

Niederschläge von den entsprechenden Doppelverbindungen. $K_2Cr_2O_7$ fällt das prachtvoll goldgelbe Bichromat der Reihe. Pikrat, Dithionat und Phosphormolybdänat der Reihe sind auch schwer löslich. Dagegen wurde mit $K_4(CN)_6Fe$, $K_3(CN)_6Fe$, H_2SiF_6 , $Na_4P_2O_7$, $(H_4N)_2C_2O_4$ kein Niederschlag erhalten.

Die meisten der angegebenen schwer löslichen Verbindungen sind rein dargestellt und untersucht worden. Durch Fällen einer konzentrierten Chloridlösung mit konzentrierter KJ- und KBr-Lösung sind das Jodid und das Bromid dargestellt. Das Jodid gab, bei Zimmertemperatur mit $AgNO_3$ gefällt, eine Menge AgJ , die 44.88% J entsprach (ber. 44.80% J) und dann eine 6.14% Cl entsprechende $AgCl$ -Menge (ber. 6.25%). Aus dem rohen Reaktionsprodukt von $CrCl_3$ und $C_2H_5.NH_2$ wurde durch Behandeln mit konzentrierter H_2SO_4 ein saures Sulfat dargestellt. Die Lösung dieses Salzes gibt mit KJ_3 einen Niederschlag von braunen, metallglänzenden Krystallen.

Von dem Chlorid dieser Reihe gelangt man durch Behandeln mit Ag_2O leicht in die den Roseverbindungen analoge Aquo-pentaäthylamino-chromreihe. Diese Verbindungen geben u. a. mit $K_3(CN)_6Fe$ ein krystallinisches, unlösliches Ferricyanid.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und über andere Reihen ausgedehnt, weshalb ich mir das Gebiet vorbehalten möchte.

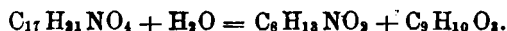
Upsala, Universitätslaboratorium, 30. Oktober 1915.

246. Kurt Hess und A. Suchier: Über den Abbau des Scopollins. Scopolin \rightarrow Hydros scopolin \rightarrow Scopolinsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 15. November 1915.)

Scopolamin¹⁾, (Hyoscin²⁾, Duboisin³⁾) zerfällt durch warme Barytlauge in Scopolin⁴⁾ und Tropasäure,



Das basische Spaltprodukt ist heute konstitutionell noch nicht aufgeklärt. Waren durch den hydrolytischen Abbau und durch die

¹⁾ E. Schmidt, Ar. 228, 139, 435 [1890].

²⁾ Ladenburg, B. 13, 910, 1549 [1880]; 14, 1870 [1881]; 17, 151 [1884]; A. 206, 299 [1881]. E. Schmidt, Ar. 230, 207 [1892]; 232, 409 [1894]. O. Hesse, A. 261, 87 [1891]; 271, 120 [1892]; 276, 84 [1893].

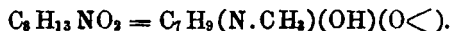
³⁾ Ladenburg, B. 20, 1661 [1887].

⁴⁾ E. Schmidt, Ar. 230, 224 [1892].

Möglichkeit der Veresterung¹⁾ mit Säuren aller Art ein Sauerstoff- und Wasserstoffatom des Scopolins als Oxydgruppe gekennzeichnet, so konnten im Jahre 1898 durch E. Schmidt und W. Luboldt wertvolle Beiträge über die Bindung des Stickstoffatoms gegeben werden. Durch Permanganat erhielt Luboldt²⁾, später durch Einwirkung von Brom und auch durch Chromsäure Schmidt³⁾ ein Norscopolin (Scopoligenin), das durch Methylierung wieder tertiäres Hydramin gab. Auch über die Bindung des zweiten Sauerstoffatoms liegen Arbeiten vor. Im Jahre 1905 hat E. Schmidt⁴⁾ durch Behandeln des Scopolins mit Jodwasserstoffsäure bei 150° ein jodreicheres Derivat erhalten, dem auf Grund einer Jodbestimmung die Zusammensetzung eines Hydrosopoliniodid-jodhydrats, also eines Anlagerungsproduktes von Jodwasserstoff an Scopoliniodhydrat gegeben wurde. Ein ähnliches Resultat lieferte Bromwasserstoffsäure. Das bromierte Derivat wurde auf Grund einer Halogenbestimmung als Hydrosopolinbromid-bromhydrat angesprochen.

Aus dieser Bromverbindung wurde durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure eine bromfreie Base erhalten, die in Form ihres Goldsalzes zur Analyse gebracht, von Schmidt als ein Dihydrosopolin angesehen wurde. Sie wurde mit Essigsäureanhydrid zu einer Diacetylverbindung acetyliert, die durch ein Goldsalz charakterisiert werden konnte.

Die Fähigkeit des Scopolins, Halogenwasserstoff anzulagern, sowie die Bildungsmöglichkeit eines Diacetats des Halogenhydrins veranlaßte Schmidt⁵⁾ für das zweite Sauerstoffatom im Scopolin eine ätherartige Bindung anzunehmen, zumal Versuche, es mit Ketonreagenzien in Reaktion zu bringen, gescheitert waren⁶⁾. Leider war es wegen der schlechten Ausbeuten bei diesen Reaktionen nicht möglich gewesen, die so wichtigen Abbauprodukte als solche rein darzustellen und zu charakterisieren, so daß ein weiteres eingehenderes Studium bisher nicht möglich geworden ist. Nach den genannten Umsetzungen ergibt sich für die Auffassung des Scopolins folgende Konsequenz:



Über den Rest C_7H_9 liegen Vermutungen vor. Wegen einer scheinbaren Ähnlichkeit der Base mit Tropin ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$) hat man⁷⁾ nach der Aufklärung dieser Base geglaubt, sich bezüglich der Interpretation der Scopolin-Konstitution an jene anlehnen zu sollen. Nicht durchgeführte Versuche von E. Schmidt⁸⁾ aus dem Jahre 1905 über

¹⁾ C. 1894, I, 434; Ar. 236, 33 [1898]. ²⁾ Ar. 236, 22 [1898].

³⁾ Ar. 243, 567, 577 [1905]. ⁴⁾ Ar. 243, 570. ⁵⁾ l. c. 575.

⁶⁾ l. c. 559. ⁷⁾ J. F. Eykman, B. 25, 3077 [1892]. ⁸⁾ l. c.

die Reduktion des Scopolins mit Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur deuteten darauf hin, daß wahrscheinlich keine Beziehungen bezüglich des Grundskeletts beider Basen bestehen. Allein weder durch diese aus Mangel an Material abgebrochenen Versuche, noch durch den Befund E. Schmidts¹⁾, nach dem durch Oxydation des Scopolins mit Chromsäure in den Reaktionsprodukten Pyridinmethylchlorid, als Goldsalz charakterisiert, aufgefunden wurde, lassen sichere Urteile über die Fragestellung nach dem Grundskelett des Scopolins zu.

Der oxydative Abbau einer großen Zahl von Alkaloiden mittels Chromsäure hat zu Aminosäuren von cyclischen Ringbasen geführt, die durch ihre Erkenntnis wohl ausnahmslos richtige Schlüsse auf die Konstitution des Alkaloids erlaubt haben. Wir haben in diesem Sinn die Frage nach dem Wesen des Restes C_7H_9 zu entscheiden versucht²⁾:

Nachdem zunächst Versuche, Scopolin direkt zu oxydieren, gescheitert waren, wurde versucht, einfachere Abbauprodukte hierfür zugänglich zu machen. Die kürzlich von dem einen von uns aufgefundene Reaktion³⁾, nach der sekundäre Hydramine mit Formaldehyd zu tertiären Aminoketonen in glatter Weise zu gestalten sind, regte die Möglichkeit an, das von Luboldt und Schmidt beschriebene Norscopolin mit Formaldehyd zu einem Aminoketon umzusetzen. Die Reaktion verlief aber auffallenderweise andersartig. Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf die Norbase bildete sich in quantitativer Ausbeute Scopolin zurück. Da bei den von uns untersuchten Hydraminbasen, die alle entweder primäre oder sekundäre Alkoholgruppen enthielten, in salzsaurer Lösung die Reaktion immer die Hydroxylgruppe in Mitleidenschaft zog, glauben wir annehmen zu können, daß im Norscopolin und damit wahrscheinlich auch im Scopolin das die Hydroxylgruppe tragende Kohlenstoffatom keine oxydablen Wasserstoffatome bindet, das heißt, daß möglicherweise eine tertiär gebundene Hydroxylgruppe vorliegt. Wir werden an geeigneter Stelle hierauf zurückkommen. Auch Versuche, durch Reduktion zu einem geeigneten Material zu gelangen, etwa durch Behandeln des

¹⁾ l. c. 579.

²⁾ Schon E. Schmidt hat versucht, auf einem solchen Weg Klarheit über die Konstitution des Scopolins zu erlangen. Aus einer kurzen Notiz aus dem Jahre 1908 (Ar. 217, 79), die über diesen Versuch berichtet und in der der Autor nach nicht wiedergegebenen Versuchsbedingungen aus Scopolin angeblich eine zweibasische stickstoffhaltige Säure erhalten hat, ließen sich leider keine Schlüsse ziehen.

³⁾ B. 46, 4104 [1913]; B. 48, 1886, 1974 [1915].

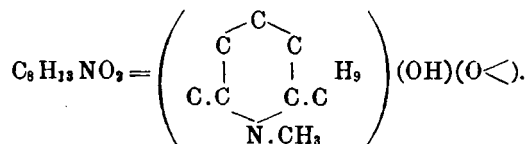
von R. Willstätter und E. Hug¹⁾ bereiteten Chlor-scopolins hatten zunächst nicht den gewünschten Erfolg. Daß die Hydroxylgruppe des Scopolins substituierende Chloratom zeigte sich dabei überaus widerstandsfähig, eine Beobachtung, die schon Willstätter und Hug auffiel. Wenn auch nach den Mitteilungen von E. Schmidt über die Existenz eines Dihydroscopolins die Aussichten, dieses Abbauprodukt zum Gegenstand weiterer Studien zu nehmen, nicht sonderlich verlockend waren — hatten doch die schlechten Ausbeuten an diesem kostbaren Material bisher eine Isolierung und nähere Beschreibung der Base unmöglich gemacht —, so schien in einem Dihydroscopolin ein Abbauprodukt vorzuliegen, das eher nach den Methoden der Hydramine zu behandeln sein mochte, als das durch die Eigenart eines ätherartigen Sauerstoffatoms sich so eigentümlich ausnehmende Scopolin.

Durch Erwärmen von Scopolin²⁾ mit Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung bei wenig mehr als 100° gelang es in Form des Anlagerungsproduktes von Bromwasserstoffsäure ein Material in vorzüglicher Ausbeute zu erhalten, das den weiteren Abbau in dem angedeuteten Sinn ermöglicht hat. Während das Halogenatom des Willstätterschen Chlor-scopolins chemischen Eingriffen gegenüber bisher standhielt, verhielt sich das Bromatom in unserem Hydroscopolinbromid ganz andersartig. Schon Schmidt gibt an, daß sein Bromwasserstoff-Anlagerungsprodukt durch Zink und Schwefelsäure Brom verliert, er gab dabei allerdings die Bedingungen nicht an. Wir konnten feststellen, daß diese Reaktion überaus leicht eintritt, wenn man in verdünnter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur arbeitet. Dank einer wunderschön krystallisierenden Zinkbromid-Doppelsalzverbindung wurde dann daraus das Umsetzungsprodukt durch Zerlegen mit Carbonat in reinstem Zustand erhalten. Die Base ist nach der Elementaranalyse ein Dihydro-scopolin von so vom Scopolin verschiedenartigen Eigenschaften, daß eine Verwechslung ausgeschlossen ist. Ob unsere Base dem von Schmidt isolierten Goldsalz zugrunde liegt, vermögen wir mit Bestimmtheit nicht zu entscheiden. Soweit der Vergleich der Schmelzpunkte eines von uns bereiteten Goldsalzes und des Schmidtschen Präparates zulässig ist, scheint es sich um die Identität beider Präparate zu handeln. Wir haben die gewonnene Base, die man sich nach der angegebenen Darstellungsweise bequem in beliebiger Quantität

¹⁾ H. 79, 162 [1912].

²⁾ Das für diese Untersuchung benötigte Scopolin haben wir von der Firma E. Merck geschenkt erhalten. Wir sprechen der Firma und ihrem Leiter, Hrn. Medizinalrat Dr. E. A. Merck, dafür unseren besten Dank aus.

verschaffen kann, mit Chromsäure zu einer zweibasischen Säure oxydiert, die ihrer Zusammensetzung nach mit Tropinsäure isomer ist. In ihren Eigenschaften ist sie aber ganz verschieden. Wir bezeichnen sie ihrer Herkunft nach als Scopolinsäure. Um Anhaltspunkte über ihre Konstitution zu gewinnen, haben wir uns eine Reihe von Aminosäuren der Piperidinreihe synthetisch bereitet, von denen die Synthese der α, α' -N-Methyl-hexahydrolutidinsäure in der vorausgegangenen Arbeit¹⁾ bereits wiedergegeben wurde. Diese Säure ist mit unserem analytischen Material in jeder Weise identisch. Dadurch ist der eindeutige Beweis erbracht, daß Scopolin ein Alkaloid der Piperidinreihe ist, und daß sich die noch fraglichen Kohlenstoffatome beiderseits in α -Stellung zum Stickstoffatom anreihen.



Experimentelles.

Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Norscopolin-chlorhydrat.

4.5 g Norscopolin-chlorhydrat²⁾ wurden mit 3 ccm 40-prozentiger Formalinlösung und 20 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung während 4–4½ Stunden bei 130–135° im Bombenofen erhitzt. Nach der Reaktion war die Lösung ungefärbt geblieben, das Rohr enthielt Druck. Der nach dem Eindunsten im Vakuum erhaltene gelbliche Sirup wurde mit 10 ccm 40-prozentiger Natronlauge versetzt und die Base mit Chloroform aufgenommen. Sie destillierte im Vakuum bei 120° (Ölbad 130–135°) bei 24 mm Druck, erstarrte in der Vorlage zunächst glasig und ging allmählich, besonders beim Verreiben mit dem Glasstab in den krystallinischen Zustand über. Aus Petroläther krystallisiert, zeigte sie den Schmp. 109–110° und war demnach mit Scopolin identisch. Dies bestätigte der Mischschmelzpunkt.

Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf Scopolin.

10 g Scopolin wurden mit 50 g bei 0° gesättigter Bromwasserstoff-Eisessiglösung 4 Stunden auf 115–120° im Rohr erhitzt. Nach der Reaktion war kein Druck im Rohr, sein Inhalt eine schwach gelbgefärbte Lösung. Diese wurde in einer Kohlensäureatmosphäre bei 40–50° und 16 mm zum Sirup und zur Entfernung der letzten Anteile Bromwasserstoff bei 0.06 mm zu einer festen, glasigen, schwach

¹⁾ B. 48, 1907 [1915].

²⁾ Bereitet nach unseren Angaben B. 48, 1906 [1915].

gelbgefärbten Masse eingedunstet. Ausbeute 12.6 g, während die Theorie 12.9 g verlangt. Der Rückstand wurde mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen und die klare, farblose Lösung nochmals im Vakuum eingedunstet. Der hinterbleibende Rückstand erstarrte bald zu schönen Krystallen. War die salzsaure Lösung etwas verfärbt, so empfahl es sich, diese durch Zusatz von etwas Zinn, Verdünnen der entstandenen Lösung mit Wasser und Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff aufzuhellen. Der durch Abdunsten des Wassers hinterbleibende sirupöse Rückstand erstarrte dann in kürzester Zeit, während dies sonst bei verfärbten Lösungen nicht der Fall war. Nachdem die letzten Anteile Salzsäure im Vakuumexsiccator über Natronkalk aus der Krystallmasse entfernt waren, wurde diese mit der eben notwendigen Menge absoluten Methylalkohols heiß aufgenommen, wozu bei den angegebenen Mengenverhältnissen ca. 150 ccm benötigt wurden. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde eine Krystallisation langer, vierkantiger Prismen erhalten, die nach dem Absaugen noch durch Einengen der Mutterlauge bis auf ihr halbes Volumen vermehrt werden konnte. Ausbeute 8.7—9.5 g. Nachdem diese schon recht reinen Krystalle noch mehrmals aus absolutem Methylalkohol umgelöst waren, zeigten sie den Schmp. 210—211°, wobei gleichzeitig unter Gasentwicklung Zersetzung eintrat.

Vor der Analyse wurde die exsiccatorrockne Substanz bei 100° und 0.01 mm Druck getrocknet, wobei kaum Gewichtsabnahme stattfand.

0.1260 g Sbst.: 0.1423 g CO₂, 0.0543 g H₂O. — 0.1115 g Sbst.: 0.1262 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.1014 g Sbst.: 0.1321 g CO₂, 0.0448 g H₂O. — 0.1232 g Sbst.: 4.9 ccm N (20.5°, 765 mm, über 33-prozentiger Kalilauge abgelesen). — 0.1462 g Sbst.: 5.8 ccm N (19°, 764 mm, über 30-prozentiger Kalilauge abgelesen). — 0.1484 g Sbst.: 0.1758 g AgBr.

C₈H₁₈NO₂Br₂ (316.97).

Ber. C 30.29, H 4.77, N 4.42, Br 50.43.
Gef. » 30.80, 30.87, 30.45, » 4.82, 4.98, 4.94, » 4.60, 4.60, » 50.41.

In kaltem und warmem Äthylalkohol löst sich die Substanz schwer auf, in warmem Methylalkohol dagegen leichter: 1 g reine Substanz löst sich eben in 30 ccm heißem Methylalkohol auf. In warmem und kaltem Wasser löst sie sich in jedem Verhältnis, doch tritt beim Kochen unter Verfärbung auffallend leicht Zersetzung ein. Gegen Alkalien, zumal in der Wärme, ist die Substanz überaus empfindlich und verfärbt die Lösung in kurzer Zeit gelb, rot und dann braun. In der Mutterlauge dieser eben beschriebenen Krystallisation befand sich das dem Hydroscopalinbromid entsprechende Bromhydrat des Diacetats. Es konnte wegen seiner Leichtlöslichkeit in Methylalkohol bequem von der oben beschriebenen Substanz getrennt

werden. Die erwähnte Mutterlauge wurde im Vakuum bis zur Trockne eingedunstet und die erhaltene Krystallmasse aus absolutem Äthylalkohol, in dem sie schwerer löslich war, umgelöst. Beim Einstellen der heißen Lösung in Eiskochsalz kam die Substanz in länglichen Krystallen heraus, die unter dem Mikroskop als triklone Pyramiden mit zahlreichen Zwillingsbildungen erschienen. Die Substanz beginnt sich bei 250° zu verfärben, sintert stark bei 270—280° und schmilzt unter Gasentwicklung bei 283—285°. Wir werden bezüglich des Abbaues dieser Substanz später noch weitere Mitteilung geben.

Ausbeuten:

Angewandte Mengen		Dauer	Temperatur	Gesamtausbeute an Rohkrystallen	Hydroscolinbromidbromhydrat (rein)	Hydroscolinbromiddiacetatbromhydrat (rein)
Sco-polin	BrH-Eis-essig					
10 g	50 g	5 Std.	125—130°	14.5 g	6.7 g	3.5 g
10 "	50 "	5 "	110—115°	13.5 "	8.7 "	1.7 "

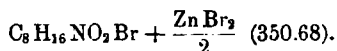
Hydro-scopolin.

Im Gegensatz zu Chlorscopolin läßt sich Hydroscolinbromid mit Schwefelsäure und Zinkstaub bei Zimmertemperatur oder durch Eisessig und Zinkstaub bei 100—110° reduzieren. 9.2 g Hydroscolinbromidbromhydrat wurden in 230 ccm 20-prozentiger Schwefelsäure gelöst und allmählich 12 g Zinkstaub so zugegeben, daß die Temperatur 29—30° betrug. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Abfiltrieren vom unverbrauchten Zink die Lösung mit Soda neutralisiert, im Vakuum (18 mm und 40—43° Wasserbad-Temperatur) zur Trockne verdampft und der krystalline Rückstand ausgiebig im Soxhlet mit Alkohol extrahiert. Der nach Abdunsten des Alkohols verbleibende Rückstand wurde nochmals mit Alkohol aufgenommen. Der Rückstand des erhaltenen Filtrats waren die schon fast farblosen Krystalle des Zinkdoppelsalzes des Hydroscolinbromhydrats. Ausbeute 9.5 g. Das Salz läßt sich gut aus heißem Eisessig umkrystallisieren und erscheint daraus beim Abkühlen in oft zentimeterlangen, derben Spießen, die mitunter zu Büscheln vereinigt sind (siehe Abbildung). Nach mehrmaligem Umlösen war die Substanz analysenrein (Ausbeute 9.0 g) und schmolz bei 215—216° zu einer klaren Flüssigkeit zusammen.



Hydroscolinbromid-Zinkbrom-Doppelsalz aus Eisessig (natürliche Größe).

0.1017 g Sbst.: 0.1031 g CO₂, 0.0430 g H₂O. — 0.1016 g Sbst.: 3.6 ccm N (13°, 742 mm, über Wasser abgelesen). — 0.0942 g Sbst.: 0.1014 g AgBr. — 0.4016 g Sbst.: 0.0475 g ZnO.



Ber. C 27.38, H 4.61, N 4.00, Br 45.58, Zn 9.32.

Gef. » 27.65, » 4.83, » 4.07, » 45.81, » 9.52.

Aus diesem Zinkdoppelsalz wurde das Zink zunächst mit Soda gefällt, 8.5 g Substanz wurden in 50 ccm Wasser gelöst und bis zur beginnenden alkalischen Reaktion mit einer 20-prozentigen Sodalösung versetzt. Das Filtrat wurde nach dem gründlichen Auswaschen des Zinkcarbonats mit heißem Wasser bei 40° und 18 mm Druck bis auf wenige ccm eingengt, mit konzentrierter Natronlauge übersättigt und nach der Zugabe von überschüssigem Stangennatron durch oftmaliges Extrahieren mit Chloroform das Hydroscopolin der alkalischen Lösung entzogen. Beim Stehen der Chloroformlösung schied sich das Scopolin schon nach einiger Zeit ohne weiteres in kleinen, krystallinischen Formen ab. Durch Einengen der Lösungen konnte es in fast quantitativer Ausbeute als reine Krystallmasse isoliert werden (3.6 g statt 3.8). Vor der Analyse wurde die Substanz aus einem aus gleichen Teilen Methylalkohol und Aceton bestehenden Gemisch umgelöst, wobei die Base in kleinen, undeutlichen Krystallen erschien. Sie schmolz scharf bei 165° (Volumverminderung bei 163°).

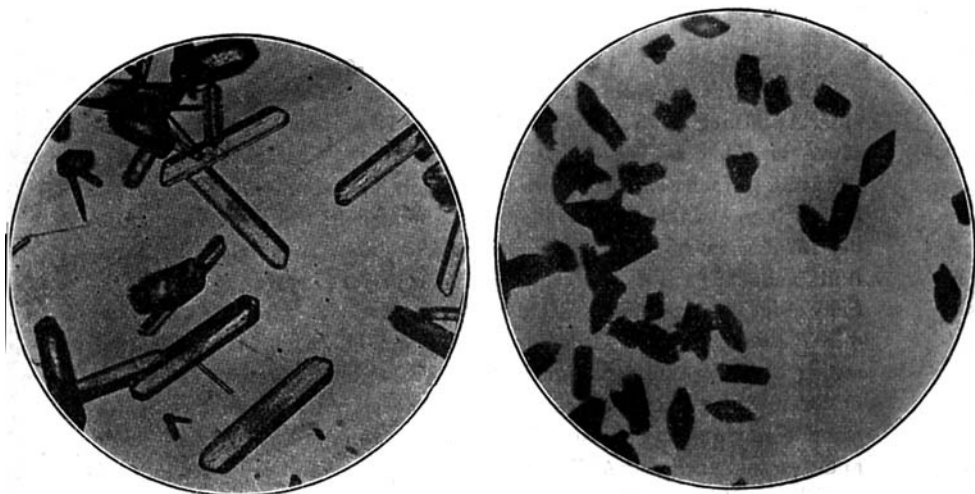
0.1007 g Sbst.: 0.2270 g CO₂, 0.0879 g H₂O. — 0.0799 g Sbst.: 0.1794 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.1002 g Sbst.: 7.4 ccm N (13°, 734 mm, über Wasser abgelesen).

C₈H₁₅NO₂ (157.13). Ber. C 61.10, H 9.62, N 8.92.

Gef. » 61.48, 61.23, » 9.77, 9.58, » 8.84.

In kaltem und warmem Wasser löst sich die Base spielend. Sie reagiert auf Lackmus stark alkalisch und reduziert beim Kochen ammoniakalische Silberlösung bis zur Silberbildung. Bromwasser wird in der Kälte schnell entfärbt. In kaltem Chloroform löst sich das Hydroscopolin nicht schwer, leichter jedoch in warmem. In Äther, kaltem und warmem Petroläther ist es fast unlöslich. Ebenso löst die Base sich in kaltem und warmem Benzol nur schwer auf. In kaltem und warmem Methylalkohol löst sie sich leicht und erscheint beim Abdunsten des Alkohols in kleinen Drusen, die unter dem Mikroskop manchmal eckig abgegrenzt erscheinen. Ebenso leicht löst sich die Substanz in kaltem Äthylalkohol. In warmem Essigester löst sie sich nicht schwer und kommt daraus beim Abkühlen in mikrokristallinen Formen heraus. In warmem Aceton löst sie sich schwer. Am besten ließ sie sich aus einem Gemisch gleicher Teile Aceton und Methyl-

alkohol umkrystallisieren. Aus 1 g Substanz, die mit 6 ccm einer solchen Mischung heiß in Lösung gebracht war, erhielten wir durch Einstellen in Eis 0.6—0.7 g mikrokrySTALLINER Krystalle undeutlicher Struktur. Die Substanz schmolz dann scharf bei 165°. Beim langsamen Verdunsten einer Chloroformlösung erhielten wir die best ausgebildeten Krystalle, meist in Form pyramidisch zugespitzter Krystalle (siehe Abbildung). Im übrigen zeigt die Base weniger gute Neigung zum Krystallisieren als Scopolin.



Scopolin aus Petroläther (Gesichtsfeld 4 mm). Hydroscolpin aus Chloroform (Gesichtsfeld 1 mm).

Bromhydrat. Das Bromhydrat des Hydroscolpins wurde aus dem Filtrat des Zinkdoppelsalzes nach dem Ausfällen des Zinks mit Carbonat durch Eindunsten im Vakuum erhalten. Nach mehrmaligem Umlösen aus Äthylalkohol zeigte die Substanz den Schmp. 260° unter gleichzeitiger Gasentwicklung und Zersetzung. Vor der Analyse wurde bei 20 mm und 100° über P_2O_5 getrocknet.

0.1018 g Sbst.: 0.0806 g Ag Br.

$C_8H_{16}NO_2Br$ (238.058). Ber. Br 33.57. Gef. Br 33.69.

Pikrat. Zu der Auflösung von 0.16 g Hydroscolpin in ca. 2 ccm Alkohol wurden 0.23 g Pikrinsäure, die in 4.5 ccm absolutem Alkohol gelöst waren, gegeben. Es entstand bald ein feinkrystalliner Niederschlag, der sich in Eis schnell vermehrte. Vor der Analyse wurde die Substanz nochmals aus heißem Alkohol umgelöst, wobei sie in Form von Nadeln erscheint, die u. d. M. zu dichten Büscheln vereint erscheinen. Schmp. 232° unter vorhergehender Sinterung und Verfärbung. Vor der Analyse wurde bei 20 mm und 78° über P_2O_5 getrocknet.

0.0818 g Sbst.: 10.8 ccm N (15°, 731 mm, unter H_2O abgelesen).

$C_{14}H_{18}N_4O_9$ (386.18). Ber. N 14.51. Gef. N 14.79.

Goldsalz. 0.16 g Hydroscoplin wurden in 2 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und mit 0.3 g Goldchlorid zusammengebracht. Das Goldsalz ist überaus wasserlöslich. Es wurde durch Abdunsten der salzsauren Lösung über Natronkalk krystallinisch erhalten. Schmp. 200°. Vor der Analyse wurde die Substanz bei 20 mm und 100° über P_2O_5 getrocknet.

0.1004 g Subst.: 0.0397 g Au.

$C_8H_{16}NO_2AuCl_4$ (497.15). Ber. Au 39.67. Gef. Au 39.54.

Das Goldsalz ist in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol äußerst leicht, dagegen schwer löslich in Äther und Benzol.

Scopolinsäure.

3 g Hydroscoplin wurden in 15 ccm Wasser gelöst und mit einer Auflösung von 7.5 g Chromsäure und 12 g konzentrierter Schwefelsäure in 150 ccm Wasser zunächst auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt. Nach einiger Zeit trat schon Farbumschlag ein. Wir haben dann etwa noch 2 Stunden weiterbehandelt, wobei die Temperatur der Lösung ca. 85–90° betrug. Dann wurde $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückfluß gekocht. Die überschüssige Chromsäure wurde durch etwas Schwefligsäure zerstört, letztere durch Kochen entfernt und dann durch Ammoniak das Chrom vorsichtig gefällt¹⁾. Der Chrom-Niederschlag wurde erschöpfend mit heißem Wasser ausgewaschen und die erhaltenen wasserklaren Filtrate im Vakuum bis zum krystallinen Rückstand eingedunstet. Dieser wurde mit verdünnter Natronlauge aufgenommen und nach dem Aufkochen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches salzsauer gemacht. Die salzsaure Lösung wurde wieder eingeeengt, und der hinterbliebene Rückstand von Kochsalz und salzsaurer Aminosäure mit Alkohol im Soxhlet extrahiert. Aus der alkoholischen Lösung ließ sich bequem durch Einengen das Chlorhydrat der Scopolinsäure erhalten. Nach nochmaligem Umlösen erschien es in polygonalen Tafeln, die nach dem Trocknen²⁾ bei 130° bei 225–226° unter Zersetzung schmolzen. Durch Silbercarbonat haben wir darauf die freie Säure genau in der von uns auf S. 1910 angegebenen Weise isoliert. Die wasserhaltige Säure, im Trockenschrank bei 100° getrocknet, schmolz bei 225° unter gleichzeitig einsetzender Zersetzung; sie besaß zunächst ein Molekül Krystallwasser, das sie bei 110° im Vakuumapparat oder bei 130° im Trockenschrank verlor.

¹⁾ Bleibt in der Lösung Chrom komplex gebunden, so ist die isolierte Säure leicht aschehaltig. Man muß dann das Chlorhydrat der Aminosäure des öfteren aus Alkohol umlösen.

²⁾ Das Chlorhydrat der synthetischen und analytisch gewonnenen Säure enthält, bei 100° im Trockenschrank getrocknet, noch ca. 1 Mol. Wasser, das bei 130° langsam entweicht.

Ihr Kupfersalz krystallisierte aus Wasser in genau den gleichen, überaus charakteristischen, fadenartigen, glänzenden Nadeln, wie dieses von uns für das synthetische Präparat beschrieben wurde. Auch besaß es ein Molekül Krystallwasser.

Scopolinsäure-chlorhydrat:

0.0801 g Subst. (konstant bei 130° im Trockenschrank): 0.1258 g CO₂, 0.0458 g H₂O.

C₈H₁₄NO₄Cl (223.58). Ber. C 42.94, H 6.31.

Gef. » 42.83, » 6.40.

Scopolinsäure:

0.04890 g Subst. (konstant bei 90° im Trockenschrank) verloren bei 130° 0.00430 g; 0.04880 g Subst. verloren ebenso 0.00435 g konstant nach 6 Stunden.

Ber. H₂O 8.78. Gef. H₂O 8.79, 8.91.

Schmelzpunkt der H₂O-freien Substanz 230° unter Zersetzung.

4.488 mg Subst.:	8.481 mg CO ₂ ,	2.653 mg H ₂ O	} Mikroanalyse nach Pregl
4.140 mg Subst.:	7.887 mg CO ₂ ,	2.535 mg H ₂ O	
4.823 mg Subst.:	0.316 ccm N (19°, 735 mm)		

C₈H₁₃NO₄ (187.114). Ber. C 51.31, H 7.00, N 7.49.

Gef. » 51.54, 51.95, » 6.61, 6.85, » 7.23.

Scopolinsaures Kupfer:

0.1520 g Subst. (konstant bei 100° im Trockenschrank): 0.0452 g CuO.

C₈H₁₁NO₄Cu + H₂O (266.68). Ber. Cu 23.85. Gef. Cu 23.77.

247. K. Hess: Nachtrag.

[Aus dem Chem. Institut der Naturw.-math. Fakultät der Universität
Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 15. November 1915.)

In unserer Mitteilung¹⁾ über die Einwirkung von Aldehyden auf Hydramine der Pyrrolidin- und Piperidin-Reihe hatten wir über eine Reaktion berichtet, nach der einige tertiäre Aminoketone in Formaldehyd und sekundäre Hydraminbase zerfallen. Wir hatten in den einleitenden Worten gesagt, daß der Formaldehyd dabei als Phenylhydrazon isoliert wurde. Leider haben wir im experimentellen Teil versäumt, diese Aufarbeitung und bezügliche Analyse wiederzugeben. Wir holen dies nach. Nachdem 1-(α -N-Methyl-piperidyl)-äthan-2-al einige Zeit mit Alkalilauge erwärmt worden war, wurde essigsauer

¹⁾ B. 48, 1886 [1915].