

**Mono isoamylsulphosphinsäureäthylester**,  $C_5H_{11}.PS(OC_2H_5)_2$ . Der Ester bildet sich leicht durch Eintragen des Sulfochlorphosphins in eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat unter lebhafter Erwärmung und wird durch Zusatz von Wasser als Oel ausgeschieden, das mit Aether ausgeschüttelt wird. Beim Abdestilliren des Aethers von der getrockneten Lösung hinterbleibt der Ester als klare, hellgelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Er siedet bei  $250-255^\circ$ , jedoch nicht ganz ohne Zersetzung. Spec. Gewicht 0.9848 bei  $20^\circ$ .

0.2261 g Subst.: 0.1148 g  $Mg_2P_2O_7$ .

$C_9H_{21}PSO_4$ . Ber. P 13.84. Gef. P 14.15.

**Monoisobutylsulphosphinsäurephenylhydrazid**,  $i-C_4H_9.PS(NH.NH.C_6H_5)_2$ . Die Verbindung wird ganz ähnlich wie das Hydrazid der Isoamylphosphinsäure unter Anwendung des Sulfochlorphosphins erhalten und bildet weisse Blättchen, die bei  $128^\circ$  schmelzen.

0.3141 g Subst.: 46 ccm N ( $17^\circ$ , 757 mm).

$C_{16}H_{23}PSN_4$ . Ber. N 16.66. Gef. N 16.96.

Versuche zur Darstellung von Alkyldibromphosphinen zeigten, dass diese wohl durch Erhitzen von Phosphortribromid mit Quecksilberalkyl entstehen, aber sehr schwer rein zu erhalten sind. Jedoch kann man mit Vortheil aus denselben die phosphinigen Säuren und Phosphinsäuren erhalten.

Dialkylchlorphosphine, wie z. B.  $(C_3H_7)_2PCl$ , scheinen in geringer Menge als Nebenproducte bei der Darstellung der Monoalkylchlorphosphine zu entstehen, doch konnten dieselben im reinen Zustande bis jetzt nicht erhalten werden.

Rostock, Mai 1899.

## 243. Felix B. Ahrens: Staphisagroïn, ein neues Alkaloïd.

[Aus dem landw.-technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

In den Samen von Delphinium Staphisagria sind eine ganze Reihe von Alkaloïden aufgefunden worden, nämlich das Delphinin,  $C_{22}H_{35}NO_6$ , das Delphinoïdin,  $C_{42}H_{68}N_2O_7$ , das Delphisin,  $C_{27}H_{46}N_2O_4$  (?) und das Staphisagrïn,  $C_{22}H_{33}NO_5$ ; in den Rückständen von der Fabrication dieser Alkaloïde habe ich nun noch ein Alkaloïd gefunden, welches ich Staphisagroïn nenne und für welches die empirische Zusammensetzung  $C_{30}H_{24}NO_4$  ermittelt worden ist. Die vier erst genannten Alkaloïde sind sämmtlich leicht in Chloroform löslich, werden durch dieses Lösungsmittel demgemäss dem Gemisch

der Rohalkaloide leicht entzogen; es bleibt dann aber noch ein Rest, der von Chloroform nicht aufgenommen wird, in freilich sehr geringer Menge übrig. Von diesem sandte mir die Firma E. Merck-Darmstadt in liebenswürdiger Weise 2.8 g zur Untersuchung, wofür ich derselben auch an dieser Stelle bestens danke. Das kostbare Material stellte ein gelbliches Pulver dar. Da nach Angabe der Fabrik zur Schonung des kleinen Vorraths Reinigungsversuche nicht gemacht waren, so wurde das Pulver zunächst einige Tage mit Chloroform unter jeweiligem Durchschütteln stehen gelassen. In Lösung gingen nur sehr geringe Mengen von der Substanz; dieselbe wurde auf dem Filter mit absolutem Alkohol ausgewaschen und stellte dann ein amorphes, weisses Pulver mit schwachem gelblichem Stich vor. Sie schmolz bei  $275-277^{\circ}$  und erwies sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln als nahezu unlöslich (Analyse I). Verdünnte Salzsäure nahm das Alkaloid leicht auf; aus der Lösung wurde es sofort wieder durch Ammoniak gefällt (Analyse II).

I. 0.1018 g Sbst.: 0.269 g  $\text{CO}_2$ , 0.0628 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.1116 g Sbst.: 0.2928 g  $\text{CO}_2$ , 0.0708 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1146 g Sbst.: 4.2 ccm N ( $17^{\circ}$ , 767 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ . Ber. C 71.42, H 7.1, N 4.1.

Gef. I: » 72.00, » 6.8.

» II: » 71.55, » 7.04, » 4.3.

Nach nochmaligem Auflösen in Säure und Fällen mit Ammoniak werden folgende Zahlen erhalten:

0.1002 g Sbst.: 0.2628 g  $\text{CO}_2$ , 0.0614 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ . Ber. C 71.42, H 7.1.

Gef. » 71.50, » 6.8.

Der Chloroformauszug des Rohalkaloïds hinterliess nach dem Abdunsten an der Luft etwas braune schmierige Substanz, sowie sehr kleine Mengen des bei  $275^{\circ}$  schmelzenden Staphisagroiïns in undeutlich krystallinischer Form.

Wird das Alkaloid mit einer Lösung von Pikrinsäure in absolutem Alkohol (1:1000) angerieben und dann unter Rückfluss auf dem Wasserbade gekocht, so geht es ziemlich schnell in ein Pikrat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , über. Um sicher die Reaction zu beenden, wurde 8—10 Stunden gekocht. Das Pikrat stellt ein lichtgelbes Pulver dar, welches in kochendem absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist und von Wasser nicht aufgenommen wird. Nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  schmilzt es bei  $215-216^{\circ}$  unter Zersetzung und Aufschäumen. Bei der Elementaranalyse ist einige Vorsicht am Platze, da das Salz sonst verpufft. Die Stickstoffbestimmungen nach Dumas ergaben stets zu niedrige und von einander abweichende Resultate (statt 9.9 pCt. wurden gefunden 8.7 bzw. 8.05 pCt.), sodass die Methode hier versagte.

0.0889 g Sbst.: 0.1796 g CO<sub>2</sub>, 0.0404 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH. Ber. C 55.2, H 4.79.

Gef. » 55.09, » 5.04.

Das Golddoppelsalz, C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub>·HCl·AuCl<sub>3</sub>, ist ein amorpher, mattgelber Niederschlag, fast unlöslich und bis 275° unschmelzbar; bei 180° schwärzt er sich. Beim Kochen in Wasser ballt er sich harzig zusammen.

0.1331 g Sbst.: 0.0383 g Au.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub>·HCl·AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 29.16. Gef. Au 28.80.

Das Platindoppelsalz, (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub>·HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + 7 H<sub>2</sub>O, fällt sofort völlig beim Zusammengiessen verdünnter Lösungen der Componenten aus; der Niederschlag wird mit Wasser, Alkohol und Aether-Alkohol gut gewaschen und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. So erhält man ein hellgelbes, amorphes Pulver, welches bis 275° nicht schmilzt:

Wasserbestimmung: 0.0819 g Sbst. verliert bei 100° 0.0081 g H<sub>2</sub>O.

0.106 g Sbst. verliert bei 105° 0.0112 g H<sub>2</sub>O.

Das getrocknete Salz kommt sofort zur Elementaranalyse:

0.0948 g Sbst.: 0.1566 g CO<sub>2</sub>, 0.0376 g H<sub>2</sub>O.

0.0946 g Sbst.: 0.017 g Pt.

0.1146 g Sbst.: 2.5 ccm N (24°, 766 mm).

(C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub>·HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + 7 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 10.4. Gef. H<sub>2</sub>O 9.9, 10.56.

(C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub>·HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. C 45.12, H 4.6, Pt 18.04, N 2.59.

Gef. » 45.05, » 4.43, » 17.97, » 2.48.

Lässt man das völlig wasserfreie Salz an der Luft stehen, so nimmt es ziemlich schnell wieder Wasser auf und zwar die 3 Mol. entsprechende Menge.

0.0738 g Sbst. nimmt auf 0.0038 g H<sub>2</sub>O.

Das constant wiegende Salz ergibt bei der Analyse:

I. 0.1052 g Sbst.: 0.160 g CO<sub>2</sub>, 0.0454 g H<sub>2</sub>O.

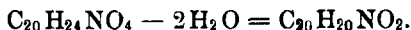
II. 0.103 g Sbst.: 0.1584 g CO<sub>2</sub>, 0.0448 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub>·HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Ber. C 42.2, H 4.9, H<sub>2</sub>O 4.75.

Gef. » 41.5, 41.94, » 4.7, 4.83, » 5.14.

Um die Zusammensetzung desselben noch weiter zu controlliren, wurde ein Versuch gemacht, das Alkaloid aus seinem Platindoppelsalz wieder abzuscheiden; es wurde zu dem Zwecke das Salz in warmem Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, dann filtrirt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Geruches erwärmt und gleichzeitig concentrirt; dann wurde mit Ammoniak die Base gefällt; dieselbe fiel flockig aus, wurde abfiltrirt, sorgfältig gewaschen und an der Luft getrocknet; sie stellte dann ein bräunliches Pulver dar, welches bei 185° schmolz. Die Analyse zeigte, dass das Staphisagrin in eine neue Base übergegangen war, die

Staphisagroïdin heissen möge; ihre Zusammensetzung wird durch die Formel  $C_{20}H_{20}NO_2$  gegeben, ihre Bildung erläutert durch die Gleichung:



0.0972 g Sbst.: 0.2526 g  $CO_2$ , 0.0588 g  $H_2O$ .

0.1056 g Sbst.: 3.8 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{20}H_{20}NO_2$ . Ber. C 78.4, H 6.5, N 4.5.

Gef. » 77.95, » 6.7, » 4.05.

Aus der salzsauren Lösung dieser Base wurde durch Goldchlorid ein Salz erhalten, welches amorph war und bis 270° nicht schmolz.

0.0984 g Sbst.: 0.0298 g Au.

$C_{20}H_{20}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Ber. Au 30.5. Gef. Au 30.28.

In einer ähnlichen Beziehung wie Staphisagroïn und Staphisagroïdin stehen übrigen Delphinin,  $C_{22}H_{35}NO_6$ , und Staphisagrin,  $C_{22}H_{33}NO_5$ .

Noch sei bemerkt, dass das Staphisagroïn keine von den Farbenreactionen giebt, durch welche die schon länger bekannten Delphiniumalkaloïde ausgezeichnet sind.

Breslau, im Mai 1899.

#### 244. F. Krafft:

##### Ueber das Sieden wässriger colloïdaler Salzlösungen.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Die in dieser und den nachfolgenden Mittheilungen niedergelegten Beobachtungen liefern den Beweis dafür, dass die von mir<sup>1)</sup> aufgestellte »Theorie colloïdaler Lösungen« sich dazu eignet, weiteren Versuchen über Colloïdsubstanzen als Grundlage zu dienen. — Ich habe, unterstützt von meinen Mitarbeitern, gezeigt, dass die Natriumsalze der höheren Fettsäuren, also die Natronseifen in reinem Zustande, je nach Umständen<sup>2)</sup> das Verhalten von »Krystalloïden«, oder dasjenige von »Colloïden« aufweisen: diese früher unbekannte Mittelstellung nicht nur der genannten, sondern auch, wie bereits angedeutet, zahlloser anderer Salze zwischen die zwei einander oft unvermittelt gegenüber gestellten Körperklassen der Krystalloïde und Colloïde gestattet deren natürliche Verschmelzung. Sie erlaubt namentlich, da es sich um Körper von so einfacher Zusammensetzung handelt, aus dem Problem colloïdaler Lösungen, sowie aus demjenigen organisirter Membrane alle die unbekannten Grössen zu entfernen, deren Eliminirung keinem Anderen als dem Chemiker zufällt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1334.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2566 u. 2573.