

erfolgt aber auch in der Wärme nur schwer Lösung, weil das trimethylisatinsäure Alkali in überschüssiger Lauge schwer löslich ist.

Das Silbersalz wurde aus 9.5 g Trimethylisatin in 850 g Alkohol und 8.5 g Silberacetat in 900 ccm Wasser dargestellt; es fiel schleimig aus, ging aber beim Erkalten in feine Nadeln über, die jedoch auch nur schwierig filtrierten und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurden. Es löst sich etwas in heißem Benzol mit dunkelbrauner Farbe und krystallisiert in Körnern aus, die von 250° ab allmählich schmelzen.

9 g Silbersalz wurden mit 90 g Benzol und 4.2 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erhitzt und nach 2 Stdn. heiß filtriert. Beim Stehen des Filtrates krystallisierte regeneriertes Trimethylisatin aus, ebenso aus den Mutterlauge nach wiederholtem Konzentrieren. Erst aus den letzten wenigen ccm, die noch stark rot gefärbt waren, schieden sich nach mehreren Tagen Körner aus, die aber nicht das Lactim, sondern Trimethylisatol waren. Sie gaben in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin keine Reaktion, lösten sich leicht in kalter, verdünnter Soda mit blutroter Farbe, ebenso in Ammoniak; es bildete sich aber kein schwer lösliches Salz, so daß eine Reindarstellung nicht möglich war. Die alkalische Lösung des Isatols wurde beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in 1—2 Minuten entfärbt, und beim Ansäuern schied sich Trimethylisatin vom Schmp. 276° aus. Aus heißem Eisessig krystallisiert das Trimethylisatol in feinen, dunkelroten Nadeln vom Schmp. 229—230°, die in Alkali unlöslich und demnach Umwandlungsprodukt sind.

## 126. Ernst Schmidt: Über den Abbau des Scopolins.

(Eingegangen am 28. Juni 1918.)

Im Heft 1, S. 164, Jahrg. 1916, dieser Berichte habe ich mich in einer kurzen Mitteilung verwahrt gegen einen unmotivierten, dem sonstigen wissenschaftlichen Gebrauche widersprechenden Eingriff von Hrn. K. Heß in mein langjähriges Arbeitsgebiet über den Abbau des Scopolins, und zugleich die Priorität für die Überführung des von mir dargestellten und eingehend untersuchten Dihydro-scopolins in *N*-Methyl-piperidin- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dicarbonsäure dargelegt. Nach dieser Mitteilung und den zuvor publizierten Arbeiten<sup>1)</sup> habe ich darauf verzichtet zu einer nachträglichen Erwiderung des Hrn.

<sup>1)</sup> Ar. 1909, 79; 1915, 497, 604, Ap.-Ztg. 1913, 667.



säure Pyridin-Methylsulfat, eine sauerstoff-freie, sechs Kohlenstoffatome enthaltende Verbindung liefert, so ist anzunehmen, daß die im Molekül des Scopolins enthaltene OH-Gruppe, ebenso wie das zweite, morpholin-artig gebundene Sauerstoffatom, nicht im Pyridinkern enthalten, sondern an je eines der beiden übrigen Kohlenstoffatome gebunden ist. Es würde dann nur noch die Frage zu entscheiden sein, mit welchem der übrigen sieben Kohlenstoffatome das morpholin-artig gebundene Sauerstoffatom weiter in Verbindung steht.

Die nächstliegende Annahme der Bindung:  $\text{O} \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{OH} \\ \text{CH} \end{array}$ , dürfte mit der großen Beständigkeit, welche das Scopolin in seinem gesamten Verhalten zeigt, nicht recht im Einklang stehen«. Hierdurch erledigt sich die Bemerkung von K. Heß, daß ihm diese Bindungsweise nach der Beständigkeit des Hydro-scopolinbromids nicht wahrscheinlich ist.

Marburg, den 26. Juni 1918.

---

**127. Gerhard Grüttner (†) und Marianne Cauer:  
Kernhalogensubstituierte Silicium-Kohlenwasserstoffe und  
ihre Anwendung zu Synthesen.**

[Aus dem Anorgan.-chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 20. April 1918.)

Vor einiger Zeit berichteten Grüttner und Krause<sup>1)</sup> über kernhalogensubstituierte Silicium-Kohlenwasserstoffe und ihre Anwendung zu Synthesen. Wir haben diese Untersuchungen nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt, weil die alten Angaben der Literatur über die Eigenschaften der Silicium-Kohlenwasserstoffe zahlreiche Synthesen neuartiger Verbindungen möglich erscheinen ließen. Leider haben wir hierbei viele Enttäuschungen erlebt, da sich jene Angaben vielfach als nicht zutreffend herausgestellt haben.

Als Ausgangsmaterial verwandten wir ausschließlich das am leichtesten zugängliche *p*-Bromphenyl-siliciumtrichlorid, aus dem wir zunächst durch Umsetzung mit Alkoholen eine Reihe von Estern der Form *p*-Br.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.Si(O Alk)<sub>3</sub> dargestellt haben. Auch in diesen Estern ist das kerngebundene Bromatom reaktionsfähig gegen Magnesium; doch erscheint diese Reaktion zu weiteren Synthesen wenig brauchbar, weil die Alkylsiliconsäureester bei längerer

---

<sup>1)</sup> B. 50, 1559 [1917].