

Es *kann* und *muss* daher vorkommen, dass sich die Beiträge der verschiedenen Differenzparameter zur Siedepunktsdifferenz ΔT ganz oder fast ganz zu Null kompensieren, während beim Energiebedarf Q^* eine analoge Kompensation ausgeschlossen ist.

Sind ΔT_m der grösste oder einer der grössten von einem einzelnen Differenzparameter beigesteuerten Beiträge zur Siedepunktsdifferenz, T die absolute Siedetemperatur und Λ die molekulare Verdampfungswärme, so ist in roher Näherung $4 Q^* = \Lambda(\Delta T_m/T)^2$. Azeotropismus tritt auf, wenn die resultierende Siedepunktsdifferenz ΔT klein gegenüber ΔT_m ist, genauer, wenn ΔT kleiner ist als $(\Delta T_m)^2/T$.

Auf Grund dieser Kriterien und durch Abschätzung von ΔT_m -Werten wird gezeigt, dass bei Gemischen „gewöhnlicher“ chemisch und physikalisch ähnlicher Substanzen Azeotropismus in der Regel auftreten muss, sobald sich die Siedetemperaturen der Komponenten um einige Grade oder weniger voneinander unterscheiden.

Bei *isotopen Verbindungen* zeigt die entsprechende Abschätzung, dass ein Azeotropismus nur dann erwartet werden kann, wenn die Siedepunktsdifferenz ΔT einige Hundertstel Grade oder weniger beträgt, nicht aber dann, wenn sie, wie z. B. bei $H_2O - D_2O$, Werte von $1-2^\circ$ annimmt.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.

251. Über Muscarin.

8. Mitteilung¹⁾.

Herstellung von racemischem Allomuscarin

von H. Corrodi, E. Hardegger und F. Kögl.

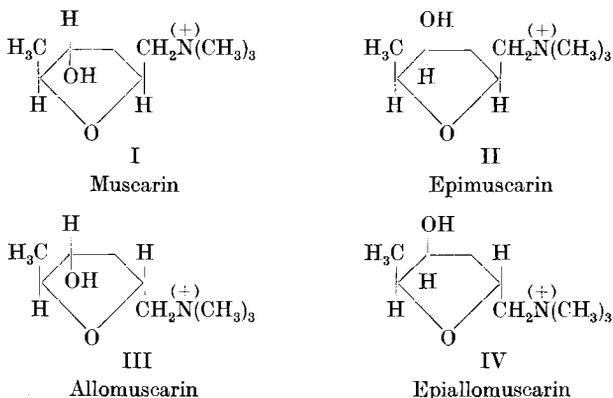
(14. X. 57.)

Vor kurzem berichteten wir in einer vorläufigen Mitteilung²⁾ über die Herstellung von 2-Methyl-5-carboxy-tetrahydro-furanon-(3) und dessen Umwandlung auf verschiedenen Wegen in Gemische von Muscarin und diastereomeren Verbindungen. Wie wir heute wissen, enthielten diese Gemische, je nach dem Lauf der Synthese, nur wenig oder gar kein Muscarin. Es gelang dann, die Reaktionswege und -bedingungen so zu modifizieren, dass zunächst die einzelnen Diastereomeren und später auch das Muscarin in reiner Form erhalten wurden.

¹⁾ 7. Mitt., Helv. **40**, 2383 (1957).

²⁾ H. Corrodi, E. Hardegger, F. Kögl & P. Zeller, *Experientia* **13**, 138 (1957); auszugsweise vorgetragen an den „Svenska Kemistsamfundets kemistdagar i organisk kemi“, in Uppsala, 12. bis 14. Juni 1957; vgl. *Svensk Kem. Tidskr.* **69**, 400 (1957).

Die Utrechter und die Zürcher Bearbeiter des Muscarin-Gebiets sind übereingekommen, für die Diastereomeren des Muscarins folgende Bezeichnungen vorzuschlagen, die sinngemäss auch für die racemischen Verbindungen gelten.



Epimuscarin (II) ist am C-Atom 3 epimer zu Muscarin (I) und unterscheidet sich von diesem nur durch Umlappung der Hydroxylgruppe. Allomuscarin unterscheidet sich von Muscarin nur durch die Umlappung des basischen Substituenten am C-5; es besitzt demzufolge *trans*-Anordnung von Methyl- und Ammonium-Gruppe. Aus Epimuscarin und Allomuscarin folgt Formel IV für Epiallomuscarin.

Wir beschreiben im folgenden die Herstellung von 2-Methyl-5-carboxy-tetrahydro-furanon-(3) (XI) und Versuche, die ausgehend von XI nicht zu einem diastereomeren Gemisch, sondern überraschenderweise einheitlich zu racemischem Allomuscarin (III) führten.

Der zur Herstellung der Ketocarbonsäure XI benötigte Äthertricarbonsäureester VII wurde in 40-proz. Ausbeute aus Äpfelsäureester mit überschüssigem α -Jodpropionsäureester und Silbercarbonat in siedendem Dioxan erhalten³). Die Verätherung von L-Äpfelsäureester führte zu einem optisch aktiven Produkt. Die *Dieckmann*-Kondensation des Äther-triesters VII zu 2-Methyl-4,5-dicarbäthoxy-tetrahydro-furanon-(3) erwies sich als heikel. Unter Bedingungen, die bei entsprechenden Thiophan-Derivaten zum Ziele führten⁴), wurden aus dem Äther-triester VII Produkte erhalten, die nicht im erwarteten Temperaturbereich destillierten und die mit Ferrichlorid nur schwache oder gar keine Rotfärbung zeigten. Die Kondensation gelang schliesslich mit Natriumäthylat in abs. Äther bei 35° in einer 20% nicht übersteigenden Ausbeute. Der β -Ketodicarbonsäureester VIII wurde über die krist. ätherlösliche, wasserunlösliche Kupferverbindung isoliert;

³) Nach Abschluss unserer Versuche erschien eine Publikation von E. v. Rudloff, D. E. Stuetz & H. F. Bauer, *Canad. J. Chemistry* **35**, 315 (1957), worin die Verätherung von Äpfelsäure-diäthylester mit Jodessigester und Natrium beschrieben wurde.

⁴) Vgl. z. B. E. Larsson, *Svensk Kem. Tidskr.* **66**, 114 (1954).

decarboxyliert werden, während alkalische Verseifung nur Fumar-säure lieferte. Die 2-Methyl-tetrahydro-furanon-(3)-5-carbonsäure (XI) zeigte nach *Kuhn-Roth* 1 C-Methyl, womit ihre Struktur bewiesen war.

Veresterung der γ -Ketosäure XI mit Diazomethan führte zum Methylester XII. Kochen der Säure XI mit Schwefelsäure in Methanol lieferte teilweise krist., nicht näher untersuchte Produkte von anderer Bruttozusammensetzung. Der Ester XII gab ein unscharf schmelzen-des Dinitrophenylhydrazon, was erneut auf ein Diastereomeren-gemisch hinwies. Bei der Umsetzung des Ketoesters mit Dimethylamin entstand ein stark basisches Enamin XVII, mit unbestimmter Lage der Doppelbindung.

Die Hydrierung des Ketoesters XII zum 2-Methyl-3-hydroxy-5-carbomethoxy-tetrahydro-furan (XIII) erfolgte glatt mit *Raney*-Nickel als Katalysator in Methanol – in Äthanol fand teilweise Um-esterung statt – wobei die Reaktion nach Aufnahme von 85–90% der berechneten Menge Wasserstoff stehen blieb, oder mit Natriumbor-hydrid in Methanol unter Eiskühlung. Über Versuche, welche zur Auf-spaltung des Hydroxyesters XIII in die reinen Diastereomeren führ-ten, wird später berichtet.

Die Umsetzung des Hydroxyesters XIII mit alkoholischer Dime-thylaminlösung im Bombenrohr bei 100° ging glatt vor sich, ebenso die Reduktion des entstandenen ätherunlöslichen Hydroxyamids XIV mit Lithiumaluminiumhydrid in abs. Dioxan.

Die Quaternisierung desamins XV mit Methyljodid gab ein grösstenteils kristallisiertes Jodid. Nach der Umwandlung des Jodids in das Tetraphenylboronat konnte durch fraktionierte Kristallisation als Nebenprodukt eine schwerlösliche Verbindung abgetrennt werden, die nach IR.-Spektrum und Verbrennungswerten wahrscheinlich ein Desoxymuscarin-tetraphenylboronat (XVIII) darstellt. Das als Haupt-produkt anfallende Tetraphenylboronat (IIIb) vom Smp. 170° wurde zur weiteren Charakterisierung mit Cäsiumchlorid oder Kaliumchlorid ins Chlorid umgewandelt.

Pyrolyse des rohen Chlorids IIIc im Kugelrohr bei 220°⁷⁾ gab in 60-proz. Ausbeute reines Nor-allomuscarin (XVI), das als kristalli-siertes sehr hygroskopisches Hydrochlorid und als Tetraphenylboronat charakterisiert wurde. Behandlung mit Methyljodid gab reines Allo-muscarinjodid (IIIa) vom Smp. 178°. Überführung des Jodids in Allo-muscarinchlorid (IIIc) gelang wie üblich mit Silberchlorid. Das eben-falls sehr hygroskopische Allomuscarinchlorid schmolz bei 163–165°; es wurde als Tetrachloraurat (Smp. 80°) und als Reineckat (Smp. 169°) charakterisiert. Im Papierchromatogramm zeigten alle Derivate des Allomuscarins in 3 Systemen genau die gleichen Rf-Werte wie die ent-sprechenden Derivate von natürlichem Muscarin. Auch die IR.-Spek-tren waren praktisch identisch. Im Froschtest zeigte Allomuscarin-

⁷⁾ C. H. Eugster, Helv. **39**, 1023 (1956).

chlorid (III c) nur eine Wirksamkeit von 0,5%, verglichen mit natürlichem Muscarinchlorid (I).

Wie sich später zeigte, ist es zur präparativen Herstellung von Allomuscarinjodid (III a) nicht nötig, die Reinigungsmethode über das Teträphenylboronat (III b) einzuschlagen. Es genügt, das rohe Jodid zweimal aus Methanol-Aceton umzukristallisieren, wobei in 60% Ausbeute reines Allomuscarinjodid erhalten wird.

Der Konfigurationsbeweis für Allomuscarin folgt in einer späteren Mitteilung.

Wir danken der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.* in Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil⁸⁾.

α-Methyl-carbäthoxymethyläther des DL-Äpfelsäure-diäthylesters (VII). 9,5 g Äpfelsäure-diäthylester (VI) und 33 g *α*-Jodpropionsäure-äthylester (V) wurden mit 30 g frisch gefälltem Silbercarbonat in 100 ml Dioxan 12 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand fraktioniert destilliert. Die im Hochvakuum (0,1 Torr) bei 130—140° übergehende Fraktion wurde nochmals destilliert und ging bei 133—135° über. Ausbeute 40% (bezogen auf Äpfelsäureester).

$C_{13}H_{22}O_7$ Ber. C 53,78 H 7,64% Gef. C 53,58 H 7,73%

Der *α-Methyl-carbäthoxymethyläther* des *L-Äpfelsäure-diäthylesters* wurde analog aus *α*-Jodpropionsäure-äthylester (V) und *L-Äpfelsäure-diäthylester* dargestellt. $[\alpha]_D = -21,2^\circ$ ($c = 10$ in Alkohol).

$C_{13}H_{22}O_7$ Ber. C 53,78 H 7,64% Gef. C 54,25 H 7,06%

2-Methyl-4,5-dicarbäthoxy-tetrahydro-furanon-(3) (VIII). a) Durch Cyclisierung von VII: 2,9 g VII wurden zu 0,68 g Natriumäthylat in 50 ml abs. Äther getropft. Das sich rotbraun färbende Gemisch wurde 4 Std. auf 35° erwärmt. Dann wurde das Reaktionsgemisch zu einer Lösung von 2 g Kupferacetat in 50 ml Wasser gegeben und der entstehende Kupferkomplex des Ketoesters VIII mit Äther extrahiert. Die weitere Aufarbeitung wurde wie unter b) beschrieben fortgesetzt. Ausbeute an VIII, 20% nicht übersteigend. Das IR.-Spektrum war identisch mit dem von nach b) hergestelltem VIII. Tiefe Rotfärbung mit $FeCl_3$.

$C_{11}H_{16}O_6$ Ber. C 54,09 H 6,60% Gef. C 53,74 H 6,87%

b) Durch Kondensation von Milchsäure-äthylester (IX) und Fumarsäure-diäthylester (X): 6,9 g Na wurden in Xylol pulverisiert und das Xylol durch 150 ml abs. Äther ersetzt. Dazu wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz 100 g destill. Milchsäure-äthylester (IX) getropft. Starke Wasserstoffentwicklung. Dabei fiel meistens die Natriumverbindung des Milchsäureesters in weissen Nadeln aus. Nach Auflösung von allem Natrium wurden 51 g dest. Fumar- oder Malein-säure-diäthylester (X) auf einmal unter Rühren zugegeben. Es trat fast keine Wärmeentwicklung auf und nach ½ Std. war das Reaktionsgemisch homogen. Farbe rotbraun. Nach Stehen über Nacht wurde es auf eine Lösung von 60 g Kupferacetat in 1 l Wasser gegossen und der entstehende grüne Kupferkomplex von VIII mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherextrakt wurde gründlich mit Wasser gewaschen und eingedampft. Der Rückstand kristallisierte im Verlauf eines Tages. Durch Verreiben und Waschen mit Petroläther wurde das Kupfersalz von nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien abgetrennt. Zur Analyse wurde es aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Zur Weiterverarbeitung war es jedoch genügend rein. Smp. 177—181°.

$C_{22}H_{30}O_{12}Cu$ Ber. C 48,09 H 5,47 Cu 11,47%
Gef. „ 47,99 „ 5,68 „ 11,36%

⁸⁾ Alle Smp. sind korrigiert, die Sdp. sind nicht korrigiert.

Das Kupfersalz wurde mit Äther überschichtet und mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Durch Extraktion mit Äther wurde VIII gewonnen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Es wurden die von 110–125° unscharf siedenden Anteile aufgefangen. Es zeigte sich, dass man nicht mehr als 50 g auf einmal destillieren soll, da bei einem 200 g Ansatz Zersetzung eintrat. Tiefe Rotfärbung mit Ferrichlorid.

$C_{11}H_{16}O_8$ Ber. C 54,09 H 6,60% Gef. C 54,26 H 6,80%

2-Methyl-5-carboxy-tetrahydro-furanon-(3) (XI): 10 g Ketoester VIII wurden mit 40 ml 10-proz. Schwefelsäure unter Rückfluss gekocht, bis die CO_2 -Entwicklung beendet und alles in Lösung gegangen war (ca. 1 Std.). Die Reaktionslösung wurde mit Kochsalz gesättigt und viermal mit Äther extrahiert. Die Ätherextrakte wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die zurückbleibende Säure XI wurde zur Analyse im Hochvakuum destilliert. Sdp. 105°/0,01 Torr. Lävulinsäureartiger Geruch.

$C_6H_8O_4$ Ber. C 50,00 H 5,60 (C)— CH_3 10,43%
Gef. „ 50,13 „ 5,76 „ 10,63%

2-Methyl-5-carbomethoxy-tetrahydro-furanon-(3) (XII): Die rohe Säure XI wurde mit Diazomethan verestert und destilliert. Sdp. 107°/11 Torr.

$C_7H_{10}O_4$ Ber. C 53,15 H 6,37% Gef. C 53,13 H 6,39%

Veresterung der Säure mit abs. Methanol und Schwefelsäure gab ein Produkt, das teilweise kristallisierte und nicht stimmende Verbrennungsanalysenwerte ergab; es wurde nicht weiter untersucht.

Dinitrophenylhydrazon von XII: aus Chloroform-Methanol. Smp. unscharf 147–151° (Gemisch).

$C_{13}H_{14}O_7N_4$ Ber. C 46,16 H 4,17% Gef. C 46,26 H 4,18%

Enamin XVII aus Ketoester XII und Dimethylamin: Versuche, den Ketoester XII mit Dimethylamin in alkoholischer Lösung bei 20° ins Dimethylamid umzuwandeln, führten nur zum Enamin. Sdp. 110°/0,01 Torr. Starker Dimethylamingeruch.

$C_9H_{15}O_3N$ Ber. C 58,38 H 8,11% Gef. C 57,57 H 8,13%

2-Methyl-3-hydroxy-5-carbomethoxy-tetrahydro-furan (XIII): 7,9 g XII wurden in dest. Methanol in Gegenwart von 3 g Raney-Nickel hydriert. Nach Aufnahme von 90% der berechneten Menge Wasserstoff stand die Hydrierung nach 4 Std. still. Nach Filtration und Eindampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Sdp. 110°/0,05 Torr. Durchführung der Reduktion in Äthanol führte zu teilweiser Umesterung.

$C_7H_{12}O_4$ Ber. C 52,49 H 7,55 akt. H 0,63%
Gef. „ 52,61 „ 7,65 „ „ 0,59%

Reduktion von Ketoester XII mit $NaBH_4$: 2 g XII wurden in 30 ml Methanol gelöst und auf 0° gekühlt. Unter weiterem Kühlen wurde allmählich 1 g Natriumborhydrid zugegeben. Nachher wurde 12 Std. bei 5° stengelassen. Nach dem Eindampfen des Methanols wurde angesäuert, die Lösung mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Es wurden 1,2 g Rückstand erhalten, der im Kugelrohr destilliert wurde. Sdp. 100°/0,01 Torr.

$C_7H_{12}O_4$ Ber. C 52,49 H 7,55% Gef. C 52,52 H 7,71%

2-Methyl-3-hydroxy-tetrahydro-furan-5-carbonsäure-dimethylamid (XIV). a) Umsetzung von Hydroxyester XIII mit Dimethylamin in Alkohol bei Zimmertemperatur (24 Std.) führte nur zu etwa 50-proz. Umsetzung, was aus der Analyse ersichtlich ist.

$C_8H_{15}O_3N$ Ber. N 8,09% Gef. N 4,26%

b) Im Bombenrohr: 2 g Hydroxyester XIII wurden mit 10 ml 33-proz. Lösung von Dimethylamin in Alkohol 12 Std. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Die bräunliche Lösung

wurde eingedampft und durch Waschen mit Äther vom Ausgangsmaterial befreit. Das ätherunlösliche Öl wurde destilliert. Sdp. 135°/0,01 Torr.

$C_8H_{15}O_3N$	Ber. C 55,47	H 8,73	N 8,09%
	Gef. „ 55,01	„ 8,07	„ 7,90%

2-Methyl-3-hydroxy-5-dimethylaminomethyl-tetrahydro-furan (XV). Die Lösung von 2 g Amid XIV in 10 ml abs. Dioxan wurde zu einer Suspension von 1,5 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml abs. Äther unter Rühren getropft. Stürmische Wasserstoffentwicklung und Erwärmung. Nach Beendigung der Zugabe wurde 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch durch Zutropfen von 30-proz. Kalilauge versetzt und das Amin XV durch gründliches Extrahieren mit Äther isoliert. Übliche Aufarbeitung gab 1,2 g stark basisches, hygroskopisches Öl, das im Hochvakuum destilliert wurde. Sdp. 100°/0,01 Torr.

$C_8H_{17}O_2N$	Ber. C 60,34	H 10,76%	Gef. C 60,28	H 10,91%
-----------------	--------------	----------	--------------	----------

Methojodid und Methochlorid von XV. 1 g Amin XV wurde in 5 ml abs. Äther gelöst und mit 1 ml Methyljodid versetzt. Das Methojodid begann sofort als Öl auszufallen. Über Nacht wurde stehengelassen, wobei ein Teil des Salzes kristallisierte. Die Ätherlösung wurde abdekantiert, der Rückstand mit Äther gewaschen und getrocknet. 1,9 g.

Das Methojodid wurde in 5 ml Methanol gelöst und mit einer wässrigen Suspension von 2 g Silberchlorid versetzt. Nach 2 Std. Stehen bei Zimmertemperatur war die Umsetzung beendet. Es wurde filtriert und im Vakuum bei 40—50° eingedampft. Der zurückbleibende zähe Lack wurde zur Analyse im Hochvakuum bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

$C_9H_{20}O_2NCl$	Ber. C 51,54	H 9,61%	Gef. C 51,14	H 9,84%
-------------------	--------------	---------	--------------	---------

Gemisch der Tetraphenylboronate. 1 g Methochlorid wurde in 5 ml H_2O gelöst. Dazu wurden 1,8 g Na-Tetraphenylboronat in 5 ml Wasser gegeben. Sofortige Ausfällung des Salzes. Der kristalline Niederschlag wurde aus Methanol umkristallisiert. Nadeln, Smp. 152° (unscharf).

$C_{33}H_{40}O_2NB$	Ber. C 80,31	H 8,17%	Gef. C 80,42	H 8,24%
---------------------	--------------	---------	--------------	---------

Trennung des Tetraphenylboronat-Gemisches. 2 g rohes Gemisch wurden in 140 ml Methanol zum Sieden erhitzt und Ungelöstes abfiltriert.

1. Fraktion: Ungelöstes (0,2 g), aus sehr viel Methanol-Aceton umkristallisiert; quadratische Prismen, Smp. 225°. Nach Analyse und IR.-Spektrum könnte ein Desoxymuscarin-tetraphenylboronat (XVIII) vorliegen.

$C_{33}H_{40}ONB$	Ber. C 83,02	H 8,38	N 2,94%
	Gef. „ 82,92	„ 7,95	„ 3,31%

2. Fraktion (Allomuscarin-tetraphenylboronat IIIb): Das Filtrat wurde auf 70 ml eingengt, wobei 1,3 g Stäbchen auskristallisierten. Nach zweimaligem Umlösen aus Methanol Smp. 170°.

$C_{33}H_{40}O_2NB$	Ber. C 80,31	H 8,17%	Gef. C 80,27	H 8,15%
---------------------	--------------	---------	--------------	---------

Aus den Mutterlaugen konnte kein anderes kristallisiertes Produkt mehr gewonnen werden.

Nor-allomuscarin (XVI). 986 mg Tetraphenylboronat (Fraktion 2) wurden in 40 ml heissem Methanol gelöst und mit 340 mg Cäsiumchlorid, gelöst in ca. 2 ml wässrigem Methanol (1:1), versetzt. Nach dem Abkühlen wurde das Cäsium-tetraphenylboronat abfiltriert, gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingengt. Zurück blieb fast reines Allomuscarinchlorid (IIIc). (Die Spaltung der Tetraphenylboronate kann auch mit Kaliumchlorid erfolgen).

Das Methochlorid wurde mit Methanol in ein Kugelrohr gespült und bei 220° im Hochvakuum der Pyrolyse unterworfen. Im gekühlten Teil des Kugelrohres sammelte

sich das Nor-allomuscarin (XVI) an. Zur Reinigung wurde es nochmals im Kugelrohr destilliert. Sdp. 100°/0,01 Torr. Farbloses, hygroskopisches, stark basisches Öl.

$C_8H_{17}O_2N$ Ber. C 60,34 H 10,76 N 8,80%
Gef. „ 60,38 „ 10,67 „ 8,86%

Nor-allomuscarin-hydrochlorid: aus der Base XVI durch Eindämpfen mit alkohol. Chlorwasserstoff. Kristallisierte sofort. Umkristallisation aus Methanol-Essigester. Smp. 149—150°. Farblose, stark hygroskopische Nadeln. Rf in Lsm. 2⁹) = 0,44 (Nachweis mit *Dragendorff*-Reagens).

$C_8H_{18}O_2NCl$ Ber. C 49,23 H 9,23% Gef. C 49,67 H 8,88%

Nor-allomuscarin-tetraphenylboronat: 0,1 g Nor-allomuscarin (XVI) wurden in 2 ml 0,1-n. Salzsäure gelöst und mit 0,3 g Natriumtetraphenylboronat in 2 ml Wasser gefällt. Umkristallisation aus Aceton-Wasser. Smp. 135°. Die Substanz hielt auch beim Trocknen im Hochvakuum bei 60° 1 Mol Kristallwasser zurück.

$C_{32}H_{38}O_2NB_2H_2O$ Ber. C 77,30 H 8,05% Gef. C 77,96 H 8,22%

Allomuscarinjodid (IIIa): Aus Nor-allomuscarin (XVI) in abs. Äther mit Methyljodid. Nadeln, umkristallisiert aus Isopropanol-Methyläthylketon. Rf: 0,75 (Lsm. 1¹⁰); 0,48 (Lsm. 2). Nicht hygroskopisch. Smp. 178°.

$C_8H_{20}O_2NJ$ Ber. C 35,89 H 6,69 N 4,65%
Gef. „ 35,90 „ 6,54 „ 4,81%

Allomuscarinchlorid (IIIc): aus Jodid in wässrigem Methanol mit Silberchlorid. Eingedampft. Rückstand kristallisierte beim Trocknen im Hochvakuum (anfängliches Erwärmen nötig). Umkristallisation aus Isopropanol-Methyläthylketon. Smp. 163—165°. Sehr hygroskopische Kristalle. Rf: 0,50 (Lsm. 1); 0,44 (Lsm. 2).

Allomuscarin-tetrachloraurat: aus Allomuscarinchlorid in konz. wässriger Lösung und konz. Goldchlorwasserstoffsäure. Gelbe Blättchen, umkristallisiert aus wässrigem Methanol, Smp. 80°.

Allomuscarinreineckat: aus Allomuscarinchlorid und konz. Ammoniumreineckatlösung. Feine Prismen, umkrist. aus Aceton-Wasser. Smp. 169°.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Nomenklatur für Stereoisomere des Muscarins wird festgelegt. Es werden Reaktionsbedingungen angegeben, die auf dem im Formelschema angedeuteten Weg aus einfachen Estern in guter Ausbeute zu racemischem Allomuscarin führen, obwohl als Zwischenprodukte Gemische diastereomerer Verbindungen auftreten.

Organisch-chemische Laboratorien
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
und der Rijksuniversiteit Utrecht (Holland).

⁹) Sec. Butanol-Äthanol-Eisessig-Wasser 5:5:1:5.

¹⁰) n-Butanol-Äthanol-Wasser 5:5:2.