

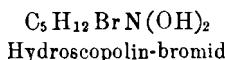
des Chlorhydrates in einem mit Ätzkali beschickten Vakuumtrockenapparat auf etwa 140° erhitzt wurden, war die Masse nach 1 Stunde geschmolzen und hatte nach 2 Stunden 0.152 g an Gewicht verloren (ber. für 1 HCl: 0.123). Das Reaktionsprodukt stellt dann einen zähen, dunkelgelben Sirup vor, der, wie es scheint, keine Neigung zum Krystallisieren besitzt. Ob in ihm Dibenzal-butanon vorliegt, ist noch nicht geprüft worden.

12. Ernst Schmidt: Über den Abbau des Scopolins.

(Eingegangen am 17. Dezember 1915.)

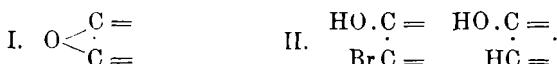
Eine unter obigem Titel in dem letzten Hefte dieser Berichte (Nr. 17) erschienene Arbeit von W. Heß und A. Suchier veranlaßt mich zu der nachstehenden kurzen Mitteilung:

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich dargelegt, daß das Scopolin, die Spaltungbase des Scopolamins, eines Alkaloides, dessen Studium mich bereits mehr als 20 Jahre beschäftigt, durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure, die bei 0° gesättigt ist, in das Hydrobromid des Hydroscopolin-bromids übergeführt wird, eine Verbindung, welche wie aus der Analyse des Diacetyl-derivates hervorgeht, im Gegensatz zu dem Scopolin, zwei Hydroxylgruppen enthält:



Wird dieses Hydroscopolin-bromid mit Zink und verdünnter Schwefelsäure reduziert, so geht dasselbe in Hydro-scopolin über, eine Base, die nach den Analysen ihres Diacetyl- und Dibenzoyl-derivates, ebenso wie das Hydroscopolin-bromid, zwei Hydroxylgruppen enthält: C₅H₁₃N(OH)₂.

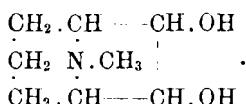
Dieser Vorgang ist ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß das zweite, gegen Ketonreagenzien indifferente (l. c.) Sauerstoffatom im Molekül des Scopolins in ätherartiger bzw. morpholinartiger Bindung (I) vorhanden ist, einer Bindungsform, die unter dem Einfluß der Bromwasserstoffsäure in eine Hydroxylbindung verwandelt wird:



¹⁾ Ar. 243, 572 [1905].

Weiter habe ich konstatiert (l. c.), daß bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure unter den Bedingungen, unter welchen die dem Scopolin nahestehende Spaltungsbasis des Atropins und Hyoscyamins, das Tropin, ziemlich glatt zu Tropinsäure oxydiert wird, das Scopolin eine derartige Säure nicht liefert, sondern neben Kohlen-säureanhydrid und anderen Verbindungen, das sauerstofffreie Pyridin-methylsulfat bildet. Das letztere, für die Aufklärung der Konstitution des Scopolins sehr wichtige Spaltungsprodukt wurde von mir nicht nur, wie die HHrn. K. Heß und A. Suchier¹⁾ angeben, als Gold-doppelsalz durch zahlreiche Analysen charakterisiert, sondern auch durch das Platin-doppelsalz und dessen kristallographischen Vergleich mit dem synthetisch dargestellten Pyridinmethylchlorid-Platinat identifiziert.

Wenn man nicht annehmen will, daß bei letzterer, nur auf dem Wasserbade ausgeführten Oxydation, die im Molekül des Scopolins enthaltene Hydroxylgruppe zunächst in Gestalt von Wasser zur Ab-spaltung gelangt, so kann sich dieselbe nach der Bildung jenes sauerstofffreien, sechs Atome Kohlenstoff enthaltenden Oxydationsproduktes, nicht, wie dies bei dem Tropin der Fall ist, im Pyridinkern befinden. Auch das zweite Sauerstoffatom dürfte kaum im Pyridinkern des Scopolins enthalten sein (l. c.). War diese Erwägung zutreffend, so würde für das zwei Hydroxylgruppen enthaltende Hydroscopolin nachstehende Formel²⁾ als die nächstliegende in Betracht zu ziehen sein:



Eine derartig konstituierte, sich direkt vom Piperidin ableitende Base ließ dann weiter erwarten, daß bei vorsichtiger Oxydation derselben durch Übergang der beiden CH.OH-Gruppen in CO.OH-Gruppen eine Dicarbonsäure gebildet würde, die als *N*-Methyl- α, α' -piperidin-dicarbonsäure anzusprechen wäre.

Meine weiteren Versuche³⁾ haben dann auch gelehrt, daß das Hydroscopolin durch vorsichtige Oxydation in der Tat in eine zweibasische Säure verwandelt werden kann, welche mit einer der *N*-Methyl- α, α' -piperidin-dicarbonsäuren, die wahrscheinlich, ebenso wie die derselben nahestehenden Dicarbonsäuren, in zwei stereoisomeren Formen existieren kann, identisch ist.

¹⁾ B. 48. 2059 [1915].

²⁾ E. Schmidt, Pharmaz. Chemie II, 1660 [1911].

³⁾ Ar. 247, 80 [1909].

Obschon ich mir die Fortsetzung und Abrundung dieser Arbeiten über den oxydativen Abbau des Scopolins wiederholt ausdrücklich vorbehalten hatte¹⁾), haben die HHrn. K. Heß und A. Suchier (l. c.), entgegen dem sonstigen wissenschaftlichen Gebrauche, sich doch veranlaßt gesehen, dieselben zu wiederholen und unter Einfügung einiger nebен-sächlicher Beobachtungen zu bestätigen.

K. Heß und A. Suchier haben das von mir dargestellte und für das gesteckte Ziel entsprechend charakterisierte Hydrobromid des Hydroscopolin-bromids von neuem bereitet, indem sie an Stelle der von mir benutzten, bei 0° gesättigten Bromwasserstoffsäure bei 0° gesättigten Eisessig-Bromwasserstoff auf Scopolin einwirken ließen. Dieses Bromid wurde dann von Heß und Suchier, ebenso wie von mir, durch Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zu Hydroscopolin reduziert. Heß und Suchier bemerken dabei, daß ich die Bedingungen nicht angegeben hätte, unter denen ich das Bromid mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zu Hydroscopolin reduzierte und glauben daher betonen zu sollen, daß man hierbei mit verdünnter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur arbeiten muß. Nun, letzteres ist bei dieser einfachen Manipulation doch wohl so selbstverständlich, daß es zur Vervollständigung meiner Angaben nicht noch erst besonders hervorgehoben zu werden brauchte.

Das Hydroscopolin ist schließlich von Heß und Suchier oxydiert worden und hat sich dabei, ebenso wie bei den von mir ausgeführten Oxydationsversuchen, eine als »Scopolinsäure« bezeichnete Methyl-piperidin-dicarbonsäure ergeben. Hierdurch ist nach Heß und Suchier der eindeutige Beweis erbracht, daß Scopolin ein Alkaloid der Piperidinreihe ist, und daß die noch fraglichen Kohlenstoffatome sich beiderseits in α -Stellung zum Stickstoffatom anreihen.

Dieses erneuten Beweises der Zugehörigkeit des Scopolins zur Piperidinreihe bedurfte es jedoch durchaus nicht, da diese Tatsache längst, wie auch bereits aus den vorstehenden kurzen Notizen hervorgeht, durch meine früheren Versuche experimentell festgestellt ist.

Ebenso überraschend ist die Bemerkung der HHrn. Heß und Suchier, daß ich aus Hydroscopolin 1909 nach einer kurzen Notiz²⁾), aus der sich leider keine Schlüsse ziehen ließen, »angeblich« eine zweibasische, stickstoffhaltige Säure erhalten hätte. Es gewinnt den Anschein, als ob Heß und Suchier durch diese Verschleierung der tatsächlichen Verhältnisse eine gewisse Berechtigung zu dem sonst ganz unmotivierten Eingriff in mein langjähriges, bis auf den heutigen Tag speziell nach dieser Richtung hin verfolgten Arbeitsgebietes berleiten wollten. Eine

¹⁾ Ar. 243, 543; 247, 80; Apoth.-Zeit. 1913, 667 und C. 1913, II, 1310.

²⁾ Ar. 247, 79; nicht aus Scopolin, wie Heß und Suchier angeben.

solche Berechtigung muß ich jedoch, ebenso wie die zweideutige Bemerkung »angeblich« entschieden zurückweisen, da ich diese »angebliche« zweibasische, stickstoffhaltige Säure bereits damals, unter Vorbehalt späterer eingehenderer Mitteilungen, nach den bei der Elementaranalyse der freien Säure, sowie der bei der Untersuchung des bezüglichen Hydrochlorids, Kupfer- und Goldsalzes erzielten analytischen Daten, im Hinblick auf das früher durch oxydativen Abbau des Scopolins erhaltene Pyridin-methylsulfat, nicht nur direkt als eine Dicarbonsäure des Methyl-piperidins angesprochen habe, sondern auch gleichzeitig die Synthese der zunächst nur in Betracht kommenden *N*-Methyl- α , α' -piperidin-dicarbonsäure, ausgehend von dem α , α' -Dimethyl-pyridin, durch Hrn. Burmeister in Angriff nehmen ließ (l. c.). Da letztere Versuche durch die plötzliche Rückkehr des Hrn. Burmeister in die Praxis nicht ganz zum Abschluß gelangten, habe ich später die *N*-Methyl- α , α' -piperidin-dicarbonsäure durch Einwirkung von Methylamin auf Dibrom-pimelinsäureester selbst dargestellt¹⁾ und dieselbe mit der aus Hydroscopolin erhaltenen Säure direkt verglichen. Hierbei hat sich eine vollständige Übereinstimmung beider Säuren, sowohl in der Zusammensetzung, als auch in den Eigenschaften ergeben, wie aus der nachstehenden Zusammenstellung hervorgeht. Die Einzelheiten dieser Versuche ergeben sich aus meinen früheren Arbeiten, sowie aus meinen jüngsten, durch die äußeren Verhältnisse verzögerten, ausführlichen Mitteilungen im Archiv der Pharmazie 1915, Heft VII u. f.

	<i>N</i> -Methyl- α , α' -piperidin-dicarbonsäure aus Dibrom-pimelinsäure	Säure aus Hydroscopolin
Freie Säure	sechsseitige Täfelchen bei 100°: $C_5H_8NCH_3(CO.OH)_2 + H_2O$ optisch-inaktiv Zersetzungspunkt 214—216°	sechsseitige Täfelchen bei 100°: $C_5H_8NCH_3(CO.OH)_2 + H_2O$ optisch-inaktiv Zersetzungspunkt 214—216°
Hydrochlorid	Glasglänzende, vielflächige Krystalle $C_8H_{13}NO_4 \cdot HCl$ Zersetzungspunkt 224—225°	Glasglänzende, vielflächige Krystalle $C_8H_{13}NO_4 \cdot HCl$ Zersetzungspunkt 224—225°
Kupfersalz	schön blau gefärbte, dünne seideglänzende Nadeln bei 100°: $C_8H_{11}NO_4 \cdot Cu + H_2O$ bei 150°: $C_8H_{11}NO_4 \cdot Cu$	schön blau gefärbte, dünne seideglänzende Nadeln bei 100°: $C_8H_{11}NO_4 \cdot Cu + H_2O$ bei 150°: $C_8H_{11}NO_4 \cdot Cu$
Aurat	tafelförmige, durchsichtige Krystalle $C_8H_{13}NO_4 \cdot HCl + AuCl_3 + 2H_2O$	tafelförmige, durchsichtige Krystalle $C_8H_{13}NO_4 \cdot HCl + AuCl_3 + 2H_2O$

¹⁾ Apoth.-Zeit. 1913, 667 und C. 1913, II, 1310.

Diese Daten stehen, soweit darüber Angaben vorliegen, im wesentlichen auch im Einklang mit denen, welche kürzlich¹⁾ K. Heß und F. Wissing über die aus α, α' -Dimethyl-pyridin gewonnene N-Methyl-hexahydro- α, α' -lutidin-carbonsäure mitteilten. Ähnliches gilt auch für die Scopolinsäure von K. Heß und A. Suchier (l. c.).

Marburg, den 15. Dezember 1915.

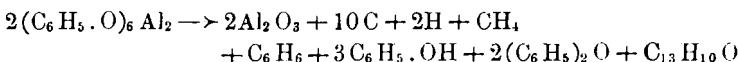
13. Richard Möhlau: Über die Produkte der Zersetzung von Aluminium-phenolaten durch Hitze.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1915.)

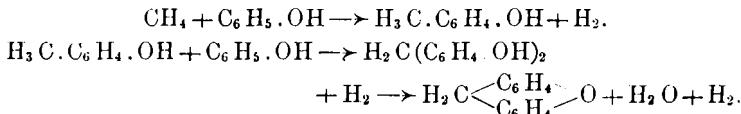
In der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts haben Gladstone und Tribe²⁾ gezeigt, daß die Aluminiumsalze aliphatischer Alkohole beim Erhitzen neben Aluminiumoxyd einen Alkohol und ein Olefin oder einen Äther liefern, während die Aluminium-phenolate unter den gleichen Bedingungen neben Aluminiumoxyd Benzolkohlenwasserstoffe, Phenole, Phenoläther und in kleinen Mengen Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O$ und von Homologen davon entstehen lassen.

Die nähere Untersuchung hat nun gelehrt, daß diese Verbindungen als Xanthene aufzufassen sind, und daß z. B. die Zersetzung des Aluminium-phenolats nach Art und Menge der entstehenden Substanzen, die vorläufig noch durch Methan, Wasserstoff und Kohlenstoff zu vermehren sind, etwa durch das Schema



wiederzugeben ist.

Die Bildung des Xanthens (Formel I) ist offenbar so zu erklären, daß, zufolge pyrogener Synthese, Methan und Phenol zu *o*-Kresol zusammentreten, welches sich mit einem weiteren Molekül Phenol zu *o*-Dioxy-diphenylmethan kondensiert, worauf letzteres in Xanthen übergeht:



¹⁾ B. 48, 1907 [1915].

²⁾ Soc. 1876, 158; 1881, 1. Proc. Roy. Soc. 1880, 546; Soc. 1882, 5; 886, 25.