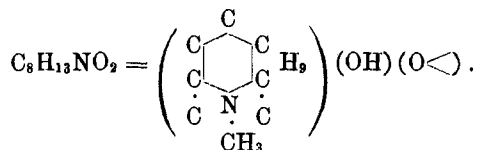


108. Kurt Heß: Über den Abbau des Scopolins.
III¹⁾: Scopolin → Hydro-scopolin → Tropan.

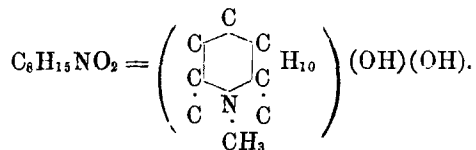
[Aus dem Chem. Institut der Naturw.-mathem. Fakultät der Universität
 Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 26. März 1918.)

Durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Scopolin war Hydro-scopolinbromid²⁾ erhalten worden. Hydro-scopolinbromid tauscht durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure Brom gegen Wasserstoff aus und geht in Hydro-scopolin³⁾ über. Hydro-scopolin wird durch Chromsäure zu der zweibasischen Scopolinsäure⁴⁾ oxydiert, deren Konstitution sich aus der Synthese von Heß und Wissing⁵⁾ ergeben hat. Für die Konstitution des Scopolins wurde damals folgende Lösung angegeben:



Für das Hydro-scopolin müßte sich dann ergeben:



Der erste, der für die Konstitution des Scopolins eine Anlehnung an die des Tropins gesucht hat, ist Eykman⁶⁾ gewesen. Auf Grund der verwandten Zusammensetzung des Scopolins, (C₈H₁₃NO₂), mit der des Tropins, (C₈H₁₅NO), und der Ähnlichkeit bei optischen Verhältnissen hat Eykman für das Scopolin eine der alten Merlingschen Tropinformel entsprechende Konstitution aufgestellt, die natürlich durch die Korrektur der Tropinformel Merlings durch Richard Willstätter bedeutungslos wurde. Nach der Aufklärung der Konstitution der Scopolinsäure ergab sich der Zusammenhang von Scopolin und

¹⁾ I. und 2. Mitteilung B. 48, 2057 [1915], 49, 2338 [1916].

²⁾ E. Schmidt, Ar. 243, 572 [1905]; Heß und Suchier, B. 48, 2061 [1915].

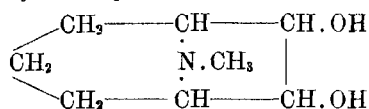
³⁾ Schmidt, l. c.; Heß und Suchier, l. c.

⁴⁾ Schmidt, Ar. 247, 79 [1909]; Heß und Suchier, l. c.

⁵⁾ B. 48, 1907 [1915].

⁶⁾ B. 25, 8077 [1892].

Tropin zwingender als damals für Eykman und Ernst Schmidt¹⁾ hat darauf für das Hydro-scopolin folgende Konstitution ausgesprochen:



Demnach wäre das Hydro-scopolin ein Dioxy-tropan. Wenn sich auch diese Auffassung des Hydro-scopolins nach der Aufklärung der Scopolinsäure als recht wahrscheinlich ergibt, so ist doch die Umwandlung des Scopolins bezw. des Hydro-scopolins in ein bekanntes Derivat des Tropans oder in das Tropan selbst für die Sicherstellung der Siebenring-Natur unerlässlich. Denn die Folgerung dieser Siebenring-Natur des Scopolins aus der Aufklärung der Scopolinsäure war mit ganz besonderer Vorsicht zu ziehen. E. Schmidt²⁾ hat nämlich einmal die beiden Hydroxylgruppen des Hydro-scopolinbromids durch Brom ersetzt und versucht, dieses Tribromid zu einem sauerstoff-freien Amin zu reduzieren. Die Reduktion war in der Tat gelungen, doch war die erhaltene Base $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ nicht mit dem Siebenring-Derivat Tropan (Hydro-tropidin) identisch. Schmidt gibt wörtlich an: »eine Identität beider Verbindungen ist ausgeschlossen, da das Hydro-tropidin-Goldchlorid bei 242—244° schmilzt.« (Das Golddoppelsalz der Base $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ hatte den Schmp. 204—206°). Außerdem hat Schmidt³⁾ durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Scopolin eine sauerstoff-freie Base von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ erhalten, die ebenfalls mit Hydro-tropidin nicht identisch war. Im Hinblick auf diese Untersuchungsergebnisse Schmidts hatte ich nach der Aufklärung der Scopolinsäure mit meiner Ansicht über die Tropin-Natur des Scopolins zurückgehalten, bis weitere Anhaltspunkte über die dem Scopolin zu Grunde liegende sauerstofffreie Aminbase eingetroffen waren. Andererseits war erst mit der Umwandlung des Scopolins in ein bekanntes Derivat des Tropins der Anschluß an die Klasse dieser Alkaloidreihe erreicht — ein Übergang, der dann bei der nahen Beziehung zwischen dem Scopolamin und den Alkaloiden der Tropareihe ein besonderes Interesse bieten mußte.

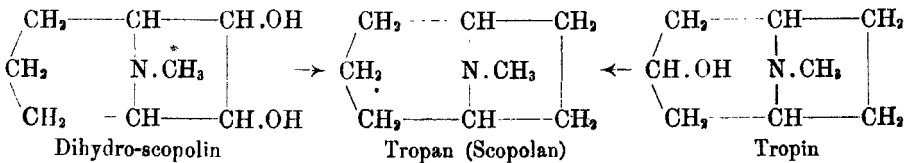
Die Umwandlung des Scopolins in eine sauerstoff-freie Aminbase konnte erfolgreich in folgender Weise durchgeführt werden: Die Eliminierung der beiden Sauerstoffatome des Hydro-scopolins, das übrigens jetzt, wie aus dem experimentellen Teil zu ersehen ist, in quantitativen Umsetzungen aus Scopolin bequem darstellbar ist, gelingt nach den üblichen Methoden nicht leicht. Wir gelangten nach vielen Ver-

¹⁾ Ar. 253, 498 [1915].

²⁾ Ar. 243, 575 [1905].

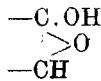
³⁾ Ar. 243, 571 [1905].

suchen erst zum Ziel, als wir das Glykolamin mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und einem sehr erheblichen Überschuß an Jodphosphonium mehrere Stunden auf 200° erhitzen. Es wird dann eine Base in einer Ausbeute von 25 % vom Ausgangsmaterial gebildet, die sich zum Unterschied von Hydro-scopolin mit Wasserdampf überreiben läßt und die Zusammensetzung $C_8H_{15}N$ hat. Annähernd 60 % Hydro-scopolin sind unangegriffen geblieben und können durch Ausäthern im Dauerextraktor zurückgewonnen werden. Das erhaltene Amin war identisch mit Tropan, dem sauerstoff-freien Abkömmling des Tropins. Somit ist die Konstitution des Grundskeletts des Scopolins, hergestellt und in den Arbeiten über das Scopolin die experimentelle Beziehung zu denen über das Tropin gefunden.

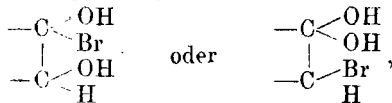


Wir haben der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium auch noch andere sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Tropans unterworfen. So gingen Tropin und Nortropin (Tropigenin) in nahezu quantitativer Ausbeute in ihre sauerstofffreien Amine über. Das erhaltene Tropan diente uns als Vergleichsmaterial für das aus Hydro-scopolin gewonnene Reduktionsprodukt.

Für die Orientierung der beiden Sauerstoffatome des Scopolins wurde von Schmidt das eine als ätherartig gebunden erkannt, während das zweite als Hydroxylgruppe vorliegt. Für die am nächsten liegende Annahme über die Bindung der Sauerstoffgruppen gibt Schmidt¹⁾ folgende an:



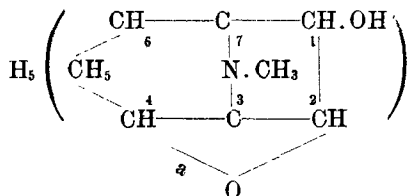
Sie scheint mir nicht wahrscheinlich, denn das Additionsprodukt von Bromwasserstoffsäure, das Hydro-scopolinbromid, müßte hiernach eine der folgenden Gruppierungen enthalten,



Formen, deren Beständigkeit stark bezweifelt werden muß. Derartige Verbindungen pflegen Bromwasserstoff bzw. Wasser abzuspalten und

¹⁾ Ar. 258, 504 1915].

eine Carbonylgruppe zu bilden. Dies ist aber für das Hydro-scopolinbromid keineswegs der Fall. Wir stellten vielmehr fest, daß Hydro-scopolinbromid eine recht beständige Verbindung ist, die z. B. durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure in der Siedehitze das Bromatom glatt gegen Chlor austauscht und ein als Chlorhydrat schön krystallisierendes Hydro-scopolinchlorid liefert. Dieses konnte durch Einwirkung von Alkali leicht wieder in Scopolin umgewandelt werden, übrigens ein neuer Beweis für die Äthylenoxyd-Natur des Scopolins. Ein Keton wird bei dieser Gelegenheit nicht gebildet. Ich glaube deshalb, darauf aufmerksam machen zu dürfen, daß die Gruppierung sich nicht zwischen den Nachbarkohlenstoffatomen 1,2 des Pyrrolidylrings wird angeordnet finden, sondern daß das ätherartig gebundene Sauerstoffatom nach dem Piperidinring hinübergreift,



wobei die zweite Valenz a des in Frage stehenden Sauerstoffatoms mit dem Kohlenstoffatom 3, 4, 5, 6 oder 7 verbunden ist. Wir haben nun die in sauren Medien überaus beständige Verbindung Hydro-chlor-scopolin benutzen wollen, um sie nach Analogie des Hydro-scopolins zu einer chlorhaltigen Scopolinsäure abzubauen. Alle unternommenen Versuche gaben aber ein total anderes Ergebnis. Es trat in allen Fällen, in denen überhaupt Oxydationswirkung beobachtet werden konnte, Entfernung der Methylgruppe ein. Unter Abspaltung von Halogenwasserstoff, wahrscheinlich erst durch die im Laufe der Aufarbeitung benutzten Alkalien, wurde dann Scopoligenin (Norscopolin) isoliert. Die Frage nach der Bindung des zweiten Sauerstoffatoms im Scopolin steht also noch aus.

Versuche.

In der letzten Mitteilung¹⁾ war die präparative Darstellung des freien Hydro-scopolins aus dem Hydro-scopolinbromid durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure schon mitgeteilt worden. Ich habe die Reaktionsfolge nunmehr ohne Isolierung der verschiedenen Zwischenprodukte ausgeführt und dabei das Scopolin in vorzüglicher Ausbeute

¹⁾ B. 48, 2063 [1915].

in sein Hydroderivat überführen können. Die Operationen¹⁾ gestalten sich nunmehr äußerst einfach: Die Auflösung von 10 g Scopolin in 70 g bei 0° gesättigter Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung wurde im Paraffinbade in zwei Bombenrohren 6 Stunden auf 125—130° erhitzt. Die fast farblose Reaktionslösung wurde im Vakuum bei 40° zur vollständigen Trockne eingedunstet und der feste, amorphe, manchmal auch krystalline, schwach gelbliche Rückstand ohne weiteres mit 400 ccm 20-prozentiger Schwefelsäure und 24 g Zinkstaub bei 29—35° reduziert. Dann wird noch 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, das vom Zinkschlamm abfiltrierte farblose Filtrat mit Soda neutralisiert und im Vakuum bei 40° zur Trockne verdampft. Mit absolutem Alkohol wird nun im Soxleth das früher beschriebene Zinksalz ausgezogen. Der Rückstand der alkoholischen Lösung wurde dann mit 100 ccm Wasser aufgenommen, mit Stangennatron stark alkalisch gemacht und diese Lösung im Kempfschen Extraktionsapparat erschöpfend mit Äther extrahiert. Trotzdem das Hydroscopolin in reinem Zustande in Äther nur sehr schwer löslich ist, läßt es sich aus der alkalischen Lauge in ca. 2—3 Tagen quantitativ extrahieren. Dabei scheidet sich das Glykolamin im Siedegefaß in schneeweißen Krusten sofort analysenrein ab. Schmelzpunkt, wie früher angegeben, 165°. Ausbeute 9 g.

0.0814 g Sbst.: 0.1828 g CO₂, 0.0692 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 8.65 ccm N (10°, 746 mm, über H₂O abgelesen).

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

Gef. » 61.24, » 9.51, » 9.12.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium auf Hydro-scopolin: Tropan.

1 g Hydro-scopolin wurde in 10 g rauchender Jodwasserstoffsäure mit 4 g Jodphosphonium im Einschlußrohr in einem Paraffinband 5 Stunden von 195—205° erhitzt. Nach der Reaktion war der Rohrinhalt meistens durch abgeschiedenes Jod verfärbt und stand unter starkem Druck. Sieben solcher Portionen wurden vereinigt, mit ca. 70 ccm Wasser versetzt und bis zur Entfärbung mit schwefliger Säure behandelt. Nachdem die etwas gelbgefärbte klare Flüssigkeit von etwas rotbraunen unlöslichen Anteilen abgossen war, wurde sie zunächst im Vakuum zur Entfernung flüchtiger Phosphorverbindungen etwas eingedunstet, dann mit konzentrierter Natronlauge alkalisiert

¹⁾ Wird unter den angegebenen Bedingungen das Hydro-scopolinbromid-Bromhydrat isoliert, so erhält man es in fast quantitativer Ausbeute. (Aus 10 g Scopolin 18.4 g.) In unserer ersten Mitteilung konnten wir noch nicht so gute Ausbeuten erzielen.

und mit Wasserdampf so lange abgetrieben, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagierte. Das Destillat wurde mit normaler Salzsäure titriert, wozu 14 ccm erforderlich waren (dies entspricht 25 % Ausbeute vom Gewicht des Ausgangsmaterials) und dann im Vakuum eingedunstet. Der zurückbleibende farblose Sirup erstarrte nach einigen Tagen zu schönen nadelförmigen Krystallen, die an der Luft etwas zerfließlich waren. Sie stellten das Hydrochlorid des Tropans dar. Wir haben es in Form seines charakteristischen Platinsalzes, seines Goldsalzes, sowie des Pikrates zur Analyse gebracht.

Platinsalz. Zu 0.6 g der nach dem Abdunsten hinterbliebenen Krystalle des salzsauren Salzes wurden 12 ccm einer 10-prozentigen Platinchloridlösung gegeben und die Auflösung in einem Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure allmählich eingedunstet. Dabei schied sich das Platinsalz in orangefarbigem, langen, spießigen Krystallnadeln ab. Mitunter haben wir auch kleine Krystallwäzchen beobachtet. Das Salz wurde von der Mutterlauge abgenutscht und aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Hierbei schied sich das Salz wieder in Nadeln ab, oft aber beobachteten wir auch zusammenhängende, unregelmäßige Krystallaggregate, die aus blattartigen Individuen zusammengesetzt waren. Trotzdem das Salz mehrmals umkrystallisiert wurde, konnten wir die von Willstätter¹⁾ an einem Tropanplatinat-Präparat beobachtete, plötzlich eintretende Krystallumwandlung nicht wahr nehmen. Auch an dem unten beschriebenen Präparat aus Tropin haben wir nur die von Willstätter beschriebenen orangegelben Nadeln beobachtet und nicht den von Willstätter beschriebenen augenfälligen Übergang der Nadeln in »rote quadratische Täfelchen«. Es ist möglich, daß in unseren beiden Fällen besondere Zufälligkeiten obwalteten, die die von Willstätter als für das Tropanplatinat charakteristisch beschriebene Krystallumwandlung nicht zur Auslösung brachten. Wir finden den Zersetzungspunkt des Platins zu 229—230° bei mäßig schnellem Erhitzen.

0.1281 g Sbst.: 0.1348 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1336 g Sbst.: 0.0396 g Pt.

(C₈H₁₅N)₂, H₂PtCl₆ (660.23). Ber. C 28.42, H 4.77, Pt 29.54.

Gef. » 28.70, » 4.54, » 29.64.

Goldsalz. Auf Zusatz von Goldchloridlösung zur wäßrigen Lösung des Chlorhydrats fiel das Goldsalz sofort als ein dichtes eigelbes Krystallmagma aus. Das Goldsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, wesentlich leichter in heißem Wasser und erscheint daraus beim Abkühlen in kleinen derben Prismen, die sich oft zu kreuzartigen Gebilden, oft auch zu Farnkrautblatt-artigen Gruppierungen zusammengelegt haben. Schmp. 242—243° unter Aufschäumen und Schwarzfärbung. Nach oft wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser trat Goldabscheidung und Zersetzung des Salzes ein. Der Schmelzpunkt war übrigens schon nach einmaligem Umlösen konstant. Das Salz zeigt sich in allen diesen Eigenschaften mit dem aus Tropin dargestellten und auch unten beschriebenen identisch.

¹⁾ A. 317, 326 [1901].

0.1400 g Sbst.: 0.0590 g Au.

$C_9H_{15}N, H Au Cl_4$ (465.17). Ber. Au 42.39. Gef. Au 42.14.

Pikrat. Wird zu der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats eine kalt-gesättigte alkoholische Pikrinsäurelösung gegeben, so scheidet sich das Pikrat in wenigen Sekunden in gelben, an den Enden zugespitzten Nadeln ab. Schmp. 281° unter stürmischer Zersetzung bei vorhergehender Dunkelfärbung. In kaltem Wasser und in kaltem Alkohol ist die Substanz fast unlöslich. Wir haben sie aus heißem Alkohol, in dem sie auch nur schwer löslich ist, umgelöst. Beim Abkühlen erschien das Pikrat in Form von glitzernden kleinen Nadeln, die unter dem Mikroskop als gestreckte prismatische Tafeln erscheinen. Das Salz ist vollkommen identisch mit dem Pikrat des Tropans, das wir uns auch aus Tropin bereitet haben.

0.1000 g Sbst.: 0.1730 g CO_2 , 0.0432 g H_2O .

$C_{14}H_{18}N_4O_7$ (354.18). Ber. C 47.43, H 5.12.
Gef. » 47.18, » 4.84.

Die nach dem Übertreiben des Tropans mit Wasserdampf hinterbleibende Lauge wurde ohne weiteres einige Tage im Kempfschen Extraktor mit Äther behandelt. Unverändertes Hydro-scopolin schied sich im Siedegefäß in weißen Krusten ab. Ausbeute 3.5—4 g aus den angewandten 7 g Hydro-scopolin.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium auf Tropin: Tropan.

5 g Tropin, 5 g Jodphosphonium und 25 g rauchende Jodwasserstoffsäure wurden im Einschlußrohr in einem Paraffinbad 3 Stunden auf 195 — 200° erhitzt. Nach der Reaktion hatte sich etwas Jod abgeschieden. Der Rohrinhalt, der unter starkem Druck stand, wird mit 50 ccm Wasser versetzt, mit schwefliger Säure entfärbt, von rotbraunen Anteilen abgossen und nach dem Alkalisieren mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat verbrauchte 30 ccm Salzsäure, d. h., daß ca. 3.7 g Tropan gebildet worden sind. Nach dem Eindunsten hinterblieb das reine, an der Luft leicht zerfließliche Chlorhydrat des Tropans. Es wurde ohne weiteres zur Bereitung seiner Salze benutzt.

Platinsalz. In derselben Weise wie oben bereitet, wies es den Schmp. 229 — 230° unter Zersetzung und Schwarzfärbung auf. In Krystallform und Löslichkeit zeigte es genau die Eigenschaften, wie sie oben für das Präparat aus Hydro-scopolin beschrieben wurden.

0.1513 g Sbst.: 0.1591 g CO_2 , 0.0638 g H_2O . — 0.1536 g Sbst.: 0.0452 g Pt.

$(C_8H_{15}N)_2H_2PtCl_6$ (660.23). Ber. C 28.42, H 4.77, Pt 29.54.
Gef. » 28.68, » 4.71, » 29.56.

Goldsalz. Genau wie oben bereitet, zeigte das Goldsalz den Schmp. 245 — 246° unter Aufschäumen und Schwarzfärbung, also einige Grade höher als das Präparat aus Hydro-scopolin. In Krystallform und Löslichkeit ist es vollkommen mit dem oben beschriebenen identisch.

0.0949 g Sbst.: 0.0402 g Au.

(C₈H₁₈N), HAuCl₄ (465.17). Ber. Au 42.39. Gef. Au 42.17.

Pikrat. Auch dieses wurde wie oben dargestellt. Es zeigte denselben Schmelzpunkt, dieselbe Krystallform und dieselben Löslichkeiten wie das Präparat aus Hydro-scopolin.

0.1160 g Sbst.: 15.9 ccm N (16°, 744 mm, über H₂O abgelesen).

C₁₄H₁₈N₄O₇ (354.18). Ber. N 15.82. Gef. N 15.56.

Aus der folgenden Tabelle, in der wir die beiden Amine nochmals einander gegenüber stellen, geht zweifelsfrei hervor, daß diese identisch sind.

	Platinsalz	Goldsalz	Pikrat
Scopolan	229—230°	242—243°	281°
Tropan	229—230°	245—246°	281°

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium auf Nortropin: Nortropan.

1 g Nortropin, 1 g Jodphosphonium und 5 g rauchende Jodwasserstoffsäure wurden im Einschlußrohr 2½ Stunden auf 195—205° im Paraffinbad erhitzt. Der klare Rohrinhalt, der unter starkem Druck stand, wurde mit Wasser aufgenommen, mit Natronlauge alkalisiert und mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat verbrauchte 6.5 ccm *n*-Salzsäure, das entspricht der Bildung von 0.8 g Nortropan. Nach dem Abdunsten des Destillats hinterblieb das gut krystallisierte Chlorhydrat, das sich sehr gut aus einer 50-prozentigen Mischung von absolutem Alkohol und Aceton umlösen läßt. Schmp. 285° unter Blasenbildung und Zersetzung zu einer schwarzen, schmierigen Massu. Auch die übrigen Salze stimmen mit den für das Nortropan in der Literatur¹⁾ beschriebenen überein.

0.1004 g Sbst.: 0.2088 g CO₂, 0.0862 g H₂O.

C₇H₁₄NCl (147.58). Ber. C 56.92, H 9.56.

Gef. » 56.72, » 9.60.

Hydro-scopolinchlorid-Chlorhydrat.

8 g Hydro-scopolinbromid-Bromhydrat wurden mit 50 ccm reiner konzentrierter Salzsäure 3½ Stunden am Rückflußkühler gekocht (Schliffkolben). Die Lösung war nach der Reaktion vollkommen farblos geblieben. Es wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und zur Entfernung der letzten Spuren Salzsäure im Vakuumexsiccator über Natronkalk stehen gelassen. Die hinterbleibende, trockene, etwas bräunlich gefärbte Krystallmasse wird mit etwas kaltem Alkohol verrieben und abgenutscht. Ausbeute an fast weißen Krystallen 5.6 g. Vor der Analyse wurde aus heißem, absolutem Alkohol umgelöst.

¹⁾ B. 33, 1641 [1900].

Hierbei scheiden sich in der Kälte breite, gut ausgebildete Nadeln ab, die vor der Analyse im Vakuum bei 78° getrocknet wurden. Schmp. 289° unter sofort nachfolgender Zersetzung.

0.1016 g Sbst.: 0.1567 g CO₂, 0.5850 g H₂O. — 0.1212 g Sbst.: 6.6 ccm N (14°, 750 mm, über Wasser abgelesen).

C₈H₁₅NO₂Cl₂ (228.05). Ber. C 42.10, H 6.63, N 6.14.
Gef. » 42.06, » 6.44, » 6.29.

Wird das Hydro-scopolinchlorid-Chlorhydrat mit 25-prozentiger Natronlauge versetzt und diese Lösung dann ausgeäthert, so erhält man in theoretischer Ausbeute Scopolin, das durch seinen Schmelzpunkt, sowie durch das bromwasserstoffsäure Salz, Schmp. 280°, und das Goldsalz, Schmp. 230°, identifiziert wurde.

Wir haben das Hydro-scopolinchlorid-Chlorhydrat mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu oxydieren versucht. Vor dem Erhitzen der Lösung war ionisierbares Chlor durch Silberchromat beseitigt worden. Es konnte nur Scopolin nach der Reaktion isoliert werden.

Einen anderen Versuch setzten wir mit Silberoxyd an: 1 g Hydro-scopolinchlorid-Chlorhydrat wurden in etwa 30 ccm Wasser gelöst und nach dem Entfernen des ionisierbaren Chlors mit Silberoxyd mit 4.08 g Silberoxyd auf dem Wasserbade allmählich erhitzt. Bei 95° begann die Umwandlung des Oxyds in metallisches Silber. Nach 3—4-stündigem Erhitzen wurde abfiltriert, gelöstes Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat im Vakuum zum Sirup eingedampft. Der bernsteinfarbene Sirup reagierte schwach alkalisch und löste sich spielend in Wasser. Nach dem Zugeben von Salzsäure schieden sich beim Eindunsten im Vakuumexsiccator kurze, breite Nadeln aus, die nach zweimaligem Umlösen aus heißem 50-prozentigem Alkohol bei 282—284° u. Z. schmolzen. Die Analyse zeigte, daß es sich um das salzsaure Salz des Norscopolins handelte.

4.71 mg Sbst.: 8.14 mg CO₂, 2.793 mg H₂O. — 4.03 mg Sbst.: 0.2887 ccm N (19.5°, 735 mm). Mikroanalysen nach Pregl.

C₇H₁₂NO₂Cl. Ber. C 47.31, H 6.81, N 7.89.
Gef. » 47.51, » 6.69, » 8.08.

Weitere Oxydationsversuche haben immer nur Scopolin als Reaktionsprodukt ergeben. Selbst rauchende Salpetersäure in Eisessiglösung blieb ohne weitere Einwirkung.

Durch die Ausführung einiger Analysen bin ich meiner Assistentin Frl. Dr. Annaliese Eichel zu Dank verpflichtet.

Die für diese Arbeit benötigten Mengen Scopolin und Tropin hat mir wieder die Firma Merck in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Ich sage dafür auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank.