

Tabelle 1.

Zusammensetzung im Mol proz.		Schmelz-
NO	HCl	punkt
40	60	—118°
50	50	—121°
60	40	—124°
66.6	33.3	—130°
75	25	—132°

148. K. Winterfeld und F. W. Holschneider: Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Lupanin (Bemerkungen zu der Mitteilung von G. R. Clemo und R. Raper).

[Aus d. Pharmazent. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 24. März 1934.)

In einer in dieser Zeitschrift¹⁾ erschienenen Abhandlung „Zur Kenntnis des Lupanins“ habe ich gemeinsam mit meinem Mitarbeiter A. Kneuer die Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei hoher Temperatur und Druck auf sorgfältig gereinigtes *d*-Lupanin beschrieben. Wir stellten dabei eine Spaltung des *d*-Lupanins in niedrig siedendes β -Lupinan und höher siedende Anteile fest. Das β -Lupinan charakterisierten wir durch die Analyse der Base und eine Reihe von Salzen. Clemo und seine Mitarbeiter²⁾ bestritten jedoch die Tatsache der Spaltung und behaupteten, daß sie bei der Wiederholung unserer Versuche auch keine Spur von β -Lupinan gefunden hätten, sondern neben geringen Mengen von unverändertem Lupanin nur Desoxy-lupanin (Spartein).

Ich habe daraufhin gemeinsam mit meinem Mitarbeiter F. W. Holschneider erneut die Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor, und zwar diesmal auf *racem.* Lupanin, studiert. Dieses Lupanin war, wie in unserer damaligen Veröffentlichung (l. c.) angegeben, optisch inaktiv und hatte den Schmp. 99°, war also vollkommen rein. Auch jetzt konnten wir wiederum die Spaltung des Lupanins in β -Lupinan und höher siedende Anteile einwandfrei feststellen. Und zwar erhielten wir aus 7.1 g Lupanin (Inhalt von 11 Druckrohren) 2.53 g eines ausschüttelbaren Basen-Gemisches. Dieses lieferte bei der fraktionierten Destillation 0.63 g eines farblosen, wasserhellen Destillates (Sdp._{12–13} 82–83°), das wir einwandfrei als β -Lupinan charakterisierten.

Clemo und Raper teilen in ihrer letzten Mitteilung im März-Heft dieser Zeitschrift³⁾ mit, daß es ihnen nunmehr auch gelungen sei, β -Lupinan zu fassen, allerdings in wesentlich geringerer Menge als wir. Diesen im Gegensatz zu ihrem früheren Versuche stehenden Befund suchen sie damit zu erklären, daß Spuren von Lupinin in ihrem Lupanin vorhanden sein müßten, ohne daß es ihnen jedoch trotz gründlicher Prüfung gelang, Lupinin oder ein Derivat desselben im Lupanin nachzuweisen. Schon früher haben wir darauf hingewiesen, daß das Vorkommen von Lupinin in der blauen Lupine bisher noch nie beobachtet wurde. Um so befremdlicher ist daher die durch keinen experimentellen Befund gestützte Annahme von Clemo, daß Lupinin das Lupanin verunreinigen solle.

¹⁾ B. 64, 150 [1931].

²⁾ B. 64, 1520 [1931].

³⁾ B. 67, 463 [1934].

Die geringeren Ausbeuten an β -Lupinan, die Clemo und Raper bei ihren Jodwasserstoffsäure-Spaltungsversuchen finden, erklären sich vielmehr aus dem Umstande, daß sie wesentlich geringere Mengen Lupanin anwandten als wir, nämlich bei einem Versuch 2.52 g Lupanin (Inhalt von 4 Druckrohren), bei den übrigen Versuchen 1.26 g (Inhalt von 2 Druckrohren), während wir, wie schon erwähnt, 7.1 g dieser Base der Jodwasserstoff-Einwirkung unterwarfen. Infolgedessen stößt auch die Trennung des β -Lupinans von den höher siedenden Anteilen auf erheblich größere Schwierigkeiten. Würden sich die Autoren der Mühe unterzogen haben, eine größere Menge ihres angeblich besonders reinen Lupanins — das genau den gleichen Schmelzpunkt aufweist wie unser Lupanin — in Arbeit zu nehmen, wäre es ihnen zweifellos gelungen, eine ähnliche Ausbeute an β -Lupinan zu erzielen, wie es bei unseren Versuchen der Fall war. Besonders hervorzuheben ist, daß die von uns angegebene Ausbeute an β -Lupinan (0.65 g) nur den Mindestwert darstellt, da der höher siedende Anteil noch nachweisbare Mengen von β -Lupinan zurückhält, und gerade dieser Umstand erschwert die Abtrennung kleiner Mengen von β -Lupinan aus dem Basen-Gemisch durch fraktionierte Destillation.

Wir würden es begrüßen, wenn auch von anderer Seite die von uns angegebene Jodwasserstoffsäure-Spaltung nachgearbeitet würde. Wir zweifeln nicht, daß bei sorgfältiger Arbeit es jedem gelingen wird, die Spaltung durchzuführen.

149. Kurt Brass und Hermann Eichler: Über Molekülverbindungen halogener Anthrachinone mit Metallsalzen.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]
(Eingegangen am 24. März 1934.)

In Fortsetzung früherer Versuche¹⁾ über die Änderung des Additionsvermögens von Chinonen durch Einführung bestimmter Substituenten, haben wir Versuche unternommen, um den Einfluß verschiedener Halogene und ihrer Stellung auf das Additionsvermögen von Anthrachinon gegenüber Antimonpentachlorid zunächst an den α - und β -Isomeren der Monohalogen-anthrachinone zu studieren²⁾.

Dabei sind jedoch Erscheinungen aufgedeckt worden, die bei der ersten Untersuchung nicht eingetreten waren. Wurde so wie früher die in Chloroform-Lösung erhaltene Molekülverbindung mit Chloroform gewaschen und hierauf eine bestimmte Zeit im Vakuum belassen (Methode I), dann sind die Verhältnisse 1 : 2, 1 : 3 und 1 : 4 festgestellt worden, wobei am häufigsten das Verhältnis 1 : 2 auftrat. Wurde dagegen die in Chloroform-Lösung erhaltene Molekülverbindung mit Petroläther gewaschen und nicht im Vakuum behandelt (Methode II), so traten die Verhältnisse 1 : 2, 1 : 3, 2 : 5, 2 : 1 (überwiegend 1 : 2) auf; auch durch eine anschließende Vakuum-Behandlung wird daran nichts Wesentliches geändert. Das Auftreten von chloroform-haltigen Verbindungen ist nicht gebunden an eine der beiden Methoden.

¹⁾ K. Brass u. E. Tengler, B. **64**, 1654 [1931].

²⁾ Mit 1-Chlor- und 2-Jod-anthrachinon sind diese Versuche zwar schon früher¹⁾ ausgeführt worden, doch erschien deren Überprüfung wünschenswert.