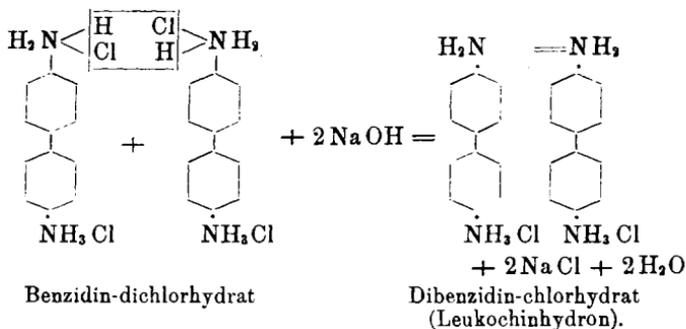


Oxydation verfallen, in Zusammenhang zu bringen, entsprechend den Formelbildern:



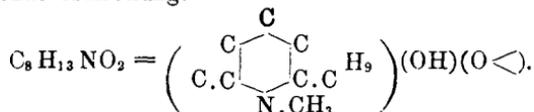
12. Es wurde angenommen, daß sich mit dieser »cis-Form« isomere Doppelmoleküle vom *trans*-Typus bilden können, die den nicht unter Zersetzung schmelzenden, schwer oxydableñ und daher die Aktivität herabsetzenden Anteil mancher Benzidin-Präparate darstellen.

244. K. Heß: Über den Abbau des Scopolins. Erwiderung an Herrn E. Schmidt¹⁾.

[Aus dem Chem. Inst. d. naturw.-mathem. Fakultät der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 19. September 1916.)

Vor Jahresfrist²⁾ habe ich mit A. Suchier eine zweibasische Säure der Piperidinreihe beschrieben, die durch Abbau aus Scopolin über Hydro-scopolin erhalten worden war, und die sich mit der von F. Wissing³⁾ und mir synthetisch dargestellten *N*-Methyl-piperidin- α, α' -dicarbonsäure⁴⁾ identisch erwiesen hat. Dadurch war es möglich geworden, das Scopolin-Molekül als einen Abkömmling der Piperidinreihe mit in α, α' -Stellung angegliederter Kohlenstoffkette aufzufassen. Wir gaben daher unter weiterer Berücksichtigung des vorliegenden experimentellen Materials anderer Forscher der Scopolin-Formel folgende Aufrollung:



¹⁾ Da ich seit 1 Jahr in Heeresdiensten tätig bin, erfolgt diese Erwiderung erst heute.

²⁾ B. 48, 2058 [1915]. ³⁾ B. 48, 1907 [1915].

⁴⁾ In unserer Mitteilung hat diese Säure irrtümlicherweise den Namen *N*-Methyl-hexahydro-lutidin- α, α' -dicarbonsäure erhalten.

Zu Anfang dieses Jahres hat dann E. Schmidt¹⁾ zunächst in diesen Berichten eine Erwiderung auf unsere Resultate gegeben. Hr. Schmidt sagt S. 165, »daß seine Versuche im Arch. d. Pharm. **247**, 80 [1909] gelehrt haben, daß das Hydro-scopolin durch Oxydation in eine zweibasische Säure verwandelt werden kann, welche mit einer *N*-Methyl-piperidin- α , α' -dicarbonsäure identisch ist.«

Ich bedaure, dies aus seiner Mitteilung im Archiv der Pharmazie nicht entnehmen zu können. Dort wird mitgeteilt, daß nach Versuchen, die, wie ich in meiner vorgenannten Mitteilung bereits hervorhob, im einzelnen nicht wiedergegeben sind, eine zweibasische Säure aus Hydro-scopolin erhalten worden ist, die nach den Analysendaten der *N*-Methyl-piperidin-Reihe angehören soll. Da die Möglichkeit bestand, daß dieses analytische Material eine *N*-Methyl-piperidin- α , α' -dicarbonsäure ist, wurde dort versucht, diese Säure synthetisch zu gewinnen. Da somit die Frage über das Grundskelett des Scopolins keineswegs als gelöst betrachtet werden konnte — die Auffindung von Pyridin-methylchlorid bei der Oxydation mit Chromsäure neben anderen Oxydationsprodukten kann wohl kaum als eindeutig angesehen werden und kommt für die Stellung der Seitenkette und der Sauerstoffatome überhaupt nicht in Frage —, so hatte ich mir erlaubt, die Frage in diesem Sinne zu lösen, da das Problem von Hrn. Schmidt sieben Jahre lang nicht weiter behandelt zu sein schien. Daß im Jahre 1913 von Hrn. Schmidt eine Fortsetzung seiner Arbeit in der Apothekerzeitung²⁾ in einer vorläufigen Mitteilung angekündigt war, konnte ich freilich nicht ahnen, da mir diese Zeitschrift nicht zugänglich ist. In dieser Veröffentlichung, die mir seitdem Hr. Schmidt freundlichst zur Verfügung gestellt hat, findet sich nun aber auch nichts Bestimmtes über die Lösung des Problems. Hr. Schmidt faßt hier vielmehr das Ergebnis seiner Resultate mit den Worten zusammen: »Jedenfalls waren bei der Einwirkung von Methylamin auf Dibrom-pimelinsäure-ester zwei isomere Methyl-piperidin-dicarbonsäuren entstanden, von denen die eine vielleicht identisch ist mit der aus Scopolin erhaltenen Dicarbonsäure.« Also auch hier ist nichts Sicheres über das Grundskelett des Scopolins ausgesagt worden. Außerdem behält sich hier Hr. Schmidt die Lösung des Problems vor, so daß ich bedauern muß, von dieser Mitteilung keine Kenntnis gehabt zu haben. Erst nachdem meine Abhandlungen mit Wissing und Suchier erschienen waren, hat dann Hr. Schmidt seine mittlerweile gewonnenen Resultate ver-

¹⁾ B. 49, 164 [1916]. Auf die Erwiderungen in Ar. 253, 497, 604 [1915] gehe ich nicht ein.

²⁾ Vergl. B. 49, 165 [1916] und Ar. 253, 497 [1915].

öffentlich, die genau das bestätigen, was durch unsere Arbeiten festgelegt war. Bekanntgegeben sind also die sicheren Tatsachen über die Konstitution zuerst von uns. Hatte Hr. Schmidt sie vorher schon gewonnen — nach seinen Angaben¹⁾ hat er sie äußerer Verhältnisse wegen nicht veröffentlichen können —, so hätten wir uns die Mühe gewiß gerne erspart.

Chronik: K. Heß und F. Wissing: Synthese der *N*-Methyl-hexahydro-pyridin- α , α' -dicarbonsäure. B. 48, 1907 [1915].

K. Heß und A. Suchier: Über den Abbau des Scopolins. B. 48, 2057 [1915].

Erste Veröffentlichung von E. Schmidt nach dem Erscheinen von Arbeiten in Ar. 247, 79 [1909] und Apoth.-Zeitg. 1913, Nr. 69: Über den Abbau des Scopolins, B. 49, 164 [1916]. Es folgten dann E. Schmidt: Über das Scopolin, Ar. 253, 497 [1915] und E. Schmidt: Über einige stickstoffhaltige Abkömmlinge der Pimelinsäure, Ar. 253, 604 [1915]. Beide Arbeiten sind erst nach der Veröffentlichung erschienen, zu der wir hier Stellung nehmen. Erst sie enthalten das Beweismaterial für die Ergebnisse, für die Schmidt somit zu Unrecht Priorität beansprucht.

245. M. M. Richter: Über die aromatischen Ester der Schwefligsäure.

(Eingegangen am 25. September 1916.)

Die große Klasse der aromatischen Ester der Schwefligsäure ist noch so gut wie unbekannt. Der einzige bekannte Vertreter dieser Klasse ist das von Anschütz und Posth²⁾ dargestellte Brenzcatechin-sulfit.

An Versuchen, den einfachsten Repräsentanten, das Diphenylsulfit zu gewinnen, hat es nicht gefehlt. Michaelis³⁾, der beste Kenner auf dem Gebiete der Thionylverbindungen, beschränkt sich auf die kurze Mitteilung: »Die Untersuchung der Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenol verlief resultatlos«.

Später zeigte Tassinari⁴⁾, daß hierbei 4,4'-Dioxy-diphenylsulfid, $(\text{HO.C}_6\text{H}_4)_2\text{S}$, entsteht. Das Thionylchlorid verhält sich hier, wie dies übrigens — namentlich anorganischen Verbindungen gegenüber — schon mehrfach beobachtet worden ist, wie ein Gemisch von SOCl_2 und SO_2Cl_2 :



¹⁾ Siehe Fußnote 2 auf voranstehender Seite. ²⁾ B. 27, 2752 [1894].

³⁾ A. 274, 175 [1893].

⁴⁾ G. 20, 363 [1890].