

gewöhnlich destilliert. Das Zinn wurde als Sulfid gefällt und als Dioxyd gewogen. Das Blei wurde als Sulfat abgeschieden, danach das Kupfer mit Natronlauge gefällt und als Oxyd gewogen.

0.2400 g Bronze: 0.0193 g SnO₂, 0.2462 g CuO, 0.0356 g PbSO₄. — 0.2564 g Bronze: 0.0208 g SnO₂, 0.2636 g CuO, 0.0383 g PbSO₄.

Gef. Sn 6.34, Cu 81.96, Pb 10.13 = 98.43 %.

» 6.39, • 82.14, » 10.20 = 98.73 »

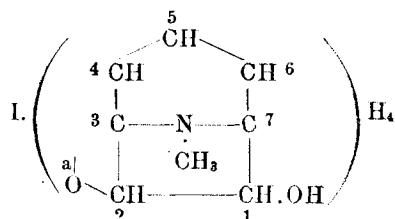
Marburg, Chemisches Institut.

218. Kurt Heß: Die Aufspaltung des Scopolins durch den Hofmannschen Abbau und die Aufklärung der Konstitution des Scopolins (IV. Mitteilung über das Scopolin).

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 11. August 1919.)

In der letzten Mitteilung¹⁾ habe ich das Hydro-scopolin durch Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium in das Tropan übergeführt und dadurch den Anschluß des Scopolamins an die Alkaloide der Tropareihe sichergestellt. Die Konstitution des Scopolins war bis auf die Anordnung des ätherartig gebundenen Sauerstoffatoms festgelegt. Durch Formel (I.) habe ich dieser Erkenntnis in der letzten Mitteilung Ausdruck gegeben.



Durch Oxydation der Anlagerungsprodukte der Halogenwasserstoffsäuren an Scopolin hoffte ich ursprünglich, die Frage nach der Bindung des ätherartigen Sauerstoffatoms behandeln zu können, denn es waren dabei halogenierte Hexahydro-lutidinsäuren zu erwarten, analog dem Abbau des Hydro-scopolins zur N-Methyl-hexahydro-lutidinsäure. Oxydationsversuche in dieser Richtung hatten aber zu ganz

¹⁾ B. 51, 1008 [1918]; vergl. auch meine Bemerkungen zu einer Erwiderung E. Schmidts im Anhang dieser Arbeit. Die zur Ausführung dieser Arbeit benötigten Mittel wurden mir von der Commissie van het van 't Hoff-Fonds zur Verfügung gestellt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

anderen Resultaten geführt. Es wurde dabei lediglich Scopolin oder Nor-scopolin gebildet, wie ich vor Jahresfrist kurz berichtete, und mir schien damals schon sehr unwahrscheinlich, daß die fragliche Valenz α des ätherartig gebundenen Sauerstoffatoms an den Kohlenstoffatomen 4, 5 oder 6 verankert war. Nach sehr vielen vergeblichen und mühsamen Versuchen, die z. T. auf Bestrebungen hinausließen, die Halogenatome der Hydro-scopolinhalogenide gegen andere Gruppen auszutauschen, versuchte ich trotz der in der Literatur wiedergegebenen mißglückten Ansätze auf dem Wege des Hofmannschen Abbaus weiterzukommen.

Vor vielen Jahren hat W. Luboldt¹⁾ versucht, durch den Hofmannschen Abbau den Stickstoff des Scopolins zu eliminieren. Die Versuche sind aber gescheitert und seither auch nicht wieder aufgenommen worden, da der größte Teil des Scopolins verkohlte und kaum faßbare Mengen mangelhaft charakterisierbarer Reaktionsprodukte zur Aufgabe der Versuchsreihe zwangen.

Aus den verhältnismäßig empfindlichen Eigenschaften der Hydro-scopolinhalogenide ging hervor, daß durch die Aufrichtung der Sauerstoff-Brücke die sehr beständigen Eigenschaften des Scopolins verschwinden, und da beim Hofmannschen Abbau *a priori* mit einer solchen Aufrichtung gerechnet werden mußte, so habe ich zur Schonung eventuell entstehender labiler Reaktionsprodukte den Abbau im Vakuum vorgenommen²⁾. Es gelang so, aus dem Scopolin-jodmethylelat über seine krystallisierte Ammoniumbase in nahezu quantitativer Reaktion zu einem sehr empfindlichen Abbauprodukt zu kommen. Dieses Abbauprodukt hat die Zusammensetzung $C_9H_{15}NO_2$. Die neue, stark ungesättigte Base erscheint also als ein *des*-Methyl-scopolin. Sie verfärbt sich an der Luft schon in allerkürzester Zeit und verharzt dabei. Die Base steht zu ihrem Ausgangsmaterial nicht in dem einfachen Verhältnis, auf das die Formeln und die zahlreichen Analogien des Hofmannschen Abbaus tertiärer Amine schließen lassen könnten. Wohl ist die Stickstoffgruppe aus ihrer doppelt verankerten Anordnung herausgetreten und in eine zweifach methylierte Aminogruppe übergegangen, wohl ist die Sauerstoff-Brücke in ihrer ursprünglichen Anordnung erhalten geblieben, der Siebenring ist aber gesprengt worden.

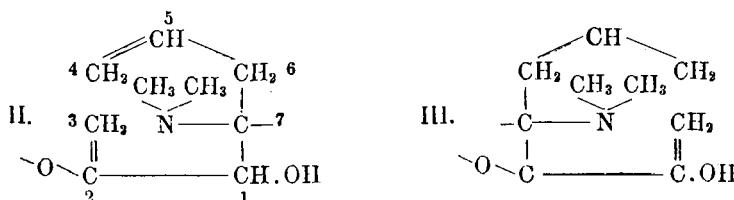
¹⁾ Ar. 236, 26 [1898]; vergl. auch E. Schmidt, Ar. 243, 566 [1905]. Hier wird über die Wiederholung der Versuche Luboldts berichtet. E. Schmidt gibt wörtlich an: »Auch ich gelangte auf diesem mühsamen Wege unter Aufwendung von viel Untersuchungsmaterial schließlich zu einer stickstofffreien Verbindung, deren Eigenschaften jedoch zu einem weiteren Studium um so weniger einluden, als die Ausbeute daran in keinem Verhältnis zu dem angewendeten Scopolin stand.«

²⁾ Meines Wissens hat zum ersten Mal R. Willstätter den Hofmannschen Abbau im Vakuum durchgeführt. Vergl. B. 44, 3423 [1911].

Das Reaktionsprodukt, dem wir den Namen Pseudo-*des*-methylscopolin geben, besitzt zwei doppelte Bindungen, es nimmt beim Hydrieren vier Atome Wasserstoff auf und liefert das sehr beständige Tetrahydro-pseudo-*des*-methylscopolin. Da im Scopolin keine Doppelbindung vorhanden ist, wovon wir uns überzeugt haben, so müssen beide Doppelbindungen während der Abbaureaktion entstanden sein. Die eine dieser Bindungen ist zweifellos die normalerweise zu erwartende, deren Ursache die Abtrennung der Stickstoffgruppe ist. Wir werden sie zwischen Kohlenstoffatom 2 und 3 oder 3 und 4 zu erwarten haben, wenn der Stickstoff sich vom Kohlenstoffatom 3 gelöst hat. Wir werden die Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatom 6 und 7 zu erwarten haben, wenn die Stickstoffgruppe sich vom Kohlenstoffatom 7 getrennt hat. In diesem Falle steht eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatom 1 und 7 nicht in Frage, da dann ein Keton entstanden wäre, was nicht der Fall ist, wie wir festgestellt haben.

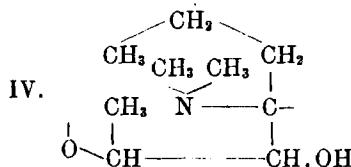
Die bei diesem Abbau entstandene zweite Doppelbindung steht mit dem Hofmannschen Abbau nicht in unmittelbarem Zusammenhang. Wir führen ihre Bildung auf eine Isomerisation des primär gebildeten normalen *des*-Methylscopolins zurück. Wir nehmen an, daß durch die Aufhebung der Brückenbindung zwischen Kohlenstoffatom 3 und 7 der Siebenring nicht mehr beständig ist, vielleicht ist der Sauerstoffbrücke nun nicht mehr die genügende Widerstandskraft entgegengestellt (vergl. die sterischen Betrachtungen am Ende des theoretischen Teiles). Wir haben also zu erörtern, wo die zweite Doppelbindung angenommen werden muß.

Es bedarf wohl keiner näheren Auseinandersetzung, daß diese Ringsprengung höchst wahrscheinlich an der Stelle erfolgt sein wird, an der auch der Stickstoff sich abgelöst hat, also an Kohlenstoffatom 3 bzw. an Kohlenstoffatom 7. Für diese Annahme ergeben sich dann folgende beiden Möglichkeiten:



Die Möglichkeit der Formel III kommt aber nicht in Frage, da sie die Enolform eines Ketons ist, das, wie ich oben schon erwähnte, in dem Abbauprodukt nicht vorliegt. Unser Abbauprodukt enthält nämlich neben der unveränderten Sauerstoff-Brücke, auf die ich noch

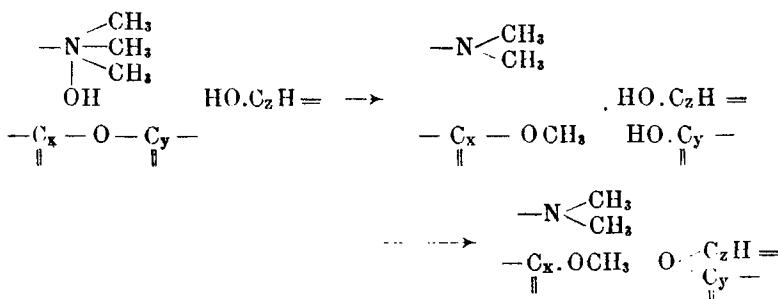
weiter unten zurückkomme, eine veresterbare Alkoholgruppe. Für das in Frage stehende Abbauprodukt ist mit Sicherheit die in Formel II zum Ausdruck gebrachte Orientierung der Aminogruppe zu den Sauerstoffgruppen anzunehmen. Die Lage der Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 ist ebenfalls zweifellos, eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatom 2 und 1 kommt nicht in Frage. Für die Anordnung der zweiten Doppelbindung ist immerhin die Lage zwischen den Kohlenstoffatomen 5 und 6 oder 6 und 7 noch auszuschließen. Wie erwähnt, werden durch Hydrierung in quantitativer Ausbeute vier Wasserstoffatome aufgenommen. Für das Hydrierungsprodukt steht Formel IV außer Frage:



Es wurde eben erwähnt, daß in diesen Abbauprodukten die Sauerstoff-Brücke wahrscheinlich noch in derselben Anordnung vorhanden ist, wie sie dem Scopolin zugrunde liegt. Es geht dies vor allem aus den im Nachfolgenden zu erörternden Reaktionen hervor. Trotzdem hat die Brücke in dem aufgespaltenen Abbauprodukt einen viel widerstandsfähigeren Charakter angenommen. Während nämlich Scopolin unter Aufspaltung der Sauerstoff-Brückenbindung Bromwasserstoff quantitativ anzulagern vermag, hat Pseudo-*des*-methylscopolin diesem Reagenz gegenüber bei den gleichen Versuchsbedingungen die leichte Reaktionsfähigkeit verloren.

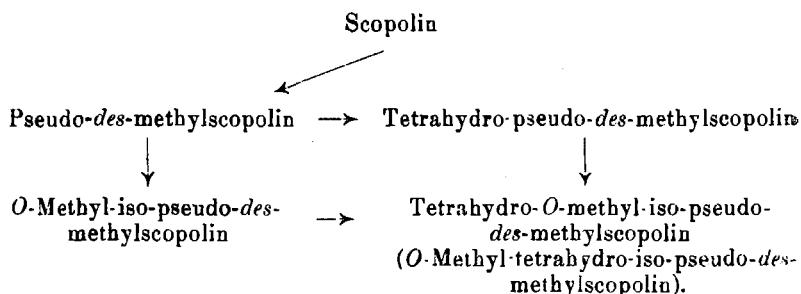
Während dieser Erörterungen mußte die Frage über die Bindung der Sauerstoff-Brücke im einzelnen noch ebenso unbeantwortet bleiben wie vorher. Ich habe in den Formeln II und III am Kohlenstoff 7 (bezw. 3) eine Valenz unbesetzt gelassen, an dem die Brücke möglicherweise übergreift. Vorläufig steht aber ihre Bindung an Kohlenstoffatom 4, 5 und 6 ebenfalls noch zur Diskussion. Die Ringsprengungsreaktion des Scopolin-Moleküls sagt also über die beabsichtigte Aufklärung der Sauerstoff-Brückenbindung noch nichts aus, so interessant sie auch erscheinen muß, zumal im Zusammenhang mit den Erfahrungen Willstätters am Tropin, das sich beim Hofmannschen Abbau bekanntlich normal verhalten hat. Über die Bindung der Sauerstoff-Brücke hat uns nun die Wiederholung des Hofmannschen Abbaus am Pseudo-*des*-methylscopolin aufgeklärt. Während die Destillation seiner quaternären Ammoniumbase erwarten ließ, daß im normalen Verlauf, die nur noch mit einer Valenz am Kohlenstoffgerüst haftende Stickstoffgruppe als Trimethylamin abgespalten wird, trat diese Reak-

tion nicht ein. Die Stickstoffgruppe bleibt vielmehr intakt, eine Veränderung erlitt die Base in der Anordnung ihrer Sauerstoffatome. Es entsteht bei der Destillation der quaternären Ammoniumbase im Vakuum eine um eine Methylgruppe reichere tertiäre Base, und zwar haftet, wie Zeisel-Bestimmungen zeigten, die Methylgruppe an einem Sauerstoffatom (vergl. Versuchsteil S. 1973). Die Reaktion ist so zu deuten, daß sich die Ammoniumbase in das tertiäre Amin und Methylalkohol spaltet, und daß sich der Methylalkohol an die Äthylenoxyd-Gruppe anlagert. Der so entstandene methylierte mehrwertige Alkohol ist nicht beständig, sondern er spaltet Wasser ab. Die Wasserabspaltung erfolgt nicht unter Bildung einer Kohlenstoff-Doppelbindung, sondern unter Bildung einer neuen Äthylenoxyd-Gruppe. An dieser Bildung ist die ursprünglich im Scopolin vorliegende Hydroxyl-Gruppe beteiligt. Die Reaktion ist durch folgendes Schema wiedergegeben:



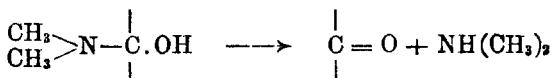
Da immerhin die Möglichkeit in Betracht stand, daß die Reaktion unter Beteiligung der beiden Doppelbindungen eine komplizierte Bindungsverschiebung zur Folge haben könnte, welche Schlüsse auf die Konstitution des Reaktionsproduktes erschwert hätte, so wurde auch das hydrierte Pseudo-*des*-methylscopolin (IV.) dem Hofmannschen Abbau unterworfen. Es entstand ein doppelbindungloses, methylreicheres Reaktionsprodukt mit derselben Anordnung, wie sie das obige Schema zum Ausdruck bringt. Die beiden Doppelbindungen des Pseudo-*des*-methylscopolins sind also bei der Spaltung seiner quaternären Ammoniumbase ohne Einfluß geblieben. Dies bestätigten wir noch durch die Reduktion der methylierten ungesättigten Base, die quantitativ vier Wasserstoffatome aufnimmt. Das Reaktionsprodukt ist identisch mit der gesättigten Methylbase, die nach der Spaltung der Ammoniumbase des Tetrahydro-pseudo-*des*-methylscopolins erhalten wurde. Diese für die Beurteilung der Frage nach der Sauerstoff-Anordnung sehr wichtigen Reaktionen vereinigen sich in folgendem Schema, wobei wir die alkylierten umgelagerten Verbindungen als

Abkömmlinge des *O*-Methyl-iso-pseudo-*des*-methylscopolins bezeichnen:



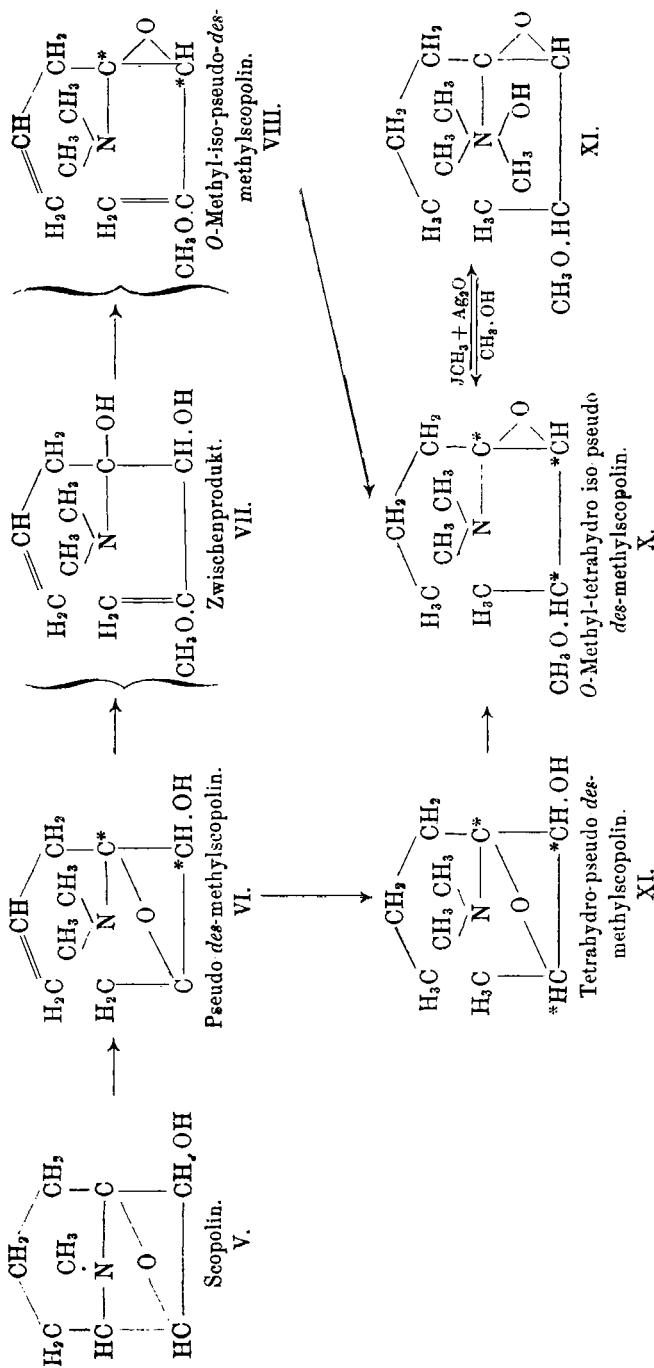
Welche Konsequenzen ergeben diese Abbaureaktionen für die ätherartige Anordnung des Sauerstoffatoms im Scopolin? Der abnorme Verlauf des Hofmannschen Abbaus der Pseudo-*des*-methylbase ist nur zu verstehen, wenn das in Frage stehende Sauerstoffatom nach denselben Kohlenstoffatom hinübergreift, an dem auch die Stickstoffgruppe haftet, d. h. also, da die Formel III auszuschließen ist, an das Kohlenstoffatom 7. Haftet die Sauerstoff-Brücke am Kohlenstoffatom 4, 5 oder 6, so ist nicht einzusehen, warum bei einem Vorgang, der sich an der Aminogruppe vollzieht, die Brücke in Mitleidenschaft gezogen wird. Es folgt dies um so mehr, als bei der ersten Abbaureaktion des Scopolins, bei der sich die Loslösung der Aminogruppe von Kohlenstoffatom 3 zunächst normal vollzogen hat, die Brücke intakt geblieben ist: An diesem Kohlenstoffatom ist die Brücke nach unserer Annahme nicht verankert. Der Übergang vom Scopolin in das Pseudo-*des*-methylscopolin und von diesem in das *O*-Methyl-iso-pseudo-*des*-methylscopolin, sowie der Übergang zu den entsprechenden hydrierten Verbindungen ist also durch die Formeln auf S. 1953 bestimmt.

Zwischen Formel VI und VIII steht das nicht faßbare Zwischenprodukt VII. Es ist ein Keton-Ammoniak, dessen Zerfall in ein Keton und Dimethylamin:



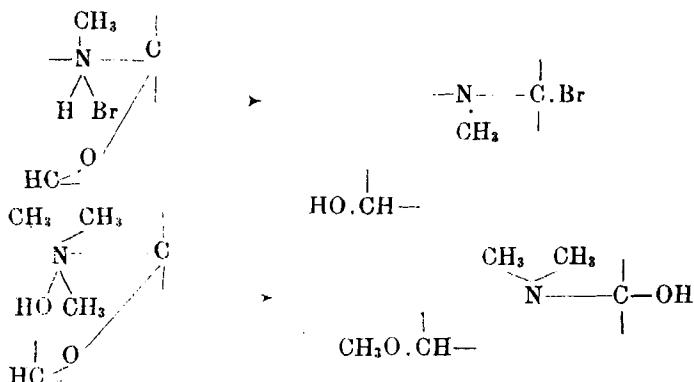
zugunsten der Anhydridbildung mit der nachbarständigen OH-Gruppe am Kohlenstoffatom 1 unterdrückt ist.

Auch Versuche des Abbaus im Hochvakuum bei 0.1 mm haben das Keton-Ammoniak bzw. das stickstofffreie Keton nicht ergeben, sondern stets nur das Anhydrisierungsprodukt. Dieses ist also als ein intramolekular substituiertes Keton-Ammoniak anzusehen.

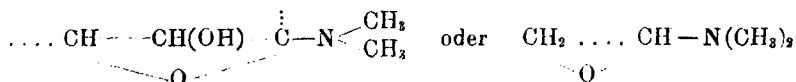


Es war nun von großem Interesse zu erfahren, wie sich das *O*-Methyl-*iso*-pseudo-*des*-methylscopolin bzw. sein Hydriungsprodukt beim Hofmannschen Abbau verbült. Die über das Jodmethylat des Tetrahydro-*O*-methyl-*iso*-pseudo-*des*-methylscopolins dargestellte Ammoniumbase (XI.) spaltet im Vakuum Methylalkohol ab. Dieser lagert sich aber nicht an die Äthylenoxyd-Gruppe an, sondern das intakte Ausgangsmaterial Tetrahydro-*O*-methyl-*iso*-pseudo-*des*-methylscopolin wird zurückgewonnen.

Die eigentümliche Umlagerung von Pseudo-*des*-methylscopolin-methylammoniumhydroxyd über das Zwischenprodukt VII steht in direkter Analogie zur Umlagerung von Scopolin-hydrobromid in Hydro-scopolinbromid, auf deren quantitativen Verlauf mit Bromwasserstoff-Eisessig wir zum erstenmal aufmerksam gemacht haben¹⁾.



Aus dem aufgedeckten Verhalten substituierter Aminoalkylenoxyde beim Hofmannschen Abbau ergibt sich die Frage nach der Allgemeinheit der Reaktion. Es sind synthetische Versuche im Gange, die prüfen, ob Verbindungen der allgemeinen Formen:



einen ähnlichen anomalen Verlauf des Hofmannschen Abbaus zeigen.

Nachdem sich aus den vorstehend erörterten Reaktionen die Brückenstellung des Scopolins in 2.7-Stellung ergeben hat, erklärt sich auch der unbeständige Charakter der Hydro-scopolinhalogenide. Es sind dies substituierte Halogen-methylamine, deren Unbeständigkeit bekannt ist. Es ist seither überhaupt nur in wenigen

¹⁾ Vergl. auch B. 51, 1011 Anm. [1918].

Fällen¹⁾ gelungen, Derivate des Halogen-methylamins zu erhalten. Ferner sind die Hydro-scopolinhalogenide Austauschreaktionen Radikalen gegenüber nicht zugängig. Zwar läßt sich Hydro-scopolinbromid mit konz. Salzsäure glatt in das Hydro-scopolinchlorid umwandeln²⁾, aber Dutzende von mir unternommene Versuche, zum Austausch des Halogens gegen CN, OH, SO₃H, COOH, CH(COOH), usw. sind ergebnislos verlaufen: Es trat entweder vollkommene Verharzung ein, oder Scopolin wurde gebildet. Gerade auch wegen dieser Erfahrungen war mir, wie ich eingangs schon erwähnte, schon vor den nunmehr aufgeklärten Bindungsverhältnissen klar geworden, daß für die Sauerstoff-Brückenbindung die 4-, 5- oder 6-Stellung kaum in Frage kommen konnte.

Während der eben erörterten strukturellen Aufklärung der Scopolins bin ich aus Grüünden der besseren Übersicht auf die stereochemischen Verhältpisse noch nicht eingegangen. Entsprechend den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Pseudo-*des*-methylscopolin (II.) sind zwei diastereomere Racemverbindungen zu erwarten, die wir auch erhalten haben. Das bei der Abbaureaktion des Scopolins erhaltene Öl läßt sich in zwei verschiedene Isomere zerlegen, von denen das eine flüssig ist, das andere in schönen Prismen vom Schmp. 67–69° krystallisiert. Beide Isomere entstehen in nabezu gleichen Mengen. Wir haben die krystallisierte Verbindung als α -Pseudo-*des*-methylscopolin und die flüssige Verbindung als β -Pseudo-*des*-methylscopolin registriert. Wir haben mit jeder Form die oben beschriebenen Abbaureaktionen durchgeführt, so daß sich also folgende Stoffe gegenüberstehen.

α -Pseudo- <i>des</i> -methylscopolin	β -Pseudo- <i>des</i> -methylscopolin
Tetrahydro- α -pseudo- <i>des</i> -methyl-scopolin	Tetrahydro- β -pseudo- <i>des</i> -methyl-scopolin
<i>O</i> -Methyl-iso- α -pseudo- <i>des</i> -methyl-scopolin	<i>O</i> -Methyl-iso- β -pseudo- <i>des</i> -methyl-scopolin
Tetrahydro- <i>O</i> -methyl-iso- α -pseudo- <i>des</i> -methylscopolin	Tetrahydro- <i>O</i> -methyl-iso- β -pseudo- <i>des</i> -methylscopolin

Das auf Seite 1952 angegebene Schema ist für die α - und β -Reihe zu erweitern. Für beide Reihen wurde die Identität von *O*-Methyltetrahydro-iso-pseudo-*des*-methylscopolin mit Tetrahydro-*O*-methyl-iso-pseudo-*des*-methylscopolin durchgeführt.

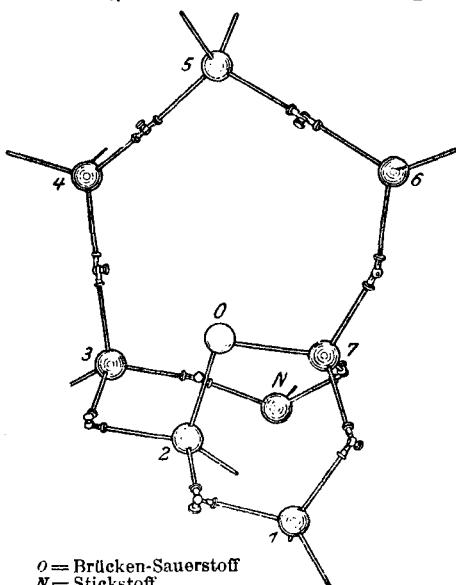
Nach der Hydrierung der beiden Pseudo-*des*-methylscopolin-Basen treten entsprechend dem neu gebildeten dritten asymmetrischen Kohlen-

¹⁾ Vergl. Gattermann und K. Schnitzspahn, B. 31, 1770 [1898]. Hofmann, J. 1859, 376.

²⁾ I. e. 1014.

stoffatom C₅ noch je ein neues Isomeres hinzu. Auch diese Formen habe ich als verschiedene Jodmethylate oder als verschiedene Pikrate isoliert.

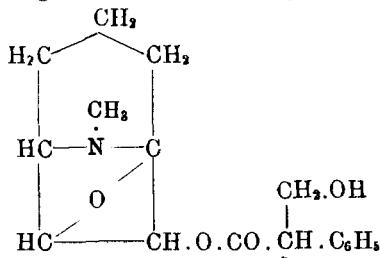
Es war von Interesse festzustellen, in welcher Weise sich die Sauerstoffbrücke des Scopolins am Modell ergibt. Zu dem Zwecke haben wir das Modell des Scopolins mit dem üblichen Kohlenstoffmodell aufgebaut, in dem das Kohlenstoffatom durch eine Kugel und seine Valenzen durch nach Ecken eines Tetraeders gerichtete Stäbe dargestellt ist. Wir haben die Richtung der Valenzen in unserem Scopolin-Modell beibehalten und versuchen lediglich durch die Winkel, die die Valenzrichtungen dann gegen einander bilden, die Spannung im Scopolin-Modell zum Ausdruck zu bringen (vergl. Abbildung). Es ergibt sich, daß durch die Sauerstoff-Brücke eine recht erhebliche Spannung im Molekül vorhanden sein muß. Aus dem Modell des Tropins ergibt sich dagegen eine viel ungezwungenere Anordnung der Atome. Durch Lösen der Sauerstoff-Brücke im Scopolin-Molekül tritt eine



Entspannung ein, die in den Eigenschaften des Hydro-scopolins dem Scopolin gegenüber zum Ausdruck kommt. Das Hydro-scopolin steht in seinen Eigenschaften dem Tropin näher als das Scopolin.

Durch Lösen der Stickstoff-Brücke ist die Stabilität des Siebenringes erschüttert. Es kommt gleichzeitig mit dem Lösen der Stickstoff-Brücke zum Lösen der Bindung zwischen Kohlenstoffatom 3 und 4, während die Sauerstoff-Brücke erhalten bleibt: Es bildet sich die offene Kette des *Pseudodes-methylscopolins*.

Nachdem in der angegebenen Weise die Konstitution des Scopolins klargelegt ist, ergibt sich für das Scopolamin die Konstitution:



Die experimentelle Bearbeitung des Scopolins hat ihr Ende noch nicht gefunden. Es wird noch notwendig sein, die aufgespaltene Base zu bekannten synthetisch zugänglichen Körpern weiter umzuwandeln. Im Zusammenhang damit steht die Synthese, deren Durchführung sich schwieriger gestalten dürfte, als die der Schwesterbase Tropin. Ich möchte mir die Bearbeitung dieser Fragen für die nächste Zeit noch vorbehalten.

Versuche.

Spaltung des Scopolins¹⁾ durch den Hofmannschen Abban.

Iso-des-methylscopolin.

Das Scopolin-jodmethylat hat O. Hesse²⁾ zum ersten Male durch Zusammengeben von Scopolin und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung dargestellt. W. Luboldt³⁾ schlägt vor, um schnell das Jodmethylat zu erhalten, in alkoholischer Lösung in einer Druckflasche im Dampfbade zu erhitzen. Wir fanden, daß sich das Scopolin-jodmethylat, wenn Scopolin in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodmethyl zusammengebracht wird, ohne weiteres quantitativ in kurzer Zeit bildet: 15 g Scopolin⁴⁾ in 30 g Jodmethyl und 50 ccm Alkohol gelöst, ergeben nach etwa 1½—1 Stunde unter Erwärmung die nahezu quantitative Abscheidung des schwer löslichen Jodmethylates, das, abgenutscht und mit etwas kaltem Alkohol gewaschen, sofort analysenrein ist. Ausbeute 27 g, ber. 28.8 g. Bei 250° im Schmelzrörchen noch keine Veränderung.

0.1048 g Sbst.: 0.0835 g AgJ.

$C_8H_{13}NO_2, JCH_3$ (297.06). Ber. J 42.72. Gef. J 42.08.

26 g Scopolin-jodmethylat werden in 150 ccm Wasser bei 0° mit nur geringem Überschuß von frisch gefälltem Silberoxyd digeriert. Es ist erforderlich, daß man sich durch eine Probe von der Beendigung der Umsetzung unterrichtet, wobei es zweckmäßig ist, daß die Reaktionslösung eber noch etwas jodhaltig sein darf, als daß durch Anwendung eines zu großen Überschusses von Silberoxyd eine Oxydation durch das Silberoxyd beginnt, was an der Abscheidung kolloidalen Silbers erkannt wird. Ist dieser Punkt erreicht, so ist sofort an der Saugpumpe abzunutschen und der Jodsilber-Niederschlag bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion sorgfältig mit Wasser auszuwaschen. Das Filtrat wird im Vakuum von 15 mm bei 50° Wasserbad-Temperatur bis zum dickflüssigen Sirup eingedunstet.

¹⁾ Der Firma E. Merck bin ich für die Übersendung von Scopolin auch diesmal zu großem Dank verpflichtet. . . . ²⁾ A. 217, 118 [1892].

³⁾ Ar. 236, 27 [1898].

⁴⁾ Scopolin ist optisch-inaktiv.

Über Nacht war die quaternäre Ammoniumbase fast vollständig in großen Krystallkugeln strahlig angeordneter Nadeln erstarrt. Wir lösten den Krystallkuchen mit Äthylalkohol und spülten in den für die Vakuum-Destillation bestimmten geräumigen Claisen-Kolben über. Nach dem Verjagen des Alkohols, wobei durch diese Arbeitsweise das lästige Schäumen des Alkohols vermieden bleibt, wird bei 12 mm (oder noch besser bei 2–5 mm) destilliert. Bei der Ölbad-Temperatur von 155–160° setzt die Spaltung ein; ein ziemlich schwerflüssiges Öl von nahezu konstantem Siedepunkt destilliert über. Das Destillat wird in Äther aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und nochmals destilliert. Sdp. 118–121° (Ölbad 140–150°) bei 9 mm Druck. Ausbeute aus 15 g Scopolin 13.4 g analysenreines Reaktionsprodukt.

0.1081 g Sbst.: 0.2518 g CO₂, 0.0868 g H₂O. — 0.0740 g Sbst.: 0.1725 g CO₂, 0.0597 g H₂O. — 0.0890 g Sbst.: 6.7 ccm N (15°, 736 mm, 33-proz. Kalilauge).

C₉H₁₅NO₂ (169.18). Ber. C 63.87, H 8.93, N 8.28.
Gef. » 63.53, 63.57, » 8.98, 9.02, » 8.55.

Einige andere Destillationen ergaben folgende Siedepunkte: Sdp. 125–130° (Ölbad 155–165°) bei 12 mm; Sdp. 129–132° (Ölbad 160–170°) bei 15 mm.

α-Pseudo-des-methylscopolin.

Das Öl bestand aus der Mischung von zwei isomeren Körpern. Beim Stehen bei Zimmertemperatur und noch schneller bei Eiskühlung trat teilweise Krystallisation ein. Durch Aufnahme mit Petroläther und Einstellen in Eis vermehrte sich die Krystallabscheidung. Ausbeute nach dem Abnutzen und Waschen mit einer eiskalten Mischung von Äther und Petroläther an schneeweissen Krystallen 8.8 g, das ist also nahezu die Hälfte des Öles. Bei einem anderen Versuch ergaben sich aus 12 g Mischung 6.5 g analysenreine Krystalle, bei einem dritten Versuch aus 40 g Reaktionsöl 23.5 g Krystalle. Ich halte es für möglich, daß die Krystalle noch Anteile des ölichen Isomeren eingeschlossen enthielten. Eine Probe der Krystalle wurde nochmals aus Äthyläther umkristallisiert. Schmp. 67–69°. Schimmernde Blättchen, die unter dem Mikroskop als kantig begrenzte große Tafeln erscheinen, manchmal regelmäßig sechsseitig, oft undeutlich und gebrochen. Aus warmem Petroläther erscheint die Substanz in schönen, gut ausgebildeten, an den Enden zugespitzten Prismen¹⁾.

¹⁾ Ich halte es für wahrscheinlich, daß die von E. Schmidt (Ar. 243, 566 [1905]) beobachteten Krystalle (Schmp. 69–70°) dieses *α*-Pseudo-*des-methyl-scopolin* sind.

0.1028 g Sbst.: 7.5 ccm N (14°, 739 mm, 33-proz. Kalilauge).
 $C_9H_{15}NO_2$ (169.18). Ber. N 8.28. Gef. N 8.35.

Die Abscheidung dieses Isomeren aus dem ölichen Gemisch beginnt übrigens durch Impfen mit einigen Krystallen des reinen Präparates momentan, die Krystallabscheidung erfolgt in kleinen, zu Sternchen angeordneten, schönen Nadelchen. Die krystallisierte Base macht einen beständigen Eindruck. Mit Fehlingscher Lösung erfolgt keine Reaktion, ebensowenig mit Semicarbazid- oder Hydroxylamin-Chlorhydrat. Mit ammoniakalischer Silberlösung tritt beim Kochen geringe Abscheidung kolloidalen Silbers ein. Gegen Kaliumpermanganat-Schwefelsäure reagiert die wäßrige Lösung momentan. Die Base löst sich in Wasser, mischt sich jedoch nicht in allen Verhältnissen. Sie löst sich leicht in Alkohol und Äther.

Pikrat.

Die nicht zu verdünnte, alkoholische Lösung der Base gibt auf Zusatz der kalt gesättigten Lösung der berechneten Pikrinsäure-Menge nach wenigen Sekunden eine allmählich zunehmende Abscheidung prismatischer Krystallnadeln. Schmp. 152—153°. Nach dem Umlösen aus Äthylalkohol ist der Schmelzpunkt konstant.

0.1091 g Sbst.: 0.1815 g CO_2 , 0.0474 g H_2O . — 0.1109 g Sbst.: 13.6 ccm N (17°, 746 mm, 33-proz. Kalilauge).

$C_{15}H_{18}N_4O_9$ (398.18). Ber. C 45.21, H 4.55, N 14.08.
 Gef. » 45.37, » 4.85, » 14.00.

Jodmethyletat.

1.8 g Base wurden in 5 ccm Alkohol mit 3 g Jodmethyl zunächst bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es schieden sich nach mehreren Stunden schöne Krystallnadeln ab. Beim Einstellen in den Exsiccator über konz. Schwefelsäure erstarre die Masse total. Nach dem Durchreiben mit kaltem Aceton ergaben sich 2.8 g reines Jodmethyletat. Dieses lässt sich aus heißem Aceton umlösen, auch darin ist es nicht leicht löslich, Schmp. 248°; klare Schmelze, die Gasblasen entwickelt. Vor der Analyse wird bei 78° und 17 mm getrocknet.

0.1016 g Sbst.: 0.1435 g CO_2 , 0.0550 g H_2O . — 0.1010 g Sbst.: 3.8 ccm N (20°, 750 mm). — 0.0968 g Sbst.: 0.0799 g AgJ.

$C_{10}H_{18}NO_2J$ (311.07). Ber. C 38.58, H 5.83, N 4.50, J 44.74.
 Gef. » 38.83, » 6.10, » 4.27, » 44.62.

Benzoylester.

Bei der Zugabe von 2 g Pseudo-des-methylscopolin zu einer Auflösung von 2 g Benzoylchlorid in 8 g Pyridin trat unmittelbar die Bildung der Benzoylverbindung unter starkem Erwärmen ein. Nach

einiger Zeit krystallisierte das Chlorhydrat des Esters aus. Die Abscheidung wurde durch Einstellen in Eis vermehrt, abgenutscht, im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute ca. 2 g. Die Substanz ist in Alkohol spielend löslich. Durch Zusatz von Äther, worin sie unlöslich ist, bis zur beginnenden Trübung erscheint die Substanz beim Abkühlen mit Eiswasser in gut ausgebildeten, langen, prismatischen Stäben, die sich oft reihenweise zu Platten aggregieren und dann den Eindruck gestreifter Flächen machen. Schmp. 214°, bräunliche Schmelze unter lange vorhergehendem Sintern. In exsiccator-trocknem Zustand enthält die Substanz 3 Mol Krystallalkohol.

Bei 78°, 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd verliert die Substanz 2 Mol des Krystallalkohols; 1 Mol wird hartnäckig zurückgehalten, es entweicht auch nicht bei 100°. 0.6029 g Sbst. verlieren 0.0157 g.

Ber. 2.97% Alkohol für 2 Mol Alkohol. Gef. 2.61%.

0.1027 g Sbst.: 0.2294 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.1492 g Sbst.: 5.8 ccm N (19°, 757 mm). — 0.1759 g Sbst.: 0.1735 g AgCl.

C₁₆H₂₀NO₃Cl + C₂H₆O (354.68). Ber. C 60.90, H 7.39, N 3.95, Cl 9.98.
Gef. • 60.92, » 7.63, » 4.01, » 10.33.

Der salzsäure-freie Benzoylester lässt sich aus Wasser umlösen und erscheint dabei in Form aggregierter, undeutlicher Krystallnadeln. Schmp. 120°, farblose Schmelze.

Einwirkung von Semicarbazid und Hydroxylamin auf α-Pseudo-des-methylscopolin.

1 g Base wurde mit der berechneten Menge Semicarbazid-chlorhydrat mehrere Tage stehen gelassen. Es schied sich auf Zusatz von Alkali nur unveränderte Base ab, die durch ihren Schmelzpunkt sowie durch den des Pikrates identifiziert wurde.

1 g Base wurde in methylalkoholischer Lösung mit 0.4 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 5 ccm Alkohol gelöst. Nach 8-tägigem Stehen wurde eingedunstet. Mit Alkali schied sich unveränderte Base ab. Schmp. 67—69°.

β-Pseudo-des-methylscopolin.

Das in der Petroläther-Lösung hinterbleibende Öl wurde nochmals im Vakuum destilliert. Sdp. 135—140° (Ölbad 155—170°) bei 15—16 mm. Ausbeute 5.6 g aus 13.4 g der ölichen Mischung, 5.1 g gelegentlich der Trennung des oben erwähnten zweiten Präparates von 12.0 g und 15.5 g gelegentlich der Trennung des dritten Präparates.

0.1231 g Sbst.: 0.2844 g CO₂, 0.0992 g H₂O.
 C₉H₁₅NO₂ (169.18). Ber. C 63.87, H 8.93.
 Gef. » 62.97¹⁾, » 9.03.

In diesem Öl können natürlich noch geringe Anteile der kry-stallisierten α -Base enthalten sein, auf jeden Fall gelang es nicht mehr, noch irgend welche Anteile krystallinisch abzuscheiden. Das nach der Krystallisation gelblich gefärbte, dickliche Öl verfärbt sich sehr schnell und ist nach einigen Tagen im zugeschmolzenen Prä-pa-ratengefäß undurchsichtig geworden. Nach der dann erfolgenden wiederholten Destillation bleibt im Kolben ein geringer Rückstand. Gegen Fehlingsche Lösung ist die Base unempfindlich, beim Er-wärmen mit ammoniakalischer Silberlösung erfolgt mäßige Abschei-dung kolloidalen Silbers. Die Base mischt sich unter Erwärmen mit Wasser; sie löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

Pikrat.

Mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung tritt erst allmählich Krystall-abscheidung ein; diese besteht aus gut ausgebildeten, würfelnähnlichen, großen Krystallen und kurzen, dicken Zylinderkörpern, Schmp. 205° unter Zersetzung.

Jodmethylat.

Jodmethyl und β -Pseudo-*des*-methylscopolin vereinigen sich auch unter Erwärmung miteinander. Es gelang indes nicht, das Jodmethylat zum Krystallisieren zu bringen. Wohl schieden sich mitunter aus dem Sirup bei längerem Stehen im Exsiccator einige wenige gut ausgebildete Prismen ab, diese waren aber das Jodmethylat des kry-stallisierten Jodmethylates des α -Pseudo-*des*-methylscopolins. Wir haben bei der weiteren Verarbeitung stets das ölige Jodmethylat benutzt.

Reduktion der Pseudo-*des*-methylscopolin-basen.

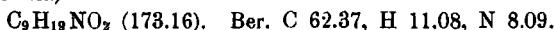
Tetrahydro- α -pseudo-*des*-methylscopolin.

13.0 g α -Pseudo-*des*-methylscopolin wurden in der Auflösung von 20 ccm Wasser und 17 ccm Eisessig mit einer kolloidalen Platinlösung aus 0.2 g Platinchlorwasserstoffsäure in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. In 5 Stunden waren 1900 ccm (19°, 753 mm) aufgenom-men, während die Theorie 1873 ccm (19°, 753 mm) für 2 Moleküle Wasserstoff verlangt. Nach dem Alkalisieren der Reduktionslösung, Ausschütteln mit Äther, Trocknen über Pottasche ergaben sich in

¹⁾ Die β -Base lässt sich in dem von der α -Base getrennten Zustand nur schwer analysieren. Die Kohlenstoffwerte sind etwas zu tief gefunden, sie stimmen unter einander auch nur schlecht überein. Die Derivate der β -Base geben gute Analysenwerte.

nahezu quantitativer Ausbeute 12.2 g des Reduktionsproduktes. Dieses siedet unter 30 mm Druck bei 143—145° (Ölbad 175—190°). Das völlig farblose Destillat erstarre bald vollends zu einem schneeweissen Krystallkuchen (oft zentimeterlange Nadeln), mitunter bleiben die Präparate ölig. Nach der ersten Destillation war die Substanz übrigens schon analysenrein.

0.1014 g Sbst.: 0.2322 g CO₂, 0.1008 g H₂O. — 0.1140 g Sbst.: 8 ccm N (19°, 753 mm).



Gef. » 62.40, » 11.12, » 7.80.

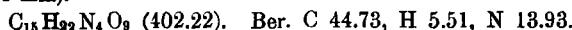
Die Verbindung enthält keine Doppelbindung mehr; in schwefelsaurer Lösung wird Kaliumpermanganat erst nach Stunden entfärbt. Die Base löst sich in Wasser, Alkohol, Äther leicht auf. Sie ist geruchlos.

Die Base ist optisch inaktiv (in unverdünntem Zustand geprüft). Eine Behandlung mit Jodwasserstoffsaure im Zeiselschen Apparat gab keine Spur einer Reaktion von Jodmethyl. Das am Stickstoff haftende Methyl wird also unter den Bedingungen der Zeisel-Bestimmung nicht abgespalten.

Pikrat.

0.6 g Substanz wurden mit einer heißen Auflösung von 0.8 g Pikrinsäure in 6 ccm Alkohol versetzt. Bald krystallisierte das Pikrat aus. Der Schmelzpunkt war zunächst unscharf: Bei 155° Weichwerden, bei 162° Einstellen des Meniskus der trüben Schmelze.

0.1077 g Sbst.: 0.1771 g CO₂, 0.0561 g H₂O. — 0.0978 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 753 mm).



Gef. » 44.83, » 5.83, • 13.86.

Durch die Möglichkeit der scharfen Trennung des Präparates in zwei isomere Pikrate ließ sich nachweisen, daß der vorher beschriebenen Base zwei stereoisomere Formen zugrunde liegen. Beim Umlösen des Mischpräparates aus heißem Alkohol krystallisierte ein Präparat vom Schmp. 182° (klare Schmelze) aus. Nach wiederholtem Umlösen dieses in heißem Alkohol noch schwer löslichen Pikrats, wir gaben zweckmäßig einige Tropfen Wasser beim Umlösen zu, war der Schmelzpunkt konstant. Rhombische Tafeln. In der Mutterlauge war ein in Alkohol viel leichter lösliches Pikrat geblieben. Nach mehrmaligem Umlösen zeigte es den konstanten Schmp. 128° (etwas trübe Schmelze), u. d. M. auch rhombische Gebilde. Beim Auskrystallisieren dieses Pikrats war Eiskühlung erforderlich.

Jodmethyлат.

5 g Base und 5 g Jodmethyl wurden in 5 ccm absoluten Alkohol zusammengebracht. Schon während des Zusammenrührens krystalli-

sierte das Jodmethylat in kleinen Krystalldrusen aus, Ausbeute: 4.5 g, Schmp. 209°, klare Schmelze. In der Mutterlauge, die nach dem Auswaschen des krystallisierten Anteiles erhalten wurde, blieben ca. 4 g eines nicht zur Krystallisation zu bringenden Sirups zurück. Wir halten diesen Anteil für das Jodmethylat einer stereoisomeren Verbindung der dem krystallisierten Jodmethylat zugrunde liegenden Base, worauf im theoretischen Teil hingewiesen wurde.

Analyse des krystallisierten Jodmethylats:

0.1042 g Sbst.: 0.0786 g AgJ. — 0.1157 g Sbst.: 0.0865 g AgJ.

$C_{10}H_{22}O_2NJ$ (315.11). Ber. J 40.28. Gef. J 40.77, 40.41.

In kaltem Alkohol ist die Substanz schwer löslich. Leicht löst sie sich in heißem Alkohol und erscheint daraus in kleinen, zu Krystallwarzen aggregierten, undeutlich erkennbaren, derben Krystallformen.

Tetrahydro- β -pseudo-des-methylscopolin.

5.1 g β -Pseudo-des-methylscopolin wurden in 10 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig mit einer kolloidalen Platinlösung aus 0.1 g Platinchlorid in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. In 2½ Stunden war die für 2 Moleküle Wasserstoff erforderliche Menge Gas aufgenommen. Aufarbeiten in üblicher Weise. Sdp. 133—140° (größtenteils bei 135°) bei 27 mm (Ölbad 165—180°), Ausbeute: 4.4 g. Das Öl zeigt nach der Destillation deutliche Schlieren; auch hier handelt es sich höchstwahrscheinlich um zwei Isomere, die wir aber vorläufig nicht getrennt haben.

0.1084 g Sbst.: 0.2489 g CO₂, 0.1048 g H₂O. — 0.1302 g Sbst.: 9.4 ccm N (18°, 756 mm).

$C_9H_{19}NO_2$ (173.16). Ber. C 62.37, H 11.08, N 8.09.

Gef. ▶ 62.62, ▶ 10.82, ▶ 8.32.

Die Substanz ist gegen Permanganat-Schwefelsäure beständig, Entfärbung erst nach einigen Stunden. Sie ist ein fast geruchloses, dickflüssiges, wasserhelles Öl, etwa von dem Aussehen des Glykols. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit beschriebenen ungesättigten ölichen Verbindungen, die alle etwas gelbstichig sind (wahrscheinlich Eigenfarbe), sind die hydrierten Verbindungen vollkommen wasserhell.

Jodmethylat.

4 g Base wurden mit etwas Äthylalkohol und 8 g Jodmethyl zusammengebracht, wobei deutliche Erwärmung eintrat. Beim Eindunsten im Exsiccator über Schwefelsäure trat eine geringe Krystallabscheidung aus dem dabei erhaltenen dicken Sirup ein. Es handelte sich dabei um das entsprechende Jodmethylat der α -Reihe, das durch

Verreiben mit Alkohol entfernt wurde. Es bestätigt sich also, daß bei der vorbeschriebenen Trennung der beiden Pseudo-*des*-methylscopolinbasen die α - und β -Komponente sich nicht exakt haben voneinander trennen lassen. Wir haben übrigens das ölige Jodmethyletat unmittelbar dem nachfolgend beschriebenen Hofmannschen Abbau unterworfen.

Hofmannscher Abbau der Tetrahydro-pseudo-*des*-methylscopolinbasen.

O-Methyl-tetrahydro-iso- α -pseudo-*des*-methylscopolin.

4.5 g krystallisiertes Jodmethyletat des Tetrahydro- α -*des*-methylscopolins wurden in der Eiskälte mit der berechneten Menge Silberoxyd unter Berücksichtigung der beim ersten Hofmannschen Abbau beschriebenen Vorsichtsmaßregeln digeriert und die quaternäre Ammoniumbase, die übrigens nicht krystallisierte, im Vakuum bei 17 mm gespalten. Bei einer Ölbad-Temperatur von 165—175° trat die Zersetzung ein, es destillierte ein farbloses, dickflüssiges Öl ab. Das Destillat wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, und geringe Anteile eines stickstofffreien, stark aromatisch riechenden, ungesättigten, nicht näher untersuchten Öles mit Äther entfernt. Nach der Aufnahme mit konz. Natronlauge wurde das sich ausscheidende basische Öl mit Äther gesammelt, über Pottasche getrocknet und destilliert. Sdp. 122—125° (Ölbad 150—160°) bei 17 mm. Nach nochmaliger Destillation war die Substanz analysenrein. Ausbeute: 1.5 g.

I. 0.0985 g Sbst.: 0.2308 g CO₂, 0.0982 g H₂O. — II. 0.1027 g Sbst.: 0.2408 g CO₂, 0.1029 g H₂O. — 0.1054 g Sbst.: 7.0 ccm N (17°, 754 mm).

— Über die Bestimmung der Methoxylgruppe vergl. S. 1973.

C₁₀H₂₁O₂N (187.18). Ber. C 64.11, H 11.31, N 7.48.
Gef. > 63.90, 63.95, > 11.16, 11.21, > 7.70.

Die vollkommen reine Substanz ist gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung unempfindlich und entfärbt das Reagens erst nach mehreren Stunden. Nach kurzem Stehen des wasserhellen Öles trat eine teilweise Krystallisation ein: Lange, derbe Nadeln, die unter dem Mikroskop als prismatische, oft langgestreckte Nadeln erscheinen. Annähernd die Hälfte des Öles mochte in dieser Weise krystallisiert sein. Wir haben vorläufig von einer Trennung der beiden Anteile abgesehen, glauben indes, daß es sich auch hier um zwei isomere, vielleicht stereoisomere Substanzen handelt. Wir haben das Präparat auch noch auf sein Verhalten gegen katalytisch erregten Wasserstoff geprüft und gefunden, daß kein Wasserstoff aufgenommen wird. Die Substanz ist in den üblichen Solvenzien leicht löslich; sie ist in der Kälte geruchlos und zeigt beim Erwärmen schwachen Amingeruch.

Pikrat.

Auf Zusatz von kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung der Base scheidet sich nach einigen Minuten das Pikrat in schönen, von rhombischen Flächen begrenzten Krystallen aus. Nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol war der Schmp. 163° konstant (kurz vorher Weichwerden). Das Pikrat ist mit dem auf S. 1970 beschriebenen Pikrat des Tetrahydro-*O*-methyl-iso- α -pseudo-*des*-methylscopolins identisch.

0.111 g Sbst.: 0.1888 g CO₂, 0.0564 g H₂O.

C₁₆H₂₄O₉N₄ (416.23). Ber. C 46.13, H 5.81.

Gef. > 46.39, > 5.69.

***O*-Methyl-tetrahydro-iso- β -pseudo-*des*-methylscopolin.**

Das Jodmethylat des Tetrahydro- β -pseudo-*des*-methylscopolins aus 2 g Base wurde in der vorbeschriebenen Weise mit Silberoxyd digeriert. Die vom Wasser befreite Ammoniumbase wurde bei 5 mm Druck destilliert. Bei ca. 160° Ölbad-Temperatur beobachtete ich die einsetzende Spaltung. Das ölige Destillat wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther von stickstoffreien Bestandteilen befreit. Nach dem Alkalisieren mit Natronlauge wurde die abgeschiedene Base in Äther aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und destilliert. Nach zweimaliger Destillation war die Substanz analysenrein. Sdp. 126–130° (Ölbad 160–170°) bei 23 mm.

0.1117 g Sbst.: 0.2630 g CO₂, 0.1080 g H₂O. — 0.1171 g Sbst.: 7.9 ccm N (18°, 753 mm).

C₁₀H₂₁O₂N (187.18). Ber. C 64.11, H 11.08, N 7.48.

Gef. > 64.22, > 10.82, > 7.75.

Die Substanz ist ein wasserhelles Öl. In ganz reinem Zustande, den wir bei manchen Präparaten sofort nach der ersten Destillation erreichten, bei anderen Präparaten erst nach zwei- oder dreimaliger Wiederholung der Destillation, reagierte das Öl mit Permanganat-Schwefelsäure erst nach mehreren Stunden. Wie aus den nachfolgend beschriebenen Salzen hervorgeht, ist die Substanz identisch mit dem Tetrahydro-*O*-methyl-iso- β -pseudo-*des*-methylscopolin, das weiter unten beschrieben ist.

Pikrat.

Auf Zusatz kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung entsteht in wenigen Minuten die prächtvolle Abscheidung der charakteristischen Krystalle des Pikratis: lange makroskopische Spieße von lanzettlicher Form. Nach dem Umlösen konstanter Schmp. 183–184°. Mischschmp. mit dem auf S. 1971 beschriebenen Präparat 182–183°; auch unter dem Mikroskop zeigen beide Präparate genau dieselben langgestreckten, scharfbegrenzten, pyramidalen Formen.

Chloroplatinat.

Auf Zusatz von wäßriger Platinchlorwasserstoffsäure zur salzauren Lösung der Base scheiden sich beim Konzentrieren im Exsiccator die sehr charakteristischen Krystalle des Platinsalzes ab: Unter dem Mikroskop wohl ausgebildete, sechseitige Polygone, die mitunter in einer Achse verzerrt sind, mitunter zu fächerförmigen Gebilden angeordnet erscheinen. Schmp. 200° u. Z., Schwarzfärbung und Gasentwicklung. Mischschmelzpunkt mit dem unten beschriebenen Platinsalz des Tetrahydro-*O*-methyl-*iso-a*-pseudo-*des*-methylscopolins ist genan derselbe, ebenso die Krystallformen unter dem Mikroskop.

Hofmannscher Abbau der Pseudo-*des*-methylscopolinbasen.

Wir haben das Pseudo-*des*-methylscopolin zunächst in Form des Gemisches beider Isomeren dem Hofmannschen Abbau unterworfen. Das aus 13.5 g der Mischung der beiden Basen hergestellte Jod-methylat wird bei Eiskühlung mit Silberoxyd unter den früher beschriebenen Vorsichtsmaßregeln entjodet. Auch hier ist darauf zu achten, daß sofort nach der Reaktion vom Silberschlamm abgenutscht und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen wird. Auch hier wird die klare, nahezu farblose Lösung der quaternären Ammoniumbasen im Vakuum bis zum Sirup eingedunstet und mit Alkohol in den für die Destillation bestimmten Kolben überge-spült. Bei ca. 180—190° Ölbad-Temperatur setzt die Spaltung ein. Das aus einem sirupösen Öl bestehende Destillat zeigt neben Geruch nach Trimethylamin einen überaus charakteristischen, fruchtäther-artigen Geruch. Im Destillierkolben bleiben nicht unwesentliche Be-standteile eines verkohlten Rückstandes zurück. Die Spaltung ist also nicht so glatt verlaufen wie die des Scopolin-Methylammoniumhydroxyds. Das Destillat wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ihm mit Äther ein ungesättigter, sauerstoff-haltiger Kohlenwasserstoff entzogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche und vorsichtigem Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein überaus charakteristisch riechendes, stark lichtbrechendes, leicht flüchtiges Öl vom Sdp. 88—92° (Ölbad 110—120°) bei 11 mm Druck. Die Ausbeute ist gering und betrug ca. 1 g. Das in frisch destilliertem Zustande farblose Öl färbt sich im Laufe der Zeit gelblich und scheint sich zu polymerisieren. Wird das dickflüssiger gewordene Öl nach einiger Zeit nochmals destilliert, so verbleibt im Destillationskolben ein brauner, verharzter Rückstand, der übrigens auch ein Autoxydationsprodukt sein kann. Die Substanz ist gegen Permanganat überaus empfindlich und lagert katalytisch erregten Wasserstoff mit großer Geschwin-digkeit an. Es ist uns einmal gelungen, das Öl in analysenreinem Zustande nach mehrmaliger Destillation zu erhalten.

Präparat I. 0.1198 g Sbst.: 0.2968 g CO₂, 0.0717 g H₂O.
 $C_7H_8O_2$ (124.06). Ber. C 67.71, H 6.50.
 Gef. > 67.57, > 6.69.

Das Öl hat also die Zusammensetzung des normalen stickstoff-freien Abbauproduktes.

Bei anderen Präparaten ist uns diese Reindarstellung nicht gelückt, wie folgende Analysenergebnisse zeigen.

Präparat II. Gef. C 70.45, 70.51, H 7.19, 7.47.
 > III. > > 72.23, > 8.09.
 > IV. > > 71.10, > 7.00.

Diese Analysenergebnisse zeigen, daß in dem beschriebenen Öl das normale stickstoff-freie Abbauprodukt möglicherweise durch einen kohlenstoff- und wasserstoffreicherem Körper verunreinigt ist. Über das interessante Abbauprodukt Klarheit zu erhalten wird uns erst gelingen, wenn uns größere Mengen des Alkaloids zur Verfügung stehen. Ich hoffe in die Lage zu kommen, hierüber noch einmal berichten zu können.

Die nach dem Ausschütteln des stickstoff-freien Reaktionsproduktes mit Äther abgetrennte saure Lösung wurde mit Alkali versetzt und mit Äther das basische Öl gesammelt. Sdp. 125—128° (Ölbad 154—160°) bei 10—11 mm Druck. Ausbeute: ca. 7 g analysenreine Substanz.

0.1075 g Sbst.: 0.2587 g CO₂, 0.0881 g H₂O. — 0.1180 g Sbst.: 7.8 ccm N (16°, 753 mm). — 0.1295 g Sbst.: 8.5 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{10}H_{17}NO_2$ (183.15). Ber. C 65.52, H 9.35, N 7.63.
 Gef. > 65.63, • 9.17, • 7.65, 7.53.

Die Base hat also die Zusammensetzung eines dem *des*-Methylscopolin höheren Homologen, und zwar ist eine Methylgruppe an einem Sauerstoff gebunden, wie unten gezeigt wird. Wir nennen sie, da sie außerdem die Grundstruktur des Pseudo-*des*-methylscopolins nicht mehr besitzt, wie im theoretischen Teil begründet ist, *O*-Methyl-isopseudo-*des*-methylscopolin. Das beschriebene Präparat ist die Mischung aus α - und β -Form. Es gelang uns, diese beiden Formen auch im reinen Zustande zu erhalten, wie im Nachfolgenden beschrieben wird. Zunächst geben wir das Ergebnis der Fällung der Mischbase mit Pikrinsäure wieder. Nach Zugabe kaltgesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung zur Mischbase entsteht sofort eine ölige Fällung, die in kurzer Zeit erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert, erscheinen spießige Nadeln. Schmp. 142—143° (trübe Schmelze), auch nach mehrmaligem Umlösen konstant.

0.1095 g Sbst.: 0.1865 g CO₂, 0.0467 g H₂O. — 0.1324 g Sbst.: 15.6 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{16}H_{20}N_4O_9$ (412.20). Ber. C 46.58, H 4.89, N 13.59.
 Gef. > 46.50, > 4.77, • 13.46.

O-Methyl-iso- α -pseudo-des-methylscopolin.

Krystallisiertes Jodmethylat aus 6.5 g α -Pseudo-des-methylscopolin wurde mit Silberoxyd wie oben behandelt. Bei ca. 200° Ölbad-Temperatur und einem Druck von 14—15 mm trat die Spaltung ein. Ein dickflüssiges gelbes Öl ging über. Destillation: Sdp. 123° (Ölbad 155°, 14 mm). Die Base ist ein schwach gelb gefärbtes Öl von basischem, schwach blumigem Geruch. Sie reagiert energisch mit Permanganat-Schwefelsäure.

0.1000 g Sbst.: 0.2404 g CO₂, 0.0873 g H₂O. — 0.0817 g Sbst.: 5.6 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₀H₁₇NO₂ (183.15). Ber. C 65.52, H 9.35, N 7.63.

Gef. ▶ 65.56, • 9.74, ▶ 7.83.

O-Methyl-iso- β -pseudo-des-methylscopolin.

Führt man den eben beschriebenen Abbau mit dem reinen ölichen β -Pseudo-des-methylscopolin aus, so erhält man die reine einheitliche, vom α -Isomeren freie β -Methylbase. 9.8 g β -Base gaben, nach der Umwandlung in das Jodmethylat in der beschriebenen Weise behandelt, 4.1 g analysenreine β -Methylbase. Sdp. 140° (Ölbad 180—190°) bei 28 mm. Gelbstichig gefärbtes, dickflüssiges Öl von schwachem, basischem, etwas blumigem Geruch, mischbar mit Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther. Momentane Reaktion mit Permanganat-Schwefelsäure.

0.0988 g Sbst.: 0.2370 g CO₂, 0.0805 g H₂O. — 0.1036 g Sbst.: 6.9 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₀H₁₇NO₂ (183.15). Ber. C 65.52, H 9.35, N 7.63.

Gef. ▶ 65.42, ▶ 9.06, ▶ 7.62.

Bei der Darstellung dieser beiden einheitlichen Methylbasen habe ich auch jedesmal die Bildung des vorbeschriebenen stickstoff-freien Abbauproduktes beobachtet. Auch hier ist es, wie zu erwarten war, nicht gelungen, größere Mengen dieser Substanz zu erhalten. Da es möglich erschien, daß der Abbau unter verminderterem Druck der Desamidierung hindernd im Wege stand, habe ich den eben geschilderten Hofmannschen Abbau bei beiden Isomeren auch bei normalem Druck studiert. Auch unter diesen Bedingungen bildete sich der stickstoff-freie Körper, aber die Ausbeuten daran waren nicht günstiger. In beiden Fällen bilden sich in der Hauptsache auch stickstoffhaltige Produkte. Aus 4 g β -Pseudo-des-methylscopolin hergestelltes Jodmethylat ergab 1.0 g eines gelblich gefärbten, fast geruchlosen, basischen Öles vom Sdp. 129—131° (Ölbad 160—170°) bei 20 mm. Höchst wahrscheinlich handelt es sich in diesem Öl um das *O-Methyl-iso- β -pseudo-des-methylscopolin*. Ganz ähnlich gestaltete sich bei normalem Druck der Hofmannsche Abbau des α -Pseudo-des-

methylscopolins, sodaß, abgesehen von einer schlechteren Ausbeute, das Reaktionsbild ähnlich dem der Vakuumdestillation ist.

**Einwirkung von Bromwasserstoffsäure-Eisessig auf
 α -Pseudo-des-methylscopolin.**

2 g Base wurden bei 98—118° 3½ Stdn. mit 10 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstofflösung im Rohr erhitzt. Es ist dies die gleiche Methode, nach der ich früher¹⁾ die quantitative Bildung von Hydro-scopolinbromid habe zeigen können. In dem vorliegenden Fall war das Ergebnis aber ein ganz anderes. Die Reaktionsmasse war schwarzbraun gefärbt, nach dem Eindunsten im Vakuum wurde zur Auflockung des verharzten Anteiles nach dem früher von mir angegebenen Kunstgriff mit 10 ccm konz. Salzsäure aufgenommen und in der Kälte mit 1 g Zinnfolie versetzt. Hierbei wird das Reaktionsprodukt nicht angegriffen, wohl aber scheiden sich die Verunreinigungen flockig ab. Nach dem Verdünnen mit Wasser lassen sich diese gut abfiltrieren. Die nahezu klare Lösung wird mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Über Natronkalk im Exsiccator erstarrte der Sirup teilweise zu großen prismatischen Nadeln. Diese wurden mit Aceton gewaschen und nach dem Absaugen als fast weiße Krystallmasse erhalten. Ausbeute: 1.0 g. Die Krystalle lassen sich vorzüglich aus Eisessig umlösen. Gut ausgebildete Prismen und rechteckig begrenzte Zylinder. Schmp. bei 250°, beginnende Dunkelfärbung.

0.1219 g Sbst.: 0.0913 g AgBr.

$C_9H_{16}NO_2Br$ (250.06). Ber. Br 31.94. Gef. Br 31.87.

Wie ein Vergleich mit dem aus α -Pseudo-des-methylscopolin dargestellten Jodmethylat zeigt, handelt es sich in dem Reaktionsprodukt um diese Base. Während der Reaktion hat also weder eine Anlagerung von Bromwasserstoff an die Äthergruppe stattgefunden, noch eine solche an eine der beiden doppelten Bindungen. Neben den erwähnten Produkten der Verharzung ist das Ausgangsmaterial unangegriffen geblieben, was übrigens auch noch durch die momentane Reaktion mit Permanganat-Schwefelsäure bestätigt wird.

Das Bromhydrat des α -Pseudo-des-methylscopolins wird durch Eindunsten der mit Bromwasserstoff neutralisierten wäßrigen Lösung der Base im Exsiccator über Natronkalk erhalten. Schmp. bei 250°, geringe beginnende Verfärbung.

Auch andere Versuche, die Brückenbindung des Pseudo-des-methylscopolins aufzuspalten, sind ergebnislos verlaufen. Erhitzen der

¹⁾ B. 48, 2057 [1915]; vergl. B. 51, 1011 [1918],

Base mit verdünnter Essigsäure auf 150° gab uns neben verharzten Anteilen nur Ausgangsmaterial zurück.

**Reduktion der *O*-Methyl-*iso*-pseudo-*des*-methylscopolinbasen.
Tetrahydro-*O*-methyl-*iso*-*α*-pseudo-*des*-methylscopolin.**

3.2 g analysenreines *O*-Methyl-*iso*-*α*-pseudo-*des*-methylscopolin wurden in 5 ccm Wasser und 5 g Eisessig mit einer kolloidalen Platinlösung aus 0.1 g Platinchlorid in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Nach 1½ Stdn. war die Reduktion beendet. Es wird in der üblichen Weise aufgearbeitet, wobei man zweckmäßig einige Stunden im Äther-Extraktionsapparat extrahiert. Sdp. 123—129° (Ölbad 150—165°) bei 17 mm. Ausbeute: 2.7 g.

0.0901 g Sbst.: 0.2125 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.0932 g Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₀H₂₁NO₂ (187.18). Ber. C 64.11, H 11.57, N 7.48.
Gef. » 64.32, » 11.25, » 7.56.

Die Substanz zeigt nach der Destillation Schlieren. Wir vermuten, daß auch ihr zwei Isomere zugrunde liegen, was wir jedoch nicht näher geprüft haben. Die Base ist ein dickflüssiges Öl, etwa von der Viscosität des Glykols, in reinem Zustande ist sie vollkommen geruchlos und farblos. Gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung ist sie beständig. Die Substanz ist identisch mit dem auf S. 1964 beschriebenen *O*-Methyl-tetrahydro-*iso*-*α*-pseudo-*des*-methylscopolin.

Pikrat.

Das genau in der vorbeschriebenen Weise dargestellte Pikrat schmilzt nach einmaligem Umlösen bei 164° (klare hellbraune Schmelze). Nach öfterem Umkrystallisieren ändert sich der Schmelzpunkt nicht mehr. Das Pikrat ist mit dem auf S. 1965 beschriebenen Pikrat identisch.

0.0911 g Sbst.: 0.1549 g CO₂, 0.0479 g H₂O. — 0.0801 g Sbst.: 9.2 ccm N (18°, 753 mm). — Über die Bestimmung der Methoxylgruppe vergl. S. 1973.

C₁₆H₂₄N₄O₉ (416.23). Ber. C 46.13, H 5.81, N 13.46.
Gef. » 46.37, » 5.88, » 13.21.

Die Base besitzt keine Hydroxylgruppen, wie ihr Verhalten gegen Essigsäure-anhydrid zeigt. 2 g Substanz wurden mit 10 g Essigsäure-anhydrid 10 Stdn. lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdunsten des Anhydrids im Vakuum wurde mit Alkali versetzt und die Base mit Äther aufgenommen. Das Reaktionsprodukt [Sdp. 120—125° (Ölbad 160—170°)] erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

0.1085 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₀H₂₁NO₂ (187.18). Ber. 7.48. Gef. 7.59.

Tetrahydro-*O*-methyl-*iso*- β -pseudo-*des*-methylscopolin.

3.5 g analysenreines *O*-Methyl-*iso*- β -pseudo-*des*-methylscopolin wurden in 5 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig mit einer aus einer aus 2 ccm einer 10-proz. Platinchlorwasserstofflösung hergestellten kolloidalen Platinlösung hydriert. Nach 3 Stdn. war annähernd die für 2 Moleküle Wasserstoff berechnete Menge Gas aufgenommen; es wurde in üblicher Weise aufgearbeitet (Sdp. 126—130°, Ölbad 155—165°), bei 18 mm Ausbeute: 2.9 g. Die Base ist wasserhell, von der gleichen Viscosität wie das oben beschriebene Isomere und in kaltem Zustande auch fast geruchlos. Die Substanz war durch einen Körper verunreinigt, der die Stickstoff-Bestimmungen etwas zu hoch, die Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff etwas zu niedrig ausfallen ließ. Trotz wiederholter Destillation war es mir nicht möglich, auf diese Weise völlig analysenreines Material zu erhalten. Wie weiter unten beschrieben ist, wurde die Base nochmals dem Hofmannschen Abbau unterworfen. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt konnte durch das Pikrat als unverändertes Ausgangsmaterial nachgewiesen werden. Durch diese Operation war aber die geringe Verunreinigung beseitigt worden, so daß die Analysen nunmehr stimmten (vergl. weiter unten). Ich habe deshalb darauf verzichtet, die Base vor dem wiederholten Hofmannschen Abbau noch weitergehend zu reinigen.

Das Tetrahydro-*O*-methyl-*iso*- β -pseudo-*des*-methylscopolin besitzt keine Hydroxylgruppe, wie der Versuch der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid zeigt. 2 g Substanz wurden wie oben 10 Stdn. lang am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt erwies sich als Ausgangsmaterial,

0.1200 g Sbst.: 8.3 ccm N (20°, 751 mm),

$C_{10}H_{21}NO_2$ (187.18). Ber. N 7.48. Gef. N 7.85,
eine Acetylierung hat also nicht stattgefunden.

Pikrat.

Durch Fällen aus dem Rohöl mit kaltgesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung entsteht in wenigen Minuten das analysenreine überaus charakteristische Pikrat der Base. 0.35 g Pikrat aus 0.3 g Base. Beim ungestörten Stehen der heißen alkoholischen Auflösung krystallisieren oft mehrere Millimeter lange, lanzzettliche Nadeln aus, die unter dem Mikroskop als langgestreckte Pyramiden erscheinen. Nach mehrmaligem Umlösen aus absolutem Alkohol zeigte das Pikrat den scharfen Schmp. 182—183°; braune, klare Schmelze, die sich in kurzer Zeit unter Schwarzfärbung zersetzt.

0.1048 g Sbst.: 0.1784 g CO₂, 0.0528 g H₂O. — 0.0992 g Sbst.: 11.5 ccm N (14°, 752 mm).

$C_{16}H_{24}N_4O_9$ (416.23). Ber. C 46.13, H 5.81, N 13.46.
Gef. ▶ 46.42, ▶ 5.64, ▶ 13.34.

Die Substanz ist identisch mit dem Pikrat des *O*-Methyl-tetrahydro-*iso*- β -pseudo-*des*-methylscopolins, das wir auf S. 1965 beschrieben haben. Misch-

schmp. 182—183°, ebenfalls klare, braune Schmelze, die sich in kurzer Zeit zersetzt. Die beiden charakteristischen Krystallformen der Präparate stimmen auch, unter dem Mikroskop beobachtet, vollkommen überein.

Chloroplatinat.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur konzentrierten salzauren Lösung der Base scheiden sich sofort oder nach dem Konzentrieren im Exsiccator über Schwefelsäure die charakteristischen Krystalle des Platinats ab, sechskantige Tafeln mit oft gleicher Kantenlänge, häufig sächerförmig angeordnet, mitunter in einer Längsachse verzerrt. Schmp. 200° u. Z., Schwarzfärbung und Gasentwicklung. Mischschmelzpunkt mit dem auf S. 1966 beschriebenen Präparat: 200°.

Hofmannscher Abbau der Tetrahydro-*O*-methyl-iso-pseudo-*des*-methylscopolinbasen.

Das Tetrahydro-*O*-methyl-iso-pseudo- α -*des*-methylscopolin lässt sich durch Destillation seiner quaternären Methylammoniumbase nicht verändern. Wir erhielten, nach dem Umsatz seines Jodmethylats mit Silberoxyd die quaternäre Ammoniumbase und spalteten diese, wie oben angegeben, im Vakuum. Das Reaktionsprodukt wurde durch das Pikrat mit dem Ausgangsmaterial identifiziert, Schmp. 163°.

Auch das Tetrahydro-*O*-Methyl-iso-pseudo- β -*des*-methylscopolin lässt sich durch Destillation seiner quaternären Methylammoniumbase nicht mehr verändern. Das Jodmethylat der tertiären Base wird durch Zusammengeben von Jodmethyl in alkoholischer Lösung nach Abduften des Lösungsmittels ölig erhalten. Durch Digerieren mit Silberoxyd wird in der üblichen Weise die quaternäre Ammoniumbase gewonnen, die im Vakuum von 18 mm schon bei einer Ölbad-Temperatur von ca. 120°, vielleicht sogar aber noch etwas niedriger destilliert und in der Hauptsache Spaltung in Methylalkohol und unveränderte tertiäre Base erleidet. Neben diesem Spaltungsprozeß beobachtete ich das Auftreten eines stickstoff-freien ungesättigten Körpers, der in seinem Geruch überaus ähnlich dem Geruch der stickstoff-freien Nebenprodukte ist, die ich jedesmal bei dem Hofmannschen Abbau der vorbeschriebenen Fälle beobachtet habe. Auch diesmal ist der stickstoff-freie Körper nur in sehr geringer Menge entstanden, so daß nur sein ungefährer Siedepunkt, sein Geruch und sein Verhalten gegen Permanganat-Schwefelsäure festgestellt werden konnte. 2.1 g Tetrahydro-*O*-methyl- β -iso-pseudo-*des*-methylscopolin ergaben so 1.1 g zurückgewonnene Base in analysenreinem Zustande. Sdp. 123° (Ölbad 150°), 18 mm, vollständig farblos, beständig gegen Permanganat-Schwefelsäure.

0.0800 g Sbst.: 0.1888 g CO₂, 0.0798 g H₂O. — 0.1028 g Sbst.: 6.6 ccm N (16°, 753 mm).

C₁₀H₂₁NO₂ (187.18). Ber. C 64.11, H 11.08, N 7.48.
Gef. » 64.36, » 11.16, » 7.61.

Die Identifizierung wurde durch das Pikrat ausgeführt. Das Präparat zeigt dieselben pyramidalen, sehr regelmäßigen Krystallformen wie die vorbeschriebenen Präparate. Schmp. 183°. Mischschmelzpunkt ebenso. Über die Ausführung der Zeiselbestimmung s. u.

An stickstoff-freiem Körper wurden ca. 2—3 Tropfen nach der Vakuum-Destillation erhalten, im Kolben blieben dabei Anteile eines dickflüssigen, braunen, scheinbar verharzten Öles zurück. Der stickstoff-freie Körper ist ein stark lichtbrechendes, zunächst wasserhelles Öl, das nach einiger Zeit sich zu verfärbten beginnt und mit Permanaganat-Schwefelsäure momentan reagiert.

Zeisel-Bestimmungen

wurden von folgenden Substanzen ausgeführt:

O-Methyl-tetrahydro-iso- α -pseudo-*des*-methylscopolin (S. 1964).

0.2084 g Sbst.: 0.1132 g AgJ (Zersetzung mit ca. 58-proz. Jodwasserstoffsäure, spez. Gew. = 1.7).

C₁₀H₂₁O₂N (187.18). Ber. 16.57 % Methoxyl. Gef. 7.17 % Methoxyl.

Eine zweite Bestimmung, die mit Jodwasserstoffsäure-Essigsäureanhydrid-Mischung (zu gleichen Volumen) ausgeführt wurde, ergab das gleiche Resultat:
0.1864 g Sbst.: 0.1045 g AgJ.

Gef. Methoxyl 7.40 %.

Tetrahydro-*O*-methyl-iso- α -pseudo-*des*-methylscopolin (S. 1970).

0.2199 g Sbst.: 0.0841 g AgJ (Zersetzung mit 58-proz. Jodwasserstoffsäure). — 0.1736 g Sbst.: 0.0666 g AgJ.

C₁₀H₂₁O₂N (187.18). Ber. Methoxyl 16.57 %. Gef. Methoxyl 5.05 %, 5.18 %.

Bei der zweiten Bestimmung wurde nach der Beendigung der Silberabscheidung noch eine Stunde bei frisch vorgelegter Silbernitratlösung erhitzt. Es erfolgte keine weitere Abscheidung.

Tetrahydro-*O*-Methyl-iso- β -pseudo-*des*-methylscopolin (S. 1971).

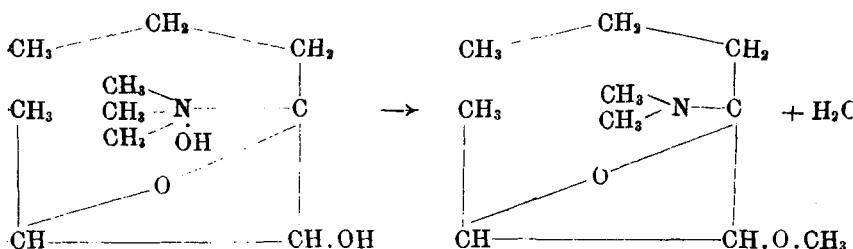
0.20230 g Sbst.: 0.2216 g AgJ (Zersetzung mit 58-proz. Jodwasserstoffsäure). — 0.1334 g Sbst.: 0.1459 g AgJ.

C₁₀H₂₁O₂N (187.18). Ber. Methoxyl 16.57 %.

Gef. » 14.41 %, 14.44 %.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die in Frage stehenden Substanzen Methyl am Sauerstoff enthalten. Denn, nachdem auf Seite 1962 gezeigt worden ist, daß Tetrahydro-pseudo-*des*-methylscopolin keine durch Jodwasserstoffsäure abgespaltene Methylgruppe besitzt, geht hervor, daß während vorstehender Zeisel-Bestimmung Methyl nicht vom Stickstoff abgespalten worden ist. Es geht ferner aus den Versuchen hervor, daß die zu niedrigen Werte von Methoxyl nicht

durch Unregelmäßigkeiten der Methode hervorgerufen sind. Das zeigen die gut übereinstimmenden Werte für das gleiche Präparat. Es ist daher zu folgern, daß die geprüften Präparate einen isomeren Körper enthalten, der die in Frage stehende Methylgruppe unter den Bedingungen der Zeisel-Bestimmungen nicht abzuspalten vermag. Es fragt sich, wie diese Methylgruppe gebunden ist. Wir glauben nicht, daß eine Kohlenstoff-Bindung der Methylgruppe in Frage kommt, denn eine Wanderung vom Methyl der quaternären Ammoniumgruppe an Kohlenstoff, wodurch diese Bindung erklärt werden müßte, ist wohl ausgeschlossen. Hiergegen spricht auch die Unmöglichkeit, die Reaktionsprodukte zu verestern. Bei Kohlenstoff-Bindung der Methylgruppe müßte nämlich mindestens eine Hydroxylgruppe vorhanden sein. Wir nehmen für die in Frage stehende Methyl-Bindung auch Sauerstoff-Bindung an, die durch die Bedingungen der Zeisel-Bestimmung nicht gespalten wird. Wir glauben, daß entsprechend der verschiedenen sterischen Anordnung beim Übergang der Methylammoniumbasen in die methylierten Produkte neben den oben angegebenen Reaktionen noch mit folgender Möglichkeit gerechnet werden muß:



Da für die oben angegebenen Interpretationen die Bildung dieses Isomeren keine unmittelbare Rolle spielt, so behalte ich mir seine Isolierung und Charakterisierung für eine bald folgende Mitteilung vor. Das Isomere scheint in der β -Reihe entsprechend dem gefundenen Methoxylgehalt keine Rolle zu spielen. Der hier nur wenig zu niedrig gefundene Wert von Methoxyl röhrt wahrscheinlich von Anteilen der α -Reihe her, die, wie oben ausgeführt, wegen des öligen Zustandes der β -Base sich nicht scharf abtrennen lassen. Über weitere Einzelheiten des in Frage stehenden Methylisomeren, sowie über die sterischen Zusammenhänge der beschriebenen Verbindungen wird bald berichtet werden.

Anhang.

Zu den Bemerkungen von Hrn. E. Schmidt¹⁾ auf meine letzte Mitteilung²⁾ über den Abbau des Scopolins möchte ich Folgendes erwidern:

¹⁾ B. 51, 1281 [1918].

²⁾ B. 51, 1008 [1918].

Hr. E. Schmidt beklagt sich über ein unberechtigtes Eingreifen meinerseits in sein Arbeitsgebiet. Ich kann ihm hierin nicht zustimmen. Hr. E. Schmidt¹⁾ hat vor vierzehn Jahren versucht, Scopolin zu einem sauerstoff-freien Amin abzubauen, und dieses Ziel, wie er selber angibt, nicht erreicht. Seither fanden sich in seinen Arbeiten keine Andeutungen, die weitere Bestrebungen seinerseits in dieser Richtung erkennen ließen. Hr. E. Schmidt hielt vielmehr die Konstitution des Hydro-scopolins für so sichergestellt, daß er von sich aus auf die Diskrepanz zwischen seiner Annahme der Konstitution des Dihydro-scopolins als Dioxy-tropan und seines früheren Ergebnisses, nach dem er aus Scopolin kein Tropan, sondern ein isomeres Amin erhielt, überhaupt nicht hingewiesen hat. Ich glaube, auch Hr. Schmidt sollte es begrüßen, daß dieser Widerspruch durch die von mir durchgeführte Umwandlung von Hydroscopolin in Tropan behoben ist.

Hr. Schmidt kann auch nicht geltend machen, daß ich durch die Bearbeitung des Scopolins, zu der ich durch die von Wissing²⁾ und mir synthetisch bereitete Scopolinsäure gekommen bin, die Grenze des bisher allgemein Üblichen überschritten habe. Hr. Schmidt kann unmöglich von seiner vor nahezu 30 Jahren begonnenen Untersuchung³⁾ über das Scopolin das Recht eines Reservates auf Scopolin herleiten. Die Geschichte der Aufklärung anderer Alkaloide und anderer wichtiger Pflanzenstoffe, wie Cocain, Chinin, Morphin, Chlorophyll und Hämin und viele ähnliche, tun zur Genüge kund, daß es nicht angängig ist, die Erforschung für die Allgemeinheit so wichtiger Stoffe von der Mitarbeit anderer während eines so langen Zeitraums auszuschließen. Die Wichtigkeit des Scopolamins für die Anästhesie und das dringende Bedürfnis nach der Kenntnis seiner Konstitution wird den hier vertretenen Standpunkt rechtfertigen. Nachdem es im Laufe von nahezu 30 Jahren einem einzelnen Forscher nicht gelungen ist, die Base aufzuklären, halte ich mich, sowie jeden anderen Forscher, nach wie vor für berechtigt, an der Erforschung des Scopolins teilzunehmen. Dadurch sollen die Verdienste des Hrn. E. Schmidt um die Aufklärung des Alkaloides nicht im geringsten herabgesetzt werden. Ich habe diese Verdienste vielmehr voll und ganz anerkannt (vergl. B. 48, 2057 [1915]). Ebenso wenig beabsichtige ich, Hrn. Schmidt bei seinen in Aussicht gestellten Versuchsreihen⁴⁾ über die Reduktion des Scopolinbromides zu stören. Ich werde mich vielmehr freuen, wenn die Fortsetzung seiner Arbeit eine Bestätigung oder Ergänzung meiner bisherigen Versuche bringen sollte.

¹⁾ Ar. 243, 575 [1905]. ²⁾ B. 48, 1907 [1915].

³⁾ Ar. 230 [1892], Nachschrift S. 231. ⁴⁾ Ar. 255, 72 [1917].