

die *p*-Phenol-sulfonsäure zunächst in ihr leicht lösliches Bariumsalz übergeführt. Seine etwas gelbliche Lösung wurde fraktioniert eingedampft. Die ersten 2—3 Fraktionen enthielten fast reines Kaliumchlorid, es folgten 2—3 Fraktionen, die ein Gemisch von KCl mit dem Bariumsalz lieferten, bis schließlich die letzten 1—2 Fraktionen fast reines Bariumsalz (lange, weiße Nadeln) mit nur wenig Kaliumchlorid gaben. Die intensiv gelbe Mutterlauge von den letzten Fraktionen lieferte kaum zu reinigendes Salz. Zur Überführung in das Magnesiumsalz wurden nur die letzten 1—2 Fraktionen des Bariumsalzes in wenig kaltem Wasser gelöst und das Barium mit etwas überschüssiger 10-proz. Magnesiumsulfat-Lösung gefällt. Lösung und Niederschlag wurden 10—15 Min. zusammen auf dem Wasserbade erwärmt, über Nacht stehen gelassen und dann filtriert. Das Filtrat wurde fraktioniert eingedampft. Die erste Fraktion war fast reines Magnesiumsalz (weiße Plättchen), alle folgenden Fraktionen enthielten mehr und mehr Kaliumchlorid. Die ersten beiden Fraktionen wurden bis zur Entfernung des Kaliumchlorids aus Wasser umgelöst. So gelang es, aus 200 g Kalium-sulfanilat höchstens 1.9—2.0 g reines Magnesiumsalz der *p*-Phenol-sulfonsäure zu isolieren.

0.5113 g Sbst.: 0.1524 g $Mg_2P_4O_7$. — Ber. Mg 6.57. Gef. Mg 6.51.

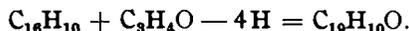
26. Roland Scholl und H. Kurt Meyer: *Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Pyren und zur Geschichte des Benzanthrone.*

[Aus d. Institut f. Organ. Chemie an d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 12. September 1935.)

1) *Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Pyren.*

Bekanntlich bildet Anthracen mit Glycerin und Schwefelsäure Benzanthron¹⁾. Die Ausbeute an diesem Produkte ist freilich hierbei sehr gering. Wohl aus diesem Grunde begegnet man unseres Wissens in den folgenden 30 Jahren keinen weiteren Versuchen, Glycerin mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu kondensieren. Wir haben solche Versuche mit Pyren angestellt und waren überrascht, feststellen zu können, daß dieser Kohlenwasserstoff mit Glycerin und Schwefelsäure leicht nach folgender (mit Acrolein formulierten) Gleichung in Reaktion tritt:

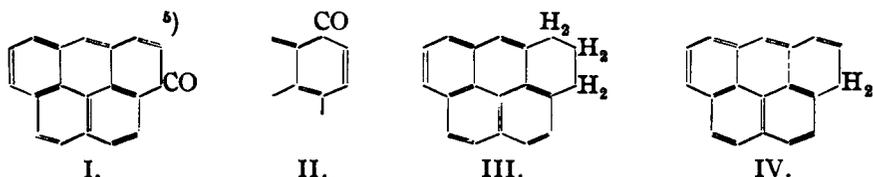


Die Reaktion verläuft somit unter Abgabe von 4 H wie die Bildung von Benzanthron aus Anthracen. Während aber über die Konstitution des Benzanthrone kein Zweifel bestehen kann, kommen für die Verbindung aus Pyren, das an den Stellen 3 und 8 am verwundbarsten ist, zwei Formulierungen, I und II, in Frage. Die Entscheidung zwischen diesen hängt u. a. davon ab, ob Pyren als solches oder in oxydiertem Zustande reagiert, und ob man für den inneren Verlauf der Benzanthron-Synthese der alten, von Bally und Scholl²⁾ vertretenen Auffassung, wonach das Acrolein mit seiner Aldehyd-

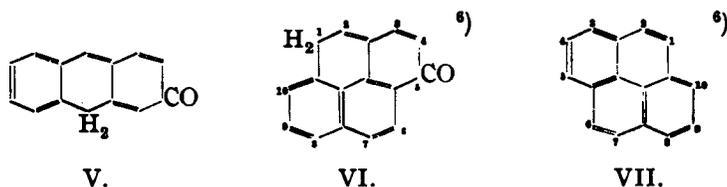
¹⁾ Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Dtsch. Reichs-Pat. 176019 (C. 1906 II, 1788); Amer. Pat. 787859 (R. Scholl u. O. Bally); Bally, Scholl, B. 44, 1660 [1911].

²⁾ B. 44, 1656 [1911].

gruppe, oder der neuen, von Meerwein³⁾ vertretenen Auffassung, wonach es mit seiner Vinylgruppe an den *meso*-Stellen des Anthracen-Kernes angreift, den Vorzug gibt. Die Entstehung von *Bz*-1-Phenyl-benzanthron bei der Einwirkung von Zimtaldehyd und Schwefelsäure auf Anthron⁴⁾ spricht für die alte Auffassung. Wir bevorzugen daher für die neue Verbindung die Formel I.



Zum Zwecke einer rationellen Bezeichnung kann das Keton I entweder als Abkömmling eines Oxo-dihydro-anthracens V oder eines Oxo-dihydro-pyrens VI betrachtet werden. In Anlehnung an das gewöhnliche, sich vom *ms*-Dihydro-anthracen ableitende Anthron, das im Bedarfsfalle als 9.10-Anthron-(10) zu bezeichnen ist, darf das unbekannte Keton V bezeichnet werden als 2.9-Anthron-(2).



Als Abkömmling dieser Verbindung ist das Keton I zu bezeichnen als 1.9.8-(*di-peri*)-Naphth-2.9-anthron-(2). Als Abkömmling des unbekanntem 1.5-Dihydro-pyrenon-(5) (VI)⁶⁾ ist es zu bezeichnen als 1.10-(*peri*)-Benz-1.5-dihydro-pyrenon-(5). Außerdem kann es als Abkömmling des Pyrens⁶⁾ selbst (VII) bezeichnet werden als *peri*-Pyren-1.10(CO)-indon, in Anlehnung an die seit langem gebräuchliche Bezeichnung *peri*-Naphthindon⁷⁾.

Das Naphthanthron I krystallisiert in gelben Nadeln, sublimiert unzersetzt, schmilzt bei 243° und löst sich in konz. Schwefelsäure gelbrot mit roter Fluorescenz. Es entsteht auch, freilich nur zu etwa 10%, aus 3-Monobenzoyl-pyren mit Glycerin und Schwefelsäure von 62° Bé bei 115° (3 Stdn.), indem Benzoyl als Benzoesäure abgespalten und der Rest in alkali-

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **97**, 236, 284 [1918].

⁴⁾ Allen, Overbaugh, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1322 [1935].

⁵⁾ Die Doppelbindungen in diesen Formeln sind in erster Linie für die Ableitung der Namen (s. u.) bestimmt, sollen also keine bestimmte Meinung über die Valenz-Verteilung zum Ausdruck bringen.

⁶⁾ Wir verwenden die alte Bezifferung des Pyrens (vergl. auch Winterstein, Vetter, Schön, B. **68**, 1079 [1935]), obwohl die englische, von J. W. Cook gebrauchte (s. a. a. O.) gewisse Vorteile bietet.

⁷⁾ Die Bezugsformeln V, VI und VII sind des Vergleiches halber in derselben Lage gezeichnet worden wie I—IV.

lösliche Sulfonsäuren verwandelt wird. Das Keton ist leicht halogenierbar und nitrierbar. Mit CrO_3 in Eisessig gibt es ein rotes, verküpfbares Chinon $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3$, über das nur ausgesagt werden kann, daß es kein *ortho*-Chinon ist, weil es mit *o*-Phenylendiamin kein Azin gibt.

Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) und Phosphor geht *peri*-Naphthanthron-(2) über in den Kohlenwasserstoff III, der zu bezeichnen ist als 1.9.8-(*di-peri*)-Naphth-2.3.4.9-tetrahydro-anthracen oder 1.10-(*peri*)-Benz-1.3.4.5-tetrahydro-pyren oder als *peri*-Pyrenhydrinden. Er ist blaßgelb, löst sich in organischen Mitteln mit schwacher, in konz. Schwefelsäure (rot) mit starker grüner Fluorescenz und gibt ein rotes, leicht in zentimeterlangen Nadeln krystallisierendes Pikrat. Beim Destillieren dieses *peri*-Pyrenhydrindens über hocherhitztes Kupfer entsteht der gelbe Grundkohlenwasserstoff dieser Reihe von der Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{12}$ und der Formel IV, das 1.9.8-(*di-peri*)-Naphth-2.9-dihydro-anthracen oder 1.10-(*peri*)-Benz-1.5-dihydro-pyren oder *peri*-Pyren-1.10(CH_2)-inden.

Versuche, das 1.9.8-Naphth-9.2-anthron-(2) (I) in das unbekannte, jedenfalls bedeutungsvolle 1.9.8-Naphth-9.10-anthron-(10) überzuführen, mußten aus äußeren Gründen abgebrochen werden.

Es ist nicht daran zu zweifeln, daß auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe mit *peri*-Stellungen mit Glycerin und Schwefelsäure in derselben Weise reagieren werden wie Anthracen und Pyren. Von uns in dieser Richtung angestellte Versuche waren nur beim Phenanthren von Erfolg begleitet. Phenanthren liefert dabei erwartungsgemäß das gewöhnliche Benzanthron, steht aber hinsichtlich der Ausbeute an diesem, die sehr gering ist, hinter Phenanthrenchinon⁸⁾ zurück.

2) Zur Geschichte des Benzanthrons (mitgeteilt von R. Scholl).

In einer aus dem Alizarin-Laboratorium der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh., der früheren Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und Geburtsstätte des Benzanthrons hervorgegangenen Abhandlung „Zur Kenntnis des Benzanthrons“⁹⁾, die zweifellos weitgehende Beachtung gefunden hat und wiederum in neueren Abhandlungen angeführt wird, schreiben Lüttringhaus und Neresheimer in der kurzen geschichtlichen Einleitung: „Im Jahre 1904 fand Bally im Alizarin-Laboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, daß durch Erhitzen von Anthrachinon mit Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart eines Reduktionsmittels ein neuer Körper, das Benzanthron¹⁰⁾, entsteht... Scholl und seine Mitarbeiter haben später die schon von Bally richtig erkannte Konstitution des Benzanthrons... einwandfrei bewiesen¹¹⁾“. Diese Darstellung kann leicht zu Mißverständnissen und zu der Vorstellung führen, daß die Entdeckung des Benzanthrons sich ohne irgendwelche Zutat von meiner Seite vollzogen habe. Benzanthron ist eines der wissenschaftlich bemerkenswertesten und technisch wichtigsten Zwischenprodukte der Teer-

⁸⁾ Turski, Pragierowa, C. 1929 I, 1692.

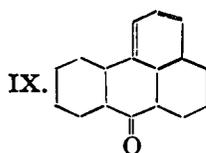
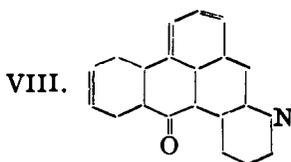
⁹⁾ A. 473, 259 [1929].

¹⁰⁾ „B. 38, 194 [1905], 44, 1665 [1911]; Dtsch. Reichs-Pat. 176018“.

¹¹⁾ „Scholl u. Seer, A. 394, 116, ... 143, ... [1912]“.

farben-Industrie. Wissenschaft und Technik haben daher ein Interesse daran, zu erfahren, wie sich die Vorgänge bei seiner Entdeckung abgespielt haben. Dieser Aufgabe zu dienen, scheint mir vorstehende Mitteilung über die Synthese des *peri*-Naphthanthrons-(2) aus Pyren, Glycerin und Schwefelsäure eine passende Gelegenheit zu bieten. Auch ist es ein erfreuliches Begebnis, daß die Veröffentlichung meines Beitrages zur Geschichte des Benzanthrons mit freundlicher Zustimmung der HHrn. Lüttringhaus und Neresheimer, denen selbstverständlich jegliche Absicht einer ungenauen Darstellung der historischen Vorgänge ferngelegen hat, und in freundschaftlichem Einverständnis mit der jetzigen I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen, sowie mit meinem Freunde Oskar Bally erfolgen kann.

Bally hat das bleibende Verdienst, beim Einwirkenlassen von Glycerin und Schwefelsäure auf 2-Amino-anthrachinon die Bildung neuer eigenartiger Kondensationsprodukte beobachtet und damit die Grundlage für die Entwicklung des großen Gebietes der Benzanthron-Chemie geschaffen zu haben. Die zunächst rätselhafte Konstitution der von Bally gefundenen neuen Körper ist von mir an Hand der mir zur Aufklärung übergebenen Originalpräparate im Frühjahr 1904 ermittelt und es ist dem Hauptprodukte die seitdem allgemein angenommene Formel VIII einer nach meinem späteren Vorschlage als 1.9-Benzanthron-chinolin bezeichneten Verbindung zugeschrieben worden. Da ich auf Grund meiner Untersuchungen zu der Überzeugung gelangt war, daß der bei der Chinolinring-Bildung freiwerdende Wasserstoff bei der Entstehung des Benzanthron-Systems eine Rolle spielen müsse, die Aminogruppe dafür aber unnötig sei und durch eine andere Wasserstoffquelle ersetzt werden könne, regte ich an, Glycerin und Schwefelsäure auf die sauerstoff-haltigen *meso*-Reduktionsprodukte des Anthrachinons einwirken zu lassen, um den Grundkörper IX



zu gewinnen, für den ich die Bezeichnung Benzanthron vorschlug. Die von Bally auf meine Anregung hin ausgeführten Versuche und meine eigenen experimentellen Beigaben dazu bestätigten meine Erwartung. Das für diese Reaktion entnommene amerikanische Patent 787 859 trägt neben Ballys Namen den meinen. In der zweiten, von Lüttringhaus und Neresheimer angeführten Literatur-Stelle¹⁰⁾, die in einer von Bally und mir gemeinsam veröffentlichten und von mir verfaßten Abhandlung steht, sind die im Kapitel Benzanthron des experimentellen Teiles¹²⁾ mitgeteilten entscheidenden Analysen des Benzanthrons (wie auch alle anderen Analysen in der Abhandlung) von mir ausgeführt worden. Weiterhin ist die Verwendung von Anilin als Reduktionsmittel (Chinolin-Bildner unter Abgabe von Wasserstoff) bei der Darstellung des Benzanthrons aus Anthrachinon selbst (S. 1666) auf

¹⁰⁾ B. 44, 1665 [1911].

meinen Vorschlag zur Anwendung gelangt. Auch die Darstellung des Benzanthrone aus Anthracen, Glycerin und Schwefelsäure geht auf meine Anregung zurück. Ich bin somit neben Bally nicht nur der Träger des erfinderischen Gedankens der Benzanthron-Patente der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, sondern auch ein Mitarbeiter bei seiner Umsetzung in die Tat gewesen.

Fußend auf der Entdeckung des Indanthrens und Flavanthrens beim Verschmelzen des 2-Amino-anthrachinons mit Ätzkali durch R. Bohn im Jahre 1901, hatte Bally beim Verschmelzen des Benzanthronchinolins das Cyananthren aufgefunden. Nun machte er die weitere Entdeckung, daß auch das stickstoff-freie Benzanthron und Chlorbenzanthron (Bally und Wolff) beim Verschmelzen mit Ätzkali bzw. alkohol. Kali blauviolette Küpenfarbstoffe, die Violanthrone, liefern. Violanthron und Iso-violanthron haben, z. T. in Form färberisch noch wertvollere Substitutionsprodukte, im Gegensatz zum Cyananthren, eine große technische Bedeutung erlangt.

Beschreibung der Versuche.

1.9.8-(*di-peri*)-Naphth-2.9-anthron-(2) oder 1.10-(*peri*)-Benz-1.5-dihydro-pyrenon-(5) oder *peri*-Pyren-1.10(CO)-indon (I).

Man erhitzt 5 g Pyren (Schmp. 151°)¹³⁾ mit 150 g Schwefelsäure von 62° Bé. und 10 g Glycerin unter öfterem Durchschütteln etwa 4 Stdn. auf 100—110°, gießt in Wasser und kocht den Niederschlag mit 400 ccm 1-proz. Natronlauge aus. Gelber Rückstand (2.5 g). Die Verbindung, aus Eisessig, dann Alkohol (1:200) krystallisiert, bildet braungelbe Nadeln und schmilzt nach vorherigem Dunkeln bei 243°.

4.221 mg Sbst.: 13.860 mg CO₂, 1.550 mg H₂O.

C₁₉H₁₀O (254.1). Ber. C 89.73, H 3.97. Gef. C 89.55, H 4.11.

Das Keton ist leicht sublimierbar und löst sich in konz. Schwefelsäure gelbstichig rot mit roter Fluorescenz. Es widersteht der weiteren Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure selbst bei 140°. Versuche, durch Verschmelzen mit Natriumchlorid-Aluminiumchlorid und Benzoylchlorid zu pyranthronartigen Substanzen zu gelangen, blieben ohne Erfolg. Das Keton ist in Eisessig leicht bromierbar. Das rasch ausfallende Produkt — wahrscheinlich ein Dibromderivat — krystallisiert aus Nitro-benzol in bräunlichgelben Nadeln.

Dinitroderivat: Man erhitzt das Keton (1 Tl.) mit 20 Tln. konz. Salpetersäure ($d = 1.42$) 30 Min. zum Sieden, versetzt mit Wasser und krystallisiert den gelben Niederschlag aus Nitro-benzol. Ist bei 330° noch nicht geschmolzen.

3.848 mg Sbst.: 9.395 mg CO₂, 0.873 mg H₂O. — 3.783 mg Sbst.: 0.265 ccm N (20°, 742 mm).

C₁₉H₈O₂N₂ (344.1). Ber. C 66.26, H 2.34, N 8.14. Gef. C 66.59, H 2.54, N 7.97.

Die Verbindung löst sich leicht in konz. Schwefelsäure, schwer in organischen Mitteln, in siedendem Nitro-benzol etwa 1:50. Durch Kochen mit etwas mehr als der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure in Eis-

¹³⁾ Wir verdanken der Liebenswürdigkeit des Hrn. Direktors Kahl von den Rütgers-Werken in Berlin größere Mengen eines chemisch reinen, schneeweißen Pyrens.

essig wird sie zu einem roten Diamin reduziert, das durch siedendes Essigsäureanhydrid in ein gelbes, sehr schwer lösliches Diacetylderivat verwandelt wird.

1.9.8-(*di-peri*)-Naphth-2.3.4.9-tetrahydro-anthracen (1.10-(*peri*)-Benz-1.3.4.5-tetrahydro-pyren, *peri*-Pyren-hydrinden) (III).

1 g *peri*-Naphth-anthron-(2) (I) und 0.5 g roter Phosphor werden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) 4 Stdn. gekocht. Das bei 100° geschmolzene, bei Zimmer-Temperatur erstarrende dunkle Produkt wird nach dem Trocknen mit 20 ccm Benzol ausgekocht, und das Filtrat mit 1 g Pikrinsäure in 2 ccm Benzol versetzt. Beim Erkalten krystallisieren derbe rote Nadeln des Pikrats, durch Einengen der Mutterlauge vermehrt, insgesamt 1.2 g. Der daraus durch verd. Ammoniak in Freiheit gesetzte Kohlenwasserstoff (0.62 g) krystallisiert aus Methanol in großen, blaßgelben Blättern und schmilzt bei 107—108°.

4.069 mg Sbst.: 13.973 mg CO₂, 2.124 mg H₂O.

C₁₉H₁₄ (242.1). Ber. C 94.18, H 5.82. Gef. C 93.65, H 5.84.

Der Kohlenwasserstoff löst sich sehr leicht in organischen Mitteln mit schwacher grüner, in konz. Schwefelsäure rot mit starker grüner Fluorescenz.

Das Pikrat (aus 0.2 g Kohlenwasserstoff in 40 ccm sied. Methanol und 0.3 g Pikrinsäure in 5 ccm Methanol) krystallisiert beim Erkalten der Lösung in zentimeterlangen feinen roten Nadeln.

4.468 mg Sbst.: 10.518 mg CO₂, 1.455 mg H₂O.

C₁₉H₁₄, C₈H₃O₇N₃ (471). Ber. C 63.7, H 3.6. Gef. C 64.2, H 3.7.

Benz-tetrahydro-pyren wird durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure zu Benz-dihydro-pyrenon (I) zurück-oxydiert. Beim Verschmelzen des Kohlenwasserstoffs mit Natriumchlorid-Aluminiumchlorid und Benzolchlorid entsteht ein rot-violett verküperter, orange-gelber Farbstoff, aber nur in einer Ausbeute von etwa 5%, von Pyranthron durch seine Leichtlöslichkeit leicht unterscheidbar.

1.9.8-(*di-peri*)-Naphth-2.9-dihydro-anthracen (1.10-(*peri*)-Benz-1.5-dihydro-pyren, *peri*-Pyren-1.10(CH₂)-inden) (IV).

Entsteht in guter Ausbeute, beim Destillieren des *peri*-Pyren-hydrindens (III) durch hochoerhitztes Kupfer, ähnelt im Aussehen dem *peri*-Pyren-hydrinden und krystallisiert aus Alkohol in gelben, gefiederten Blättchen.

4.618 mg Sbst.: 15.948 mg CO₂, 2.075 mg H₂O.

C₁₉H₁₂ (240.1). Ber. C 94.96, H 5.04. Gef. C 94.19, H 5.03.

Wenn dem von Clar¹⁴⁾ aus Benzanthren und Maleinsäure-anhydrid erhaltenen, als 2.3-Trimethylen-4.5-dihydro-pyren-6.7-dicarbon-säure-anhydrid beschriebenen Produkte die angenommene Formel zukommt, sollte es unschwer in unseren Kohlenwasserstoff überführbar sein.

Chinon C₁₉H₃O₃.

In eine siedende Lösung von 2 g *peri*-Naphthanthron-(2) (I) in 50 ccm Eisessig läßt man in 30 Min. 2.5 g CrO₃ in 50 ccm Eisessig tropfen. Das

¹⁴⁾ B. 65, 1427 [1932].

Chinon kristallisiert aus der erkaltenden Lösung in roten Nadeln (1.45 g) und wurde für die Analyse im 20-mm-Vakuum sublimiert. Es ist etwas dunkler rot als Pyrenchinon.

5.154 mg Sbst.: 15.188 mg CO₂, 1.385 mg H₂O.

C₁₁H₈O₃ (284.1). Ber. C 80.25, H 2.88. Gef. C 80.37, H 3.01.

Oberhalb 300° wird es dunkel, ist aber bei 330° noch nicht geschmolzen. In konz. Schwefelsäure löst es sich spielend leicht tiefrot. In amorphem Zustande wird es mit sied. Alkalilauge dunkel. Mit alkalischem Na₂S₂O₄ entsteht über ein tiefgrünes, schwer lösliches Produkt (Chinhydrin?) eine braun-gelbe, luft-empfindliche Küpe mit nur geringer Verwandtschaft zur pflanzlichen Faser. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird das Chinon wie das Keton I zu *peri*-Pyrenhydrinden (III) reduziert.

27. Peter P. T. Sah: Über die Synthese des Vitamins C aus Stärke (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. National Tsing Hua University, Peiping-West, China.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1935.)

Als Bestätigung der von dem Verfasser vor 2 Jahren¹⁾ vorgeschlagenen theoretischen Synthese des Vitamins C (*l*-Ascorbinsäure) ist jetzt die Stärke mit Erfolg als Ausgangs-Material für diese Synthese verwendet worden. Der Versuch wurde in 8 Stufen ausgeführt: 1) Die Stärke wurde nach der Methode von Sohst und Tollens²⁾ zu *d*-Zuckersäure oxydiert; 2) die zweibasische Säure wurde nach dem Verfahren von Emil Fischer³⁾ zu *l*-Gulonsäure reduziert; 3) die *l*-Gulonsäure wurde in ihr γ -Lacton, Schmp. 180—181°, übergeführt und dann nach Fischer und Piloty⁴⁾ zu *l*-Gulose reduziert. 4) die *l*-Gulose wurde mit einem Überschuß von Phenylhydrazin zur Reaktion gebracht und lieferte *l*-Gulosazon, Schmp. 168°, das mit dem Osazon der *l*-Sorbose⁵⁾ identisch ist; 5) das Osazon wurde mit Benzaldehyd zum *l*-Gulosen gespalten⁶⁾; 6) das Osazon wurde mit Bromwasser zur 2-Keto-*l*-gulonsäure⁷⁾ oxydiert; 7) die Keto-säure wurde nach Reichstein⁸⁾ in ihren Methylester übergeführt, und 8) der Methylester, Schmp. 156°, durch Einwirkung von Natrium-methylat einer inneren Kondensation unterworfen. Die synthetische *l*-Ascorbinsäure, Schmp. 184°, war unzweifelhaft identisch mit dem von Albert Szent-Györgyi⁹⁾ beschriebenen Naturprodukt.

¹⁾ Sah, Scient. Rep. Nat. Tsing Hua Univ. **2**, 167—190 (C. 1934 I, 3762).

²⁾ A. **245**, 3 [1888]. ³⁾ B. **22**, 2204 [1889]. ⁴⁾ B. **24**, 521—528 [1891].

⁵⁾ Fischer, B. **17**, 579 [1884], **19**, 1920 [1886], **21**, 2631 [1888], **22**, 87 [1889]; Fischer u. Tafel, B. **20**, 821, 2566 [1887]; Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **19**, 1 [1900]; Levene u. La Forge, Journ. biol. Chem. **20**, 430 [1915].

⁶⁾ Fischer u. Armstrong, B. **35**, 3141 [1902]; Mayer, Biochem. Ztschr. **40**, 455—457 [1912].

⁷⁾ Micheel, Kraft u. Lohmann, Ztschr. physiol. Chem. **225**, 24 [1934].

⁸⁾ Reichstein u. Grüssner, Helv. chim. Acta **17**, 311—328 [1934].

⁹⁾ Biochem. Journ. **22**, 1387—1409 [1928].