

233. Georg Hahn: *Synthese des Mezcalins*¹⁾ (*Entgegnung auf die „Berichtigung“ von K. H. Slotta und G. Szyszka*²⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 12. Juni 1934.)

In der als „Berichtigung“ bezeichneten Bemerkung zu der Arbeit von G. Hahn und H. Wassmuth: „Synthese des Mezcalins“ stellen Slotta und Szyszka die 8 Stufen unserer Synthese (nicht 10, wie Slotta angibt, denn Elemicin-Ozonid und der [Trimethoxy-phenyl]-acetaldehyd sind lediglich Zwischenstufen, die nicht isoliert werden, wie aus unserer Abhandlung klar ersichtlich ist) den 4 Etappen ihrer Methode gegenüber, wobei diese, sowohl was Ausbeute als auch die Dauer betrifft, der unseren überlegen erscheint.

Dies wurde von uns auch nicht in Zweifel gezogen, sondern (besonders in der zitierten Privatmitteilung) darauf hingewiesen, daß unsere und die Erfahrungen anderer Forscher mit der elektrolytischen Reduktion derart seien, daß diese Methode als besondere Schwierigkeit anzusehen sei, deren Unbeliebtheit sich auch in dem geringen Anwendungsbereich ausdrücke, das man dem seit langem bekannten und anfangs sehr verheißungsvollen Verfahren heute in der Literatur zuerkenne. Sei es, daß die Reinheit des Bleiblechs zu empfindlich, sei es, daß für jede Reaktion erst die Stromdichte, Badspannung, Temperatur usw. ermittelt werden muß, was die Anwendbarkeit erschwert, oder auch eine eventuelle Apparate-Konstante die Übertragung der Erfahrungen nicht ohne weiteres möglich macht. All' dies hindert natürlich nicht, daß eine bestimmte Reaktion sich in der gleichen Apparatur gut wiederholen läßt, wenn alle Bedingungen einmal richtig erkannt sind.

Wir glauben daher nach wie vor, daß in all' den Fällen, in denen billige Allylverbindungen vorliegen, oder die für die anderen Methoden notwendigen Aldehyde nicht oder nur schwer zu erhalten sind, wie z. B. beim Myristicin u. a., unsere Methode vorzuziehen ist.

So stellt sich das von Slotta angeführte Beispiel des Homo-piperonyl-amins nach unserer Lesart folgendermaßen dar:

Hahn und Schales ³⁾ :	Slotta u. Szyszka
	Safrol
Homo-piperonal-Oxim	(1) Iso-safrol
Homo-piperonylsäurenitril	(2) Piperonal
Homo-piperonylamin	(3) Methylendioxy- ω -nitro-styrol
	(4) Homo-piperonylamin

Denn wenn Hr. Slotta seine Synthese mit dem Piperonal beginnen läßt, so muß er hinzufügen, daß dies das Dreifache des Safrols kostet. Wie Hr. Schales fand, kann man das durch Hydrieren des Safrol-Ozonids erhaltene Homo-piperonal sofort als Oxim zur Abscheidung bringen.

Schließlich muß betont werden, daß die für den Endzweck der beiderseitigen Arbeiten, nämlich den Aufbau von Iso-chinolin, nötigen [Oxy-phenyl]-essigsäuren entweder durch Oxydation der Oxy-homo-benzaldehyde oder durch Verseifung der entsprechenden, nach unserer Methode erhaltenen Nitrile in sehr einfacher Weise erhalten werden können, worüber später

¹⁾ G. Hahn u. H. Wassmuth, B. **67**, 696 [1934].

²⁾ K. H. Slotta u. G. Szyszka, Journ. prakt. Chem. [2] **137**, 339 [1933].

³⁾ noch unveröffentlicht.

berichtet wird. Slotta und Haberland⁴⁾ müssen dagegen folgenden Weg beschreiten: 1) Piperonal, 2) Methylen-dioxy-mandelsäurenitril, 3) Salzsaurer Imino-äther, 4) Methylen-dioxy-mandelsäure-methylester, 5) [3.4-Methylen-dioxy-phenyl]-chlor-essigester, 6) [3.4-Methylen-dioxy-phenyl]-methoxy-essigsäure, 7) Homo-piperonylsäure.

234. Georg Hahn: Entgegnung auf die Bemerkung von G. Barger¹⁾ zu der Arbeit von G. Hahn, E. Kappes und H. Ludewig über Yohimbin²⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 12. Juni 1934.)

Mit Hrn. Barger bedauern auch wir, daß im Zitat der Arbeit von G. Barger und C. Scholz³⁾ versehentlich nur der erstere der beiden Autoren von uns genannt worden ist, während — wie Hr. Barger in seiner Bemerkung mitteilt — die Resultate der genannten Arbeit „in allererster Linie“ Hrn. C. Scholz zu verdanken sind. Wir bitten Hrn. Scholz nachträglich um Entschuldigung, mit der Bemerkung, daß es in Deutschland üblich ist, denjenigen an erster Stelle zu nennen, dem das größte Verdienst an der Arbeit zukommt.

Was die übrigen Beanstandungen seitens des Hrn. Barger betrifft, so können wir nur nochmals hervorheben, daß: I) die HHrn. Scholz und Barger die von Mendlik und Wibaut⁴⁾ aufgefundenen Selen-Dehydrierungsprodukte (Yohimbin wird 30 Min. mit Selen auf 360° erhitzt) zum Ausgangsmaterial genommen haben, was eine, von ihnen ausdrücklich hervorgehobene Unsicherheit hinsichtlich der Unversehrtheit des Ring-Skeletts bedingt. II) daß die HHrn. Scholz und Barger durch Verbesserung der von Mendlik und Wibaut ausgeführten Alkalischemelze des Keto-yobyrins Nor-harman und 2.3-Dimethyl-benzoessäure erhielten, wodurch für das Carboxyl im Yohimbin Stellung 16 oder 19 in Frage kam.

Da wir durch ganz gelinde Methoden (Dehydrierung des Yohimbins bei Zimmer-Temperatur bzw. 80—100° mit Bleitetraacetat und Spaltung des erhaltenen Tetradehydro-yohimbins mit Amylalkohol. Kalilauge, also bei etwa 140°) Harman und *m*-Toluylsäure als einzige Spaltstücke erhielten, aus denen sich die Konstitution des Yohimbins mit Stellung 16 des Carboxyls eindeutig ergab, erlauben wir uns, auf unserer Feststellung zu beharren, daß damit die beiden oben angeführten Unsicherheiten behoben seien.

Wenn nun Hr. Barger in seiner Bemerkung sagt: „was erstere (nämlich die Stellung der Carboxylgruppe) anlangt, so haben wir das Kohlenstoffatom 16 bevorzugt, was Hahn und Mitarbeiter als „eindeutig“ übernehmen“, so ist das angesichts der von uns gegebenen Beweisführung eine Auffassung der Tatsachen, die ich zurückweisen muß.

4) K. H. Slotta u. G. Haberland, Journ. prakt. Chem. [2] **139**, 211 [1934].

1) G. Barger, B. **67**, 1124 [1934].

2) G. Hahn, E. Kappes u. H. Ludewig, B. **67**, 686 [1934].

3) G. Barger u. C. Scholz, Helv. chim. Acta **16**, 1334 [1933].

4) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 91 [1931].