

das zur Herstellung eines kaffee- und kakaoähnlichen Getränkes dienen soll. Das der Rohstoff-Studien- und Verwertungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin-Wilmersdorf¹⁾, patentierte Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Grundachsen des Schilfrohrs getrocknet und hierauf bei mäßiger Temperatur, etwa 80–110°, geröstet und gedarrt werden. Der heiße Aufguß des Röstgutes soll nach der Patentschrift neben aromatischen Bestandteilen viel Zucker und andere Nährstoffe enthalten. Nach meinen Erfahrungen mit Herstellung von Kakao-Ersatzpräparaten dürfte die Temperatur von 80–110° zur Gewinnung eines kakaoähnlichen Röstgutes zu niedrig sein. Wie „viel“ Zucker aber der heiße Aufguß des Schilfrohrkakaos enthalten wird, haben diese Untersuchungen gezeigt.

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Marburg.

67. Beiträge zur Kenntnis des Scopolins.

Von J. Gadamer und Fritz Hammer.

(Eingegangen den 7. III. 1921.)

Die Aufklärung der Konstitution des Scopolins, $C_8H_{13}NO_2$, war in den letzten Jahren durch die Arbeiten von E. Schmidt²⁾, W. Luboldt³⁾ und K. Heß⁴⁾ soweit vorgeschritten, daß dem Scopolin als Grundskelett ein kombiniertes System aus einem Piperidin- und einem Pyrrolidinring zugeschrieben werden konnte, wie es auch im Tropin vorliegt. In bezug auf die Bindungsweise der beiden Sauerstoffatome im Scopolin hatten E. Schmidt⁵⁾ und W. Luboldt⁶⁾ festgestellt, daß eines der beiden Sauerstoffatome als Hydroxylgruppe vorliegt, während über die des zweiten Sauerstoffatoms lange Zeit Unklarheit herrschte.

Die Möglichkeit einer Bindung des zweiten Sauerstoffatoms in Form eines Ketons wurde von E. Schmidt⁷⁾ verneint, da das Scopolin mit Ketonreagentien keine Reaktionen gab. Erst die Anwendung von Bromwasserstoffsäure lieferte eine Aufklärung

¹⁾ D. R. P. 315 397, Kl. 53 d, vom 1. V. 1917. Chem. Zentralbl 1919, IV, 1112.

²⁾ Arch. d. Pharm. **230**, 224 (1892); **243**, 559 (1905).

³⁾ Arch. d. Pharm. **236**, 17 (1898).

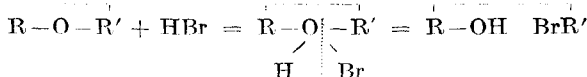
⁴⁾ Ber. **48**, 2057 (1915); **51**, 1011 (1918).

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. **271**, 119.

⁶⁾ Arch. d. Pharm. **236**, 20 (1898).

⁷⁾ Arch. d. Pharm. **243**, 560 (1905).

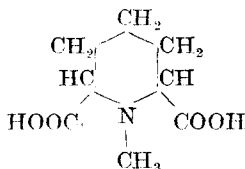
in dieser Richtung. Ließ E. Schmidt¹⁾ konzentrierte Bromwasserstoffsäure bei 130° C. auf Scopolin einwirken, so gelangte er zu Additionsprodukten, deren Entstehen nur dadurch erklärt werden konnte, daß das Sauerstoffatom zunächst Bromwasserstoffsäure unter Bildung einer Oxoniumverbindung anlagerte, daraufhin aber eine Spaltung dieser Verbindung in dem Sinne erfolgte, daß eine neue Hydroxylgruppe entstand. Durch eine allgemeine Formel konnte der Verlauf, wie folgt, ausgedrückt werden:



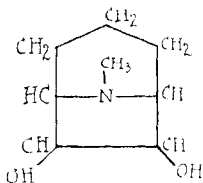
Hieraus ergab sich die Folgerung, daß sich das zweite Sauerstoffatom in ätherartiger Bindung im Molekül befinden mußte.

Die weiteren Untersuchungen galten dem Zwecke, die Stellung der Hydroxylgruppe und die Lage des Aethersauerstoffatoms im Molekül festzustellen.

Zu diesem Behufe ging E. Schmidt²⁾ vom Bromwasserstoffadditionsprodukt des Scopolins aus. Wurde dieses der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure unterworfen, so gelangte E. Schmidt zu dem Hydroscopolin, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$, das für die weiteren Untersuchungen von großer Wichtigkeit war. Denn wurde dieses Hydroscopolin oxydiert, so entstand eine zweibasische Säure, die von E. Schmidt³⁾ als N-methyl- α, α_1 -Piperidindicarbonsäure charakterisiert wurde. Daraus konnte unzweideutig gefolgert



werden, daß die beiden Alkoholgruppen, von denen die eine a priori im Scopolin vorhanden, die zweite aber durch Aufspaltung der ätherartigen Bindung des zweiten Sauerstoffatoms entstanden war, am Pyrrolidinring sich befinden mußten. Dem Hydroscopolin konnte demnach nachstehende Konstitution zugeschrieben werden.



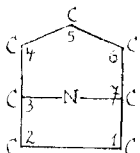
¹⁾ Arch. d. Pharm. **243**, 572 (1905).

²⁾ Arch. d. Pharm. **243**, 574 (1905).

³⁾ Arch. d. Pharm. **243**, 580 (1905).

K. Heß¹⁾ ist später durch Oxydation mittels Chromsäure zu derselben Säure gelangt, die er Scopolinsäure genannt hat. Damit war viel gewonnen.

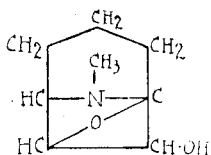
Zur besseren Erklärungsmöglichkeit und zum besseren Verständnis des Nachfolgenden mögen die Kohlenstoffatome im Scopolinskelett mit den Zahlen 1—7 derart bezeichnet sein, wie es in nachstehender Figur ausgeführt ist.



Wird nun die ursprüngliche Hydroxylgruppe an C-Atom 1 angenommen, so muß C-Atom 2 der eine Stützpunkt der Sauerstoffbrücke sein.

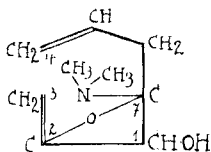
Es war daher nur noch die Frage, nach welchem C-Atom im Scopolinmolekül die von C-Atom 2 ausgehende Brücke übergreift, zu beantworten.

Auf Grund von Beobachtungen, die er bei den Versuchen über das Verhalten des Scopolins beim Hofmann'schen Abbau im Vakuum gemacht hat, glaubt K. Heß²⁾ diese Frage dahin entscheiden zu können, daß die Sauerstoffbrücke sich zwischen den C-Atomen 2 und 7 befinden müsse, so daß dem Scopolin nachstehende Konstitution zukäme.



Es seien nun zunächst kurz die Vorgänge, die K. Heß beim Hofmann'schen Abbau des Scopolins beobachtet hat, und die von ihm daraus gezogenen Schlüsse besprochen.

Zunächst findet nach K. Heß eine Lösung der Stickstoffbindung vom C-Atom 3 statt, während gleichzeitig eine Sprengung des Siebenringes zwischen C-Atom 3 und 4 vor sich geht unter Einführung zweier Doppelbindungen zwischen den C-Atomen 2



¹⁾ Ber. 48, 2066 (1915).

²⁾ Ber. 52, 1947 (1919).

und 3 und 4 und 5. In dem Reaktionsprodukt, das er als Pseudo-des-methylscopolin¹⁾ bezeichnet und dem er vorstehende Konstitutionsformel zuschreibt, konnte er auch tatsächlich zwei doppelte Bindungen nachweisen, denn es nahm bei der Hydrierung nach P a a l - S k i t a quantitativ vier Wasserstoffatome auf.

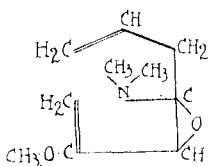
Daß eine Sprengung des Siebenringes an C-Atom 3 stattfindet und nicht an C-Atom 7, beweist er dadurch, daß dieses Pseudo-des-methylscopolin mit Ketonreagentien keine Reaktionen gebe, die aber eintreten müßten, wenn die Ringsprengung am C-Atom 7 erfolge, da dann die Enolform eines Ketons entstehe.

Von diesem Abbauprodukt erhält K. H e ß zwei isomere Körper, deren Entstehen nach seiner Ansicht durch die beiden im Pseudo-des-methylscopolin befindlichen asymmetrischen Kohlenstoffatome 1 und 7 begründet sei.

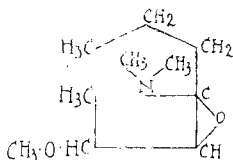
Wird das Pseudo-des-methylscopolin erneut der Behandlung nach H o f m a n n unterworfen, so finde, nach Angabe von K. H e ß, nicht, wie zu erwarten sei, eine Abspaltung von Trimethylamin statt, sondern es entstehe eine neue tertiäre Base, die die Methylgruppe nunmehr als Methoxylgruppe enthält, wie dies die ausgeführten Z e i s e l-Bestimmungen zeigen.

Aus diesem Resultat zieht K. H e ß den Schluß, daß bei diesem zweiten Abbau eine Sprengung der Sauerstoffbrücke erfolge. Es entstehe ein methylierter, mehrwertiger Alkohol, der aber nicht beständig sei, sondern unter Wasserabspaltung zwischen C-Atom 1 und 7 eine Äthylenoxydgruppe bilde.

Diese so erhaltene Base, die sehr unbeständig ist, bezeichnet K. H e ß als O-methyl-iso-pseudo-des-methylscopolin²⁾ und schreibt ihr nachstehende Konstitutionsformel zu. Sie besitzt noch zwei



doppelte Bindungen, denn beim Hydrieren lagert sie 4 Wasserstoffatome an. Diese hydrierte Base nennt er O-methyl-tetrahydro-iso-pseudo-des-methylscopolin³⁾.



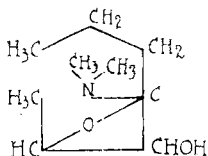
☞ O-methyl-tetrahydro-iso-pseudo-des-methylscopolin.

¹⁾ Ber. **52**, 1949 (1919).

²⁾ Ber. **52**, 1954 (1919).

³⁾ Ber. **52**, 1955 (1919).

Zu derselben Base gelangt K. Heß auch, wenn er zunächst das Pseudo-des-methylscopolin hydriert. Dabei erhält er aus den beiden isomeren Pseudo-des-methylscopolinbasen vier isomere Tetrahydro-pseudo-des-methylscopoline. Die Entstehung von vier isomeren hydrierten Basen schreibt er dem Auftreten eines dritten asymmetrischen C-Atoms (2) zu.



Tetrahydro-Pseudo-des-methylscopolin.

Unterwirft er diese hydrierten Pseudo-des-methylscopolinbasen nochmals dem Hofmann'schen Abbau, so kommt er zu den oben aufgeführten o-Methyl-tetrahydro-iso-pseudo-des-methylscopolinbasen, deren Identität mit den erst beschriebenen o-methylierten Basen er durch die Pikrate beweist.

Der abnorme Verlauf des Hofmann'schen Abbaus des Pseudo-des-methylscopolins führt K. Heß zu der Ueberzeugung, daß jener nur dann zu verstehen sei, wenn die fragliche Sauerstoffbrücke am C-Atom 2 nach dem C-Atom übergreife, an dem die Aminogruppe befestigt sei, also nach C-Atom 7. Eine Brückenbildung zwischen C-Atom 2 einerseits und 4, 5, 6 andererseits hält er nicht für wahrscheinlich, da er glaubt, daß eine solche durch den an der Aminogruppe sich abspielenden Vorgang nicht berührt werden würde.

Versucht man nun die von K. Heß angeführten theoretischen Betrachtungen mit den von ihm aufgestellten Konstitutionsformeln einerseits und den Resultaten seiner Untersuchungen andererseits in Einklang zu bringen, so stößt man verschiedentlich auf Unstimmigkeiten, die die von K. Heß aufgestellte Theorie ins Wanken zu bringen geeignet scheinen.

Stellt man sich zunächst einmal das Scopolinmolekül nach den Angaben von K. Heß in einem Modell dar, so sieht man, wie K. Heß ja selbst angibt, daß bei einer Sauerstoffbrückenbildung zwischen C-Atom 2 und 7 in dieser Brücke eine sehr hohe Spannung herrschen muß. Es ist demnach anzunehmen, daß diese Sauerstoffbrücke leicht in Reaktion tritt, das heißt leicht zu sprengen ist.

Die Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, zeigen, daß dies nicht so leicht der Fall ist, denn erst beim Erhitzen im Bombenrohr auf eine Temperatur von 125° vermag Bromwasserstoffsäure die Sauerstoffbrücke im Scopolin unter Bildung von Bromwasserstoffadditionsprodukten aufzuspalten, und das noch dazu in schlechter Ausbeute. Auch die Erfahrung, die E. Schmidt¹⁾

¹⁾ Arch. d. Pharm. 243, 574 (1905).

schon machte, als er das Bromwasserstoffadditionsprodukt des Scopolins zu verseifen suchte und dabei neben einem verharzten Anteil Scopolin zurückerhielt, spricht gegen die Annahme einer Brückenbildung von solch hoher Spannung.

Andererseits ist die Annahme von K. Heß nicht zu verstehen, daß beim Hofmann'schen Abbau diese starkgespannte Sauerstoffbrücke intakt bleiben, der verhältnismäßig stabile Siebenring aber gesprengt werden soll.

Besonders auffallend aber und wohl gegen die von K. Heß für das Pseudo-des-methylscopolin aufgestellte Konstitutionsformel sprechend ist das Ergebnis des Versuches, den K. Heß¹⁾ mit Pseudo-des-methylscopolin und Bromwasserstoffsäure anstellte. Erhitzt er nämlich Pseudo-des-methylscopolin mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoffsäure in der gleichen Weise, wie er es mit Scopolin getan hat, so wird neben verharzten Körpern unverändertes Pseudo-des-methylscopolin zurückgewonnen. Es hat also weder eine Aufspaltung der Sauerstoffbrücke, wie dies beim Scopolin der Fall ist, noch eine Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an die angenommenen doppelten Bindungen stattgefunden. Der verschiedenartige Verlauf dieser Reaktion bei Scopolin einerseits und Pseudo-des-methylscopolin andererseits ist auf Grund der K. Heß'schen Konstitutionsformeln kaum zu verstehen. Beide Körper haben doch nach K. Heß den gleichen Viererring; man müßte also erwarten, daß dieser bei beiden Reaktionen in derselben Weise verändert würde.

Weiterhin sind in der Arbeit von K. Heß die Resultate des Hofmann'schen Abbaus nicht mit der von ihm angegebenen Theorie in Einklang zu bringen. Das Pseudo-des-methylscopolin erhält er in zwei isomeren Formen. Die von ihm aufgestellte Konstitutionsformel spricht zwar infolge der beiden in ihr befindlichen asymmetrischen C-Atome 1 und 7 für die Bildung isomerer Körper. Sie könnten entstehen, wenn einmal die von K. Heß angenommene Siebenringsprengung am C-Atom 3, das zweite Mal an C-Atom 7 vor sich ginge. Im ersteren Falle sind die C-Atome 1 und 7, im letzteren die C-Atome 2 und 3 asymmetrisch. Da aber nach Angabe von K. Heß die Ringsprengung nur am C-Atom 3 möglich sein soll, so lassen sich die zwei stereoisomeren Pseudo-des-methylscopolinbasen aus der Heß'schen Formel nicht ableiten.

Da K. Heß inaktives, das ist razemisches Scopolin zu seinen Versuchen angewendet hat, so käme nur die Bildung einer Razemverbindung in Frage, die sich nicht durch Destillation in ihre Komponenten trennen lassen würde.

Nach der Reduktion der Pseudo-des-methylscopolinbasen erhält K. Heß vier isomere Tetrahydro-pseudo-des-methylscopoline. Eine Erklärung dieser 4 Isomeren läßt die aufgestellte Konstitutionsformel des Tetrahydro-pseudo-des-methylscopolin auch nicht zu. Zwar tritt durch die Hydrierung zu den beiden bereits vorhandenen asymmetrischen C-Atomen 1 und 7 ein neues in C-Atom 2 hinzu, jedoch sind durch dieses nur zwei diastereomere

¹⁾ Ber. 52, 1969 (1919).

Razemkörper bedingt, und zwar dadurch, daß durch Lösung de von K. Heß zwischen C-Atom 2 und 3 angenommenen Doppelbindung einmal das sich anlagernde H-Atom in cis-Stellung zu dem am C-Atom 1 befindliche H-Atom stellt, das andere Mal aber in trans-Stellung.

Aus den Widersprüchen, die sich somit zwischen der von K. Heß aufgestellten Theorie und den Ergebnissen der Untersuchungen ergeben, muß man den Schluß ziehen, daß die von ihm entwickelte Theorie nicht richtig sein kann, wenn die mitgeteilten Resultate den Tatsachen entsprechen.

Diese Folgerung über die K. Heß'sche Arbeit gab zum Teil den Anstoß zu den nachfolgenden Untersuchungen. Im übrigen gehört die Aufklärung der Konstitution des Scopolins schon seit drei Jahrzehnten in das Arbeitsgebiet des hiesigen Instituts.

Die Arbeit war bereits in Angriff genommen, als H. King¹⁾ veröffentlichte, daß es ihm geglückt war, das inaktive Scopolin durch d-Weinsäure in seine Komponenten zu zerlegen. Es wurde nach dieser wichtigen Mitteilung als Ausgangsmaterial aktives Scopolin gewählt, um einerseits von vornherein das Auftreten von Razemverbindungen auszuschalten, andererseits in der Hoffnung, aus den optischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte des aktiven Scopolins Schlüsse über die Lage der Sauerstoffbrücke im Scopolinmolekül ziehen zu können.

Durch Anwendung von d-Weinsäure wurde zunächst aus dem inaktiven Scopolin das l-Scopolin-d-bitartrat und daraus das l-Scopolin, durch l-Weinsäure in entsprechender Weise das d-Scopolin gewonnen. Beide Basen haben die von H. King angegebenen Eigenschaften.

Von den Verbindungen, die für die Aufklärung der Lage der Sauerstoffbrücke im Scopolinmolekül in Betracht kamen, erschien von Anfang an das Bromwasserstoffadditionsprodukt des aktiven Scopolins als die geeignetste. Durch dieses hofften wir die zur Aufstellung einer Konstitutionsformel nötigen Unterlagen zu erhalten.

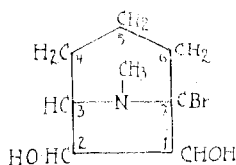
Zu seiner Darstellung wurde l-Scopolin von $[\alpha]_D = -52,3^\circ$, nach Angabe von K. Heß²⁾, mit der fünffachen Menge bei 0° gesättigtem Bromwasserstoffeisessig 5 Stunden lang im Bombenrohr auf $125-127^\circ$ erhitzt. Als Reaktionsprodukte wurden l-Scopolinbromhydrat $C_8H_{13}NO_2 \cdot HBr$ von $[\alpha]_D = -6,6^\circ$, das heißt demselben Drehungsvermögen, wie es durch Neutralisation von l-Scopolin mit Bromwasserstoffsäure erzeugtes Hydrobromid aufweist, und ein inaktives Hydroscopolinbromid-bromhydrat $C_8H_{14}BrNO_2 \cdot HBr$ erhalten.

Diese Tatsache ist wichtig für die Widerlegung der von K. Heß angegebenen Konstitutionsformel. Wäre die Anordnung des ätherartigen Sauerstoffatoms im Scopolin derart, wie K. Heß sie angibt, so müßte durch die Aufspaltung der Sauerstoffbrücke

1) Transactions 1919, Vol. 115, 496.

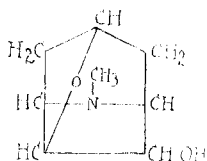
2) Ber. 48, 2057 (1915).

und die Anlagerung von Bromwasserstoff ein optisch aktives l-Hydroscopolinbromid-bromhydrat entstehen, indem entweder die

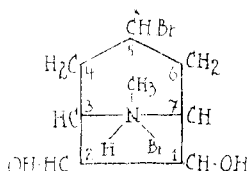


Anlagerung von Brom an C-Atom 7 oder an C-Atom 2 unter gleichzeitiger Bildung einer Hydroxylgruppe an C-Atom 2 oder 7 vor sich ginge. In beiden Fällen würde nach der K. H e ß'schen Formel ein asymmetrischer Körper entstehen, der optische Aktivität verlangt.

Die Bildung eines inaktiven l-Hydroscopolinbromid-bromhydrats läßt sich nur dann erklären, wenn die Sauerstoffbrücke im Molekül so liegt, daß man nach ihrer Aufspaltung und Anlagerung vom Bromwasserstoff zu einem symmetrischen Körper gelangt. Dieses ist nur der Fall, wenn die fragliche Sauerstoffbrückenbildung zwischen C-Atom 2 und 5 angenommen wird und bei der Aufspaltung des Ringes Brom an C-Atom 5



und Hydroxyl an C-Atom 2 tritt. Daß letzteres sich in der Tat an diesem C-Atom befindet, ist ja schon durch die Oxydation des Hydroscopolins zur N-methyl- α , α -Piperidindicarbonsäure durch E. Schmidt bewiesen worden. Es muß somit dem l-Hydroscopolinbromid-bromhydrat nachstehende Konstitutionsformel zukommen.



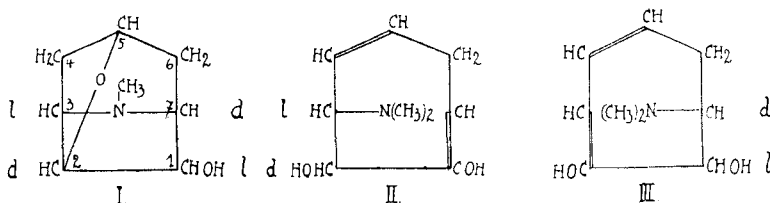
Die Wirkung der vier in ihr enthaltenen asymmetrischen Kohlenstoffatome 1, 2 und 3, 7 wird wohl durch intramolekulare Kompensation aufgehoben sein, indem die Wasserstoffatome an C-Atom 3 und 7 sowie die Hydroxylgruppen an Kohlenstoffatom 1 und 2 zueinander in cis-Stellung stehen.

Diese Betrachtungen weisen schon mit ziemlicher Sicherheit auf eine Sauerstoffbrücke im Scopolinmolekül zwischen den C-Atomen 2 und 5 hin. Weiteres Beweismaterial lieferte der Hofmann'sche Abbau.

Dieser am aktiven Scopolin nach den Angaben von K. Heß¹⁾ durchgeführt, liefert die entsprechenden Körper, die von K. Heß in seinem experimentellen Teil aufgeführt sind.

Aus d-Scopolin werden über das Jodmethylat und die quartäre Ammoniumbase zwei isomere Basen erhalten, die Pseudo-des-Methylscopoline von K. Heß, die sich in ihrem Siedepunkt, ihrem optischen Drehungsvermögen sowie der Krystallisationsfähigkeit unterscheiden. Beide Isomere sind ungesättigte Verbindungen; sie enthalten, wie später bewiesen wird, zwei Doppelbindungen. Die Bildung dieser beiden isomeren Basen, die nach der Konstitutionsformel von K. Heß unverständlich ist, läßt sich erklären, wenn man dem Scopolin die aus dem l-Hydrosopolinbromid-bromhydrat entwickelte Konstitutionsformel zugrunde legt.

Nimmt man nämlich im d-Scopolin die optische Funktion der asymmetrischen Kohlenstoffatome 1, 2, 3 und 7 wie in Formel I



an, wobei nur als sicher gelten kann, daß 1 linksdrehend ist, wenn 2 nach rechts dreht, und 7 rechtsdrehend sein muß, wenn 3 nach links dreht, so könnte der Hofmann'sche Abbau in der Weise erfolgen, daß die Loslösung des Stickstoffes einmal von C₇, das andere Mal von C₃ vor sich geht; gleichzeitig müßte die Sauerstoffbrücke unter intermediärer Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser aufgesprengt werden, wobei zwischen 4 und 5 eine Doppelbindung²⁾ eintritt. So entstehen die beiden Körper II und III, die wegen der Doppelbindung zwischen 4 und 5 nicht enantiomorph, sondern diastereomer sind. Daß sie beide linksdrehend sind, wie es tatsächlich der Fall ist, würde sich aus der Lage der Doppelbindungen erklären lassen. Ebenso, daß sie sich durch Krystallisationsfähigkeit und Beständigkeit unterscheiden. Ferner machen sie das von K. Heß³⁾ beobachtete Verhalten gegen Bromwasserstoff-Eisessig verständlich. Daß im Pseudo-des-methylscopolin nur

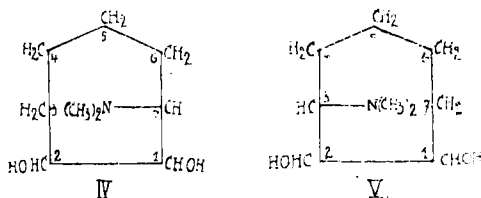
¹⁾ Ber. 52, 1947 (1919).

²⁾ Der Eintritt der Doppelbindung zwischen 4 und 5 ist uns wahrscheinlicher als der zwischen 5 und 6. Träfe jedoch die letztere Möglichkeit zu, so würden die weiteren Schlußfolgerungen nicht berührt werden.

³⁾ Ber. 52, 1969 (1919).

eine Hydroxylgruppe nachweisbar ist (K. Heß), steht mit der obigen Formel nicht im Widerspruch, da Ketonisierung eintreten kann. Daß aber in solchen Fällen auch die Ketogruppe nicht bewiesen werden kann, zeigt das Beispiel der Protopingruppe.

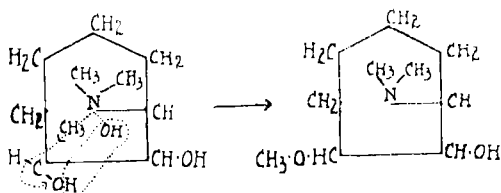
Werden nun die beiden Basen nach P a a l - S k i t a hydriert, so nehmen sie vier Wasserstoffatome auf. Die doppelten Bindungen werden aufgehoben, und es entstehen aus jedem der beiden Körper z w e i Tetrahydroverbindungen, da in Formel II das Kohlenstoffatom 1 und in Formel III das Kohlenstoffatom 2 asymmetrisch wird und so ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom hinzutritt, das in dem einen Molekül nach rechts, in dem anderen nach links drehen wird. Ihnen kommen die Formeln IV und V zu. Die Ver-



bindung enthält drei asymmetrische Kohlenstoffatome; sie kann daher in acht optisch isomeren Formen auftreten, von denen vom d-Scopolin und vier vom l-Scopolin ausgehend tatsächlich erhalten werden.

Die Tetrahydro-pseudo-des-methyl-d-scopolinbasen wurden noch einmal dem H o f m a n n'schen Abbau unterworfen. In Uebereinstimmung mit den Angaben von K. Heß konnte eine Abspaltung von Trimethylamin, die ja eigentlich erwartet wurde, nur in geringem Umfange beobachtet werden. Es findet, wie durch Z e i s e l-Bestimmung festgestellt wurde, eine Wanderung von Methyl an eine der beiden Hydroxylgruppen statt. Die so in mäßiger Ausbeute erhaltenen Basen sind optisch aktiv, sie stellen ölige Flüssigkeiten dar, die ziemlich unbeständig sind, denn schon nach kurzer Zeit tritt Verfärbung ein.

Die Bildung dieser o-methylierten Basen kann auf folgende Weise erklärt werden. Die quartäre Ammoniumbase neigt beim Erhitzen zum Uebergang in eine tertiäre Base. Das beim Schmelzen entstehende Hydroxylum tritt mit der ihm günstig liegenden se-



kundären Alkoholgruppe derart in Reaktion, daß sich ein Molekül Wasser abspaltet. In dem Maße, wie diese Abspaltung erfolgt,

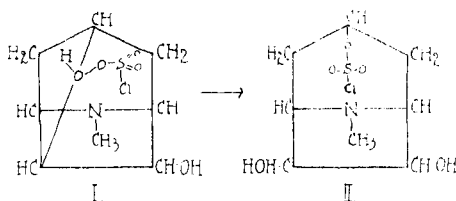
findet in gleitender Reaktion eine Wanderung der CH_3 -Gruppe nach der frei werdenden Valenz des Hydroxylsauerstoffs statt. Auf diese Weise entsteht die Methoxylgruppe an C-Atom 2.

Bei der Analyse der freien Basen nach Zeisel fielen die gefundenen Werte etwas zu niedrig aus, wenn auch nicht so niedrig, wie sie K. Heß angibt. Normale Werte wurden gefunden, als die Pikrate analysiert wurden. Bei deren Darstellung zeigte sich, daß die erhaltene Base nicht einheitlich war. Unaufgeklärt bleibt, daß in den O-Methylverbindungen von K. Heß¹⁾ eine freie Hydroxylgruppe nicht nachgewiesen werden konnte. Wegen Mangel an Material konnte dieser Punkt vorläufig leider nicht nachgeprüft werden. Die lückenlose Aufklärung der Hofmann'schen Abbaureaktion ist daher noch nicht geglückt.

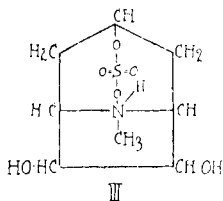
Einen weiteren wertvollen Einblick in die Konstitution des Scopolins ermöglichten die Produkte der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf aktives Scopolin.

Die Reaktion scheint in ähnlicher Weise vor sich zu gehen, wie von J. Gadamer bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Cantharidin in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit beobachtet werden konnte.

Es findet zunächst unter Bildung einer Oxoniumverbindung eine Anlagerung von HClSO_3 an das ätherartig gebundene Sauerstoffatom statt (I). Daraus entsteht durch Umlagerung II.



Beim Ausgießen der Reaktionsflüssigkeit auf Eis wird das Säurechlorid in die entsprechende Säure zerlegt, die mit der Amingruppe ein inneres Salz III bildet. Dieser so entstandene Körper muß demnach neutral reagieren.

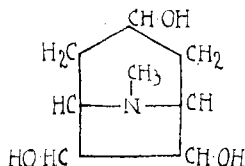


Der aus dem Versuch erhaltene zeigte jedoch saure Reaktion. Wie durch Schwefelsäurebestimmung festgestellt werden konnte, handelte es sich bei diesem Reaktionsprodukt um einen nicht ganz

¹⁾ Ber. 52, 1970 (1919).

einheitlichen Körper. Neben der eben erwähnten Monoätherschwefelsäure war in geringen Mengen eine Diätherschwefelsäure von natürlich saurer Reaktion entstanden, und zwar dadurch, daß die Hydroxylgruppe an C-Atom 1 verestert worden war.

Eine genaue Charakterisierung der Monoätherschwefelsäure wurde nicht durchgeführt, da es uns zunächst darauf ankam, das Verhalten bei der Verseifung festzustellen. Diese ging glatt von statten. Als Verseifungsprodukt wurde das Hydroxyhydroscopolin $C_8H_{15}NO_3$ erhalten, dem nachstehende Konstitutionsformel zukommen dürfte und das sich als optisch aktiv erwies. Diese optische Aktivität schien im ersten Augenblick gegen die nachstehende Konstitutionsformel zu sprechen, da nach ihr ein optisch inaktiver



Körper erwartet werden mußte. Die beobachtete Aktivität läßt sich aber auf Walden'sche Umkehrung zurückführen, die durch die Einwirkung der Chlorsulfonsäure an C-Atom 2 stattfindet. Es treten dadurch die beiden Hydroxylgruppen an C-Atom 1 und 2 in cis-trans-Stellung und veranlassen so Asymmetrie des Moleküls. Dieselbe Walden'sche Umkehrung hat J. Gadamer bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Cantharidin beobachtet. (Noch nicht veröffentlicht.)

Die Zusammensetzung des Verseifungsproduktes, des Hydroxyhydroscopolins, ist nun die gleiche, wie die des von Pym an und Reynolds¹⁾ aufgefundenen Teloidins, $C_8H_{15}NO_3$, das das basische Spaltungsprodukt des Meteloidins darstellt. Von diesem unterscheidet sich das oben erhaltene Hydroxyhydroscopolin durch seine optische Aktivität. Das Teloidin ist inaktiv. Man kann danach das Hydroxyhydroscopolin als ein isomeres Teloidin ansehen, so daß auch dem Teloidin die für das Hydroxyhydroscopolin aufgestellte Konstitutionsformel zugeschrieben werden kann. Die gleiche Annahme ist bereits von H. King²⁾ vertreten worden.

Diese Umwandlung des Scopolins in ein isomeres Teloidin kann insofern von phylogenetischem Interesse sein, als es vielleicht nun möglich ist, das Scopolin in noch näheren Zusammenhang mit den anderen mydriatisch wirkenden Basen der Solanaceen zu bringen.

Anschließend sei noch auf eine Tatsache aufmerksam gemacht, deren Erklärung bis jetzt noch nicht eindeutig erfolgt ist.

Das Scopolamin, $C_{17}H_{21}NO_4$, das in der Natur optisch aktiv, und zwar linksdrehend, vorkommt, zerfällt bei der Verseifung in l-Tropasäure und inaktives Scopolin. Da durch H. King und auch in vorliegender Arbeit gezeigt worden ist, daß sich das Scopolin

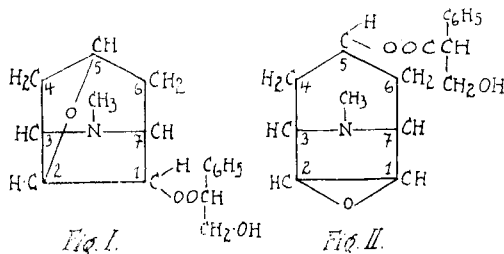
¹⁾ Transactions 1908, Vol. 93, 2077.

²⁾ Transactions 1919, Vol. 115, 487.

in aktive Komponenten zerlegen läßt, so erscheint recht merkwürdig, daß sich die beiden diastereomeren Verbindungen, d-Scopolin-l-Tropasäureester und l-Scopolin-l-Tropasäureester in keiner Weise voneinander unterscheiden und trennen lassen sollen.

Es möge hier die Vermutung ausgesprochen sein, daß sich das Scopolin von der angenommenen Formel gar nicht fertig gebildet im Scopolamin vorfindet, sondern erst bei dessen Spaltung entsteht.

Dem Scopolamin wird eine Konstitutionsformel zugeschrieben, in der die Tropasäure am C-Atom 1 verestert ist (Fig. 1).



Es liegt aber auch noch die Möglichkeit vor, daß der Tropasäurerest am C-Atom 5 steht. In diesem Falle müßte das Scopolamin die Konstitution (Fig. 2) haben, worin der basische Bestandteil symmetrisch gebaut wäre. Aus diesem Scopolamin würde dann das Scopolin der angenommenen Formel erst in der Weise entstehen, daß bei Abspaltung des Tropasäurerestes durch Verseifung gleichzeitig eine Aufspaltung der Äthylenoxydgruppe unter Bildung einer neuen Sauerstoffbrücke zwischen C-Atom 5 einerseits und C-Atom 1 oder 2 andererseits stattfände. Das Resultat wäre r-Scopolin.

Ein mit Scopolamin und Bromwasserstoffsäure ausgeführter Versuch brachte in dieser Hinsicht leider keine nähere Aufklärung, denn es entstanden die gleichen Reaktionsprodukte, wie bei der Einwirkung auf Scopolin selbst.

Trotz des negativen Erfolges dieses Versuches ist die Möglichkeit der oben angeführten Vermutung nicht von der Hand zu weisen. Es wird die Aufgabe weiterer Arbeiten sein, sie auf ihre Berechtigung zu prüfen. Vielleicht wird schon die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Scopolamin die Entscheidung herbeiführen.

Der Firma E. Merck sei auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen für die Bereitwilligkeit, mit der sie unsere Arbeiten durch teilweise kostenfreie Ueberweisung des wertvollen Ausgangsmaterials unterstützt hat.

Experimenteller Teil.

Spaltung des inaktiven Scopolins durch Weinsäure.

Die Spaltung des optisch inaktiven Scopolins wurde nach den Angaben von H. King¹⁾ vorgenommen.

$\frac{1}{10}$ Mol = 15,5 g inaktives Scopolin wurde in eine Lösung von $\frac{2}{10}$ Mol = 15 g d-Weinsäure in 150 ccm Wasser eingetragen, die Flüssigkeit filtriert, auf dem Wasserbade etwas eingengt und dann der Krystallisation überlassen. Nach kürzerer Zeit begann das in Wasser schwerer lösliche l-Scopolin-d-Bitartrat in schönen, großen Oktaedern auszukrystallisieren. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit 50% Aethylalkohol nachgewaschen und getrocknet. I. Ausbeute: 10,5 g. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 174°.

Nach dem Einengen der Mutterlauge krystallisierten neue Mengen des l-Scopolin-d-Bitartrates aus, die aber bereits Anteile von d-Scopolin-d-Bitartrat, das sich in bedeutend kleineren Krystallen abschied, enthielten. Die Ausbeute betrug 7,2 g.

Zur Gewinnung des reinen l-Scopolin-d-Bitartrats wurde das Gemisch erneut ungelöst und die ersten Krystalle bald von der Mutterlauge getrennt. Auf diese Weise wurden noch 3,7 g reines l-Scopolin-d-Bitartrat erhalten.

Zur Gewinnung der freien l-Scopolinbase wurde das Bitartrat in Wasser gelöst, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit frisch destilliertem Aether im Perforator ausgezogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung durch entwässertes Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestilliert. Die freie Base erstarrte plötzlich zu einem weißen Krystallkuchen. Aus Petroläther krystallisierte das l-Scopolin in langen Nadeln. Der Schmelzpunkt lag bei 109°. Die Ausbeute betrug 6,8 g.

Zur Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens wurden 0,1790 g l-Scopolin zu 25 ccm Wasser aufgelöst. Bei $c = 0,7160$, $l = 2$ dem war $[\alpha]_D = -45'$. Daraus ergab sich die spezifische Drehung für l-Scopolin $[\alpha]_D = -52,3^\circ$. (H. King²⁾ gibt $[\alpha]_D = -52,4^\circ$ an.)

Die Mutterlauge obiger Krystallisationen, die bis auf geringe Mengen von l-Scopolin-d-Bitartrat hauptsächlich das leichter lösliche d-Scopolin-d-Bitartrat enthielten, wurden mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und, zur Gewinnung der Basen, mit frisch rektifiziertem Aether ausgezogen. Das auf diese Weise erhaltene Gemisch von l- und d-Scopolin wurde nach Auflösen in Wasser mit der berechneten Menge wässriger l-Weinsäurelösung versetzt. Nach Filtrieren und Einengen der Lösung krystallisierte bald das d-Scopolin-l-Bitartrat in großen, wohl ausgebildeten Oktaedern aus. Nach mehrfachem Umkrystallisieren betrug die Ausbeute an d-Scopolin-l-Bitartrat 13,8 g. Der Schmelzpunkt wurde ebenfalls bei 174° gefunden.

¹⁾ Transactions 1919, Vol. 115, 492.

²⁾ Transactions 1919, Vol. 115, 496.

Die freie d-Base wurde durch Perforieren mit Aether aus der wässerigen, alkalischen Lösung des d-Scopolin-l-Bitartrats, wie oben angegeben ist, erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther wurde die Base in zu Büscheln zusammengelagerten, langen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt war der gleiche wie der der l-Base, er lag bei 109° .

Die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens wurde in Wasser vorgenommen, sie ergab bei $c = 0,9998$, $l = 2$ dem $\alpha_D + 1,05'$, $[\alpha]_D = + 54,0^{\circ}$. (H. King¹⁾ gibt $54,8^{\circ}$ an.)

Hofmann'scher Abbau des d-Scopolins.

Der Hofmann'sche Abbau des d-Scopolins wurde in derselben Weise vorgenommen, wie K. Heß²⁾ den Abbau mit inaktivem Scopolin durchgeführt hat.

42 g d-Scopolin wurden in 84 g Jodmethyl und 150 ccm absolutem Alkohol gelöst. Nach kurzer Zeit begann bereits die Ausscheidung des Jodmethylats. Es krystallisierte in langen Nadeln aus, die nach dem Absaugen und Nachwaschen mit absolutem Alkohol im Schmelzröhrchen bis 270° keine Veränderungen zeigten.

Die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens wurde in Wasser vorgenommen, in dem das Jodmethylat leicht löslich ist.

$c = 1,2584$, $l = 2$ dcm, $\alpha_D + 48'$, $[\alpha]_D = + 31,7^{\circ}$.

63 g d-Jodmethylat wurden alsdann in ca. 200 ccm Wasser gelöst und mit der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds unter Eiskühlung digeriert. War die Umsetzung beendet, so wurde der Jodsilberniederschlag an der Saugpumpe abgenutscht und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion nachgewaschen. Das Filtrat wurde dann bei 15–16 mm im Wasserbade eingeeengt, bis der Kolbeninhalt zu einer schwach gelblichen Krystallmasse erstarrte. Die so erhaltene d-Scopolinmethylnammoniumbase wurde mit Alkohol aufgenommen und in den zur Destillation bestimmten Claisenkolben gespült. Nach dem Abdestillieren des Alkohols bei 15 mm Druck erstarrte der Kolbeninhalt von neuem zu einer schwach gefärbten Krystallmasse, die zum Teil in Büscheln zusammengelagerte Nadeln zeigte.

Die Spaltung der quartären Ammoniumbase wurde in einem Hochvakuum, das durch Einschalten einer Quecksilberdampfpumpe erzeugt wurde, vorgenommen. Bei einer Paraffinbadtemperatur von 118° , einer Innentemperatur von 101° und einem Druck von 2 mm setzte die Spaltung der Base ein. Nach kurzer Zeit stieg die Innentemperatur auf 105° . Das übergehende Destillat mit dem Siedepunkte 105° wurde gesondert aufgefangen, es stellte ein schwach gelblich gefärbtes, dickflüssiges Oel dar. Nachdem der größte Teil des Kolbeninhaltes übergegangen war, stieg die Temperatur im Kolben auf 109° , in der Vorlage zeigte sich Schlierenbildung, woraufhin dieses Destillat in einem dritten Gefäß gesammelt wurde.

¹⁾ Transactions 1919, Vol. 115, 497.

²⁾ Ber. 52, 1947 (1919).

Von der Hauptmenge des Destillates wurde sofort in einer 0,2 dem-Röhre das Drehungsvermögen bestimmt. Es wurde eine Linksdrehung von $34^{\circ}51'$ beobachtet. In eine Kältemischung eingestellt, konnte eine Krystallisation nicht erzielt werden.

Das Auftreten von Schlieren im Destillat wies auf isomere Körper hin. Zu ihrer Trennung wurden die Destillate mit den Siedepunkten 105° und 109° noch einmal destilliert. Bei einem Druck von weniger als 1 mm ging bei einer Paraffinbadtemperatur von 120° und einer Innentemperatur von $88-89^{\circ}$ ein klares, wasserhelles, dickflüssiges Öl über. Das Destillat, in einer 0,2 dem-Röhre untersucht, drehte die Ebene des polarisierten Lichtstrahles nach links. $\alpha_D = -18^{\circ}30'$.

In eine Kältemischung eingestellt, konnte eine Krystallisation auch nach längerer Zeit nicht erzielt werden.

Die so erhaltene Base war sehr unbeständig, schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit trat eine Verfärbung ein. Sie entsprach der von K. Heß¹⁾ mit β -Pseudo-des-methylscopolin, $C_9H_{15}NO_2$, bezeichneten Base.

Nachdem bei einem Druck von weniger als 1 mm und der Innentemperatur von $88-89^{\circ}$ nichts mehr überdestillierte, stieg, nach stärkerem Erhitzen des Paraffinbades auf $130-140^{\circ}$, die Innentemperatur auf 93° , gleichzeitig setzte eine weitere Destillation ein. Im Vorlagegefäß konnte ein klares, farbloses, dickflüssiges Öl aufgefangen werden.

Auch von diesem Körper wurde sofort das Drehungsvermögen in einer 0,2 dem-Röhre bestimmt, es wurde eine Linksdrehung von $\alpha_D = -48^{\circ}45'$ berechnet.

Beim Einstellen in eine Kältemischung krystallisierte diese Base in kleinen, weißen Nadeln. Von der Mutterlauge abgesaugt und mit einem eiskalten Gemisch von Äther und Petroläther nachgewaschen, schmolzen die Krystalle bei $44-45^{\circ}C$.

Zur genauen Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens dieser Base wurden 0,1094 g zu 10 ccm mit Alkohol gelöst. Die Drehung ergab bei $c = 1,094$, $l = 1$ dm, $\alpha = -20'$, $[\alpha]_D = -30,2^{\circ}$.

Dieser Wert entspricht dem, der sofort nach der Destillation bestimmt worden war. Es konnte somit diese Base als einheitlich betrachtet werden.

Die krystallisierte Base war beständig. Sie entsprach der von K. Heß²⁾ als α -Pseudo-des-methylscopolin bezeichneten Form.

Bei beiden Destillationen verblieb im Claisenkolben ein dunkelbrauner bis schwarzer, teilweise verharzter Rückstand, der einen deutlichen Amingeruch aufwies.

Die Ausbeute an α -Base betrug 12,9 g, an β -Base wurden 14,1 g erhalten.

Da wohl anzunehmen ist, daß beide Isomere in gleicher Menge gebildet werden, so mußte die β -Base noch einen Teil der α -Base enthalten. Eine schärfere Trennung dieser beiden Formen wurde nach der Reduktion vorgenommen.

1) Ber. 52, 1960 (1919).

2) Ber. 52, 1953 (1919).

Reduktion der Pseudo-des-methylscopolinbasen nach Paal-Skita.

I. Reduktion der α -Base.

12,8 g dieser Base wurden in 54 ccm verdünnter Essigsäure gelöst und mit 6,5 g Palladiumkohle in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Reduktion setzte langsam ein, nach Verlauf einer Stunde wurde sie recht lebhaft. Nach sechsständigem Schütteln wurde kein Wasserstoff mehr aufgenommen, die Reduktion konnte als beendet angesehen werden. Insgesamt waren 3480 ccm Wasserstoff aufgenommen worden. Die Theorie verlangt 3390 ccm.

Die Reduktionslösung wurde von der Palladiumkohle abfiltriert, im Vakuum bei 15 mm im Wasserbade eingengt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und die Lösung im Perforator mit Aether ausgezogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat wurde der Aether abdestilliert. Die Ausbeute des öligen Präparates betrug 11,6 g. Nach kurzer Zeit begann ein Teil der hydrierten Base zu krystallisieren.

Auch hier schienen zwei isomere Basen entstanden zu sein. Zu ihrer Trennung wurde das Gemisch mit der berechneten Menge einer heißen, alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Die Pikrate begannen bald nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung auszukrystallisieren. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol konnten Pikrate von konstantem Schmelzpunkt 234° bzw. 144° C. erhalten werden. Das höher schmelzende Pikrat krystallisierte in kleinen zu Büscheln oder Warzen zusammengelagerten Nadelchen, das zweite in kleinen Blättchen.

Bis auf einen kleinen Rest konnten so die beiden Pikrate der isomeren Formen des α -Tetrahydro-Pseudo-des-methyl-d-scopolins rein erhalten werden.

Zur Gewinnung der freien Basen wurden die wässerigen Lösungen der Pikrate zunächst mit Salzsäure stark angesäuert, die sich sofort ausscheidende Pikrinsäure abgesaugt, das Filtrat mit Aether im Perforator ausgezogen.

Nachdem auf diese Weise die Pikrinsäure entfernt war, wurde die salzsaure Lösung mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Aether perforiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Abdestillieren des Lösungsmittels wurden die freien Basen erhalten.

Die aus dem Pikrat mit dem Schmelzpunkt 234° erhaltene Base erstarrte bald zu einem Krystallkuchen, der sich aus kleinen Nadelchen zusammensetzte. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei $73-74^{\circ}$.

Die spezifische Drehung wurde in ätherischer Lösung bestimmt, es wurde eine starke Rechtsdrehung beobachtet:

$$c = 12,0, l = 2 \text{ cm}, \alpha = +6^{\circ}7', [\alpha]_D = +25,7^{\circ}.$$

Die aus dem niedriger schmelzenden Pikrat isolierte Base stellte ein ziemlich dickflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Öl dar. Krystallisation konnte nicht beobachtet werden.

Zur Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens wurden 4,7 g in Aether zu 50 ccm gelöst. Die Base zeigte eine Linksdrehung.

$$c = 9,4, l = 2 \text{ cm}, \alpha_D = -1^{\circ}24', [\alpha]_D = -7,44^{\circ}.$$

Die Base war weniger beständig, nach längerem Stehen trat eine schwache Verfärbung ein.

Beide Basen bewirkten keine Veränderung einer Kaliumpermanganat-Sodalösung.

II. Reduktion der β -Base.

14,1 g β -Base wurden in der entsprechenden Weise wie die α -Base hydriert. Die Reduktion verlief jedoch bedeutend langsamer. Nach fast zehnstündigem Schütteln war die Reaktion beendet. Aufgenommen wurden 3850 ccm Wasserstoff. Die Theorie verlangt für 14,1 g Base 3720 ccm.

Die Reduktionslösung wurde ebenfalls im Vakuum eingedampft, mit Natronlauge alkalisch gemacht und die hydrierte Base mit Aether perforiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Abdestillieren des Aethers verblieb die Base als eine schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit zurück. Die Ausbeute betrug 13,2 g.

Nach kurzer Zeit begann ein Teil der Base zu krystallisieren. Da anzunehmen war, daß es sich hierbei, wie bei der α -Base, auch um zwei isomere hydrierte Basen handelte, so wurde die gesamte Ausbeute zur Trennung der beiden Isomeren mit der berechneten Menge alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Die Trennung ging jedoch nicht so leicht von statten wie bei der α -Base, da die Pikrate sich bald ölig ausschieden. Nur ein kleinerer Teil konnte gut krystallisiert erhalten werden. Die Krystalle zeigten zuerst Mischschmelzpunkte. Erst nach mehrfachem Umkrystallisieren, teils aus heißem Alkohol, teils aus heißem Wasser konnten zwei Pikrate mit konstantem Schmelzpunkt erhalten werden. Diese Schmelzpunkte lagen bei 162° und 118° C.

Die Hauptmenge des Pikrates konnte auf diese Weise nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Es wurde daraufhin der Versuch gemacht, mit Hilfe von Pikrolonsäure die Trennung der beiden isomeren Basen zu bewerkstelligen. Nach Auflösen der öligen Pikrate in heißem Wasser wurde die Pikrinsäure durch Salzsäure ausgeschieden, von der salzsauren Flüssigkeit sofort abgesaugt, die noch in Lösung befindliche Pikrinsäure mit Aether im Perforator ausgezogen.

Die so erhaltene, pikrinsäurefreie, salzsaure Lösung der Base wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Aether perforiert. Nach Abdestillieren des Extraktionsmittels wurden die Basen mit der berechneten Menge alkoholischer Pikrolonsäurelösung versetzt. Das Pikrolonat krystallisierte zwar, gestattete aber nicht die Trennung der beiden Isomeren.

Aus 7,4 g des Pikrates vom Schmelzpunkt 118° wurde die β -Base in der gleichen Weise wie die oben erwähnten α -Basen gewonnen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels krystallisierte diese isomere Form in säulenartigen Kryställchen aus, die bei 98° schmolzen.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens wurde mit 2,2 g, zu 25 ccm Aether gelöst, vorgenommen. Bei $c = 8,8$, $l = 2$ cm war $\alpha_D = -3^{\circ}22'$, $[\alpha]_D = -19,0^{\circ}$.

Die nähere Charakterisierung der zweiten isomeren β -Base konnte wegen der geringen Menge an reinem Pikrat nicht vorgenommen werden.

Hofmann'scher Abbau der α -Tetrahydro-pseudo-des-methyl-d-scopolinbasen.

Die aus dem hochschmelzenden Pikrat (234°) erhaltene Base (5,1 g) wurde mit 10 g Jodmethyl in absolut-alkoholischer Lösung versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisierte das Jodmethylat in langen, spitzen Nadeln aus. Die Ausbeute betrug 8,2 g. Der Schmelzpunkt lag bei 264° .

Zur Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens wurden 0,2543 g Jodmethylat zu 25 cm Wasser aufgelöst.

$$c = 1,0172, l = 2 \text{ cm}, \alpha_D = + 6', [\alpha]_D = + 4,9^{\circ}.$$

Durch frischgefälltes Silberoxyd wurde aus dem Jodmethylat die quartäre Ammoniumbase hergestellt. Sie stellte eine sirupartige, braungefärbte Masse dar. Die Spaltung wurde im Hochvakuum vorgenommen.

Bei einem Drucke von 2 mm, einer Paraffinbadtemperatur von $135\text{--}150^{\circ}$ setzte bei einer Innentemperatur von $104\text{--}105^{\circ}$ die Spaltung der Base ein. Nach einem geringen Vorlauf konnte ein schwach gelblich gefärbtes, dickflüssiges Oel in der Vorlage gesammelt werden. Im Kolben verblieb eine nicht unbeträchtliche Menge eines verharzten Körpers zurück. Die Ausbeute an dieser von K. Heß¹⁾ als O-methyl-tetrahydro-pseudo-des-methyl-scopolin bezeichneten Base war dementsprechend gering. Sie betrug 2,4 g.

Der wässrigen Lösung der Base konnte nach dem Ansäuern mit Salzsäure eine geringe Menge eines stickstofffreien Körpers von eigenartigem Geruch durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden.

Die spezifische Drehung dieser Base betrug bei $c = 4,8, l = 2 \text{ cm}, \alpha_D = - 22', [\alpha]_D = - 3,9^{\circ}$. Die Bestimmung wurde in ätherischer Lösung vorgenommen.

In der gleichen Weise wurde die zweite, aus dem Pikrat mit dem Schmelzpunkt 144° erhaltene α -Tetrahydro-pseudo-des-methyl-d-scopolinbase behandelt.

4,5 g Base wurden mit 9 g Jodmethylat und 5 cm absolutem Alkohol versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich zunächst eine ölige Flüssigkeit ab, in der sich vereinzelt kleine Krystalle zu entwickeln begannen. Da die Krystallisation sehr langsam vor sich ging, wurde die jodmethyl-alkoholische Lösung auf dem Wasserbade abgedunstet und das Jodmethylat im Vakuumexsikkator vollkommen getrocknet. Es verblieb eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück. Mit heißem, absolutem Alkohol aufgenommen, krystallisierte im Vakuum-exsikkator das Jodmethylat in feinen, zu kleinen Büscheln oder Warzen zusammengelagerten Nadelchen aus. Die Ausbeute betrug 8,1 g. Der Schmelzpunkt lag bei 204° .

¹⁾ Ber. 52, 1964 (1919).

Eine spezifische Drehung des Jodmethylats konnte nicht festgestellt werden. Es muß angenommen werden, daß durch die Addition von CH_3J die an und für sich schon schwache Linksdrehung der freien Base so vermindert worden war, daß eine Drehung des polarisierten Lichtstrahles nicht beobachtet werden konnte.

Nach Digerieren mit frischgefälltem Silberoxyd wurde das vom Jodsilberniederschlag abgesaugte Filtrat im Vakuum eingedampft. Auch hier verblieb die quartäre Ammoniumbase als eine sirupdicke, stark braungefärbte Flüssigkeit zurück. Die Spaltung der Base wurde bei einem Druck von 7 mm vorgenommen. Bei einer Innentemperatur von $108-109^\circ$ setzte die Spaltung ein. Als Destillat wurde ein schwach gelbgefärbtes, dickflüssiges Oel erhalten. Auch bei Spaltung dieser Base blieb eine beträchtliche Menge eines verharzten Körpers zurück, der einen deutlichen Amingeruch aufwies. Ausbeute: 1,7 g.

Die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens, in ätherischer Lösung ausgeführt, ergab bei

$$c = 6,8, l = 2 \text{ cm}, \alpha_D = -2,4', [\alpha]_D = -15,9^\circ.$$

Zur Bestimmung des Methoxyls in den o-methylierten Basen wurden zunächst 0,1674 g der freien Base in einem kleinen Wägegäschchen im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Abnahme betrug 0,0042 g.

Von 0,1632 g Base wurde unter Anwendung einer Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 eine Zeisel-Bestimmung in bekannter Weise ausgeführt.

Gefunden wurden 0,1545 g $\text{AgJ} = 12,5\%$ Methoxyl.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2 = 16,57\%$ Methoxyl.

Da diese Bestimmung an Genauigkeit zu wünschen übrig ließ und dies wohl daran lag, daß die Base kaum ganz rein gewesen war, so wurde der Versuch gemacht, eine Methoxylbestimmung mit dem Pikrat der Base auszuführen.

0,3 g der o-methylierten Base aus dem Pikrat 234⁰ wurden mit der berechneten Menge Pikrinsäure in alkoholischer Lösung versetzt. Nach kurzer Zeit begann ein Teil der Flüssigkeit zu kristallisieren, während der übrige Teil sich ölig abschied. Da durch Absaugen eine Trennung der Krystalle aus dem öligen Anteil nicht erzielt werden konnte, so wurde dies Gemisch mit absolutem Alkohol angerieben. Das Oel löste sich im Alkohol, die Krystalle konnten durch Absaugen der alkoholischen Lösung erhalten werden. Dieses Pikrat schmolz, nicht umgelöst, bei 138° .

Zur Methoxylbestimmung wurden nun 0,3466 g dieses Pikrats in 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 im Zeisel-Apparat erhitzt. Der erhaltene Jodsilberniederschlag wurde im Allihn'schen Rohr zur Wägung gebracht. Gefunden wurden 0,1711 g $\text{AgJ} = 6,52\%$ Methoxyl im Pikrat, $= 14,51\%$ Methoxyl, berechnet auf die freie Base.

Im Destillationskolben verblieb in der Flüssigkeitsmenge ein schmieriger, verharzter und ein fester Körper zusammengeballt

zurück. Da vermutet wurde, daß durch diese ziemlich feste Zusammenlagerung die Differenz zwischen gefundenem und berechnetem Methoxylwert bedingt war, wurde die Flüssigkeit von den festen und verharzten Anteilen abgegossen, der feste Rückstand möglichst zerkleinert, der ölige in wenigen Kubikzentimetern Eisessig gelöst, die abgegossene Flüssigkeit wieder hinzugegeben. In der Tat schied sich bei erneutem Erhitzen in der alkoholischen Silbernitratlösung ein weiterer Niederschlag aus, ein Beweis, daß durch dieses oben erwähnte Zusammenballen des festen und öligen Anteils des Kolbeninhalts die Methoxylabspaltung keine vollständige gewesen war. Im Allihn'schen Röhrchen konnten noch 0,0203 g Jodsilber zur Wägung gebracht werden, sodaß sich der Gesamtmethoxylgehalt des Pikrates auf 7,29%, der der freien Base auf 16,22% belief. (Berechnet: 16,57%.)

Von der zweiten, o-methylierten α -Base wurde ebenfalls eine Methoxylbestimmung des Pikrates vorgenommen. Das Pikrat, das in gleicher Weise, wie oben angegeben ist, erhalten wurde, krystallisierte in feinen Kryställchen, die, nicht umgelöst, bei 116° schmolzen.

Um die bei Anwendung des Pikrates beobachtete Zusammenlagerung zu verhindern, wurden einige Kubikzentimeter Eisessig vor Beginn der Bestimmung dem Kolbeninhalt hinzugefügt.

Angewandt wurden 0,1823 g Pikrat. Gefunden 0,0953 g AgJ. Es berechnen sich für das Pikrat 6,92% Methoxyl, für die freie Base 15,37%. Die Theorie verlangt 16,57%.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf l-Scopolin.

10 g l-Scopolin wurden, nach den Angaben von K. Heß¹⁾, mit 50 ccm bei 0° gesättigtem Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr im elektrischen Ofen 5 Stunden bei einer Temperatur von 125–127° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war eine klare, gelbbraun gefärbte Flüssigkeit. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein erhöhter Druck. Die Reaktionsflüssigkeit wurde, nach Verdunsten der Bromwasserstoffsäure, im Vakuum bei 15 mm im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand erstarrte plötzlich zu einer braunen Krystallmasse. Bei anderen Versuchen verblieb mitunter eine zähflüssige Masse im Kolben. Der Kolbeninhalt wurde mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen und erneut im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in heißem Methylalkohol gelöst, es wurden hierzu etwa 100 ccm benötigt, da der krystallisierte Anteil des Kolbeninhalts nur schwer in Lösung zu bringen war. Nach dem Filtrieren wurde die methyllalkoholische Lösung der Krystallisation überlassen. Es krystallisierte bald ein Körper in kleinen prismatischen Gebilden aus. Nach dem Absaugen von der Mutterlauge und Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz der Körper bei 202°. Als erste Ausbeute wurden 2,2 g gewonnen.

¹⁾ Ber. 48, 2037 (1915).

Eine Analyse nach D e n n s t e d t ergab folgende Werte:
Angewandt wurden 0,1623 g Substanz.

Gefunden: $\text{CO}_2 = 0,1793 \text{ g}$ $\text{H}_2\text{O} = 0,0707 \text{ g}$ $\text{Br} = 0,0816 \text{ g}$.
 $\text{C} = 30,14\%$ $\text{H} = 4,87\%$ $\text{Br} = 50,3\%$.

Berechnet für Anlagerung von 2 Mol. HBr :
 $\text{C} = 30,3\%$ $\text{H} = 4,7\%$ $\text{Br} = 50,4\%$.

Es lag somit in dem isolierten Körper das l-Hydroscopolinbromid-bromhydrat $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BrNO}_3 \cdot \text{HBr}$ vor.

Dieses reine Bromhydrat des l-Hydroscopolinbromids wurde eigentlich wider Erwarten gefunden, da man annehmen konnte, daß durch die Behandlung mit konzentrierter Salzsäure ein Teil der Bromionen durch Chlorionen ersetzt werden würde.

Zur Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens wurden 0,3071 g zu 25 ccm Wasser aufgelöst und in einer 2 dcm-Röhre untersucht. Es konnte keine Drehung abgelesen werden. Auch bei stärkerer Konzentration zeigte sich keine optische Aktivität. Das l-Hydroscopolinbromid-bromhydrat war demnach optisch inaktiv.

Aus der Mutterlauge wurde neben dem l-Hydroscopolinbromid-bromhydrat ein zweiter Körper erhalten, der durch mehrfaches Umkrystallisieren vom ersteren getrennt werden konnte. Er war in Methylalkohol leichter löslich, krystallisierte in säulenartigen Krystallen. Im Schmelzröhrchen erhitzt, schmolz er bis 270° nicht, sondern zeigte bis dahin nur eine geringe Verfärbung.

Nach Angabe von K. H e ß¹⁾ hätte dieser Körper ein Bromhydrat des Diacetates sein können. Er wurde aber durch eine Analyse nach D e n n s t e d t als bromwasserstoffsäures l-Scopolin identifiziert.

Zur Analyse wurden 0,1293 g Substanz angewandt.

Gefunden: $\text{CO}_2 = 0,1828 \text{ g}$ $\text{H}_2\text{O} = 0,0679 \text{ g}$ $\text{Br} = 0,0419 \text{ g}$.
 $\text{C} = 40,25\%$ $\text{H} = 6,13\%$ $\text{Br} = 32,4\%$.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3 \cdot \text{HBr}$:
 $\text{C} = 40,7\%$ $\text{H} = 5,93\%$ $\text{Br} = 33,9\%$.

Die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens wurde in Wasser vorgenommen.

$c = 0,9956$, $l = 2 \text{ dcm}$, $\alpha = -8'$, $[\alpha]_D = -6,5^\circ$.

Zum Vergleich mit dem auf diese Weise erhaltenen l-Scopolinbromhydrat wurde ein solches durch Neutralisation von l-Scopolin mit verdünnter Bromwasserstoffsäure dargestellt.

1 g l-Scopolin wurde mit der berechneten Menge 25%iger Bromwasserstoffsäure (= 2 g) versetzt, die Lösung filtriert und etwas eingedampft. Es krystallisierte das bromwasserstoffsäure Salz in kleinen Prismen aus. F. P. über 270° , bis dahin nur geringe Verfärbung.

Die spezifische Drehung ergab $[\alpha]_D = -6,6^\circ$, bei $c = 0,9924$, $l = 2 \text{ dcm}$, $\alpha_D = -8'$.

Neben diesen beiden Bromwasserstoffadditionsprodukten war noch ein dritter bromhaltiger Körper gebildet worden. Er war in Methylalkohol wie auch in Wasser sehr leicht löslich. Nach voll-

¹⁾ Ber. 48, 2058 (1915).

ständigem Verdunsten der Mutterlauge blieb er in langen, spitzen, zu Büscheln zusammengelagerten Nadeln zurück. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 96–97°.

Zur Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens wurden 0,2320 g Substanz zu 25 ccm Wasser gelöst. Der Körper war optisch aktiv, linksdrehend:

$$c = 0,9280, l = 2 \text{ cm}, \alpha_D = -14', [\alpha]_D = -12,56^\circ.$$

Eine nähere Charakterisierung dieses Körpers wurde zurzeit nicht vorgenommen; vermutlich handelt es sich um eine Acetylverbindung.

Reduktion von l-Hydroscopolinbromid-bromhydrat.

1,3896 g l-Hydroscopolinbromid-bromhydrat wurden in 50 ccm Wasser gelöst, mit einer wässrigen Aufschlämmung von 0,7 g 2%iger Palladiumkohle versetzt und im Wasserstoffstrom geschüttelt. Die Einwirkung des Wasserstoffs verlief ziemlich langsam. Nach Verlauf von acht Stunden wurde kein Wasserstoff mehr aufgenommen. Insgesamt waren 118 ccm Wasserstoff verbraucht. (Die Theorie verlangt 99 ccm, für 2 Atome Wasserstoff berechnet.)

Die Reaktionsflüssigkeit wurde von der Palladiumkohle abfiltriert, diese gut ausgewaschen, das Filtrat zu 250 ccm aufgefüllt.

Zur Feststellung, ob die Reduktion quantitativ verlaufen war, wurde in einem Teil des Filtrats eine Brombestimmung vorgenommen. Es wurden 49,8% Brom gefunden. $(C_8H_{14}BrNO_2 \cdot HBr = 50,4\% \text{ Br})$

Trotz der Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Werte, die durch die Art der Bestimmung wohl erklärlich ist, konnte die Reduktion des l-Hydroscopolinbromid-bromhydrats zum l-Hydroscopolinbromhydrat $C_8H_{13}NO_2 \cdot HBr$ als vollkommene angesehen werden.

Die Hauptmenge des Filtrats wurde zur Gewinnung des Reduktionsproduktes im Vakuum bei 15 mm im Wasserbade auf etwa 40 ccm eingedampft. Diese Menge wurde, zur Bestimmung des Drehungsvermögens, in ein Pyknometer gespült und mit Wasser zu 50 ccm aufgefüllt. Die Lösung war inaktiv.

Im Vakuum vollständig zur Trockne eingedampft, verblieb im Kolben ein weißer, krystallisierter Körper. Er wurde mit absolutem Alkohol, in dem er ziemlich schwer löslich war, aufgenommen und zur Krystallisation in den Exsikkator gestellt. Nach kurzer Zeit krystallisierte das Hydroscopolinbromhydrat in kleinen, feinen Blättchen aus. Aus absolutem Alkohol erneut umkrystallisiert, schmolzen die Kryställchen bei 218° unter Gasentwicklung.

Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf l-Scopolin.

2,0 g fein zerriebenes l-Scopolin wurden in kleinen Mengen unter Kühlung mit Eiskochsalzmischung und ständigem Umrühren in 10 ccm Chlorsulfonsäure eingetragen. Es resultierte hierbei eine schwach braungefärbte Flüssigkeit. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Reaktionslösung tropfenweise auf fein zerkleinertes Eis

aus destilliertem Wasser gegossen, wobei stets das sich bildende Eiswasser sogleich vom festen Eis getrennt wurde. Die so erhaltene Lösung wurde zunächst mit Silbersulfat digeriert, das entstandene Chlorsilber abgesaugt und das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Silbers mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach dem Abfiltrieren des Schwefelsilbers wurde das Filtrat mit reinem Baryumkarbonat annähernd neutralisiert und dann durch $\frac{1}{10}$ -N.-Schwefelsäure und Barytwasser genau äquilibriert. Nach dem Absaugen vom Baryumsulfatniederschlag wurde das Filtrat im Vakuum bei 12 mm eingedampft. Als Rückstand verblieb im Kolben ein schwach gelbgefärbter, krystallisierter Körper. Mit Alkohol übergossen, löste sich nur eine kleine Menge des Rückstandes auf. Die Hauptmenge wurde in Wasser gelöst, aus dem der Körper beim Verdunsten des Lösungsmittels in kleinen, prismatischen Kryställchen zum Vorschein kam.

Im Schmelzröhrchen zeigte der Körper, bis 270° erhitzt, keine Veränderung. In Wasser löste er sich mit schwach saurer Reaktion.

Eine nach *Dennstedt* vorgenommene Analyse ergab folgende Werte:

Angewandt wurden 0,1270 g Substanz.

Gefunden: $\text{CO}_2 = 0,1923$ g $\text{H}_2\text{O} = 0,0789$ g $\text{BaSO}_4 = 0,1265$ g.
 C = 41,3% H = 6,9% $\text{SO}_4 = 41,0\%$.

Für das in Frage kommende $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}$ berechnen sich aber folgende Werte:

C = 37,9% H = 6,0% $\text{SO}_4 = 37,9\%$.

Der vorliegende Körper war demnach nicht einheitlich, wie bereits im theoretischen Teil erwähnt wurde. Durch Titration einer wässrigen Lösung mit $\frac{1}{10}$ -N.-KOH, unter Anwendung von Methylrot als Indikator, konnte festgestellt werden, daß der Körper mit 10% einer Diätherschwefelsäure verunreinigt war. Dadurch erklärt sich der höhere Sulfatgehalt. Der Mehrbefund an Kohlenstoff muß als Analysenfehler angesehen werden.

Zur Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens wurden 0,2104 g zu 25 ccm Wasser gelöst.

$c = 0,8416$, $l = 2$ dm, $\alpha_D = -32'$, $[\alpha]_D = -31,6^{\circ}$.

Zur Verseifung dieses Körpers wurden 1,3844 g in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure und Baryumchlorid versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Mit Wasser neu aufgenommen, wurde das abgeschiedene Baryumsulfat quantitativ gesammelt, das Filtrat von neuem unter Zusatz von Baryumchlorid eingedampft. Die Verseifung war noch keine vollständige gewesen, denn es fiel beim Eindampfen noch eine, wenn auch geringe Menge Baryumsulfat aus, das ebenfalls quantitativ gesammelt wurde.

Nach dem Trocknen und Glühen des Baryumsulfats wurden 1,3385 g BaSO_4 erhalten, die 39,8% SO_4 entsprechen.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingengt und die salzsaure Base als Goldsalz gefällt.

Das Goldsalz krystallisierte bald in kleinen, dreieckigen Blättchen aus. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren bei 214° .

Zur Analyse wurden 0,5856 g lufttrockenes Goldsalz im Schwefelsäureexsikkator getrocknet. Die Abnahme betrug 0,0210 g = 3,5% der angewandten Substanz. Nach mehrstündigem Trocknen bei 100° war keine weitere Abnahme festzustellen.

0,5646 g exsikkatortrockene Substanz wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Der erhaltene Niederschlag wurde quantitativ auf einem aschefreien Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und in einem konstanten Tiegel geglüht.

Es wurden 0,2157 g Gold gefunden = 38,2% der angewandten Menge des Goldsalzes.

Hieraus berechnete sich ein Körper von der Formel $C_8H_{15}NO_3$. ($C_8H_{15}NO_3 \cdot HAuCl_4 = 38,4\%$.)

Entsprechend der gefundenen Wassermenge (3,5%) kristallisiert das Goldsalz dieses Hydroxyhydroscopolins mit 1 Mol. H_2O . ($C_8H_{15}NO_3 \cdot HAuCl_4 + H_2O = 3,4\% H_2O$.)

Eine zweite Goldsalzanalyse, bei der die Goldbestimmung durch Glühen des exsikkatortrockenen Goldsalzes ausgeführt wurde, ergab einen Goldgehalt von 38,59% Au.

(Angewandt: 0,2467 g; gefunden: 0,0952 g Au = 38,59%.)

Die vom Schwefelgold abfiltrierte Lösung, die die Base als salzsaures Salz enthielt, wurde auf ein kleines Volumen eingedampft. Zur Bestimmung des Drehungsvermögens wurde sie auf 25 cm mit Wasser aufgefüllt.

An salzsaurem Salz berechneten sich nach dem gefundenen Goldwert im Filtrat 0,2260 g.

$c = 0,9040$, $l = 2$ dm, $\alpha_D = -15'$, $[\alpha]_D = -14,0^\circ$.

Nach dieser Bestimmung wurde die Lösung weiter eingedampft, es verblieb als Rückstand ein schwach gelbgefärbter Körper, der zum Teil ölig blieb, zurück.

Mit absolutem Alkohol, in dem er ziemlich leicht löslich war, aufgenommen, kristallisierte er nach fast völligem Verdunsten des Lösungsmittels in feinen Nadelchen aus.

Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkristallisieren höher als 285°, bis dahin zeigte der Körper nur eine geringe Verfärbung. Das salzsaure Salz erschien hygroskopisch.

Zur Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens wurden 0,2315 g exsikkatortrockene Substanz zu 25 cm Wasser gelöst.

$c = 0,9260$, $l = 2$ dm, $\alpha = -15'$, $[\alpha]_D = -13,5^\circ$.

Weitere Mitteilungen über die freie Base müssen vorbehalten bleiben.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Scopolaminhydrobromid.

5,0 g kristallisiertes Scopolaminhydrobromid wurden mit 25 cm Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr sechs Stunden bei einer Temperatur von 120–130° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein erhöhter Druck wahrnehmbar. Die Reaktionsflüssigkeit stellte eine hellgelbe, klare Lösung dar. Beim allmählichen Verdunsten der Lösung schieden sich nebeneinander zwei Körper ab, von denen der eine in langen Nadeln, der andere in kleinen Prismen kristallisierte. Getrennt wurden beide Körper von einander durch Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Äther, in dem die nadelförmigen Krystalle löslich waren.

Nach dem Abdestillieren des Aethers und Umrückstallisieren des Rückstandes aus Alkohol schmolzen die Nadeln bei 96—97°.

Bei diesem Körper handelte es sich um das saure Spaltungsprodukt des Scopolamins. Es war durch die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure die β -Brom- α -Phenyl-propionsäure entstanden.

Der in Aether nicht lösliche Körper wurde in Wasser gelöst, wobei eine stärkere Erwärmung vermieden werden mußte, da sonst sofort eine starke Verfärbung der Lösung eintrat. Sie wurde im Exsikkator der Krystallisation überlassen. Nach längerem Stehen krystallisierte ein Körper in kleinen, durchsichtigen Krystallen aus, die sich an der Luft aber bald verfärbten. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag unscharf bei 206—208°.

Aus dem Schmelzpunkt war zu entnehmen, wie bereits im theoretischen Teil angeführt worden ist, daß es sich bei diesem Körper um das Bromwasserstoffadditionsprodukt des Scopolins, das Hydroscopolinbromid-bromhydrat, handelte.

Eine Aufklärung in dem Sinne, wie im theoretischen Teil erhofft wurde, hatte dieser Versuch somit nicht gebracht.

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Marburg.

68. Ueber die Einwirkung von chlorkohlensaurem Aethyl auf tertiäre, zyklische Amine (Alkaloide).

Von J. Gadamer und Frieda Knoch.

(Eingegangen den 8. III. 1921.)

Zur Darstellung der Chloride der Phenolcarbonsäuren wurde von Emil Fischer¹⁾ Chlorkohlensäureester zum Schutze der Hydroxylgruppen mit gutem Erfolge angewandt. Werden die Phenolcarbonsäuren unter Kühlung mit Chlorkohlensäureester bei Gegenwart der entsprechenden Menge von wässrigem Alkali behandelt, so werden die Hydroxylgruppen durch Carbalkoxygruppen ersetzt und sind auf diese Weise der Wirkung des Chlorphosphors entzogen, so daß die Darstellung des Säurechlorids ermöglicht ist. Da die Carbalkoxyderivate der Säurechloride derselben Umsetzungen fähig sind wie die Säurechloride selbst, können sie in gleicher Weise für synthetische Zwecke benutzt werden. Die Reaktionsprodukte

¹⁾ Ber. d. chem. Ges. 41, 2877 (1908); 46, 3253 (1913).