

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut  
der Universität Marburg.

## 192. Ueber das Scopolamin und das Scopolin.

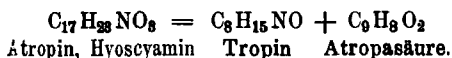
Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 15. VII. 1905.)

Aus meinen früheren Untersuchungen über das Scopolamin<sup>1)</sup> geht hervor, daß diese Base durch kochendes Barytwasser in Scopolin und Atropasäure glatt gespalten wird:



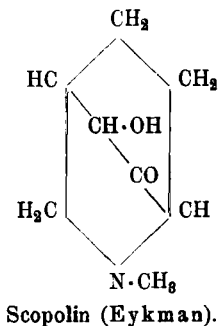
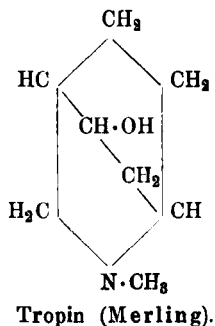
Das Resultat dieser Spaltung ist das nämliche, gleichgültig, ob dabei aktives oder inaktives Scopolamin als Ausgangsmaterial zur Verwendung gelangt. Es erinnert dieser Zerfall des Scopolamins an den, welchen das Atropin und das Hyoscyamin unter den gleichen Versuchsbedingungen in Tropin und Atropasäure erleiden:



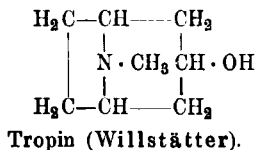
Auch in anderer Beziehung waren, ganz abgesehen von der verwandten mydriatischen Wirkung, Aehnlichkeiten zwischen dem Atropin und Hyoscyamin und dem optisch aktiven und inaktiven Scopolamin nicht zu verkennen. So ging aus den Untersuchungen, welche von mir und von Herrn W. Luboldt über das Scopolin, die Spaltungsbase des Scopolamins, ausgeführt wurden, zunächst hervor, daß dasselbe, ebenso wie das Tropin, eine tertiäre Base ist. Weiter ergab sich, daß Tropin und Scopolin je eine Hydroxylgruppe enthalten, und daß das Stickstoffatom in beiden Basen in Gestalt der Gruppe  $>\text{N}\cdot\text{CH}_3$  vorhanden ist.

Diese Beziehungen, welche zwischen Tropin und Scopolin obwalten, schienen zu einem einfachen Ausdruck zu gelangen durch eine Formel, die Eykman, unter Berücksichtigung der von Merling für das Tropin aufgestellten, auf physikalischem Wege (aus Beobachtungen über das Brechungsvermögen) für das Scopolin ableitete:

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharmazie 1892, 1894, 1898.



Obschon alle bis dahin an dem Scopolin gemachten Beobachtungen mit obiger Formel im Einklang standen, so ist dieselbe doch in der jüngsten Zeit, abgesehen davon, daß die Existenz der CO-Gruppe in dem Scopolin nicht bewiesen war, sehr zweifelhaft geworden, nachdem R. Willstätter durch seine schönen Untersuchungen gelehrt hatte, daß in dem Tropin nicht ein sechsgliedriger, sondern nur ein fünfgliedriger Ring enthalten ist:



Bei den weiteren Versuchen, welche ich im Anschluß an die Arbeit von W. Luboldt anstellte, um die Konstitution des Scopolins aufzuklären, habe ich mein Augenmerk zunächst auf die Kennzeichnung des zweiten, in dem Molekül dieser Base enthaltenen Sauerstoffatoms gerichtet, und zwar war ich, im Hinblick auf die Eykmán'sche Formel bemüht, in erster Linie zu konstatieren, ob das Scopolin eine Ketongruppe enthält oder nicht. Die zahlreichen Versuche, welche ich unter Aufwendung von viel Zeit und viel Material in dieser Richtung ausführte, haben jedoch nur negative Resultate ergeben.

Das Vorhandensein einer Ketongruppe in dem Molekül des Scopolins hatte von vornherein eine gewisse Wahrscheinlichkeit, da es Herrn W. Luboldt gelungen war, durch erschöpfende Methylierung des Scopolins zu einer stickstofffreien Verbindung zu gelangen, die anscheinend mit Phenylhydrazin ein Reaktionsprodukt lieferte.

(Fortsetzung folgt.)

## Verhalten des Scopolins gegen Hydroxylamin.

Ich habe zunächst versucht, das Scopolin direkt mit Hydroxylamin in Reaktion zu versetzen, ohne jedoch das gesteckte Ziel zu erreichen. Obschon ich die Versuchsbedingungen in der verschiedensten Weise variierte, habe ich jedoch nie die Bildung eines Oxims beobachtet, vielmehr lieferten alle Reaktionsprodukte nur unverändertes Scopolin. Letzteres wurde als solches durch den Schmelzpunkt, sowie durch Ueberführung in das Golddoppelsalz identifiziert.

Bei der Darstellung dieser Golddoppelsalze habe ich bisweilen die Bildung eines Aurichlorids beobachtet, welches sowohl in der Krystallform, als auch in der Zusammensetzung von dem gewöhnlichen Scopolingoldchlorid abwich. Während letzteres sich aus konzentrierter Lösung zunächst in federbartartig gruppierten, kleinen Kryställchen ausscheidet, die beim Verbleiben in der Mutterlauge nach kürzerer oder längerer Zeit in durchsichtige, kompakte orangegelbe Krystalle der Formel ( $C_8H_{13}NO_2, HCl + AuCl_3 + \frac{1}{2} H_2O$ ) übergehen, resultierte das aus jenen Hydroxylaminreaktionsprodukten dargestellte Golddoppelsalz in glänzenden, blätterigen Krystallen, bezüglich bei langsamer Verdunstung der betreffenden Lösungen in großen, rhombischen Tafeln der Formel ( $C_8H_{13}NO_2, HCl + AuCl_3 + H_2O$ ). Beim Umkrystallisieren letzterer Krystalle resultierten entweder direkt wieder glänzende Blättchen, oder federbartartig gruppierte Krystalle, die beim Verweilen in der Mutterlauge jedoch allmählich wieder in glänzende Blättchen übergingen.

Dem nämlichen Golddoppelsalze bin ich auch begegnet bei der Identifizierung der bei der Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel auf das Scopolin erhaltenen Produkte.

## Golddoppelsalze verschiedener Provenienz:

- a) aus dem Einwirkungsprodukt des Hydroxylamins,
- b) " " " von Natriumamalgam,
- c) " " " " Natrium in siedendem Amylalkohol,

lieferten folgende analytische Daten:

- a) 0,2947 g verloren bei 100° 0,0102 g an Gewicht.
- b) 0,2469 " " " 100° 0,0091 " " "
- c) 0,2270 " " " 100° 0,0073 " " "

	Gefunden:			Berechnet für:	
	a)	b)	c)	$C_8H_{13}NO_2, HCl + AuCl_3 + H_2O$ :	
H <sub>2</sub> O	3,58	3,64	3,29	3,51.	
a)	0,2845 g wasserfreies Salz enthielten				0,1127 g Au.
b)	0,2370	"	"	"	0,0935 " "
c)	0,2293	"	"	"	0,0902 " "

Gefunden:			Berechnet für
a)	b)	c)	$C_8H_{18}NO_2, HCl + AuCl_3$ :
Au 39,61	39,45	39,33	39,71.

In dem Schmelzpunkte: 225—226°, zeigte dieses Golddoppelsalz nach dem Trocknen wenig Unterschied von dem gewöhnlichen Scopolamin-goldchlorid: 223—225°. Auch das aus jenem Golddoppelsalze dargestellten Hydrochlorid zeigte in der Form und in der Zusammensetzung keine wesentliche Differenz von dem Scopolinhydrochlorid.

0,2703 g verloren bei 100° 0,0236 g an Gewicht und lieferten 0,185 g AgCl.

Gefunden:		Berechnet für $C_8H_{18}NO_2, HCl + H_2O$ :
H <sub>2</sub> O	8,73	8,59
HCl	17,40	17,42.

Das aus diesem Hydrochlorid dargestellte Platindoppelsalz unterschied sich dagegen in der Form und in der Zusammensetzung von dem Scopolinplatinchlorid. Während letzteres in rotbraunen, durchscheinenden, bei 228—230° schmelzenden Krystallen der Formel  $(C_8H_{18}NO_2, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$  resultiert, krystallisiert ersteres in rotgelben, glänzenden, wasserfreien Prismen, die bei 228° schmelzen.

0,2086 g verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten 0,0564 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C_8H_{18}NO_2, HCl)_2PtCl_4$ :
Pt 27,04	27,08.

Das aus jenem blätterigen Goldsalze isolierte Scopolin schmolz, ebenso wie das direkte Scopolaminspaltungsprodukt, bei 110° und siedete bei 241—243°. Dies Verhalten der freien Base weist darauf hin, daß es sich hier wohl kaum um eine Verschiedenheit der betreffenden Basen an sich, sondern nur um eine, durch den wechselnden Krystallwassergehalt bedingte Differenz in der Krystallform der betreffenden Gold- und Platindoppelsalze handelt. Die verschiedenen Formen des Scopolin-goldchlorids bilden z. Z. den Gegenstand krystallographischer Messungen; nach deren Abschluß werde ich auf dieselben, unter Beifügung einiger anderer Beobachtungen, welche ich gelegentlich an diesen Doppelsalzen gemacht habe, zurückkommen.

Da es nicht ausgeschlossen war, daß die nach der Eykman'schen Formel der CO-Gruppe benachbarte OH-Gruppe einen negativen Einfluß auf die Oximbildung ausüben konnte, habe ich die Versuche mit Hydroxylamin auch mit Acetylscopolin wiederholt, ohne jedoch zu einem besseren Resultate zu gelangen. Auch unter Verwendung von Methylscopolin und Acetylmethylscopolin war keine Oximierung zu konstatieren.

**Verhalten des Scopolins gegen Phenylhydrazin etc.**

Nicht besser als bei Anwendung von Hydroxylamin waren die Resultate bei Benutzung von Phenylhydrazin, welches ich unter verschiedenen Bedingungen suchte mit Scopolin in Reaktion zu versetzen. Bei längerem Erhitzen von Scopolin mit essigsauerm Phenylhydrazin auf dem Dampfbade resultierte zwar eine beträchtliche Menge von farblosen, blätterigen, bei  $130^{\circ}$  schmelzenden Krystallen, jedoch erwiesen sich dieselben durch die Analyse nur als Acetylphenylhydrazin.

1. 0,1753 g lieferten 0,4148 g  $\text{CO}_2$  und 0,1036 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0,1718 g lieferten 29 ccm Stickstoff bei 745 mm Druck und  $19,6^{\circ}\text{C}$ .

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ :
C 63,96	—	64,00
H 6,51	—	6,66
N —	19,15	18,66.

Nach den in Beilstein's Handbuch vorliegenden Literaturangaben entsteht das Acetylphenylhydrazin bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylhydrazin, beim Kochen von Phenylhydrazin mit Eisessig, sowie beim Erwärmen von Phenylhydrazin mit Acetamid. Ich war daher zunächst überrascht, daß unter obigen Bedingungen die Bildung dieser Verbindung in so glatter Weise erfolgte. Daß das Scopolin bei dieser Reaktion keine Rolle spielt, geht daraus hervor, daß die mit Essigsäure angesäuerte Phenylhydrazinacetatlösung allein, bereits nach dreistündigem Erhitzen im Dampfbade, und darauf folgendem Eindampfen der Lösung, die gleiche Verbindung lieferte.

Auch Semikarbazid und Amidoguanidin, welches ich der Freundlichkeit von Herrn Professor J. Thiele verdankte, reagierten nicht auf das Scopolin.

Versuche, die eventuell in dem Scopolin enthaltene CO-Gruppe durch Reduktion in die Gruppe  $\text{CH}\cdot\text{OH}$  zu verwandeln, waren ebenfalls ohne Erfolg, gleichgültig, ob als Reduktionsmittel Zink und Salzsäure, Natriumamalgam, Natrium in siedender absolut alkoholischer Lösung, Natrium in siedender Amylalkohollösung oder Aluminiumamalgam angewendet wurde.

Auch gegen Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub bei  $0^{\circ}$ , ein Agens, durch welches R. Willstätter das Tropinon leicht zu reduzieren vermochte, verhielt sich das Scopolin indifferent. Das Gleiche war der Fall gegen wässrige Cyanwasserstoffsäure von 12 %, sowie gegen Cyankalium und Salzsäure bei  $0^{\circ}$ .

Die Identifizierung dieser verschiedenartigen Reaktionsprodukte geschah entweder durch Isolierung des Scopolins als solchen, oder durch geeignete Ueberführung derselben in Golddoppelsalze. Hierbei resultierte entweder Scopolingoldchlorid in seiner typischen Form, oder es wurde das im vorstehenden beschriebene Aurichlorid der Formel  $C_8H_{18}NO_2, HCl + AuCl_3 + H_2O$  erhalten. Die weitere Charakterisierung dieser Doppelsalze erfolgte durch die Bestimmung des Schmelzpunktes und die Ermittlung des Goldgehaltes. Letzterer schwankte bei den zahlreichen, zu diesem Zweck ausgeführten Bestimmungen zwischen 39,60 und 39,76

### Verhalten des Scopolins gegen Benzaldehyd.

Aus den Untersuchungen von Wallach, Haller, Claisen, Vorländer u. a. geht hervor, daß zyklische Ketone, welche die Gruppe  $CH_2-CO-$  oder  $CH_2-CO-CH_3$  enthalten, leicht mit einem bzw. zwei Molekülen Benzaldehyd in Kondensation treten. Diese Reaktion ist in neuerer Zeit von R. Willstätter<sup>1)</sup> mit überraschendem Erfolg auf das Tropinon zur Anwendung gebracht und durch dieselbe (Bildung eines Dibenzaltropinons) erwiesen werden, daß in dieser Base die Gruppe  $CH_2-CO-CH_2$  und in dem Tropin daher die Gruppe  $CH_2-CH \cdot OH-CH_2$  enthalten ist. Nach diesen Beobachtungen lag es nahe, auch das Scopolin nach dieser Richtung hin einer Prüfung zu unterziehen. Wenn das Scopolin wirklich eine CO-Gruppe enthält, was allerdings nach dem im vorstehenden skizzierten Verhalten sehr zweifelhaft erscheinen muß, so war bei der sonstigen Aehnlichkeit dieser Base mit dem Tropin auch die Möglichkeit vorhanden, daß dieselbe mit einer oder mit zwei  $CH_2$ -Gruppen in Verbindung steht. In diesem Falle würde die Bildung eines Benzal- bzw. Dibenzalscopolins zu erwarten gewesen sein.

Von diesen Erwägungen geleitet, habe ich Scopolin und Benzaldehyd in molekularen Mengen in wenig Eisessig gelöst, diese Lösung unter Abkühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und sie hierauf mehrere Tag lang sich selbst überlassen. Die gelbbraune Flüssigkeit wurde alsdann mit Wasser verdünnt, wodurch sich nur Benzaldehyd unverändert wieder abschied. Das Vorhandensein eines Benzalscopolins konnte in dem abgeschiedenen Liquidum nicht konstatiert werden. Dagegen lieferte die wässrige Flüssigkeit auf Zusatz von Goldchlorid eine große Menge eines krystallinischen Niederschlags, der sich beim Umkrystallisieren in stark glänzende, blätterige Krystalle

1) Ber. d. chem. Ges. 1897, 731 u. 2681.

verwandelte. Der Schmelzpunkt dieses Doppelsalzes lag lufttrocken bei 208—213°. Die Analyse desselben ergab folgende Daten:

0,248 g lieferten 0,0916 g Au.	
Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{13}(C_2H_5O)NO_2, HCl + AuCl_3$ :
Au 36,80	36,69.

Aus diesen Daten, sowie aus dem gesamten Verhalten ging hervor, daß in der analysierten Verbindung nur das Golddoppelsalz des Acetylscopolins vorlag, einer Verbindung, die ich vor Jahren sowohl durch Einwirkung von Acetylchlorid, als auch von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Scopolin erhalten hatte.

Aus dem Filtrate der direkten Goldchloridfällung resultierte beim vorsichtigen Eindunsten, neben wenig Acetylscopolingoldchlorid, nur Scopolingoldchlorid.

Unter obigen Versuchsbedingungen hatte somit nur eine Acetylierung des angewendeten Scopolins stattgefunden, ein Prozeß, der sich sonderbarerweise auch vollzieht, wenn Scopolin mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure auf 160° erhitzt wird<sup>1)</sup>.

Die Bildung eines Benzalscopolins konnte ebensowenig konstatiert werden, als ein Gemisch von Benzaldehyd und Scopolin in verdünnt-alkoholischer Lösung längere Zeit der Einwirkung von verdünnter Natronlauge ausgesetzt wurde.

Nach diesen zahlreichen, den Nachweis des Vorhandenseins der CO-Gruppe bezweckenden Versuchen, welche sämtlich nur ein negatives Resultat geliefert hatten, war es von vornherein unwahrscheinlich, daß sich das Scopolin würde in ein Nitroderivat verwandeln lassen. In der Tat resultierte auch nur Acetylscopolin, als eine Lösung von Scopolin und Amylnitrit in Eisessig bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und alsdann mehrere Tage sich selbst überlassen wurde. Das unter diesen Bedingungen gebildete Acetylscopolin wurde durch Ueberführung in sein charakteristisches Golddoppelsalz identifiziert; gefunden: Au 36,72 %, berechnet 36,69 %.

### Methylierung des Scopolins.

Nach den vorstehenden Beobachtungen, aus denen wohl mit Sicherheit hervorging, daß das zweite Sauerstoffatom dem Molekül des Scopolins nicht in Gestalt einer CO-Gruppe eingefügt sein kann, habe ich zunächst noch einige Versuche über die erschöpfende Methylierung dieser Base angestellt, da Herr W. Luboldt<sup>2)</sup> auf diesem Wege zu einem stickstofffreien Körper gelangt war, der sich

1) W. Luboldt, dieses Archiv 1898.

2) Dieses Archiv 1898.

anscheinend durch Phenylhydrazin in ein Phenylhydrazon verwandeln ließ. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate stimmen im allgemeinen mit denen überein, welche Herr Luboldt erzielte. Auch ich gelangte auf diesem mühsamen Wege, unter Aufwendung von viel Untersuchungsmaterial, schließlich zu einer stickstofffreien Verbindung, deren Eigenschaften jedoch zu einem weiteren Studium umsoweniger einluden, als die Ausbeute daran in keinem Verhältnis zu dem angewendeten Scopolin stand.

Bei der erschöpfenden Methylierung des Scopolins bin ich jedoch einem Methylscopolin begegnet, dessen Bildung seinerzeit von Herrn Luboldt nicht beobachtet wurde. Das von mir dargestellte Methylscopolin bildete ein blaßgelbes, ziemlich dickflüssiges, stark alkalisch reagierendes Liquidum von schwach narkotischem Geruche. Bei langsamer Verdunstung der ätherischen Lösung desselben schied sich ein Teil dieses Produktes in langen, nadelförmigen Krystallen aus, während die Hauptmenge des Methylscopolins die ursprüngliche ölige Beschaffenheit behielt. Durch Abpressen und Umkrystallisieren aus Wasser ließ sich diese Verbindung in farblose, bei 69–70° schmelzende Nadeln überführen. Diese Base lieferte, zum Unterschiede von dem flüssigen Methylscopolin, ein in glänzenden, federbartartig gruppierten Nadeln krystallisierendes Golddoppelsalz, dessen Schmelzpunkt bei 154° C. lag.

Die Analyse desselben ergab:

1. 0,1490 g enthielten 0,0577 g Au.

2. 0,2204 „ „ 0,0851 „ „

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$C_8H_{12}(CH_3)NO_3, HCl + AuCl_3$ :
Au 38,72	38,61	38,64.

### Verhalten des Scopoligenins gegen Zinkstaub.

Wird das nach Angabe von W. Luboldt<sup>1)</sup> durch vorsichtige Oxydation von Scopolin in alkalischer Lösung erhaltene Scopoligenin (Norscopolin), gemengt mit der 15–20fachen Menge Zinkstaub, in einer Wasserstoffatmosphäre der trockenen Destillation unterworfen, so treten anscheinend die gleichen Zersetzungsprodukte auf wie bei dem Tropigenin (Nortropin). Neben brennbaren, Bromlösung entfärbenden Kohlenwasserstoffen, resultierte ein stark alkalisch reagierendes, pyridinartig riechendes Liquidum, auf welchem geringe Mengen von teerartigen Produkten schwammen. Nach dem Lösen des Destillats in verdünnter Salzsäure und Destillieren der filtrierten

<sup>1)</sup> Dieses Archiv 1898.



Lösung mit Sodalösung wurde ein farbloses Destillat erzielt, welches ein in langen Nadeln krystallisierendes, bei  $250^{\circ}$  noch nicht schmelzendes Golddoppelsalz lieferte, das sich nach seinem Verhalten und nach seiner Zusammensetzung als Pyridingoldchlorid erwies.

0,2452 g enthielten 0,1154 g Au und lieferten 0,3325 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_8N, HCl + AuCl_3$ :
Au 47,06	47,01
Cl 33,52	33,89.

### Verhalten des Scopolins gegen Brom.

(Mitbearbeitet von Dr. R. Gaze.)

Wird eine Auflösung von Scopolin in Chloroform mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, so verschwindet zunächst die Bromfärbung vollständig, ohne daß sich jedoch eine erhebliche Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar macht. Führt man mit dem Zusatz der Bromlösung bis zum Eintritt der bleibenden Gelbfärbung fort, so scheidet sich ein öliges Liquidum in reichlicher Menge aus. Nach dem Verdunsten des Chloroforms erstarrt dieses Liquidum beim Stehen über Aetzkalk allmählich zu einer krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Masse. Beim Umkrystallisieren resultieren tafelförmige, farblose Krystalle von Scopolinhydrobromid.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{13}NO_2, HBr$ :
Br 34,10	33,90.

Wird zerriebenes Scopolin unter einer Glasglocke der Einwirkung von überschüssigem Bromdampf ausgesetzt, so verschwindet letzterer nach Verlauf von mehreren Tagen fast vollständig, während das Scopolin in ein tief rotbraun gefärbtes, dickflüssiges Liquidum übergeht. An der Luft extrahiert letzteres Bromdampf; schließlich verbleibt eine rotgelbe, feste Masse, welche sich in Wasser, unter Abscheidung öliges, brauner Tropfen eines Perbromids, löst. Nach Zusatz von Alkohol und Erwärmen im Wasserbade resultierte schließlich eine blaßgelbe Flüssigkeit, welche beim Verdunsten farblose, blätterige Krystalle lieferte. Letztere sinterten bei  $225^{\circ}$  unter Bräunung zusammen, um gegen  $230^{\circ}$  unter vollständiger Zersetzung zu schmelzen.

0,330 g dieser Krystalle verloren bei  $100^{\circ}$  0,0037 g = 1,10% an Gewicht. Die Trockensubstanz lieferte 0,2699 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für
	$C_8H_{13}NO_2, HBr$ : $C_7H_{11}NO_2, HBr$ :
Br 35,20	33,90 36,03.

Die Mutterlaugen dieses Hydrobromids lieferten Krystallisationen, die sich in ihrem Verhalten kaum von demselben unterschieden. Da

in diesen Hydrobromiden anscheinend kein einheitliches Produkt vorlag, wurden dieselben durch Digestion mit Chlorsilber in Hydrochloride und letztere alsdann in Golddoppelsalze übergeführt.

Die erste Krystallisation bestand aus kleinen, federbartartig gruppierten, bei 220—223° schmelzenden Kryställchen. Nach Form, Schmelzpunkt und Goldgehalt bestanden dieselben aus Scopolin-goldchlorid.

0,2396 g getrocknetes Salz enthielten 0,0952 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{18}NO_2, HCl + AuCl_3$ :
Au 39,73	39,75.

Die zweite Krystallisation, welche nach weiterem Zusatz von Goldchloridlösung und langsamem Erkaltenlassen erfolgte, bestand aus einem Gemisch von kleinen, federbartartig gruppierten Kryställchen und kompakten, durchsichtigen Nadeln. Diese Ausscheidungen ließen sich durch Auslesen, sowie auch durch gelindes Erwärmen mit der Mutterlauge, wobei die federbartartigen Krystalle wieder in Lösung gingen, wogegen die kompakteren Nadeln ungelöst blieben, trennen. Die nadelförmigen Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisieren bei 230—233°. Die Analyse derselben ergab:

0,240 g enthielten 0,0974 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{11}NO_2, HCl, AuCl_3$ :
Au 40,59	40,90.

Nach Form, Schmelzpunkt und Goldgehalt bestanden diese Krystalle aus Scopoligeningoldchlorid.

Die weiteren Mutterlaugen lieferten ebenfalls nur Gemische aus Scopolin- und Scopoligeningoldchlorid. Gefunden: Au 40,14; 39,98%.

Nach diesen Daten hatte das Brom unter obigen Bedingungen auf das Scopolin im wesentlichen nur unter Bildung von Scopolin-hydrobromid und Scopoligeninhydrobromid eingewirkt. Das Scopolin hatte sich somit auch hier wesentlich beständiger erwiesen, als das dem Tropin nahestehende Tropinon, welches nach R. Willstätter<sup>1)</sup> unter obigen Bedingungen in Tetrabromtropinon verwandelt wird.

Wenig anders gestaltete sich die Einwirkung des Broms auf das Scopolin, als dasselbe (2 g) mit 5 ccm Wasser und 2 ccm Brom im geschlossenen Rohre 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt wurde. Das Reaktionsprodukt bildete unter diesen Bedingungen ein tief rot-braun gefärbtes, schweres, öliges Liquidum, welches anscheinend in Wasser nur wenig löslich war. Dasselbe wurde zunächst wiederholt mit Alkohol eingedampft, nach der Entfärbung mit Wasser aufgenommen und die alsdann resultierende trübe Flüssigkeit durch Aus-

<sup>1)</sup> Habilitationsschrift 1896, 41.

schütteln mit Aether von den in Wasser unlöslichen, öligen Produkten (O) befreit.

Die auf diese Weise erhaltene wässrige Lösung lieferte nach dem Verdunsten über Aetzkalk Krystalle, welche nach dem Abtropfen und Abpressen zwischen Fließpapier vollständig farblos erschienen. Ueber Schwefelsäure getrocknet, schmolzen dieselben bei  $250^{\circ}$  noch nicht, sondern erlitten unter Schwarzfärbung nur allmählich eine Zersetzung.

0,253 g lieferten 0,2136 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{11}NO_2, HBr$ :
Br 35,92	36,03.

Nach diesen Daten, sowie nach dem Gesamtverhalten, bestanden diese Krystalle aus dem Hydrobromid des Scopoligenins.

Die Mutterlauge dieser Krystalle lieferte bei weiterer Verdunstung noch eine reichliche Krystallausscheidung, welche durch Waschen mit absolutem Alkohol leicht von dem anhaftenden braunen Sirup befreit werden konnte. Nach dem Umkrystallisieren aus mäßig verdünntem Alkohol resultierten hieraus farblose Tafeln, welche bei  $220^{\circ}$  zusammensinterten, bei  $235^{\circ}$  anfangen zu schmelzen und sich bei  $254-255^{\circ}$  vollständig verflüssigten.

0,3532 g getrockneter Substanz lieferten 0,2856 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für	
	$C_7H_{11}NO_2, HBr$ :	$C_8H_{18}NO_2, HBr$ :
Br 34,39	36,03	33,89.

Die zweite Krystallisation bestand somit auch hier im wesentlichen nur aus dem Hydrobromid des unveränderten Scopolins, dem anscheinend eine kleine Menge von Scopoligeninhydrobromid beigemischt war. Nach Umsetzung mit Chlorsilber lieferte dieses Produkt daher auf Zusatz von Goldchlorid ohne weiteres die charakteristischen, federbartartig gruppierten Krystalle des Scopolingoldchlorids vom Schmp.  $222-224^{\circ}$ .

Die durch Ausschütteln mit Aether aus dem ursprünglichen Einwirkungsprodukte erhaltenen öligen Massen (O) wurden zur weiteren Reinigung in Alkohol gelöst und diese Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim freiwilligen Verdunsten der durch Alkoholzusatz wieder geklärten Lösung resultierten farblose Krystalle, vermischt mit bräunlichen Oeltropfen. Durch Abpressen dieser Krystalle und wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gelang es schließlich, ein einheitliches, farbloses, bei  $110-113^{\circ}$  schmelzendes Produkt zu erhalten. Dasselbe erwies sich, nach dem Erhitzen mit Natriumkarbonat, als stark bromhaltig: Zu einer ein-

gehenderen Untersuchung reichte die Menge des vorliegenden Materials, welches wohl als ein Bromsubstitutionsprodukt des Scopolins anzusprechen sein dürfte, nicht aus. Es soll diese Verbindung gelegentlich von neuem dargestellt werden.

### Verhalten des Scopolins gegen Jodwasserstoffsäure.

Da die im vorstehenden skizzierten Versuche einen positiven Aufschluß über die Natur des zweiten Sauerstoffatoms im Scopolinmolekül nicht erbracht hatten, habe ich mich zunächst dem Studium des Verhaltens dieser Base gegen Jodwasserstoffsäure zugewendet.

Aus den Versuchen von W. Luboldt<sup>1)</sup> ging hervor, daß das Scopolin durch dreistündige Einwirkung von Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 bei 150—160° im wesentlichen unverändert bleibt. Anders gestalten sich die Verhältnisse bei höherer Temperatur und bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,9. Wird Scopolin mit der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure letzterer Konzentration und etwas rotem Phosphor 3—4 Stunden lang auf ca. 150° erhitzt, so ist in dem Reaktionsprodukte zwar ebenfalls noch unverändertes Scopolin als Hydrojodid enthalten, jedoch ist auch gleichzeitig eine jodreichere Verbindung, das Hydrojodid des Hydrojodscopolins, gebildet. Zur Isolierung letzterer Verbindung wurde der Rohrinhalt durch Eindampfen im Wasserbade von Jodwasserstoff befreit, der Rückstand in Wasser und etwas schwefliger Säure gelöst und die auf diese Weise erhaltene Lösung dann der Krystallisation überlassen. Hierbei schieden sich blaßgelb gefärbte, ziemlich schwer lösliche, kleine Krystalle aus, die durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser leicht farblos erhalten werden konnten. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 196°.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Werte:

J 61,51    61,86.

Dieses Jodid konnte bisher noch nicht in größerer Menge gewonnen werden, da auch bei 150° stets noch ein beträchtlicher Teil des Scopolins unverändert bleibt, bei Temperaturen über 150° dagegen schon die reduzierende Wirkung des Jodwasserstoffes zur Geltung kommt. Die Konstitution dieser Verbindung dürfte sich jedoch wohl der des Hydroscopolinbromids (s. unten) zur Seite stellen. Das Hydrojodid des Hydroscopolinjodids:  $C_8H_{14}JNO_2$ , HJ, verlangt 61,80% J.

Wesentlich anders als bei 150° gestaltete sich die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure bei 190—200°. Um den Verlauf der unter

---

<sup>1)</sup> Dieses Archiv 1898.

diesen Bedingungen stattfindenden Reaktion zu studieren, wurde Scopolin mit der vierfachen Menge gesättigter Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor 6 Stunden lang auf 190–200° erhitzt. Die betreffenden Röhren öffneten sich unter starkem Druck. Das Reaktionsprodukt bestand aus einer wenig gefärbten Flüssigkeit, aus der sich beim ruhigen Stehen eine geringe Menge einer schwarzen, teerartigen Masse abschied. Auf der Oberfläche des Reaktionsproduktes schwamm eine leicht bewegliche, in dem Geruch an Petroleum erinnernde Flüssigkeit, die anscheinend aus einem Kohlenwasserstoff bestand.

Die saure Flüssigkeit enthielt, außer Methyamin, eine flüchtige, stark narkotisch riechende Base, der nach den Analysen ihrer Gold- und Platindoppelsalze die Formel  $C_8H_{15}N$  zukommt. Diese Base, welche vorläufig als Hydroscololidin bezeichnet sein mag, zeigt in dem Geruch und in mancher anderen Eigenschaft eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Hydrotropidin  $C_8H_{15}N$ . Beide Basen scheinen jedoch nicht identisch zu sein, wenigstens stimmt die Krystallform der Platindoppelsalze, wie mir Herr Professor Buß in Münster freundlichst mitteilte, nicht überein.

Ebensowenig ist eine Uebereinstimmung in der Krystallform vorhanden, welche die Platindoppelsalze des Tropicins:  $C_8H_{13}N$ , und der als Hydroscololidin bezeichneten Base zeigen.

Um jene flüchtige, dem Anschein nach die Hauptmenge der entstandenen Reaktionsprodukte bildende Base in eine analysierbare Form überzuführen, wurde der Rohrinhalt durch Eindampfen möglichst von Jodwasserstoffsäure befreit, der Verdampfungsrückstand alsdann in verdünntem Alkohol gelöst, die hierdurch erhaltene braune, jodhaltige Flüssigkeit mit schwefliger Säure entfärbt und schließlich mit Chlorsilber im Ueberschuß digeriert. Die auf diese Weise gewonnene, kaum gefärbte Flüssigkeit diente alsdann zur Darstellung von Platin- und Golddoppelsalzen.

Aus einem anderen Teile des Reaktionsproduktes der Jodwasserstoffsäure auf Scopolin wurden die in demselben enthaltenen flüchtigen Basen durch Uebersättigung mit Natronlauge und darauffolgende Destillation mit Wasserdämpfen isoliert. Die aus diesem Destillate dargestellten Platin- und Golddoppelsalze erwiesen sich als identisch mit denen, welche nach obigen Angaben direkt aus dem Jodwasserstoffeinwirkungsprodukte isoliert wurden.

Platindoppelsalz. Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Platindoppelsalz bildete nach dem Umkrystallisieren gut ausgebildete, rotgelbe, durchsichtige Prismen, die kein Krystallwasser enthielten.

Die Analyse desselben ergab folgendes:

1. 0,1873 g lieferten 0,2008 g  $\text{CO}_2$  und 0,0823 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0,1875 " " 0,2007 " " " 0,0822 " "
3. 0,1860 " " 0,0546 " Pt.
4. 0,2120 " " 0,0620 " "

	Gefunden:				Berechnet für	
	1.	2.	3.	4.	$(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ :	$(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ :
C	29,24	29,10	—	—	29,11	29,36
H	4,88	4,86	—	—	4,84	4,27
Pt	—	—	29,35	29,24	29,49	29,67.

Golddoppelsalz. Gelbe, federbartartig gruppierte Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Die Analyse ergab:

1. 0,2896 g lieferten 0,2208 g  $\text{CO}_2$  und 0,0909 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0,2306 " " 0,0980 " Au.

Gefunden:			Berechnet für	
	1.	2.	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}, \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ :	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}, \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ :
C	20,79	—	20,67	20,75
H	3,49	—	3,44	3,02
Au	—	42,49	42,30	42,49.

Aus diesen analytischen Daten, welche ich zum größten Teil der freundlichen Unterstützung des Herrn J. Gadamer verdanke, geht hervor, daß in den analysierten Verbindungen die Doppelsalze einer sauerstofffreien Base der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$  vorlagen. Ueber die Konstitution dieser, mit dem Hydrotropidin anscheinend nicht identischen Verbindungen, kann ich vorläufig nähere Angaben nicht machen.

In den Mutterlaugen obiger Platin- und Golddoppelsalze fanden sich nicht unbeträchtliche Mengen der entsprechenden Doppelsalze des Methylamins. Ein Teil des Scopolins muß somit unter dem Einfluß der Jodwasserstoffsäure einen vollständigen Zerfall in Methylamin und in einen stickstoff- und vermutlich auch sauerstofffreien Körper anheim gefallen sein. Aus letzterem dürfte die leicht bewegliche, petroleumartig riechende Flüssigkeit bestanden haben, welche auf der Oberfläche des Einwirkungsproduktes der Jodwasserstoffsäure auf Scopolin schwamm.

### Verhalten des Scopolins gegen Bromwasserstoffsäure.

Bei der Schwierigkeit, das Hydrojodid des Hydrojodscopolins in größerer Menge zu erhalten, habe ich versucht, die entsprechende Bromverbindung darzustellen. Letzteres ist nach einigen Vorversuchen auch in befriedigender Weise gelungen.

Wird Scopolin mit der vierfachen Menge Bromwasserstoffsäure, die bei 0° gesättigt ist, im Petroleumofen 6 Stunden lang auf 130°

erhitzt, so resultiert eine bräunliche Flüssigkeit, die nach dem Verdampfen und wiederholten Umkrystallisieren des Rückstandes aus Wasser oder aus verdünntem Alkohol farblose, säulen- oder tafelförmige Krystalle lieferte. Letztere waren in Wasser und noch mehr in Alkohol ziemlich schwer löslich. Der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt wurde bei raschem Erhitzen bei  $202^{\circ}$  gefunden.

Die Analyse ergab:

Br	50,6	50,59	50,65 %
----	------	-------	---------

von dem durch Silbernitrat bei gewöhnlicher Temperatur etwas mehr als die Hälfte ausgeschieden wurde.

Ein bromwasserstoffsäures Hydroscopolinbromid  $C_8H_{13}NO_2$ , 2 HBr bzw.  $C_8H_{14}BrNO_2$ , HBr verlangt 50,47 % Br.

Acetylderivat. Zur Ermittlung der Zahl der vorhandenen Hydroxylgruppen, erhitzte ich das fragliche Hydrobromid mit Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang bis zum schwachen Sieden, verjagte dann das überschüssige Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, nahm den Rückstand mit verdünntem Alkohol auf und führte das Gelöste mit Chlorsilber in das entsprechende Chlorid über. Die auf diese Weise erzielte blaßgelbe Lösung wurde alsdann, zur Abscheidung färbender Bestandteile, mit wenig Goldchloridlösung versetzt und das Filtrat von diesen Ausscheidungen dann mit Goldchlorid ausgefällt. Es resultierte hierbei ein harzartiger, beim Stehen allmählich erhärtender Niederschlag. Letzterer wurde in Alkohol gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Auf diese Weise gelang es, prächtige, tafelförmige, durchsichtige Krystalle von goldgelber Farbe zu gewinnen, die bei  $187^{\circ}$  schmolzen. Die Analyse dieser bromhaltigen Verbindung ergab:

Gefunden:			Berechnet für
			$C_8H_{13}BrN(O \cdot C_2H_5O)_2$ , HCl + AuCl <sub>3</sub> :
Au	30,02	29,85	29,92
C	22,01	—	21,86
H	2,82	—	2,88.

Diese Daten weisen darauf hin, daß durch die Einwirkung des Bromwasserstoffs in dem Molekül des Scopolins eine zweite Hydroxylgruppe gebildet ist. Zur weiteren Prüfung dieser bemerkenswerten Beobachtung habe ich das Hydroscopolinbromid durch Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure von Brom befreit und das hierbei erhaltene Produkt von neuem mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Das Golddoppelsalz dieses Acetylderivates krystallisierte aus mäßig verdünntem Alkohol in gelben, durchscheinenden Warzen oder Blättchen die bei  $184$ — $185^{\circ}$  schmolzen. Die Analyse ergab folgende Daten:

Gefunden:				Berechnet für
				$C_8H_{18}N(O \cdot C_2H_5O)_2, HCl + AuCl_3:$
Au	33,81	33,82	33,79	33,94
C	24,74	—	—	24,78
H	3,52	—	—	3,44.

Benzoylderivat. Ein anderer Teil der durch Reduktion des Hydroscolopinbromids erhaltenen Verbindung wurde nach dem Verfahren von Schotten und Baumann benzoyliert und alsdann in ein Goldsalz verwandelt. Letzteres krystallisierte aus Alkohol in durchsichtigen, warzenförmigen Gebilden, die bei 200—201° schmolzen.

Die Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{18}N(O \cdot C_7H_5O)_2, HCl + AuCl_3:$
Au 27,49	27,89.

Hydroscolopin. Ein weiterer Teil des durch Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure aus dem bromwasserstoffsäuren Hydroscolopinbromid erhaltenen Produktes, wurde ebenso, wie es zur Darstellung des obigen Acetyl- und Benzoylderivates geschah, zunächst durch Eindampfen und wiederholtes Extrahieren mit starkem Alkohol von Zinksulfat befreit und hierauf durch Digestion mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt. Letzteres lieferte ein in Wasser sehr leicht lösliches Golddoppelsalz, welches durch wiederholtes Umkrystallisieren von dem schwerer löslichen Aurichlorid das bei jenem Reduktionsprozesse durch Bromwasserstoffabspaltung regenerierten Scopolins getrennt werden konnte. Bei langsamer Verdunstung resultierte das Golddoppelsalz des Hydroscolopins schließlich in langen, glänzenden, häufig zu großen Büscheln gruppierten Nadeln, welche bei 200—201° schmolzen.

1. 0,2114 g enthielten 0,084 g Au.
2. 0,2722 " " 0,1077 " "
3. 0,2074 " " 0,0822 " "
4. 0,2552 g lieferten 0,1833 g  $CO_2$  und 0,0714 g  $H_2O$ .
5. 0,3209 " " 0,2290 " " " 0,0877 " "

	Gefunden:				Berechnet für	
	1.	2.	3.	4.	5.	$C_8H_{15}NO_2, HCl + AuCl_3:$
Au	39,73	39,56	39,63	—	—	39,58
C	—	—	—	19,59	19,46	19,34
H	—	—	—	3,13	3,06	3,22.

Aus den vorstehenden analytischen Daten, die ich zum Teil der freundlichen Unterstützung des Herrn Dr. F. M. Litterscheid verdanke, geht hervor, daß das Scopolin, welches a priori nur eine Hydroxylgruppe enthält, durch Bromwasserstoff in eine Base verwandelt wird, die als ein Dihydroxylderivat anzusprechen ist. Es ist diese Umlagerung ohne weiteres nur verständlich, wenn man annimmt,



daß das zweite Sauerstoffatom im Scopolin sich in ätherartiger, bezw.

morpholinähnlicher Bindung  $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{C} = \\ | \\ \diagdown \text{C} = \end{array}$  befindet, die unter obigen Bedingungen in eine Hydroxyl-Bindung  $\text{HO} \cdot \text{C} =$ , bezw.  $\text{HO} \cdot \text{C} =$  übergeht.  
 $\text{BrC} =$   $\text{HC} =$

### Hydroscopolidin.

Mit dem Namen „Hydroscopolidin“ habe ich eine sauerstofffreie Base bezeichnet, welche in kleiner Menge bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Scopolin (s. S. 571) gebildet wird. Geleitet von dem Wunsche, diese Base etwas eingehender zu untersuchen, als es bisher in Rücksicht auf die schwierige Darstellung derselben möglich war, habe ich versucht, diese oder eine derselben nahestehende sauerstofffreie Verbindung auf andere Weise zu gewinnen. Als ein geeignetes Ausgangsmaterial erschien hierfür das im vorstehenden beschriebene Hydrobromid des Hydroscopolinbromids:  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BrNO}_2$ ,  $\text{HBr}$ .

Zunächst habe ich mich bemüht, aus dem Hydroscopolinbromid die beiden, in dem Molekül desselben enthaltenen Hydroxylgruppen in Gestalt von Wasser abzuspalten, ein Versuch, welcher bereits von W. Luboldt<sup>1)</sup> bei dem Scopolin selbst, unter Anwendung von Eisessig und Schwefelsäure, allerdings mit negativem Erfolge, ausgeführt worden war. Zu diesem Zwecke habe ich das Hydrobromid des Hydroscopolinbromids 5 Stunden lang mit der 10fachen Menge Salzsäure von 5% auf 190° erhitzt, ohne jedoch hierdurch zu dem gewünschten Resultate zu gelangen. Aus dem Reaktionsprodukte konnte nur Scopolin, und zwar durch Ueberführung in das charakteristische Golddoppelsalz, isoliert werden. Es war somit unter diesen Bedingungen nur eine Abspaltung von Bromwasserstoff, unter Rückbildung von Scopolin, eingetreten.

Als ein weiterer Weg, welcher die Möglichkeit bot, von dem Scopolin zu einer sauerstofffreien Base zu gelangen, erschien der Ersatz der beiden Hydroxylgruppen des Hydrobromscopolins durch Brom und die darauffolgende Reduktion des hierdurch erzeugten Tribromids mit Wasserstoff im statu nascendi. Zu diesem Behuf habe ich zunächst das fein gepulverte Hydrobromid des Hydrobromscopolins mit Phosphortribromid am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung gekocht, das erzielte Reaktionsprodukt alsdann durch Eindampfen auf dem Wasserbade vom Bromphosphor befreit und schließlich den Rückstand mit Zink und verdünnter Schwefelsäure reduziert. Die eingedampfte Masse wurde hierauf

<sup>1)</sup> Dieses Archiv 1898.

wiederholt mit Alkohol extrahiert, der Alkohol aus den Auszügen verjagt und der sirupartige Rückstand (R), nach dem Uebersättigen mit Natronlauge, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es resultierte hierbei ein stark alkalisch reagierendes, schwach narkotisch riechendes Destillat, welches zur Darstellung eines Golddoppelsalzes diente. Letzteres resultierte in kleinen, sternförmig gruppierten, durchscheinenden, gelben Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich waren. Schmp. 204—206°.

0,1572 g enthielten 0,0664 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{15}N, HCl + AuCl_3$ :
Au 42,23	42,30.

Das gleiche Golddoppelsalz konnte auch direkt aus obigem sirupartigen Rückstande (R), nach Entfernung des Bromwasserstoffs durch frisch gefälltes Chlorsilber, erhalten werden.

0,218 g enthielten 0,092 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{15}N, HCl + AuCl_3$ :
Au 42,22	42,30.

Diese Golddoppelsalze zeigen in dem Aeußeren und in der Art der Abscheidung Aehnlichkeit mit dem Hydrotropidingoldchlorid:  $C_8H_{15}N, HCl + AuCl_3$ , jedoch ist eine Identität beider Verbindungen ausgeschlossen, da das Hydrotropidingoldchlorid, welches ich zum Vergleich darstellte, bei 242—244° schmilzt. Dagegen scheint obige Verbindung identisch zu sein mit dem Golddoppelsalze des Hydroscopolidins, welches ich aus dem Reaktionsprodukte des Jodwasserstoffes auf Scopolin (s. S. 571) isolierte. Die geringe Ausbeute, in welcher die fragliche Base auf dem einen oder dem anderen Wege resultierte, hat bei der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials leider bisher ein weiteres, eingehenderes Studium unmöglich gemacht.

### Verhalten des Scopolins gegen Wasserstoffsuperoxyd.

Das Verhalten des Scopolins gegen Wasserstoffsuperoxyd ist bereits vor längerer Zeit von Herrn Francke in dem Laboratorium der Firma Gehe & Comp. in Dresden studiert worden, jedoch liegen mir über die Resultate dieser Untersuchungen keinerlei Angaben vor. Ich habe daher, um das Verhalten des Scopolins, im Vergleich zu dem des Tropins, auch nach dieser Richtung hin aus eigener Anschauung kennen zu lernen, die folgenden Versuche ausgeführt.

2 g Scopolin wurden in wenig Wasser gelöst, diese Lösung mit 20 g Wasserstoffsuperoxyd in 30%iger Lösung versetzt und das Gemisch mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Als die Sauerstoffentwicklung, welche alsbald auftrat, nachgelassen hatte, verdunstete ich die Mischung bei mäßiger Wärme bis auf ein

kleines Volum und stellte das Reaktionsprodukt dann zur Krystallisation beiseite. Hierbei resultierten allmählich kompakte, farblose, zum Teil tafelförmig ausgebildete Krystalle, welche bei 122° unter starker Gasentwicklung schmolzen. In Wasser löste sich das Reaktionsprodukt leicht, und zwar mit neutraler Reaktion auf. In Aether war dasselbe schwieriger löslich. Aus Jodkaliumlösung schied die vorliegende Verbindung direkt Jod aus. Letzteres geschah in noch größerem Umfange in salzsaurer Lösung. Schweflige Säure wurde durch dieselbe, unter Rückbildung von Scopolin, momentan zu Schwefelsäure oxydiert.

Wurde die Lösung dieses Oxydationsproduktes in verdünnter Salzsäure mit Goldchlorid versetzt, so schied sich ein voluminöser, eigelber Niederschlag aus, welcher sich jedoch schon nach kurzer Zeit, unter Sauerstoffabgabe, in krystallinisches Scopolingoldchlorid verwandelte. Als dieser voluminöse Niederschlag mit der Mutterlauge erwärmt wurde, löste er sich unter lebhafter Sauerstoffentwicklung und Ausscheidung geringer Mengen von metallischem Gold leicht auf. Beim Erkalten lieferte diese Lösung dann Scopolingoldchlorid in den charakteristischen Krystallen.

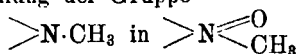
Hydrochlorid. Das Hydrochlorid dieses Scopolinoxydationsproduktes resultierte bei der freiwilligen Verdunstung der wässrigen Lösung in langen, nadelförmigen Einzelkrystallen oder in kleinen federbartartig gruppierten Nadeln. Diese Krystalle färbten sich bei 120° rot; bei 132—135° trat Schmelzen unter starkem Aufschäumen ein. Bei 100° erlitten dieselben keinen Gewichtsverlust.

0,1542 g lieferten 0,1044 g AgCl.

Gefunden:  
HCl 17,22

Berechnet für  $C_8H_{18}NO_8, HCl$ :  
17,59.

Aus den vorstehenden Daten geht hervor, daß das Scopolin durch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in ein wenig beständiges Oxyd übergeführt wird, ähnlich wie dies bei dem Tropin und bei anderen aus Stickstoff alkylierten Basen der Fall ist. Bei dem Uebergange des Scopolins in dieses Oxyscopolin dürfte es sich, entsprechend den Untersuchungen von Wernick und Wolffenstein<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf N-alkylierte Piperidinbasen, nur um eine Umwandlung der Gruppe



handeln.

#### Verhalten des Scopolins gegen Chromsäure.

Bei der Oxydation des Tropins mit Chromsäure erhielt G. Merling<sup>2)</sup> glatt die zweibasische Tropinsäure. Bei den nahen

<sup>1)</sup> Ber. d. chem. Ges. 31, 1553.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. 216, 348.

Beziehungen, welche allem Anschein nach zwischen Tropin und Scopolin obwalten, mußte es von Interesse sein, die gleiche Reaktion auch bei dem Scopolin zu studieren. Zur Orientierung über den Reaktionsverlauf wurden zunächst 5 g Scopolin in 20 g Wasser gelöst, diese Lösung mit einem Gemisch aus 12 g Chromsäure, 200 g Wasser und 20 g Schwefelsäure versetzt und diese Flüssigkeit hierauf nach Angabe von Merling 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Der Umschwung der Färbung des Oxydationsgemisches trat hierbei ungleich langsamer auf, als es unter den nämlichen Bedingungen bei dem Tropin, welches zum Vergleich ebenfalls der Oxydation unterworfen wurde, der Fall war. Nach Verlauf von 2 Stunden war noch eine beträchtliche Menge von Chromsäure unverändert geblieben, obschon während dieser Zeit bereits eine Entwicklung von  $\text{CO}_2$  zu konstatieren war. Bei einer Prüfung eines kleinen Teiles des Oxydationsproduktes ergab sich weiter, daß dasselbe noch unverändertes Scopolin enthielt. Ein daraus dargestelltes Golddoppelsalz zeigte alle Eigenschaften des Scopolingoldchlorids.

Der Rest des Oxydationsproduktes wurde daher noch 1 Stunde lang im Sieden erhalten und die noch unverändert gebliebene Chromsäure schließlich durch schweflige Säure reduziert. Während die weitere Verarbeitung des Tropinoxidationsproduktes auf Tropinsäure ohne Schwierigkeit nach den Angaben von Merling realisiert werden konnte, wollte es bei dem Oxydationsprodukt des Scopolins, unter Anwendung des gleichen Verfahrens nicht gelingen, Tropinsäure oder eine der Tropinsäure nahestehende Verbindung zu isolieren. Ich führte daher das von Chromoxyd und Schwefelsäure — durch Ausfällung mit Barytwasser — befreite Oxydationsprodukt in ein Golddoppelsalz über. Durch langsames Verdunstenlassen der betreffenden Lösung und wiederholtes Umkrystallisieren der ausgeschiedenen Doppelsalze gelang es schließlich zwei einheitliche Verbindungen in etwas größerer Menge zu isolieren, von denen die eine (I) in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung dem Goldsalz des unveränderten Scopolins, die andere (II) dem Goldsalz des Scopoligenins (Norscopolins) entsprach.

Golddoppelsalz I bildete federbartartig gruppierte Kryställchen, die beim Verweilen in der Mutterlauge in charakteristischer Weise allmählich in kompakte, durchsichtige, gelbrote Krystalle übergingen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei  $220-223^\circ$ .

Die Analyse derselben ergab folgende Daten:

0,240 g des getrockneten Salzes enthielten 0,095 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3, \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ :
Au 39,59	39,75.

Golddoppelsalz II resultierte in wasserfreien, büschelförmig gruppierten Nadeln, die bei 235–236° schmolzen. W. Luboldt fand für Scopoligeningoldchlorid den gleichen Schmelzpunkt.

Die Analyse dieses Doppelsalzes ergab:

0,3209 g	enthielten	0,1320 g	Au.
0,2206 "	"	0,0903 "	"
0,2368 "	"	0,0970 "	"
0,2094 "	"	0,0860 "	"

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{11}NO_2 \cdot HCl + AuCl_3$ :
Au 41,13	40,93 41,00 41,07	40,90.

Nach diesen Beobachtungen war die Oxydation des Scopolins unter obigen Bedingungen nicht in dem erwarteten Sinne verlaufen, indem sich ein Teil desselben überhaupt der Oxydation entzogen hatte, bei einem anderen Teile nur die Gruppe  $N \cdot CH_3$  in  $NH$  übergegangen war. Ein weiterer Teil des Scopolins mußte jedoch trotzdem einer tiefer greifenden Zersetzung anheimgefallen sein, wenigstens wies hierauf die reichliche Entwicklung von Kohlensäureanhydrid hin, die während des ganzen Oxydationsprozesses zu beobachten war, sowie ferner auch das Auftreten von Methylamin in sehr beträchtlicher Menge in der Mutterlauge obiger Golddoppelsalze.

Das Methylamin wurde sowohl in Gestalt seines charakteristischen Platindoppelsalzes:  $(NH_2CH_3, HCl)_2 + PtCl_4$ , als auch in Form seines Golddoppelsalzes:  $NH_2CH_3, HCl + AuCl_3 + H_2O$ , isoliert und analysiert.

Bei der Umkrystallisation der ersten Anteile der aus obigem Oxydationsprodukte durch fraktionierte Fällung mit Goldchlorid erhaltenen Doppelsalze resultierte noch eine geringe Menge eines Goldsalzes, welches sich durch das Äußere und die geringere Löslichkeit in Wasser von dem Scopolingoldchlorid und von dem Scopoligeningoldchlorid wesentlich unterschied.

Um letztere Verbindung in etwas größerer Menge zu erhalten, habe ich die Oxydation des Scopolins, zunächst unter Anwendung von zweimal 5 g dieser Base, wiederholt. Das Erhitzen des Oxydationsgemisches erfolgte hierbei jedoch auf dem Wasserbade, und zwar wurde dasselbe so lange fortgesetzt, bis die Mischung eine rein grüne Färbung angenommen hatte (etwa 15 Stunden). Auch unter diesen Versuchsbedingungen war eine beträchtliche Entwicklung von Kohlensäureanhydrid zu konstatieren. Nach Entfernung des Chroms durch Barytwasser, gelang es aus den ersten Anteilen der durch Goldchlorid in der genügend konzentrierten Flüssigkeit hervorgerufenen Fällung durch wiederholte Umkrystallisation ein Golddoppelsalz zu isolieren, welches feine, undurchsichtige, mattgelbe, bisweilen eigentümlich gewundene Nadeln bildete. Dieselben waren in kaltem Wasser sehr wenig löslich, sie schmolzen bei 220–222°.

1. 0,164 g enthielten 0,0736 g Au.
2. 0,195 " " 0,0879 " "
3. 0,274 " " 0,1232 " "

Gefunden:

	1.	2.	3.
Au	44,87	44,87	44,97.

Bei obigen Bestimmungen war das Gold aus der heißen wässrigen Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt worden. Als das Filtrat vom Schwefelgold, nach dem Eindampfen, von neuem mit Goldchloridlösung versetzt wurde, resultierte zwar ebenfalls ein in Wasser schwer lösliches Doppelsalz mit dem gleichen Goldgehalte, jedoch zeigte dasselbe ganz andere Eigenschaften als das obige. Dasselbe bildete kleine, durchscheinende, schwach glänzende Nadeln, welche sich in sternförmiger, häufig auch in federbartartiger Gruppierung ausschieden. Der Schmelzpunkt dieses Doppelsalzes lag bei 248—250°. Die Analyse desselben ergab folgende Daten:

1. 0,1434 g enthielten 0,0645 g Au und lieferten 0,190 g AgCl.
2. 0,2316 " " 0,1036 " "
3. 0,230 " " 0,1034 " "
4. 0,3074 " " 0,139 " "
5. 0,1943 " " 0,0883 " "
6. 0,1828 " " 0,083 " "
7. 0,1644 g lieferten 0,0995 g CO<sub>2</sub> und 0,0296 g H<sub>2</sub>O.
8. 0,1632 " " 0,0998 " " " 0,0280 " "

Gefunden:

Au	44,97	44,72	44,95	45,21	45,38	45,40
Cl	32,77	—				
C	16,51	16,68				
H	2,01	1,92.				

Auch hier wurde bei den Goldbestimmungen das Gold zunächst als Schwefelgold abgeschieden. Das von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat lieferte alsdann wieder das nämliche Goldsalz.

Als die Oxydation des Scopolins mit viermal 5 g dieser Base auf dem Wasserbade wiederholt wurde und die erhaltenen Oxydationsprodukte hierauf vereint in obiger Weise zur Verarbeitung gelangten, resultierte direkt das vorstehend beschriebene, bei 248—250° schmelzende Golddoppelsalz. Das früher, bei den Arbeiten mit kleineren Scopolinmengen (5 g) zunächst beobachtete, bei 220—222° schmelzende Doppelsalz trat hierbei nicht auf.

Platindoppelsalz. Das dem Golddoppelsalze vom Schmelzpunkt 248—250° entsprechende Platindoppelsalz schied sich aus nicht zu verdünnten Lösungen direkt in dünnen, glänzenden, quadratischen Tafeln aus. Dasselbe schmolz bei 207—208°. Bei dem Umkrystallisieren ging dieses Doppelsalz in größere, häufig sechseckig ausgebildete, Tafeln vom Schmp. 209—211° über.

0,1453 g des bei 100° getrockneten Salzes enthielten 0,0473 g Pt = 32,49 %.  
 0,2572 g lieferten 0,2264 g CO<sub>2</sub> und 0,0652 g H<sub>2</sub>O.

Gefunden:

Pt	32,49
C	24,01
H	2,84.

Aus obigen analytischen Daten ergibt sich das sehr bemerkenswerte Resultat, daß bei der Oxydation des Scopolins eine sauerstofffreie, und zwar sechs Atome Kohlenstoff enthaltende Base gebildet wird.

Wenn man nicht annehmen will, daß bei obiger, nur auf dem Wasserbade ausgeführter Oxydation, die im Molekül des Scopolins enthaltene Hydroxylgruppe in Gestalt von Wasser zur Abspaltung gelangt, so kann sich dieselbe, nach der Bildung jenes sauerstofffreien, sechs Atome Kohlenstoff enthaltenen Oxydationsproduktes, nicht, wie dies bei dem Tropin der Fall ist, im Pyridinkern befinden. Auch das zweite, äther- bzw. morpholinartig gebundene Sauerstoffatom dürfte kaum im Pyridinkern des Scopolins enthalten sein.

Da bei diesen Oxydationsversuchen ein Teil des angewendeten Scopolins intakt bleibt, ein anderer Teil in Scopoligenin verwandelt wird und ein weiterer Teil tiefer greifend, unter Methyaminbildung, zerfällt, so kann es nicht überraschen, daß die Ausbeuten an jener sauerstofffreien Base nur sehr geringe waren.

Aus dem bei diesen Oxydationsversuchen resultierenden Gemisch von Chromhydroxyd und Baryumsulfat konnte durch Extraktion mit Aether, bzw. Alkohol eine kleine Menge einer farblosen, krystallinischen Substanz isoliert werden. Dieselbe war in Wasser kaum löslich und zeigte keinen basischen Charakter. Welcher Natur dieses Oxydationsprodukt ist, habe ich bisher nicht entscheiden können.

Das nach vorstehenden Angaben als Oxydationsprodukt des Scopolins isolierte Golddoppelsalz zeigte sowohl in der Zusammensetzung, als auch in den Eigenschaften von allen zunächst in Frage kommenden Verbindungen bei weitem die größte Ähnlichkeit mit dem Aurichlorid des Pyridinmethylechlorids.

Berechnet für C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·CH<sub>3</sub>Cl + AuCl<sub>3</sub>:

Au	45,43
Cl	32,83
C	16,65
H	1,85.

Das Gleiche ist der Fall bei den betreffenden Platindoppelsalzen. Auch die für letztere Verbindung ermittelten Werte stimmen mit den für Pyridinmethylechlorid-Platinchlorid berechneten befriedigend überein:

Gefunden:		Berechnet für $(C_5H_5N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$ :
Pt	32,49	32,56
C	24,01	24,10
H	2,84	2,68.

Zur Identifizierung jenes Scopolinoxydationsproduktes habe ich daher in erster Linie das Pyridinmethylchlorid dargestellt und dessen Verbindungen mit den im vorstehenden beschriebenen Doppelsalzen verglichen. Hierbei hat sich herausgestellt, daß es sich bei den fraglichen Doppelsalzen nur um die des Pyridinmethylchlorids handelt.

### Pyridinmethylchlorid.

Das Pyridinmethylchlorid ist zuerst von E. Ostermeyer<sup>1)</sup> durch 10 stündiges Erhitzen einer mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Lösung von Pyridin in Methylalkohol auf 180° dargestellt und durch Ueberführung in das Gold- und Platindoppelsalz als solches charakterisiert worden. In einfacherer Weise ist dann etwas später diese Verbindung von O. Lange<sup>2)</sup> durch Umsetzung des entsprechenden Jodids mit Chlorsilber erhalten. Letzteres resultierte nach den Angaben dieses Forschers bei der direkten Einwirkung von Jodmethyl auf Pyridin als eine harte, stark hygroskopische Masse von hellgelber Farbe. Das aus diesem Jodid durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellte, sehr hygroskopische Chlorid wurde von Lange durch Ueberführung in das schwer lösliche Platindoppelsalz identifiziert.

Ich habe zur Gewinnung des Pyridinmethylchlorids das von Lange angegebene Verfahren angewendet, jedoch mit der kleinen Abänderung, daß ich das Pyridin nicht direkt, sondern nach Verdünnung mit dem gleichen Volumen Aether mit Jodmethyl versetzte und die Mischung alsdann mehrere Tage lang in einem verschlossenen Gefäße sich selbst überließ. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder aus Aceton (mit Ueberschichtung mit Aether) resultierte das Pyridinmethyljodid in blaßgelb gefärbten Nadeln oder in kompakten, schwach bräunlich gefärbten Prismen. In beiden Formen, deren Schmelzpunkt übereinstimmend bei 118° gefunden wurde, erwies sich das Jodid als stark hygroskopisch. Nach Prescott<sup>3)</sup> schmilzt das Pyridinmethyljodid bei 117°. Die Analyse des im Exsikkator getrockneten Jodids lieferte folgende Werte:

0,4004 g lieferten 0,4227 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_5N \cdot CH_3J$ :
J 57,47	57,66.

Das aus diesem Jodid durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellte Pyridinmethylchlorid erwies sich als so hygroskopisch, daß von seiner Isolierung Abstand genommen wurde.

<sup>1)</sup> Ber. d. chem. Ges. 18, 591.

<sup>2)</sup> Ibidem 18, 3438.

<sup>3)</sup> Beilstein's Handbuch.



**Golddoppelsalz.** Goldchlorid scheidet aus der wässerigen Lösung des Pyridinmethylchlorids einen gelben, krystallinischen, in kaltem Wasser kaum löslichen Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem, Salzsäure enthaltendem Wasser konnte dieser Niederschlag leicht in nadelförmige, schwach glänzende Krystalle übergeführt werden, welche sich weder in den Löslichkeitsverhältnissen, noch in der Art der Abscheidung von dem Golddoppelsalze des fraglichen Scopolinoxydationsproduktes unterschieden. Den Schmelzpunkt des Pyridinmethylchlorid-Goldchlorids fand ich bei 250–251°. Nach Ostermeyer schmilzt dieses Doppelsalz bei 252–253°.

0,236 g enthielten 0,1074 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_8N \cdot CH_2Cl + AuCl_3$ :
Au 45,50	45,43.

**Platindoppelsalz.** Das Platindoppelsalz des Pyridinmethylchlorids scheidet sich aus nicht zu verdünnter Lösung desselben direkt auf Zusatz von Platinchlorid in kleinen, glänzenden, quadratisch erscheinenden Täfelchen ab. Beim Umkrystallisieren aus heißem, Salzsäure enthaltenden Wasser resultiert es in größeren, zum Teil langgestreckten, tafelförmigen Krystallen. Den Schmelzpunkt dieses Doppelsalzes fand ich, in Uebereinstimmung mit den Angaben von R. Cohn<sup>1)</sup> bei 210 bis 212°. Cohn hatte dieses Doppelsalz sowohl aus Hundeharn (nach Pyridinfütterung), als auch aus synthetisch, nach Lange bereiteten Pyridinmethyljodid dargestellt. Lange gibt als Schmelzpunkt dieser Verbindung 202–203°, Ostermeyer 186–188° an.

0,2082 g enthielten 0,0678 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C_8H_8N \cdot CH_2Cl)_2PtCl_4$ :
Pt 32,56	32,56.

Herr Privatdozent Dr. A. Schwantke hatte die Güte das Platindoppelsalz des synthetisch dargestellten Pyridinmethylchlorids mit dem des Scopolinoxydationsproduktes krystallographisch zu vergleichen und auch hierdurch die Identität beider Verbindungen zu bestätigen.

Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß das Scopolin bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure Pyridinmethylsulfat als Oxydationsprodukt liefert.

Ueber das Verhalten des Scopolins gegen Kaliumpermanganat, gegen Chromsäure in essigsaurer Lösung, sowie gegen andere Agentien werde ich in einer weiteren Abhandlung berichten.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 117.