

Oxydation des Lactons V (Schmp. 150—151°).

Die Oxydation von 0.3 g des Lactons wurde wie oben durchgeführt. Nach dem Lösen des MnO_2 mittels SO_2 , wurde salzsauer extrahiert, der Äther mit Bicarbonat ausgeschüttelt, die alkalische Lösung angesäuert und wieder extrahiert. Schmp. nach Sublimation im Hochvakuum und Umlösen aus Aceton + absol. Äther: 161—163°. Im Gemisch mit Kotarnsäure-anhydrid aus Kotarnin, das den gleichen Schmelzpunkt aufwies, trat keine Depression ein.

5.180 mg synthet. Sbst.: 10.210 mg CO_2 , 1.170 mg H_2O .
 $C_{10}H_6O_6$. Ber. C 54.05, H 2.72. Gef. C 53.76, H 2.53.

420. Ernst Späth und Friederike Keszler: Erwiderung auf Bemerkungen von H. Walbaum und A. Rosenthal.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 16. November 1934.)

H. Walbaum und A. Rosenthal haben letzthin¹⁾ Bemerkungen zu unserer Abhandlung über die Konstitution des Veilchenblätter-Aldehyds²⁾ veröffentlicht, in welchen sie unsere Art der Zitierung irreführend und unberechtigt nennen.

Wir haben nämlich in Zeile 9—10 unserer Arbeit angeführt: „Außerdem machte ihre (d. h. Walbaums und Rosenthal's) Untersuchung wahrscheinlich, daß die Moleköl des Aldehyds aus einer unverzweigten Kette mit 2 Doppelbindungen oder einer dreifachen Bindung besteht.“ Wir müssen diesen Wortlaut vollinhaltlich aufrecht erhalten. Walbaum und Rosenthal³⁾ haben nämlich einen nur durch Destillation gereinigten Veilchenblätter-Aldehyd für ihre weiteren Untersuchungen verwendet und nicht ein Material, welches durch eindeutige Methoden als einheitlich gekennzeichnet war. Wie wir aber bei unseren Versuchen feststellen konnten, besteht der destillierte Veilchenblätter-Aldehyd aus einem Gemisch des gesuchten Aldehyds mit einer nicht aldehydischen Verbindung, welche z. T. in gleichen Intervallen siedet. Allein aus diesem Grunde ergibt sich schon, daß wir gezwungen waren, die Angaben der genannten Autoren nur für Wahrscheinlichkeits-Angaben zu halten und sie neuerlich durchzuprüfen. Wir freuten uns aber, daß wir die Mitteilungen der beiden Autoren in wesentlichen Punkten bestätigen konnten. Es besteht kein Zweifel, daß die Arbeit von Walbaum und Rosenthal trotz der angegebenen Ausbeuten mit einer Unsicherheit behaftet ist, und daß daher unser Ausdruck „wahrscheinlich“ berechtigt erscheint.

Walbaum und Rosenthal schreiben in ihren Bemerkungen, daß sie in „völlig überzeugender Weise dargetan haben, daß der Aldehyd kein Ring-System, sondern eine unverzweigte Kette mit 2 nicht konjugierten Doppelbindungen enthält, also ein Nonadienal ist.“ Einen Beweis dafür, daß der Veilchenblätter-Aldehyd eine Verbindung mit 2 Doppelbindungen und nicht mit einer dreifachen Bindung ist, erbringen die Verfasser lediglich durch Bestimmung der Molekularrefraktion, die aber, weil eine Prüfung auf Einheit-

¹⁾ H. Walbaum u. A. Rosenthal, B. **67**, 1804 [1934].

²⁾ E. Späth u. F. Keszler, B. **67**, 1496 [1934].

³⁾ H. Walbaum u. A. Rosenthal, Journ. prakt. Chem. [2] **124**, 55 [1929].

lichkeit aussteht, keinen Anspruch auf Verlässlichkeit haben kann. Sie ziehen auch die 3-fache Bindung ernstlich in Betracht. Ihre Oxydationsversuche, welche diese Frage hätten entscheiden können, haben vollkommen versagt.

Übrigens sind Walbaum und Rosenthal Versehen unterlaufen, welche sich leicht hätten vermeiden lassen: Bei der Oxydation der Säure $C_9H_{14}O_2$ fanden sie nicht die leicht identifizierbare Bernsteinsäure, die für die Beurteilung der Konstitution des Aldehyds von größter Bedeutung ist. Ferner haben Walbaum und Rosenthal die bei der gleichen Oxydation auftretende Fettsäure wegen ihres Geruches als Essigsäure angesprochen, während nach der von uns festgestellten Lage der einen Doppelbindung Propionsäure vorgelegen haben müßte, was umso bemerkenswerter ist, als diese beiden Herren anerkannte Riechstoff-Chemiker sind.

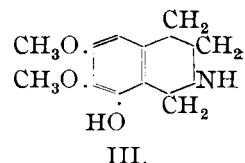
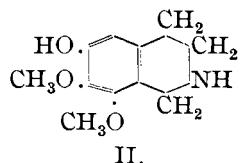
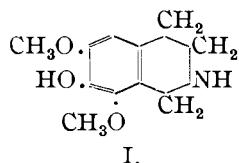
Auf den Vorwurf, daß wir unsere Abbau-Versuche mit zu kleinen Mengen durchgeführt haben, brauchen wir nicht weiter einzugehen, weil wir, wie manche andere Autoren, in sehr vielen Fällen mit gleichen oder kleineren Quantitäten zu einwandfreien und von anderer Seite bestätigten Abbau-Resultaten gelangt sind. Übrigens stünde den beiden Herren in diesem Punkte nur dann ein Recht zur Kritik zu, wenn sie Beweise gegen unsere Ergebnisse vorbringen könnten.

421. Ernst Späth und Friedrich Becke: Die Konstitution des Anhalamins (XII. Mitteilung über Kakteen-Alkaloide).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 16. November 1934.)

In einer vor längerer Zeit erschienenen Abhandlung¹⁾ über die Anhalonium-Alkaloide konnten wir zeigen, daß das in der Kaktee Echinocactus Lewinii Schumann vorkommende Anhalamin einen *O*-Dimethyläther des 6.7.8-Trioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolins vorstellt. Unter Zugrundelegung des für das Anhalamin erschlossenen Ringsystems waren für das Alkaloid die folgenden 3 Formelbilder in Betracht zu ziehen:



Eine teilweise Auswahl unter diesen Möglichkeiten erlaubte eine etwas später durchgeführte Synthese²⁾ dieses Naturstoffes. Da durch Kondensation des α -[3.4-Dimethyläther-5-benzyläther-3.4.5-trioxy-phenyl]- β -amino-äthans mit Formaldehyd und darauffolgende Abspaltung des Benzylrestes eine Verbindung erhalten wurde, die sich mit Anhalamin identisch erwies, folgte, daß die freie phenolische Hydroxylgruppe entweder

¹⁾ E. Späth, Monatsh. Chem. **42**, 97 [1921].

²⁾ E. Späth u. H. Röder, Monatsh. Chem. **43**, 93 [1922].