

zum Unterschied zum Benzoatradikal reagiert es aber so rasch mit den wachsenden Ketten, daß dagegen der Abbruch durch Reaktion zweier wachsender Ketten miteinander völlig zurücktritt.

Tabelle 2. Geschwindigkeit der Zersetzung des p-Nitrobenzoylperoxyds und Benzoylperoxyds und der dadurch angeregten Polymerisation des Styrols bei 50° C.

	Peroxyd		Polymerisationsgeschwindigkeit %/h	Mittlerer Polymerisationsgrad $\bar{P}$	Mole Polymeres/Mol Styrol/h
	Konzentration Mole/Mol Styrol	Zersetzungsgeschwindigkeit Mole/Mol Styrol/h			
p-Nitrobenzoylperoxyd	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0,11	160	$6,9 \cdot 10^{-6}$
Benzoylperoxyd . . . . .	$20 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0,83	1600	$5,2 \cdot 10^{-6}$

Die hohe Zersetzungsgeschwindigkeit des p-Nitrobenzoylperoxyds in Styrol spricht dafür, daß auch die Geschwindigkeit der Übertragungsreaktion zwischen wachsender Kette und Peroxyd hier beträchtlich ist.

Alle bei Gegenwart von p-Nitrobenzoylperoxyd erhaltenen Polymerisate enthalten Stickstoff chemisch gebunden, doch besteht auch hier kein einfacher Zusammenhang zwischen Molgewicht und Endgruppengehalt.

## Die Synthese des d,l-Coclaurins.

(Kurze Mitteilung.)

Von

**K. Kratzl und G. Billek.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 15. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

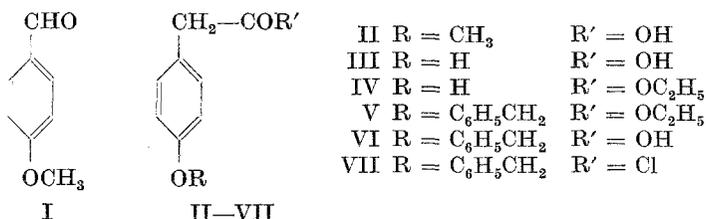
Das natürlich vorkommende Alkaloid ist nach *H.* und *T. Kondo*<sup>1</sup> ein 1-(4'-Oxybenzyl)-1,2,3,4-tetrahydro-6-methoxy-7-oxy-isochinolin. Im Februarheft des *J. Amer. chem. Soc.* 1951 erschien eine Arbeit von *J. Finkelstein*<sup>2</sup>, in der die Synthese des d,l-Coclaurins beschrieben wird. Wir teilen deshalb eine von uns gleichzeitig durchgeführte Synthese, die auf prinzipiell ähnlichem Wege aber über andere Zwischenstufen verläuft, mit. Es geschieht dies auch, weil wir das gleiche Mono- bzw. Halbhydrat des d,l-Coclaurin-chlorhydrats wie *J. Finkelstein* erhielten, und weil *H.* und *T. Kondo* für den Naturstoff nur eine Chloranalyse,

<sup>1</sup> *H.* und *T. Kondo*, *J. prakt. Chem.* **126**, 24 (1930).

<sup>2</sup> *J. Finkelstein*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 550 (1951).

die wenig aussagt, angeben. Auch scheint uns der hier beschriebene Weg einfacher und billiger zu sein.

Die Säurekomponente des Amids (IX), die 4-Benzyloxy-phenylessigsäure haben wir auf verschiedenen neuen Wegen dargestellt, wobei der über die Homoanissäure besonders einfach ist. Dabei wurde aus Anisaldehyd (I) mittels einer Azlaktonkondensation die Homoanissäure (II) hergestellt und zur 4-Oxyphenylessigsäure (III) entmethyliert. Diese wurde mit Äthanol verestert<sup>3</sup> (IV), benzyliert<sup>4</sup> (V) und schließlich durch Verseifen die 4-Benzyloxy-phenylessigsäure<sup>4</sup> (VI) erhalten. Die Anwendung von 4-Oxybenzaldehyd als Ausgangsprodukt erspart wohl die Entmethylierung der Homoanissäure, doch ist in diesem Falle die Synthese der 4-Oxyphenylessigsäure über Azlaktonkondensation nur schwer zu reproduzieren. Eine Rhodaninkondensation, die analog der Homovanillinsäuresynthese *H. Hibberts*<sup>5</sup> verlief, führte über fünf definierte Zwischenstufen zu demselben Produkt.



Der zweite Baustein des Amids (IX), das 4-Benzyloxy-3-methoxy- $\beta$ -phenyläthylamin (VIII) wurde nach *S. Kobayashi*<sup>6</sup> vom Vanillin ausgehend durch stufenweise Reduktion des Nitrostyrols in 27%iger Ausbeute erhalten. Aus dem Säurechlorid<sup>4</sup> (VII) und dem Amin (VIII) erhielten wir nach *Schotten-Baumann* das Amid (IX).

Zur Darstellung des analogenamins mit freier phenolischer Hydroxylgruppe, des 4-Oxy-3-methoxy- $\beta$ -phenyläthylamins (X) wurde ein einfaches Hydrierungsverfahren ausgearbeitet, welches die freie Base in 80%iger Ausbeute liefert. Dieses Amin gibt nun mit dem Säurechlorid (VII) das Amid (XI), welches analog der Amidierungsmethode von *E. K. Nelson*<sup>7</sup> in über 90%iger Ausbeute erhalten wurde. Durch Benzylierung von (XI) wurde wieder das Amid (IX, Schmp. 118°; ber. C 77,31, H 6,49, gef. C 77,46, H 6,45) erhalten. Somit konnte die nur

<sup>3</sup> *H. Salkowski*, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 2137 (1889).

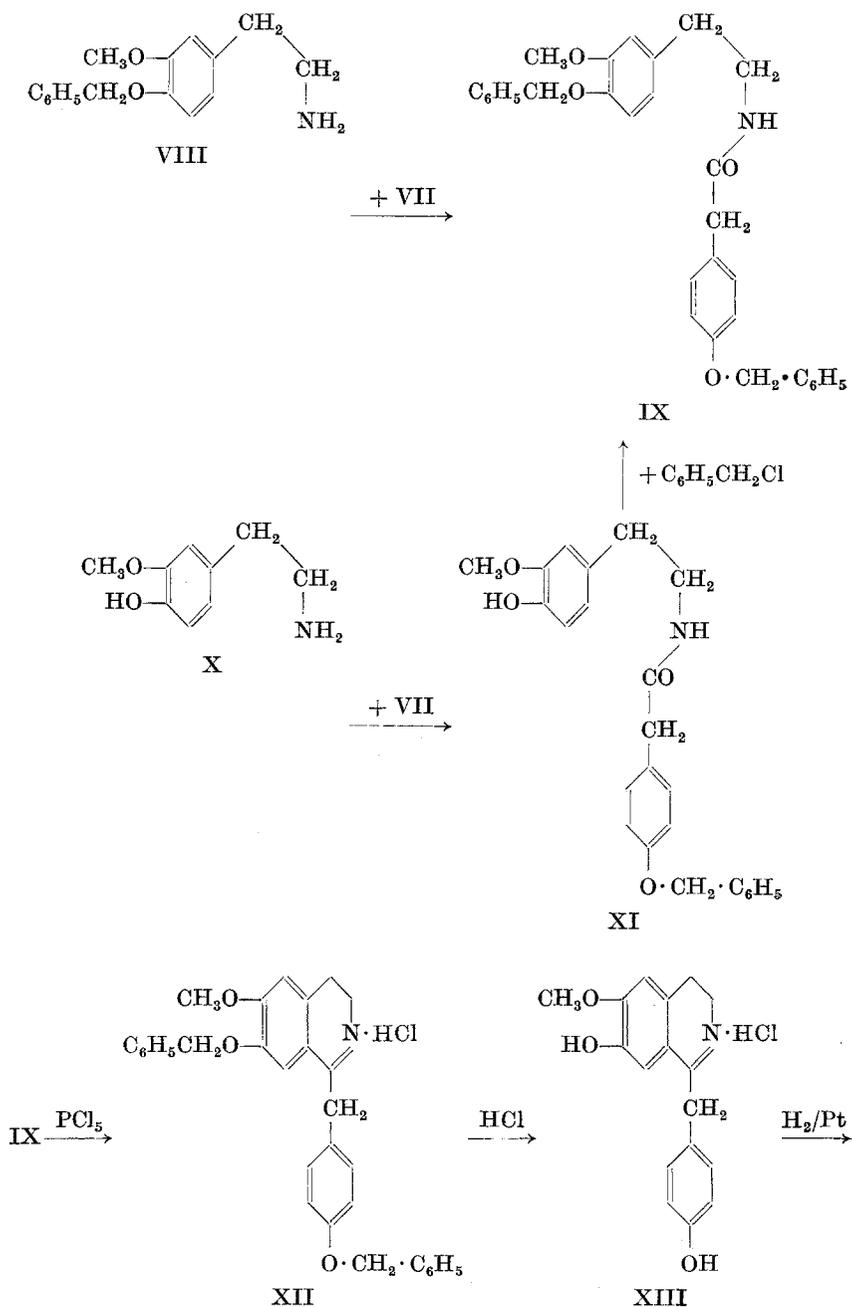
<sup>4</sup> *J. W. Corse, R. G. Jones, Q. F. Soper, C. W. Whitehead* und *O. K. Behrens*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2837 (1948).

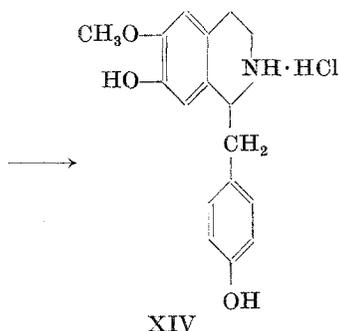
<sup>5</sup> *H. E. Fisher* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1209 (1947).

<sup>6</sup> *S. Kobayashi*, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. **6**, 149 (1927); Chem. Zbl. **1928 I**, 1027.

<sup>7</sup> *E. K. Nelson*, J. Amer. chem. Soc. **41**, 2121 (1919).

in mäßiger Ausbeute verlaufende Darstellung desamins (VIII) vermieden werden.





Das Amid (IX) wurde in Chloroform mittels Phosphorpentachlorid bei Zimmertemperatur zum 1-(4'-Benzyloxy)-3,4-dihydro-6-methoxy-7-benzyloxy-isochinolin-chlorhydrat [XII, Schmp. 164 bis 165°; Cl ber. 7,09, gef. 7,12; Pikrat: Schmp. 165 bis 166° (Zers.); ber. C 64,15, H 4,66, gef. C 64,00, H 4,70] kondensiert. Durch Entbenzylieren mittels 20%iger Salzsäure erhielten wir 1,2-Dehydro-coclaurin-chlorhydrat [XIII, Pikrat: Schmp. 200 bis 201° (Zers.); ber. C 53,90, H 3,93, gef. C 54,19, H 4,00] und daraus durch katalytische Hydrierung in Wasser an PtO<sub>2</sub> nach Adams das d,l-Coclaurin-chlorhydrat [XIV, Schmp. 255 bis 256° (Zers.); ber. für 1 Molekül Kristallwasser C 60,09, H 6,53, gef. C 59,98, H 6,50; CH<sub>3</sub>O ber. 9,13, gef. 9,07]. Das Kristallwasser ist äußerst fest gebunden und wird selbst beim Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 120° nur zur Hälfte abgegeben (ber. für das Halhydrat: C 61,72, H 6,40, gef. C 62,12, H 6,41). —

Den Österr. Stickstoffwerken danken wir für die wirksame Unterstützung, die sie dieser Arbeit angedeihen ließen.

### Die Wirkung von Toxinen auf Fermente.

III. Der Gehalt an Lactat und Pyruvat in Geweben und im Blut diphtherievergifteter Meerschweinchen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

**W. Zischka, H. Eibl, O. F. Schwarz und O. Hoffmann-Ostenhof.**

Aus dem Pathologisch-anatomischen Institut der Universität Wien, dem Bundesstaatlichen serotherapeutischen Institut in Wien und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 15. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

In der II. Mitteilung dieser Reihe<sup>1</sup> berichteten wir über den Einfluß von Diphtherietoxin auf den Stoffwechsel von Lactat und Pyruvat in

<sup>1</sup> Mh. Chem. 82, 391 (1951).