

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

6.152 mg Sbst.: 7.66 mg CO<sub>2</sub>, 1.26 mg H<sub>2</sub>O, 1.957 mg CuO.

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NCu + H<sub>2</sub>O (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 H<sub>2</sub>S 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 CO<sub>2</sub>, 0.94 mg H<sub>2</sub>O. — 6.300 mg Sbst.: 0.485 ccm N (25°, 733 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N (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 KMnO<sub>4</sub> 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. Kneuer<sup>1)</sup>: Zur Kenntnis des Lupanins.

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

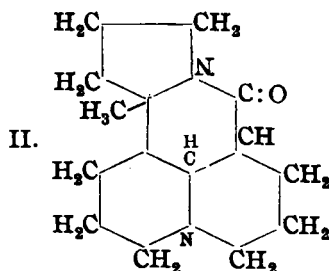
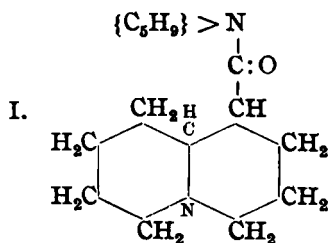
Die Untersuchungen von K. Winterfeld und F. Holschneider haben, wie aus der voranstehenden Arbeit ersichtlich, neue Einblicke in die Konstitution des Lupanins verschafft. Es liegt nun nahe, auf Grund dieser Befunde Schlüsse auf die Konstitution der übrigen, bisher bekannten Lupinen-Alkaloide zu ziehen. Daß dies in der Tat gerechtfertigt ist, zeigen die im folgenden beschriebenen Untersuchungen meines Mitarbeiters A. Kneuer<sup>1)</sup>, die der Konstitutions-Ermittlung des Hauptalkaloides der blauen Lupine (*Lupinus angustifolius*), dem Lupanin, galten. Dieses Alkaloid von der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub> unterscheidet sich vom Spartein, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>, einem Alkaloid der gelben Lupine, in der Zusammensetzung nur dadurch, daß an Stelle von zwei Wasserstoff-Atomen ein Sauerstoff-Atom getreten ist.

<sup>1)</sup> 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.

Da dieses Sauerstoff-Atom auf Grund der bisherigen Arbeiten weder ein Hydroxyl-<sup>2)</sup>, noch ein Äther-Sauerstoff<sup>3)</sup> sein kann, so war die Annahme naheliegend, daß es in Form einer Ketogruppe im Lupanin-Molekül vorhanden sei. Und da ferner Lupanin, obgleich es bitertiär ist, im Gegensatz zum Spartein eine einsäurige Base darstellt, so mußte die Carbonylgruppe mit einem Stickstoffatom einen Lactamring bilden:  $=N-C(:O)-$ , eine Vermutung, die zuerst Clemo und Leitch<sup>4)</sup> bestätigten. Bei der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf Lupanin im Druckrohr bei  $220^{\circ}$  gelang ihnen der Ersatz des Keton-Sauerstoffs durch Wasserstoff. Sie erhielten ein Isomeres des Sparteins, das Deoxy-lupanin,  $C_{15}H_{28}N_2$ , in guter Ausbeute.

Wir haben nun das Lupanin, wenn auch unter etwas veränderten Bedingungen, ebenfalls mit rauchender Jodwasserstoffsäure behandelt. Statt auf 36 Stdn. haben wir die Einwirkung auf 50 Stdn. ausgedehnt und ferner die Temperatur auf  $240^{\circ}$  erhöht. Unter diesen Bedingungen gelang es, eine Spaltung des Lupanin-Moleküls herbeizuführen. Bei der Aufarbeitung und Destillation des Reaktionsproduktes ergaben sich zwei verschieden hoch siedende Fraktionen. Der bei  $85-86^{\circ}$  und 15 mm Druck überdestillierende Anteil von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}N$  stellte ein hellgelbes Öl von eigenartig heu-artigem Geruch dar. Dieses lieferte ein Goldsalz vom Schmp.  $143-144^{\circ}$  und ein Pikrat vom Schmp.  $164-165^{\circ}$ . Für das  $\beta$ -Lupinan-Pikrat<sup>5)</sup> gibt Schöpf den Schmp.  $163^{\circ}$  an. Wir fanden ihn bei  $165^{\circ}$ . Aus reinem  $\beta$ -Lupinan dargestelltes Goldsalz schmilzt bei  $143-144^{\circ}$ . Es besteht also eine vollkommene Übereinstimmung zwischen den Schmelzpunkten dieser Salze des  $\beta$ -Lupinans und des Lupanin-Spaltstückes. Da auch ein Misch-Schmelzpunkt keine Depression erkennen ließ, so ist die Annahme gerechtfertigt, daß die bei  $85-86^{\circ}$  und 15 mm Druck siedende Fraktion des Lupanin-Spaltstückes  $\beta$ -Lupinan darstellt. Dagegen gelang es nicht, aus der höher-siedenden Fraktion ( $145-147^{\circ}$  bei 12-13 mm Druck) krystallisierte Salze zu erhalten. Aber immerhin ist bemerkenswert, daß diese Fraktion in eindeutiger Weise die Pyrrol-Reaktion mit dem Fichtenholz gab.

Wie das Versuchs-Ergebnis zeigt, müssen im Lupanin-Molekül 10 Kohlenstoffatome die gleiche Struktur aufweisen, wie das  $\beta$ -Lupinan. Was die 5 übrigen Kohlenstoffatome anbelangt, so dürften diese einen Pyrrolidin-Abkömmling darstellen, worauf auch der positive Ausfall der Pyrrol-Reaktion des hochsiedenden Anteils hinweist. Auf Grund dieser Ergebnisse muß man für das Lupanin die Konstitutions-Formel I annehmen, wobei jedoch über die Verknüpfung des Pyrrol-Derivates mit dem Lupinan-Ring noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann.



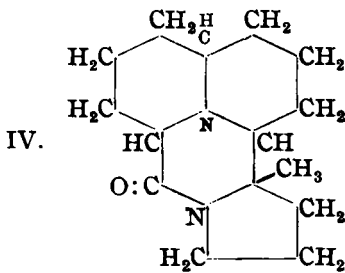
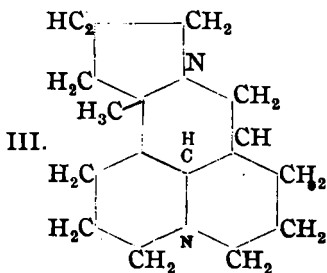
<sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. 235, 229 [1897].

<sup>3)</sup> siehe Dissertat. Kneuer.

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 1813, siehe auch Dissertat. Kneuer.

<sup>5)</sup> A. 465, 97ff. [1928].

Einen gewissen Anhalt über die Natur des Pyrrolidin-Abkömmlings ergibt die Auffindung von  $\alpha$ -Methyl-pyrrolidin beim oxydativen Abbau des Sparteins<sup>3)</sup>. Legt man ein solches Ringsystem dem Rest  $C_5H_9N$  zugrunde, so würde sich die in bezug auf die Art der Verknüpfung des Pyrrolidin-Ringes allerdings noch rein hypothetische Konstitutions-Formel II für das Lupanin ergeben und demnach für das Spartein die Formel III. Das Oxy-lupanin,



$C_{15}H_{24}O_2N_2$ , unterscheidet sich vom Lupanin nur dadurch, daß an Stelle eines H-Atoms eine Hydroxylgruppe getreten ist, und läßt sich, wie Beckel<sup>7)</sup> zeigen konnte, in das Lupanin überführen. Es muß also die gleiche Konstitution wie dieses besitzen. Jedoch kann über die Haftstelle der OH-Gruppe noch nichts ausgesagt werden.

Die Auffindung des  $\beta$ -Lupinans als Spaltprodukt des Lupanins ist umso bemerkenswerter, als auch H. Kondo<sup>8)</sup> bei der Zinkstaub-Destillation des Matrins,  $C_{15}H_{24}ON_2$ , eines Alkaloids von *Sophora flavescens* Ait., ebenfalls einer Leguminose, ein Spaltprodukt  $C_{10}H_{19}N$  auffand. Auch dieses ölige Spaltprodukt lieferte ein Pikrat vom Schmp. 165°. Schon Cl. Schöpf hat auf die mögliche Übereinstimmung dieses Spaltproduktes mit  $\beta$ -Lupinan hingewiesen.

Kondo beschreibt in der zitierten Arbeit außer dem Pikrat eine Reihe weiterer Salze dieser Base  $C_{10}H_{19}N$  und zwar:

1. Quecksilberdoppelsalz, weiße Prismen, Schmp. 206°,
2. Chloraurat,  $C_{10}H_{19}N$ ,  $HAuCl_4$ , gelbe Blätter, Schmp. 143—144°,
3. Chloroplatinat,  $(C_{10}H_{19}N)_2$ ,  $H_2PtCl_6$ , lange Blätter, Zers.-Pkt. 216—217°,
4. Jodmethylat,  $C_{10}H_{19}N$ ,  $CH_3J$ , kurze Prismen, Schmp. 214°.

Die aus reinem  $\beta$ -Lupinan von dem einen von uns (Winterfeld) zum Vergleich dargestellten Salze besaßen folgende Eigenschaften:

1. Quecksilberdoppelsalz, weiße Prismen, Schmp. 206°,
2. Pikrat, gelbe Prismen, Schmp. 165°,
3. Chloraurat,  $C_{10}H_{19}N$ ,  $HAuCl_4$ , gelbe Blätter, Schmp. 143—144°,
4. Chloroplatinat,  $(C_{10}H_{19}N)_2$ ,  $H_2PtCl_6$ , Zers.-Pkt. 215°,
5. Jodmethylat,  $C_{10}H_{19}N$ ,  $CH_3J$ , Schmp. 214°.

<sup>6)</sup> K. Winterfeld, Arch. Pharmaz. 267, 441; ferner K. Winterfeld u. W. Ipsen, Arch. Pharmaz. 269, 372.

<sup>7)</sup> Arch. Pharmaz. 248, 453 [1910].

<sup>8)</sup> Arch. Pharmaz. 266, 1ff.

An einer Identität der von Kondo erhaltenen Spaltbase mit  $\beta$ -Lupinin ist daher kaum zu zweifeln<sup>9)</sup>. Es ergibt sich somit eine wertvolle Beziehung zwischen den Lupinen-Alkaloiden und dem Matrin, einem Isomeren des Lupanins. Die bei den Lupinen-Alkaloiden gemachten Beobachtungen sind daher auch für die Konstitutions-Erforschung des Matrins von Bedeutung, auf Grund unserer Untersuchungen muß auch im Matrin der Lupinan-Ring enthalten sein.

In seiner Dissertation beschreibt A. Kneuer ein neues Lupinen-Alkaloid, das er im Marburger Pharmazeutischen Institut unter J. Gadamer in den Mutterlaugen des Lupinins aufgefunden hat. Dieses Alkaloid, das Kneuer mit Lupanidin bezeichnet, besitzt die gleiche Zusammensetzung  $C_{15}H_{24}N_2O$  wie das Lupanin und stellt demnach ein Isomeres dieser Pflanzenbase dar. Im Hinblick auf die bei der Konstitutions-Erforschung des Lupinins gemachten Feststellungen, daß das Lupinin von einer struktur-isomeren Base, dem Allo-lupinin begleitet ist, gewinnt es nunmehr den Anschein, als ob das Lupanidin das Strukturisomere IV des Lupanins darstellt.

Auch auf das Verhalten des Lupanins gegenüber Bromcyan sei hier kurz eingegangen, obgleich diese Versuche bisher kein für die Konstitutions-Aufklärung eindeutiges Ergebnis gezeitigt haben. Immerhin verdient, es Erwähnung, daß uns die Aufspaltung des Lupanins bei der Einwirkung von Bromcyan in praktisch quantitativer Ausbeute gelang. Dieses Ergebnis ist umso bemerkenswerter als Thoms und Bergerhoff<sup>10)</sup> bei der gleichen Aufspaltung nur eine 15-proz. Ausbeute an reinem Brom-lupanin-cyanamid erzielten. Die glatte Aufspaltung des Lupanins wurde dadurch ermöglicht, daß wir das von meinem Mitarbeiter F. Holschneider ausgearbeitete und schon beim Spartein<sup>11)</sup> mit Erfolg angewandte Verfahren der Bromcyan-Einwirkung in siedendem Benzol unter Feuchtigkeits-Ausschluß auf das Lupanin übertrugen. Das Brom-cyanamid stellte einen gut krystallisierten Körper dar, der nach Entfernung des Broms und Verseifung der Cyangruppe eine ölige Base bildete, deren sekundär cyclisches Stickstoffatom sich leicht benzoilieren ließ. Das gut krystallisierte Benzoyl-Produkt konnte aber weder mit Phosphorpentabromid, noch mit -pentachlorid zur Aufspaltung gebracht werden.

Dieser beim Spartein mit Erfolg beschrittene Weg versagte hier, da bei der zur Aufspaltung erforderlichen hohen Temperatur in bedeutendem Umfange Halogen-Substitution stattfand. Aber auch der Versuch, den sekundär basischen Ring durch erschöpfende Methylierung weiter abzubauen, führte nur zu einer 15-proz. Aufspaltung. In der Hauptsache wurde beim Verkothen der quartären Ammoniumbase Methylalkohol abgespalten. Der Versuch, auf diesem Wege zu dem nur noch den einen stickstoff-haltigen Ring tragenden Hemi-lupanylen in größerer Menge zu gelangen, wird von Hrn. A. Kneuer fortgesetzt werden.

<sup>9)</sup> Nachschrift bei der Korrektur: Von Hrn. Prof. Ochiai (Tokio), z. Z. Freiburg i. B. wurde dem einen von uns in entgegenkommender Weise inzwischen eine Probe des Matrin-Spaltproduktes  $C_{10}H_{16}N$  zur Verfügung gestellt. Sowohl die freien Spaltbasen zeigten in ihrem Verhalten Übereinstimmung als auch das zum Vergleich dargestellte Quecksilbersalz in Bezug auf Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt. Damit ist also die Übereinstimmung der Spaltbasen  $C_{10}H_{16}N$  aus Lupanin und Matrin mit dem  $\beta$ -Lupinin erwiesen.

<sup>10)</sup> Arch. Pharmaz. 263, 6.

<sup>11)</sup> Arch. Pharmaz. 267, 445.

### Beschreibung der Versuche.

#### Reduktive Spaltung des Lupanin-Moleküls.

Lupanin wurde mit konz. Jodwasserstoffsäure ( $d = 2.0$ ) und rotem Phosphor 50 Stdn. auf  $240-245^{\circ}$  erhitzt. Die Füllung eines Druckrohres bestand aus 1.3 g Lupanin, 1.8 g rotem Phosphor und 7 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure. Der Inhalt der einzelnen Rohre bildete nach der Einwirkung eine rotbraune, sirupöse Masse, die nach Zugabe von ca. 70 ccm Wasser eine gelbrote Suspension darstellte. Beim Schütteln mit Äther lösten sich die suspendierten Anteile mit rotbrauner Farbe in diesem auf, während die saure Wasser-Lösung nur schwach gefärbt war. In diese Äther-Wasser-Lösung wurde in kräftigem Strome so lange Schwefeldioxyd eingeleitet, bis keine weitere Entfärbung mehr eintrat. Der Äther wurde abgetrennt und zur Bindung des gelösten Schwefeldioxyds mit Natronlauge geschüttelt. Die von der Natronlauge getrennte Äther-Lösung wurde nunmehr mit salzsäurehaltigem Wasser wiederholt ausgeschüttelt und die salzsaure Lösung mit der wäßrigen, ebenfalls von  $\text{SO}_2$  befreiten Lösung vereinigt. Die vereinigten salzsauren Lösungen wurden natron-alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der getrocknete Äther hinterließ ein gelbrotes Öl, das stark nach verfaultem Heu roch. Im Vakuum destilliert, ging der größte Teil bei 0.05 mm Druck zwischen  $40^{\circ}$  und  $85^{\circ}$  über. Zurück blieb eine geringe Menge dickflüssigen Öles, das 3–5% der ganzen Masse ausmachte und unverändertes Lupanin darstellte. Das Destillat war dünnflüssig und farblos. Dieses wurde nun im Vakuum bei 0.02 mm Druck fraktioniert. Schon bei gewöhnlicher Temperatur destillierte zwischen  $25-26^{\circ} \frac{1}{5}$  der ganzen Substanz als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über. Dann stieg das Thermometer auf  $70-75^{\circ}$ , und bei dieser Temperatur ging dann der übrige Teil farblos über. Zurück blieb nur noch ganz wenig Lupanin.

a) Die niedrig siedende Fraktion war der Träger des oben erwähnten intensiven Geruches. Die Substanz destillierte bei 15 mm Druck zwischen  $85-86^{\circ}$ . In Wasser war sie schwer löslich; die Lösung reagierte stark basisch.

Das Goldsalz schied sich z. T. in dicken, länglichen, sternchenförmig angeordneten Krystallen, z. T. in Blättchen ab; Schmp.  $143-144^{\circ}$ . Über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum bei  $100^{\circ}$  getrocknet, zeigte das Goldsalz keinen Gewichtsverlust.

3.970 mg Sbst.: 3.580 mg  $\text{CO}_2$ , 1.530 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.36 mg Sbst.: 0.125 ccm N ( $19^{\circ}$ , 724 mm). — 26.443 mg Sbst.: 10.499 mg Au. — 11.409 mg Sbst.: 4.524 mg Au. — 9.616 mg Sbst.: 3.835 mg Au.

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$ ,  $\text{HAuCl}_4$ . Ber. C 24.34, H 4.09, N 2.84, Au 39.97.

Gef. „ 24.60, „ 4.40, „ 3.19, „ 39.71, 39.66, 39.88.

Das Pikrat wurde in schönen Prismen vom Schmp.  $165-166^{\circ}$  erhalten.

6.225 mg Sbst.: 0.7877 ccm N ( $15^{\circ}$ , 751 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$ . Ber. N 14.66. Gef. N 14.82.

Das Platinsalz schied sich in Blättchen, ein anderes Mal in dicken, roten Krystallen aus; Zers.-Pkt.  $217^{\circ}$ .

b) Die höher siedende Fraktion wurde nochmals destilliert und ging als farblose Flüssigkeit bei 0.02 mm Druck zwischen  $72^{\circ}$  und  $73^{\circ}$ , bei  $12-13$  mm zwischen  $145^{\circ}$  und  $147^{\circ}$  über. Die Flüssigkeit war in Wasser schwer löslich und reagierte alkalisch.

Versuche, Salze herzustellen, scheiterten. Immer schieden sich die Salze ölig ab und waren nicht krystallisiert zu erhalten mit Ausnahme des Platinsalzes, das aber schon

zwischen 55° und 70° zusammensinterte. Eine Molekulargewichts-Bestimmung, mit der Base in Benzol ausgeführt, ergab Werte, die zwischen 220 und 225 lagen, während sich für das Deoxy-lupanin 234, für das Lupanin 248 berechnet. Die Pyrrol-Reaktion fiel positiv aus. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch verschiedener Produkte vor.

#### Abbau mit Bromcyan.

10.0 g Lupanin wurden in 50 ccm wasser-freiem, über Natrium getrocknetem Benzol gelöst. Die Lösung wurde in einen weithalsigen Kolben am Rückflußkühler unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einem Ölbad auf die Siedetemperatur des Benzols gebracht; hinzu wurde dann im Verlauf von  $\frac{3}{4}$  Stdn. eine getrocknete Lösung von 4.3 g Bromcyan in 20 ccm Benzol gegeben. Nach dem Erkalten wurde das Benzol bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum entfernt. Bald setzte Krystallbildung ein, die sich durch die ganze Masse fortsetzte. Die hellgelbe Krystallmasse wurde aus Alkohol umgelöst: 11.3 g Brom-cyanamid vom Schmp. 123°. Die Mutterlauge wurde mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und mit der dreibis vierfachen Menge Wasser verdünnt, um eventuell vorhandenes Lupanin oder quartäre Base zu entfernen. Die nicht in Lösung gegangenen Krystalle von Brom-cyanamid wurden von der Lösung abgetrennt und aus Alkohol umkrystallisiert: 1.7 g reines Brom-cyanamid. Aus der wäßrigen, salzsauren Lösung konnten 0.4–0.5 g unverändertes Lupanin erhalten werden. Quartäre Base war nicht entstanden. Durch diese Arbeitsmethode konnte eine nahezu quantitative Ausbeute an Brom-lupanin-cyanamid erhalten werden. Letzteres ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Alkohol, sehr schwer löslich in Äther. In kaltem Wasser ist es sehr wenig, in heißem besser löslich. Aus hochsiedendem Ligroin (Sdp. 130–150°) konnte das Brom-lupanin-cyanamid in glänzenden Nadeln erhalten werden. Es reagierte in Wasser-Lösung neutral gegen Lackmus. Bei Zugabe von Silbernitrat-Lösung zur angesäuerten Lösung der Substanz trat erst nach einiger Zeit geringe Opalescenz auf.

Optisches Verhalten des Brom-cyanamids: 0.1400 g Sbst., zu 10 ccm in 90-proz. Alkohol gelöst und im 1-dm-Rohr polarisiert, gaben eine Rechtsdrehung von  $\alpha = +1.16^\circ$ .  $[\alpha]_D^{25} = +82.86^\circ$ .

0.1387 g Sbst.: 0.2770 g CO<sub>2</sub>, 0.0894 g H<sub>2</sub>O. — 0.1905 g Sbst.: 0.3785 g CO<sub>2</sub>, 0.1231 g H<sub>2</sub>O. — 0.1342 g Sbst.: 0.2667 g CO<sub>2</sub>, 0.0845 g H<sub>2</sub>O. — 8.538 mg Sbst.: 0.876 ccm N (14.5°, 743 mm). — 6.221 mg Sbst.: 0.626 ccm N (11°, 739 mm). — 0.1947 g Sbst.: 0.1028 g AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, BrCN.

Ber. C 54.22,

H 6.84,

N 11.87,

Br 22.53.

Gef. „ 54.45, 54.20, 54.20, „ 7.21, 7.23, 7.04, „ 11.90, 11.78, „ 22.47.

Die Basizität des die Cyangruppe tragenden Stickstoffatoms ist so stark vermindert, daß das Brom-lupinan-cyanamid zur Salzbildung nicht mehr befähigt ist.

Reduktion des Brom-cyanamids: 5.0 g Brom-lupanin-cyanamid wurden in 90 ccm 80–85-proz. Essigsäure gelöst, zum Sieden erhitzt und nach und nach 23.0 g Zinkstaub eingetragen. Die Essigsäure-Menge wurde durch öftere Zugabe neuer Säure allmählich bis auf ungefähr das doppelte Volumen gebracht. Die Reduktion beanspruchte durchschnittlich 2 $\frac{1}{2}$  Tage. Die Lösung wurde vorsichtig unter Umrühren bis zur Sirupdicke eingedampft und mit eisgekühltem Äthylalkohol extrahiert. Die alkohol.

Lösung wurde im Vakuum eingengt. Zurück blieb ein dicker, rötlicher Sirup. Er wurde in Wasser gelöst und nach dem Alkalisieren mit Natronlauge ausgeäthert. Die getrocknete Äther-Lösung hinterließ 3.5 g schwach gelblich gefärbtes Öl. Die Beilstein-Probe fiel negativ aus. Das in nahezu quantitativer Ausbeute erhaltene Lupanin-cyanamid ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Es reagierte deutlich alkalisch.

#### Verseifung des Lupanin-cyanamids.

Vorversuche hatten ergeben, daß die Cyangruppe sehr schwer verseifbar ist; 35-stdg. Kochen mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure führte nur zu einer teilweisen Verseifung. Dagegen brachte die Anwendung von ca. 70-proz. Schwefelsäure als Verseifungsmittel vollen Erfolg. 3.5 g Lupanin-cyanamid wurden in 70 ccm ca. 65–70-proz. Schwefelsäure gelöst und 12–13 Stdn. zum schwachen Sieden erhitzt. Das in der Flüssigkeit stehende Thermometer zeigte 167–170° an. Die fast farblose Lösung färbte sich wohl am Anfang braun unter Abscheidung einer geringen Menge schwarzer Flocken, doch nahm die Verfärbung im Laufe der Verseifung nicht weiter zu. Die erkaltete und mit Eis gekühlte Schwefelsäure-Lösung wurde mit konz. Kalilauge fast neutralisiert. Von ausgeschiedenen Kaliumsulfat wurde abgesaugt. Die Lösung wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Auf diese Weise gelang es, aus 3.5 g Lupanin-cyanamid 3.1 g fast farbloses, dickflüssiges Öl zu erhalten, das das Verseifungsprodukt darstellte.

Das Goldsalz bildete ein feinkristallinisches Pulver. Schmp. 153°.

4.123 mg Stbst.: 1.360 mg Au.

$C_{15}H_{28}ON_2, HAuCl_4$ . Ber. Au 33.40. Gef. Au 33.49.

Das Pikrat wurde in nadelförmigen, langen Krystallen erhalten. Schmp. 93–94°.

Das Platinsalz bildet zu Rosetten vereinigte, rote Krystalle. Zers.-Pkt. 225°.

9.651 mg Stbst.: 2.461 mg Pt.

$C_{15}H_{28}ON_2, H_2PtCl_6 + 6H_2O$ . Ber. Pt 25.40. Gef. Pt 25.50.

Benzoylierung der sek. Base: 3.3 g sek. Base wurden in ungefähr 40 ccm Äther gelöst und 3 ccm 15-proz. Kalilauge zugefügt. 10% mehr als die berechnete Menge Benzoylchlorid, in 15 ccm Äther gelöst, wurden langsam unter kräftigem Umschwenken zugegeben. Die gebildete Benzoylverbindung schied sich sogleich feinkristallinisch ab. Das Reaktionsprodukt wurde mehrmals mit eiskaltem Äther und wenig Eiswasser gewaschen, um noch vorhandenes Benzoylchlorid und Natronlauge zu entfernen. Ausbeute: 5.15 g. Die erhaltene Benzoylverbindung bildete weiße, lockere Blättchen vom Schmp. 195°. Sie war in Wasser nur wenig und mit neutraler Reaktion löslich.

3.420 mg Stbst.: 9.375 mg  $CO_2$ , 2.630 mg  $H_2O$ . — 4.340 mg Stbst.: 0.314 ccm N (23°, 721 mm). — 3.781 mg Stbst.: 0.278 ccm N (23°, 721 mm).

$C_{15}H_{28}ON_2(CO.C_6H_5)$ . Ber. C 74.50, H 8.53, N 7.90. Gef. C 74.76, H 8.60, N 7.91, 8.04.

Das Goldsalz wurde, aus Alkohol-Wasser umgelöst, in zu Wärczchen vereinigten, kleinen Krystallen erhalten. Schmp. 206°.

14.218 mg Stbst.: 4.009 mg Au.

$C_{15}H_{28}ON_2(CO.C_6H_5), HAuCl_4$ . Ber. Au 28.40. Gef. Au 28.20.

Versuche zur Aufspaltung des Benzoylproduktes mit Phosphorpentabromid: Die verschiedenen Versuche wurden so durchgeführt, daß vorerst die feingepulverte Benzoylverbindung mit ebenfalls fein-

gepulvertem Phosphorpentabromid im Claisen-Kolben gut durcheinander gemischt und dann im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe zwischen 60 und 70° Außen-Temperatur zu einer homogenen, braungefärbten Flüssigkeit zusammengeschmolzen wurde. Der Reaktionsverlauf blieb hierbei gleich, ob nun die 4-, 6- oder 8-fache Gewichtsmenge Phosphorpentabromid angewandt wurde. Sodann wurde bei 1 mm Druck die Temperatur allmählich gesteigert. Von 95° Außen-Temperatur an destillierte langsam eine farblose Flüssigkeit über. Bei 120° Außen-Temperatur wurde 1½ Stdn. gehalten, dann bis 145° langsam gesteigert. Die Innen-Temperatur beim Überdestillieren der Flüssigkeit betrug 75°. Die überdestillierte Flüssigkeit bestand aus Phosphortribromid, neben kleinen Mengen Benzonnitril.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Bromwasserstoffsäure aus dem Kolben herausgelöst. Bei Zugabe von Natriumhydroxyd zu dieser Lösung schied sich eine große Menge eines braunen, harzigen Körpers ab, der sich weder in Chloroform, noch in Äther löste. Aus dem in Lösung verbliebenen Anteil konnte nach dem Abdestillieren des Äther-Chloroform-Gemisches in geringer Menge ein stark bromhaltiger, dunkelbrauner Sirup erhalten werden. Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure führte zu einem brom-freien Körper, dessen Zinndoppelsalz ein gelbliches Öl darstellte.

Das Goldsalz der Base wurde in kleinen Warzen erhalten. Zers.-Pkt. 179—180°

11.536 mg Subst.: 3.368 mg Au.

$C_{15}H_{25}ON_2(CO.C_6H_5)$ ,  $HAuCl_4$ . Ber. Au. 28.40. Gef. Au 29.20.

Hofmannscher Abbau der durch Ring-Öffnung erhaltenen sek. Base.

a) Methylierung der sek. Base: 2.4 g freie Base wurden in 8.0 ccm absol. Äthylalkohol gelöst und 2.25 g Methyljodid zugegeben. Die Mischung wurde einige Zeit auf 30—35° erwärmt; nach dem Erkalten begann bald die Abscheidung des Jodmethylates. Ausbeute: 4.2 g. Aus Wasser umkrystallisiert: farblose, große Nadeln, Schmp. 277—278°; krystallwasser-frei.

0.3468 g Subst.: 0.2069 g AgJ.

$C_{16}H_{27}ON_2.CH_2J$ . Ber. J 32.36. Gef. J 32.25.

*N*-Methyl-lupanin: Das Jodmethylat wurde mit Wasser angeschüttelt, mit Äther überschichtet, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Äther hinterließ, im Vakuum abdestilliert, ein farbloses, zähflüssiges Öl von stark alkalischer Reaktion.

Das Goldsalz bildete kleine, zu Warzen vereinigte Krystalle; Schmp. unt. Zers. 140°.

15.360 mg Subst.: 4.960 mg Au.

$C_{15}H_{25}ON_2(CH_3)$ ,  $HAuCl_4$ . Ber. Au 32.63. Gef. Au 32.30.

b) Methylierung des *N*-Methyl-lupanins und Destillation der quart. Ammoniumbase: 3.5 g *N*-Methyl-lupanin wurden in 6 g absol. Alkohol gelöst und 3.0 g Methyljodid zugegeben. Nach 1-tägigem Stehen wurde die Lösung 5 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das überschüssige Methyljodid und der Alkohol wurden bei gewöhnl. Temperatur im Vakuum entfernt, das erhaltene dickflüssige Öl mit Wasser aufgenommen und mit frisch bereitetem Silberhydroxyd mehrere Stunden digeriert. Die Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, um die nicht methylierte Base (0.12 g) zu entfernen. Dann wurde die Lösung bei 50° eingedunstet



und über Schwefelsäure im evakuierten Exsiccator getrocknet. Der Verdunstungs-Rückstand bildete eine weiße, krystalline Masse, die schnell an der Luft Feuchtigkeit anzog. Sie wurde im Vakuum destilliert. Zwischen 120—140° bei 0.05 mm Druck ging ein dickflüssiges, farbloses Öl über, das 2.4 g wog. Das erhaltene Destillat entfärbte Kaliumpermanganat in Schwefelsäure-Lösung sofort.

c) Methylierung des *des-N*-Methyl-lupanins und Destillation der quart. Ammoniumbase: Hierbei wurde ebenso verfahren wie bei der Methylierung des *N*-Methyl-lupanins. Beim Destillieren im Hochvakuum wurde Salzsäure vorgelegt, um das abgespaltene Trimethylamin aufzufangen. Die vorgelegte Salzsäure wurde mit Goldchlorid-Lösung versetzt. Beim Reiben mit dem Glasstab schieden sich Krystalle von Trimethylamin-Goldchlorid (Schmp. 247°) ab, und zwar in einer Ausbeute von 0.3 g.

42.165 mg Sbst.: 20.760 mg Au.

$C_8H_9N$ , HAuCl<sub>4</sub>. Ber. Au 49.41. Gef. Au 49.24.

Für 1.7—1.8 g angewendeter quart. Base hätten bei vollständiger Trimethylamin-Abspaltung 2.2—2.3 g Golddoppelsalz erhalten werden müssen. Die gefundene Menge entsprach also nur einer 15-proz. Ausbeute an Hemilupanynlen.

Das Destillationsprodukt wurde wieder wie oben methyliert und die neutral reagierende Lösung oft mit Äther extrahiert, um das Spaltprodukt zu isolieren. Nach dem Abdestillieren blieben 0.3—0.4 g eines gelblichen Sirups zurück, der in Wasser-Lösung auf Lackmus neutral reagierte und stark ungesättigt war.

## 24. Max Bergmann und Werner Freudenberg: Die Struktur der Pseudo-glucale<sup>1)</sup>.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden].

(Eingegangen am 1. Dezember 1930).

Die Spaltungs-Geschwindigkeit der Glucoside wird beeinflußt durch die Hydroxyle der Zucker-Komponente<sup>2)</sup>. Bei der Erforschung dieses Einflusses hat die Chemie der Pseudo-glucale wertvolles Material geliefert. Wir stellen deshalb in der vorliegenden Abhandlung die Struktur der Pseudo-glucale durch neue experimentelle Unterlagen sicher.

Die Pseudo-glucale entstehen bei der Wasser-Kochung der Glucale unter Umlagerung. Aus Triacetyl-glucal erhält man beispielsweise unter Abspaltung eines Acetyls das Diacetyl- $\psi$ -glucal, aus Hexacetyl-cellobial das Pentacetyl- $\psi$ -cellobial. Für Diacetyl- $\psi$ -glucal wurde die Formel I vorgeschlagen<sup>3)</sup>, weil bei der Hydrierung der Doppelbindung ein Aldehyd ent-

<sup>1)</sup> 15. Mittel. über ungesättigte Reduktionsprodukte der Zuckerarten. — 14. Mittel. vergl. L. Zervas, B. **63**, 1689 [1930]. — 13. Mittel. vergl. M. Bergmann u. W. Freudenberg, B. **62**, 2783 [1929].

<sup>2)</sup> M. Bergmann, A. **443**, 223 [1925]; M. Bergmann u. W. Breuers, A. **470**, 51 [1929].

<sup>3)</sup> M. Bergmann u. W. Breuers, A. **470**, 38 [1929].