

tetrahydrochinazolin wurde in 15 ccm Xylol gelöst und die Lösung bis zum Auftreten der rotvioletten Farbe erwärmt; dann fügte man 1 ccm Piperidin zu und erwärmte einige Stdn. unter Rückfluß. Beim Erkalten schieden sich farblose Krystalle, die nach Unkrystallisieren aus Alkohol bei 142° schmolzen, ab. Das erhaltene Produkt zeigt die Farberscheinungen der 2-Thion-3-aryl-4-oxy-1.2.3.4-tetrahydrochinazolin-Derivate nicht; durch Säuren tritt keine Halochromie auf. Bei Zusatz von Alkali (KOH) zeigt die alkohol. Lösung des Additionsproduktes Gelbfärbung. Durch Erwärmen in alkalischer Lösung wird das Produkt unter Abscheidung von Piperidin zersetzt.

$C_{21}H_{27}ON_3S$. Ber. C 68.29, H 7.31. Gef. C 68.29, 68.67, H 7.99, 7.64.

Chinoider Mercurichlorid-Komplex des Additionsproduktes mit Piperidin (VIII, Halg=Cl): Man versetzt eine heiße alkohol. Lösung des Piperidin-Additionsproduktes (VIb) mit der berechneten Menge Mercurichlorid, gelöst in demselben Lösungsmittel. Beim Erkalten scheidet sich der gelbe chinoide Mercurichlorid-Komplex krystallinisch aus. Dieser Komplex wird durch Erwärmen unter Abscheidung von Quecksilbersulfid zersetzt.

$C_{19}H_{21}N_3S_2Cl_2Hg$. Ber. Hg 33.60. Gef. Hg 33.75, 33.16.

Chinoider Mercuribromid-Komplex des Additionsproduktes mit Piperidin (VIII, Halg=Br): Dargestellt wie das vorangehende Präparat.

$C_{19}H_{21}N_3S_2Br_2Hg$. Ber. Hg 29.25. Gef. Hg 29.12, 29.68.

Chinoider Mercurijodid-Komplex des Additionsproduktes mit Piperidin (VIII, Halg=J): Dargestellt wie das vorangehende Präparat.

$C_{19}H_{21}N_3S_2J_2Hg$. Ber. Hg 26.01. Gef. Hg 26.43.

157. Karl Freudenberg und Hermann Richtzenhain: Enzymatische Versuche zur Entstehung des Lignins*).

[Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 9. August 1943.)

Die Frage nach der Entstehung des Lignins in der Pflanze ist in ein neues Stadium getreten, seit aus dem isolierten Fichtenlignin sowohl als auch aus dem im Fichtenholz lagernden Lignin große Mengen von Vanillin und diesem verwandte Stoffe isoliert worden sind¹⁾. Nimmt man im Fichtenholz 26—28% Lignin an, so beträgt die Ausbeute, die bei Verwendung von nicht vorbehandeltem Holzmehl besonders günstig ist, über 30% des Lignins. Die 8 das Vanillin liefernden Kohlenstoffatome sind jedoch nicht die einzigen des Ligningerüsts; es müssen mindestens 2 weitere vorhanden sein, deren eines einer Carbinolgruppe angehört. So kommt die durch die Elementarzusammensetzung des Lignins und des Holzes sowie durch andere Abbaureaktionen gestützte Auffassung zustande, daß die Vanillin usw. bildende Gruppe des isolierten Lignins und des Lignins in situ mindestens 10 Kohlenstoffatome enthält.

Auf eine solche Gruppe bezogen, beläuft sich die Ausbeute an isolierten Vanillinkörpern auf etwa 50%. Bedenkt man die Empfindlichkeit des

*) 56. Mitteil. über Lignin von K. Freudenberg u. Mitarbb.; 55. Mitteil.: K. Freudenberg, W. Lautsch u. G. Piazzolo, Cellulosechemie, im Druck.

¹⁾ K. Freudenberg, W. Lautsch u. K. Engler, B. **73**, 167 [1940].

Vanillins, die brutalen Bedingungen der Oxydationsreaktion und den komplizierten Bau des Lignins, so wird man nicht fehlgehen, wenn man dem gesamten Lignin — dem isolierten wie dem im Holze liegenden — eine Konstitution zuschreibt, in der sich in jeweils 10 Kohlenstoffatomen eine Anordnung vorfindet, die bei der Oxydation Vanillin liefert.

Für die rund 22% Lignin im Buchenholz gilt dasselbe mit dem Unterschied, daß neben Vanillin in überwiegender Menge der Syringaaldehyd auftritt.

Die gesuchten Stammsubstanzen der Lignine werden, wie alle organischen Stoffe, letzten Endes aus Zuckern gebildet. Es ist sogar behauptet worden, daß das Lignin während des chemischen Eingriffes aus Zucker oder einem Zuckeranhydrid entstände, das durch geeignete Maßnahmen einerseits in Zucker, andererseits in Lignin verwandelt werden könne. Der Grund für solche irrtümlichen Auffassungen ist die Verwechslung von Huminsubstanzen und Lignin, die sich äußerlich tatsächlich ähnlich sehen. Es gibt wasser- und säurelösliche Ligninfraktionen, insbesondere des Buchenholzes, in denen Lignin niedriger Kondensationsstufe mit Zucker verbunden ist. Wenn diese Bindung hydrolysiert wird, scheidet sich das Lignin unlöslich ab, unter Erscheinungen, die wie Huminbildung aussehen können, und erleidet zugleich wohl auch Selbstkondensation. Im Gegensatz zum Humin ist das Lignin schon im Holz als Substanz mit hohem Kohlenstoffgehalt vorgebildet. Konstitutionschemische Unterlagen für die Entstehung aus Zucker sind niemals beigebracht worden und diese Vorstellungen stehen im Widerspruch zu der Kohlenstoffbilanz der Holzbestandteile²⁾.

Diese Bilanz erlaubt es, dem „genuinen“ Lignin gegenüber dem isolierten höchstens 10% Konstitutionswasser zuzuerkennen. Daß bei der Isolierung etwas Wasser verlorengelht, zum Teil durch Kondensation von niedrigen Ligninpartikeln zu höheren, glauben auch wir. Betrachtet man aber die gesamte Ligninchemie, insbesondere den hohen Brechungsindex des Fichtenlignins im Holz (1.61) und die Vanillinbildung aus Fichtenholz, so ist kein Zweifel möglich, daß das Lignin schon im Holz aromatischer Natur ist und zur Hauptsache, vielleicht ganz, aus Phenolen der Phenylpropangruppe aufgebaut ist. Dabei ist bekanntlich die Mehrzahl der Phenolhydroxyle durch Ätherbindung abgedeckt.

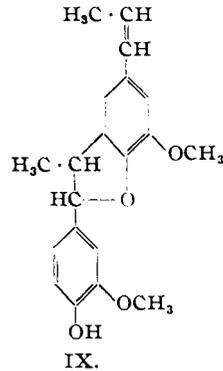
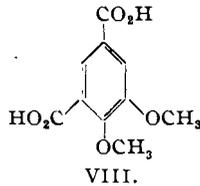
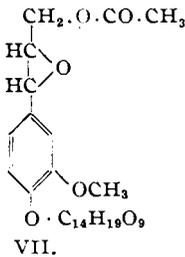
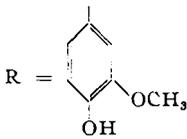
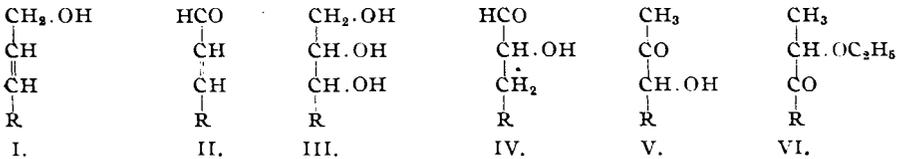
Die Frage nach der Entstehung des Lignins lautet daher: Wie können auf biochemischem Wege aus phenolischen Stammsubstanzen Kondensationsprodukte verschiedenen Polymerisationsgrades entstehen, wobei ursprünglich vorhandene Phenolhydroxyle veräthert werden. Denn im Fichtenlignin ist auf eine C₁₀-Einheit außer dem Methoxyl ungefähr ein Äthersauerstoff nachgewiesen; im Buchenlignin ist er auch vorhanden, wenn auch wohl in geringerer Menge (tieferer Kondensationsgrad).

Einfache Polymerisation der Seitenkette oder Kondensation von reaktionsfähigen Guajacylderivaten wie I—V würde das Verschwinden von Phenolhydroxyl kaum erklären lassen. Beispiele hierfür sind der durch Säure bewirkte Übergang des Isoeugenols in ein Dimeres vom Typus der Lignane³⁾ und die sich wohl hauptsächlich in der Seitenkette vollziehende

²⁾ 55. Mittel.: K. Freudenberg, W. Lautsch u. G. Piazzolo, Cellulosechemie, im Druck.

³⁾ A. Müller u. M. Hartai, B. 75, 891 [1942].

Polymerisation des Coniferylalkohols (I)⁴⁾. Auch die Kondensation von Coniferylaldehyd (II), α -Äthoxy-propiovanillon (VI) und Pentaacetyl-coniferinoxyd (VII) führt nach früheren Versuchen⁵⁾ nur zu Produkten, in denen die Phenolgruppe noch frei ist und deren oxydativer Abbau nach der Alkalibehandlung und Methylierung nur Veratrum säure, aber keine Isohemipin säure (VIII) ergab. Dadurch unterschieden sich diese, sämtlich unter der Wirkung von Mineralsäure entstandenen Produkte ebenfalls vom Lignin.



Viel wahrscheinlicher ist die Verknüpfung durch Phenol-Dehydrierung. R. Pummerer und Mitarbeiter⁶⁾ haben die Bildung von Chinoläthern durch Dehydrierung von Phenolen nachgewiesen. Die Bildung des Thyroxins beruht auf solchen Vorgängen. Ein eindrucksvolles Beispiel hat H. Erdtman⁷⁾ in dem von H. Cousin und H. Hérissey⁸⁾ aufgefundenen Dehydrierungsprodukt des Isoeugenols gefunden. Er hat dieses von den französischen Autoren durch Einwirkung von Eisen(III)-chlorid oder von Pilzdehydrasen (aus *Russula delica*) bereitete Dehydro-diisoeugenol⁹⁾ als ein Cumaranderivat IX erkannt und unter Hinweis auf die ähnlichen, von K. Freuden-

⁴⁾ E. Flickinger, Dissertat. Heidelberg 1937, S. 23; K. Freudenberg u. H. Richtzenhain, A. **552**, 126 [1942].

⁵⁾ K. Freudenberg, H. Richtzenhain, K. Engler u. E. Flickinger, B. **72**, 1805 [1939].

⁶⁾ B. **47**, 1472, 2957 [1914]; **52**, 1403, 1414, 1416 [1919].

⁷⁾ A. **503**, 195 [1933]; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **143**, 177, 191, 223, 228 [1933]; Svensk kem. Tidskr. **40**, 223 [1935]; Biochem. Ztschr. **258**, 172 [1933]; A. **503**, 288 [1933].

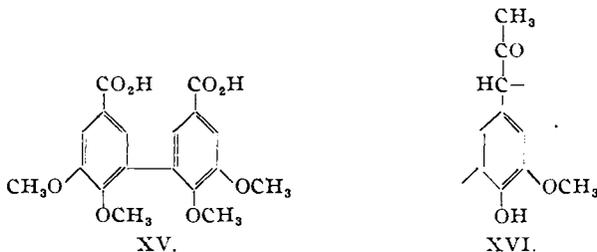
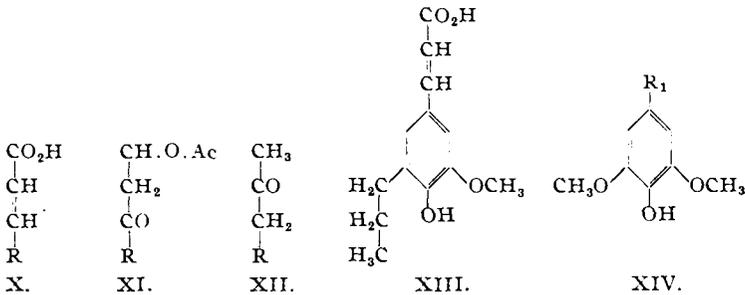
⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **147**, 247 [1908]; Journ. Pharmac. Chim. [6] **28**, 193 [1908]; Bull. Soc. chim. France [4] **3**, 1070 [1908].

⁹⁾ Konstitutionsaufklärung: K. Freudenberg u. H. Richtzenhain, A. **552**, 126 [1942]; vergl. H. Erdtman, Svensk Papperstidn. **44**, 243 [1941].

berg diskutierten Ligninformeln ausgesprochen, daß das Lignin möglicherweise eine ähnliche Herkunft habe.

Eine Stütze dieser Auffassung ist die auffallende Erscheinung, daß sowohl die Lignine als auch das Dehydro-diisoeugenol trotz der Gegenwart asymmetrischer Kohlenstoffatome optisch inaktiv sind. Das kann damit erklärt werden, daß nur die erste Stufe, die Dehydrierung, unter der Einwirkung von Fermenten steht, während die Verätherung und Kondensation unabhängig vom Fermentsystem nachfolgt¹⁰⁾. Wenn, wie wahrscheinlich, dieser zweite Vorgang nach verschiedenen Richtungen abläuft, würde die Mannigfaltigkeit in der Konstitution des Lignins verständlich. Man könnte annehmen, daß nur wenige, einander nahe verwandte Phenylpropankörper, vielleicht sogar nur einer, die Stammsubstanz bildet, die nach der Dehydrierung auf mannigfaltige Weise mit sich selbst reagiert. Wenn in der Mitte der Seitenkette eine Doppelbindung liegt, könnte die Dehydrierung sogar das endständige C-Atom erfassen (Vinylhomologie)¹⁰⁾.

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind mit Phenolen der Guajacyl- und Syringareihe angestellt worden. Als Ferment diente ein Trockenpräparat, das aus dem Preßsaft des Champignons (*Psalliota campestris*) durch Fraktionierung mit Alkohol gewonnen war. Nach D. Keilin und T. Mann¹¹⁾ ist der Saft auf einfache Phenole (*p*-Kresol) wie auf Polyphenole (Brenzcatechin und Pyrogallol) wirksam. Die Trennung dieser Fermente haben wir nicht angestrebt, nachdem sich gezeigt hatte, daß die nach Keilin und Mann bereitete Polyphenoloxydase, wie zu erwarten, das Isoeugenol nicht zum Dehydro-diisoeugenol umsetzen konnte.



¹⁰⁾ K. Freudenberg, Jahresheft 1942/1943 d. Heidelb. Akad. d. Wiss. (Vortrag vom 9. 1. 43).

¹¹⁾ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B **125**, 187 [1938].

Zunächst wurde die Sauerstoffaufnahme einer Reihe von Phenolen in der Warburg-Apparatur geprüft. An Ferulasäure (X) wurde das p_{H^+} -Optimum (8.0) festgestellt; dieselbe H-Ionenkonzentration wurde bei den anderen Versuchen verwendet.

In der Abbild. 1 ist das Ergebnis an einer Reihe von Brenzcatechinderivaten zusammengestellt. Unter den gewählten Bedingungen verbrauchen in 5 Stdn. je Mol. Substanz

<0.5 Atom Sauerstoff:

α -Oxy-propiovanillon (VI; H an Stelle von C_2H_5 ; Kurve 1).

β -Acetoxy-propiovanillon¹²⁾ (XI; Kurve 2).

β -Methoxy-propiovanillon¹²⁾ (entsprechend XI; Kurve 3).
Propiovanillon (XI; H an Stelle von O.Ac; Kurve 4).

Vanillin (nicht eingezeichnet).

Eine sehr geringe Sauerstoffaufnahme wurde ferner bei Zimtsäure, 3,4-Dimethoxy-zimtsäure und Tyrosin festgestellt.

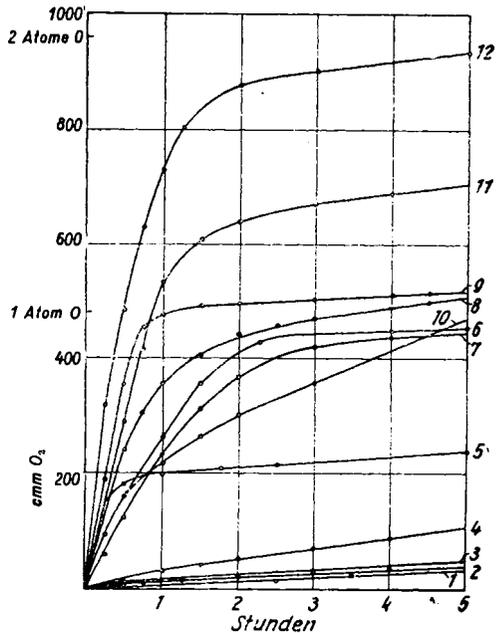
0.5 Atome Sauerstoff:

Coniferylalkohol (I; Kurve 5). Dabei bildet sich ein farbloses, schwer lösliches Kondensationsprodukt, dessen Untersuchung noch aussteht. Die Menge des verbrauchten Sauerstoffs entspricht dem Übergang von Eugenol in Dehydro-diisoeugenol.

≈ 1 Atom Sauerstoff:

Guajacol (Kurve 6). Dabei bilden sich braune Kondensationsprodukte, darunter wahrscheinlich Tetraguajachinon¹³⁾.

Vanillinsäure (Kurve 7). Dabei bildet sich eine hellbraune Säure, anscheinend von höherem Molekulargewicht.



Abbild. 1. Sauerstoffaufnahme einiger Brenzcatechinderivate: $\frac{1}{250000}$ Mol Substanz (bei Säuren Natriumsalz) in 2 ccm Phosphatpuffer p_{H^+} 8 mit 0.5 ccm einer (zentrifugierten) Lösung von 100 mg Fermentpräparat in 25 ccm H_2O mit Luft bei 20° geschüttelt.

- Kurve 1: α -Oxy-propiovanillon,
- Kurve 2: β -Acetoxy-propiovanillon.
- Kurve 3: β -Methoxy-propiovanillon,
- Kurve 4: Propiovanillon,
- Kurve 5: Coniferylalkohol,
- Kurve 6: Guajacol,
- Kurve 7: Vanillinsäure,
- Kurve 8: Ferulasäure,
- Kurve 9: Guajacylaceton,
- Kurve 10: 5-Propyl-ferulasäure,
- Kurve 11: Dihydroferulasäure,
- Kurve 12: Brenzcatechin.

¹²⁾ Über die Darstellung (E. Plankenhorn) wird in anderem Zusammenhang berichtet.

¹³⁾ G. Bertrand, Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 1270 [1903]; Bull. Soc. chim. France [3], **31**, 187 [1904].

Ferulasäure (X; Kurve 8). Dabei bildet sich eine amorphe Säure, die äußerlich dem Lignin gleicht.

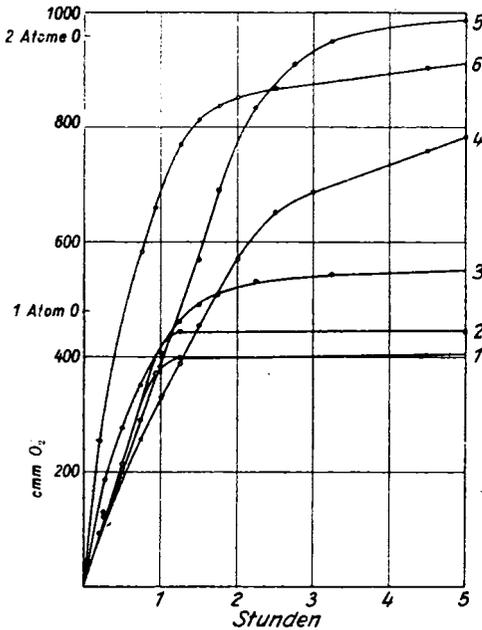
Guajacylacetone (XII; Kurve 9). Dabei bildet sich ein hellbraunes Produkt von höherem Molekulargewicht.

5-Propyl-ferulasäure (XIII; Kurve 10).

1.5 Atome Sauerstoff:

Dihydro-ferulasäure (Kurve 11). Dabei bildet sich eine braune Säure von höherem Molekulargewicht.

In der Abbild. 2 ist das Ergebnis an einer Reihe von Pyrogallolderivaten zusammengestellt. Je Mol. Substanz verbrauchen



Abbild. 2. Sauerstoffaufnahme einiger Pyrogallolderivate: $\frac{1}{25000}$ Mol Substanz (bei Säuren Natriumsalz) in 2 ccm Phosphatpuffer pH 8 mit 0.5 ccm einer zentrifugierten Lösung von 100 mg Fermentpräparat in 25 ccm H_2O mit Luft bei 20° geschüttelt.

Kurve 1: Syringasäure,

Kurve 2: Pyrogallol-1.3-dimethyläther,

Kurve 3: Syringaldehyd,

Kurve 4: 3,5-Dimethoxy-4-oxy-zimtsäure (Sinapinsäure),

Kurve 5: 5-Methyl-pyrogallol-1.3-dimethyläther,

Kurve 6: Pyrogallol.

stoffaufnahme bei Vanillin- und Syringasäure dürfte mit der weiter unten besprochenen Decarboxylierung zusammenhängen.

≈ 1 Atom Sauerstoff:

Syringasäure (XIV, $R_1 = COOH$; Kurve 1). Aus der Lösung des Salzes scheidet sich bei der Dehydrierung eine blaßrötliche Substanz ab. Das Filtrat entwickelt beim Ansäuern Kohlensäure.

Pyrogallol-1.3-dimethyläther (Kurve 2). Dabei bildet sich Cörlignon.

Syringaldehyd (XIV, $R_1 = CHO$; Kurve 3).

≈ 1.5 Atome Sauerstoff:

Sinapinsäure (3.5-Dimethoxy-4-oxy-zimtsäure, Kurve 4). Dabei bildet sich eine höhermolekulare Säure.

2 Atome Sauerstoff:

1-Methyl-3.5-dimethoxy-4-oxy-benzol (XIV, $R_1 = CH_3$; Kurve 5).

Mit dem Vorbehalt, daß die Übersicht noch unvollständig ist, läßt sich sagen: Derivate der Syringareihe nehmen gleich viel oder mehr Sauerstoff auf als die entsprechenden der Guajacylreihe. Am geringsten ist die Sauerstoffaufnahme, wenn in *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl eine Ketogruppe steht. Methingruppen an dieser Stelle begünstigen die Sauerstoffaufnahme, mit Ausnahme des Coniferylalkohols. Methylengruppen in *p*-Stellung wirken besonders günstig. Die beachtenswerte Sauerstoffaufnahme bei Vanillin- und Syringasäure dürfte mit der weiter unten besprochenen Decarboxylierung zusammenhängen.

Schon nach wenigen Stunden fällt beim Einleiten von Luft aus der klaren, wäbr., 0.5—1.5-proz. Lösung das Reaktionsprodukt in reichlichen Mengen aus und es vermehrt sich nach 2 Tagen auf 75—84%. Es löst sich in Alkohol, Aceton, Eisessig. Nach Entfernung geringer ätherlöslicher Anteile und Umfällung aus sehr verdünnter Lauge entspricht es der Zusammensetzung $(C_{10}H_{10}O_3)_x$ (= Guajacylaceton—2H), was auch mit der Messung in der Warburg-Apparatur übereinstimmt.

$C_{10}H_{10}O_3$ (178). Ber. C 67.4, H 5.6, OCH_3 17.4. Gef. C 67.3, H 5.6, OCH_3 17.9.

Durch Methylierung wird ein Produkt der annähernden Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_3$ erhalten.

$C_{11}H_{12}O_3$ (192). Ber. C 68.1, H 6.4, OCH_3 30.9. Gef. C 68.7, H 6.3, OCH_3 32.3.

Demnach sind nur ganz wenige Phenolgruppen verschwunden. Vielleicht liegt ein Polymeres von XVI vor.

Dehydrierung der Dihydroferulasäure: Die Verbindung liefert mit fast 90% Ausbeute eine hellbraune Säure, der entsprechend dem Sauerstoffverbrauch einigermassen die Formel 2 Dihydroferulasäure—6H = $(C_{20}H_{18}O_8)_x$ entspricht.

Ber. C 62.17, H 4.69, OCH_3 16.06. Gef. C 62.87, H 5.16, OCH_3 15.74.

Die Carboxylgruppen sind noch erhalten. Methyliert und verseift enthält sie 21% Methoxyl. Daraus läßt sich errechnen, daß auf 5 Mol. Dihydroferulasäure 3 Phenolhydroxyle durch Ätherbildung verschwunden sind.

Dehydrierung der Syringasäure: Aus der Lösung des Salzes scheidet sich unter Verbrauch von 0.8 Atomen Sauerstoff je Mol. ein blaßrötlicher, alkaliunlöslicher Stoff ab (ungefähr 50%). Er enthält nach dem Auskochen mit Wasser noch eine geringe Menge Natrium, das erst mit verd. Salzsäure entfernt wird. Offenbar liegt ein unlösliches Natriumsalz vor. Gegenüber der Syringasäure (C 54.5%, H 5.1%, OCH_3 31.3%) ist der Kohlenstoff- und Methoxylgehalt bedeutend angestiegen (C 62.0%, H 5.5%, OCH_3 38.7%). Da auch die Reaktionslösung beim Ansäuern lebhaft Kohlensäure entwickelt, ist zu schließen, daß eine starke Decarboxylierung eingetreten ist. Das Reaktionsprodukt ist aber noch nicht einheitlich. Bei der Zugabe von kaltem Aceton entsteht zunächst eine klare Lösung, aus der sich aber nach ganz kurzer Zeit wieder mehr als die Hälfte der Substanz amorph abscheidet und dann unlöslich bleibt. Dieser acetonunlösliche Anteil (C 61.3%, H 5.6%, OCH_3 38.6%) ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, in geringem Maße in heißem Eisessig löslich, völlig in heißem Dioxan, während der acetonlösliche Anteil (C 61.9%, H 5.5%, OCH_3 38.1%) auch von Essigester und heißem Alkohol gelöst wird. Ein analytischer Unterschied besteht nur hinsichtlich der phenolischen Hydroxyle: Die acetonunlösliche Substanz nimmt in Pyridin 2.3% Acetyl auf, die lösliche 4.4%. Mit Dimethylsulfat und Alkali wird der Methoxylgehalt nur sehr wenig erhöht, und gegen Kaliumpermanganat ist die Substanz äußerst beständig. Diese Feststellungen führen zu der Vermutung, daß ein Polyäther vorliegt von der Art, wie er bei der Vanillinsäure vorgeschlagen wurde. Die Gliederzahl dürfte zwischen 5 und 10 liegen.

Die Übersicht über die wenigen untersuchten Fälle ergibt: Bei der Vanillin- und Syringasäure weitgehende Decarboxylierung mit Bildung vieler Ätherbindungen; bei der Ferulasäure teilweise Decarboxylierung

mit Bildung einzelner Ätherbindungen bei gleichzeitigen Kondensationen neben dem Phenolhydroxyl; bei der Dihydroferulasäure umfangreiche Verätherung, offenbar unter Mitwirkung der Seitenkette, aber ohne Decarboxylierung (der hohe Sauerstoffverbrauch läßt nebenher Kondensationsreaktionen erwarten); beim Guajacylacetone Polymerisation des Dehydroproduktes ohne Ausbildung von Ätherbindungen.

Abgesehen vom letzten Beispiel ist das Verschwinden von Phenolhydroxyl unter Bildung von Äthersauerstoff die vorherrschende Erscheinung. Das Lignin paßt unmittelbar unter diese Modellsubstanzen, von denen die Dihydroferulasäure vom Standpunkt der Ligninchemie die interessanteste sein dürfte.

Durch die Untersuchung erhält die Arbeitshypothese eine Stütze, daß das Lignin durch enzymatische Dehydrierung von Phenolen der Phenylpropangruppe entsteht.

Weitere Einblicke sind zu erwarten, wenn die untersuchten Stoffe gründlicher erforscht und die Beispiele vermehrt sind. Hierüber hofft H. Richtzenhain demnächst berichten zu können.

Zum Schluß sollen einige präparative Angaben folgen:

Herstellung des Fermentpräparates: 2.5 kg Champignons werden durch eine Fleischmaschine gegeben, und der entstandene Brei wird unter Zugabe von Seesand mittels einer hydraulischen Presse abgepreßt. Der Preßkuchen wird wiederholt mit etwas Wasser angerührt und wieder abgepreßt. Man erhält so 2.1—2.4 l Extrakt.

Zur Messung der Aktivität wird manometrisch nach Barcroft-Warburg bestimmt, wieviel Sauerstoff in 30 Min. durch 0.1 ccm Extrakt auf $\frac{1}{25\,000}$ Mol Ferulasäure (als Natriumsalz in 2.4 ccm Phosphatpuffer von p_H 8 gelöst) bei 20° übertragen wird. Die gefundenen Werte schwanken bei mehreren Ansätzen zwischen 90 und 110 cmm.

Um ein haltbares Trockenpräparat zu gewinnen, wird der Extrakt unter Eiskühlung mit 1.5 l 95-proz. Alkohol versetzt, wobei eine wenig aktive Fällung entsteht, welche abzentrifugiert wird. Durch Zugabe von weiteren 3 l Alkohol zu der Lösung entsteht eine weitere Fällung, die mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vak. getrocknet wird: 6.5—7.5 g graubraunes Pulver, das sich in Wasser nicht vollständig löst. Dieses Präparat, von welchem 1 mg in 30 Min. 60—80 cmm Sauerstoff überträgt, ist für präparative Ansätze genügend rein.

Ein aktiveres Präparat erhält man, wenn der Extrakt zuerst mit 2 l Alkohol (Fällung verworfen) und dann nochmals mit 2 l Alkohol gefällt wird. Von dieser 2. Fällung (welche ebenfalls in Wasser nicht völlig löslich ist) überträgt 1 mg 140—150 cmm Sauerstoff. Dieses Präparat wurde für die Warburg-Messungen benutzt.

3-Methoxy-4-oxy-5-propyl-zimtsäure (XIII).

a) 3-Methoxy-4-oxy-5-propyl-benzaldehyd (5-Propyl-vanillin) erhält man durch katalytische Hydrierung von 5-Allyl-vanillin¹⁵⁾ in Eisessig mit Pd/BaSO₄-Katalysator. Aus Petroläther derbe farblose Prismen vom Schmp. 57°.

C₁₁H₁₄O₃. Ber. C 68.02, H 7.27. Gef. C 68.19, H 7.45.

b) 3-Methoxy-4-oxy-5-propyl-zimtsäure (XIII) erhält man durch 3-stdg. Erhitzen im Wasserbad von 12 Tln. 5-Propyl-vanillin, 25 Tln. Malonsäure, 40 Tln. Pyridin und 2 Tln. Piperidin. Aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 143—144°.

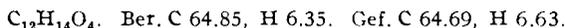
C₁₃H₁₆O₄. Ber. C 66.08, H 6.87. Gef. C 66.24, H 7.01.

Guajacylacetone (XII).

a) Acetylisoegenoloxyl: 15 g Acetylisoegenol werden in 75 ccm Chloroform gelöst und nach Zugabe von 650 ccm einer Benzopersäurelösung (1.456 g aktiver

¹⁵⁾ L. Claisen u. O. Eisleb, A. 401, 117 [1913].

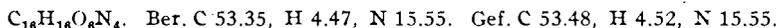
Sauerstoff) 56 Stdn. im Eisschrank stehen gelassen. Sauerstoffverbrauch 1.15 g (Theor. 1.16 g). Zur Entfernung von Benzoesäure und überschüss. Benzopersäure wird die Chloroformlösung wiederholt mit verd. Sodalösung ausgeschüttelt. Durch Vakuumdestillation erhält man Acetylisoeugenoloxyd als fast farbloses Öl vom Sdp._{0.3} 117°.



b) Umlagerung zu XII: 10 g Acetylisoeugenoloxyd werden mit einer Mischung von 2 ccm konz. Schwefelsäure und 40 ccm Eisessig versetzt, wobei sich die Flüssigkeit erwärmt. Man setzt 1 Stde. auf das Wasserbad und gießt dann in 300 ccm Wasser. Nach Zugabe von Soda bis zur alkalischen Reaktion läßt man über Nacht stehen und extrahiert dann mit Äther. Aus dem nach Abdestillieren des Äthers hinterbliebenen Rückstand wird mit Girard-Reagens XII abgetrennt. 2.7 g gelbes Öl vom Sdp._{0.2} 115°.



2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus Alkohol orangegelbe verfilzte Nadeln vom Schmp. 125°.

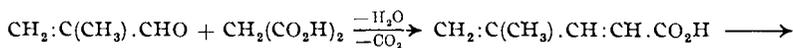


Dem von Hrn. Doz. Dr. E. Wiesenberger geleiteten Mikrolaboratorium danken wir für die Ausführung der zahlreichen Mikroanalysen, Frl. G. Schwegler für ihre fleißige und geschickte Hilfe.

158. Theo Lennartz: 2-Methyl- $\Delta^{1,3}$ -butadien-carbonsäure-(4) (Isoprencarbonsäure) und ihre Polymerisationsprodukte (Carboxylkautschuk). (Über Polymerisationsreaktionen von Dienen, IV. Mitteil. *).

[Aus d. Chem. Abteil. d. Forschungsinstituts für Chemotherapie, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 17. August 1943.)

Isoprencarbonsäure (γ -Methyl-vinylacrylsäure, 2-Methyl- $\Delta^{1,3}$ -butadien-carbonsäure-(4), 4-Methyl- $\Delta^{2,4}$ -pentadiensäure, I) konnte durch Kondensation von α -Methyl-acrolein mit Malonsäure in Pyridin bei Gegenwart von Piperidin erhalten werden. Sie krystallisiert in farblosen Blättchen vom Schmp. 56.5° und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in warmem Wasser löslich.



I.



II.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches muß beim Ansäuern der Pyridinlösung jede Erwärmung peinlichst vermieden werden, da sonst Polymerisation eintritt und als Reaktionsprodukt nur Polyisoprencarbonsäure (II) in Form einer gequollenen, kautschukartig elastischen Masse gewonnen wird. Diese ist nur noch in Tetrahydrofuran, Dioxan, Eisessig und verd. Methanol in der Hitze, ferner in verd. Lauge löslich und kann mit Säure daraus wieder gefällt werden. Zur weiteren Reinigung des Poly-

* I. und II. Mitteil.: Th. Wagner-Jauregg, A. 488, 176 [1931]; 496, 52 [1932]; III. Mitteil.: Th. Lennartz, B. 76, 831 [1943].