

theoret. Menge Wasserstoff verbraucht worden war, wurde über Drierit getrocknet, der Alkohol im Vak. verdampft und der krystalline Rückstand aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Weiße Blättchen, Schmp. 77—80°.

$C_{16}H_{16}O_3$. Ber. C 74.96, H 6.30. Gef. C 74.89, 75.05, H 6.44, 6.49.

n-Propylguajacol (4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol): 1) Durch Reduktion von Propioguajacon nach E. Clemmensen: 5 g Propioguajacon wurden mit Zink-Amalgam und Salzsäure reduziert, mit Wasserdampf destilliert, ausgeäthert und fraktioniert. Ausb. 3.8 g, d. s. 76% d. Th., Sdp. 244—245°. $n_{D_20}^{20}$ 1.51951. Schmp. des Benzoats 74°.

2) Durch Hydrieren von Isoeugenol in methylalkohol. Lösung mit 3% Pd-BaSO₄-Katalysator: Sdp. 243—244°. $n_{D_20}^{20}$ 1.52208. Nach nochmaligem Hydrieren der Verbindung $n_{D_20}^{20}$ 1.52216.

3) Reinigung über das Benzoat nach D. E. Levin und A. Löwy⁹⁾: Sowohl aus dem 2-mal hydrierten als auch aus dem nach E. Clemmensen gewonnenen Produkt dargestellt, Schmp. 73—74°. Dieses wurde mit überschüss. 10-proz. Kalilauge in alkal. Lösung verseift. Aus der Alkalilösung fällt durch CO₂ das Phenol aus. Hierbei ist für große Verdünnung zu sorgen, da sonst das Phenolat bzw. Kaliumbenzoat ausfällt. Sdp. 242—243°. $n_{D_20}^{20}$ 1.52197 (auch dieses Produkt wurde zur Oxydation verwendet).

Bei der Durchführung der Versuche wurden wir von Fr. U. Siegens aufs beste unterstützt, wofür ihr auch an dieser Stelle gedankt sei.

95. K. Kratzl und H. Däubner: Über die Sulfitkochen von Phenylpropanderivaten und Chalkonen.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien, Organ. Abteil.
u. Abteil. f. Chemie d. Holzes.]

(Eingegangen am 29. April 1944.)

Bei der hervorragenden technischen Bedeutung, die die Sulfitierung des Lignins für den Aufschluß des Holzes besitzt, ist der Mechanismus dieser Reaktion schon vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen¹⁾. Wie aus Oxydationsversuchen, die sowohl bei Ligninsulfonsäuren als auch bei Lignin selbst zu Vanillin führen, zu schließen ist, befindet sich die Sulfogruppe wohl in der Seitenkette eines sich vom Phenylpropan ableitenden Bausteines. Für die Sulfitierung sind von den vielen in Erwägung gezogenen Möglichkeiten, neben Ringspaltungsreaktionen, vor allem 2 Reaktionen von Interesse: der Austausch des alkoholischen Hydroxyls gegen die Sulfogruppe und die Anlagerung von Sulfit an eine — vielleicht sekundär entstandene — Doppelbindung. A. v.

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 1933, 1895.

¹⁾ Vergl. dazu E. Hägglund, Holzchemie, 2. Aufl., Akad. Verl. Ges. m. b. H., Leipzig 1939, S. 145 usw.

Wacek und Mitarbeiter²⁾ haben in letzter Zeit eine große Zahl von Modellsubstanzen synthetisiert, welche Sauerstoffgruppen in wechselnder Stelle in der Seitenkette von Phenylpropanabkömmlingen, die auch im Kern verschieden substituiert sind, enthalten.

Wir untersuchten nun das Verhalten etlicher solcher Bausteine gegen Sulfit, vorwiegend unter den Bedingungen der technischen Kochung. Da im Verlauf der oben erwähnten Arbeiten auch die zu erwartenden Sulfonsäuren hergestellt worden waren, war die Möglichkeit zur Identifizierung mit konstitutionsmäßig festliegenden Verbindungen gegeben. Die Umsetzung eines alkoholischen Hydroxyls mit Sulfit wurde von S. Heden und B. Holmberg³⁾ zur Erklärung eines Teiles der Sulfittierungsmöglichkeiten im Lignin herangezogen. Es wurde hierbei nur dann die Bildung einer Sulfonsäure gefunden, wenn sich das alkoholische Hydroxyl in α -Stellung zum Phenylkern befindet. Eine Bestätigung dieses Befundes erbrachte die von uns durchgeführte Sulfitkochung des Phenyläthylcarbinols, das in 25-proz. Ausbeute die Phenylpropansulfonsäure ergab.

H. Hibbert und Mitarbeiter⁴⁾ isolierten durch Äthanolyse des Holzes das α -Oxy-propioquajacon, eine Verbindung, die eine sekundäre alkoholische Oxygruppe besitzt. Bei der Sulfitkochung konnte die Propioquajacon- α -sulfonsäure nicht isoliert werden. Ketole ähnlicher Bauart, wie Methylbenzoylcarbinol, Acetylbenzylcarbinol, sowie Benzoin ergaben praktisch keine Sulfittierung. Auch beim Benzylphenylcarbinol wurde das Ausgangsprodukt zu 90% unverändert zurückerhalten. Für die Sulfittierbarkeit des Lignins scheint der Austausch von sekundärem alkoholischen Hydroxyl gegen Sulfit nicht die alleinige Erklärung zu bieten, da die Ausbeuten bei diesen Reaktionen verhältnismäßig gering sind, bzw. diese Reaktionen langsamer vor sich gehen, während bekanntlich beim Holz die Sulfittierung schon bei 70°⁵⁾, ja sogar bei Zimmertemperatur beobachtet wurde.

Auch die zweite Reaktion, die Anlagerung an eine Doppelbindung, wurde schon frühzeitig in Betracht gezogen. Da diese für Lignin nicht typisch ist, wurde von K. Freudenberg⁶⁾ ihre intermediäre Bildung durch Wasserabspaltung in der Seitenkette vermutet. Bei sekundären Hydroxylen in α -Stellung zum Phenylkern tritt diese Reaktion besonders leicht ein⁷⁾, wobei die im Kern entsprechend substituierten Phenylpropanderivate in den Typus des Isoeugenols übergehen. Wir konnten durch tagelanges Schütteln von Isoeugenol und Anethol mit Schwefliger Säure bei Zimmertemperatur nur wenige Prozent an wasserlöslichen harzigen Produkten erhalten.

²⁾ A. v. Wacek, K. Kratzl u. A. v. Bézard, B. 75, 1348 [1942]; K. Kratzl, B. 76, 895 [1943]; A. v. Wacek, B. 77, 85 [1944].

³⁾ Svensk kem. Tidskr. 57, 257 [1935]; 58, 207 [1936].

⁴⁾ A. B. Cramer, M. J. Hunter u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 509 [1939]; H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 725 [1939].

⁵⁾ E. Hägglund, A. Ekwall u. J. Hostomsky, Wekbl. Papfab. 63, Sond. Nr. 23 A, 26 [1932]; W. Lautsch, Cellulosechem. 22, 28 [1944] Ref.

⁶⁾ Tannin, Cellulose, Lignin, Verlag J. Springer, Berlin 1933, S. 127.

⁷⁾ M. M. A. Béhal u. M. Tiffeneau, Bull. Soc. Chim. France [4] 3, 301 [1908].

Tritt als weitere funktionelle Gruppe Hydroxyl in die Seitenkette, wie es beim Zimtalkohol der Fall ist, soll die Sulfitierbarkeit etwas erhöht werden⁸⁾. M. S. Kharasch und Mitarbeiter⁹⁾ fanden, daß der Zimtalkohol nur bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Sauerstoff abgebenden Mitteln schnell sulfoniert wird. In Übereinstimmung mit dieser Arbeit und den negativen Befunden anderer Autoren^{3) 10) 11)} konnten wir bei der Sulfitkochung des Zimtalkohols das Ausgangsprodukt nahezu quantitativ zurückgewinnen.

Tritt hingegen eine Carbonylgruppe neben die Doppelbindung, so erfolgt quantitative Anlagerung. Diese Reaktion wurde namentlich beim Zimtaldehyd genauer untersucht. Wir sulfonierten im Unterschied zu den bisherigen Arbeiten¹²⁾ unter technischen Aufschlußbedingungen, wobei festgestellt werden konnte, daß sich trotz hoher Temperatur und stark saurer Kochung die Bisulfitverbindung der Zimtaldehydhydrosulfonsäure bildet. Die quantitativen Verhältnisse sind in einer Tafel im Versuchsteil zusammengefaßt.

Wird die „Ablauge“ der Kochung aus Zimtaldehyd bei Anwesenheit von freier Säure eingedampft, so tritt Braun- bis Schwarzfärbung unter Verharzung auf. Es werden hierbei das Bisulfit-SO₂ abgespalten (die Harze zeigen keine H₂S-Entwicklung mit Zink-Salzsäure) und die freie Zimtaldehydhydrosulfonsäure gebildet. Auch diese spaltet, im Wasserbad erwärmt, SO₂ ab, wie durch Versuche an einer freien Sulfonsäure, die durch Entfernen des Ba aus dem Ba-Salz mit Kationenaustauschern gewonnen wurde, nachgewiesen werden konnte. Bemerkenswert ist das Absinken der Wasserlöslichkeit, das einerseits auf den geringeren SO₃H-Gehalt, andererseits aber wohl auf Molekülvergrößerung zurückgeführt werden muß, da die Dialysierbarkeit der wäßrigen Harzlösung, durch Membranen bestimmter Porenweite, stark abnimmt. Es scheint an der freien Aldehydgruppe eine Kondensation bzw. Polymerisation einzutreten, wie sie am Zimtaldehyd selbst beobachtet werden konnte^{13) 14)}. Es ist somit eine interessante Analogie im Verhalten dieser Stoffe zu den freien Ligninsulfonsäuren zu bemerken, da diese bekanntlich leicht polymerisieren. Die wäßrige Lösung dieser Harze gibt mit Benzylthiuroniumhydrochlorid eine amorphe, der Ligninsulfonsäure qualitativ sehr ähnliche Fällung, während das einfache Salz nur ein farbloses Öl liefert. Aus der Analyse der Fällungsprodukte ist ersichtlich, daß ein beträchtlicher Teil des Schwefels beim Eindampfen als SO₂ abgespalten wurde. Auch mit anderen Fällungsmitteln, die mit allen von uns bisher hergestellten Modellsulfonsäuren keine schwerlöslichen Salze gaben, wurde mit der gelösten „polymerisierten“ Zimtaldehydhydrosulfonsäure eine Fällung erhalten, die qualitativ der Ligninsulfonsäurefällung sehr ähnlich ist.

⁸⁾ H. Labbé, Bull. Soc. chim. France [3] 21, 1078 [1899].

⁹⁾ M. S. Kharasch, E. M. May u. F. R. Mayo, Journ. org. Chemistry 3, 175 [1939].

¹⁰⁾ Ch. A. Sankey u. H. Hibbert, Canad. Journ. Res., 5, 1 [1931].

¹¹⁾ J. Dupont u. L. Labaune, C. 1913 II, 262.

¹²⁾ Fr. Häusler, B. 24, 1806 [1891]; E. Knoevenagel, B. 37, 4046 [1904]; P. Klason, B. 53, 706 [1920]; E. Hägglund, Cellulosechem. 6, 29 [1925].

¹³⁾ E. Hägglund, Cellulosechem. 6, 31 [1925].

¹⁴⁾ P. Klason, B. 58, 1761 [1925].

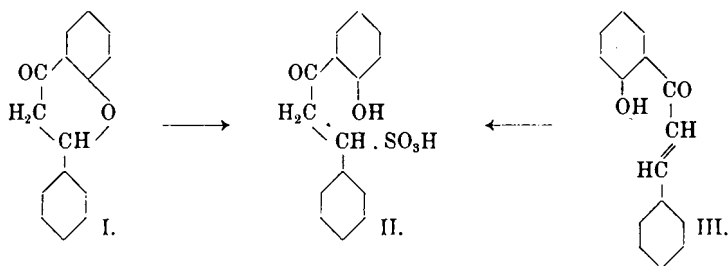
Diese Harze sind vollkommen amorph, wie uns Debye-Scherrer-Aufnahmen bewiesen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Ligninsulfonsäuren und der Zimtaldehydhydrosulfonsäure besteht aber darin, daß letztere labiler ist und bei längerem Kochen mit verd. Säuren teilweise SO_2 abspaltet, wie uns quantitative Versuche zeigten.

Die Konstitution der Zimtaldehydhydrosulfonsäure ist bisher nur aus Analogieschlüssen festgelegt. Da diese, wie oben erwähnt, kein kristallisierendes Benzylthiuroniumsalz ergab, und wir annahmen, daß die freie Aldehydgruppe Anlaß zu Nebenreaktionen geben könnte, oxydierten wir diese zur Säure. Das Benzylthiuroniumsalz der so gebildeten β -Sulfo-hydrozimsäure erwies sich mit dem Benzylthiuroniumsalz der β -Sulfo-hydrozimsäure, die durch Anlagerung von Bisulfit an Zimtsäure gewonnen wurde, deren Konstitution bekannt ist, als identisch. Die α -Sulfo-hydrozimsäure gibt ein Benzylthiuroniumsalz, das einen anderen Schmelzpunkt und andere Eigenschaften besitzt. Somit ist auch für den Zimtaldehyd der Eintritt der Sulfogruppe in α -Stellung zum Phenylkern bewiesen.

Die Bisulfitverbindungen des Zimt- bzw. Crotonaldehyds geben gut kristallisierende Benzylthiuroniumsalze, welche aber besonders zersetzlich sind.

Tritt die Carbonylgruppe als Ketogruppe auf, wie z. B. im 4-Oxy-3-methoxy-styryl-methyl-ke-ton, so erfolgt ebenfalls neben der Anlagerung die Bildung der Bisulfitverbindung. Ist sie einem Phenylkern benachbart, so gelangt man zum Typus der Chalkone, die als Modellsubstanzen für zwei durch eine C^3 -Brücke verbundene Phenylkerne schon frühzeitig von A. v. Wacek und E. David¹⁵⁾ Verwendung gefunden hatten. Die Fähigkeit ähnlich gebauter Verbindungen, Sulfit zu addieren, hatte schon E. Knoevenagel¹⁶⁾ beschrieben.

Auch bei den Chalkonen tritt die Sulfogruppe in α -Stellung zum Phenylkern ein, wie wir durch vergleichende Aufspaltung des Flavanons (I), die wir nach H. Richtzenhain¹⁷⁾ durchführten, beweisen konnten.



Es bildet sich hierbei die β -[2-Oxy-benzoyl]- α -phenyl-äthan- α -sulfonsäure (II), deren Benzylthiuronium- und β -Naphthylaminsalz mit dem durch Anlagerung von Bisulfit an α -Oxy-chalkon (III) erhaltenen keine Schmp.-Erniedrigung ergaben. Die Sulfitanlagerung geht weitgehend quantitativ vor sich. Da auch die Chalkone gut zugängliche Stoffe sind, können auf

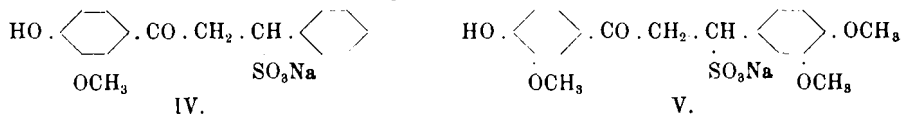
¹⁵⁾ B. 70, 190 [1937].

¹⁶⁾ B. 37, 4046 [1904].

¹⁷⁾ B. 72, 2152 [1939].

diesem Weg größere Mengen von Sulfonsäuren für Modellzwecke bequem hergestellt werden.

So wurde das 4-Oxy-3-methoxy-chalkon und daraus die β -Vanilloyl- α -phenyl-äthan- α -sulfonsäure (IV) dargestellt, sowie die α -[3,4-Dimethoxy-phenyl]- β -vanilloyl-äthan- α -sulfonsäure (V) durch Sulfitanlagerung an das bisher unbekannte 4-Oxy-3-methoxy-3'.4'.-dimethoxy-chalkon.

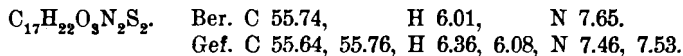


Beschreibung der Versuche.

Sulfitaufschluß der Oxyverbindungen.

5 g der reinen Substanz, 3,5 g Na-bisulfit und 100 ccm 4-proz. Schweflige Säure 19 Stdn. bei 135° im Einschlußrohr geschüttelt. Inhalt mit Äther extrahiert, mit Bicarbonat und Wasser gewaschen und der nach Abdampfen gewonnene nicht umgesetzte Anteil bestimmt. Nach Umkrystallisieren wurde durch Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsprodukt identifiziert. Nach Einengen der wäbr. Lösung im Vak. unter Stickstoff wurden die u. U. gebildeten Sulfonsäuren je nach den zu erwartenden Eigenschaften isoliert bzw. identifiziert. Sie lagen fast durchwegs als Vergleichsstoffe vor. Hierbei wurde entweder auf ein kleines Vol. eingengt, neutralisiert und mit einer 10-proz. Benzylthiuroniumhydrochloridlösung (Bth.) gefällt oder zur Trockne verdampft, im Vak. getrocknet und mit absol. Alkohol extrahiert. Es wurden immer 2 Parallelversuche durchgeführt, die auf 3—5% übereinstimmten.

α -Oxy-propioquajacon¹⁸⁾ ergab 85% zurückgewonnenes Ausgangsprodukt, Methylbenzoylcarbinol¹⁹⁾ 73% und Phenylacetylcarbinol 90%. Die letztgenannten Ketole lagen in nicht ganz reiner Form vor. Beim Benzoin und Phenylbenzylcarbinol wurden 95% zurückerhalten. Phenyläthylcarbinol²⁰⁾ hingegen ergab beim Kochen mit konz. Kochsäuren 4%, bei der üblichen Kochung 25% Phenylpropan- α -sulfonsäure, die durch ihr bei 173° schmelzendes Thiuroniumsalz, das mit dem aus Phenylpropansulfonsäure erhaltenen keine Schmp.-Erniedrigung gab und durch die Analysen identifiziert wurde.



Da Ketole vom Typus des Methylbenzoylcarbinols leicht oxydierbar sind, wurde für Vergleichszwecke das Phenylmethyldiketon aus dem uns in größeren Mengen zur Verfügung stehenden Phenylaceton durch Oxydation mit Selendioxyd dargestellt. Molare Mengen von Phenylaceton und Selendioxyd wurden in etwas reinem Äther durch mehrstdg. Kochen am Rückflußkühler zur Reaktion gebracht, bis alles Selendioxyd verbraucht war. Nach Fraktionieren im Vak. (92—93°/12 mm) Ausb. 40%. Mit Hydroxylamin in verd. Alkohol bildete sich das krystalline Dioxim, das die bekannte rote Nickelfällung gab.

¹⁸⁾ A. B. Cramer u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 2205 [1939].

¹⁹⁾ K. v. Auwers, A. 526, 143 [1936].

²⁰⁾ A. Klages u. B. Allendorf, B. 31, 998 [1898].

Sulfitanlagerung an Phenylpropanderivate mit Doppelbindungen.

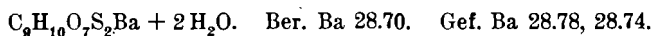
Isoeugenol und Anethol ergaben bei 6-tägigem Schütteln mit freier Schwefliger Säure nach Neutralisation mit Bariumcarbonat nur Spuren wasserlöslicher Harze. Beim Zimtalkohol wurden durch Kochen mit Natriumbisulfitlösung (12 u. 24 Stdn.) gegen 90% zurückgewonnen.

Tafel.

Vers. Bez.	Substanz	Vor der Kochung		Nach der Kochung				Anmerkungen. Kochdauer: 19 Stdn. im Einschlußrohr geschüttelt
		p _H	SO ₂	bei 120°		bei 135°		
		p _H	SO ₂	p _H	SO ₂	p _H	SO ₂	
1	- H ₂ SO ₃	1.15	4.2	1.15	1.2	1.2	1.82	100 ccm 4.2% H ₂ SO ₃
2	NaHSO ₃ + H ₂ SO ₃	1.25	6.35	1.65	2.61	1.35	3.22	100 ccm 4.2% H ₂ SO ₃ + 3.5 g NaHSO ₃
3	NaHSO ₃	3.8	4.8	3.0	3.9	3.0	3.84	7.8 g NaHSO ₃ in 100 ccm Wasser
A	Zimtaldehyd + H ₂ SO ₃		5.04	1.0	1.6	0.9	0.94	120 ccm 4.2% H ₂ SO ₃ (ber. 2 Mol SO ₂ auf 5 g Zimtaldehyd)
B	Zimtaldehyd + NaHSO ₃ + H ₂ SO ₃		6.36	1.05	0.28	0.8	0.64	100 ccm 4.2% H ₂ SO ₃ + 3.5 g NaHSO ₃ + 5 g Zimtaldehyd
C	Zimtaldehyd + NaHSO ₃		4.8	2.25	0.86	1.45		7.8 g NaHSO ₃ in 100 ccm Wasser (2 Mol auf 5 g Zimtaldehyd)

Das p_H wurde mit einer Glaselektrode gemessen und der SO₂-Gehalt mit Jodlösung titriert. Vers. 1 zeigt, daß freie Schweflige Säure schnell zerfällt, wobei das an sich niedrige p_H nur wenig Änderung erfährt. Je höher der Basengehalt, um so höher ist die Stabilität der Kochsäure. Natriumbisulfitlösung allein ist am haltbarsten. Eine Temperatursteigerung von 120° auf 135° hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Abnahme von SO₂ und p_H. Ist Zimtaldehyd zugegen, so bleibt die Wasserstoff-Ionen-Konzentration höher, eine Erscheinung, die mit der Bildung der starken Säuren, wie sie die Sulfonsäuren sind, erklärbar ist. (Vers. A, B, C.) Der SO₂-Gehalt nimmt bei der Kochung stark ab und wird bei der Verwendung von 2 Mol. Bisulfit O, da die Partner quantitativ reagieren. Die Blindversuche zeigten nach der Kochung keinerlei Verfärbung, ist jedoch Zimtaldehyd zugegen, nimmt die Lösung eine gelborange bis braune Färbung an, wobei sich größere Mengen Schwefel abscheiden.

Zimtaldehyd (Tafel): Wird das Reaktionsgemisch des Versuches A ausgeäthert und mit Ba-Carbonat neutralisiert, filtriert und im Vak. eingedampft, so erhält man ein weißliches Ba-Salz.



Die Krystallwasserbestimmung ergab einen etwas größeren Gewichtsverlust, doch trat beim Trocknen bei 60° schon teilweise Zersetzung auf. Eine Probe des Salzes mit Zink-Salzsäure erhitzt, ergab starke H₂S-Entwicklung.

Beim Abdampfen der Lösung vom Versuch B im Wasserbad erhält man grüne bis braune Harze, die nach Lösen im Wasser und Filtration mit Bth. braune, flockige, gut filtrierbare Fällungen ergaben. Die Analyse nach Trocknen im Vak. (50°) ergab 9.9 u. 10.04% S und 5.06 u. 5.14% N. Für das Thiuroniumsalz der Zimtaldehydhydrosulfonsäure berechnet sich: C₁₇H₂₀O₄N₂S₂ 16.85% S und 7.37% N. Es ist also ein beträchtlicher Teil der Sulfogruppe beim Eindampfen abgespalten worden. Wird die freie Säure, dargestellt durch Behandlung des Bariumsalzes der Zimtaldehydhydrosulfonsäure mit Wofatit K, eingedampft, so bildet sich ebenfalls unter Abspaltung von SO₂ ein schwarzes Harz. Die davon durchgeführten Debye-Scherrer-Aufnahmen ließen keine Gitterstruktur erkennen.

Oxydation des Zimtaldehydhydrosulfonsäuren Bariums: 5 g Ba-Salz¹²⁾, 6 g AgNO₃ in 100 ccm Wasser gelöst. Es wurde 1-n. Bariumhydroxyd so lange hinzugefügt, bis keine Ag-Ausscheidung bemerkbar war. Nach Filtration und Ansäuern wurde mit Bth. gefällt. Weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 149°.

C₂₅H₃₀O₅N₄S₃. Ber. C 53.34, H 5.38. Gef. C 53.29, 53.26, H 5.32, 5.38.

Mit dem Thiuroniumsalz aus dem Anlagerungsprodukt von NaHSO₃ an Zimtsäure nach C. Walet²¹⁾ keine Schmp.-Erniedrigung.

β-Phenyl-α-sulfohydrozimtsäure: Dargestellt in Anlehnung an C. H. K. Mulder²²⁾. 10 g Benzylbrommalonsäure wurden decarboxyliert, mit Natronlauge neutralisiert und mit der molaren Menge Bisulfit in wenig Wasser gekocht. Die Fällung mit Bth. ergab 12.5 g, d. s. 61% d. Theorie. Schmp. aus Alkohol 173—174°.

C₂₅H₃₀O₅N₄S₃. Ber. N 9.96. Gef. 9.63, 9.60.

Benzylthiuroniumsalz der Zimtaldehydbisulfitverbindung: Dargestellt analog der Arbeitsweise nach A. v. Wacek und K. Kratzl²³⁾. Schmp. 98—108°, unscharf. Schwer umkrystallisierbar.

C₁₇H₂₀O₄N₂S₂. Ber. C 53.64, H 5.30, N 7.37, S 16.85.
Gef. C 53.75, 53.56, H 5.40, 5.35, N 7.18, S 16.96.

Diese gut stimmende Analyse ergab das zuerst anfallende Produkt. Die analoge Verbindung des Crotonaldehyds hatte den Schmp. 158° (Zers. unscharf).

C₂₂H₁₈O₄N₂S₂. Ber. N 8.83, S. 20.00. Gef. N. 8.50, S 19.40.

Anlagerung von Bisulfit an 4-Oxy-3-methoxy-styryl-methyl-keton: 10 g vom Schmp. 129°²⁴⁾, 10.8 g NaHSO₃ und 54 ccm

²¹⁾ A. 154, 63 [1870].

²²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51, 174 [1932].

²³⁾ B. 76, 1209 [1943].

²⁴⁾ A. McGookin u. D. J. Sinclair, Journ. chem. Soc. London 1926, 1578.

Wasser 2 Stdn. gekocht. Das Bisulfit wird vollständig verbraucht, zur Trockne verdampft, mit absol. Alkohol extrahiert.

Rückstand in wenig H₂O aufgenommen, mit Alkohol krystallin gefällt.

C₁₁H₁₄O₉S₂Na₂. Ber. Na 11.5. Gef. Na 11.37, 11.44.

β -[2-Oxy-benzoyl]- α -phenyl-äthan- α -sulfonsäure: a) Durch Anlagerung von Bisulfit an *o*-Oxy-chalkon. 5 g²⁵⁾, 2.3 g NaHSO₃ und 25 ccm Wasser 2 Stdn. gekocht. 20% Chalkon zurückgewonnen. Nach Fällen mit Bth. weiße Nadeln. Schmp. 192°. Schmp. des β -Naphthylaminsalzes 191° (Zers.) b) Durch Spaltung des Flavanons nach H. Richtzenhain¹⁷⁾. Bei der Darstellung des Flavanons²⁵⁾ wurde 36 Stdn. mit Salzsäure gekocht und das anfallende Krystallgemisch aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so in einem Ansatz 50% Ausbeute. Nach üblicher Sulfitspaltung 60% Flavanon zurückerhalten. Mit Bth. und β -Naphthylaminhydrochlorid wurden Salze erhalten, die den gleichen Schmelzpunkt zeigen und mit den oben dargestellten keine Schmelzpunktserniedrigung ergeben. c) Durch Sulfitkochung des *o*-Oxy-chalkons bei 135°. Ausb. 21%.

4-Oxy-3-methoxy-chalkon: Dieses wurde ähnlich dem 4-Oxy-3'4'-chalkon¹⁵⁾ dargestellt. 10 g Acetoguaajacon, 6.4 g frisch dest. Benzaldehyd in 60 ccm Methanol wurden mit einer Lösung von 16.5 g KOH in 35 ccm Wasser versetzt und 5 Min. im Wasserbad erwärmt. Nach mehreren Stunden Stehenlassen mit ungefähr 300 ccm Wasser verdünnt und mit HCl angesäuert. Das ausgefallene Öl krystallisiert nach einiger Zeit. Gelbe Nadeln aus 70-proz. Methanol. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 63—66°.

C₁₆H₁₄O₈. Ber. C 75.56, H 5.55. Gef. C 75.74, 75.42, H 5.83, 5.61.

β -Vanilloyl- α -phenyl-äthan- α -sulfonsäure: 6 g des Chalkons, 3 g NaHSO₃ und 50 ccm Wasser 2 Stdn. gekocht. Fällen der angesäuerten Lösung mit Bth. Aus Methanol umkrystallisiert. Schmp. 181—182°. Ausb. fast quantitativ.

C₂₄H₂₆O₆N₂S₂. Ber. C 57.34, H 5.22. Gef. C 57.34, 57.12, H 5.43, 5.30.

Dieses Salz wurde in der üblichen Weise²⁾ zersetzt. Das gelbe Rohprodukt läßt sich durch Dirigieren mit Essigester und nachheriges Auflösen in heißem Wasser und Fällen mit Alkohol reinigen. Durch Trocknen im Vak. bei 100° über P₂O₅ erhält man es krystallwasserfrei.

C₁₈H₁₅O₆SNa. Ber. Na 12.01. Gef. Na 11.99, 11.92.

Nach Sulfitkochung des Chalkons werden nur 52% an Bth.-Salz erhalten.

4-Oxy-3-methoxy-3'.4'-dimethoxy-chalkon: Darstellung in analoger Weise. Nach Ansäuern der verd. alkal. Lösung fällt das Chalkon krystallin aus (Ausgangsmengen: 10 g Acetoguaajacon, 10 g Veratrumaldehyd in je 25 ccm Methanol und 48 g 30-proz. KOH). Aus Methanol umkrystallisiert, schmilzt das Chalkon bei 153° konstant. Ausb. 9.2 g, d. s. 48% d. Theorie.

C₁₈H₁₈O₅. Ber. C 68.76, H 5.78. Gef. C 68.94, 68.84, H 5.70, 5.67.

²⁵⁾ K. Freudenberg u. L. Orthner, B. 55, 1749 [1921].

α -[3.4-Dimethoxy-phenyl]- β -vanilloyl-äthan- α -sulfonsäure: 5 g des Chalkons wurden mit 1.65 g NaHSO_3 und 20 ccm Wasser wie vorher behandelt. Bth.-Salz braucht mehrere Stdn. zum Krystallisieren. Rohausb.: 5.2 g, d. s. 98% d. Theorie. Schmp. 107° aus Alkohol (Gasentwicklung).

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. N 4.98. Gef. N 4.8, 4.7.

Die Sulfitkochung ergab gleiche Ausbeuten. Das β -Naphthylaminsalz schmilzt aus Methanol umkrystallisiert bei 156° . Das Na-Salz stellt ein weißes fein krystallines Pulver dar.

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{SNa}$. Ber. Na 5.5. Gef. Na 5.8, 5.6.

Hrn. Prof. Dr. A. v. Wacek sprechen wir für sein reges Interesse und seinen wertvollen wissenschaftlichen Rat unseren besten Dank aus.