

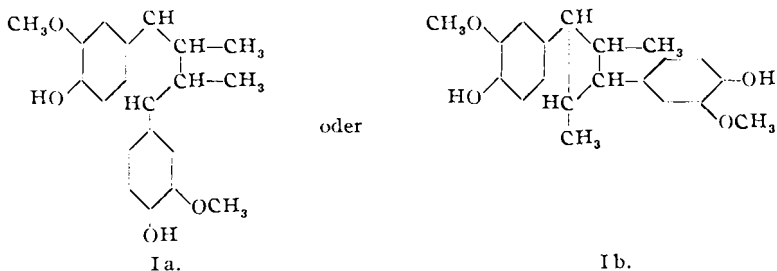
102. Alexander Müller, Maria Raltschewa und Melinda Papp: Über die Dimerisation des Isoeugenolmethyläthers (Harzphenole I).

[Aus d. Organ.- u. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 18. April 1942.)

Die Dimerisierung der Propenyl-brenzcatechin-äther ist seit langem bekannt¹⁾. Die Konstitutionsermittlung der Dimeren ist jedoch nur unvollständig bearbeitet, und wir haben, im Hinblick auf die wahrscheinlichen Zusammenhänge mit den Harzphenolen²⁾, Versuche angestellt, um in diese Frage Einblick zu gewinnen. Diese Untersuchung sollte zunächst an dem Isoeugenolmethyläther (II) durchgeführt werden.

Bekanntlich wurde von Tiemann für Diisoeugenol, in Analogie mit den dimeren Zimtsäuren, Cyclobutan-Struktur vorgeschlagen³⁾:



Diese Struktur wurde, nach Feststellung des gesättigten Charakters der Dimeren dieser Art³⁾, allgemein angenommen, obwohl der direkte Beweis fehlte. Die hohe Zahl der Stereoisomeren, die die Formel verlangen würde (6 in der „Truxin“- und 5 in der „Truxill“-Reihe) konnte bis jetzt allerdings nicht angetroffen werden. Vom Bis-[isoeugenolmethyläther] sind z. Z. nur 2 Formen beschrieben: die gewöhnliche mit dem Schmp. 105⁰⁴⁾ und eine mit dem Schmp. 96⁰⁵⁾; vom Diisosaftrol sind ebenfalls nur 2 Formen bekannt, mit den Schmelzpunkten 145⁰⁶⁾ und 92⁰⁷⁾ usw.

G. M. Robinson⁸⁾ gab, teilweise auf die Untersuchungen von H. J. Ewins⁹⁾ zurückgreifend, der Meinung Ausdruck, daß Diisosaftrol kein Cyclobutan-, sondern ein Dihydroanthracen-Derivat sei. Robinson erhielt aus Veratrylalkohol, durch Kondensation mit Schwefelsäure, 2.3.6.7-Tetramethoxy-meso-dihydroanthracen (VII) (ebenso wie Ewins aus Piperonylalkohol unter den gleichen Bedingungen 2.3.6.7-Bis-methylenedioxy-meso-dihydroanthracen gewinnen konnte) und meinte nun, daß die Dimerisierung

¹⁾ F. Tiemann, B. **24**, 2870 [1891]; F. Tiemann u. R. Kraaz, B. **15**, 2059 [1882].

²⁾ Vergl. G. Schroeter, Milchwirtsch. Forsch. **6**, 533 [1928].

³⁾ Vergl. E. Puxeddu, Gazz. chim. Ital. **66**, 710 [1936].

⁴⁾ T. Széki, B. **39**, 2422 [1906].

⁵⁾ G. Ciamician u. P. Silber, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. **18**, 216 [1909].

⁶⁾ A. Angeli u. P. Mole, Gazz. chim. Ital. **24**, 127 [1894].

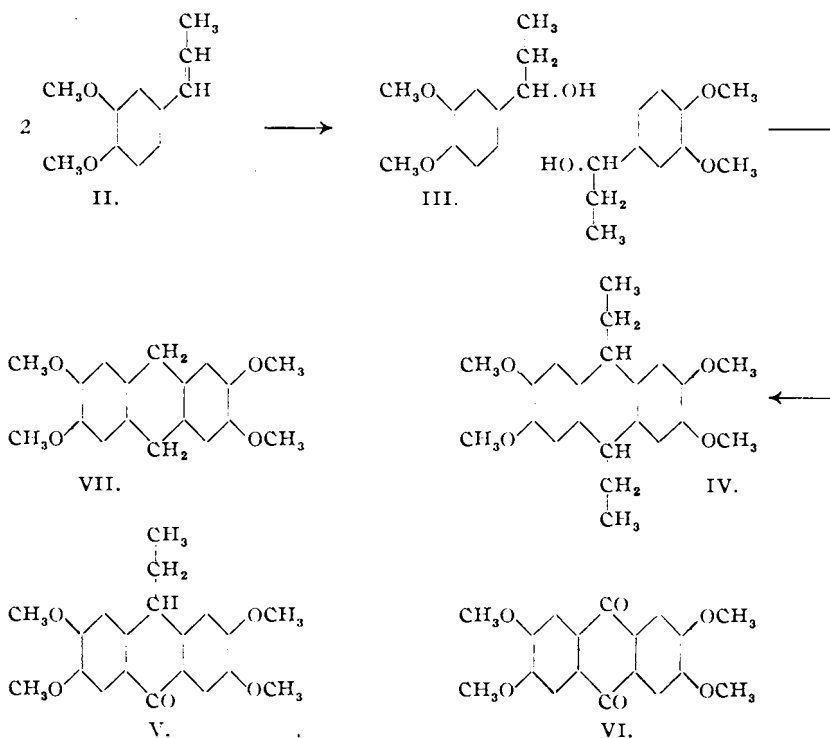
⁷⁾ E. Puxeddu, Gazz. chim. Ital. **43**, 130 [1913].

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **107**, 267 [1915].

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **95**, 1485 [1909].

der Propenyl-brenzcatechin-äther in der Weise vor sich gehe, daß diese unter Aufnahme von Wasser zunächst in sekundäre Carbinole (z. B. III) umgewandelt werden, die sich dann in der Folge zu *meso*-Dihydroanthracen-Derivaten kondensieren (z. B. II \rightarrow IV).

R. D. Haworth und C. R. Mavin¹⁰⁾ schienen zu dieser, zunächst unbewiesenen Annahme die Unterlagen geliefert zu haben, als es ihnen gelungen war, aus Bis-[isoeugenolmethyläther] bei der Oxydation mit Chromsäure 2.3.6.7-Tetramethoxy-anthrachinon (VI) und eine andere Verbindung zu isolieren, die „möglicherweise 2.3.6.7-Tetramethoxy-9-äthyl-anthron“ (V) war. Sie glaubten damit beweisen zu können, daß Bis-[isoeugenolmethyläther] 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-diäthyl-*meso*-dihydroanthracen (IV) sei. Damit wären auch die Isomeriemöglichkeiten auf 2 heruntergesetzt.



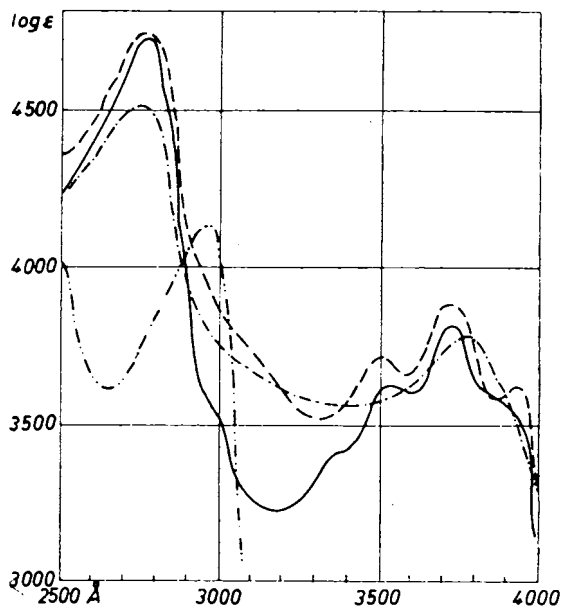
Wir haben uns vorgenommen, die Frage, unabhängig von den Einwänden, die gegen diese Formulierung erhoben worden sind^{11,12)}, nach zwei Richtungen hin zu prüfen, und zwar 1) durch Synthese der durch Formel IV dargestellten Verbindung und Vergleich derselben mit Bis-[isoeugenolmethyläther], 2) durch Kondensation des Veratryl-äthyl-carbinols (III), wobei festzustellen war, ob bei einer solchen Kondensation Anthracen-Derivate entstehen.

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London **1931**, 1363. .

¹¹⁾ J. Haraszi u. T. Széki, A. **503**, 294 [1933]; **507**, 197 [1933].

¹²⁾ E. Puxeddu u. A. Rattu, Gazz. chim. Ital. **66**, 700 [1936]; E. Puxeddu, Gazz. chim. Ital. **66**, 710 [1936].

Zur Lösung der ersten Frage wurde Veratrol mit Propionaldehyd kondensiert. Bei der Kondensation 2:2 haben wir ein Produkt erhalten, das mit Bis-[isoeugenolmethyläther] keineswegs identisch war. Die Analysen, wie die übrigen Eigenschaften, zeigten, daß bei der Kondensation, es mag dahingestellt bleiben ob unter gleichzeitiger oder erst nachträglicher Dehydrierung, 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-diäthyl-anthracen (VIII, $R = C_2H_5$) entstand. Auch die Kondensationen des Veratrols mit Acetaldehyd oder Isovaleraldehyd führten zu Anthracen-Derivaten, wie aus der Lichtabsorption (Abbild. 1) und dem



Abbild. 1. Lichtabsorption (bestimmt in 0.0001-proz. Chloroform-Lösung):

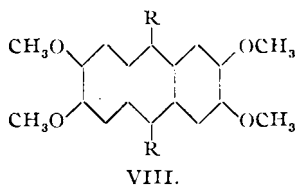
meso-Dihydro-anthracen-Derivat VII —————

9.10-Dimethyl-anthracen-Derivat VIII, $R = CH_3$ - - - - -

9.10-Diäthyl-anthracen-Derivat VIII, $R = CH_2 \cdot CH_3$ —————

9.10-Diisobutyl-anthracen-Derivat VIII, $R = CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ - - - - -

chemischen Verhalten ersichtlich ist. Chromsäure, wie auch Salpetersäure, bauen die Dialkyl-anthracen-Derivate (VIII) zu Tetramethoxy-anthraquinon (VI) ab. Sie geben in Eisessig-Lösung auf Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure eine tiefblaue → blaugüne → gelbe Farbreaktion, während Bis-[isoeugenolmethyläther] unter diesen Bedingungen eine kirschrote Färbung gibt.



Die spontane Dehydrierung von 9.10-Dialkyl-*meso*-dihydroanthracen-Derivaten wurde übrigens auch von R. Scholl und Chr. Seer festgestellt¹³⁾: Bei der Reaktion von Äthylidenchlorid mit Benzol, in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid, entsteht nicht 9.10-Dimethyl-*meso*-dihydroanthracen¹⁴⁾, sondern 9.10-Dimethyl-anthracen¹⁵⁾.

Man wird also mit Recht behaupten können, daß Bis-[isoeugenolmethyläther] schon deshalb nicht die von Haworth und Mavin vorgeschlagene Konstitution besitzen kann, weil sich diese Substanz spontan zu VIII ($R = C_2H_5$) dehydrieren würde.

Wir haben, in weiterer Verfolgung der Frage, den von der Theorie von Robinson geforderten, hydratisierten Propenyl-brenzcatechin-äther, in diesem Falle also α -Veratryl- α -oxy-propan (III), hergestellt und den Bedingungen der Veratrol-Formaldehyd-Kondensation⁸⁾ unterworfen. Es wurde hierbei tatsächlich Bis-[isoeugenolmethyläther] erhalten. Nach unseren Erfahrungen handelt es sich hierbei nicht um eine Kondensation: Es besteht vielmehr die Wahrscheinlichkeit, daß das Carbinol zunächst unter Wasserverlust in Isoeugenolmethyläther übergeht, welches dann unter der Säurewirkung¹⁶⁾ zu Bis-[isoeugenolmethyläther] dimerisiert. Man kann auch Isoeugenolmethyläther selbst, unter den gleichen Bedingungen, leicht zur Dimerisation bringen. W. Baker und J. Enderby¹⁷⁾ haben in dem Erwärmen des Anethols mit 43-proz. Schwefelsäure einen sehr einfachen Weg zur Dimerisierung dieser Verbindung zu einem Gemisch von Isoanethol und Metanethol gefunden. Durch das gleiche Verfahren läßt sich auch Bis-[isoeugenolmethyläther] einfach und mit guter Ausbeute aus Isoeugenolmethyläther herstellen.

Es war uns aufgefallen, daß die mit verd. Schwefelsäure oder Zinkchlorid-Salzsäure bereiteten, ferner die aus *cis*-Isoeugenolmethyläther¹⁸⁾ mit Methanol-Salzsäure oder aus α -Veratryl- α -oxy-propan gewonnenen Produkte tiefer schmelzen als jene Produkte, die aus Isohomogenol mit Methanol-Salzsäure oder aus Diisoeugenol durch Methylierung erhalten werden. Aus diesen niedriger schmelzenden Gemischen kann die bei 105° schmelzende Verbindung nur durch langwierige, mit erheblichem Substanzverlust verbundene Reinigung herausgearbeitet werden. Die Ursache wird wahrscheinlich darin zu suchen sein, daß in den niedriger schmelzenden Produkten Gemische von Stereoisomeren vorliegen. Es soll allerdings betont werden, daß durch Bromieren (sowohl von niedriger als auch von bei 105° schmelzenden Produkten) immer derselbe, bei 125° schmelzende Brom-bis-[isoeugenolmethyläther] entsteht.

Es ist uns indessen gelungen, ein Stereoisomeres zu erfassen, das sich, auch in Form seines Brom-Derivates, von dem gewöhnlichen Bis-[isoeugenolmethyläther] unterscheiden läßt. Bekanntlich führt die Kondensation des Isoeugenolmethyläther-dibromids bei der Bis-[isoeugenolmethyläther]-Synthese von Haraszti und Széki¹¹⁾ zunächst zu einem Brom-Derivat des Bis-[isoeugenolmethyläthers], in welchem das Brom aliphatisch gebunden ist. Die

¹³⁾ B. 55, 330 [1922].

¹⁴⁾ R. Anschütz, A. 235, 305 [1886].

¹⁵⁾ E. de Barry Barnett u. M. A. Matthews, B. 59, 1429 [1926].

¹⁶⁾ M. Denozza, Gazz. chim. Ital. 23, 556 [1893]; Dtsch. Reichs-Pat. 70274 (v. Heyden).

¹⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1940, 1094.

¹⁸⁾ E. Funakubo, B. 74, 832 [1941].

Reduktion dieser Verbindung (mit Zinkpulver in verd. Alkohol) gibt Bis-[isoeugenolmethyläther] vom Schmp. 105°. Wird jedoch dem Brom-Derivat zunächst Bromwasserstoff entzogen und der entstandene Dehydro-bis-[isoeugenolmethyläther] katalytisch hydriert, so entsteht ein Bis-[isoeugenolmethyläther] von dem Schmp. 100°. Der Mischschmelzpunkt der beiden Formen zeigt eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung (von etwa 5°). Die bei 100° schmelzende Form unterscheidet sich von dem bekannten, in Nadelchen krystallisierenden Bis-[isoeugenolmethyläther] (Abbild. 2) vor allem in der äußeren Erscheinung: sie krystallisiert in kleinen, sehr harten, rhomboederartigen Gebilden (Abbild. 3). Eine etwaige Krystall-Dimorphie scheidet aus, denn die gegenseitige Impfung der gesättigten alkoholischen Lösungen ändert an der Krystallform nichts und aus gemeinsamer Lösung (deren Krystallisations-Geschwindigkeit beträchtlich heruntergesetzt ist) krystallisieren die beiden Formen nebeneinander

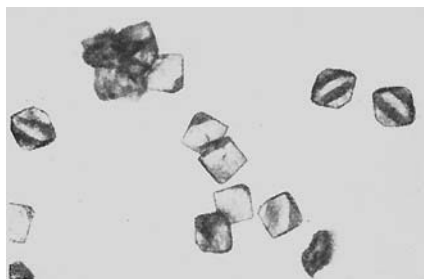


Abbild. 2.



Abbild. 4.

Bis-[isoeugenolmethyläther], Schmp. 105°, und sein Brom-Derivat, Schmp. 125°.
(Aus alkoholischer Lösung. Vergrößerung: 100 ×.)



Abbild. 3.

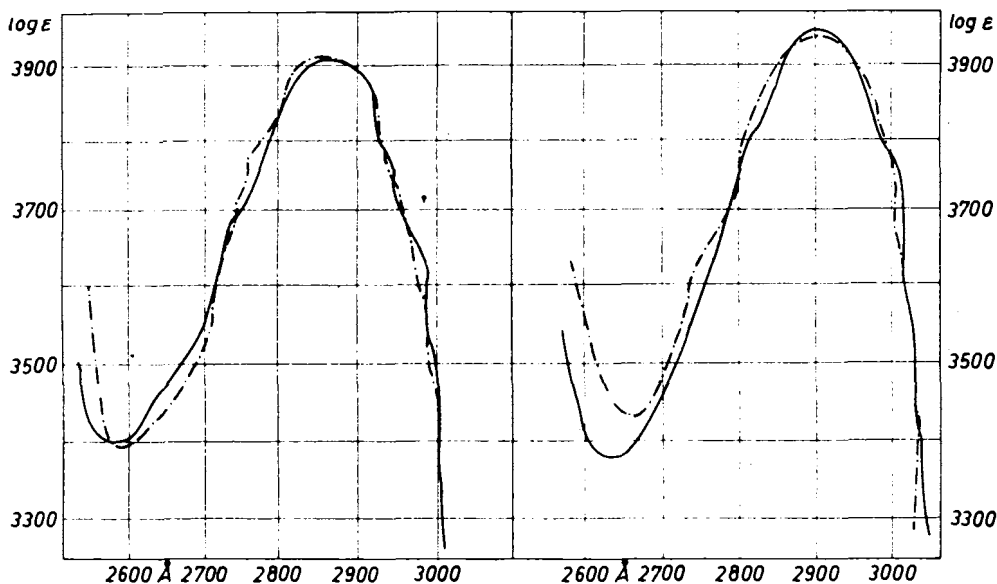


Abbild. 5.

Bis-[isoeugenolmethyläther], Schmp. 100°, und sein Brom-Derivat, Schmp. 110°.
(Aus alkoholischer Lösung. Vergrößerung: 100 ×.)

aus. Auch zwischen den entsprechenden Bromierungsprodukten bleiben diese Unterschiede bestehen: das Brom-Derivat des neuen Stereomeren erscheint in Blättchen vom Schmp. 110° (Abbild. 5) und gibt bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes mit der in Nadelchen krystallisierenden, bei 125° schmelzenden Brom-Verbindung des gewöhnlichen Bis-[isoeugenolmethyl-

äthers] (Abbild. 4), eine Schmelzpunktserniedrigung von etwa 8° . Andererseits zeigt die Lichtabsorption keine Unterschiede (Abbild. 6 und 7).



Abbild. 6.

Abbild. 7.

Lichtabsorption (bestimmt in 0.0001-proz. Chloroform-Lösung):

Bis-[isoeugenol-
methyläther] $\left\{ \begin{array}{l} \text{gewöhnlicher,} \\ \text{Schmp. } 105^{\circ} \text{ ---} \\ \text{stereomerer,} \\ \text{Schmp. } 100^{\circ} \text{ ---} \end{array} \right.$

Brom-Derivat $\left\{ \begin{array}{l} \text{Schmp. } 125^{\circ} \text{ ---} \\ \text{Schmp. } 110^{\circ} \text{ ---} \end{array} \right.$

Die obengenannte Synthese von Haraszi und Széki wurde übrigens von diesen Forschern als Beweis gegen die von Haworth und Mavin gegebene Formulierung des Bis-[isoeugenolmethyläthers] und zugleich als Beweis der Cyclobutan-Formel angeführt³⁾. Indem wir darin übereinstimmen, daß die Formulierung der englischen Forscher unzutreffend ist, scheint uns die Cyclobutan-Formel ebenfalls einer Prüfung bedürftig zu sein, denn sie ist mit der Entstehung von Anthrachinon-Derivaten bei der Chromsäure-Oxydation schwer in Einklang zu bringen.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation des Veratrols mit Propionaldehyd.

2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-diäthyl-anthracen (VIII, $R = C_2H_5$): 2.5 ccm Veratrol werden mit 12 g 90-proz. Schwefelsäure gemischt und mit 10 ccm Propionaldehyd in Anteilen versetzt. Das Reaktionsgemisch wird dabei mit Eiswasser so gekühlt, daß die Temperatur $8-10^{\circ}$ nicht überschreitet. Das Kondensationsprodukt krystallisiert nach einigen Minuten. Nach 12 Stdn. wird Alkohol zugesetzt, der gelbe Krystallbrei abgesaugt und aus Essigester-Alkohol umgelöst. Ausb. 2.7 g. Schmp. $239-240^{\circ}$.

Blaßgelbe Nadeln. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, weniger in Essigester, schwer löslich in Alkohol. Bei der Herstellung sind die Konzentrationen genau einzuhalten:

Veratrol g	Propionaldehyd ccm	Schwefelsäure		Ausbeute g VIII
		ccm	-proz.	
2.0	5	10	70	0
2.0	5	5	85	0.3
2.0	8	10	85	2.1

Die Verbindung kann auch in der Weise hergestellt werden, daß man 2 g Veratrol und 5 ccm Propionaldehyd vermischt, 1.5 g wasserfreies Zinkchlorid und 10 ccm konz. Salzsäure zusetzt und in das Gemisch ohne Kühlung einen kräftigen Chlorwasserstoff-Strom leitet. Nach 5 Min. wird das Gemisch beiseite gestellt und nach 24 Stdn. mit Alkohol übergossen. Ausb. 0.5 g. Schmp. 239–240°.

4.630, 4.432 mg Sbst.: 12.600, 12.140 mg CO₂, 3.104, 3.065 mg H₂O. — 20.0 mg Sbst. in 265.8 mg Campher: $\Delta = 8.3^\circ$.

C₂₂H₂₆O₄ (356.2). Ber. C 74.2, H 7.4, Mol.-Gew. 356.2.
Gef. „ 74.2, 74.5, „ 7.5, 7.7, „ 362.6.

Oxydation: 2 g VIII (R = C₂H₅) werden in 16 ccm Eisessig suspendiert und mit 7 ccm konz. Salpetersäure tropfenweise versetzt. Es entsteht eine anfangs tiefblaue, später blaugrüne und endlich reingelbe Lösung, aus welcher nach 12-stdg. Stehenlassen ein Teil des 2.3.6.7-Tetramethoxy-anthra-chinons (VI) auskrystallisiert. Der Rest wird durch Wasserzusatz gewonnen. Das abgesaugte und getrocknete Produkt wird aus Nitrobenzol 2-mal umkrystallisiert. Ausb. 1.1 g. Schmp. 338–340° (Haworth und Mavin¹⁹): 344°).

Die Verbindung wird auch durch Chromsäure-Oxydation in Eisessig erhalten.

5.464 mg Sbst.: 13.181 mg CO₂, 2.615 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₆ (328.1). Ber. C 65.9, H 4.9. Gef. C 65.8, H 5.3.

3'.4'.3''.4''-Tetramethoxy- α,α -diphenyl-propan: 15 g Veratrol werden mit 20 ccm 75-proz. Schwefelsäure vermischt und unter Rühren und Außenkühlung mit 12 ccm Propionaldehyd versetzt. Es wird ein anfangs farbloses, später immer dunkler werdendes, öliges Gemisch erhalten, das nach 12 Stdn. mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert wird. Der schwach gefärbte Rückstand wird in Äther aufgenommen, die äther. Lösung getrocknet und eingedampft. Das zurückgebliebene Öl krystallisiert aus Ligroin in langen, flachen, farblosen Prismen. Ausb. 7 g. Schmp. 76–77°.

5.220, 5.416 mg Sbst.: 13.753, 14.359 mg CO₂, 3.611, 3.896 mg H₂O.

C₁₉H₂₄O₄ (316.2). Ber. C 72.1, H 7.6. Gef. C 71.8, 72.3, H 7.8, 8.0.

Die Oxydation in Eisessig mit Chromsäure führt in guter Ausbeute zu 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon. Farblose Nadeln vom Schmp. 144–145°¹⁹).

5.425 mg Sbst.: 13.486 mg CO₂, 2.970 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O₆ (302.1). Ber. C 67.5, H 6.0. Gef. C 67.6, H 6.1.

¹⁹) St. v. Kostanecki u. I. Tambor, B. 39, 4027 [1906].

Kondensation des Veratrols mit Acetaldehyd und Isovaleraldehyd.

2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-dimethyl-anthracen (VIII, $R = CH_3$): 10 g Veratrol werden mit 20 ccm 70-proz. Schwefelsäure vermischt und unter Eiskühlung und ständigem Rühren mit 7 ccm Acetaldehyd tropfenweise versetzt. Das entstandene, dunkelrote, ölige Gemisch erstarrt nach 24 Stdn. zu einem Brei von farblosen Nadeln. Es wird Alkohol zugesetzt, durchgemischt und abgesaugt. Das Produkt wird aus Chloroform in langen, fast farblosen glanzlosen Nadeln erhalten, die beim Stehen gelbe Farbe annehmen. Ausb. 7 g. Schmp. 316°.

Die Verbindung kann auch unter Verwendung von Zinkchlorid und konz. Salzsäure hergestellt werden.

4.187, 4.951 mg Sbst.: 11.270, 13.259 mg CO_2 , 2.671, 3.085 mg H_2O .

$C_{20}H_{22}O_4$ (326.2). Ber. C 73.1, H 6.8. Gef. C 73.3, 73.0, H 7.1, 7.0.

Oxydation: a) Mit Chromsäure: 5 g VIII ($R = CH_3$) werden in 100 ccm Eisessig suspendiert und bei 80° 3.5 g Chromtrioxyd, gelöst in 20 ccm Wasser, in 30 Min. zutropft. Die Verbindung verwandelt sich in goldgelbe Nadelchen, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus viel Chloroform oder aus Nitrobenzol umgelöst werden. Ausb. 2.2 g. Schmp. 336°. Das gebildete 2.3.6.7-Tetramethoxy-anthrachinon gab Analysenwerte, die mit jenen des Oxydationsproduktes aus VIII ($R = C_2H_5$) übereinstimmen:

5.168 mg Sbst.: 12.558 mg CO_2 , 2.450 mg H_2O .

Gef. C 66.2, H 5.3.

b) Mit Salpetersäure: 4 g VIII ($R = CH_3$) werden mit 50 ccm 40-proz. Salpetersäure 90 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen wird das ausgeschiedene gelbe, krystalline Produkt abgesaugt und aus Nitrobenzol umgelöst. Ausb. 2 g Tetramethoxy-anthrachinon vom Schmp. 336°. Das Produkt ist stickstoff-frei (Mikro-Dumas).

5.285 mg Sbst.: 12.691 mg CO_2 , 2.155 mg H_2O .

Gef. C 65.5, H 5.3.

2 g Tetramethoxy-anthrachinon, in 15 ccm Eisessig mit 6 ccm konz. Salpetersäure 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, lieferten 1.9 g unverändertes Ausgangsmaterial.

2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-diisobutyl-anthracen (VIII, $R = CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$): 10 g Veratrol werden mit 20 ccm 70-proz. Schwefelsäure vermischt und unter Kühlung mit 16 g Isovaleraldehyd versetzt. Das entstandene rosafarbene, ölige Gemisch wird über Nacht im Eisschrank aufbewahrt, dann in Äther aufgenommen, mit Wasser säurefrei gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wird aus Aceton in zunächst farblosen, später gelb werdenden langen Nadeln erhalten. Ausb. 6 g. Schmp. 223—224°.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform.

5.010, 5.146 mg Sbst.: 13.994, 14.480 mg CO_2 , 3.801, 3.905 mg H_2O . — 19.0 mg Sbst. in 202.7 mg Campher: $\Delta = 9.0^\circ$.

$C_{26}H_{34}O_4$ (410.3). Ber. C 76.0, H 8.4, Mol.-Gew. 410.3.

Gef. „ 75.8, 76.1, „ 8.7, 8.5, „ 418.

Bis-[isoeugenolmethyläther] aus α -Veratryl- α -oxy-propan.

α -Veratryl- α -oxy-propan (III): 40 g Veratryl-äthyl-keton²⁰⁾ wurden in 300 ccm Alkohol gelöst und in Gegenwart von 0.5 g 3-proz. Palladium-Tierkohle hydriert. In 8–10 Stdn. wurden 4660 ccm Wasserstoff aufgenommen (ber. 4600 ccm). Die filtrierte Lösung wurde eingedampft und der Rückstand im Vak. destilliert. Sdp.₁₆ 158–166°. Ausb. nach 2-maligem Rektifizieren: 35 g farbloses, leichtbewegliches Öl.

Zur Charakterisierung wurde der Benzoessäureester hergestellt: 3 g III werden mit einem Gemisch von 5 ccm absol. Pyridin und 2.1 g Benzoylchlorid 24 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt, dann in Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wird mit verd. Schwefelsäure, dann mit verd. Sodalösung gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wird bei 20 Torr destilliert. Sdp.₂₀ 145–150°. Das Destillat erstarrt zu farblosen Nadeln vom Schmp. 49–50°.

Die Verbindung ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

5.351 mg Sbst.: 13.550 mg CO₂, 3.063 mg H₂O. — 0.1119 g Sbst.: 0.1710 g AgJ. C₁₈H₂₀O₄ (300.3). Ber. C 71.7, H 6.7, OCH₃ 20.7. Gef. C 71.9, H 6.4, OCH₃ 20.1.

Das Carbinol wurde auch durch Grignardierung des Veratrumaldehyds mit Äthyljodid²¹⁾ erhalten. Das Benzoat des erhaltenen Produktes war mit dem obigen in jeder Hinsicht identisch.

14 g α -Veratryl- α -oxy-propan wurden mit 3 g wasserfreiem Zinkchlorid verrieben und unter Kühlung mit 50 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach 12 Stdn. wurde das Gemisch mit Eis gemischt und ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde säurefrei gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und eingedampft. Es blieb ein schwach gefärbtes Öl zurück (10 g), welches aus Methylalkohol krystallisierte. Der Schmelzpunkt des aus langen, farblosen Nadeln bestehenden Produktes ist ungenau: 83–93°. Nach 5-maligem Umkrystallisieren, wobei die Lösung von den zuerst ausgefallenen, nicht deutlich krystallisierten Anteilen filtrierte wurde, wurden seidenglänzende Rosetten von dem nunmehr beständigen Schmp. 105.5–106° erhalten. Mischschmp. (mit einem durch Methanol-Salzsäure aus Isoeugenolmethyläther dargestellten Präparat) 105–106°. Ausb. 1.8 g.

5.140, 4.520 mg Sbst.: 14.091, 12.270 mg CO₂, 3.730, 3.111 mg H₂O. — 0.0956 g Sbst.: 0.2486 g AgJ. — 8.0 mg Sbst. in 94.0 mg Campher: $\Delta = 9.3^\circ$.

C₂₂H₂₈O₄ (356.2). Ber. C 74.1, H 7.9, OCH₃ 34.6, Mol.-Gew. 356.
Gef. „ 74.3, 74.0, „ 8.0, 7.7, „ 34.4, „ 366.

Das Produkt ist mit Bis-[isoeugenolmethyläther] in jeder Hinsicht identisch. Es zeigt in Eisessig auf Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure kirschrote Farbreaktion.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Brom-Derivat hergestellt, wobei sowohl das schmelzpunktne als auch das nur einmal umgelöste Rohprodukt mit gleicher Ausbeute zum bekannten Brom-bis-[isoeugenolmethyläther] führte: 1.0 g aus α -Veratryl- α -oxy-propan gewonnener Bis-[isoeugenolmethyläther] wurde in 30 ccm Äther gelöst und 0.25 ccm

²⁰⁾ K. Kindler u. W. Peschke, Arch. Pharmaz. 1932, 352.

²¹⁾ A. Béhal u. M. Tiffeneau, Bull. Soc. chim. France [4] 3, 309 [1908].

(= 0.7 g) Brom, gelöst in 30 ccm Äther, zugetropft. Nach 30 Min. wurde die Lösung im Vak. eingedampft und der ölige Rückstand aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln erhalten. Schmp. 125°. Ausb. 0.7 g.

5.130 mg Sbst.: 11.350 mg CO₂, 2.779 mg H₂O.

C₂₂H₂₇O₄Br (453.3). Ber. C 60.7, H 6.3. Gef. C 60.5, H 5.8.

Metanethol aus α -Anisyl- α -oxy-propan: 10 g Carbinol werden unter Eiskühlung mit 10 ccm 75-proz. Schwefelsäure vermischt, nach 4 bis 5 Stdn. mit Wasser versetzt und mit Chloroform ausgezogen. Die Chloroform-Lösung wird säurefrei gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wird aus Eisessig teilweise krystallisiert erhalten. Aus Eisessig 1-mal umgelöst: lange, farblose Nadeln von 1.2 g Metanethol. Schmp. 132° (Baker und Enderby¹⁷): 132°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und heißem Eisessig, nicht löslich in Äther und Alkohol.

5.097, 5.134 mg Sbst.: 15.119, 15.508 mg CO₂, 3.713, 3.900 mg H₂O. --- 9.4 mg Sbst. in 87.6 mg Campher: $\Delta = 15.0^\circ$.

C₂₀H₂₄O₂ (296.4). Ber. C 81.0, H 8.2, Mol.-Gew. 296.4.

Gef. „ 80.9, 81.3, „ 8.2, 8.4, „ 286.2.

Dimerisierung des Isoeugenolmethyläthers.

a) Mit Zinkchlorid-Salzsäure: 12 g Isoeugenolmethyläther werden mit 4 g wasserfreiem Zinkchlorid verrieben und unter Eiskühlung 60 ccm konz. Salzsäure zugetropft. Nach 10-stdg. Stehenlassen im Eisschrank wird Eiswasser zugegeben und das Gemisch ausgeäthert. Die getrocknete äther. Lösung hinterläßt beim Eindampfen ein gelbes Öl, das aus Methylalkohol krystallisiert. Es wurden 10 g eines bei 70—85° schmelzenden, aus farblosen Nadeln bestehenden Produktes erhalten, das, 6-mal aus Methylalkohol umgelöst, bei 94—95° schmilzt.

5.050 mg Sbst.: 13.759 mg CO₂, 3.552 mg H₂O.

C₂₂H₂₈O₄ (356.2). Ber. C 74.1, H 7.9. Gef. C 74.3, H 7.9.

Das aus diesem Produkt hergestellte Brom-Derivat (80% Ausb.) schmilzt, nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol, bei 125°.

b) Mit verd. Schwefelsäure: 100 g Isoeugenolmethyläther werden mit 250 ccm konz. Schwefelsäure, die vorher mit 600 ccm Wasser verdünnt wurden, 7 Stdn. unter starkem Rühren und Rückfluß gekocht. Dann wird die untere saure Schicht entfernt und die zurückgebliebene ölige Schicht mit 400 ccm Alkohol aufgekocht. Das auskrystallisierte Rohprodukt schmilzt bei 88° und wiegt 70—77 g. Nach 5-maligem Unkrystallisieren, wobei die Ausbeute auf 38—40 g sinkt, steigt der Schmp. bis 104°.

Die Bromierung liefert Brom-bis-[isoeugenolmethyläther] vom Schmp. 125°.

c) *cis*-Isoeugenolmethyläther, behandelt mit Methanol-Salzsäure: 3 g *cis*-Isoeugenolmethyläther¹⁸) wurden mit 60 ccm 20% Chlorwasserstoff enthaltendem Methylalkohol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann eingedampft. Das zurückgebliebene, dunkelbraune Öl wurde auf Zusatz von Wasser fest und wurde aus Alkohol krystallisiert. Aus der heißen alkohol. Lösung schied sich zunächst ein kleiner, undeutlich krystallisierter Anteil aus,

der durch Filtrieren abgetrennt wurde. Nach 4-maligem Umkrystallisieren ließ sich der Schmelzpunkt (95—96°) nicht höher treiben.

Auch dieses Produkt lieferte bei 125° schmelzenden Brom-bis-[isoeugenolmethyläther].

Stereomerer Bis-[isoeugenolmethyläther].

Wir haben das Verfahren von Haraszti und Széki¹¹⁾ zur Gewinnung des Bis-[isoeugenolmethyläther]-bromids und des Dehydro-bis-[isoeugenolmethyläthers] etwas abgeändert und dadurch sicher reproduzierbare Ergebnisse erhalten.

Bis-[isoeugenolmethyläther]-bromid: 24 g Isoeugenolmethyläther-dibromid werden mit 24 ccm absol. Benzol übergossen und 33 g Kupferbronze („Doppelschliff, Nr. 60“) in 3 Anteilen zugemischt. Es wird eine leichte Erwärmung bemerkbar. Das Gemisch wird unter Rühren auf dem Wasserbad 40 Min. erwärmt, dann 12 ccm absol. Benzol zugesetzt und das Erwärmen weitere 40 Min. fortgesetzt. Hiernach wird das Benzol filtriert, die festen Anteile mit Chloroform gründlich ausgewaschen und die Chloroform-Filtrate mit dem Benzol vereinigt. Nach dem Waschen mit wenig Wasser und Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat, wird die Lösung eingedampft und das zurückgebliebene Öl aus Alkohol krystallisiert. Das Rohprodukt wird dann noch 2-mal aus Alkohol umgelöst: Schmp. 147° (Haraszti und Széki: 153°). Ausb. 3 g. Dieses Produkt ist für die weiteren Umsetzungen genügend rein.

0.0470 g Sbst.: 1.10 ccm 0.1-n. AgNO₃.

C₂₂H₂₀O₄Br (435.1). Ber. Br 18.4. Gef. Br 18.5.

4 g Bis-[isoeugenolmethyläther]-bromid werden in 100ccm 90-proz. Alkohol 1 Stde. mit 10 g Zinkpulver gekocht, dann filtriert und eingedampft. Der ölige Rückstand krystallisiert aus Alkohol und liefert, nach noch einmaligem Umlösen 2.8 g Bis-[isoeugenolmethyläther] vom Schmp. 105—106°.

Dehydro-bis-[isoeugenolmethyläther]: 5 g Bis-[isoeugenolmethyläther]-bromid werden mit 50 ccm 6-proz. methylalkohol. Kaliumhydroxyd 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und dann abgekühlt. Das Reaktionsprodukt krystallisiert in farblosen Nadelchen aus. Es wird aus 50-proz. Alkohol nochmals umgelöst. Ausb. 4.1 g. Schmp. 122° (Haraszti und Széki: 122°).

4.702 mg Sbst.: 12.863 mg CO₂, 3.183 mg H₂O.

C₂₂H₂₀O₄ (354.2). Ber. C 74.5, H 7.4. Gef. C 74.6, H 7.6.

Bis-[isoeugenolmethyläther], Schmp. 100°: 4 g Dehydro-bis-[isoeugenolmethyläther] werden in 160 ccm Essigester in Gegenwart von 1 g 3-proz. Palladium-Tierkohle hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme kommt in 30 Min. zum Stillstand. Die filtrierte Lösung wird eingedampft und aus etwa 6 ccm Alkohol krystallisiert: 1.7 g rhomboederartige Gebilde vom Schmp. 90—92°. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus je 6 ccm Alkohol steigt der Schmp. auf 100° und wird durch weitere Reinigung nicht weiter verändert. Mischschmp. mit aus Isoeugenolmethyläther mit Methanol-Salzsäure gewonnenem, bei 105° schmelzendem Bis-[isoeugenolmethyläther] 93—95°.

4.835 mg Sbst.: 13.063 mg CO₂, 3.361 mg H₂O.

C₂₂H₂₀O₄ (356.2). Ber. C 74.1, H 7.9. Gef. C 73.7, H 7.7.

Der Unterschied zwischen den Krystallformen der durch Hydrierung des Dehydro-bis-[isoeugenolmethyläthers] und der durch Dimerisation (Methanol-Salzsäure) des Isoeugenolmethyläthers gewonnenen Bis-[isoeugenolmethyläthers] ist an den Abbild. 2 und 3 ersichtlich. Die Lichtabsorption der beiden Formen ist praktisch die gleiche (Abbild. 6).

Das neue Stereomere wurde in der üblichen Weise bromiert. Das Brom-Derivat krystallisiert aus Alkohol in Blättchen. Der Schmelzpunkt wird nach 2 Umlösungen beständig und ist dann 110°. Mischschmp. mit bei 125° schmelzendem Brom-bis-[isoeugenolmethyläther] 99—102°.

4.548 mg Sbst.: 10.095 mg CO₂, 2.538 mg H₂O.

C₂₂H₂₇O₄Br (435.1). Ber. C 60.7, H 6.2. Gef. C 60.6, H 6.2.

Die Krystalle der beiden Brom-bis-[isoeugenolmethyläther] sind in den Abbild. 4 und 5 wiedergegeben. Die Lichtabsorptionen stimmen praktisch überein (Abbild. 7).

Bei der Ausführung der Versuche und den Analysen wurden wir von Frl. M. Bátori und Frl. M. Hartai unterstützt. Bei den spektrographischen Aufnahmen war uns Hr. Dr. P. Szarvas, bei den photographischen Aufnahmen Hr. Privatdozent Dr. K. Sztrókay behilflich. Ihnen allen gilt unser verbindlichster Dank.

103. Franz Schütz:

Bildung methoxyl- und ligninhaltiger Polysaccharide bei der Holzhydrolyse von Rotbuche bei 100—105°.

[Aus d. Wissenschaftl. Hauptlaborat. d. Feldmühle, Papier- u. Zellstoffwerke A.-G., Stettin-Odermünde.]

(Eingegangen am 14. Mai 1942.)

Vor kurzem erschien in dieser Zeitschrift eine Untersuchung über die Vorhydrolyse verschiedener Hölzer mit Wasser unter Druck und die damit verbundene Veränderung der Holzbestandteile, insbesondere des Lignins, von W. Overbeck und H. F. Müller¹⁾. Mit dem gleichen Gegenstand haben wir uns ebenfalls befaßt und sind teils zu ähnlichen, teilweise aber auch zu abweichenden Ergebnissen gelangt, die im folgenden kurz mitgeteilt werden sollen.

Die Einwirkung von Wasser auf Holz ist schon vielfach untersucht worden, und zwar bei verschiedenen Temperaturen und Drucken. Die Ergebnisse und Ansichten der verschiedenen Forscher gehen außerordentlich weit auseinander. Dies mag in erster Linie an der verschiedenartigen Fragestellung liegen, z. Tl. aber auch an den oft recht verschiedenen Versuchsbedingungen und vor allem an der Form des auszulaugenden Holzes. Teils wurde es als feines Mehl, zuweilen in Form der üblichen Hackspäne, oft jedoch in Form dicker und einige Meter langer Stämme oder Bretter mit Wasser behandelt. Bei der technischen Herstellung von Braunschliff wird das Nadelholz im allgemeinen bei einem Druck von etwa 4—5 atü bei 140—150° 4 bis 12 Stdn. dem Wasserdampf ausgesetzt. Zacharias²⁾ stellte bei dieser Behandlungsart

¹⁾ B. **75**, 547 [1942].

²⁾ Dissertat. Dresden 1911, S. 57 u. Journ. Soc. chem. Ind. **31**, 582 [1912].