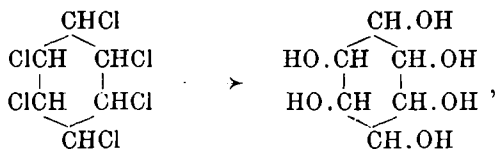


1. Totalsynthese des Diterpens  $C_{20}H_{32}$ , das identisch ist mit dem von Semmler und Rosenberg im blauen Campheröl aufgefundenen  $\alpha$ -Camphoren.
  2. Völlige Hydrierung des  $\alpha$ -Camphorens (Octahydro- $\alpha$ -camphoren,  $C_{20}H_{40}$ ).
  3. Invertierung des  $\alpha$ -Camphorens zum bicyclischen Diterpen Iso- $\alpha$ -camphoren.
  4. Völlige Hydrierung des Iso- $\alpha$ -camphorens (Hexahydro-iso- $\alpha$ -camphoren,  $C_{20}H_{38}$ ).
  5. Synthese von 5 weiteren Diterpenen und Bestimmung ihrer Daten.
  6. Synthese des Oxydes  $C_{20}H_{34}O$  der Diterpenreihe, das sich zu dem gesättigten Oxyd  $C_{20}H_{38}O$  reduzieren läßt.
  7. Totalsynthese des monocyclischen Sesquiterpens Cyclo-isopren-myrcen,  $C_{15}H_{24}$ .
  8. Darstellung des Cyclo-isopren-myrcen-trihydrochlorides vom Schmp.  $83^\circ$ ,  $C_{15}H_{24}, 3HCl$ .
  9. Völlige Hydrierung des Cyclo-isopren-myrcens (Hexahydro-cyclo-isopren-myrcen,  $C_{15}H_{30}$ ).
  10. Synthese von weiteren bicyclischen Sesquiterpenen vom Terpentypus von denen das eine event. mit  $\beta$ -Santalol identisch ist.
  11. Völlige Hydrierung des letzteren zu dem gesättigten Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{28}$ .
  12. Neue Methoden zur Synthese von monocyclischen Sesquiterpenen.
- Breslau, Technische Hochschule, Anfang Juni 1914.

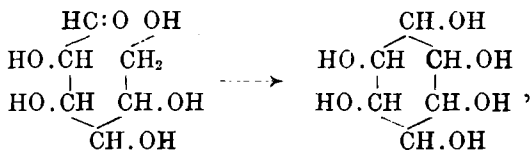
**291. Heinrich Wieland und Robert S. Wishart:  
Die Synthese des natürlichen Inosits.**

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 15. Juni 1914).

Weder durch Hydrolyse von Benzolhexachlorid:

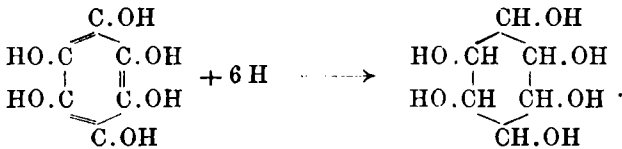


noch durch aldolartige Isomerisation einer Aldohexose:



noch auf irgend einem andren Weg ist es bisher gelungen, den im Tier-

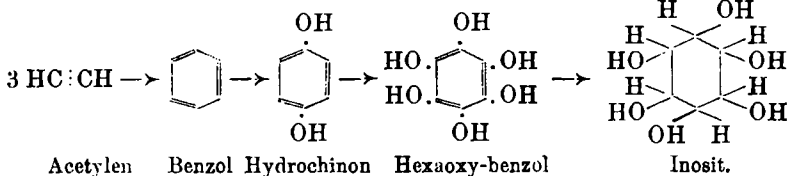
und Pflanzenreich als Inosit so weit verbreiteten oder auch einen isomeren Cyclohexit synthetisch zu gewinnen.<sup>1)</sup> Die fruchtbare Methode der Hydrierung mit fein verteilten Platinmetallen und Wasserstoff hat uns jetzt vom Hexaoxy-benzol aus dieses Ziel erreichen lassen.



Bei wechselnder Verteilung von Hydroxylgruppen und Wasserstoff auf die beiden Seiten der Sechsring-Ebene sind — neben einem racemischen — sieben inaktive Cyclohexite der Theorie nach voraus-zusehen. Von ihnen sind zwei natürlich vorkommende bekannt, der gewöhnliche Inosit (Muskelzucker, Phaseomannit) und der sog. Scyllit, der 1856 von Städeler<sup>1)</sup> in den Innenorganen von Hai-fischen aufgefunden und 1907 von Joh. Müller<sup>2)</sup> als Cyclohexit er-kannt worden ist.

Es ist ein glücklicher Zufall, daß bei der Hydrierung von Hexa-oxy-benzol gerade die wichtigste der sieben möglichen Konfigurationen, die des natürlichen Inosits entsteht. Man könnte versucht sein, aus dieser glatten Bildungsweise für den Inosit die *cis*-Konfiguration ab-zuleiten, in der alle Hydroxyl-Gruppen auf der einen, alle Wasser-stoffatome auf der andren Seite der Ringebene liegen, allein die Un-sicherheit, mit der Schlüsse auf die räumliche Gruppierung bei Ad-ditionen an die Kohlenstoffdoppelbindung vielfach behaftet sind, mahnt zur Vorsicht.

Die Totalsynthese des Inosits nimmt jetzt folgenden Weg:



Noch einfacher erfolgt sie vom Kohlenoxyd aus, das bekanntlich durch Kalium in Hexaoxy-benzolkalium (COK)<sub>6</sub> verwandelt wird.

Als Katalysator bei der Hydrierung wurde das schon viel-fach bewährte Palladiumschwarz benutzt. Die Reaktion gelingt nur mit reinstem Hexaoxy-benzol, das nach der prächtigen Methode von Nietzki und Benckiser<sup>3)</sup> dargestellt und mehrfach nach der

<sup>1)</sup> J. pr. [I] 73, 48 [1858].

<sup>2)</sup> B. 40, 1821 [1907].

<sup>3)</sup> B. 18, 499 [1885].

Angabe der Entdecker umkrystallisiert wurde. Im Anfang hatten wir mehrfach mit Mißerfolgen zu kämpfen, bis wir fanden, daß geringfügige Verunreinigungen und namentlich Spuren von Chlorwasserstoff — die dem gereinigten Präparat hartnäckig anhaften und durch Waschen mit Wasser entfernt werden mußten — die Hydrierung ganz und gar lahmlegen. Die Reaktion wurde in der etwas modifizierten Willstätterschen Schüttelbirne<sup>1)</sup> ausgeführt bei einer Temperatur von 50—55°. Bei der geringen Wasserlöslichkeit des Hexaoxybenzols muß man in Suspension arbeiten. 2 g in 30 ccm Wasser mit 1 g Palladiumschwarz geschüttelt, nahmen in 4 Stunden 820 ccm Wasserstoff auf; alle organische Substanz war jetzt gelöst. Eine Probe der Lösung färbte sich noch an der Luft, es war also noch autoxydable Substanz in ihr enthalten. Daher wurde noch 3 Stunden weiter geschüttelt, bis mit einem Gesamtverbrauch von 970 ccm Stillstand eintrat. Zum Schluß wurde noch 1 Stunde bei 80° geschüttelt. Dabei wurden nur mehr einige ccm Wasserstoff aufgenommen. Nach der Rechnung sollten 850 ccm Wasserstoff aufgenommen werden.

Der wasserhelle Inhalt der Birne wurde nun abfiltriert und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und festem Kali zur Trockne eingedampft. Nach kurzem Stehen begann in dem zurückbleibenden Sirup die Krystallisation. Man digerierte jetzt den Rückstand zweimal kräftig mit je 15 ccm Alkohol, in dem der Inosit sehr schwer löslich ist, goß den Alkohol ab und verrieb die fest gewordene Masse mit wenig Wasser. Hierbei wurde schon ein Teil des Inosits krystallisiert erhalten.

Nach Zugabe von soviel Alkohol, daß keine Fällung eintrat, ließ man stehen und gewann so ohne weitere Schwierigkeiten ca. 0.3 g Inosit. Er wurde zur Reinigung für die Analyse in wenig heißem Wasser gelöst, dazu gab man einige Tropfen Alkohol und ließ dann in der Kälte auskrystallisieren. Die Krystalle wurden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zeigten dann den Schmp. 218—219° (unkorr.), den gleichen, den auch Maquenne<sup>2)</sup> angibt und den auch ein am gleichen Thermometer geprüftes Kontrollpräparat von Inosit besaß. Bei der Mischprobe änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

Mikroanalyse nach Pregl: 11.715 mg Sbst.: 17.26 mg CO<sub>2</sub>, 7.20 mg H<sub>2</sub>O.  
— 13.330 mg Sbst.: 19.55 mg CO<sub>2</sub>, 8.01 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 40.00, H 6.67.  
Gef. » 40.18, 40.00, » 6.83, 6.68.

Wir haben außerdem noch eine Probe unseres Präparats gleichzeitig mit natürlichem Inosit aus wenig 50-prozentiger Essigsäure um-

<sup>1)</sup> B. 45, 1472 [1912]; 46, 3330 [1913].      <sup>2)</sup> A. ch. [6] 12, 570 [1887].

krystallisiert. In beiden Fällen wurde die gleiche Krystallisation beobachtet, unter dem Mikroskop waren die Krystalle der beiden Proben — längliche Prismen mit schräger Abschneidung — nicht von einander zu unterscheiden.

Im übrigen stimmten die Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften unseres Inosits in allen Punkten vollkommen mit denen der Kontrollsubstanz. Wir haben schließlich noch, um bei der Feststellung der Identität gar nichts zu versäumen, unser Präparat mit Essigsäureanhydrid und wenig Chlorzink acetyliert<sup>1)</sup>. Der erhaltene Hexaacetyl-inosit wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Wie bei einem Vergleichspräparat gewann man glänzende Schuppen vom scharfen Schmp. 210—211°. Das Kontrollpräparat schmolz am gleichen Thermometer bei 211°, eine Mischprobe bei 210—211°.

Wir haben bei dem hier beschriebenen Versuch die Einzelausbeuten, die sich natürlich nicht auf die angegebenen 0.3 g beschränken, nicht festgestellt, haben aber, ohne die Mutterlauge völlig durchzuarbeiten, schon mehr als 1 g Inosit erhalten, so daß wir die Synthese des Inosits im Anschluß an die schöne Arbeit von Nietzki und Benckiser als Präparat für den Laboratoriumsunterricht empfehlen können.

### 292. Heinrich Wieland: Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge (III).

[Aus dem Chemischen Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 13. Juni 1914.)

In der letzten Abhandlung<sup>2)</sup> habe ich den Nachweis geführt, daß typische biologische Oxydationen ohne Beteiligung von Sauerstoff vor sich gehen können. Die am längsten bekannte Oxydation, die durch die Alkohol-Oxydase der Essigsäurebakterien erfolgende Überführung von Alkohol in Essigsäure, wurde mit aller Schärfe als Dehydrierungsreaktion erwiesen. Während man bisher fast allgemein die freilich unbewiesene Anschauung hatte, daß die im organischen Leben vor sich gehenden Oxydationen unter katalytischer Mithilfe von sauerstoff-aktivierenden Fermenten (im Sinne der Engler-Bachschenschen Peroxyd-Theorie) verlaufen, konnte ich für eine Reihe von Fällen einwandfrei sicherstellen, daß die Fermentwirkung vielmehr in einer Aktivierung des Wasserstoffs besteht, der dann gleich nascentem Wasserstoff an geeignete Wasserstoffacceptoren abgegeben wird. Der

<sup>1)</sup> Nach Maquenne, a. a. O.

<sup>2)</sup> B. 46, 3327 [1913].