

Prismen, die man durch Lösen in Wasser, Einengen im Exsiccator und Ansäuern umkrystallisierte: derbe Tafeln. Man deckte nur mit *n*-HClO₄.

Verlust bei 100°, Hoch-Vak.: 4.25%.

C₁₉H₂₃O₃N₂Br, 2HClO₄ (608). Ber. C 37.50, H 4.11.

Gef. „ 36.79, „ 4.27 (M).

Vermutlich haftet dem Salz noch etwas HClO₄ an; für ein Hydrat ist berechnet: C 36.44, H 4.32.

[α]_D¹⁹ = — 103.5°/d.

93. George Roger Clemo und Richard Raper: Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Lupanin.

[Aus d. Abteil. für Chemie d. Armstrong College, Univ. of Durham, Newcastle-on-Tyne.]
(Eingegangen am 5. Februar 1934.)

Winterfeld und Kneuer¹⁾ haben angegeben, daß β-Lupinan durch Erhitzen von Lupanin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Druckrohr entsteht. Uns ist es nicht gelungen, die Base auf diese Weise zu erhalten²⁾; Winterfeld, Kneuer und Holschneider³⁾ jedoch bestätigen ihre früheren Resultate. Im Hinblick auf diese Differenz zwischen Winterfeld und uns konnten wir jetzt nach längerer Unterbrechung, die durch die Schwierigkeit der Beschaffung genügend starker Druckrohre veranlaßt war, die Reaktion weiter untersuchen. Bei unserer früheren Arbeit benutzten wir eine Jodwasserstoffsäure des Handels (*d* = 1.96); jetzt nahmen wir vier Druckrohre, von denen jedes wie üblich gereinigtes²⁾ *racem.* Lupanin (0.65 g), Schmp. 98–99°, roten Phosphor (0.9 g) und Jodwasserstoffsäure enthielt, die durch frisches Sättigen der obigen Säure des Handels bei –10° bis –15° hergestellt war (3.5 ccm) und erhitzten 50 Stdn. in einem Cariusschen Ofen (nach Lothar Meyer) auf 250–260°. Nachdem wir das Reaktionsprodukt, wie von Winterfeld beschrieben, aufgearbeitet hatten, erhielten wir weniger als 0.02 g Destillat vom Sdp.₁₃ unter 100°. Aus diesem isolierten wir etwas β-Lupinan-Pikrat (Schmp.: 163°, im Gemisch mit einer authentischen Probe: 165°). Die höher siedende Fraktion (0.85 g vom Sdp.₁ 120–130°) zeigte die von Winterfeld angegebenen Eigenschaften. Ferner fanden wir, daß Lupinin (0.65 g), wie oben behandelt, β-Lupinan ergab (0.4 g, Sdp.₂₀ 90–92°),

3.219 mg Sbst.: 0.261 ccm N (23°, 748 mm).

C₁₀H₁₉N. Ber. N 9.1. Gef. N 9.2,

das ein Pikrat lieferte vom Schmp. 164° für sich oder im Gemisch mit einer authentischen Probe.

4.149 mg Sbst.: 0.525 ccm N (17°, 747 mm).

C₁₀H₁₉N, C₆H₅(NO₂)₃.OH. Ber. N 14.7. Gef. N 14.7.

Darauf prüften wir gründlich die Reinheit unseres Lupanins, wobei wir feststellten, daß es Spuren einer mit Wasserdampf flüchtigen basischen Substanz enthielt. Bis jetzt indessen haben wir kein Derivat des Lupinins finden können, von dem eine Spur im Lupanin nachgewiesen werden kann. Wenn 10% Lupinin zum Lupanin zugesetzt werden, so wird eine bedeutend

¹⁾ B. 64, 150 [1931].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 1811, 1931, 429; B. 64, 1520 [1931].

³⁾ B. 64, 2415 [1931].

größere Ausbeute an β -Lupinan erhalten; wenn wir jedoch ein Lupanin vom Schmp. 99° anwandten, das einer sehr sorgfältigen Reinigung unterworfen wurde (durch Überführung in das Pikrat oder Thiocyanat, Regeneration daraus, Destillation [unter Verwerfen der ersten Fraktion] und zwei Krystallisationen aus Aceton), so gelang es uns nicht, irgendwelche Mengen von β -Lupinan als Pikrat aus den letzten Destillaten zu erhalten, die keine Base mit dem Sdp.₁₃ unter 100° zu enthalten schienen. Dasselbe Resultat wurde in drei getrennten und voneinander unabhängigen Versuchen erhalten.

Schließlich erhitzen wir gleichzeitig 4 Druckrohre, von denen jedes 0.65 g des besonders gereinigten Lupanins enthielt; bei zweien wurde 0.01 g Lupinin zugesetzt. Diese letzteren gaben bei 14 mm Druck unter 100° Spuren eines Destillats (weniger als 0.01 g), das den sehr charakteristischen Geruch des β -Lupinans besaß und eine sehr kleine Menge Pikrat vom Schmp. $162-163^{\circ}$ lieferte, während die Rohre ohne Lupinin-Zusatz nicht das geringste Anzeichen für die Gegenwart von β -Lupinan gaben. Aus den ersten Spuren des Destillats konnte kein krystallines Pikrat erhalten werden.

Daher kommen wir zu dem Schluß, daß, wenn nicht vorher Lupinin zu dem reinen Lupinan zugesetzt wird, unter diesen Bedingungen kein β -Lupinan daraus erhalten werden kann, daß aber aller Wahrscheinlichkeit nach in dem wie üblich gereinigten Lupanin eine geringe Menge Lupinin vorhanden ist. Wir können uns daher die von Winterfeld erhaltene Ausbeute an β -Lupinan nicht erklären, da sie mindestens 10 % Lupinin in seinem Lupinan erfordern würde. Ein solches Gemisch schmilzt, wie wir feststellten, nach dem Erweichen bei 60° bei 90° ; es erfordert 1-maliges Umlösen aus Aceton oder 2-maliges aus Ligroin, damit der Schmp. auf $98-99^{\circ}$ ansteigt.

94. H. Funk: Über die Löslichkeit des Siliciums in Flußsäure.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 5. Februar 1934.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit behandelt Ch. Bedel¹⁾ im Kapitel V die Löslichkeit des Siliciums in Flußsäure. Die daselbst angeführten Tatsachen sind lediglich eine ausführlichere Wiedergabe früherer Veröffentlichungen desselben Autors. Da wir²⁾ zu diesen Arbeiten seinerzeit bereits Stellung genommen haben, begnügen wir uns damit, nochmals zu betonen, daß unsere Versuche durch die Bedelschen Arbeiten nicht berührt werden, da wir zur Beurteilung der Flußsäure-Löslichkeit die Wasserstoff-Entwicklung benutzt haben, während Bedel nur den Gewichtsverlust zu Grunde legt. Das letztere ist aber nicht zugänglich, weil in dem Gewichtsverlust die Löslichkeit aller Verunreinigungen, insbesondere auch der Kieselsäure, inbegriffen ist. Nach unseren Versuchen ist für die Löslichkeit des aus rasch gekühlten Metallschmelzen gewonnenen Siliciums eine schnell verlaufende, reichlich Wasserstoff liefernde Reaktion mit Flußsäure kennzeichnend. Sie ist nicht zu verwechseln mit jener Löslichkeit, die sich aus dem Gewichtsverlust berechnet, wie er bei vielstündiger Behandlung mit Flußsäure, wie sie Bedel ausführt, bei allen Silicium-Präparaten auftritt.

¹⁾ Ann. Chim. [10] 20, 439 [1933].

²⁾ Manchot u. Funk, B. 63, 1441 [1930].