233. Georg Hahn: Synthese des Mezcalins 1) (Entgegnung auf die "Berichtigung" von K. H. Slotta und G. Szyszka²)).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.] (Eingegangen am 12. Juni 1934.)

In der als "Berichtigung" bezeichneten Bemerkung zu der Arbeit von G. Hahn und H. Wassmuth: "Synthese des Mezcalins" stellen Slotta und Szyszka die 8 Stufen unserer Synthese (nicht 10, wie Slotta angibt, denn Elemicin-Ozonid und der [Trimethoxy-phenyl]-acetaldehyd sind lediglich Zwischenstufen, die nicht isoliert werden, wie aus unserer Abhandlung klar ersichtlich ist) den 4 Etappen ihrer Methode gegenüber, wobei diese, sowohl was Ausbeute als auch die Dauer betrifft, der unseren überlegen erscheint.

Dies wurde von uns auch nicht in Zweifel gezogen, sondern (besonders in der zitierten Privatmitteilung) darauf hingewiesen, daß unsere und die Erfahrungen anderer Forscher mit der elektrolytischen Reduktion derart seien, daß diese Methode als besondere Schwierigkeit anzusehen sei, deren Unbeliebtheit sich auch in dem geringen Anwendungsbereich ausdrücke, das man dem seit langem bekannten und anfangs sehr verheißungsvollen Verfahren heute in der Literatur zuerkenne. Sei es, daß die Reinheit des Bleiblechs zu empfindlich, sei es, daß für jede Reaktion erst die Stromdichte, Badspannung, Temperatur usw. ermittelt werden muß, was die Anwendbarkeit erschwert, oder auch eine eventuelle Apparate-Konstante die Übertragung der Erfahrungen nicht ohne weiteres möglich macht. All' dies hindert natürlich nicht, daß eine bestimmte Reaktion sich in der gleichen Apparatur gut wiederholen läßt, wenn alle Bedingungen einmal richtig erkannt sind.

Wir glauben daher nach wie vor, daß in all' den Fällen, in denen billige Allylverbindungen vorliegen, oder die für die anderen Methoden notwendigen Aldehyde nicht oder nur schwer zu erhalten sind, wie z. B. beim Myristicin u. a., unsere Methode vorzuziehen ist.

So stellt sich das von Slotta angeführte Beispiel des Homo-piperonylamins nach unserer Lesart folgendermaßen dar:

Hahn und Schales³):

Slotta u. Szyszka

Safrol

Homo-piperonal-Oxim

- (1) Iso-safrol
- (2) Piperonal
- Homo-piperonylsäurenitril Methylendioxy-ω-nitro-styrol Homo-piperonylamin
 - Homo-piperonylamin

Denn wenn Hr. Slotta seine Synthese mit dem Piperonal beginnen läßt, so muß er hinzufügen, daß dies das Dreifache des Safrols kostet. Wie Hr. Schales fand, kann man das durch Hydrieren des Safrol-Ozonids erhaltene Homo-piperonal sofort als Oxim zur Abscheidung bringen.

Schließlich muß betont werden, daß die für den Endzweck der beiderseitigen Arbeiten, nämlich den Aufbau von Iso-chinolinen, nötigen [Oxyphenyl]-essigsäuren entweder durch Oxydation der Oxy-homo-benzaldehyde oder durch Verseifung der entsprechenden, nach unserer Methode erhaltenen Nitrile in sehr einfacher Weise erhalten werden können, worüber später

Hahn.

¹⁾ G. Hahn u. H. Wassmuth, B. 67, 696 [1934].

²⁾ K. H. Slotta u. G. Szyszka, Journ. prakt. Chem. [2] 137, 339 [1933].

^{25 ...} at annoraffontlight

berichtet wird. Slotta und Haberland4) müssen dagegen folgenden Weg beschreiten: 1) Piperonal, 2) Methylen-dioxy-mandelsäurenitril, 3) Salzsaurer Imino-äther, 4) Methylen-dioxy-mandelsäure-methylester, 5) [3.4-Methylendioxy-phenyl]-chlor-essigester, 6) [3.4-Methylen-dioxy-phenyl]-methoxyessigsäure, 7) Homo-piperonylsäure.

⁴⁾ K. H. Slotta u. G. Haberland, Journ. prakt. Chem. [2] 139, 211 [1934].