

## Hydrolyse des Strohes.

1 g feingeschnittenes, mit Alkohol/Benzol extrahiertes Roggen-Stroh wurde in 100–200 g auf  $-10^{\circ}$  abgekühlter Schwefelsäure mit 72%  $H_2SO_4$  eingetragen die durch einen rasch rotierenden Flügel-Rührer dauernd durchgewirbelt wurde. Die Säure färbte sich sofort honiggelb und wurde deutlich viscos. Das Stroh ging schon innerhalb weniger Stunden in Lösung. Der Vorsicht halber wurde die Behandlung bisher immer 24 Stdn. fortgesetzt, dann schwammen in der Säure nur noch die Mineralbestandteile, die, wie bei der Veraschung, vollständig die äußere Form der Strohteile behielten. Ihre Abtrennung durch Filtration — der schwierigste Teil des Versuchs — gelang in Quarzfiltern, wobei durch Kühlung des Filters dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur nicht über  $-5^{\circ}$  stieg. Schon bei  $0^{\circ}$  färbte sich die Säure dunkel, bei genügender Kühlung blieb sie aber hellgelb. Der Boden der in einer Kälte-Mischung stehenden Saugflasche war mit Eis bedeckt, so daß jede Erwärmung der Säure durch Verdünnen vermieden wurde. Es schied sich ein weißlicher, flockiger Niederschlag aus, der abzentrifugiert und mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefel-Reaktion (Hepar-Probe) ausgewaschen wurde. Zur Analyse wurde im Vakuum bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Der Rückstand auf dem Quarzfilter war dunkelbraun. Der genaue Asche-Gehalt und die Ursache der Färbung sollen noch festgestellt werden.

Wir geben im einzelnen noch folgende Versuchsdaten:

Elementaranalyse der flockigen Substanz aus zwei verschiedenen Ansätzen:

I. 0.0430 g Sbst.: 0.0632 g  $CO_2$ , 0.0198 g  $H_2O$ , 0.0060 g Asche. — II. 0.0512 g Sbst.: 0.0849 g  $CO_2$ , 0.0266 g  $H_2O$ , 0.0008 g Asche.

Gef. (ber. auf asche-freie Sbst.:	C	H
	I) 46.58, II) 45.94,	5.98, 5.90.
Ber. für $C_6H_{10}O_5$	44.42,	6.22.
$2C_6H_{10}O_5 - H_2O$	47.04,	5.93.

## 7. L. v. Vargha: Über die Konstitution des Monobenzal-*d*-sorbit's. Eine Synthese der *l*-Xylose.

[Aus d. I. Chem. Institut d. Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität, Szeged.]  
(Eingegangen am 28. November 1934.)

Nachdem die Arbeiten, welche die Konstitutions-Aufklärung der Monosaccharide zum Ziele hatten, so gut wie abgeschlossen sind, bleibt eine weitere Aufgabe der Forschung, neue Wege zu finden, welche die Überführung der Zucker ineinander, d. i. auch die Synthese seltener Zucker, ermöglichen. Ein geeignetes Ausgangsmaterial zu solchen synthetischen Arbeiten haben wir in dem Monobenzal-*d*-sorbit erblickt, nachdem unsere Bemühungen, ein dem 1,2-Monoaceton-*d*-mannit<sup>1)</sup> analoges *d*-Sorbit-Derivat mittels der Borsäure-Methode herzustellen, nicht zum Erfolg geführt hatten. Diese, zuerst von J. Meunier<sup>2)</sup> 1890 beschriebene Verbindung von bisher unbekannter Konstitution, kann aus *d*-Sorbit und Benzaldehyd in Gegenwart von verd. Salzsäure in einheitlich krystallisierter Form leicht hergestellt werden.

<sup>1)</sup> L. v. Vargha, B. 66, 1394 [1933].

<sup>2)</sup> J. Meunier, Compt. rend. Acad. Sciences 110, 577 [1890].

Es galt also, zunächst die Lage des Benzal-Restes zu ermitteln. Für die Konstitution des Monobenzal-sorbit kommen theoretisch zahlreiche Möglichkeiten in Frage, von denen jedoch die folgenden vier wahrscheinlich sind: 1) 1.2-, 2) 1.3-, 3) 5.6-, 4) 4.6-Monobenzal-*d*-sorbit, in denen also eines der beiden primären Hydroxyle an der Bindung des Benzal-Restes teilnimmt, und die entweder ein 5- oder ein 6-gliedriges Ringsystem besitzen. Diese Voraussetzungen haben sich experimentell als richtig erwiesen, denn die folgende Beweisführung schließt auch die übrigen Möglichkeiten aus.

Zur Entscheidung unter den obigen Formeln haben wir zunächst die Methode von Criegee<sup>3)</sup> herangezogen. Der Verlauf der Oxydation mit überschüssigem Bleitetraacetat in Eisessig-Lösung wurde jodometrisch verfolgt. Aus den analytischen Ergebnissen ergab sich, daß der Monobenzal-sorbit innerhalb 1 Stde. 1 Mol. Bleitetraacetat verbraucht. Dann verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich, aber es kommt nicht einmal nach Verbrauch von 3 Mol. Bleitetraacetat zum Stillstand. Nun haben wir den Versuch mit 1 Mol. Bleitetraacetat wiederholt. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich eine Substanz isolieren, welche noch die Benzal-Gruppe enthielt und die typischen Eigenschaften eines Zuckers zeigte. So liefert sie mit Phenyl-hydrazin ein schön krystallisierendes Hydrazon, welches zur Charakterisierung der Verbindung besonders geeignet ist. Nach Entfernen der Benzal-Gruppe durch Hydrolyse mit Essigsäure haben wir den freien Zucker in krystallisiertem Zustande gewonnen. Er erwies sich nach Schmp. und Drehung mit der von E. Fischer und O. Ruff<sup>4)</sup> aus *l*-Gulonsäurelacton durch Abbau mit Wasserstoffsperoxyd synthetisch hergestellten *l*-Xylose (VII) vollkommen identisch. Auch sein Tetraacetat zeigte die Eigenschaften der bekannten Tetraacetyl- $\beta$ -*d*-xylose<sup>5)</sup> mit Ausnahme des optischen Drehungsvermögens, das den gleichen Zahlenwert mit entgegengesetztem Vorzeichen aufwies. Die *l*-Xylose läßt sich aus dem Monobenzal-sorbit mit etwa 70-proz. Ausbeute gewinnen, so daß nun dieser bisher sehr schwer zugängliche Zucker auf einfachem Wege leicht dargestellt werden kann.

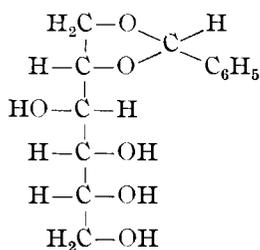
Aus den geschilderten experimentellen Ergebnissen geht hervor, daß für die Konstitution des Monobenzal-sorbit nur noch Formel I und II in Frage kommen, denn in den anderen beiden Fällen müßte die Oxydation mit Bleitetraacetat zu *d*-Arabinose-Derivaten führen. Weitere Anhaltspunkte lieferte das Studium der Aceton-Derivate des Monobenzal-sorbit. Der Monobenzal-sorbit nimmt bei vorsichtiger Acetonierung mit Kupfersulfat zuerst eine Aceton-Gruppe auf. Der entstandene Monobenzal-monoaceton-sorbit kann durch die Formeln III oder IV veranschaulicht werden, denn die Substanz nimmt bei längerem Schütteln mit Aceton und Kupfersulfat noch eine zweite Aceton-Gruppe auf; die Anwesenheit einer freien primären Hydroxyl-Gruppe ist dann mit Tritylchlorid nicht nachweisbar. Formel III stellt ein Analogon des 1.2, 5.6-Diaceton-mannits<sup>1)</sup> dar; beide Verbindungen enthalten in *trans*-Stellung zwei benachbarte Hydroxyl-Gruppen. Nun konnte H. O. L. Fischer<sup>6)</sup> zeigen, daß der 1.2, 5.6-Diaceton-

<sup>3)</sup> R. Criegee, L. Kraft, B. Rank, A. 507, 159 [1933].

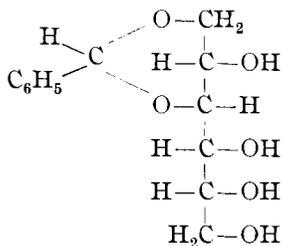
<sup>4)</sup> E. Fischer, O. Ruff, B. 33, 2145 [1900].

<sup>5)</sup> W. E. Stone, Amer. chem. Journ. 15, 653 [1895].

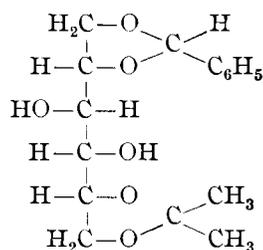
<sup>6)</sup> H. O. L. Fischer, E. Baer, Helv. chim. Acta 17, 622 [1934].



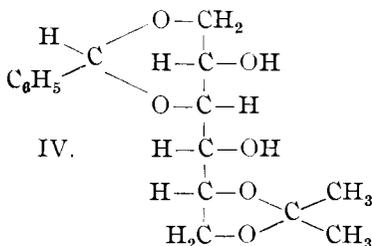
I.



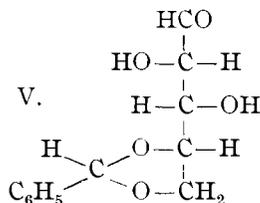
II.



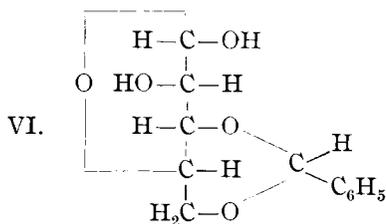
III.



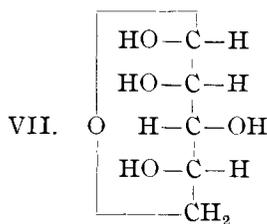
IV.



V.



VI.

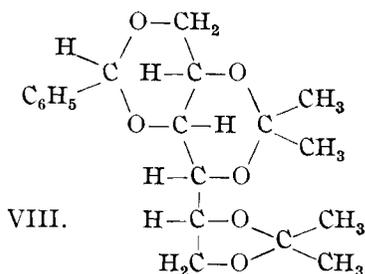


VII.

mannit nach Criegee mit Bleitetraacetat in Benzol-Lösung glatt in 2 Mole Aceton-*d*-glyceraldehyd zu spalten ist. Wenn also dem Monobenzal-monoceton-sorbit Formel III entspricht, so sollte eine Oxydation mit Bleitetraacetat vor sich gehen, im Falle von Formel IV war dagegen keine Oxydation zu erwarten. Die ausgeführten Versuche entschieden für Formel IV. Es folgt also, daß der Monobenzal-sorbit als 1,3-Monobenzal-*d*-sorbit (II) und die aus ihm durch Oxydation gewonnene Benzal-*l*-xylose als 3,5-Benzal-*l*-xylo-furanose (VI) zu bezeichnen ist.

Um diese Feststellungen zu sichern, haben wir noch die Benzal-*l*-xylose untersucht. Für diese Substanz kommt Formel V oder VI in Frage. Bei der Acetylierung könnten beide Verbindungen zwei Acetyl-Radikale aufnehmen, von denen das aus Formel V herstammende Acetyl-Derivat eine freie Aldehyd-Gruppe haben muß, da Zucker-Derivate mit Propylenoxyd-Ring bisher nicht bekannt geworden sind. Formel VI enthält einen Furan-Ring, das aus ihm hervorgehende Diacetyl-Derivat darf also keine Aldehyd-Eigenschaften besitzen. Die Versuche sprechen wieder für Formel VI, denn die aus der Benzal-*l*-xylose durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin erhaltene Diacetyl-benzal-*l*-xylose zeigt keine Aldehyd-Eigenschaften: sie liefert mit Phenyl-hydrazin kein Hydrazone und rötet fuchsin-schweifige Säure nicht. Die letztere Aldehyd-Reaktion ist auch bei der Benzal-*l*-xylose selbst negativ.

Die geschilderten experimentellen Befunde lassen sich durch Modell-Versuche veranschaulichen. Es zeigt sich nämlich beim Aufbau des *d*-Sorbit-Moleküls, daß die Hydroxyl-Gruppen 1 und 3 bzw. 2 und 4 einander räumlich nahe liegen, so daß die Reaktion mit Benzaldehyd bzw. mit Aceton unter Bildung von 6-gliedrigen Ringen leicht vor sich gehen kann. Die Projektion der räumlichen Verhältnisse führt z. B. im Falle des 1,3-Benzal-2,4, 5,6-diaceton-*d*-sorbits zum Formelbild VIII.



Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Oxydation des 1,3-Monobenzal-sorbits nach Criegee überwiegend an den Kohlenstoffatomen 5 und 6 vor sich geht, trotzdem das Molekül an den Kohlenstoffatomen 4 und 5 ebenfalls in *cis*-Stellung befindliche Hydroxyl-Gruppen trägt. Von präparativen Gesichtspunkten aus ist bemerkenswert, daß das Oxydationsmittel in solchen Fällen offenbar zuerst an der primären Hydroxyl-Gruppe angreift.

Vor kurzem konnten O. Th. Schmidt und R. Treiber<sup>7)</sup> zeigen, daß *d*-Xylose in Pyridin teilweise in *d*-Xyloketose umgelagert wird. So gelangten die genannten Forscher zum optischen Antipoden der von P. A. Levene und La Forge<sup>8)</sup> aus Harn isolierten *l*-Xyloketose. Da wir über genügende Mengen von *l*-Xylose verfügten, haben wir, genau nach den Vorschriften von Schmidt und Treiber arbeitend, die Synthese der natürlichen *l*-Xyloketose ausgeführt. Das erhaltene *p*-Bromphenyl-hydraxon erwies sich nach Schmp. und Drehung mit dem von Levene und La Forge beschriebenen *l*-Xyloketose-*p*-Bromphenyl-hydraxon vollkommen identisch.

Der „Rockefeller Foundation“ danke ich für die gewährte materielle Unterstützung verbindlichst.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1,3-Monobenzal-*d*-sorbit (II).

Die Substanz wird im Prinzip nach J. Meunier folgendermaßen hergestellt: Eine Lösung von 25 g Sorbit (es wurde das Präparat der Firma Fraenkel & Landau verwendet) in 25 ccm Wasser wird auf der Maschine mit 2,5 ccm konz. Salzsäure und 13,5 g Benzaldehyd 6—7 Std. kräftig geschüttelt. Während dieser Zeit verschwindet allmählich der Benzaldehyd und scheidet sich der Monobenzal-sorbit in Form eines dicken Krystallbreis aus. Nach dem Abkühlen im Eis-Schrank wird die Substanz abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle werden abfiltriert, bevor noch die Ausscheidung von amorphem Dibenzal-sorbit beginnt. Nach 2-maligem Umkrystallisieren ist die Substanz analysenrein. Farblose Nadeln. Schmp. 172—173°. Der Monobenzal-sorbit ist ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in Alkohol, gut löslich in Pyridin. Ausbeute etwa 50% d. Th.

$$[\alpha]_D^{20} = +5.6^{\circ} \text{ (Wasser, } c = 0.53\text{)}.$$

<sup>7)</sup> O. Th. Schmidt, R. Treiber, B. **66**, 1765 [1933].

<sup>8)</sup> P. A. Levene, La Forge, Journ. biol. Chem. **18**, 319 [1914].

1.3-Monobenzal-5.6-monoaceton-*d*-sorbit (IV).

10 g Monobenzal-sorbit werden in 200 ccm Aceton mit 20 g wasserfreiem Kupfersulfat 12—20 Stdn. geschüttelt. Nach dem Filtrieren und Eindampfen der Lösung krystallisierte man den Rückstand 2-mal aus heißem Benzol um. Farblose, sehr feine Nadelchen. Schmp. 179°. Ausbeute 3 g. Die Substanz reagiert mit Tritylchlorid in Pyridin nicht.

$$[\alpha]_D^{20} = +19.0^{\circ} \text{ (Chloroform, } c = 2.47\text{)}.$$

4.593 mg Sbst.: 10.435 mg CO<sub>2</sub>, 3.055 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (310.17). Ber. C 61.90, H 7.15. Gef. C 61.97, H 7.44.

1.3-Monobenzal-2.4, 5.6-diaceton-*d*-sorbit (VIII).

2 g 1.3-Monobenzal-sorbit oder 1.3-Monobenzal-5.6-monoaceton-sorbit werden in 40 ccm Aceton mit 4 g wasserfreiem Kupfersulfat 48 Stdn. geschüttelt. Hierauf wird die filtrierte Lösung eingedampft und der bereits krystalline Rückstand aus 40-proz. Alkohol umgelöst. Farblose, lange Nadeln. Schmp. 131—132°. Die Substanz ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, unlöslich in Wasser. Ausbeute fast quantitativ.

$$[\alpha]_D^{20} = +26.7^{\circ} \text{ (Chloroform, } c = 2.43\text{)}.$$

5.305 mg Sbst.: 12.630 mg CO<sub>2</sub>, 3.665 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> (350.21). Ber. C 65.10, H 7.48. Gef. C 64.93, H 7.73.

3.5-Monobenzal-*l*-xylo-furanose (VI).

Eine Suspension von 13.5 g fein pulverisiertem Monobenzal-sorbit und 22.5 g Bleitetraacetat (1 Mol) in 135 ccm Eisessig wird auf der Maschine 1 Stde. geschüttelt, bis alles Bleitetraacetat verbraucht ist. Hierauf dampft man die Lösung im Vakuum bei 40° Badtemperatur bis zur Sirup-Konsistenz ein. Der Rückstand wird in 50 ccm kaltem Wasser und 150 ccm Essigester aufgenommen, die Essigester-Schicht mit 50 ccm Wasser ausgeschüttelt und im Vakuum eingedampft. Der so erhaltene Sirup (11—12 g), welcher beim Stehen im Exsiccator pulverisierbar wird, ist rein genug zu weiteren Umsetzungen. Zur Krystallisation, die ziemlich verlustreich ist, löst man den Sirup in möglichst wenig Alkohol, versetzt mit dem gleichen Volumen Wasser und filtriert von einem ausgeschiedenen, amorphen Niederschlag ab. Beim Stehen im Eis-Schrank krystallisiert die Substanz allmählich in langen, feinen Nadeln aus. Sie wird aus stark verdünntem Alkohol umgelöst. Schmp. unscharf bei 184° unt. Zers. Die 3.5-Benzal-*l*-xylose krystallisiert mit 1/2 Mol Wasser; sie ist leicht löslich in Alkohol, Essigester und Pyridin, schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol. Sie reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme, rötet aber fuchsin-schweflige Säure nicht. Eine Mutarotation konnte nicht beobachtet werden.

$$[\alpha]_D^{20} = +36.5^{\circ} \text{ (Alkohol, } c = 1.15\text{)}.$$

Zur Analyse wurde die Substanz in Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

5.500 mg Sbst.: 12.163 mg CO<sub>2</sub>, 3.012 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (238.1). Ber. C 60.48, H 5.92. Gef. C 60.31, H 6.13.

3.5-Monobenzal-*l*-xylose-Phenyl-hydrizon: 1 g der sirupösen Benzal-*l*-xylose wird in 10 ccm 50-proz. Alkohol gelöst und mit 0.6 g Phenyl-hydrazin in 5 ccm 20-proz. Essigsäure versetzt. Die Substanz fällt sofort ölig aus, wird aber beim Reiben schnell krystallin. Zur Reinigung löst

man sie aus heißem Alkohol unter Zugabe des gleichen Volumens Wassers um. Schwach gelbe, fast farblose Nadelchen. Schmp. 185°. Das Hydrazon ist leicht löslich in Aceton, Essigester, schwer löslich in Chloroform, Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. Die anfangs fast farblosen Lösungen werden beim Stehen in kurzer Zeit intensiv gelb. Ausbeute 1.1 g.

$$[\alpha]_D^{20} = +28.0^{\circ} \text{ (Methanol, } c = 1.04).$$

$$4.060 \text{ mg Sbst.: } 9.775 \text{ mg CO}_2, 2.322 \text{ mg H}_2\text{O.}$$

$$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2 \text{ (328.17). Ber. C } 65.82, \text{ H } 6.14. \text{ Gef. C } 65.66, \text{ H } 6.40.$$

### 1.2-Diacetyl-3.5-benzal-*l*-xylo-furanose.

2 g scharf getrocknete, amorphe Benzal-*l*-xylose werden in 10 ccm Pyridin mit 3 ccm Essigsäure-anhydrid 24 Stdn. bei 15—20° aufbewahrt. Hierauf gießt man die Lösung in Eiswasser und fällt die ausgeschiedene amorphe Substanz aus Alkohol mit Wasser 2-mal um. Die Diacetyl-benzal-*l*-xylose stellt ein weißes, amorphes Pulver dar; sie ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, unlöslich in Wasser und Petroläther. Schmp. unscharf ab 90°. Sie reagiert weder mit Phenyl-hydrazin, noch rötet sie fuchsin-schweflige Säure.

$$[\alpha]_D^{20} = +20.6^{\circ} \text{ (Chloroform, } c = 2.62).$$

$$3.395 \text{ mg Sbst.: } 7.388 \text{ mg CO}_2, 1.810 \text{ mg H}_2\text{O.}$$

$$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7 \text{ (322.14). Ber. C } 59.61, \text{ H } 5.63. \text{ Gef. C } 59.35, \text{ H } 5.97.$$

### $\beta$ -*l*-Xylose (VII).

10 g der amorphen 3.5-Monobenzal-*l*-xylose werden in 100 ccm 10-proz. Essigsäure am Rückfluß-Kühler 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf destilliert man das Lösungsmittel und den gebildeten Benzaldehyd im Vakuum ab. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, filtriert und dampft nochmals im Vakuum ein. Der sirupöse Rückstand wird in heißem Alkohol gelöst; nach dem Filtrieren beginnt bald die Krystallisation, die im Eisschrank, zum Schluß durch Zugabe von Äther, vervollständigt wird. Schmp. 144°. Ausbeute 70% d. Th., auf Monobenzal-sorbit berechnet. Die *l*-Xylose zeigt in wäßriger Lösung eine zunehmende Mutarotation, die bereits in 1 Stde. beendet ist.

Anfangs-Drehung:  $[\alpha]_D^{20} = -79.3^{\circ}$ , Gleichgewichts-Drehung:  $[\alpha]_D^{20} = -18.6^{\circ}$  (Wasser,  $c = 2.52$ ).

$$4.135 \text{ mg Sbst.: } 6.080 \text{ mg CO}_2, 2.535 \text{ mg H}_2\text{O.}$$

$$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 \text{ (150.08). Ber. C } 39.98, \text{ H } 6.72. \text{ Gef. C } 40.10, \text{ H } 6.86.$$

$\beta$ -Tetraacetyl-*l*-xylose: 1 g *l*-Xylose wird mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid und 0.5 g wasser-freiem Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Eingießen in Eiswasser krystallisiert die Substanz aus; sie wurde aus 60-proz. Alkohol umgelöst. Farblose Nadeln. Schmp. 126°.

$$[\alpha]_D^{20} = +25.7^{\circ} \text{ (Chloroform, } c = 2.02).$$

Stone hat für die  $\beta$ -Tetraacetyl-*d*-xylose den Schmp. 126° und  $[\alpha]_D^{20} = -25.2^{\circ}$  gefunden.

$$3.850 \text{ mg Sbst.: } 6.931 \text{ mg CO}_2, 2.075 \text{ mg H}_2\text{O.}$$

$$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_9 \text{ (318.14). Ber. C } 49.03, \text{ H } 5.70. \text{ Gef. C } 49.10, \text{ H } 6.03.$$

Umwandlung der *l*-Xylose in *l*-Xyloketose.

Die Reaktion wurde mit dem Pyridin-Verfahren genau nach den Vorschriften von O. Th. Schmidt und R. Treiber<sup>7)</sup> ausgeführt, nur haben wir an Stelle der *d*-Xylose *l*-Xylose verwendet. Daher verzichteten wir auf die nähere Beschreibung, sondern verweisen auf die zitierte Publikation der genannten Forscher. Das von uns isolierte *l*-Xyloketose-*p*-Bromphenyl-hydrason besaß die von Levene und La Forge<sup>8)</sup> bzw. von Schmidt und Treiber aufgefundenen Eigenschaften. Schmp. 128<sup>o</sup>.

Anfangs-Drehung:  $[\alpha]_D^{20} = -25.8^{\circ}$ , Gleichgewichts-Drehung nach 6 Tagen:  $[\alpha]_D^{20} = +31.5^{\circ}$  (Pyridin,  $c = 2.16$ ).

### 8. Georg Hahn und Otto Schales: Über $\beta$ -[Oxy-phenyl]-äthylamine und ihre Umwandlungen, III. Mitteil.: Synthese von Benzylisochinolininen unter physiologischen Bedingungen.

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

(Eingegangen am 28. November 1934.)

In den beiden vorangehenden Mitteilungen<sup>1)</sup> haben wir zeigen können, daß man, ausgehend von [Oxy-phenyl]-allylverbindungen, mit gutem Erfolg zu (auf keinem anderen Wege leicht erhältlichen<sup>2)</sup>) [Oxy-phenyl]-acetaldehyden gelangen kann, aus denen man dann in glatter Reaktion über ihre Oxime die entsprechenden [Oxy-phenyl]-äthylamine erhält. Wie wir in der I. Mitteilung ankündigten, sollte die Frage untersucht werden, mit welchen Komponenten der Isochinolin-Ringschluß in der Pflanze vor sich geht. Von den vier von uns erwogenen Möglichkeiten: 1) [Oxy-phenyl]-äthylamin + Aldehyd, 2) [Oxy-phenyl]-äthylamin +  $\alpha$ -Keto-säure, 3) [Oxy-phenyl]-alanin + Aldehyd und 4) [Oxy-phenyl]-alanin +  $\alpha$ -Keto-säure, ist die Kondensation 1) von Pictet und Spengler<sup>3)</sup>, Winterstein und Trier<sup>4)</sup>, sowie von R. Robinson<sup>5)</sup> bereits als die wahrscheinlichste formuliert worden, ohne daß sie von ihnen durch ein — unter physiologischen Bedingungen angestelltes — Experiment bestätigt worden wäre.

Der erste, der allgemein die Forderung erhob, die Biogenese der Naturstoffe durch Versuche unter physiologischen Bedingungen zu untersuchen, war C. Schöpf<sup>6)</sup>. Am Beispiel der Bildung der Chinolinring-Alkaloide konnte er zeigen, daß die Kondensation von *o*-Amino-benzaldehyd und Acetessigsäure in der Zelle möglich sein kann. Vor Abschluß unserer Arbeitsreihe erschien seine zweite Abhandlung<sup>7)</sup>, in der Schöpf die Robinsonsche Ansicht, daß nur [Oxy-phenyl]-äthylamine — bei denen also das am Ringschluß beteiligte Wasserstoffatom durch die freie *para*-ständige Hydroxylgruppe aktiviert ist — für die Biosynthese der Isochinolin-Alkaloide in Frage kommen, der experimentellen Nachprüfung unterzieht. Er stellte fest, daß

1) I. Mitteil. B. **67**, 696 [1934]; II. Mitteil. B. **67**, 1486 [1934].

2) vergl. z. B. Weerman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **37**, 1 [1918].

3) Pictet u. Spengler, B. **44**, 2030 [1911].

4) Winterstein u. Trier, „Die Alkaloide“, Berlin 1910.

5) R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1917**, 894; vergl. auch den zusammenfassenden Vortrag von Barger, IX. Congreso Internacional de Quimica Pura y Aplicada, Conferencias de Introduccion, Madrid 1934, S. 177.

6) Schöpf u. Lehmann, A. **497**, 7 [1932].

7) Schöpf u. Bayerle, A. **513**, 190 [1934].