

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

112. Jahrg. Nr. 1

S. I–XIX

Clemens Schöpf

1899–1970

I.

Der Begründer dieser Zeitschrift, Professor Dr. Ing. Dr. rer. nat. h. c. *Clemens Schöpf*, hat 1947 den ersten Band der „Chemischen Berichte“ als Fortsetzung der „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ herausgegeben. Er gehörte zu den Männern der ersten Stunde, die in den Jahren nach dem 2. Weltkrieg über ihre Aufgaben als Hochschullehrer und Forscher hinaus entscheidend zum Wiederaufbau der Chemie in Deutschland beitrugen. Als wissenschaftlicher Berater der Field Information Agency Technical (FIAT) gelang es *C. Schöpf*, gemeinsam mit *W. Bothe* und *R. Kuhn* die Besatzungsmacht zu überzeugen, daß es richtig sei, die alten deutschen Fachzeitschriften wiederaufleben zu lassen¹⁾. *Schöpf* erklärte sich bereit, die Herausgabe der „Chemischen Berichte“ zu übernehmen. Er hat diese Zeitschrift geprägt. Der knappe „Berichte-Stil“ ist das Ergebnis seiner kritischen, auf die wesentliche Aussage konzentrierten Ausdrucksweise. *Clemens Schöpf* bewältigte in den Jahren 1947 bis 1954 als Herausgeber ein enormes Arbeitspensum: In dieser Zeit bearbeitete er allein 1408 Manuskripte, wobei ihm nicht nur sein umfassendes chemisches Wissen, sondern auch seine besondere Begabung, Unlogisches oder Ungenaues aufzuspüren, zugute kam. Er hat diese Zeitschrift, wie *R. Criegee* schreibt, „auf Grund seines kritischen Verstandes und seiner Gewissenhaftigkeit auch im Detail unter immenser Arbeitsleistung bald auf ein hohes, international anerkanntes Niveau gebracht“²⁾.

Clemens Schöpf ist damit über sein Wirken als Forscher und akademischer Lehrer hinaus auch der Erzieher³⁾ und Berater einer Generation von Autoren geworden. Viele haben seinen persönlichen Einsatz mit Anerkennung und Freundschaft gedankt. Es sei hier nur *H. Brockmann*⁴⁾ zitiert: „Hut ab vor dem Mann, der in seiner Freizeit die Manuskripte seiner Kollegen verbesserte“. Es konnte aber auch nicht ausbleiben, daß Autoren erbitterten Widerstand leisteten, wobei *Schöpf*, falls er sich im Recht glaubte, weder im Wissenschaftlichen noch im Sprachlichen schnell aufgab. Wenn er dann einem Autor sarkastisch den Unterschied zwischen Umsatz und Umsetzung am Beispiel von Abtritt und Abtretung klarmachte, so konnte dies zu anhaltenden Verstimmungen führen. Oft zitiert ist auch sein Ausspruch: „Den Durchsatz Ihrer Vorsetzung, daß Sie in den



c. Aris

„Chemischen Berichten“ da Umsatz schreiben wollen, wo es Umsetzung heißen muß, werden Sie bei mir nicht erreichen“. Hinter allem standen jedoch nicht Pedanterie oder Rechthaberei, sondern eine tief verwurzelte Gewissenhaftigkeit bei der (auch sprachlich) korrekten Wiedergabe wissenschaftlicher Ergebnisse, der sich *Schöpf* verpflichtet fühlte. *Schöpf* wollte erreichen, daß die „Chemischen Berichte“ durch Qualität auffielen und sich wieder die internationale Beachtung zurückeroberten. Hierzu war hohe Präzision im Wissenschaftlichen wie im Sprachlichen Voraussetzung. Sein ausgeprägtes Sprachgefühl ließ *Schöpf* auch eigene Manuskripte häufig umformulieren, bis eine makellose Form erreicht war. Er erwähnte gerne die Arbeitsweise *Liebigs*, der als Herausgeber der „Annalen“ im Zweifelsfälle sogar Versuche nacharbeitete.

Es war *Schöpf* ein besonderes Anliegen, Chemiker aus allen Besetzungszonen Deutschlands zur Mitarbeit in den „Chemischen Berichten“ heranzuziehen. Nachdem er diese Zeitschrift acht Jahre lang allein verantwortlich herausgegeben hatte, gab er 1955 dieses schwere Amt an ein Herausgeberkollegium ab, das vom Vorstand der Gesellschaft Deutscher Chemiker berufen wurde. Die Zeitschrift hatte unter *Schöpf*s Herausgeberschaft 1954 wieder den Umfang der „Berichte“ von 1924 erreicht.

II.

Clemens Schöpf kam am 12. August 1899 als erstes von sechs Kindern des Rentammannes (Vermögens- und Gutsverwalter) *V. J. Schöpf* und seiner Ehefrau *Anna*, geb. *Dietz*, in Gersfeld, Rhön, zur Welt. Der aus einer fränkischen Handwerker- und Beamtenfamilie stammende Vater verwaltete die ausgedehnten *Fürstlich Frohbergschen* Besitzungen. Die Mutter, eine ausgebildete Pianistin, galt als eine künstlerisch hochbegabte Frau. „Im Elternpaar lassen sich die Veranlagungen des jungen *Clemens* finden: Sinn für die Maße, für Einfachheit, Klarheit, planende Umsicht, Koordination, Verbundenheit mit der Natur und dadurch Weite des Horizonts, Interesse an naturwissenschaftlichen Erscheinungen, Liebe zur Musik und zur Kunst ganz allgemein, die, gepaart mit dem kritischen Temperament, seine wissenschaftliche Ästhetik ergab“⁵¹.

Clemens Schöpf besuchte das humanistische Gymnasium in Fulda, wo er 1917 das Abitur bestand. Er ist später immer stolz auf seine humanistische Bildung gewesen, in der er keinen Gegensatz zur modernen Naturwissenschaft sehen konnte. Seine Freude an den klassischen Sprachen kam z. B. darin zum Ausdruck, daß er noch im Alter gelegentlich wissenschaftliche Arbeitsanweisungen an Doktoranden lateinisch formulierte.

Schon früh zeigten sich beim jungen *Schöpf* naturwissenschaftliche und technische Interessen: systematisches Sammeln und Aufziehen von Schmetterlingen sowie Basteln physikalischer Apparate. Bereits mit 15 Jahren erlebte er seine ersten Entdeckerfreuden bei der Auffindung neuer, eng begrenzter Fundorte für seltene Schmetterlinge. Daneben liebte er, angeregt durch die Mutter, die Musik und war ein begabter Zeichner und Maler. Die beiden Landschaftsbilder sind 1920 entstanden. Sie zeigen nicht nur die künstlerische Begabung, sondern auch seine Naturliebe und seine Freude an den Schönheiten der Landschaft. *Schöpf* hat sich zeitlebens für Kunstgeschichte und die aktuelle Entwicklung der Kunst interessiert.

1917 begann *Schöpf* das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule in München. Er hörte *W. Manchot* und *H. Wieland*. Sein Studium wurde durch eine kurze Militärzeit



1918 unterbrochen; er konnte aber das Versäumte in Zwischensemestern nachholen, so daß er 1920 die Dipl.-Ing.-Prüfung mit Auszeichnung bestand. *Schöpf* folgte 1921 *Heinrich Wieland* nach Freiburg i. Br. als Doktorand, wo er im gleichen Jahr Hilfsassistent wurde. Zwei Jahre später wurde er nach seiner Promotion zum Dr. Ing. mit

Auszeichnung (Prüfung in München durch *W. Manchot* und *Hans Fischer*) Saalassistent bei *Heinrich Wieland*, mit dem er 1925 nach München zurückkehrte. Dort erfolgte 1927 die Habilitation für organische Chemie.

Clemens Schöpf war in den zwanziger Jahren nicht nur durch seine Arbeiten über Alkaloide und Schmetterlingsfarbstoffe, sondern auch durch seinen Bart bekannt, den *Heinrich Wieland* nicht gern sah, da alle japanischen Mitarbeiter eine viel tiefere Verbeugung vor ihm als vor dem Institutsvorstand *Heinrich Wieland* machten.

Noch vor Vollendung des 30. Lebensjahres erreichte *C. Schöpf* 1929 der Ruf auf das Ordinariat für organische Chemie an der Technischen Hochschule in Darmstadt, das ihm nun Gelegenheit gab, seine Arbeiten in größerem Rahmen durchzuführen. Im Jahre vorher heiratete er *Charlotte Fell*, die eine Ausbildung als Koloratursängerin absolviert hatte und bis kurz vor der Heirat auch diese Kunst ausübte. „Seine Frau *Lotte* sollte ihm die ideale Begleiterin durch die kommenden Jahrzehnte der Ehe werden. Verständig, charmant und heiter, kongenial in ihrem Geschmack, aber trotzdem ein Widerpart – kurz gesagt, als anregende Frau mit der richtigen Orientierung und weiblichen Intuition hat sie der ausgeprägten Persönlichkeit ihres Mannes die denkbar beste Umgebung geschaffen, nicht dienend, sondern liebend“⁵¹. Dieser Ehe entstammen zwei Söhne, *Albert* und *Erwin*, die – angeregt durch den Vater und Großvater – Chemie bzw. Medizin studiert haben.

C. Schöpf blieb trotz mehrerer ehrenvoller Rufe an andere Hochschulen (Göttingen, Berlin, München) Darmstadt treu. Obwohl er als wissenschaftlicher Berater mehrerer chemisch-pharmazeutischer Unternehmen und Mitglied des Aufsichtsrates der Farbwerke Hoechst die Zusammenarbeit mit der Industrie über Jahrzehnte gepflegt hat, lehnte er zugunsten von Lehre und Forschung an der Hochschule Angebote, in eine Industriestellung überzuwechseln, ab.

Darüber hinaus wirkte *C. Schöpf* in einer Reihe von wichtigen Gremien mit Rat und Initiative für die Chemie. Hervorgehoben seien hier der Verlag Chemie, der Vorstand der Gesellschaft Deutscher Chemiker, die IUPAC und die gemeinnützige Research Corporation, New York, als deren Chairman of the German Scientific Committee *Schöpf* in den fünfziger Jahren die Forschung in der Bundesrepublik Deutschland fördern konnte.

Die internationale Wertschätzung von *C. Schöpf* führte zu zahlreichen Einladungen, Vortragsreisen und Ehrungen. Er war Ehrenmitglied der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und der Pharmazeutischen Gesellschaft von Japan. 1960 wurde ihm die Paul-Karrer-Medaille verliehen. Er wurde zum Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle (Leopoldina) sowie zum korrespondierenden Mitglied der Bayerischen und der Heidelberger Akademie der Wissenschaften ernannt. Ganz besonders stolz war er auf die 1940 vom Verein Deutscher Chemiker verliehene Emil-Fischer-Medaille und die Ehrenpromotion zum Dr. rer. nat. h. c. der Universität Freiburg i. Br. im Jahre 1959.

Schöpf gehörte zu den Menschen, deren Begabung und Neigung es ist, ihr Wissen an andere weiterzugeben. Mit seiner ausgeprägt kritisch-analytischen Intelligenz verstand er es, Zusammenhänge so zu vereinfachen, daß sie gut überschaubar und begreiflich wurden. Die Leichtigkeit und Eleganz, mit der er verschiedenste Gedanken, Versuchsergebnisse oder Diskussionen zu ordnen und miteinander in Einklang zu bringen ver-

mochte, erregte immer wieder Bewunderung. Dabei schwang stets ein vorsichtiger Skeptizismus mit, ob alle gemachten Voraussetzungen wirklich zweifelsfrei seien. Er unterschied mit großer Sorgfalt, was durch das Experiment gesichert und was noch Hypothese war. Diese kritische Sorgfalt war ein wichtiges Element seiner Lehre, sie war aber auch oft die Quelle seiner Erfolge in der Forschung.

Der Student begegnete *Clemens Schöpf* zuerst in der ausgezeichneten, selbst von Fachfremden gern besuchten Experimental-Vorlesung, in der die organische Chemie mit bewundernswerter Klarheit und Betonung des Wesentlichen dargeboten wurde. Für viele seiner Schüler war diese prägnante Übersicht unseres Fachgebietes trotz der schnellen Wissensmehrung in der Chemie bleibender Grundstock ihrer Ausbildung. Auch die Ausrichtung der Vorlesung im Hinblick auf die in den Nachkriegsjahren häufige gleichzeitige Anwesenheit von Anfängern und Fortgeschrittenen war vorbildlich: Während *Schöpf* den Anfängern mit großem Einfühlungsvermögen die Grundtatsachen anschaulich vermittelte, wurde der Fortgeschrittene immer wieder durch raffiniert eingestreute Zwischenbemerkungen angeregt, sich selbst weiterzubilden.

So wurden aus vielen begeisterten Hörern später Diplomkandidaten und Doktoranden in einem nach dem letzten Krieg schnell wachsenden Arbeitskreis. Insgesamt wurden unter seiner Leitung 190 Diplom- und 152 Doktorarbeiten angefertigt. Die Naturstoff-Chemie, besonders die der Alkaloide, ist ein geradezu ideales Experimentierfeld für einen jungen Organiker, der beim Umgang mit diesen Stoffen die verschiedensten Methoden und Reaktionen kennenlernt. Die *Schöpf*-Schule war eine glückliche Verbindung von Gedanke und Experiment. So sehr *Schöpf* die Diskussion neuer Ideen und Möglichkeiten liebte, so sehr legte er Wert auf die experimentelle Bearbeitung im Detail. „Lassen Sie sich durch Theorien nicht von einem Experiment abhalten“, pflegte er bei solchen Gelegenheiten zu sagen. Berühmt und manchmal gefürchtet war im Doktoranden-Kreis das „Geschütz-Exerzieren“, d. h. Diskussionen mit *Schöpf* am Arbeitsplatz und anschließende gemeinsame Versuche. In der Endphase dieses Vorganges waren alle Reagenzgläser, die man besaß, aufgebraucht, und hilfsbereite Nachbarn mußten mit Glasstäben usw. zur Stelle sein. Besonders kritisch wurde die Situation, wenn man irgendein Zwischenprodukt oder eine nicht kristallisierbare Schmiere weggeworfen und damit die Kristallisationsversuche vereitelt hatte. Es hält sich hartnäckig das Gerücht, daß ganz Ängstliche für einen solchen Zweck eine kleine Menge Ölbad abgefüllt hatten, die sie dann zur persönlichen Entlastung vorzeigen konnten.

Durch die Betonung der Ausbildung im Experimentell-Methodischen wurden seine Schüler für jede Art wissenschaftlicher oder technischer Berufstätigkeit gut vorbereitet. Darüber hinaus förderte *Clemens Schöpf* die wissenschaftlich selbständigeren Schüler durch sein kritisches Interesse und gab ihnen großzügige Arbeitsmöglichkeiten im Institut. Er berief *B. Eistert* schon 1943 – also zu einer Zeit, in der die theoretische organische Chemie in Deutschland fast völlig unbeachtet war – nach Darmstadt. *Eistert* bereicherte das Institut nicht nur durch seine Vorlesungen über Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie, sondern baute auch einen eigenen Kreis von Mitarbeitern auf. Es habilitierten sich bei *Schöpf*: *H. Plieninger* (1953), *J. Thesing* (1955), *Th. Kauffmann* (1960) und *G. Habermehl* (1964).

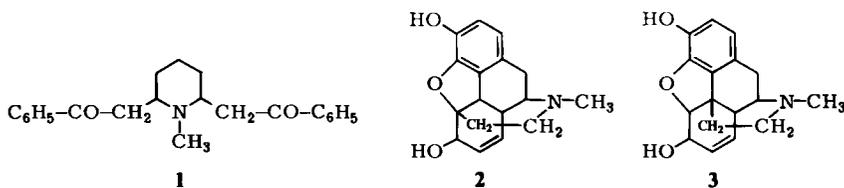
Der Verfasser arbeitete im Darmstädter Institut für organische Chemie von 1948 bis 1958. In dieser besonders für viele der schon älteren Kriegsteilnehmer schwierigen Zeit

hat *Clemens Schöpf* vielen persönlich mit Rat und Tat in väterlicher Weise geholfen. Dies ging so weit, daß er sich auch für den einzelnen und dessen Lebensplanung verantwortlich fühlte. *Clemens Schöpf* wird bei seinen Schülern als ausgezeichneter Lehrer und überragende Persönlichkeit in Erinnerung bleiben. Energie und Beharrlichkeit in der Verfolgung seiner Ziele, bis zuletzt Hingabe an sein wissenschaftliches Werk, Scharfsinn und Kritikfähigkeit sowie ein hohes Verantwortungsbewußtsein gehörten zu seinen markantesten Zügen.

Seine Freunde werden ihn als gestreichten und schlagfertigen Gesprächspartner in Erinnerung behalten, der gern bei einem Glas Wein von einem aufregenden Versuchsergebnis im Laboratorium, einem Bild von *Christian Rohlf*s, von Kammermusik oder einer weiten Reise erzählte. In der harmonischen, kultivierten Atmosphäre seiner Familie fühlte sich *Clemens Schöpf* glücklich. Hier gewann er auch die Kraft für sein Lebenswerk.

III.

Für die wissenschaftliche Entwicklung von *Clemens Schöpf* ist zweifellos die Begegnung mit einem hervorragenden akademischen Lehrer entscheidend gewesen: *Heinrich Wieland* hat dem jungen *Clemens Schöpf* als Dissertationsthema die Untersuchung von Lobelia-Alkaloiden vorgeschlagen. Die Chemie der Alkaloide hat *Schöpf* ein Forscherleben lang fasziniert. Er konnte damals durch eine Reihe von Umsetzungen Teilbezirke im Molekül des Lobelanins (**1**) und verwandter Alkaloide aufklären und somit zur Erkennung der Konstitution dieser Naturstoffe beitragen. Diese erste wissenschaftliche Arbeit [1] hat offenbar seine Freude an der Alkaloid-Chemie geweckt, einer Chemie, die er später durch viele wichtige Beiträge bereichern konnte.



Schon die zweite wissenschaftliche Veröffentlichung von *Schöpf* [2] ist Chemiegeschichte geworden: Aus einer besonderen Liebe zu Schmetterlingen, die er bereits als Schüler in der Rhön gefangen und nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten klassifiziert hatte, schlug er seinem Lehrer *Heinrich Wieland* vor⁶⁾, die Pigmente der Weißlinge zu untersuchen. Dies führte zur Isolierung und Charakterisierung der ersten Pterine, einer neuen Gruppe von Naturstoffen, deren Chemie *Heinrich Wieland* zusammen mit *Schöpf* [2,4] und *R. Purrmann*⁷⁾ begründete. *Schöpf* hat diese Entdeckung der Pterine selbst gern zitiert als ein augenfälliges Beispiel für die Bedeutung der Grundlagenforschung: Auf der Suche nach wissenschaftlicher Erkenntnis war diese Gruppe von Naturstoffen bearbeitet worden. Erst sehr viel später erkannte man, daß die Folsäure, ein Stoff, der zum Vitamin B-Komplex gehört und der im Stoffwechsel eine wichtige Rolle spielt, ein Pterin-Derivat ist. Es wäre nicht möglich gewesen, die Konstitution der Folsäure so schnell aufzuklären, wenn man nicht die Chemie der Pterine aus Schmetterlingspigmenten durch die Arbeiten von *H. Wieland*, *C. Schöpf* und *R. Purrmann*⁸⁾ gekannt hätte.

Während seiner Assistentenjahre in Freiburg i. Br. und München wandte sich *Schöpf* einem der damals kompliziertesten Alkaloid-Probleme – der Konstitution des Morphins – zu. Durch die Aufklärung der *Beckmannschen* Umlagerung des Dihydrokodeinonoxims gelang ihm der Beweis [5], daß die von *R. Robinson* vorgeschlagene Strukturformel 3 für das Morphin zutreffend ist. *Schöpf* hatte mit dieser scharfsinnigen Arbeit den Schlußstein zu einer seit der Isolierung des Morphins im Jahre 1805 durch *Sertürner* während der Diskussion um die Konstitution dieses wichtigen Alkaloids gelegt. Es zeugt für die Kritikfähigkeit und die eigenständige wissenschaftliche Persönlichkeit des damals 27jährigen *Clemens Schöpf*, daß er den Konstitutionsvorschlag 2 seines berühmten Lehrers (sog. Formel von *Knorr-Hörlein-Wieland*), der im gleichen Jahr den Nobel-Preis erhielt, widerlegte. Auf Grund dieser Untersuchungen wurde *Clemens Schöpf* für das Fach Chemie an der Universität München im Frühjahr 1927 habilitiert.

In Darmstadt begann im Sommer 1932 die Bearbeitung eines grundlegenden Problemkreises der Alkaloid-Chemie, der Frage nach der Biogenese dieser Naturstoffe. Schon 1917 hatte *R. Robinson*⁹⁾ Betrachtungen über die Entstehung von Alkaloiden in der Zelle veröffentlicht, wobei er Kondensationen von Aldehyden oder Aldehyd-Ammoniak mit CH-aciden Komponenten – also z. B. β -Ketosäureestern – als Schlüsselreaktion annahm. *Robinson* kam so zu Alkaloid-Skeletten, aus denen sich genuine Alkaloide durch einfache, in der Zelle mögliche Folgereaktionen, also z. B. Dehydratisierung oder Dehydrierung, formal ableiten ließen. In einigen Beispielen hat *Robinson* selbst solche Synthesen verwirklicht¹⁰⁾. Doch hat er dabei die in der organischen Chemie übliche Arbeitsmethodik, also z. B. stark alkalisches oder saures Reaktionsmilieu, höhere Temperaturen oder dgl., angewandt. *Schöpf* [16] modifizierte die Vorstellungen von *Robinson* in verschiedener Weise. Er ging wie *Robinson* von einer „vergleichenden Anatomie“ der Naturstoffmoleküle aus und suchte nach Gesetzmäßigkeiten, die Rückschlüsse auf die Biosynthese zulassen. *Schöpf* stellte jedoch, was die Bausteine für diese Biosynthese angeht, die neuartige Forderung auf, daß sie „zellmöglich“ sein sollten, d. h., daß man sich ihre Entstehung aus z. B. dem Aminosäure- oder Fettsäure-Stoffwechsel müßte erklären können. *Schöpf* vermutete, daß es schon bei Abwesenheit von Enzymen möglich sein könnte, diese Bausteine unter den Reaktionsbedingungen der Zelle, also im neutralen pH-Bereich, bei Raumtemperatur und in verdünnten Lösungen zu Alkaloiden oder deren Vorstufen umzusetzen.

Die Untersuchungen und Ergebnisse aus diesem Themenkreis lassen sich in drei Gruppen gliedern:

1. *Schöpf* stellte neue Hypothesen über die Entstehung von Alkaloiden in der Pflanze auf.

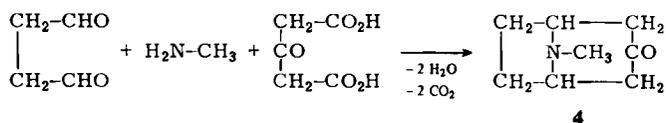
2. Er synthetisierte erstmals eine Reihe möglicher Vorstufen für diese Alkaloide. Es handelt sich hierbei oft um außerordentlich reaktionsfähige Stoffe, deren Untersuchung, abgesehen von allen biogenetischen Überlegungen, viele interessante neue Umsetzungen zutage gefördert hat.

3. Er setzte erstmalig solche hypothetischen Vorstufen von Alkaloiden unter „zellmöglichen“ oder „physiologischen“ Bedingungen zu Alkaloiden bzw. diesen Naturstoffen strukturell verwandten Verbindungen um.

C. Schöpf verfolgte bei diesen Arbeiten das weitgesteckte Ziel, die chemische Arbeitsweise der Natur aufzuklären und in Modellversuchen nachzuvollziehen. Er ist mit diesen

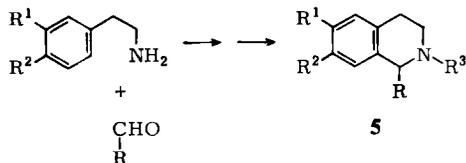
Untersuchungen seiner Zeit weit vorausgeeilt und hat mit den klassischen Methoden der präparativen organischen Chemie schon zu Anfang der dreißiger Jahre biogenetische Zusammenhänge postuliert oder wahrscheinlich gemacht, die erst sehr viel später mit Hilfe markierter Vorstufen und einer inzwischen wesentlich verfeinerten analytischen Technik experimentell an der Pflanze geklärt werden konnten. Hierbei ist eine Reihe der *Schöpf*schen Voraussagen bestätigt worden¹¹⁾. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß *Schöpf* ohne Enzyme *in vitro* arbeitete, in der Zelle ablaufende, enzymatisch katalysierte Reaktionen also in seinen Modellversuchen nicht gelingen konnten.

Eine wichtige Reihe von Alkaloiden, die durch Synthesen unter „zellmöglichen“ Bedingungen besonders gut zugänglich wurden, sind die Tropa-Alkaloide. In der von *Schöpf* zuerst durchgeführten Reaktion [27] werden Succindialdehyd, den man sich aus Ornithin in der Zelle entstanden denken kann, Methylamin, eine „zellmögliche“ Substanz, und Acetondicarbonsäure, die biogenetisch vom Tryptophan abgeleitet wurde, im Sinne einer *Mannich-Reaktion* unter Decarboxylierung zu einem bicyclischen System, dem Tropinon (4), umgesetzt. *Schöpf* erzählte gern, daß Sir *Robert Robinson*, der Tropinon aus Acetondicarbonsäureester, Methylamin und Succindialdehyd schon vorher synthetisiert hatte¹⁰⁾, zuerst gar nicht glauben wollte, daß mit der freien Acetondicarbonsäure die Reaktion schon bei Raumtemperatur in ausgezeichneter Ausbeute unter Decarboxylierung unmittelbar zum Tropinon führt.

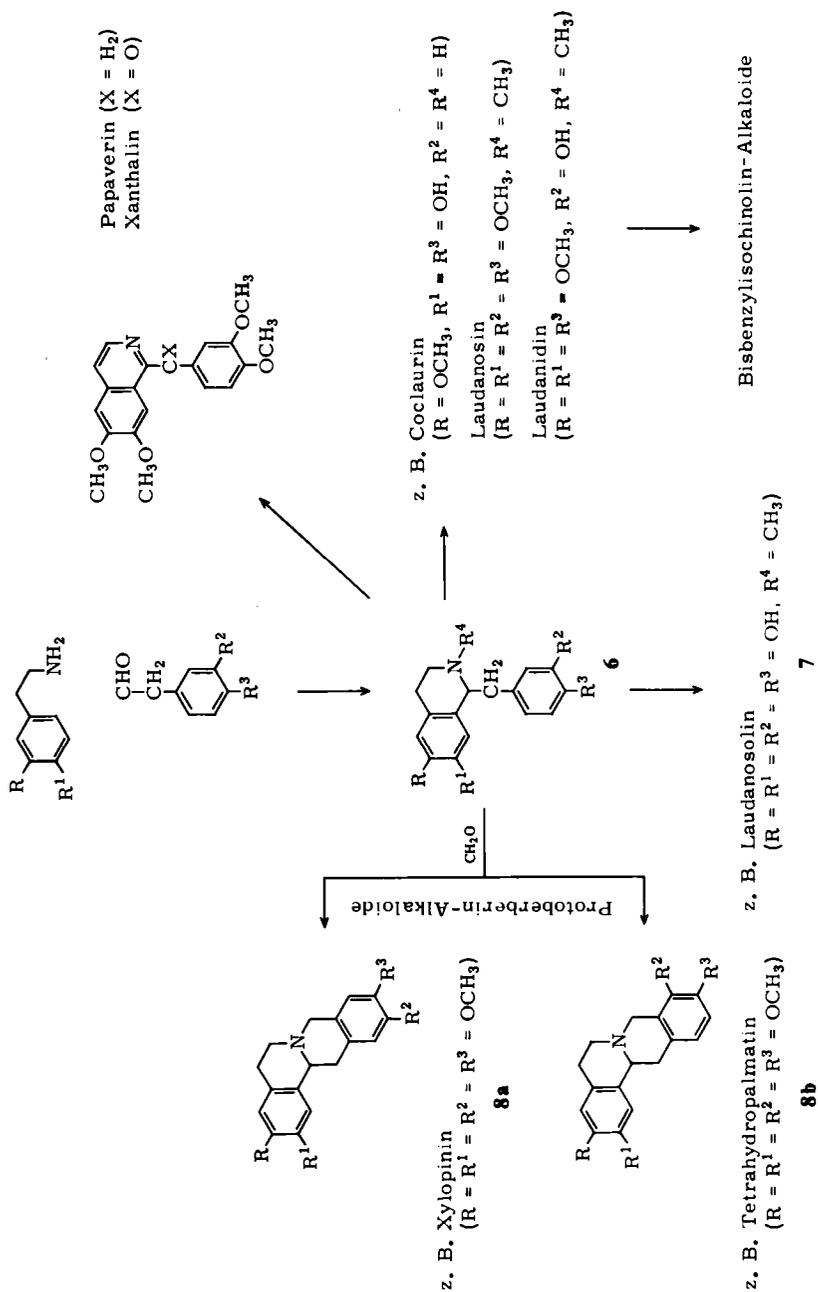


Durch Reduktion des Ketons Tropinon (4) erhält man zwei stereoisomere Alkohole, die Bestandteile einer großen Zahl interessanter und auch als Arzneimittel wichtiger Naturstoffe oder deren Derivate sind. Die Tropinon-Synthese nach *Schöpf* wird auch industriell zur Herstellung dieser Naturstoffe verwandt.

Eine andere Gruppe von Alkaloiden, die im *Schöpf*schen Arbeitskreis eingehend bearbeitet wurde, ist die der Isochinolin-Alkaloide. *C. Schöpf* [24] fand, daß diese Naturstoffe aus den aus Phenylalanin bzw. seinen Derivaten entstandenen biogenen Aminen – das sind vorwiegend kern-hydroxylierte Phenylethylamine – und Aldehyden unter „zellmöglichen“ Bedingungen gebildet werden. D. h., bei Verwendung geeignet substituierter Phenylethylamine läßt sich die *Pictet-Spengler-Synthese* von Tetrahydroisochinolin 5 schon bei Raumtemperatur und in einer etwa neutralen wäßrigen Lösung



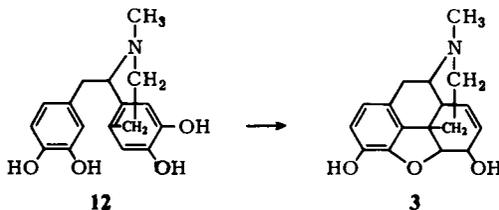
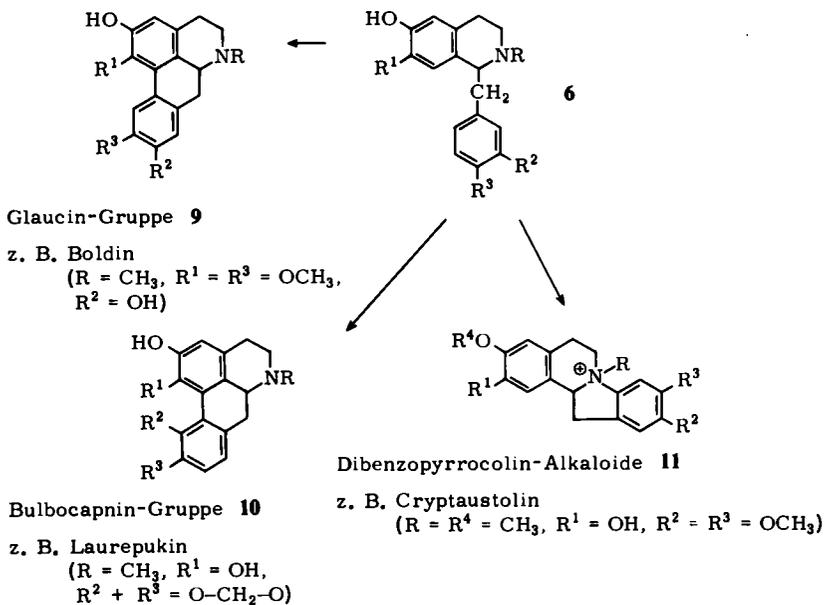
- z. B. Carnegin (R = CH₃, R¹ = R² = OCH₃, R³ = CH₃)
 Salsolin (R = CH₃, R¹ = OH, R² = OCH₃, R³ = H)
 Hydrohydrastinin (R = H, R¹ + R² = O-CH₂-O, R³ = CH₃)
 Corypallin (R = H, R¹ = OCH₃, R² = OH, R³ = CH₃)



durchführen. Auf diese Weise entstehen Carnegin, Salsolin und zahlreiche andere Alkaloide bzw. deren Vorstufen.

Setzt man bei dieser Reaktion Phenylacetaldehyd oder dessen Derivate, die als Stoffwechselprodukte des Phenylalanins in der Zelle gebildet werden können¹²⁾, als Aldehyd-Komponente ein, so kommt man zu den 1-Benzyl-tetrahydroisochinolin-Alkaloiden [41] vom Typ des Laudanosolins (7) [41]. Hieraus erhält man einerseits durch Umsetzung mit Formaldehyd Alkaloide der Protoberberin-Gruppe (8). Zum anderen sind diese Benzylisochinoline die Vorstufen für eine Reihe komplizierterer Isochinolin-Alkaloide.

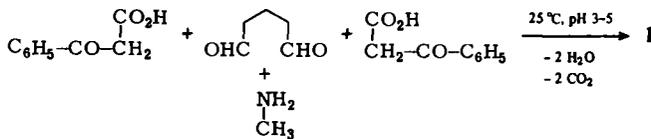
Durch dehydrierende Cyclisierung könnten sich aus 1-Benzyl-tetrahydroisochinolin 6 weitere Naturstoffe bilden. Z. B. könnten sich die Aporphin-Alkaloide der Glaucin- (9) bzw. Bulbocapnin-Gruppe (10) durch Ringschluß in Position 8 bilden, während ein Ringschluß zur 2-Stellung Derivate eines Dibenzopyrrocolins (11) liefert. Zwei Alkaloide der zuletzt genannten Gruppe, Cryptaustolin und Cryptowollin, die im Schöpf'schen Arbeitskreis [18] synthetisch aufgebaut werden konnten, sind erst sehr viel später in der Natur aufgefunden worden¹³⁾.



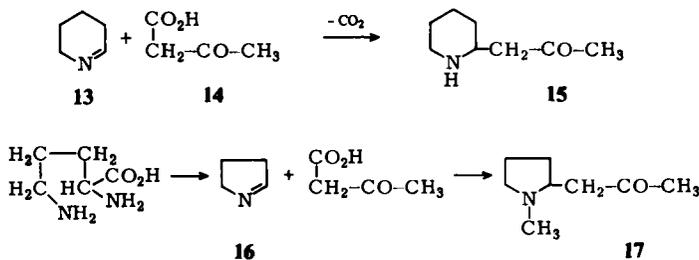
Zu den Abkömmlingen von 1-Benzyl-tetrahydroisochinolin gehören auch das Morphin und seine chemischen Verwandten. Clemens Schöpf hatte experimentell vergeblich

versucht [18, 19, 42, 63], die durch die Formeln **12** → **3** wiedergegebene Ringschlußreaktion eines 1-Benzyl-tetrahydroisochinolins zum Morphin zu verwirklichen. Inzwischen ist mit markierten Vorstufen bewiesen, daß die Natur tatsächlich diesen Weg einschlägt¹⁴⁾. Offenbar handelt es sich um eine enzymatisch katalysierte Reaktion, die unter den damals angewandten Bedingungen nicht gelingen konnte.

In den späteren Arbeiten von *Clemens Schöpf* nehmen die Untersuchungen über Pyridin- und Piperidin-Alkaloide einen großen Raum ein. Er beschrieb eine elegante Synthese von Lobelia-Alkaloiden aus 2 Mol einer β -Ketosäure, Glutardialdehyd und Methylamin: 2 Mol Benzoylessigsäure, Glutardialdehyd und Methylamin vereinigen sich bei Raumtemperatur in schwach saurem pH-Bereich unter Abspaltung von Wasser und CO_2 zum Lobelanin (**1**) [27].



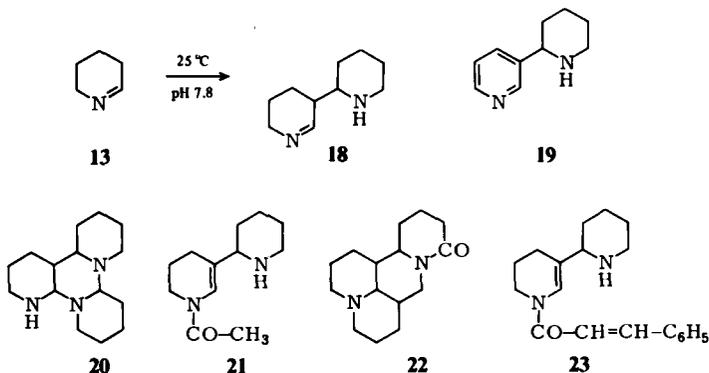
Für die verwandten einseitig substituierten Piperidin-Alkaloide aus *Lobelia*- und *Sedum*-Arten nahm *Clemens Schöpf* eine Biogenese aus Δ^1 -Piperidein [**53**] – das in der Zelle aus Lysin entstanden sein könnte¹⁵⁾ – und einer β -Ketosäure an. Um diese Hypothese prüfen zu können, mußte das empfindliche Δ^1 -Piperidein (**13**) dargestellt werden. Dieses Imin ist eine außerordentlich reaktionsfähige Substanz, die sich sehr leicht dimerisiert oder trimerisiert und deren Chemie [**53**] das *Schöpf'sche* Institut jahrelang in Atem gehalten hat. Tatsächlich konnten aus Δ^1 -Piperidein und β -Ketosäuren Verbindungen vom Typ des Isopelletierins (**15**) [**88**] gewonnen werden. Es gelang, eine Reihe von natürlich vorkommenden Alkaloiden auf diese Weise aufzubauen und ihre Stereochemie zu klären [27, 74, 99, 108, 109, 110, 112].



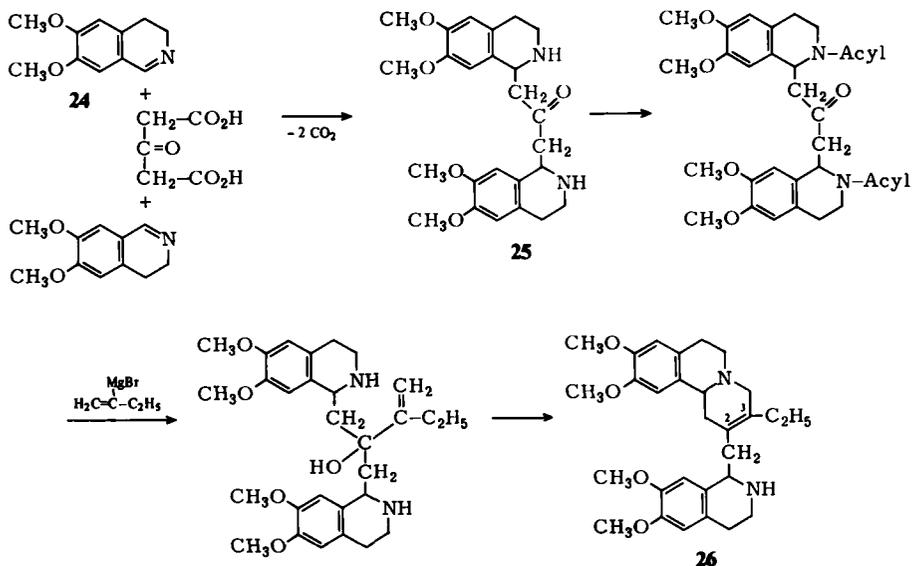
Das analoge Δ^1 -Pyrrolin (**16**), dessen Synthese und Reaktionen [73] von *C. Schöpf* bearbeitet wurden, bietet in seiner Chemie eine Reihe von Parallelen zum Δ^1 -Piperidein. *Schöpf* hatte Δ^1 -Pyrrolin biogenetisch von der Aminosäure Ornithin abgeleitet. Nach seiner Vorstellung könnte es die Stammsubstanz für die bekannten Pyrrol-Alkaloide vom Hygrin- (**17**) oder Cuskygrin-Typ sein.

Ausgehend von Δ^1 -Piperidein ist auch die Gruppe der zweikernigen Pyridin-Alkaloide vom Anabasin-Typ zugänglich. Δ^1 -Piperidein dimerisiert sich unter „zellmöglichen“

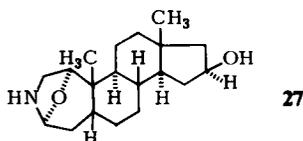
Bedingungen zu Tetrahydroanabasin (**18**) [77], aus dem durch Dehydrierung in der Zelle Anabasin (**19**) entstehen könnte. Die Acylierung von Isotripiperidein (**20**) führt zu den entsprechenden Alkaloiden Ammodendrin (**21**) [56] bzw. Orensin (**23**) [69]¹⁶⁾. Schließlich sei an dieser Stelle noch das Matrin (**22**)¹⁷⁾ genannt, das ebenfalls aus Tetrahydroanabasin (**18**) durch die Angliederung zweier weiterer Ringe entstehen könnte [60].



Auf die Untersuchungen in der Reihe der Indol- [30, 34, 62] und Chinolin-Alkaloide [17, 28, 34, 79] soll hier nicht näher eingegangen werden. Hingegen verdienen originelle Synthesen in der Emetin-Reihe besondere Erwähnung. Das Isochinolin-Alkaloid Emetin war von anderen Autoren¹⁷⁾ auf umständlichen Wegen bereits früher synthetisiert worden. Es gelang *Clemens Schöpf* [117] – unabhängig hiervon hat *D. H. R. Barton* ähnliche Versuche durchgeführt¹⁸⁾ – Emetin auf besonders einfache Weise aufzubauen. Aus 2 Mol 6,7-Dimethoxy-3,4-dihydroisochinolin (**24**) und Acetondicarbonsäure bildet



sich unter Abspaltung von 2 Mol CO_2 ein symmetrisches Keton **25**, in dem nun schon fast das gesamte Gerüst des Emetins enthalten ist. Durch die Anfügung eines C_4 -Stücks an die Carbonyl-Gruppe sowie anschließenden Ringschluß zum Stickstoff wird 2,3-Dehydroemetin (**26**) erhalten, das seinerseits zu Emetin hydriert werden kann. Auf diesem einfachen Weg werden Dehydroemetin und Emetin, die therapeutische Bedeutung bei der Behandlung der Amöbendysenterie haben, gut zugänglich.



Eine Würdigung des wissenschaftlichen Werkes wäre unvollständig ohne die Erwähnung der interessanten Naturstoffe aus Salamander-Arten, die im Arbeitskreis von *Clemens Schöpf* [25, 48, 49, 57, 71, 92, 94] untersucht wurden. Die bekannteste dieser Verbindungen ist das Samandarin (**27**), ein hinsichtlich seiner Struktur und seiner Eigenschaften ungewöhnliches Steroid, dessen Konstitution nach weitgehender chemischer Aufklärung mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse in Zusammenarbeit mit *E. Wölfel* und *G. Habermehl* [95] festgelegt werden konnte.

Außer den erwähnten pharmazeutisch interessanten Naturstoffen, die durch seine Arbeiten in einfacher Weise zugänglich wurden, hat *Clemens Schöpf* in Zusammenarbeit mit der industriellen Pharmaforschung eine Reihe von synthetischen Arzneimitteln entwickelt, die therapeutische Bedeutung gewonnen haben. Es seien an dieser Stelle *Acedicon* [9] und *Dilatol* [115, 116] genannt.

Die hohe Schule der Naturstoffchemie hat der organischen Chemie methodisch und theoretisch immer wieder wichtige Impulse gegeben. Auch in den Arbeiten von *Clemens Schöpf* ist eine Fülle experimenteller, methodischer und theoretischer Fragen geklärt oder angestoßen worden. Es sei in diesem Zusammenhang nur an die partielle Hydrierung der Pyridine [82], an Beiträge zum Mechanismus der Aldol-Kondensation oder an stereochemische Fragestellungen z. B. in der Spartein-Reihe [76, 78, 84, 85] erinnert. Bei aller Skepsis gegenüber spekulativen Theorien hat *Clemens Schöpf* stets versucht und erfolgreich vermocht, auf der Basis exakt durchgeführter, kritisch bewerteter Experimente unsere Kenntnisse in der organischen Chemie voranzubringen.

Darmstadt, im September 1977

*Jan Thesing**)

*) Für die Durchsicht des Manuskriptes und für Anregungen danke ich den Herren Dr. *K. H. Bork* und Prof. *G. Habermehl*.

Anschrift des Verfassers: Prof. Dr. *J. Thesing*, E. Merck, Postfach 4119, D-6100 Darmstadt 1.

Schriftenverzeichnis

- 1925 [1] *H. Wieland, C. Sch. und W. Hermsen*, Die Lobelia-Alkaloide, II, Liebigs Ann. Chem. **444**, 40 (1925).
[2] *H. Wieland und C. Sch.*, Über den gelben Flügelfarbstoff des Zitronenfalters (*Gonepteryx rhami*), Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 2178 (1925).
- 1926 [3] *C. Sch. und E. Boettcher*, Synthetische Versuche zur Konstitution der Lobelia-Alkaloide, Liebigs Ann. Chem. **448**, 1 (1926).
[4] *C. Sch. und H. Wieland*, Über das Leukopterin, das weiße Flügelpigment der Kohlweißlinge (*Pieris brassicae* und *P. napi*), Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 2067 (1926).
- 1927 [5] *C. Sch.*, Die Konstitution der Morphinalkaloide, Liebigs Ann. Chem. **452**, 211 (1927).
[6] *C. Sch. und F. Borkowsky*, Die Säureumlagerungen der Morphinalkaloide und die Konstitution des Thebainons, Liebigs Ann. Chem. **458**, 148 (1927).
[7] *C. Sch. und K. Heuck*, Die Konstitution der Usninsäure, Liebigs Ann. Chem. **459**, 233 (1927).
- 1928 [8] *C. Sch.*, (gem. mit *O. Thomä, E. Schmidt und W. Braun*), Über die Alkaloide der Lupinen, Liebigs Ann. Chem. **465**, 97 (1928).
- 1929 [9] *B. Behrens, W. Nonnenbruch, E. Rischawy, C. Sch. und H. Wieland*, Zur Chemie, Pharmakologie und klinischen Anwendung des Acedicons, Dtsch. Med. Wochenschr. **1929**, 302.
- 1930 [10] *C. Sch. und Th. Pfeifer*, Teilsynthesen in der Morphinreihe, I: Der Übergang aus der Dihydro-thebainon- in die Dihydrokodeinon-Reihe, Liebigs Ann. Chem. **483**, 157 (1930).
[11] *C. Sch. und H. Perrey*, Darstellung und Eigenschaften des Dihydrometa-kodeinons, Liebigs Ann. Chem. **483**, 169 (1930).
- 1931 [12] *C. Sch. und H. Hirsch*, Die Darstellung des wahren Thebainons und die Einwirkung von konz. Salzsäure auf Thebain (II. Mittel. über die Säureumlagerungen der Morphinalkaloide), Liebigs Ann. Chem. **489**, 224 (1931).
[13] *C. Sch., K. Heuck und R. Duntze*, Die Konstitution der Barbatolsäure, Liebigs Ann. Chem. **491**, 220 (1931).
[14] *C. Sch., E. Schmidt und W. Braun*, Zur Kenntnis des Lupinins (Bemerkungen zu der Arbeit von *K. Winterfeld* und *F. W. Holschneider*: Über die Konstitution des Lupinins, I. Mittel.), Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 683 (1931).
- 1932 [15] *C. Sch., Th. Pfeifer und H. Hirsch*, Teilsynthesen in der Morphinreihe, II: (-)-Bromsinomeninon aus Dihydrothebainon, Liebigs Ann. Chem. **492**, 213 (1932).
[16] *C. Sch.*, Synthesen und Umwandlungen von Naturstoffen unter physiologischen Bedingungen (Modellversuche zur Frage der Biogenese der Naturstoffe), Liebigs Ann. Chem. **497**, 1 (1932).
[17] *C. Sch. und G. Lehmann*, I. Über die Alkaloide der Angosturarinde: Die Synthese des Chinaldins und α -n-Amylchinolins unter physiologischen Bedingungen, Liebigs Ann. Chem. **497**, 7 (1932).
[18] *C. Sch. und K. Thierfelder*, II. Die Dehydrierung des Laudanosolins und des Laudanosolin-3',4'-dimethyläthers, Liebigs Ann. Chem. **497**, 22 (1932).
[19] *C. Sch., H. Perrey und I. Jäckh*, Synthetische Versuche in der Benzylisochinolin-Reihe, I, Liebigs Ann. Chem. **497**, 47 (1932).
[20] *C. Sch., I. Jäckh und H. Perrey*, Synthetische Versuche in der Benzylisochinolin-Reihe, II: Die Darstellung des N-Methyl-1-(3'-oxy-4'-methoxy-benzyl)-6-oxy-tetrahydro-isochinolins und des Laudanosolin-4'-methyläthers, Liebigs Ann. Chem. **497**, 59 (1932).
- 1933 [21] *C. Sch. und R. Herrmann*, Zur Kenntnis des Solanidins, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 298 (1933).
[22] *H. Wieland, H. Metzger, C. Sch. und M. Bülow*, Über Leukopterin, das Flügelpigment der Kohlweißlinge (Pieriden), II, Liebigs Ann. Chem. **507**, 226 (1933).
[23] *C. Sch. und E. Becker*, Über das Vorkommen der Pterine in Wespen und Schmetterlingen und über einige neue Beobachtungen am Leukopterin und Xanthopterin, Liebigs Ann. Chem. **507**, 266 (1933).

- 1934 [24] *C. Sch. und H. Bayerle*, Zur Frage der Biogenese der Isochinolin-Alkaloide: Die Synthese des 1-Methyl-6,7-dioxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinis unter physiologischen Bedingungen, *Liebigs Ann. Chem.* **513**, 190 (1934). Berichtigung, *Liebigs Ann. Chem.* **534**, 297 (1938).
- [25] *C. Sch. und W. Braun*, Über Samandarin, das Hauptalkaloid im Gift des Feuer- und Alpensalamanders, *Liebigs Ann. Chem.* **514**, 69 (1934).
- [26] *C. Sch.*, Zur Frage der Biogenese der Naturstoffe: Alkaloidsynthesen unter physiologischen Bedingungen, *Trabajos des IX Congreso International de Quimica Pura y Aplicada*, V, 189 – 198 (1934) [*Chem. Zentralbl.* **1936/II**, 3302].
- 1935 [27] *C. Sch. und G. Lehmann*, Die Synthese des Tropinons, Pseudopelletierins, Lobelanins und verwandter Alkaloide unter physiologischen Bedingungen, *Liebigs Ann. Chem.* **518**, 1 (1935).
- [28] *C. Sch. und K. Thierfelder*, Die Aldolkondensation zwischen Aldehyden und β -Ketosäuren und ihre Bedeutung für die Biogenese einiger Naturstoffe, *Liebigs Ann. Chem.* **518**, 127 (1935).
- 1936 [29] *C. Sch. und H. Klapproth*, Über eine Explosion bei der Darstellung von Guanidin-nitrat aus Rhodanammonium, *Angew. Chem.* **49**, 23 (1936).
- [30] *C. Sch. und F. Dechler*, Zur Frage der Biogenese des Vasicins (Peganins): Die Synthese des Desoxyvasicins unter physiologischen Bedingungen, *Liebigs Ann. Chem.* **523**, 1 (1936).
- [31] *C. Sch. und E. Becker*, Über neue Pterine, *Liebigs Ann. Chem.* **524**, 49 (1936).
- [32] *E. Becker und C. Sch.*, Der mikrochemische Nachweis der Pterine in Insekten, *Liebigs Ann. Chem.* **524**, 124 (1936).
- [33] *C. Sch., A. Hartmann und K. Koch*, Notiz über Molekülverbindungen mit Natriumpikrat, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **69**, 2766 (1936).
- 1937 [34] *C. Sch.*, Die Synthese von Naturstoffen, insb. von Alkaloiden, unter physiologischen Bedingungen und ihre Bedeutung für die Frage der Entstehung einiger pflanzlicher Naturstoffe in der Zelle, *Angew. Chem.* **50**, 779 (1937).
- 1938 [35] *C. Sch., K. v. Gottberg und W. Petri*, Über Thebain-maleinsäureanhydrid, Thebainchinon, Thebainhydrochinon und dessen Säureumlagerungsprodukt, das Flavothebaon, *Liebigs Ann. Chem.* **536**, 216 (1938).
- [36] *C. Sch. und F. Ross*, Die Konstitution der Usninsäure, *Naturwissenschaften* **26**, 772 (1938).
- 1939 [37] *C. Sch. und K. Thierfelder*, Synthetische Versuche in der Benzylisochinolin-Reihe, III: Laudanosolin-3',7-dimethyläther aus Laudanosin, *Liebigs Ann. Chem.* **537**, 143 (1939).
- [38] *C. Sch. und A. Kottler*, Zur Kenntnis des Xanthopterins, *Liebigs Ann. Chem.* **539**, 128 (1939).
- [39] *C. Sch., E. Becker und R. Reichert*, Die Hydrolyse der Pterine mit Säuren, *Liebigs Ann. Chem.* **539**, 156 (1939).
- [40] *C. Sch., A. Kottler und R. Reichert*, Allantoin als Spaltstück des Pigments von Pieriden, *Liebigs Ann. Chem.* **539**, 168 (1939).
- 1940 [41] *C. Sch. und W. Salzer*, Zur Frage der Biogenese der 1-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-alkaloide: Die Synthese des 1-(3',4'-Methylenedioxybenzyl)-6,7-dioxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinis unter zellmöglichen Bedingungen, *Liebigs Ann. Chem.* **544**, 1 (1940).
- [42] *C. Sch., E. Brass, E. Jacobi, W. Jorde, W. Mocnik, L. Neuroth und W. Salzer*, Die Synthese des 3-Oxy-4-methoxyphenyl-acetaldehyds (Homoisovanillin) und des 3,4-Dioxy-phenylacetaldehyds (Homoprotocatechualdehyds), *Liebigs Ann. Chem.* **544**, 30 (1940).
- [43] *C. Sch. und L. Winterhalder* (mitbearb. v. *W. Salzer*), Zur Darstellung substituierter Phenylessigsäuren, *Liebigs Ann. Chem.* **544**, 62 (1940).
- [44] *C. Sch., I. Jäckh-Tettweiler, G. Mayer, H. Perrey-Fehrenbach und L. Winterhalder*, Über Derivate der 3,4-Dioxyphenylessigsäure-2-carbonsäure, *Liebigs Ann. Chem.* **544**, 77 (1940).
- [45] *C. Sch. und F. Ross*, Die Konstitution der Usninsäure, II, *Liebigs Ann. Chem.* **546**, 1 (1940).
- [46] *C. Sch.*, Die Konstitution des Leukopterins und Xanthopterins, *Naturwissenschaften* **28**, 478 (1940).

- 1941 [47] *C. Sch.* und *R. Reichert* (mitbearb. v. *K. Riefstahl*), Zur Kenntnis des Leukopterins, *Liebigs Ann. Chem.* **548**, 82 (1941).
- 1942 [48] *C. Sch.* und *K. Koch*, Über Samandaron und Samandaridin, Nebenalkaloide im Gift des Feuer- und Alpensalamanders, *Liebigs Ann. Chem.* **552**, 37 (1942).
[49] *C. Sch.* und *K. Koch* (mitbearb. v. *W. Contzen*), Die Konstitution des Samandarins, *Liebigs Ann. Chem.* **552**, 62 (1942).
[50] *C. Sch.*, Die Arbeiten Heinrich Wielands über stickstoffhaltige Naturstoffe (Alkaloide und Pterine), *Naturwissenschaften* **30**, 359 (1942).
- 1947 [51] *C. Sch.* und *W. Arnold*(†), Zur Frage der Biogenese des Meteloidins. Die Synthese des Teloidins unter zellmöglichen Bedingungen, *Liebigs Ann. Chem.* **558**, 109 (1947).
[52] *C. Sch.* und *H. Steuer*, Zur Frage der Biogenese des Rutaecarpins und Evodiamins: Die Synthese des Rutaecarpins unter zellmöglichen Bedingungen, *Liebigs Ann. Chem.* **558**, 124 (1947).
- 1948 [53] *C. Sch.*, *A. Komzák*, *F. Braun* und *E. Jacobi* (mitbearb. v. *M. Bormuth*, *M. Bullheimer* und *I. Hagel*), Über die Polymeren des Δ^1 -Piperideins, *Liebigs Ann. Chem.* **559**, 1 (1948).
- 1949 [54] *C. Sch.*, *G. Göttmann*, *E.-M. Meisel* und *L. Neuroth*(†), Über β -(3,4-Dioxyphenyl)-äthylalkohol, *Liebigs Ann. Chem.* **563**, 86 (1949).
[55] *C. Sch.*, Konstitution und Bildungsmechanismus des Pavins, *Experientia* **5**, 201 (1949), und *Festschrift P. Karrer*, Zürich (1949).
[56] *C. Sch.* und *F. Braun*, Konstitution und Synthese des Ammodendrins, *Naturwissenschaften* **36**, 377 (1949).
- 1950 [57] *C. Sch.*, *H. K. Blödorn*, *D. Klein* und *G. Seitz*, Zur Konstitution des Samandarins, *Chem. Ber.* **83**, 372 (1950).
[58] *C. Sch.* und *R. Kühne*, Notiz über 2-Oxy-hydrindon-(1), *Chem. Ber.* **83**, 390 (1950).
[59] *C. Sch.*, Condensation of methylglyoxal with β -oxo-acids, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2816 (1950).
- 1951 [60] *C. Sch.*, *H. Arm*, *G. Benz* und *H. Krimm*, Eine Synthese des Matridins, *Naturwissenschaften* **38**, 186 (1951).
[61] *C. Sch.*, *H. Arm* und *H. Krimm*, Das Verhalten der Trimeren des Δ^1 -Piperideins bei der Destillation, *Chem. Ber.* **84**, 690 (1951).
[62] *C. Sch.* und *J. Thesing*, Die Umsetzung quartärer Salze von Mannich-Basen mit tertiären Aminen (Zur Reindarstellung quartärer Salze des Gramins), *Angew. Chem.* **63**, 377 (1951).
- 1952 [63] *C. Sch.*, Zur Frage der Biogenese der Morphinumalkaloide, *Naturwissenschaften* **39**, 241 (1952).
[64] *C. Sch.* und *A. Schmetterling*, Versuche zur Synthese des Scopinons, *Angew. Chem.* **64**, 591 (1952).
[65] *C. Sch.*, *H. Arm* und *F. Braun*, Die Umlagerung von α -Tripipiperidein in Isotripiperidein, *Chem. Ber.* **85**, 937 (1952).
- 1953 [66] *C. Sch.* und *W. Schweter*, Ein neues Isomeres des Matridins, *Naturwissenschaften* **40**, 165 (1953).
[67] *C. Sch.*, *G. Benz*, *F. Braun*, *H. Hinkel* und *R. Rokohl*, Die Kondensation von Δ^1 -Piperidein mit Acetondicarbonsäure und Formaldehyd, *Angew. Chem.* **65**, 161 (1953).
[68] *C. Sch.*, *F. Braun* und *K. Otte*, Der Zerfall von α -Tripipiperidein und Isotripiperidein in wäßrig-saurer Lösung, *Chem. Ber.* **86**, 918 (1953).
- 1954 [69] *C. Sch.* und *K. Kreibich*, Eine Synthese des Orensins (= *d,l*-Adenocarpins), *Naturwissenschaften* **41**, 335 (1954).
[70] *C. Sch.* und *H. Wild*, Notiz über den Abbau der *d*-Glucose zu 2-Formyl-*d*-glycerin-aldehyd mit Perjodsäure, *Chem. Ber.* **87**, 1571 (1954).
[71] *C. Sch.* und *D. Klein* (mitbearb. v. *E. Hoffmann*), Über Samandarin und verwandte Alkaloide, V. Mittel.: Die Darstellung von Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffen aus Samandiol, *Chem. Ber.* **87**, 1638 (1954).
- 1955 [72] *C. Sch.*, Síntesis de Alcaloides en Condiciones Celulares, *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., Ser. B* **51**, 173 (1955).
[73] *C. Sch.*, Síntesis de Alcaloides y Combinaciones Análogas a Partir de Δ^1 -Piperideina y Δ^1 -Pirrolina, *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., Ser. B* **51**, 247 (1955).

- 1956 [74] C. Sch. und R. Unger, Über physiologische, durch einen Gehalt an verschiedenen Alkaloiden charakterisierte Rassen von *Sedum acre* L., *Experientia* **12**, 19 (1956).
[75] C. Sch. und K. Otte, Der Reaktionsmechanismus des Überganges von α -Tripipiperidein in Isotripiperidein in wäßriger Lösung, *Chem. Ber.* **89**, 335 (1956).
[76] C. Sch. und H. L. de Waal (mitbearb. v. K. Keller), Über α - und β -Diplospartyrin (= „Dehydrospartein“ von Wolfenstein und Reitmann), *Chem. Ber.* **89**, 909 (1956).
[77] C. Sch., F. Braun und A. Komzak (mitbearb. v. H. Koop), Der Übergang von Δ^1 -Piperidein in Tetrahydro-anabasin unter zellmöglichen Bedingungen, *Chem. Ber.* **89**, 1821 (1956).
[78] C. Sch. und K. Keller, Konstitution und Synthese des β -Diplospartyrins, *Naturwissenschaften* **43**, 325 (1956).
[79] C. Sch., G. Koepke, B. Kowald, F. Schülde und D. Wunderlich, Darstellung und Eigenschaften der *o*-Formamino- und der *o*-Aminobenzoylessigsäure, zweier zellmöglicher Abbauprodukte des Tryptophans und Heteroauxins, *Chem. Ber.* **89**, 2877 (1956).
- 1957 Die gleiche Arbeit ist außerdem in der Festschrift *Arthur Stoll* (Birkhäuser-Verlag, Basel 1957) veröffentlicht.
[80] C. Sch., Das wissenschaftliche Werk von *Arthur Stoll* – veröffentlicht in der Festschrift *Arthur Stoll* (Birkhäuser-Verlag, Basel 1957).
[81] C. Sch., Zur Entwicklung der Chemie der Mutterkornalkaloide, *Angew. Chem.* **69**, 1 (1957).
[82] C. Sch., G. Herbert, R. Rausch und G. Schröder, Partielle katalytische Hydrierung von quartären Pyridinium- und Isochinolinium-Salzen, *Angew. Chem.* **69**, 391 (1957).
[83] C. Sch. und Th. Kauffmann (mitbearb. v. P. Berth, W. Bundschuh, G. Dummer, H. Fett, G. Habermehl, E. Wieters und W. Wüst), Über die stärker hydrophilen Nebenalkaloide aus *Lobelia inflata* L., ein Beitrag zur Biogenese der Lobelia-Alkaloide, *Liebigs Ann. Chem.* **608**, 88 (1957).
- 1958 [84] C. Sch. und K. Keller, Die Konstitution des Spartyrins, *Naturwissenschaften* **45**, 39 (1958).
[85] C. Sch. und K. Keller, Die Konstitution des Spartyrins, *Naturwissenschaften* **45**, 627 (1958).
[86] C. Sch., R. Klug und R. Rausch (mitbearb. v. H. Seubert und D. Wagner), Die Darstellung von *N,N'*-Dimethyl- Δ^2 -tetrahydroanabasin aus *N*-Methylpyridiniumsalzen und sein Verhalten in Abhängigkeit vom pH-Wert der wäßrigen Lösung, *Liebigs Ann. Chem.* **616**, 151 (1958).
- 1959 [87] C. Sch., *Heinrich Wieland* zum Gedächtnis; *Heinrich Wielands* wissenschaftliches Werk, *Angew. Chem.* **71**, 1 (1959).
[88] C. Sch., F. Braun, K. Burkhardt, G. Dummer und H. Müller, Die Kondensation von Δ^1 -Piperidein mit Acetessigsäure und Benzoylessigsäure zu Isopelletierin bzw. α -Phenacyl-piperidin, *Liebigs Ann. Chem.* **626**, 123 (1959).
[89] C. Sch., G. Dummer und W. Wüst (mitbearb. v. R. Rausch), Synthese und absolute Konfiguration von (–)-Sedamin und von (–)-8-Phenyl-lobelol-I [(–)-Allosedamin], *Liebigs Ann. Chem.* **626**, 134 (1959).
[90] C. Sch. und W. Wüst, Die absolute Konfiguration der optisch aktiven β -Hydroxy- β -phenyl-propionsäuren, *Liebigs Ann. Chem.* **626**, 150 (1959).
[91] C. Sch., W. Bundschuh, G. Dummer, Th. Kauffmann und R. Kress, Synthese und absolute Konfiguration von (+)-8-Phenyl-norlobelol-I. [(+)-Norallosedamin] aus *Lobelia inflata* L., *Liebigs Ann. Chem.* **628**, 101 (1959).
- 1960 [92] C. Sch. und O. W. Müller, Über Samandarin und verwandte Alkaloide, VI: Cyclo-neosamandion, ein neues Nebenalkaloid aus dem Feuersalamander (*Salamandra maculosa* Laur.), *Liebigs Ann. Chem.* **633**, 127 (1960).
[93] C. Sch., H. Koop und G. Werner (mitbearb. v. F. Braun), Darstellung und Konstitution kristallisierter, vom Δ^1 -Piperidein abgeleiteter Salze, *Chem. Ber.* **93**, 2457 (1960).
- 1961 [94] C. Sch., Die Konstitution der Salamander-Alkaloide, *Experientia* **17**, 285 (1961).
[95] E. Wölfel, C. Sch., G. Weitz und G. Habermehl, Die Konstitution und Konfiguration des Samandarins, *Chem. Ber.* **94**, 2361 (1961).

- 1962 [96] C. Sch. und K. H. Gänshirt, Synthese des Erythropterins aus Xanthopterin, *Angew. Chem.* **74**, 153 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 115 (1962).
- [97] C. Sch., F. Braun, H. Koop und G. Werner (mitbearb. v. H. Bressler, K. Neisius und E. Schmadel), Über kristallisierte Salze des Δ^1 -Tetrahydroanabasin und die absolute Konfiguration des (+)- bzw. (-)- α,β -Dipiperidyls, *Liebigs Ann. Chem.* **658**, 156 (1962).
- 1964 [98] C. Sch., F. Braun und K. Kreibich, Ammondendrin, Orensin und *N*-Benzoyl- Δ^2 -tetrahydroanabasin aus Isotripiperidein, *Liebigs Ann. Chem.* **674**, 87 (1964).
- 1965 [99] C. Sch. und E. Schenkenberger, Über stereochemische Zusammenhänge zwischen Alkaloiden aus *Lobelia inflata* L.: Ein Beitrag zur Biogenese des Lobelins, *Liebigs Ann. Chem.* **682**, 206 (1965).
- [100] C. Sch. und M. Schweickert, Über ein angebliches Konformationsisomeres des Tetrahydroberberins, *Chem. Ber.* **98**, 2566 (1965).
- [101] C. Sch. und E. Müller (mitbearb. v. E. Schenkenberger), Die absolute Konfiguration des (-)-Lobelins und seiner Reaktionsprodukte, *Liebigs Ann. Chem.* **687**, 241 (1965).
- 1966 [102] C. Sch. und W. Merkel, Konstitution und Synthese des Isoorensins, *Naturwissenschaften* **53**, 274 (1966).
- [103] C. Sch., K. S. Khanchandani, H. Koop und W. Kruse, Configuration of 2,3'-bipiperidyls and of 2,3'-epibipiperidyls. Conversion of racemic 2,3'-bipiperidyls in racemic aminolupinane, *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., Ser. B* **62**, 385 (1966) [*Chem. Abstr.* **65**, 20177h (1966)].
- [104] C. Sch. und W. Merkel, Konstitution und Synthese des Isoorensins, *Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol., Biol.* **1966**, 133.
- 1967 [105] C. Sch. und W. Merkel, Konstitution und Synthese des Isoorensins, *Liebigs Ann. Chem.* **701**, 180 (1967).
- [106] C. Sch. und H. J. Strauss (mitbearb. v. M. Hoehn und A. Hutzler), Die Umsetzung von Vinylbromid und substituierten Vinylbromiden mit Lithium in Tetrahydrofuran zu Lithiumacetyliden, *Monatsh. Chem.* **98**, 1274 (1967).
- 1968 [107] C. Sch., H. Arm und H. Koop, Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Δ^1 -Piperidein und Tetrahydroanabasin sowie dessen Überführung in *racem.*-Lupinin, *Liebigs Ann. Chem.* **712**, 168 (1968).
- 1970 [108] C. Sch., E. Gams, F. Koppernock, R. Rausch und R. Walbe, Eine einfache Synthese der optischen Antipoden des Sedridins und Allosedridins sowie die absolute Konfiguration des (+)- und (-)-Allosedridins, *Liebigs Ann. Chem.* **732**, 181 (1970).
- [109] C. Sch., E. Gams, H. Hinkel und G. Krüger (mitbearb. v. M. Hoehn), Die Konfiguration der stereoisomeren *meso*-1,3-Di-[2-piperidyl]propan-2-ole und das Verhalten von Tetrahydro-[1,3]oxazin-Derivaten bei der Hydrolyse mit Säuren, *Liebigs Ann. Chem.* **737**, 24 (1970).
- [110] C. Sch., G. Benz, F. Braun, H. Hinkel, G. Krüger und R. Rokohl (mitbearb. v. A. Hutzler), Darstellung und Umwandlungen des *meso*-1,3-Di[2-piperidyl]-propan-2-ons (Anaferin) und der entsprechenden *racem.* Verbindung, *Liebigs Ann. Chem.* **737**, 1 (1970).
- 1971 [111] C. Sch. †, G. Benz, S. Klüßendorf, G. Krüger, H. Remy und R. Rokohl, Darstellung und Umwandlung des *meso*-1,3-Bis-[1-methyl-2-piperidyl]-2-propanons, *Liebigs Ann. Chem.* **753**, 8 (1971).
- [112] C. Sch. †, G. Benz, H. Hinkel, S. Klüßendorf, G. Krüger, R. Rausch und R. Rokohl (mitbearb. v. O. Kühn), Konstitution, Konfiguration und Verhalten der aus *meso*- und *racem.* 1,3-Di-[2-piperidyl]-2-propanon mit Formaldehyd darstellbaren stereoisomeren Spirane, *Liebigs Ann. Chem.* **753**, 27 (1971).
- [113] C. Sch. †, G. Benz, H. Burkhardt, S. Klüßendorf, K. Otte, R. Rausch und R. Rokohl, Bildung von Chinolizidin-Derivaten bei der Kondensation von *meso*- und *racem.* 1,3-Di-[2-piperidyl]-2-propanon mit Formaldehyd, *Liebigs Ann. Chem.* **753**, 50 (1971).
- 1972 [114] C. Sch. †, G. Benz und F. Dürsch (mitbearb. v. W. Burkhardt und R. Rokohl), Überführung von *meso*- und *racem.* 1,3-Di-[2-piperidyl]-2-propanon über 8-Oxo- α -isospartein in α -Isospartein, *Liebigs Ann. Chem.* **755**, 86 (1972).

Patente

- 1954** [115] *C. Sch.* und *K. J. Kunz*, Separation of stereoisomers of 1-(*p*-hydroxy-phenyl)-2-(1-methyl-3-phenylpropylamino)-1-propanol, US-Pat. 2661372 (1. 12. 1953) [Chem. Abstr. **48**, P 4003g (1954)].
- 1955** [116] *F. Külz* und *C. Sch.*, Amino alcohols and ketones, US-Pat. 2661373 (1. 12. 1953) [Chem. Abstr. **49**, P 1794a (1955)].
- 1964** [117] *C. Sch.* und *R. Klug* (*E. Merck, A. G.*), Verfahren zur Herstellung von Chinolizinderivaten, US-Pat. 3132147 (5. 5. 1964) [Chem. Abstr. **61**, 3079h (1964)]; DOS 1470065 (29. 5. 1969).

Literatur

- ¹⁾ *W. Hückel*, Chem. Ber. **100**, I, und zwar XXXf. (1967).
- ²⁾ *R. Criegee* – *Clemens Schöpf*, Chem. Ber. 1971.
- ³⁾ Siehe Lit. ¹⁾, S. XXXII.
- ⁴⁾ Pers. Mitteil. von *H. Musso*.
- ⁵⁾ Vortrag *Th. Wieland* am 14. Mai 1971 in Darmstadt anlässlich einer akademischen Gedenkfeier für *C. Schöpf*.
- ⁶⁾ Siehe [50].
- ⁷⁾ *H. Wieland* und *R. Purrmann*, Liebigs Ann. Chem. **539**, 179 (1939), und **544**, 163 (1940).
- ⁸⁾ Vgl. *R. Purrmann*, Pterine in Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Bd. IV, Springer-Verlag, Wien 1945.
- ⁹⁾ *R. Robinson*, J. Chem. Soc. **111**, 876 (1917).
- ¹⁰⁾ *R. Robinson*, J. Chem. Soc. **111**, 762 (1917).
- ¹¹⁾ *D. Gross*, Vorkommen, Struktur und Biosynthese natürlicher Piperidinverbindungen in *L. Zechmeister*, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Bd. 29, Springer-Verlag, Wien, New York 1971.
- ¹²⁾ Vgl. *H. R. Schütte*, Isochinolinalkaloide, S. 367 in Biosynthese der Alkaloide, herausg. v. *K. Mothes* und *H. R. Schütte*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969.
- ¹³⁾ *J. Ewing*, *G. K. Hughes*, *E. Ritchie* und *W. C. Taylor*, Nature (London) **169**, 618 (1952), und Aust. J. Chem. **6**, 78 (1953).
- ¹⁴⁾ *S. Pfeifer*, Pharmazie **17**, 536 (1962).
- ¹⁵⁾ Vgl. *H. R. Schütte*, Piperidinalkaloide, S. 287 in Biosynthese der Alkaloide, herausg. v. *K. Mothes* und *H. R. Schütte*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969.
- ¹⁶⁾ Die Synthese eines weiteren Alkaloids dieser Reihe nach dem von *C. Schöpf* aufgestellten Prinzip ist von *J. Dominguez*, *M. R. Mendez* und *I. Ribas*, An. R. Soc. Españ. Fis. Quim., Ser. B **52**, 133 (1956) [Chem. Abstr. **51**, 1213 (1957)], beschrieben worden.
- ¹⁷⁾ *H.-G. Boit*, Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960, Akademie Verlag, Berlin 1961.
- ¹⁸⁾ Belg. Pat. 592717 (7. 7. 1960), Composés de la série de l'isoquinoléine et leur préparation.