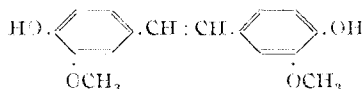


### 318. Hermann Richtzenhain und Christian von Hofe: Ein Stilbenderivat aus Sulfitablauge\*).

[Aus Heidelberg eingegangen am 22. September 1939.]

Seit langem ist bekannt<sup>1)</sup>, daß die Sulfitablauge des Fichtenholzes beim Erhitzen mit Alkali Vanillin bildet. G. H. Tomlinson und H. Hibbert<sup>2)</sup> konnten etwa 7% Vanillin erhalten, bezogen auf den in der Ablauge enthaltenen Lignin-Anteil. Daneben entstehen geringe Mengen Acetovanillon<sup>3)</sup>.

Bei der Wiederholung der Versuche der kanadischen Forscher fand der eine von uns (v. H.) ein weiteres Produkt, das bei der vorsichtigen Oxydation Vanillin bildet und als 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dioxy-stilben erkannt wurde.



Aus unbekanntem Gründen schwankt die Ausbeute sehr stark; in den günstigsten Fällen betrug sie etwa 1% des Ligninanteils, in anderen Fällen waren nur Spuren oder überhaupt nichts zu erhalten. Da dieses Stilbenderivat vor der Kochung mit Alkali nicht vorhanden ist, nehmen wir an, daß es erst durch diese Behandlung aus einem Bestandteil der Sulfitablauge entsteht. Das gleichzeitig auftretende Vanillin scheint als solcher nicht unmittelbar in Frage zu kommen, da es für sich allein mit Sulfit und Alkalilauge unter den Versuchsbedingungen kein Stilbenderivat bildet. Wir haben die Entstehung der Substanz nicht näher untersucht und bemerken lediglich, daß die Ausbeute am besten ist, wenn nach der Alkalibehandlung der Sulfitablauge gleichzeitig nennenswerte Mengen freien Schwefels auftreten.

Im Gegensatz hierzu ist das von H. Erdtman<sup>4)</sup> aus Kiefernholz isolierte 3,5-Dioxy-stilben in der Natur vorgebildet.

Das 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dioxy-stilben haben schon früher H. Pauly und H. Schanz<sup>5)</sup> aus Diguajacyl-trichloräthan hergestellt. Die Produkte stimmen in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt überein. Das Gleiche gilt für das Methylierungs- und Acetylierungsprodukt sowie die entsprechenden hydrierten Substanzen, die synthetisch hergestellt und mit den aus dem Ablaugeprodukt bereiteten verglichen wurden.

#### Beschreibung der Versuche.

##### Isolierung des 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dioxy-stilbens aus Sulfitablauge.

1,5 l Sulfitablauge werden gemäß der amerikanischen Patentschrift 2069185 mit Alkali unter Druck erhitzt. Nach dieser Behandlung wird mit Schwefelsäure angesäuert und die freierdende Schweflige Säure weggekocht. Nach Abfiltrieren der ausgeschiedenen Substanz wird die hellbraune Lösung

\*) XXVI. Mitteil. über Lignin; XXV. Mitteil. B. 72, 1805 [1939].

1) V. Grafe, Monatsh. Chem. 25, 1001 [1904]; Literatur vergl. E. Hägglund, Holzchemie, 2. Aufl. 1939, S. 165, sowie K. Freudenberg in Zechmeisters Fortschr. d. chem. organ. Naturstoffe II, 16 [1939].

2) Journ. Amer. chem. Soc. 58, 345, 348 [1936].

3) H. Hibbert, J. K. Buckland, G. H. Tomlinson u. Fr. Leger, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 597 [1937]; 60, 565 [1938].

4) A. 539, 116 [1939]. 5) B. 56, 984 [1923].

mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem Ätherextrakt wird das Vanillin in bekannter Weise entfernt und die zurückbleibende Ätherlösung eingedampft. Der verbleibende Rückstand wird mit Aceton behandelt, wobei etwas Schwefel zurückbleibt. Beim Eindampfen der Acetonlösung hinterbleibt ein Rückstand, der beim Stehenlassen größtenteils kristallisiert.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 212—213°, die sich an der Luft leicht rosa färben. Mit Eisenchlorid in Alkohol entsteht eine gelbrote Färbung, die rasch verschwindet.

3.350 mg Sbst. : 8.70 mg CO<sub>2</sub>, 1.82 mg H<sub>2</sub>O. — 3.585 mg Sbst. : 7.98 ccm n<sub>/50</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
— 0.290 mg Sbst. in 3.787 mg Campher Δ = 11.2°.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.56, H 5.92, OCH<sub>3</sub> 22.78, Mol.-Gew. 272.

Gef. „ 70.83, „ 6.08, „ 23.01, „ 271.

### 3.3', 4.4'-Tetramethoxy-stilben.

Diese Verbindung erhält man durch Schütteln des vorstehenden Produkts in warmer 10-proz. Natronlauge mit Dimethylsulfat. Aus Alkohol scheiden sich schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 153° ab.

3.981 mg Sbst. : 10.48 mg CO<sub>2</sub>, 2.44 mg H<sub>2</sub>O. — 1.799 mg Sbst. : 7.28 ccm n<sub>/50</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.96, H 6.72, OCH<sub>3</sub> 41.31. Gef. C 71.80, H 6.86, OCH<sub>3</sub> 41.84.

Mit Diazomethan gelingt die Methylierung nicht.

### 3.3'-Dimethoxy-4.4'-diacetoxy-stilben

wird aus dem Stilbenderivat mit Pyridin-Eisessigsäureanhydrid gewonnen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich bereits aus Pyridin in farblosen Nadeln aus. Es wird aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, oder aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 226°.

3.532 mg Sbst. : 8.73 mg CO<sub>2</sub>, 1.80 mg H<sub>2</sub>O. — 3.209 mg Sbst. : 5.45 ccm n<sub>/50</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
— 6.432 mg Sbst. : 3.59 ccm n<sub>/100</sub>-NaOH.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 67.39, H 5.66, OCH<sub>3</sub> 17.41, COCH<sub>3</sub> 24.15.

Gef. „ 67.41, „ 5.70, „ 17.55, „ 23.99.

### 3.3'-Dimethoxy-4.4'-diacetoxy-dibenzyl.

0.2 g Diacetat werden mit 0.8 g Pd/BaSO<sub>4</sub> in 30 ccm Eisessig 2 Tage mit Wasserstoff geschüttelt. Der Katalysator wird heiß abfiltriert. Nach Abdestillieren des Eisessigs hinterbleibt ein kristalliner Rückstand, der zum Unterschied vom Ausgangsmaterial in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Aus Alkohol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 140—141°.

4.537 mg Sbst. : 11.15 mg CO<sub>2</sub>, 2.54 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 67.01, H 6.19. Gef. C 67.02, H 6.25.

Die Substanz gibt mit dem Acetat aus synthetischem Produkt keine Schmelzpunktserniedrigung.

### 3.3'-Dimethoxy-4.4'-dioxy-dibenzyl.

Aus dem vorigen durch Verseifung mit 10-proz. Natronlauge. Aus Alkohol kurze Nadeln. Schmp. 158°.

3.299 mg Sbst. : 8.49 mg CO<sub>2</sub>, 1.98 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.04, H 6.62. Gef. C 70.19, H 6.72.

Gibt mit synthetischem Produkt<sup>6)</sup> keine Schmelzpunktserniedrigung.

<sup>6)</sup> W. Manehot u. Chr. Zahn, A. 345, 328 [1906].

Synthese des 3.3'-Dimethoxy-4.4'-dioxy-stilbens.

Tris-thiovanillin<sup>7)</sup> wird mit der 3-fachen Menge Kupferpulver in einer kleinen Retorte destilliert. Das Destillat erstarrt sofort krystallin. Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 200<sup>0</sup>. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Produkt nach Pauly und Schanz<sup>5)</sup> zeigt keine Erniedrigung. Trotzdem sind beide Produkte noch nicht einheitlich. Durch Reinigung über das Diacetat wird der Schmp. auf 212<sup>0</sup> -213<sup>0</sup> erhöht. Das Gemisch mit dem Produkt aus Ablauge schmilzt ebenso.

Synthese von 3.3', 4.4'-Tetramethoxy-stilben aus  
Thioveratrumaldehyd.

Thioveratrumaldehyd<sup>8)</sup> wird mit der 10-fachen Menge Eisenpulver destilliert. Das ölige Destillat erstarrt rasch krystallin und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Blättchen vom Schmp. 156<sup>0</sup>. Die Substanz fluoresciert nach 2-maligem Umkrystallisieren stark blauviolett, während die unreine Substanz keine Fluorescenz zeigt. Der Mischschmelzpunkt mit dem methylierten Produkt aus Ablauge liegt bei 154<sup>0</sup> -155<sup>0</sup>.

Oxydation von 3.3', 4.4'-Tetramethoxy-stilben mit  
Kaliumpermanganat.

0.13 g Substanz wurden in 10 ccm Aceton und 6 ccm Wasser unter Schütteln in der Kälte portionsweise mit 0.32 g feingepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Als die Permanganatfarbe bestehen blieb, wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, das Aceton am Wasserbad abgedampft und der Manganschlamm mit Schwefeldioxyd in Lösung gebracht. Die blaßgelbe Krystalle enthaltende Lösung wurde ausgeäthert und dann die entstehende Ätherlösung mehrmals mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach Ansäuern und Ausäthern der Bicarbonatlösung wurden 0.12 g einer schwach gelb gefärbten Säure erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 181<sup>0</sup> schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit Veratrumsäure zeigte keine Erniedrigung.

---

<sup>7)</sup> E. Wörner, B. **29**, 143 [1896].

<sup>8)</sup> E. Wörner, B. **29**, 146 [1896]; vergl. W. Feuerstein, B. **34**, 416 [1901].