

Ferdinand Bohlmann und Ruth Jente

Polyacetylenverbindungen, XCVII¹⁾

Zur Biogenese der Phenylpolyine

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

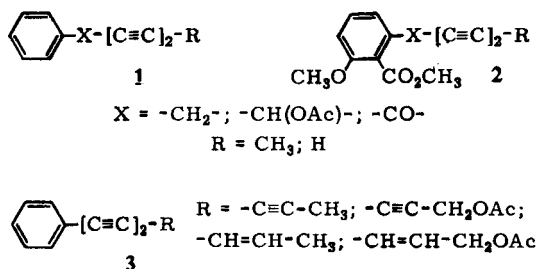
(Eingegangen am 3. September 1965)

■

Nach Verfütterungsversuchen mit ¹⁴C-markiertem Acetat werden die Phenylpolyine aus *Chrysanthemum frutescens* L. sowie auch das Phenylheptatriin aus *Coreopsis lanceolata* L. nur aus Acetat-Einheiten aufgebaut, so daß die Biogenese dieser Verbindungen aus aliphatischen Ketten sehr wahrscheinlich ist.

■

In der Familie der Compositen sind Acetylenverbindungen mit einem Phenylrest relativ häufig. Im Tribus *Anthemideae* findet man Verbindungen vom Typ 1 und 2, während man im Tribus *Heliantheae* solche vom Typ 3 isolieren kann²⁾.



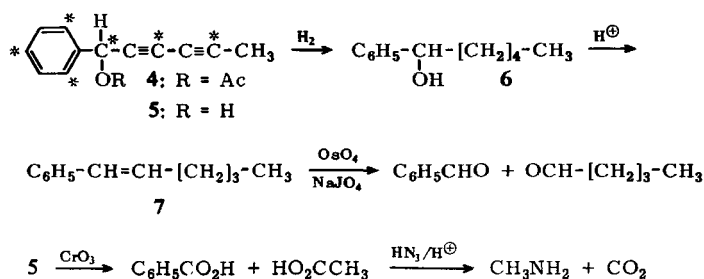
Die Substanzen vom Typ 1 besitzen ein C₁₂- bzw. C₁₁-, die vom Typ 2 und 3 ein C₁₃- bzw. C₁₂-Kohlenstoffskelett.

Für die Biogenese dieser Verbindungen ist es von Interesse, ob sie aus aliphatischen Vorstufen aufgebaut werden oder ob vorgebildete Aromaten eingebaut werden. Weiterhin ist zu klären, wie der Einbau von Acetat erfolgt und ob in den ungewöhnlichen C₁₃-Verbindungen vom Typ 2 die Carboxylgruppe aus einer Acetat-Carboxylgruppe entsteht oder nicht. Zur Untersuchung dieser Fragen haben wir zunächst [1-¹⁴C]Acetat an *Chrysanthemum frutescens* L. verfüttert, da diese Pflanze besonders reich an Verbindungen vom Typ 1 und 2 ist³⁾. Isoliert und rein dargestellt wurden aus diesem Versuch die Polyine 4, 8, 9, 10, 12 und 14. Der Hauptinhaltsstoff, das Capillolacetat (4), hatte eine spezif. Aktivität von 5.7 · 10⁶ ipm/mMol. Erwartungsgemäß ist jedoch der Acetylrest besonders stark aktiv, das Capillol (5) zeigt nur noch eine Aktivität von 2.43 · 10⁴ ipm/mMol. Durch Abbau kann gezeigt werden, daß 5 aus sechs Acetat- bzw. Malonat-Einheiten aufgebaut wird:

¹⁾ XCVI. Mitteil.: F. Bohlmann und G. Florentz, Chem. Ber. **99**, 990 (1966), vorstehend.

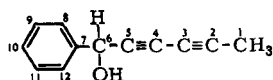
²⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Fortschr. chem. Forsch. **4**, 138 (1962).

³⁾ F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. **95**, 39, 602 (1962).



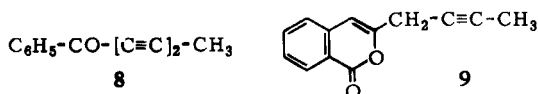
Die Hydrierung von 5 ergibt 6, das nach Wasserabspaltung zu 7 oxydativ gespalten wird. Die Dinitrophenylhydrazone der isolierten Aldehyde lassen sich durch Dünnschichtchromatographie trennen. Durch weiteren Abbau des Benzaldehyd-Derivats über Benzoessäure zu Anilin und CO₂ kann gezeigt werden, daß die Carboxylgruppe ein Sechstel der Aktivität enthält. Ein zweiter Abbau von 5 zu Benzoessäure und Essigsäure ergibt, daß in der erhaltenen Essigsäure die Carboxylgruppe wiederum ein Sechstel der Aktivität enthält, während die Methylgruppe inaktiv ist. Zusammen mit den Daten in Tab. 1 folgt daraus, daß bei Verfütterung von [1-¹⁴C]Acetat die in Formel 4/5 eingezeichnete Verteilung der aktiven C-Atome anzunehmen ist.

Tab. 1. Abbauergebnisse des nach Verfütterung von [1-¹⁴C]Acetat (0.47 mC) an *Chrysanthemum frutescens* L. isolierten Capillols (5)

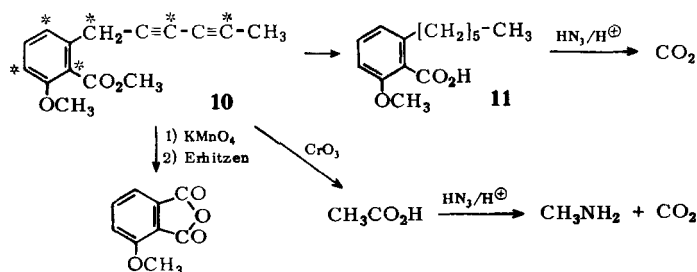


C-Atom	gemessene Verb.	spezif. Akt. in ipm/mMol · 10 ⁻³	% Gef.	% Ber.
1	CH ₃ NH—COPh	0	0	0
2	BaCO ₃	3.77	15.5	16.7
1—5	Valeraldehyd-DNPH	7.95	32.7	33.3
3—5	(C-1—C-5)—C-2	4.18	17.2	16.7
6	BaCO ₃	3.66	15.1	16.7
6—12	Benzaldehyd-DNPH	16.24	66.8	66.7
7—12	PhNH—COPh	11.9	48.9	50.0
1—12	Capillol	24.3	100	100

Für die nur in kleinen Mengen vorkommenden Verbindungen Capillin (8) und Capillarin (9) findet man eine spezif. Aktivität von 3.01 · 10⁴ bzw. 4.1 · 10⁴ ipm/mMol.

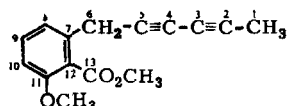


Das Frutescin (10) zeigt eine ähnliche Aktivität (2.82 · 10⁴ ipm/mMol), deren Verteilung durch folgenden Abbau ermittelt wird (s. Tab. 2):



Die Carboxylgruppe in **10** ist also inaktiv und kann nicht aus einer Acetat-Carboxylgruppe hervorgegangen sein.

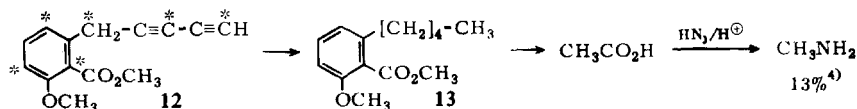
Tab. 2. Abbau des nach Verfüterung von 0.47 mC [1-¹⁴C]Acetat an *Chrysanthemum frutescens* L. isolierten Frutescins (**10**)



C-Atom	gemessene Verb.	spezif. Akt. in ipm/mMol · 10 ⁻³	% Gef.	% Ber.
2	BaCO ₃	4.4	15.7	16.7
1	CH ₃ NH-COPh	0	0	0
6-13	3-Methoxy-phthal-säureanhydrid	18.85	66.9	66.7
13	BaCO ₃	0.1	0	0
1-13	Frutescin	28.15	100	100

Bei Verfüterung von [2-¹⁴C]Acetat enthält jetzt die Carboxylgruppe in **10** wie zu erwarten ein Siebentel der Gesamtaktivität des C-Gerüsts*). Somit muß diese Funktion nachträglich durch oxydativen Abbau einer Seitenkette gebildet werden. Die gleiche Größenordnung der Einbauraten bei **5** und **10** läßt vermuten, daß **5** aus einer mit **10** gemeinsamen Vorstufe nach Eliminierung der Substituenten am Ring gebildet wird, wobei dann anschließend die Benzyl-Methylengruppe oxydiert wird, ein Vorgang, der auch beim Frutescin stattfindet³⁾.

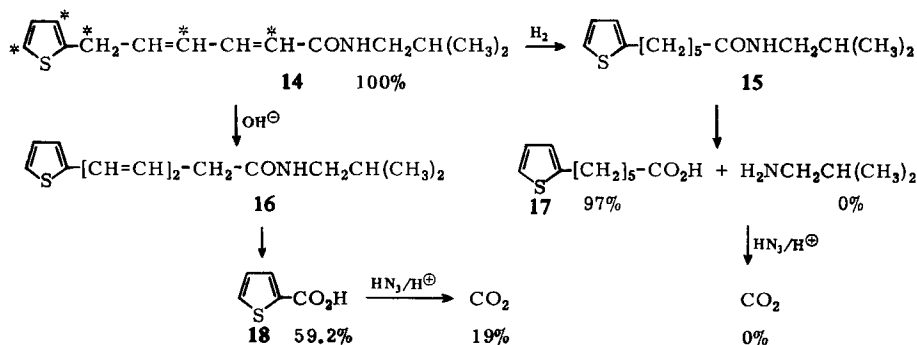
Die Abbauergebnisse des ebenfalls isolierten Desmethylfrutescins (**12**) ergeben, daß offenbar die Methylgruppe von **10** eliminiert wird, so daß jetzt das endständige C-Atom aktiv ist ([1-¹⁴C]Acetat-Fütterung):



*) Anm. b. d. Korr.: Die phenolische O-CH₃-Gruppe enthält 18% der Gesamtaktivität und die C-Methylgruppe ein Siebentel des C-Gerüsts.

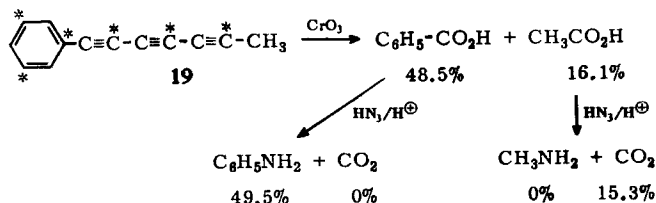
4) Die Prozentzahlen beziehen sich jeweils auf die Aktivität der Ausgangssubstanz.

Das auch in *Chrysanthemum frutescens* L. vorkommende Thiophenderivat **14**⁵⁾ besitzt eine C₁₀-Kette, jedoch keine endständige Methylgruppe. Es war daher interessant, ob **14** aus 5 Acetat-Einheiten aufgebaut wird, oder ob **14** wie in ähnlichen Fällen²⁾ aus einer Verbindung hervorgeht, bei der die eine Seitenkette des Thiophenringes nachträglich abgebaut wird. Das aus der [1-¹⁴C]Acetat-Fütterung isolierte Amid **14** wurde wie folgt abgebaut:



Da die Carboxylgruppe nicht aus einer Acetat-Carboxylgruppe gebildet wird, ist es wahrscheinlich, daß **14** aus einer längeren Kette durch oxydativen Abbau entsteht. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob es für **4**, **8**, **9**, **10**, **12** und **14** eine gemeinsame Vorstufe gibt.

Eine geeignete Pflanze für die Untersuchung der Biogenese von Verbindungen des Typs **3** ist *Coreopsis lanceolata* L. Nach Verfütterung von [1-¹⁴C]Acetat an die oberirdischen Teile erhält man bei der Extraktion mit Äther/Petroläther das Phenylheptatriin **19** mit einer spezif. Aktivität von $5.74 \cdot 10^4$ ipm/mMol. Weitere Extraktion mit Methanol/Äther ergibt **19** mit einer spezif. Aktivität von $1.09 \cdot 10^5$ ipm/mMol. Dieses überraschende Ergebnis ist wohl so zu deuten, daß die Biogenese in Zellen erfolgt, die erst durch Methanol-Behandlung zerstört werden, wobei dann ein weniger mit bereits vorhandenen Polyinen verdünntes Material extrahiert wird. Der Abbau erfolgt nach folgendem Schema:



Daraus folgt, daß **19** aus sieben Acetat-Einheiten aufgebaut wird und daß die oben markierten C-Atome aus dem Acetat-Carboxyl hervorgegangen sein müssen. Das C-Atom 14 dürfte durch Decarboxylierung eliminiert worden sein. Es ist somit auch im Falle von **19** sehr wahrscheinlich, daß die Biogenese über eine aliphatische Kette

⁵⁾ E. Winterfeldt, Chem. Ber. **96**, 3349 (1963).

verläuft und nicht vorgebildete Aromaten eingebaut werden. Bereits früher konnte gezeigt werden, daß weder Benzoessäure noch Phenyllessigsäure eingebaut werden⁶⁾. Über die Natur der aliphatischen Vorstufen sind Untersuchungen im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen wurden zunächst mit inaktivem Material durchgeführt und die erhaltenen Abbauprodukte durch Schmp., UV- und IR-Spektrum identifiziert. Für die Chromatographien verwandte man Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II) oder SiO_2 (Akt.-St. II). Für die Dünnschichtchromatographie wurde Kieselgel G benutzt. Die Aktivitätsmessungen, die im Gaszählrohr mit dem Berthold Uni Z-Gerät durchgeführt wurden, verdanken wir Herrn G. Bieshalski. Die angegebenen spezif. Aktivitäten sind jeweils auf unverdünntes Material bezogen. Die Destillationen wurden im Kugelrohr ausgeführt, die angegebenen Siedepunkte sind die Temp. des Luftbades.

Fütterung von Chrysanthemum frutescens L. mit [$1\text{-}^{14}\text{C}$]Acetat: Etwa 30 intakte Pflanzen wurden in 1.5 l Knopscher Nährlösung unter Zusatz von 133.4 mg [$1\text{-}^{14}\text{C}$]Natriumacetat (0.47 mC) eingestellt. Nach 41 Stdn. war praktisch die gesamte Lösung aufgesogen. Die Wurzeln (500 g) zerkleinerte man und extrahierte 3 mal mit Äther. Der Extrakt wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand (1.9 g) an 100 g Al_2O_3 chromatographiert. Mit Äther/Petroläther eluierte man **8**, **4** und **9**. Nach Rechromatographie erhielt man 582 mg **4**, spezif. Akt. $5.70 \cdot 10^6$ ipm/mMol, 11 mg **8** (spezif. Akt. $3.01 \cdot 10^4$ ipm/mMol) und 5 mg **9** (spezif. Akt. $4.10 \cdot 10^4$ ipm/mMol). Mit Äther/Petroläther (1:10) kamen ca. 200 mg **10** und **12**, die aus Äther/Petroläther als Gemisch kristallisierten. Zur Trennung löste man in Methanol und fällte mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung. Das Silbersalz wurde mit Äther und Kaliumcyanid-Lösung geschüttelt und der Ätherextrakt nach Eindampfen i. Vak. an SiO_2 mit Äther/Petroläther (1:10) chromatographiert. Aus Äther/Petroläther erhielt man nach mehrfacher Umkristallisation 28.7 mg **12**, Schmp. $68-69^\circ$, spezif. Akt. $3.32 \cdot 10^4$ ipm/mMol. Aus dem Ätherextrakt des Filtrats der Silbersalzfällung isolierte man **10**, das nach mehrfacher Kristallisation aus Äther/Petroläther bei 70.5° schmolz (Ausb. 161.3 mg). Spezif. Akt. $2.82 \cdot 10^4$ ipm/mMol.

Mit Äther/Petroläther (1:2) eluierte man **14**. Nach mehrfacher Kristallisation aus Äther/Petroläther 121 mg, Schmp. 104° . Spezif. Akt. $5.08 \cdot 10^3$ ipm/mMol.

Abbau des Capillolacetats (**4**)

1. 165 mg **4** wurden in 2 ccm Methanol mit 1 ccm 15-proz. Kalilauge 1 Min. bei 50° geschüttelt. Nach Zusatz von Wasser nahm man in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand an SiO_2 . Äther/Petroläther (1:10) eluierte **5**, farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 106° , Ausb. 70.5 %. Spezif. Akt. $2.43 \cdot 10^4$ ipm/mMol.

65.7 mg **5** hydrierte man in 17 ccm Äther und 0.05 ccm Eisessig mit 50 mg Palladium/Bariumsulfat (5-proz.). Das Hydrierungsprodukt (**6**) wurde in 6 ccm Benzol mit 23 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 11 ccm Benzol 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Den Rückstand (**7**) löste man in 15 ccm Methanol, versetzte mit 5 mg Osmiumtetroxid und 222 mg Natriumperjodat in 3 ccm Wasser, erwärmte unter Rühren 30 Min. auf 60° und destillierte anschließend

⁶⁾ F. Bohlmann, H. Ziegenhirt und M. Wotschowsky, Festschrift für Prof. Dr. K. Mothes, Fischer Verlag Jena, 1965, S. 93.

die gebildeten Aldehyde mit Wasser in wäßrig-schwefelsaure 2-proz. *Dinitrophenylhydrazin*-Lösung. Die ausgefallenen Hydrazone (Ausb. 79%) löste man in Methylenchlorid, trennte durch präparative Dünnschichtchromatographie (mobile Phase Hexan/Chloroform/Nitrobenzol 8:2:1) und erhielt nach Kristallisation aus Methylenchlorid 59.7 mg (55%, bez. auf **5**) *Benzaldehyd-dinitrophenylhydrazon*, Schmp. 235–239°, spezif. Akt. $1.62 \cdot 10^4$ ipm/mMol, und aus Benzol/Petroläther 46.9 mg (46%) *Valeraldehyd-dinitrophenylhydrazon*, Schmp. 110°, spezif. Akt. $7.95 \cdot 10^3$ ipm/mMol.

36.6 mg aktives und 183.3 mg inaktives *Benzaldehyd-DNPH* wurden in 35 ccm Lävulin-säure und 3.5 ccm 1 *n* H_2SO_4 5 Min. auf 100° erwärmt. Anschließend versetzte man mit Wasser und destillierte den *Benzaldehyd* mit Wasser ab. Nach Zugabe von Natriumhydrogen-carbonat wurde erneut destilliert. Das Destillat (20 ccm) oxydierte man unter Zusatz von 0.24 ccm 10-proz. Natronlauge mit 90 mg *Kaliumpermanganat* durch 90 Min. Erhitzen zum Sieden. Nach Reduktion mit Natriumhydrogensulfit wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und die nach Eindampfen erhaltene *Benzoessäure* sublimiert und aus Wasser kristallisiert; Schmp. 121°, Ausb. 66%.

Schmidt-Abbau: 58.2 mg *Benzoessäure* in 3 ccm $CHCl_3$ und 1 ccm konz. *Schwefelsäure* wurden im Stickstoffstrom bei 40° innerhalb von 25 Min. mit 1.83 mMol *Stickstoffwasserstoff-säure* in 1.3 ccm $CHCl_3$ mittels einer Dosierspritze versetzt. Das gebildete *Kohlendioxyd* wurde in 1 *n* *NaOH* aufgefangen und mit *Bariumchlorid* unter Zusatz von Ammoniumchlorid gefällt. Ausb. 99% $BaCO_3$, spezif. Akt. $3.66 \cdot 10^3$ ipm/mMol. Die schwefelsaure Lösung im Reaktionskölbchen wurde alkalisch gemacht und mit $CHCl_3$ ausgezogen. Die $CHCl_3$ -Lösung sättigte man mit *Chlorwasserstoff* und erhielt 56 mg *Anilinhydrochlorid*, das in 3 ccm Pyridin und 3 ccm Benzol mit 0.15 ccm *Benzoylchlorid* 30 Min. auf 70° erwärmt wurde. Das erhaltene *Benzanilid* wurde aus Benzol/Hexan umkristallisiert, Ausb. 70%, Schmp. 164–166°. Spezif. Akt. $1.19 \cdot 10^4$ ipm/mMol.

2. *Chromsäureoxydation von 5*: 85.6 mg aktives und 87.5 mg inaktives **5** oxydierte man mit 10 g *Chromtrioxyd* in 28 ccm 10-proz. Schwefelsäure. Das nach Wasserzusatz erhaltene Destillat wurde durch mehrfache Verteilung zwischen Äther und Wasser in *Benzoessäure* und *Essigsäure* getrennt. Man erhielt 48 mg *Natriumacetat* nach Neutralisation und Eindampfen der wäbr. Phase, das nach Umfällen aus Alkohol/Äther papierchromatographisch einheitlich war (als Hydroxamsäure). Das Acetat wurde mit Natriumazid und H_2SO_4 nach Schmidt abgebaut. Man erhielt in 94-proz. Ausb. *Bariumcarbonat* (spezif. Akt. $3.77 \cdot 10^3$ ipm/mMol). Das *Methylamin* wurde in das Hydrochlorid und in *N-Methyl-benzamid* übergeführt; Schmp. 81°, inaktiv.

Abbau von Frutescin (10)

1. 17.4 mg aktives und 47.4 mg inaktives **10** hydrierte man wie bei **5** und destillierte das Hydrierungsprodukt i. Vak., Sdp._{0.2} 90–110°, Ausb. 100%. Anschließend verseifte man mit 3 *n* wäbr.-methanol. *Kalilauge* 3 Stdn. bei 70°. Die erhaltene ölige Säure **11** (Ausb. 95%) wurde wie bei *Benzoessäure* nach Schmidt abgebaut: Ausb. 93% inaktives *Bariumcarbonat*.

2. 21.15 mg aktives und 24.1 mg inaktives **10** wurden in 2 ccm Pyridin mit 320 mg *Kaliumpermanganat* in 12 ccm Wasser bei 50° oxydiert. Das Reaktionsprodukt destillierte man i. Vak. bei 150–165°. Das Sublimat schmolz nach erneutem Sublimieren bei 161–162°, Ausb. an 3-Methoxy-phthalsäureanhydrid 16.4 mg, spezif. Akt. $1.89 \cdot 10^4$ ipm/mMol.

3. 57.0 mg **10** oxydierte man wie oben mit 7.5 g *Chromtrioxyd* in 21 ccm 10-proz. Schwefelsäure und erhielt 12 mg *Natriumacetat* (62%), spezif. Akt. $4.50 \cdot 10^3$ ipm/mMol. Nach Schmidt-Abbau (s. o.) erhielt man inaktives *N-Methyl-benzamid* und *Bariumcarbonat* (Ausb. 95%), spezif. Akt. $4.40 \cdot 10^3$ ipm/mMol.

Abbau von Desmethylfrutescin (12): 21.6 mg aktives und 28.6 mg inaktives **12** hydrierte man wie oben und oxydierte mit Chromsäure: Ausb. 8.65 mg *Natriumacetat* (48%), das nach Schmidt-Abbau *N-Methyl-benzamid* ergab, spezif. Akt. $4.28 \cdot 10^3$ ipm/mMol. Das ebenfalls isolierte *Bariumcarbonat* zeigte eine spezif. Aktivität von $1.0 \cdot 10^3$ ipm/mMol. Wahrscheinlich enthielt **12** noch eine kleine Menge einer sehr schwer abtrennbaren, sehr aktiven Verunreinigung, die sich bei der Reinigung von **12** in der Mutterlauge zu erkennen gab (spezif. Akt. der Mutterlauge, bez. auf **12**, $2.4 \cdot 10^6$ ipm/mMol).

Abbau von 14

1. 61.2 mg aktives ($5.08 \cdot 10^3$ ipm/mMol) und 92.75 mg inaktives **14** hydrierte man in Methanol mit Platin und destillierte das Hydrierungsprodukt, Sdp._{0,3} 140–150°, Ausb. 142.8 mg. Man verseifte mit 15 ccm 5*n* methanol. *Kalilauge* 110 Stdn. bei 70°. Das *Isobutylamin* wurde abdestilliert und als Benzoylderivat gereinigt. Ausb. 52%, Schmp. 56° (aus Äther/Petroläther). Die Substanz war inaktiv. Die obige alkalische Lösung wurde angesäuert und die erhaltene Säure **17** destilliert, Sdp._{0,25} 110–140°. Aus Methanol/Wasser farblose Kristalle, Schmp. 42° (Ausb. 66%). Spezif. Akt. $4.92 \cdot 10^3$ ipm/mMol. Durch Schmidt-Abbau erhielt man aus **17** in 97-proz. Ausb. inaktives *Bariumcarbonat*.

2. 49.2 mg aktives ($5.08 \cdot 10^3$ ipm/mMol) und 90.0 mg inaktives **14** wurden 12 Stdn. bei 20° mit 12 ccm 1*n* methanol. *Kalilauge* stehengelassen. Man erhielt 129.8 mg **16**, das wie oben in Pyridin mit *Kaliumpermanganat* oxydiert wurde. Man isolierte nach Kristallisation 41.6 mg *Thiophen-carbonsäure*-(2), Schmp. 129°, spezif. Akt. $2.98 \cdot 10^3$ ipm/mMol. Der Schmidt-Abbau ergab in 60-proz. Ausb. *Bariumcarbonat*, spezif. Akt. $0.96 \cdot 10^3$ ipm/mMol.

Fütterung von [2-¹⁴C]Acetat an Chrysanthemum frutescens L.: Intakte Pflanzen wurden wie oben, jedoch mit 20 mg [2-¹⁴C]Acetat (1 mC), gefüttert. Die Wurzeln (960 g) ergaben 3.97 g Extrakt, der chromatographisch aufgetrennt wurde (s. o.). Man isolierte 270 mg *Frutescin* (**10**), Schmp. 71°, spezif. Akt. $3.15 \cdot 10^4$ ipm/mMol.

Der wie oben durchgeführte Abbau über **11** ergab nach Schmidt-Abbau die Carboxylgruppe als *Bariumcarbonat* (Ausb. 86%, bez. auf **10**), spezif. Akt. $3.71 \cdot 10^3$ ipm/mMol. Das wie oben erhaltene 3-Methoxy-phthalsäureanhydrid, Schmp. 162°, zeigte eine spezif. Akt. von $1.95 \cdot 10^4$ ipm/mMol.

Fütterung von Coreopsis lanceolata L. mit [1-¹⁴C]Acetat: 1900 g oberirdische Teile stellte man in 1400 ccm Wasser, 41 mg [1-¹⁴C]Natriumacetat (1 mC) und 350 mg primäres Kaliumphosphat enthaltend, zerkleinerte nach 40 Stdn. die Pflanzen und extrahierte zunächst mehrfach mit Äther/Petroläther und anschließend mit Äther/Methanol. Die Extrakte wurden getrennt aufgearbeitet. Nach Chromatographie an Al₂O₃ erhielt man mit Petroläther nach Kristallisation aus dem gleichen Lösungsmittel aus dem ersten Extrakt 160 mg **19** und aus dem zweiten 10 mg **19**, Schmp. 57°. Spezif. Akt. $5.74 \cdot 10^4$ bzw. $1.09 \cdot 10^5$ ipm/mMol.

Abbau von 19: 54.9 mg **19** ($5.74 \cdot 10^4$ ipm/mMol) wurden wie oben oxydiert und die erhaltenen Säuren zwischen Äther und Wasser verteilt. Man erhielt 18 mg *Benzoessäure*, spezif. Akt. $2.79 \cdot 10^4$ ipm/mMol und 16.8 mg *Natriumacetat*, spezif. Akt. $9.23 \cdot 10^3$ ipm/mMol. Die *Benzoessäure* wurde dem Schmidt-Abbau unterworfen. Das isolierte *Benzanilid*, Ausb. 67%, hatte eine spezif. Akt. von $2.85 \cdot 10^4$ ipm/mMol und das *Bariumcarbonat* (Ausb. 94%) war inaktiv.

Das *Natriumacetat* wurde ebenfalls nach Schmidt abgebaut. Das *Bariumcarbonat* (Ausb. 97%) zeigte eine spezif. Akt. von $8.76 \cdot 10^3$ ipm/mMol, während das *N-Methyl-benzamid* (Ausb. 48%) inaktiv war.