methylalkohol zugefügt. Sodann wurden 10 g Palladium-Calciumcarbonat (ca. 2-proz.) zugegeben. Der Wasserstoff-Verbrauch geht anfänglich sehr langsam vor sich, um dann plötzlich äußerst lebhaft zu werden. Sobald die Reaktion sich verlangsamte, wurden weitere 10 g Katalysator zugegeben und bis zum praktischen Stillstand des Wasserstoff-Verbrauchs hydriert. Aufgenommen wurden hierbei insgesamt 2050 ccm H_2 (theoret. erforderlich 1971 ccm H_2).

Zur Isolierung des Lupinan-cyanamids, $C_{11}H_{20}N_2$, wurde vom Unlöslichen filtriert, das alkohol.-alkal. Filtrat bis zur schwach sauren Reaktion mit konz. Salzsäure versetzt, von ausgeschiedenem KCl abgesaugt und das alkohol. Filtrat nach Zusatz einiger ccm Wasser im Vakuum vom Methylalkohol befreit. Der Rückstand wurde alkalisch gemacht und das Reduktionsprodukt in Äther aufgenommen. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine hellgelbe Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch.

Das rohe Cyanamid, das die Beilstein-Probe auf Halogen nicht mehr gab, wurde zunächst vorsichtig auf ca. 80° erwärmt. Hierbei destillierte ein Gas über, das in n_{10} -HCl aufgefangen wurde. Beim Versetzen der eingeengten HCl-Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure fiel ein hellgelbes Pt-Salz aus, das sich als reiner Platin-Salmiak erwies. Sodann wurde das Reduktionsprodukt wieder in Äther gelöst, und die ätherische Lösung mehrmals mit n_{100} -HCl ausgeschüttelt. Diese HCl-Ausschüttelung gab, nachdem sie nochmals mit Äther ausgewaschen worden war, nach dem Einengen mit Platinchlorwasserstoffsäure einen orangeroten, krystallinen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus viel Wasser, dem wenig verd. Salzsäure zugesetzt war, feine, orange gefärbte Krystallnadeln vom Schmp. $217-218^\circ$ unt. Zers. lieferte. Es handelte sich um das Platinsalz einer als Nebenprodukt (s. S. 141) entstandenen Base $C_{11}H_{24}N_2$, das sich als krystallwasser-frei erwies.

4.880 mg Sbst.: 6.150 mg CO_2 , 2.64 mg H_2O , 1.216 mg Pt. — 3.218 mg Sbst.: 0.199 ccm N (25° , 753 mm). — 3.562 mg Sbst.: 0.897 mg Pt. — 3.260 mg Sbst.: 0.814 mg Pt.

$(C_{11}H_{24}N_2)_2, H_2PtCl_6$ (778.556).

Ber. C 33.92, H 6.47, N 7.19, Pt 25.08.

Gef. „ 34.37, „ 6.05, „ 7.03, „ 24.91, 25.18, 24.97.

Aus dem Pt-Salz wurde nach dem Zerlegen durch H_2S ein amorphes Hg-Salz der gleichen Base $C_{11}H_{24}N_2$ erhalten, das beim Umlösen in feinen, langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. $124-125^\circ$ krystallisierte.

Die mit n_{100} -HCl ausgeschüttelte Äther-Lösung wurde schließlich über K_2CO_3 getrocknet, der Äther abdestilliert und das brom-freie Cyanamid $C_{11}H_{20}N_2$ als ein hellgelbes, blankes und leicht-bewegliches Öl von lauch-ähnlichem Geruch erhalten. Der zuvor vorherrschende NH_3 -Geruch war verschwunden. Ausbeute 85% d. Th., bezogen auf Brom-lupinan-cyanamid.

Verseifung des Lupinan-cyanamids zur sek. Base $C_{10}H_{21}N$.

16 g Cyanamid wurden in einer Mischung von 75 ccm 96-proz. Alkohol und 120 ccm konz. Salzsäure gelöst und 23 Stdn. bei 95–98° am Rückfluß erwärmt. Die alkohol.-salzsaure Lösung wurde unter vermindertem Druck fast völlig eingengt, wobei sich Ammoniumchlorid allmählich ausschied. Nach Versetzen des Rückstandes mit wenig Wasser wurde zwecks Entfernung der geringen nicht-basischen Verunreinigungen mit Äther ausgeschüttelt. Der wäßrig-salzsaure Teil wurde alkalisch gemacht und die sek. Base mit Wasserdampf übergetrieben. Zur weiteren Reinigung wurde das Imid unter vermindertem Druck rektifiziert.

Die sek. Base $C_{10}H_{21}N$ stellt eine farblose Flüssigkeit von an faules Heu erinnerndem Geruch dar. Sie ist in den meistgebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser dagegen sehr schwer. Sdp.₁₁ 101 bis 102° ohne Zers. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht die Base unt. Zers. bei ca. 169–171° über. Mit Levinschem Reagens gibt das Imid die den Piperidinen eigentümliche Reaktion, speziell eine blauviolette Färbung.

5.305 mg Sbst.: 15.06 mg CO_2 , 6.41 mg H_2O . — 2.525 mg Sbst.: 0.206 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{10}H_{21}N$ (155.23). Ber. C 77.33, H 13.64, N 9.03. Gef. C 77.42, H 13.52, N 9.18.

Das Chlorhydrat der sek. Base krystallisiert aus absol. Äther und einigen Tropfen Chloroform in langen, abgebrochenen, spießigen und luft-beständigen Blättchen vom Schmp. 151–153°. Es löst sich sehr leicht in Wasser unter schwach saurer Reaktion, leicht in Alkohol, weniger leicht in Chloroform und schwerer in Äther und Petroläther. Eine Lösung von 0.0508 g in 10 ccm 96-proz. Alkohol drehte bei einer Rohrlänge von 10 ccm den polarisierten Lichtstrahl nicht.

3.638 mg Sbst.: 8.36 mg CO_2 , 3.04 mg H_2O . — 2.575 mg Sbst.: 0.178 ccm N (21°, 728 mm). — 3.065 mg Sbst.: 0.196 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{10}H_{21}N, HCl$ (191.70). Ber. C 62.63, H 11.57, N 7.30. Gef. C 62.68, H 11.19, N 7.16, 7.56.

Das Jodhydrat der Base stellt ein gut krystallisiertes Salz dar, das sich jedoch bald am Licht verfärbt. Das Bromhydrat, $C_{10}H_{21}N, HBr$, ist ebenfalls krystallin und weniger leicht löslich in Wasser als das Chlorhydrat. Es läßt sich aus Chloroform-Gasolin umkrystallisieren. Der Schmp. wurde bei 168–170° gefunden.

N-Derivate der sek. Base $C_{10}H_{21}N$.

Sowohl das N-Benzoyl- als auch das N-p-Nitrobenzoyl-Derivat, die beide durch Benzoylieren der Base nach Schotten-Baumann gewonnen und durch wiederholtes Waschen mit Säure und Lauge gereinigt wurden, stellen gelbe, ölige Körper dar, die in verd. Säuren und Wasser praktisch unlöslich, leicht löslich jedoch in den meisten organischen Lösungsmitteln sind und schwach aromatischen Geruch besitzen. Die Benzoyl-Gruppe haftet außerordentlich fest am Stickstoff; ihre Lostrennung gelingt erst quantitativ bei 4–5-stdg. Erhitzen des Benzoyl-Derivates mit konz. Salzsäure auf 150°. So wurden aus 2.3 g Benzoyl-Produkt: 1.05 g Benzoesäure isoliert (theoretisch 1.08 g).

Ebenso stellt das Acetyl-Derivat eine in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit dar, die den Imid eigenen Geruch nicht mehr aufweist. Mit β -Naphthalin-sulfochlorid liefert das Imid ein öliges Sulfoderivat, das bald krystallin wird. Spitz zulaufende Blättchen aus wasser-haltigem Methylalkohol; Schmp. 86–87°. Aus Petroläther ist es etwas körnig und

von höherem Schmelzpunkt erhältlich, während es aus Aceton den niederen Schmp. 57—59° zeigt.

3.809 mg Sbst.: 0.151 ccm N (23°, 721 mm). — 6.710 mg Sbst.: 0.267 ccm N (23°, 721 mm).

$C_{20}H_{27}O_2SN$ (345.39). Ber. N 4.05. Gef. N 4.34, 4.35.

Beim Erwärmen des Chlorhydrates des Imids mit konz. wäßriger Kaliumcyanat-Lösung scheidet sich bald ein dickes Öl ab, das beim Behandeln mit Benzoylchlorid ein krystallisiertes Benzoyl-Derivat liefert, das, aus wasser-haltigem Methylalkohol umkrystallisiert, den Schmp. 169 bis 170° aufweist und ein Dibenzoyl-Derivat des halbverseiften Lupinan-cyanamids, $C_{10}H_{20}N.CO.N(CO.C_6H_5)_2$, darstellt welches auch bei mäßiger Verseifung des Lupinan-cyanamids mit alkohol. Salzsäure bei 85° erhalten wurde.

6.717 mg Sbst.: 0.415 ccm N (23°, 729 mm).

$C_{25}H_{30}O_3N_2$ (406.39). Ber. N 6.89. Gef. N 6.84.

Verseifung des Lupinan-cyanamids bei 85°.

Bei diesem Versuche wurden 13.2 g Cyanamid in einer Mischung von 100 ccm 96-proz. Alkohol und 100 ccm konz. Salzsäure gelöst und das Gemisch ca. 24 Stdn. unter guter Rückfluß-Kühlung auf 85° erhitzt; es verfärbte sich hierbei kaum. Die Aufarbeitung vollzog sich in gleicher Weise wie bei dem Verseifungs-Versuch bei höherer Temperatur angegeben wurde, nur daß hier das Produkt nicht mit Wasserdampf behandelt wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der fast völlig eingeeengte Rückstand alkalisch gemacht und gut ausgeäthert. Nach Verjagen des Äthers bildete der basische Rückstand eine hellgelbe Flüssigkeit. Er wurde derart benzoyliert, daß zu 6 g Rohbase 6 g Benzoylchlorid ohne Verdünnungsmittel zugegeben wurden. Die hierbei auftretende Erwärmung unter starker Nebelbildung wurde durch Kühlen mit fließendem Wasser gemildert. Nach Zusatz von 30 ccm 10-proz. NaOH wurde bis zum Verschwinden des Chlorid-Geruches geschüttelt, wobei sich allmählich das schon oben erwähnte Dibenzoyl-Produkt des halbverseiften Lupinan-cyanamids halbfest abschied. Nach dem Waschen der Äther-Lösung des roten Benzoylierungs-Gemisches mit verd. Säure und Lauge bildete das isolierte Benzoylierungs-Produkt eine helle, schwer bewegliche, ölige Flüssigkeit, die bald in einen Krystallbrei überging. Nach mehrmaligem Umlösen des festen Produktes aus wasser-haltigem Methylalkohol zeigte es den Schmp. 170—171°. Beim Umlösen aus Methylalkohol und Aceton läßt sich dieser Schmelzpunkt noch wesentlich erhöhen (auf 177—178°), doch hat dies auf die Analysen-Resultate keinen wesentlichen Einfluß.

8.216 mg Sbst. (Schmp. 170—171°): 21.70 mg CO_2 , 5.32 mg H_2O . — 5.177 mg Sbst.: 0.312 ccm N (20°, 729 mm). — 3.147 mg Sbst. (Schmp. 177—178°): 8.35 mg CO_2 , 2.10 mg H_2O . — 5.272 mg Sbst.: 0.323 ccm N (20°, 729 mm).

$C_{25}H_{30}O_3N_2$ (406.39). Ber. C 73.85, H 7.44, N 6.89.

Gef. „ 72.03, 72.30, „ 7.24, 7.47, „ 6.74, 6.85.

Aus der methylalkoholischen Mutterlauge wurde fast nur noch das Benzoyl-Produkt der völlig verseiften Base erhalten.

Verseifung des Lupinan-cyanamids in schwefelsaurer Lösung.

Etwa 2 g Cyanamid wurden in einem Gemisch von 10.5 g konz. Schwefelsäure und 10.5 g Wasser gelöst und das Ganze $8\frac{1}{2}$ Stdn. in lebhaftem Sieden (bei ca. 140°) gehalten. Nach dieser Zeit war in der vorgelegten Barytlaug neben reichlicher BaCO_3 -Abscheidung braunrote Verfärbung und geringe Verkohlung zu beobachten. Aus der H_2SO_4 -Lösung wurden nach dem Alkalisich-machen und Ausäthern an basischem Produkt 1.4 g eines hellbraunen, blanken Öls von stark amin-ähnlichem Geruch gewonnen.

Zur Prüfung, ob völlige Verseifung bei diesem Versuch stattgefunden hatte, wurde das oben erwähnte hellbraune Verseifungsprodukt in ca. 10 g einer Mischung von 37.5 g konz. Schwefelsäure und 12.5 g Wasser gelöst und $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 160° erhitzt. Hierbei trat wohl CO_2 -Abspaltung, doch gleichzeitig auch tiefbraune Verfärbung und teilweise Verkohlung ein, so daß der Versuch sogleich abgebrochen werden mußte. Ferner war nach dem Erkalten starker SO_2 -Geruch zu beobachten. Das schwefelsaure Reaktionsgemisch bildete eine trübe, rotbraune Flüssigkeit. Durch verschiedenmaliges Ausschütteln mit Äther wurde die Trübung entfernt. Aus dieser Äther-Ausschüttelung wurde nach dem Trocknen über Na_2SO_4 ein braunes, leichtes Öl von merkwürdigem Geruch und saurer Reaktion erhalten. Zur weiteren Reinigung wurde es zunächst mit Wasserdampf destilliert. Es stellte hiernach eine leicht gelb gefärbte Flüssigkeit dar von an Schweiß erinnerndem Geruch und saurer Reaktion. In Wasser ist das Öl sehr schwer löslich. Bei der Destillation im Vakuum geht es bei 9 mm Druck bei 130 — 132° als eine farblose, ölige Flüssigkeit von dill-ähnlichem Geruch, noch stark saurer Reaktion und brennendem Geschmack über. Die Analyse ergab C 71.35, H 11.77, N 7.67. Die Fichtenspan-Reaktion auf Pyrrol war negativ.

Reduktion des Lupinan-cyanamids zur Base $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2$.

Zur Klärung der Frage, ob die Bildung der als Nebenprodukt beim Ersatz des Broms durch Wasserstoff im Brom-lupinan-cyanamid entstehenden Base $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (s. S. 143) auf eine partielle Reduktion der CN-Gruppe zu $\text{CH}_2\text{.NH}_2$ zurückzuführen ist, wurden 0.5 g Cyanamid, das zuvor ca. 10-mal mit $n/_{10}$ -HCl zur Entfernung eventuell vorhandener sek. oder prim. Basen in ätherischer Lösung ausgezogen worden war, in 25 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und bei Zusatz von 2 g Palladium-Calciumcarbonat als Katalysator unter Wasserstoff geschüttelt. Der Wasserstoff-Verbrauch geht sehr langsam vor sich, in 2 Stdn. 136 ccm H_2 , während theoretisch dem Übergang in die $\text{CH}_2\text{.NH}_2$ -Gruppe 122.3 ccm H_2 entsprechen.

Aus der alkohol. Lösung wurde mit Platinchlorwasserstoffsäure ein in orange-farbenen, feinen Nadeln kristallisierendes Salz erhalten, das sich nach dem Umlösen durch den Schmp. 216 — 217° unt. Zers. als mit dem auf S. 143 beschriebenen Pt-Salz der Base $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2$ identisch erwies

Dehydrierung der sek. Base $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$ zu einer tert. Base $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$.

5 g der sek. Base $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$ wurden in einer Mischung von 2.5 g Eisessig und 18 g Wasser bei Gegenwart von 34 g Silberacetat 5—6 Stdn. im Bombenrohr auf ca. 180° erhitzt. Der dunkelbraune Röhren-Inhalt wurde mit Wasser verdünnt, vom metallischen Silber abgesaugt, stark alkalisch gemacht und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das wäßrige Destillat, in dem sich der basische Teil ölig abschied, wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Zur Reinigung der tert. Base wurde der Äther-Rückstand nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid behandelt, wodurch unveränderte sek. Base entfernt wurde. Alsdann wurde wiederum in Äther

aufgenommen und dieser Lösung die Pyridin-Base mit 15-proz. HCl entzogen, die bei der Destillation unter vermindertem Druck unter 39–40 mm bei 110–112° überging. Das Pyridin-Derivat $C_{10}H_{15}N$ stellt eine farblose Flüssigkeit von strengem Geruch dar, der in Verdünnung an Gurken erinnert. In Wasser ist es schwer löslich. Beim Einengen der verd. salzsauren Lösung der Base auf dem Wasserbade tritt leichte dissozzierende Hydrolyse ein, die sich am Auftreten des typischen Gurken-Geruchs zu erkennen gibt. Gegen $KMnO_4$ in Aceton erwies sich die Base beständig. Die Destillation unter gewöhnlichem Druck aus hoch angesetztm Rektifizierkolben ergab den Sdp. 153–154°, wobei die Außenbad-Temperatur bis auf 210° gesteigert werden mußte. Doch tritt hierbei Zersetzung der Base ein.

Aus der salzsauren Lösung der Base wurde mit Platinchlorwasserstoffsäure ein in spießigen Nadeln schön krystallisiertes Pt-Salz erhalten, dessen Farbe verschiedene Schattierungen von hellgelb bis hellbraun zeigte, während das Salz gleichlaufend hiermit auch verschiedene Schmelzpunkte aufwies. Nach dem gemeinsamen Umlösen aller dieser verschiedenfarbenen Pt-Salze aus Wasser und wenig 96-proz. Alkohol, dem einige Tropfen konz. Salzsäure und Platinchlorwasserstoffsäure zugefügt waren, schieden sich bei äußerst langsamem Erkalten lange, orangerote, spießige, gefiederte Krystall-Aggregate aus, während bei schneller Abkühlung gelbrote, derbe Krystalle resultierten. Beide Formen zeigten den Schmp. 190–191°, Zers.-Pkt. 192–194°. Die Elementaranalysen sämtlicher Proben stimmten mit der Formel $(C_{10}H_{15}N)_2, H_2PtCl_6$ sehr gut überein; Krystallwasser war nicht vorhanden.

5.725 mg Stbst. (I): 7.17 mg CO_2 , 2.33 mg H_2O . — 8.432 mg Stbst.: 0.309 ccm N (22°, 718 mm). — 3.053 mg Stbst.: 0.831 mg Pt. — 6.068 mg Stbst. (II): 7.61 mg CO_2 , 2.51 mg H_2O . — 7.562 mg Stbst.: 0.285 ccm N (22°, 718 mm). — 6.108 mg Stbst.: 1.669 mg Pt. $(C_{10}H_{15}N)_2, H_2PtCl_6$ (708.336).

Ber. C 33.89, H 4.55, N 3.96, Pt 27.56.

Gef. „ 34.15, 34.20, „ 4.56, 4.62, „ 4.01, 4.05, „ 27.22, 27.33.

Die aus dem Pt-Salz freigemachte Base verhielt sich in ca. 18-proz. HCl-Lösung optisch inaktiv.

Ein aus dem Pt-Salz erhaltenes Au-Salz schied sich anfänglich ölig ab, krystallisierte jedoch beim Einengen allmählich in nadelförmigen Blättchen vom Schmp. 46–47° aus.

Oxydation des Pyridin-Derivates $C_{10}H_{15}N$.

1. In eine auf 70–80° erwärmte Lösung von 7.8 g $KMnO_4$ in 350 ccm Wasser wurden 0.95 g Pyridin-Base eingetragen. Sobald die Permanganat-Lösung verbraucht war, wurden weitere 7 g Oxydationsmittel, gelöst in 100 ccm Wasser, zugefügt. Die farblose Reaktionslösung wurde vom Braunstein filtriert und dieser gut mit Wasser und Aceton ausgezogen. Die vereinigten Auszüge und das Filtrat wurden mit H_2SO_4 schwach angesäuert. Nach dem Einengen im Vakuum auf ca. $\frac{1}{4}$ wurde schwach alkalisch gemacht und ausgeäthert, wodurch unverbrauchte Pyridin-Base entfernt wurde. Die alkalische Flüssigkeit wurde wiederum mit H_2SO_4 schwach angesäuert und zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wurde mit heißem absol. Alkohol gründlich ausgezogen. Nach Verjagen des Alkohols lösten wir den Rückstand, der mit einem Körnchen Eisensulfat eine prächtig rote Färbung gab, in wenig Wasser, gaben hierzu überschüssige Kupferacetat-Lösung, kochten auf und filtrierten. Bei langsamem Erkalten krystallisierte in feinen, langgestreckten Formen ein dunkelviolettes Kupfersalz, das äußerst schwer in Wasser löslich war und sich erst bei

Zugabe von verd. Salzsäure durch H_2S zerlegen ließ. Das Salz erwies sich krystallwasser-frei.

5.464 mg Sbst.: 11.35 mg CO_2 , 2.85 mg H_2O , 1.07 mg CuO . — 7.965 mg Sbst.: 0.472 ccm N (27° , 733 mm).

$C_{10}H_{12}O_2Ncu$ (209.945). Ber. C 57.18, H 5.76, Cu 15.13, N 6.69.

Gef. „ 56.60, „ 5.84, „ 15.29, „ 6.50.

Beim Zersetzen des Cu-Salzes in HCl-haltigem Wasser mit H_2S und Versetzen der filtrierten Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure tritt keine Abscheidung ein. Beim Einengen scheiden sich erst bei völliger Trockne orangefarbene, längliche Krystalle ab, die in Alkohol, Wasser und Aceton leicht löslich sind. Bei Zugabe von Äther zur alkohol. Lösung entstehen nach längerer Zeit feine, seidglänzende, gelbe Nadelchen des Pt-Salzes vom Schmp. $154-155^\circ$ unt. Zers.

7.390 mg Sbst.: 2.092 mg Pt.

$(C_{10}H_{12}O_2N)_2, PtCl_4$ (685.36). Ber. Pt 28.48. Gef. Pt 28.37.

2. 3 g Pyridin-Base $C_{10}H_{15}N$ tropften langsam zu einer auf $90-95^\circ$ erwärmten Lösung von 8 g $KMnO_4$ in 150 ccm Wasser. Nach Verbrauch des Oxydationsmittels war noch unveränderte Base wahrzunehmen, so daß weitere 12 g Permanganat in kleinen Portionen zum Oxydationsgemisch zugefügt wurden. Der Braunstein-Niederschlag wurde abgesaugt und gut mit Aceton ausgezogen, der Aceton-Auszug weitgehend eingengt, mit Wasser aufgenommen, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das wäßrige, farblose Filtrat wurde ebenfalls ausgeäthert. Aus beiden Ausätherungen wurde ca. 1 g unverbrauchte Pyridin-Base zurückgewonnen.

Die alkalisch reagierende Oxydations-Flüssigkeit wurde, nachdem der MnO_2 -Niederschlag gut mit Wasser ausgekocht war, im Vakuum auf ca. 80 ccm eingedampft und sodann im CO_2 -Strom auf dem Dampfbade zur Trockne gebracht. Der Trockenrückstand, der wieder die den α -Pyridin-carbonsäuren charakteristische Rotfärbung mit Eisensulfat gab, wurde mit absol. Alkohol öfters ausgekocht. Den aus den alkohol. Auszügen resultierenden Rückstand neutralisierten wir mit Essigsäure, nahmen mit wenig Wasser auf und versetzten die auf $80-90^\circ$ erhitzte Lösung mit heißer, frischer Kupferacetat-Lösung. Über Nacht schied sich neben dem oben unter 1. erwähnten dunkelvioletten Cu-Salz der Säure $C_{10}H_{13}O_2N$ ein in 2 verschiedenen Formen krystallisierendes blaues Cu-Salz aus. Diese wurden insgesamt aus viel Wasser umgelöst. Bei äußerst langsamem Einengen schieden sich kleine, gut ausgebildete, hellblaue Krystalle vom Schmp. $253-255^\circ$ unt. Zers. ab, deren Analyse auf das Cu-Salz $C_7H_8O_2Ncu + H_2O$ stimmte.

5.240 mg Sbst.: 8.84 mg CO_2 , 2.25 mg H_2O , 1.135 mg CuO .

$C_7H_8O_2Ncu + H_2O$ (185.894). Ber. C 45.22, H 4.33, Cu 17.10.

Gef. „ 46.01, „ 4.80, „ 17.30.

Bei trockner Destillation einer kleinen Menge dieses Cu-Salzes ging eine Base von typischem Pyridin-Geruch über, deren $HgCl_2$ -Salz Prismen vom Schmp. $152-153^\circ$ bildete (α -Methyl-pyridin: C_6H_7N , $2HgCl_2$, Schmp. 154°).

Die aus dem durch H_2S zerlegten Cu-Salz erhaltene freie α -Methyl-pyridin- α' -carbonsäure wurde in Form ihres Chlorhydrats auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Das erhaltene feste, luft-beständige Chlorhydrat wurde 2-mal aus reinem Alkohol-Äther umkrystallisiert. Schmp. $202.5-203.5^\circ$ unt. Zers. und Bildung eines gelben Tropfens. Das Chlorhydrat der aus 2.6-Dimethyl-pyridin erhaltenen α -Methyl-pyridin- α' -

carbonsäure ergab, ebenfalls aus Alkohol-Äther umkrystallisiert, den Schmp. 202—203° unter Schäumen und Bildung eines gelben Tropfens.

Die freie Säure $C_7H_7O_2N$ wurde durch Digerieren ihres Chlorhydrates mit Silbersulfat gewonnen. Die Roh-Säure, die leicht mit Ba-Salz verunreinigt war, bildete derbe Krystalle vom Schmp. 96—98°, die die oben erwähnte Eisensulfat-Reaktion eindeutig gaben. Sie wurde in heißem Alkohol gelöst, alsdann bis zur Trübung mit Äther versetzt, filtriert und das Lösungsmittel-Gemisch in einer Krystallisierschale bei gewöhnl. Temperatur abgedunstet. Hierbei schieden sich am Schalenrande kleine, derbe Nadeln vom Schmp. 96—97° ab. Nach nochmaligem Umkrystallisieren derselben aus Benzol sank der Schmp. auf 95—96° (Schmp. der aus 2.6-Dimethyl-pyridin synthetisch erhaltenen α -Methyl-pyridin- α' -carbonsäure, 1-mal aus Benzol umkrystallisiert, 95—96°). Misch-Schmp. der gewonnenen mit der synthetischen Säure 95°.

3.201 mg Sbst.: 6.31 mg CO_2 , 1.71 mg H_2O .

$C_7H_7O_2N + H_2O$ (155.117). Ber. C 54.17, H 5.85. Gef. C 53.76, H 5.98.

Eine wäßrige Lösung des Chlorhydrates der Roh-Säure, wie sie aus Alkohol-Äther erhalten wurde, und die in der Hauptsache α -Methyl-pyridin- α' -carbonsäure darstellte, gab mit Platinchlorwasserstoffsäure keine Fällung. Beim Einengen zur Trockne wurde ein in 2 Formen krystallisierendes Salz erhalten. Die eine Form stellte orangerote, derbe Krystalle dar, während die andere in undeutlich krystallisierenden, verzweigten Säbeln erschien. Der Trockenrückstand wurde mit absol. Alkohol behandelt, wobei die derbe Form sich schwerer löste und so größtenteils von der anderen getrennt werden konnte. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium zeigte diese den Schmp. 189—190° unt. Zers. Pt-Salz der β -Methyl-pyridin- α' -carbonsäure nach Zinke und Winzheimer: Schmp. 191—192° unt. Zers.

4.367 mg Sbst.: 3.75 mg CO_2 , 1.07 mg H_2O . — 5.235 mg Sbst.: 0.17 mg Krystallwasser.

$(C_7H_7O_2N)_2, H_2PtCl_6 + 2H_2O$ (720.20). Ber. C 23.33, H 2.79, H_2O 3.15.

Gef. „ 23.30, „ 2.74, „ 3.24.

5.125 mg (wasser-freie) Sbst.: 1.466 mg Pt.

$(C_7H_7O_2N)_2, H_2PtCl_6$ (684.17). Ber. Pt 28.53. Gef. Pt 28.60.

3. Bei diesem Versuch wurden angewandt: 4 g Base und 44 g $KMnO_4$. Es wurde derart verfahren, daß die Base zu einer stark siedenden Lösung von 7 g Permanganat in 150 ccm Wasser zugegeben und, sobald Verbrauch der Oxydations-Komponente eingetreten war, weiteres Permanganat zugefügt wurde. Der aus der wäßrigen Oxydations-Flüssigkeit erhaltene Trockenrückstand wurde auch hier durch Ausziehen mit absol. Alkohol größtenteils vom K_2CO_3 befreit. Er gab ebenfalls die charakteristische Fe-Sulfat-Reaktion. Nach dem Aufnehmen in Wasser wurde heiß mit gesättigter Kupferacetat-Lösung versetzt, wobei die typische Blaufärbung der Cu-Salze von Amino-säuren eintrat. Bei langsamem Einengen schieden sich kleine, dunkelblaue Prismen ab, die zu kreisrunden Aggregaten zusammengefügt waren.

4.643 mg Sbst.: 5.44 mg CO_2 , 1.05 mg H_2O , 1.39 mg CuO.

$C_7H_7O_4NCu + 2H_2O$ (264.67). Ber. C 31.76, H 2.66, Cu 24.02.

Gef. „ 31.98, „ 2.53, „ 23.92.

Bei raschem Einengen ergab sich ein mikro-krystalliner Niederschlag aus lose angeordneten, prismatischen Nadeln.

6.152 mg Sbst.: 7.66 mg CO₂, 1.26 mg H₂O, 1.957 mg CuO.

C₇H₃O₄NCu + H₂O (246.65). Ber. C 34.07, H 2.04, Cu 25.77.

Gef. „ 33.96, „ 2.29, „ 25.42.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das Cu-Salz in HCl-Lösung durch H₂S zerlegt und die HCl-Lösung zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde 3-mal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es wurde auf diese Weise eine in derben Prismen krystallisierende Säure erhalten, die starke Fe-Sulfat-Reaktion gab und folgendes Verhalten beim Erhitzen aufwies: bei 190–195° Dunkelfärbung unter Gasentwicklung; bei 229° Schmelzen unt. Zers. Der Analyse gemäß stellt diese Säure eine Dicarbonsäure dar.

3.663 mg Sbst.: 6.73 mg CO₂, 0.94 mg H₂O. — 6.300 mg Sbst.: 0.485 ccm N (25°, 733 mm).

C₇H₃O₄N (167.085). Ber. C 50.30, H 3.01, N 8.39. Gef. C 50.11, H 2.87, N 8.50.

Synthetisch dargestellte Chinolinsäure zeigte Sintern und Verfärbung bei 190–196°, Schmelz- und Zers.-Pkt. 230°. Der Misch-Schmp. der Abbausäure mit Chinolinsäure ergab das gleiche Bild ohne Depression.

Zu weiterem Vergleich wurde die α, α'-Pyridin-dicarbonsäure noch durch Oxydation von 2.6-Dimethyl-pyridin mit KMnO₄ in ca. 4.5-proz. siedender Lösung synthetisiert: Diese Dicarbonsäure schmolz bei 235–236° unt. Zers. ohne vorherige Verfärbung oder Gasentwicklung. Der Misch-Schmp. der Abbausäure mit Dipicolinsäure ergab eine Depression von ca. 10–12°.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die weitgehende Unterstützung unserer Arbeit unser ehrerbietigster Dank ausgesprochen.

23. K. Winterfeld und A. Kneuer¹⁾: Zur Kenntnis des Lupanins.

[Aus d. Pharmazent. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 21. November 1930.)

Die Untersuchungen von K. Winterfeld und F. Holschneider haben, wie aus der voranstehenden Arbeit ersichtlich, neue Einblicke in die Konstitution des Lupanins verschafft. Es liegt nun nahe, auf Grund dieser Befunde Schlüsse auf die Konstitution der übrigen, bisher bekannten Lupinen-Alkaloide zu ziehen. Daß dies in der Tat gerechtfertigt ist, zeigen die im folgenden beschriebenen Untersuchungen meines Mitarbeiters A. Kneuer¹⁾, die der Konstitutions-Ermittlung des Hauptalkaloides der blauen Lupine (*Lupinus angustifolius*), dem Lupanin, galten. Dieses Alkaloid von der Zusammensetzung C₁₅H₂₄ON₂ unterscheidet sich vom Spartein, C₁₅H₂₆N₂, einem Alkaloid der gelben Lupine, in der Zusammensetzung nur dadurch, daß an Stelle von zwei Wasserstoff-Atomen ein Sauerstoff-Atom getreten ist.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von A. Kneuer, Freiburg i. Br. 1929. In dieser Veröffentlichung ist nur der Teil seiner Arbeit behandelt, der im Freiburger Laboratorium unter meiner Leitung ausgeführt wurde.