

Gefäß mit trockner Luft gefüllt und die Substanz unter Ausschluß der feuchten Atmosphäre in ein Wägegglas mit Normalschliff übergeführt werden, das bis zur Ausführung der Verbrennung auf -80° gekühlt wurde.

0.3874 g Sbst.: 0.3299 g CO_2 , 0.0858 g H_2O . — 0.3261 g Sbst.: 34.0 ccm N (21.5° , 721 mm).

OCNBr , C_2H_4 . Ber. C 24.01, H 2.69, N 9.34. Gef. C 23.22, H 2.48, N 11.47.

Daß die Zersetzung mit einer Zunahme des Stickstoff-Gehalts verbunden ist, zeigt eine Stickstoff-Bestimmung, die mit einer kurzen Zeit an der Luft gelegenen Substanz ausgeführt wurde und einen N-Gehalt von 16.7% ergab.

Molekulargewichts-Bestimmung.

Nach dem Gefrierverfahren: I. 0.5710 g Sbst. in 39.2 g POCl_3 ($K_{100} = 69$): $\Delta = 0.468^{\circ}$. — II. 0.4094 g Sbst. in 38.3 g POCl_3 : $\Delta = 0.3405^{\circ}$. — III. 0.2084 g Sbst. in 35.8 g POCl_3 : $\Delta = 0.184^{\circ}$. — IV. 0.5213 g Sbst. in 25.2 g POCl_3 : $\Delta = 0.610^{\circ}$. — V. 1.057 g Sbst. in 25.2 g POCl_3 : $\Delta = 1.35^{\circ}$.

Ber. M.-G. für $(\text{OCN.Br})_2$ 243.9, für OCN.Br 121.9. Gef. M.-G. 215, 216, 218, 234, 213.

Kryoskopische Bestimmungen in Benzol, Benzonitril, Äthylenbromid lieferten keine reproduzierbaren Werte, so wenig wie eine ebullioskopische Bestimmung in Schwefelkohlenstoff.

366. Hermann Pauly und Lothar Strassberger: Synthese des Syringins.

[Aus d. Privatlaborat. von H. Pauly in Würzburg.]

(Eingegangen am 24. Juli 1929.)

Als Bestandteil der Rinde von Flieder und Liguster ist das Syringin bereits seit etwa 90 Jahren bekannt (Polex, Millet, Bernays). Neuerdings hat man es auch in der Rinde von Jasmin-Arten (*Vintilesco*) und der von *Robinia pseudacacia* (Power) nachgewiesen. Es dürfte in der Pflanzenwelt ziemlich verbreitet sein. Kromayer¹⁾ erkannte es als Glucosid und schrieb ihm die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$, H_2O zu. Körner²⁾ ersetzte diese durch $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_9$, H_2O . Er bestätigte die Zerlegbarkeit der Substanz in „Traubenzucker“ und „Syringenin“, also ihre Glucosid-Natur (für die Annahme von Traubenzucker begnügte man sich bei der damaligen Unentwickeltheit der Chemie der Kohlenhydrate mit den bekannten allgemeinen Nachweisen von Hexosen). Um diese Zeit hatte F. Tiemann seine berühmten Untersuchungen über das Coniferin beendet, und es fiel Körner auf, daß das Syringin in seinen Farbreaktionen große Ähnlichkeit mit diesem besitze. Er übertrug deshalb einige der dort angewandten Abbau-Methoden auf das Glucosid aus Flieder und fand, daß es analoge Verbindungen liefere, nämlich mit Chromsäure den in reduzierenden Zucker und „Syringaldehyd“ hydrolysierbaren „Gluco-syringaldehyd“, mit Permanganat die entsprechend spaltbare „Gluco-syringensäure“. Die daraus gewonnene „Syringensäure“ zerfiel beim trocknen Destillieren in Kohlensäure und Pyrogallol-dimethyläther, der sich zu blauem Coerulignon oxydieren ließ. Körner folgerte hieraus, daß symmetrischer Dimethyläther vorliege. Weitere Anhaltspunkte hat er für seine Auffassung, daß Syringin Methoxy-coniferin sei, nicht erbracht und ist auch, entgegen seiner Absicht, später nicht mehr auf das Thema zurückgekommen. Und obwohl in der Folge durch die Synthese des Syringaldehyds durch Graebe und

¹⁾ Arch. Pharmaz. [2] 109, 18 [1862].

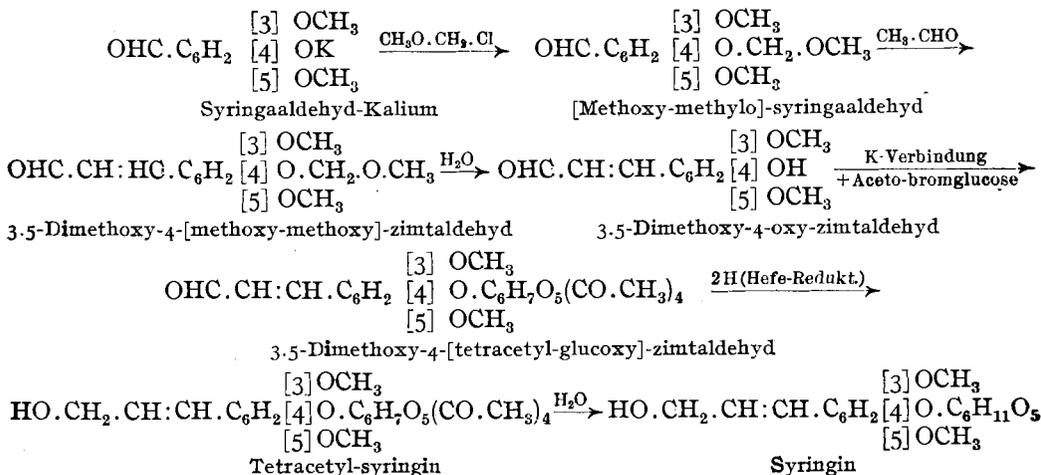
²⁾ Gazz. chim. Ital. 1888, 210.

Martz³⁾ für das Syringin der Nachweis sich ergab, daß in ihm, wie in dem Coniferin, die Seitenkette C_3H_5O in *para*-Stellung zu dem glucosidisch gedeckten Phenol-Hydroxyl sich befindet, so fehlt für deren Bau, ebenso wie für das Vorliegen von *d*-Glucose als Zucker-Komponente bis heute der sichere Beweis.

Diesen haben wir nun durch Synthese einer Verbindung von der von Körner angenommenen Konstitution erbracht und damit bestätigt, daß Syringin allerdings die bisher geltende Formel besitzt. Unser synthetisch gewonnenes Präparat deckt sich in seinen Eigenschaften vollkommen mit einem aus der Rinde von Flieder dargestellten Vergleichspräparat.

Nachdem Pauly und Feuerstein⁴⁾ schon früher den Weg für die Synthese des Coniferins durchschritten hatten, ergab sich der analoge Gang für den Aufbau des Methoxy-coniferins von selbst, nur mußten wir anstelle des bequemen Vanillins den weitaus schwieriger in der nötigen Menge zu beschaffenden Syringaaldehyd als Ausgangsmaterial wählen. Durch das freundliche Entgegenkommen des Vereins für chemische Industrie in Frankfurt, sowie der I.-G. Farbenindustrie in Wolfen-Bitterfeld wurde uns die Erreichung unseres Zieles sehr erleichtert. Ersterer stellte uns 1 kg reinen Pyrogallol-dimethyläther zur Verfügung, von dem ausgehend auf einem neuen, gegenüber den bisherigen, einfacheren Wege der Aldehyd bereitet wurde. Wir führten den Äther durch Kondensation mit Chloral in die [Trichlor-methyl]-carbinol-Verbindung⁵⁾ desselben über, die vonseiten der letztgenannten Firma nach einem ihr für die Gewinnung von Vanillin patentierten Verfahren⁶⁾ unmittelbar in Syringaaldehyd umgewandelt wurde: $(CH_3O)_2(HO)C_6H_3 \xrightarrow{Cl_3C \cdot CHO} (CH_3O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3 \xrightarrow{H_2O, O} (CH_3O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CHO$ ⁷⁾. Beiden Unternehmungen sprechen wir an dieser Stelle nochmals unsern besten Dank für ihre Unterstützung aus.

Die Synthese des Syringins durchlief dann folgende Stufen:



³⁾ B. 36, 1032 [1903].

⁴⁾ B. 60, 1031 [1927].

⁵⁾ vergl. Journ. prakt. Chem. [2] 110, 128 [1925].

⁶⁾ Amerikan. Pat. 1536732.

⁷⁾ Diese Reaktion bringt für das [Dimethyl-pyrogallyl]-[trichlor-methyl]-carbinol den einwandfreien Beweis, daß das Chloral, wie auch sonst, in die *para*-Stellung zum Phenol-Hydroxyl eingetreten ist. Das Carbinol hat also die Formel: $(CH_3O)^3(HO)^4(CH_2O)^5C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$.

Beschreibung der Versuche.

[3,5-Dimethyl-pyrogallyl]-1-[trichlor-methyl]-carbinol.

Diese Verbindung ist schon von Mauthner(l. c.) gemäß dem Verfahren von Pauly und Schanz⁸⁾ dargestellt und kurz beschrieben worden. Er verwendete Chloral-Hydrat für die Kondensation mit Pyrogallol-dimethyl-äther. Die Reaktion war nach Verlauf von 8 Wochen beendet. Rascher verläuft sie mit wasser-freiem Chloral. Je 200 g Pyrogallol-dimethyl-äther wurden unter mäßigem Erwärmen in 210 g wasser-freiem Chloral aufgelöst und die wieder abgekühlte Lösung mit 3 g feinst gepulvertem Kaliumcarbonat in kleinen Portionen versetzt. Unter Selbsterwärmung, der man durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser entgegenwirken muß derart, daß die Temperatur 20° nicht übersteigt, geht sofort die Kondensation vor sich. Über Nacht ist der gesamte Gefäßinhalt zu einem harten Kuchen erstarrt. Wir ließen noch einige Tage stehen, zerkleinerten dann die Masse und lösten das Kondensationsprodukt aus 40-proz. Alkohol um. Ausbeute 90% d. Th. Schmp. 162°, übereinstimmend mit Mauthners Angabe.

Durch sorgfältige Untersuchung der letzten Anteile der Krystallisation haben wir uns davon überzeugt, daß eine isomere Verbindung nicht vorhanden ist und auch andere Kondensationsprodukte nicht auftreten.

Syringaaldehyd.

Die Menge des uns von der I.-G. Farbenindustrie in Wolfen abgelieferten Syringaaldehyds entsprach im besten Falle 75% d. Th. des eingesandten Carbinols. In ihren Eigenschaften stimmte die Verbindung mit einem nach einem Verfahren von Mauthner⁹⁾ hergestellten Präparat vollkommen überein. Seiner genauen Beschreibung des Aldehyds fügen wir die folgenden, unseren Zwecken dienenden Angaben hinzu.

Beim Schmelzpunkt 113° geben die farblosen Nadeln eine blaßgelbe Flüssigkeit. Konz. Schwefelsäure, konz. Salzsäure und Salpetersäure lösen in der Kälte den Aldehyd mit gelber Farbe, beim Verdünnen mit Wasser entfärben sich die Lösungen wieder. Eisenchlorid gibt eine olivgrüne, Anilin-Acetat- und Naphthylamin-Chlorhydrat-Lösung eine gelbe Färbung. Phloroglucin-Salzsäure färbt orange, beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe in violett um. Mit überschüssigem Alkali tritt Rotfärbung auf, die Lösung färbt die Haut gelblich.

Kaliumsalz: Mit Kaliumalkoholat-Lösung aus alkohol. Lösung gefällt, bildet es kurze gelbe Prismen, löslich in Wasser und Alkohol.

0.2350 g Sbst.: 0.0924 g K_2SO_4 . — $C_9H_9O_4K$. Ber. K 17.76. Gef. K 17.65.

Na-Salz: Feine gelbe Nadeln mit ähnlichen Eigenschaften.

0.2115 g Sbst.: 0.0736 g Na_2SO_4 . — Ber. Na 11.27. Gef. Na 11.28.

Semicarbazon: Feine, farblose Nadeln aus verd. Essigsäure, leichtlöslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, schwerer in Äther löslich. Es schmilzt bei 188° zu einer citronengelben Flüssigkeit.

0.1832 g Sbst.: 27.5 ccm N (10°, 750 mm).

$C_{10}H_{13}O_4N_3$. Ber. N 17.57. Gef. N 17.87.

Benzidid: Durch Zusammengeben von Aldehyd und Benzidin im Verhältnis 2:1 Mol., beide gelöst in Methanol, bereitet. Gelbe Nadeln aus Alkohol, die bei 260°

⁸⁾ B. 56, 979 [1923].

⁹⁾ A. 395, 273 [1913].

zu einer tiefgelben Flüssigkeit schmelzen. Schwerlöslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther und Wasser. Mit Mineralsäuren bilden sich schwerlösliche, feurigrote Salze; in Alkali löst sich das Benzidid orangefarbig.

0.1696 g Sbst.: 7.9 ccm N (10°, 762 mm).

$C_{30}H_{28}O_6N_2$. Ber. N 5.46. Gef. N 5.63.

[Methoxy-methylo]-syringaldehyd.

Die Ausbeute ist höher, wenn man zur Umsetzung des Syringaldehyd-Salzes mit Chlor-dimethyläther ersteres in feinsten Verteilung anwendet. Dies geschah so: In 150 ccm trockenem, heißem Toluol wurden 3.5 g flüssiges Natrium durch Schütteln fein zerstäubt und etwa 30 ccm Methanol hinzugefügt. Die Auflösung des Natriums muß durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden. Es setzte sich eine Alkoholat-Schicht im unteren Teil des Kolbens ab. Zugabe von 27.3 g Syringaldehyd führte alsbald zur Abscheidung des Natriumsalzes in feinsten Form, wenn dabei gut geschüttelt wurde. Durch Erwärmen auf 108° befreiten wir dann die Toluol-Lösung von überschüssigem Methanol. Darauf wurden zu der mit Eismischung abgekühlten Suspension 11 g reiner Chlor-dimethyläther langsam hinzugegeben, und der Kolbeninhalt noch etwa 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die gelbe Farbe des Natriumsalzes war dann gänzlich verschwunden. Nachdem die Toluol-Lösung von dem entstandenen Kochsalz befreit worden war, wurde unangegriffener Phenolaldehyd durch erschöpfendes Ausschütteln mit 2-proz. Natronlauge der Lösung entzogen. Das Lösungsmittel wurde dann getrocknet und bei einem Druck von 30 mm abdestilliert. Es hinterließ ein Öl, das unter 2 mm Druck konstant bei 157–158° (Bad: 170°) überging und in der Vorlage erstarrte. Die Kristalle schieden sich aus Petroläther in feinen Nadeln vom Schmp. 54° ab. Sie sind leicht in Äther, Alkohol, schwer in heißem Wasser und Petroläther löslich. Ausbeute 16.4 g = 49% d. Th. Beim Liegen an feuchter Luft tritt alsbald Zersetzung unter Freiwerden von Formaldehyd auf.

0.2451 g Sbst.: 0.5248 g CO₂, 0.1376 g H₂O.

$C_{11}H_{14}O_8$. Ber. C 58.41, H 6.19. Gef. C 58.40, H 6.28.

Semicarbazon: Aus 40-proz. Alkohol feine Nadeln, farblos schmelzend bei 141.5°. Leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, wenig in Petroläther und Wasser löslich.

0.1694 g Sbst.: 21.7 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{12}H_{17}O_8N_3$. Ber. N 14.84. Gef. N 14.78.

3.5-Dimethoxy-4-[methoxy-methoxy]-zimtaldehyd ([Methoxy-methylo]-[dimethyl-pyrogallyl]-acrolein).

In 300 ccm schwach alkalisch gemachtem (reinblaue Lackmus-Färbung!) 40-proz. Methylalkohol wurden 18 g frisch destillierter [Methoxy-methylo]-syringaldehyd gelöst, und im Verlaufe von 12 Stdn. 100 ccm einer 6-proz. wäßrigen Acetaldehyd-Lösung in kleinen Portionen regelmäßig zu der auf 80° erwärmten und dauernd gehaltenen Lösung hinzugefügt. Gleichzeitig wurde durch Zugabe der geringsten nötigen Menge einer 5-proz. Alkali-Lösung ständig dafür gesorgt, daß die Reaktion gegen Lackmus dauernd mit blauer Farbe bestehen blieb¹⁰⁾. Der Kolbeninhalt wurde dann abgekühlt, mit 1¹/₂ l gesättigter Kochsalz-Lösung vermischt und mit Benzol

¹⁰⁾ vergl. B. 62, 303 [1929].

ausgezogen. Nach Entfernen desselben im Vakuum blieb ein rötliches Öl zurück, von dem der nicht-kondensierte Teil des angewandten Aldehydäthers unter einem Druck von 2 mm bis zu einem Sdp. von 160° (Bad: 170°) abdestilliert wurde. Das im Kolben Zurückgebliebene nahm man von neuem mit Benzol auf, schüttelte die Lösung mehrfach mit 2-proz. Natronlauge aus, wusch aus, trocknete mit Chlorcalcium und verdunstete sie. Es hinterblieb ein zähes Öl, aus dem beim Behandeln mit Äther das darin schwerlösliche neue Kondensationsprodukt in Blättchen niederfiel. Ausbeute 25–28% d. Th. Es wurde durch Umlösen aus Benzol gereinigt. Das [Methoxy-methyl]-[dimethyl-pyrogallyl]-acrolein bildet fast farblose, bei 102° schmelzende Blättchen, die leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in heißem Wasser und Äther, unlöslich in Petroläther sind. Es siedet unter 2 mm Druck gegen 190° unter teilweiser Verharzung. An der Luft entwickelt sich leicht Form- aldehyd.

0.1727 g Sbst.: 0.3921 g CO_2 , 0.1060 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Ber. C 61.90, H 6.40. Gef. C 61.92, H 6.86.

Semicarbazon: Aus 50-proz. Alkohol feine, citronengelbe Nadelchen vom Schmp. 202° , leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton, schwer in Benzol, nicht löslich in Äther und Petroläther.

0.1532 g Sbst.: 17.1 ccm N (5° , 736 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.29.

4-Oxy-3,5-dimethoxy-zimtaldehyd ([Dimethyl-pyrogallyl]-acrolein).

Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen des Äther-aldehyds mit dem 6-fachen Gewicht einer 0.3 Proz. Schwefelsäure enthaltenden 50-proz. Essigsäure erhalten. Nach dem Erkalten schieden sich aus der tiefgrünen Lösung gelbe Krystalle ab, die abgesaugt und mit wenig Benzol gewaschen wurden. Aus der Mutterlauge fiel beim Einengen eine weitere Menge des Körpers aus. Ausbeute 85% d. Th. Aus Benzol unter Zuhilfenahme von etwas Tierkohle umgelöst. Blaßgelbe Nadelchen, die bei 108° zu einer orangegelben Flüssigkeit schmelzen. Sie lösen sich mit gelber Farbe in Alkohol und Essigester; in Wasser und heißem Benzol ist die Verbindung weniger leicht löslich, in Äther und Benzin löst sie sich nur schwer. Der Aldehyd färbt die Haut ziegelrot. In Natronlauge löst er sich orangefarbig. Salpetersäure löst kalt blutrot, beim Versetzen der Lösung mit Wasser verschwindet die Farbe wieder. Konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure lösen ebenfalls blutrot, beim Versetzen mit Wasser fallen alsbald blaue Niederschläge. Mit Eisenchlorid tritt eine tief braunrote, mit Anilin-Acetat und Naphthylamin-Chlorhydrat eine zinnoberrote Färbung (und ev. Fällung) auf. Phloroglucin-Salzsäure gibt schwarzviolette, grünschillernde Krystalle, die in Wasser mit braunroter Farbe sich lösen. Sie bilden tief carmesinrot gefärbte alkalische Lösungen, aus denen beim Stehen ein violettes Pulver fällt.

0.1893 g Sbst.: 0.4412 g CO_2 , 0.1040 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 63.44, H 5.81. Gef. C 63.56, H 6.10.

Schmelzmischproben des Zimtaldehyds mit Syringaaldehyd geben beträchtliche Depressionen.

Kaliumsalz: Mittels Kaliumalkoholats dargestellt in alkohol. Lösung. Dunkelgelbe, in Wasser leicht, in Alkohol weniger lösliche Nadeln.

0.1530 g Sbst.: 0.0535 g K_2SO_4 . — $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{K}$. Ber. K 15.9. Gef. K 15.7.

Semicarbazon: Gelbe Nadeln aus Methanol, die bei 211° zu einer blutroten Flüssigkeit schmelzen. Leichtlöslich in Alkohol und heißem Wasser, weniger leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzin.

0.1923 g Sbst.: 25 ccm N (10°, 763 mm).

$C_{12}H_{15}O_4N_3$. Ber. N 15.84. Gef. N 15.74.

Benzidid: Durch Zusammengeben der Komponenten (Aldehyd: Benzidin = 2:1 Mol.) in Methanol erhalten. Aus der sich blutrot färbenden Lösung fallen alsbald grünschillernde Krystalle, an denen ein Schmelzpunkt nicht beobachtet werden konnte. Die Verbindung ist schwerlöslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, nicht löslich in Wasser und Äther. In gepulvertem Zustande ist die Substanz rotbraun; sie löst sich in Alkali tiefrot und gibt mit Mineralsäuren schwerlösliche Salze von schwarzvioletter Farbe.

0.1874 g Sbst.: 7.9 ccm N (10°, 762 mm).

$C_{34}H_{32}O_6N_2$. Ber. N 4.96. Gef. N 5.10.

4-[Tetracetyl-glucoxy]-3.5-dimethoxy-zimtaldehyd.

5 g Kaliumsalz des [Dimethyl-pyrogallyl]-acroleins wurden in 60 ccm Wasser gelöst und die Lösung, nachdem 5 Tropfen 5-proz. Kalilauge hinzugegeben worden waren, mit einer Lösung von 12 g Aceto-bromglucose in 80 ccm Äther auf der Maschine 3 Tage geschüttelt, wobei noch einige Male etwas Alkali nachgegeben wurde. Zunächst schied sich ein zähes Öl ab, das langsam erstarrte. Der Niederschlag wurde mit Wasser und Äther gewaschen und dann aus 80-proz. Alkohol wiederholt umgelöst. Ausbeute 4 g, entspr. 30.5% d. Th. Farblose Nadeln vom Schmp. 182°, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, wenig löslich in Äther, nicht löslich in Wasser. In konz. Schwefelsäure und Salzsäure gelb löslich, beim Verdünnen mit Wasser fallen blaue Flocken. Salpetersäure löst mit blutroter Farbe. Das Benzidid ist rot.

0.2231 g Sbst.: 0.4550 g CO_2 , 0.1166 g H_2O .

$C_{25}H_{30}O_{13}$. Ber. C 55.75, H 5.62. Gef. C 55.62, H 5.81.

Synthetisches Syringin.

Zu einer Lösung von 30 g Zucker und 1 g Ammoniumphosphat in 1 l Wasser wurden 3 g Preßhefe gegeben, und durch Erwärmen auf 36° eine lebhaft Gärung eingeleitet. Dann fügten wir 3 g feinstgepulverten [Tetracetyl-glucoxy]-dimethoxy-zimtaldehyd hinzu. Alle 24 Stdn. wurde eine 10 g Zucker und 1 g Hefe in 100 ccm Wasser enthaltende Gärflüssigkeit zur Belebung der Gärung nachgegossen. Nach 4 Tagen zeigte das Ausbleiben der Rotfärbung beim Prüfen mit einer Lösung von Benzidin in 50-proz. Essigsäure die Beendigung der Reduktion an; es trat nur noch schwache Gelbfärbung auf. Nach Zusatz von etwas Kieselgur wurden die unlöslichen Bestandteile von der Flüssigkeit getrennt. Sie enthielten das gesamte Reduktionsprodukt. Wir kochten es erschöpfend mit Methanol aus. Beim Entfernen des Lösungsmittels hinterblieb ein Krystallbrei von gelblichen Nadeln, der abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurde. Das Filtrat roch stark nach Essigester und Essigsäure, ein Zeichen, daß schon eine Abspaltung von Acetylgruppen durch den siedenden Alkohol stattgefunden hatte. Wir verzichteten deswegen auf eine Gewinnung der nicht rein zu erhaltenden Acetylverbindung, verarbeiteten sie vielmehr sofort auf Syringin weiter. Zu diesem Zwecke wurden die Krystalle (3 g) mit 30 ccm 25-proz. wässrigem Ammoniak eingeschmolzen und 2 Stdn. im Wasserbade auf 98° erwärmt. Die filtrierte Lösung setzte beim Einengen

Krystallnadeln ab, die aus heißem Wasser unter Entfärbung durch Tierkohle umgelöst wurden. So wurden feine, farblose Nadeln erhalten, die bei 192° schmolzen und schwach bitter schmeckten. Ausbeute 1.75 g, entspr. 84% d. Th. Die Krystalle enthalten gleich dem natürlichen Syringin, von dem uns Hr. cand. chem. Feuerstein ein Präparat zum Vergleich überließ, 1 Mol. Krystallwasser, und erwiesen sich in jeder Hinsicht als mit diesem übereinstimmend in ihren Eigenschaften. Auch die Mischprobe ergab keine Depression, der Schmp. blieb bei 192° stehen.

1.2020 g Sbst. (synthetisch) verloren, bei 115° bis zur Gewichts-Beständigkeit entwässert, 0.0552 g H₂O. — C₁₇H₂₄O₉, H₂O. Ber. H₂O 4.61. Gef. H₂O 4.59.

0.1835 g wasserfr. Sbst.: 0.3694 g CO₂, 0.1069 g H₂O.

C₁₇H₂₄O₉. Ber. C 54.82, H 6.52. Gef. C 54.82, H 6.50.

0.4232 g wasserfr. Sbst. (synthet.), in 100 g Wasser gelöst, drehten im 1-dm-Rohr Na-Licht 0.073° nach links bei 20°.

$$[\alpha]_{20}^D = -0.073^{\circ} \times 100/1 \times 0.4232 \times 0.9999 = -17.25^{\circ}.$$

Optische Drehung natürlichen Syringins (bisher nicht genau bestimmt): 0.4037 g wasserfr. Sbst., in 100 ccm Wasser gelöst, drehten bei 20° im 1-dm-Rohr Na-Licht 0.07° nach links.

$$[\alpha]_{20}^D = -0.07^{\circ} \times 100/1 \times 0.4037 \times 0.9999 = -17.34^{\circ}.$$

Beide Substanzen zeigen also die gleiche Drehung nach links.

Löslichkeit des Syringins in Wasser: 0.7:100_{11,5}°. In heißem Wasser ist es ebenso, wie in Alkohol und Äther leicht löslich. Nicht aufgenommen wird es von Benzol und Chloroform. In starker Salpetersäure löst es sich blutrot, auch Schwefelsäure löst rot (die Angabe Körners, daß hierbei eine gelbgrüne Färbung aufträte, trifft nicht zu; seine übrige Schilderung des Syringins fanden wir aber restlos bestätigt). Vermischt man die schwefelsaure Lösung mit Wasser, so tritt zunächst eine tiefblaue Färbung auf, dann fallen blaue Flocken. Die Flüssigkeit hinterbleibt rotviolett. Mit starker Salzsäure erwärmt, löst sich das Syringin zunächst farblos, später scheiden sich blaue Flocken ab. Phloroglucin-Salzsäure erzeugt eine blautichig-scharlachrote Färbung. Ferrichlorid gibt keine Färbung. Das Glucosid wird durch Bleiacetat-Lösung nicht gefällt. Die Krystalle verwittern langsam an der Luft.

Syringenin.

Körner hat bereits das Glucosid durch verd. Salzsäure und durch Emulsin gespalten. Er beschreibt den Phenol-alkohol als amorphe, hell rosenrote Masse, löslich in Alkohol mit kirschroter Farbe, unlöslich in Äther und Wasser.

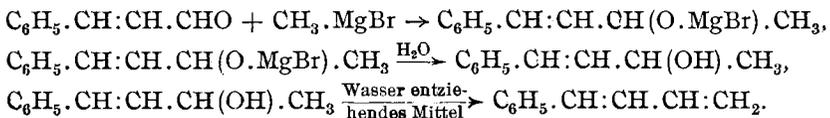
Wir erwärmten 0.5 g Syringin mit 20 ccm einer 5-proz. Salzsäure. Das Glucosid löste sich, und bald fiel ein schwach rosa gefärbter Niederschlag aus, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Der Schmp. der aus Alkohol umgefällten Substanz lag um 160°. Es dürfte sich um polymeres Syringenin handeln, wie von Körner beschrieben. Als wir dagegen 1 g Syringin, gelöst in 30 ccm warmem Wasser, mit 0.1 g Emulsin 5 Tage auf 36° erwärmten, hinterließ das Filtrat beim Einengen im luft-verdünnten Raume ein zähes Öl, das beim Behandeln mit konz. Ammoniak etwa zur Hälfte mit gelber Farbe in Lösung ging, während die andere Hälfte ein gelbes, unlösliches Pulver bildete. Beim Verdunsten der Ammoniak-Lösung an der Luft schied sich ein feines, mikro-krystallinisches Pulver ab, das bei starker

mikroskopischer Vergrößerung rautenförmige, feine, farblose Tafeln erkennen ließ, die bei $105-107^{\circ}$ schmolzen. Dies ist die monomere Form, wie Molekulargewichts-Bestimmungen nach Rast erkennen ließen. Es wurden Molekulargewichte von 221 und 197 in Campher festgestellt, während sich 210 berechnet. Eine nähere Untersuchung der höchst empfindlichen Substanz mußte leider aus Mangel an Material unterbleiben.

367. Irving E. Muskat und Helen Ludeman:
Über die Isolierung der intermediären Grignardschen Additions-
verbindung $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(O \cdot MgBr) \cdot CH_3$ ¹⁾.

[Aus d. Kent Chemical Laboratory d. Universität Chicago.]
 (Eingegangen am 1. Juli 1929.)

Im Verlauf einer Untersuchung über konjugierte Systeme brauchten wir das α -Phenyl- α, γ -butadien. Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs ist bereits mehrfach beschrieben worden²⁾; die von uns benutzte Methode war die von Carl von der Heide³⁾ angegebene. Nach dieser Methode wird Zimtaldehyd mit Methyl-magnesiumbromid behandelt und die entstehende Grignardsche Additionsverbindung durch 30-proz. Schwefelsäure hydrolysiert. Diese Reaktion liefert das α -Phenyl- α, γ -butadien, $C_6H_5 \cdot CH : CH : CH_2$. Wird aber die intermediäre Grignardsche Additionsverbindung mit Wasser anstatt mit Schwefelsäure hydrolysiert, so bildet sich Methyl-styryl-carbinol, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Diese Reaktionen können durch folgendes Schema dargestellt werden:



Bei der Herstellung der intermediären Grignardschen Additionsverbindung bemerkten wir, daß sich bei längerem Stehen des Gemisches an den Wänden des Reaktionskolbens farblose Krystalle der intermediären Verbindung absetzten. Diese Krystalle wurden sorgfältig entfernt, durch Auswaschen mit trockenem Äther von der Mutterlauge befreit, getrocknet und analysiert. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{14}H_{21}O_2MgBr$, welche die intermediäre Grignardsche Additionsverbindung mit 1 Mol. Äther darstellt: $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(O \cdot MgBr) \cdot CH_3, (C_2H_5)_2O$. Der Äther konnte leicht durch 1-stdg. Erhitzen der Verbindung auf 80° unter vermindertem Druck entfernt werden. Das äther-freie Produkt hat eine graugelbe Farbe und ist eher amorph als krystallinisch. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{11}OMgBr$, d. h. auf die empirische Formel für die intermediäre Grignardsche Additionsverbindung $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(O \cdot MgBr) \cdot CH_3$.

¹⁾ Die hier veröffentlichte Arbeit ist in einer von Miss Helen Ludeman der Ogden Graduate School of Science der Universität Chicago vorgelegten Dissertation zur Erlangung der Würde eines Master of Science enthalten, 1929.

²⁾ Liebermann, B. **33**, 2400 [1900]; Doebner, B. **35**, 2129 [1902]; Klages, B. **35**, 2649 [1902]; Liebermann und Riiber, B. **35**, 2696 [1902]; Riiber, B. **36**, 1404 [1904]; Carl von der Heide, B. **37**, 2101 [1904]; Klages, B. **37**, 2301 [1904].

³⁾ Carl von der Heide, B. **37**, 2101 [1904].