

[*N*-Benzoyl- Δ^3 -piperideyl-(3)]-methyl-*keton*: Reines *N*-Benzoyl- $[\gamma$ -oxo-butyl]- $[\gamma,\gamma$ -diäthoxy-propyl]-amin vom Schmp. 66.5° wird bei 0° in der 6-fachen Menge konz. Salzsäure gelöst; die Lösung wird sogleich unter Kühlung mit 5-*n*-Kalilauge neutralisiert. Dann wird im Vak. bei 35° eingedampft und das trockne Gut mit Essigester bei 60° digeriert. Die mit Na₂SO₄ getrocknete Essigesterlösung wird im Vak. eingedampft. Das in fast quantitativer Ausbeute anfallende Öl kristallisiert träge. Aus Dibutyläther derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 100.5°.

C₁₄H₁₅O₂N (229). Ber. C 73.33, H 6.59, N 6.11. Gef. C 73.34, H 6.57, N 6.16.

N-Benzoyl-3-acetyl-pyridon-(4) (XV): *N*-Benzoyl- $[\gamma$ -oxo-butyl]- $[\gamma,\gamma$ -diäthoxy-propyl]-amin wird in konz. Salzsäure gelöst und zur Entfernung der wäbr.-alkohol. Salzsäure im Vak. längere Zeit auf 50—60° erwärmt. Der Rückstand wird in wenig absol. Alkohol gelöst und mit reichlich trockenem Äther versetzt. Die Lösung wird von den ausgeschiedenen, braunen Harzen abgegossen und nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat vom Äther befreit. Der Rückstand wird mit Benzol ausgekocht, die Benzol-Lösung mit Aktivkohle behandelt und eingeengt. In der Kälte scheiden sich derbe Krystalle aus, die, aus Benzol umkrystallisiert, bei 160° schmelzen. Ausb. annähernd 5%.

C₁₄H₁₁O₃N (241.1). Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81. Gef. C 69.45, H 4.66, N 5.97.

Die Verbindung kann auch gewonnen werden beim Behandeln der äther. Lösung von Δ^3 -Piperideyl-(3)-methyl-*keton* mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Pyridin. Nach dem Ausschütteln der Reaktionslösung mit reichlich Wasser und Kaliumcarbonat-Lösung und Trocknen mit Kaliumcarbonat wird der Äther abdestilliert und der Rückstand wie oben behandelt. Ausb. etwa 3%.

Mit Chlorwasserstoff wird kein Hydrochlorid erhalten. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure werden gewonnen: 1) Benzoesäure, durch Extrahieren mit Äther; 2) eine halb feste stickstofffreie Substanz, durch Extrahieren mit absol. Alkohol; 3) als Rückstand Ammoniumchlorid.

Die stickstofffreie Substanz entfärbt Bromwasser sofort.

115. Kurt Hess und Yü-Chang Hwang: Synthese von Glucosiden der 4-Oxy-3-methoxy-propiofenon-Reihe und ihr Verhalten gegen Hydrazin *) (II. Mitteil.**) über Lignin).

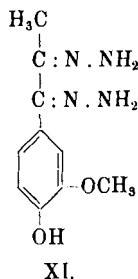
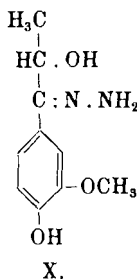
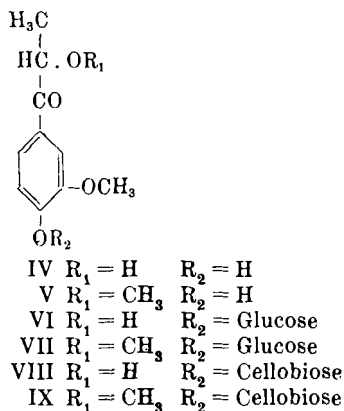
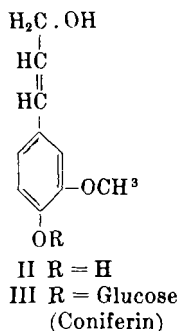
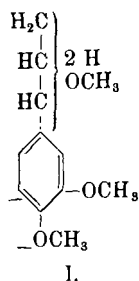
[Aus d. Forschungsinstitut Hess im Kaiser-Wilhelm-Institut f. Chemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 7. Juli 1944.)

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf schwinggemahlenes Stroh bei Raumtemperatur bildet sich eine in 80-proz. Alkohol lösliche Lignin-Hydrazin-Verbindung**), die voraussichtlich als Ligninazin aufzufassen ist und die die Anwesenheit einer reaktionsfähigen Carbonylgruppe in dem

*) Professor Paul Rabe zum 75. Geburtstag in dankbarer Erinnerung an die Lehrjahre in Jena gewidmet, K. Hess.

**) I. Mitteil.: K. Hess und K. E. Heumann, B. 75, 1802 [1942].

natürlichen Lignin wahrscheinlich macht. Das Methylierungsprodukt der Verbindung (32—33% OCH₃) wird durch Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung in teilweise destillierbare stickstofffreie Spaltstücke zerlegt und verliert dabei das Methyl einer aliphatischen Methoxygruppe. Aus dem rückmethylierten Reaktionsgemisch wurde ein Propanderivat (I) des Veratrols mit einer OCH₃-Gruppe in der Seitenkette isoliert, deren Stellung noch unbekannt ist¹⁾.



Damit ist aus dem hochmolekularen Ligninkomplex eine Gruppierung herausgeschält, die seit der grundlegenden Annahme P. Klasons²⁾ über einen Zusammenhang des Lignins mit dem Coniferylalkohol (II) bzw. dem Coniferin (III) des Cambialsaftes im Mittelpunkt der Konstitutionsbetrachtung des Lignins steht³⁾. Der Nachweis von I als Spaltstück einer unter milden⁴⁾ Bedingungen an Zellwandpräparaten durchgeführten Reaktionsfolge, die Sekundärbildungen aromatischer Ringe⁵⁾ ausschließen, vertieft

1) Versuche mit K. E. Heumann, über die ausführlich später berichtet wird.

2) Svensk kem. Tidskr. 9, 133 [1897].

3) K. Hess, Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter, Akad. Verlag Leipzig 1928, S. 197; K. Freudenberg, Tanin, Cellulose, Lignin, J. Springer, Berlin 1933, S. 133; E. Hägglund, Holzchemie, Akad. Verlag Leipzig 1939, 2. Aufl., S. 212.

4) Dies in Gegensatz u. a. auch zu Bedingungen bei der Hochdruckhydrierung, E. E. Harris, J. D. D'Janni u. H. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. 60, 1467 [1938].

5) R. S. Hilpert u. A. Bolling, B. 69, 1599 [1936]; R. S. Hilpert u. E. Littmann, B. 68, 16 [1935]; R. S. Hilpert u. H. Hellwege, B. 68, 380 [1935]; Fr. Schütz u. P. Sarten, Cellulosechem. 21, 35, 221 [1943].

die Bedeutung von Modellstudien an Guajacylpropanderivaten, die von verschiedenen Seiten im Zusammenhang mit Fragen über das Konstitutionsproblem des Lignins angestellt wurden⁶⁾.

Nach der Hydrazin-Reaktion an schwinggemahlenem Buchen- und Fichtenholz lassen sich günstigenfalls nur 14% bzw. 12—13% des verwendeten Holzes an Hydrazin-Lignin mit 80-proz. Alkohol extrahieren, während es bei Stroh mühelos gelingt, praktisch das gesamte Lignin (19%) als Hydrazin-Lignin abzuführen. Es ist möglich, daß die nicht extrahierbaren Ligninanteile⁷⁾ infolge einer chemischen Bindung am Kohlenhydratkomplex der Wand, die oft erörtert worden ist⁸⁾, der Hydrazin-Reaktion entgehen. Dies wurde modellmäßig an 4. α -Dioxy-3-methoxypropiofenon (IV)⁹⁾ untersucht, das das für natürliches Lignin sicherestellte 4-Oxy-3-methoxy-phenyl-propan-Gerüst mit einer für dieses Lignin wahrscheinlich gemachten Ketolgruppe enthält. Außerdem wurde 4-Oxy-3. α -dimethoxy-propiofenon (V) herangezogen, das im Vergleich mit dem im methylierten Holz vorliegenden Methyl-Lignin von Interesse ist. Beide Stoffe wurden mit Glucose (VI, VII) und Cellobiose (VIII, IX) am aromatischen Hydroxyl umgesetzt und das Verhalten von VI und VIII (β -Form) gegen Hydrazin geprüft und mit dem von 4. α -Dioxy-3-methoxypropiofenon verglichen.

In beiden Fällen erfolgt die Einführung des Zuckerrestes mit Acetobromglucose und Acetocellobiose glatt bei Verwendung von Aceton als Lösungsmittel in Gegenwart von Natronlauge entsprechend der von G. Zemplén¹⁰⁾ für andere Fälle phenolischer Glykosidifizierung befolgten Arbeitsweise. Die Eigenschaften der acetylierten und acetylfreien Glucoside sind in Tafel 1 und 2 zusammengestellt.

4. α -Dioxy-3-methoxy-propiofenon bildet mit Hydrazinhydrat in wäßriger Lösung bei mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Luftsauerstoff ohne weiteres das erwartete Hydrazon X, während bei Einwirkung von überschüssigem 100-proz. Hydrazinhydrat bei 105° unter Dehydrierung der Ketolgruppe zur Diketongruppe das Dihydrazon XI entsteht. Ganz anders verhalten sich die beschriebenen Glykoside gegen Hydrazin. Selbst bei 6-stdg. Erhitzen mit wasserfreiem Hydrazin im Einschlußrohr auf 110° bleiben sie unverändert.

Der damit gegebene Nachweis der Beständigkeit der Kohlenhydratbindung der Glykoside gegen Hydrazin entspricht den allgemeinen Erfahrungen über die Beständigkeit von Glykosidbindungen gegenüber alkalischen Medien und begründet die Annahme, daß die geringeren Ausbeuten an Hydrazin-Lignin bei Buche und Fichte auf eine teilweise Bin-

⁶⁾ A. v. Wacek, K. Kratzl u. A. v. Bezdard, B. 75, 1348 [1942]; A. v. Wacek u. K. Kratzl, Cellulosechem. 20, 108 [1942]; A. v. Wacek, B. 77, 85 [1944]; K. Freudenberg u. H. Richtzenhain, B. 76, 997, 1005 [1943] u. a.

⁷⁾ Wobei vorausgesetzt ist, daß nicht diese Werte, sondern die bisher als Lignin-Gehalt ermittelten Werte von 23% (Buche) bzw. 29% (Fichte) der aromatischen Komponente des natürlichen Lignins entsprechen.

⁸⁾ E. Häggglund u. C. B. Björkman, Biochem. Ztschr. 147, 44 [1924] u. a. Autoren.

⁹⁾ H. Hibbert u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. 61, 2204 [1939].

¹⁰⁾ B. 75, 647 [1942].

Tafel 1.

Lfd. Nr.	Formel Nr.		Schmp.	Fehling-Reaktion
1		[4. α -Dioxy-3-methoxy-propiofenon]- [tetraacetyl- β -glucosid]-(4)	128—129°	+
2	VI	[4. α -Dioxy-3-methoxy-propiofenon]- [β -glucosid]-(4)	204°	—
3		[4-Oxy-3. α -dimethoxy-propiofenon]- [tetraacetyl- β -glucosid]-(4)	97°	—†)
4	VII	[4-Oxy-3. α -dimethoxy-propiofenon]- [β -glucosid]-(4)	132—133°	—
5		[4. α -Dioxy-3-methoxy-propiofenon]- [heptaacetyl- β -cellobiosid]-(4)	174—176°	+
6	VIII	[4. α -Dioxy-3-methoxy-propiofenon]- [β -cellobiosid]-(4)	228° (Vak.) 234° u. Zers.	—
7		[4-Oxy-3. α -dimethoxy-propiofenon]- [heptaacetyl- β -cellobiosid]-(4)	160—163°	—
8	IX	[4-Oxy-3. α -dimethoxy-propiofenon]- [β -cellobiosid]-(4)	197—201°	—
9	IV	4. α -Dioxy-3-methoxy-propiofenon	110°	+
10	V	4-Oxy-3. α -dimethoxy-propiofenon	130°	—

†) Nur bei langem Kochen schwache Reaktion.

Tafel 2.

Nr.	Formel	Drehwerte ($[\alpha]_D^{20}$) in				
		Methanol	Äthanol	Chloroform	Benzol	Wasser
1			46.64	46.47	40.65	
2	VI	67.24				73.25
3			53.29	50.37	59.11	
4	VII					78.09
5		45.49		53.68	58.50	
6	VIII					73.38
7		34.32		34.79	65.50	
8	IX	64.41				68.98

dung des Lignins an Kohlenhydrat zurückgeführt werden können¹¹⁾. Andererseits ist nahegelegt, daß die im natürlichen Holz mit Hydrazin reagierenden Ligninanteile nicht am Kohlenhydratkomplex der Zellwand gebunden vorkommen, wodurch die frühere Annahme bestätigt wird, daß die Mobilisierung des Lignins gegen Hydrazinhydrat bei der Schwingmahlung weniger auf chemische Ursachen als vielmehr auf eine Freilegung von Grenzflächen infolge der mechanischen Zertrümmerung zurückzuführen ist¹²⁾.

¹¹⁾ In diesem Falle müßte die Kohlenhydratbindung durch geeignete Mittel gelöst werden, um das gesamte Lignin durch Hydrazin zu erfassen.

¹²⁾ K. Hess u. K. E. Heumann, B. 75, 1813 [1942].

Von besonderem Interesse ist die Feststellung, daß die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe in dem Keton IV gegenüber Hydrazin durch die Kupplung mit Kohlenhydratgruppen erlischt, in dem sie den wertvollen Hinweis vermittelt, daß Ketongruppen im natürlichen Lignin dem Nachweis entgehen können, wenn das Lignin an Kohlenhydrat gebunden ist.

In diesem Zusammenhang ist die weitere Beobachtung von Interesse, daß das Ketol IV auch das Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung durch die Einführung der Zuckergruppe verliert (vergl. Tafel 1). Offenbar besteht in den Glykosiden eine engere Beziehung zwischen Keto- und Zuckergruppe, die allgemein die Reaktionsfähigkeit der Ketolgruppe herabsetzt.

Beschreibung der Versuche.

4- α -Dioxy-3-methoxy-propioiphenon (IV): Ist bereits von H. Hibbert⁹⁾ aus Veratrol und Brom-propionyl-bromid nach Friedel-Crafts dargestellt worden, wobei der Veratrolrest die Methylgruppe in *p*-Stellung verliert. Die $AlCl_3$ -Kondensation läßt sich aber auch unmittelbar mit Guajacol durchführen. Die Ausbeute an reinem Diacetat (Schmp. 121—122°) nach Umsetzung mit Natriumacetat beträgt auch in diesem Falle etwa 73% d. Theorie. Verseifung des Diacetats mit $KOH-CH_3.OH$ (Schmp. 110°). Das Ketol reduziert beim Kochen Fehlingsche Lösung.

Hydrazon: Eine Lösung des Ketols (0.2 g) in 50-proz. wäßr. Hydrazinhydrat (1 ccm) wird unter Ausschluß von Luftsauerstoff (Vak.-Exsiccator) bei 20° aufbewahrt. Nach etwa 8 Tagen scheiden sich Krystalle ab, die aus Chloroform umkrystallisiert, mit Äther gewaschen, bei 123° schmelzen (0.158 g).

$C_9H_{11}O_2N_2(OCH_3)$ (210.23). Ber. C 57.13, H 6.76, N 13.33, OCH_3 14.76.
Gef. C 56.85, H 6.62, N 13.59, OCH_3 14.99.

Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Benzol, sehr schwer in Äther. Die wäßr. Lösungen färben sich an der Luft allmählich braun.

Dihydrazon von 4-Oxy-3-methoxy- α -oxo-propioiphenon: 0.2 g 4- α -Dioxy-3-methoxy-propioiphenon werden in 0.5 ccm 100-proz. Hydrazinhydrat¹³⁾ 6 Stdn. auf 150° erhitzt (Einschlußrohr). Nach dem Abdunsten des Hydrazins mit wenig Wasser zum Krystallbrei verrieben, mit Wasser gewaschen, aus 2 ccm-Alkohol umgelöst: Lange Nadeln, Schmp. 156° (0.17 g).

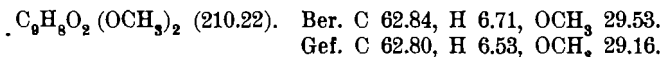
$C_9H_{11}ON_4(OCH_3)$ (222.24). Ber. C 54.04, H 6.35, N 25.21, OCH_3 13.96.
Gef. C 53.89, H 6.33, N 24.85, OCH_3 14.44.

In Methanol ziemlich leicht löslich, in Chloroform schwerer, in Benzol nur wenig. Die farblosen Krystalle färben sich mit Säuren gelb.

4-Oxy-3- α -dimethoxy-propioiphenon (V): Entsteht bei der Umsetzung des Diacetats mit Dimethylsulfat-Natronlauge in Äther als Nebenprodukt. 5 g feingepulvertes Diacetat werden in 50 ccm Äther

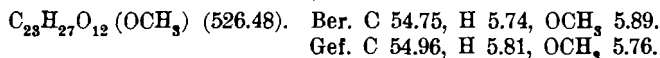
¹³⁾ Bei Verwendung von wasserfreiem Hydrazin im Unterschuß entstehen bei 6-stdg. Erhitzen auf 75° in wenig Alkohol höher molekulare Kondensationsprodukte, die nach den Analysenergebnissen Polyazine des Diketons darstellen und auf die wir gelegentlich zurückkommen.

suspendiert und unter kräftigem Rühren im Verlaufe von 2 Stdn. mit 25 ccm Dimethylsulfat und 50 ccm 30-proz. Natronlauge (je $\frac{1}{4}$ Stde. 2.5 ccm Dimethylsulfat und nachfolgend 5 ccm Lauge) versetzt. Die auf etwa 33° gestiegene Reaktionstemp. wird durch Eiskühlung gehalten. Als Hauptprodukt entsteht bei der Reaktion 3.4-Dimethoxy- α -methoxy-propiofenon¹⁴⁾ (Schmp. 48°), das dem Reaktionsgemisch nach dem Abdunsten des Äthers mit Chloroform entzogen wird. Aus der alkal. Lösung scheidet sich 4-Oxy-3. α -dimethoxy-propiofenon nach dem Neutralisieren mit Schwefelsäure ab und wird in Chloroform aufgenommen. Der krystallisierte Rückstand wird aus Aceton umkrystallisiert und zur Entfärbung mit etwas Benzol gewaschen, Schmp. 130° (1.05 g, d. i. 28% d. Theorie).



Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Methanol, ziemlich leicht in Äther, Alkohol und heißem Benzol, sehr schwer in Wasser. Reduziert Fehlingsche Lösung auch nach längerem Kochen nicht.

[4. α -Dioxy-3-methoxy-propiofenon]-[tetraacetyl- β -glucosid]-(4): 5.0 g 4. α -Dioxy-3-methoxy-propiofenon (IV) und 10.47 g Acetobromglucose werden in 50 ccm Aceton unter Eiskühlung vorsichtig mit 11.5 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt und die gelbe Reaktionslösung 1 Stde. bei Raumtemp. sich selbst überlassen. Nach Verdünnen mit dem gleichen Vol. Aceton wird über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abdunsten des Acetons im Vak. bei 30° wird die ölige, mit Wasser mischbare Schicht mehrmals mit Wasser gewaschen und in 36 ccm warmem Alkohol gelöst. Das in einigen Stunden auskrystallisierte Glucosidacetat schmilzt bei 128—129° (8.17 g, d. i. 61% d. Theorie).



$[\alpha]_D^{20}$: —46.64° (Alkohol, $c = 0.922$), —46.47° (Chloroform, $c = 0.904$), —40.65° (Benzol, $c = 1.083$).

Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Methanol, ziemlich schwer in Äther. Reduziert Fehlingsche Lösung.

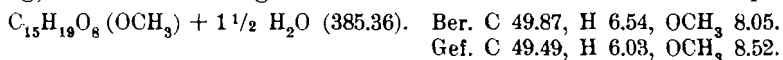
Die Glucosidifizierung erfolgt, wie zu erwarten, ausschließlich an der phenolischen Hydroxylgruppe; bei Einwirkung von 2 Mol. Acetobromglucose bildet sich nur das beschriebene 4-Oxy-3-methoxy-phenyl-glucosid.

Spaltung durch Salzsäure: 0.2 g [4. α -Dioxy-3-methoxy-propiofenon]-[tetraacetyl- β -glucosid]-(4) werden mit 1.5 ccm 20-proz. Salzsäure 1 Stde. auf 70° erhitzt. Nach dem Verdünnen der gelblichen Reaktionslösung mit etwas Wasser werden mit Chloroform 70 mg (94% d. Theorie) 4. α -Dioxy-3-methoxy-propiofenon vom Schmp. 110° entzogen (Mischprobe).

[4. α -Dioxy-3-methoxy-propiofenon]-[β -glucosid]-(4): 2 g gepulvertes Zuckeracetat werden mit der 3-fachen Menge krystallisiertem Bariumhydroxyd in 125 ccm Wasser 5 Stdn. geschüttelt (20°). Aus der klaren, etwas gelblichen Lösung wird das Barium mit verd.

¹⁴⁾ Die Verbindung wird bei anderer Gelegenheit näher beschrieben.

Schwefelsäure entfernt und das Filtrat bei 35° im Vak. stark eingengt. Beim Abkühlen scheidet sich das acetylfreie Glucosid in Nadeln ab (0.56 g). Nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser von 60° Schmp. 204°.

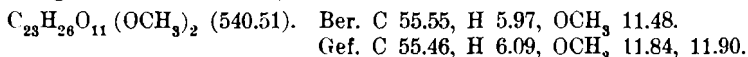


$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: — 73.25° (Wasser, $c = 1.092$), — 67.24° (Methanol, $c = 1.130$).

In Wasser, Methanol, Äthanol und Aceton ziemlich leicht, in Chloroform und Benzol schwer, in Äther kaum löslich. Wird durch warme verd. Mineralsäure schnell gespalten. Fehlingsche Lösung wird auch beim längeren Kochen nicht reduziert.

Einwirkung von Hydrazin: Eine Lösung von 0.1 g Glucosid in 1 ccm 100-proz. Hydrazinhydrat wurde 6 Stdn. im Einschlußrohr auf 110° erhitzt, nach dem Abdunsten des Hydrazins im Vak. mit Wasser aufgenommen und mit Chloroform durchgeschüttelt. Kein Chloroformrückstand. Aus der wäßr. Lösung wurden etwa 60 mg Ausgangsmaterial zurückgewonnen, Schmp. 204° (Mischprobe).

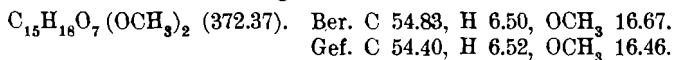
[4-Oxy-3.α-dimethoxy-propiofenon] - [tetraacetyl-β-glucosid]-(4): 5 g 4-Oxy-3.α-dimethoxy-propiofenon (V) und 9.7 g Acetobromglucose werden in 110 ccm Aceton wie oben mit 10-proz. Natronlauge umgesetzt und nach 16-stdg. Stehenlassen bei 20° aufgearbeitet. Nadeln nach Umlösen aus 50-proz. Methanol; Schmp. 97°, Ausb. 5.9 g (46% d. Theorie).



$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: — 53.29° (Alkohol, $c = 1.285$), — 50.37° (Chloroform, $c = 1.400$), — 59.11° (Benzol, $c = 1.075$).

Löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, sehr leicht in Aceton, schwer in Wasser. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

[4-Oxy-3.α-dimethoxy-propiofenon] - [β-glucosid]-(4) (VII): Eine Lösung von 5 g des Acetylglucosids in 13 ccm Chloroform wird unter starker Kühlung und kräftigem Schütteln mit einer Lösung von 0.2 g Natrium in 13 ccm absol. Methanol zusammengegeben. Nach kurzer Zeit wird mit etwa 13 ccm Eiswasser versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Die vom Chloroform abgetrennte wäßr.-alkohol. Lösung wird im Vak. verdampft, der Rückstand mit wasserfreiem Aceton ausgezogen und die Lösung eingedunstet. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester Schmp. 152—153°. Ausb. 1.82 g (52.8% d. Theorie).

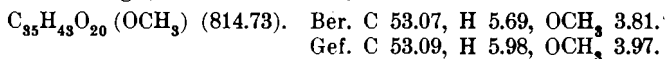


$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: — 78.09° (Wasser, $c = 0.480$).

Leicht löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol. Verändert Fehlingsche Lösung auch beim längeren Kochen nicht.

[4.α-Dioxy-3-methoxy-propiofenon] - [heptaacetyl-β-cellobiosid]-(4): Eine auf 0° gekühlte Lösung von 2 g 4.α-Dioxy-3-methoxy-propiofenon und 7.1 g Acetobromcellobiose in 40 ccm Aceton wird allmählich mit 4.6 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt. Nach

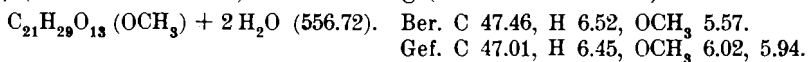
kurzer Zeit scheidet sich das Reaktionsprodukt aus der gekühlten Lösung in Nadeln ab. Zur Abtrennung wird das Reaktionsgemisch im Vak. von Aceton befreit, die ölige Abscheidung mit Wasser gewaschen, wobei die Masse krystallin erstarrt. Nach dem Umlösen aus Methanol Schmp. 174 bis 176°. Ausb. 5.8 g (70% d. Theorie).



$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: —45.49° (Methanol, $c = 1.060$), —58.50° (Benzol, $c = 1.154$), —53.68° (Chloroform, $c = 1.397$).

Die Acetylverbindung ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Methanol und Benzol, etwas schwerer in Alkohol, kaum löslich in Äther und Wasser. Fehlingsche Lösung wird reduziert.

[4.-Dioxy-3-methoxy-propiofenon] - [β -cellobiosid]-(4): Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln werden 5 g fein pulverisiertes Acetat mit 20 g krystallisiertem Barythydrat in 300 ccm Wasser gelöst und nach $2\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen wie oben aufgearbeitet. Der Rückstand der wäbr. Lösung krystallisiert bald. Aus heißem Wasser Schmp. 225° (Vak.), 234° (Zers.) (offenes Röhrchen). Ausb. 1.95 g (56.5% d. Theorie).



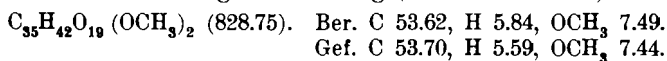
$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: —73.38° (Wasser, $c = 0.456$).

Löst sich schwer in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Methanol und Wasser. Reduziert auch bei langem Kochen Fehlingsche Lösung nicht. Wird durch Säuren schnell gespalten.

Einwirkung von Hydrazin: Bei Raumtemperatur: 0.2 g Cellobiosid in 2.6 ccm 50-proz. wäbr. Hydrazinhydrat wurden nach 12stdg. Stehenlassen bei 20° im Vak.-Exsiccator über konz. Schwefelsäure eingedunstet und der Rückstand nach Aufnahme in etwa 5 ccm Wasser mit Chloroform ausgeschüttelt. Kein Chloroform-Rückstand, d. h. keine Bildung von 4.-Dioxy-3-methoxy-propiofenon. Beim Konzentrieren der wäbr. Lösung und Abkühlen auf 0° 0.17 g Ausgangsmaterial mit Schmp. 234° (Mischprobe).

Bei 110°: Eine Lösung von 0.2 g des Ketons in 2 ccm 100-proz. Hydrazinhydrat wurde 6 Stdn. auf 110° erhitzt (Einschlußrohr). Nach dem Abdunsten des Hydrazins im Vak. wurde mit Wasser aufgenommen und mit Chloroform durchgeschüttelt. Kein Chloroform-Rückstand. Aus der wäbr. Lösung wurden 0.15 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen (Mischprobe).

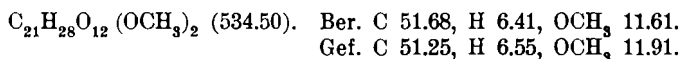
[4-Oxy-3.- α -dimethoxy-propiofenon] - [heptaacetyl- β -cellobiosid]-(4): Eine Lösung von 5 g 4-Oxy-3.- α -dimethoxy-propiofenon und 16.5 g Acetobromcellobiose werden wie oben mit 10-proz. Natronlauge umgesetzt und aufgearbeitet. Schmp. 160—163° aus 50-proz. Methanol. Aus der Mutterlauge weitere reine Anteile durch Zusatz von Wasser. Ausb. insgesamt 14.5 g (73% d. Theorie).



$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: —34.32° (Methanol, $c = 0.729$), —34.79° (Chloroform, $c = 0.776$), —65.50° (Benzol, $c = 0.878$).

Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Methanol, etwas schwerer in Äthanol. In Äther und Wasser nur sehr wenig löslich. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

[4 - Oxy-3.α-dimethoxy-propio-phenon] - [β-cellobiosid]-
(4): Das acetylierte Cellobiosid wird mit 3 Tln. kristallisiertem Baryhydrat wie oben verseift und aufgearbeitet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 95-proz. Alkohol 2.3 g aus 5 g Acetat (71% d. Theorie). Schmp. 197—201°.



$[\alpha]_D^{20}$: — 64.41° (Methanol, $c = 0.437$), — 68.98° (Wasser, $c = 0.616$).

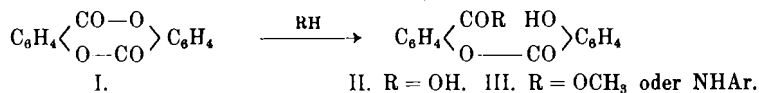
Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methanol, schwerer in Äthanol, schwer in Aceton, Chloroform, Äther, Benzol. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

116. Ludwig Anschütz und Robert Neher: Zum Isomerieproblem der Disalicylide, III. Mittel.: Genetische Verknüpfung von β-Disalicylid und Diposal unter gemäßigten Versuchsbedingungen*).

[Aus d. Organ.-chem. Institut der Deutschen Techn. Hochschule Brünn.]

(Eingegangen am 30. März 1944.)

Die in unseren ersten beiden Mitteilungen¹⁾ veröffentlichten Versuchsergebnisse hatten für das β-Disalicylid die gleiche lactidartige Struktur wahrscheinlich gemacht, die für das α-Disalicylid schon seit langem bewiesen ist. Gegen die Strukturidentität der beiden Disalicylide spricht aber u. a. die Tatsache, daß es bisher nie gelungen ist, das β-Disalicylid mit *O*-Salicyl-salicylsäure (Diposal) unter gemäßigten Versuchsbedingungen genetisch zu verknüpfen, während dies beim α-Disalicylid ohne weiteres möglich ist und den besten Beweis für die Konstitution dieser Verbindung abgibt. α-Disalicylid (I) läßt sich nämlich glatt durch Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse zu Diposal (II) oder dessen Derivaten (III) halbseitig aufspalten²⁾:



Auch gelingt es, Diposalchlorid durch Abspaltung von HCl mit Hilfe von Diäthylanilin in α-Disalicylid überzuführen³⁾. Ganz anders liegen die Verhältnisse beim β-Disalicylid: Aufspaltende Mittel, gegen die es sehr widerstandsfähig ist, verwandeln es in Salicylsäure oder deren Derivate.

*) Hrn. Prof. Dr. Hans Meerwein, Marburg/Lahn, zum 65. Geburtstag zugeeignet.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 159, 264, 343 [1941].

²⁾ R. Anschütz, B. 52, 1878 [1919]; G. Schroeter, B. 52, 2228 [1919]. In letzterer Arbeit wird das α-Disalicylid als Salosalicylid bezeichnet.

³⁾ G. Schroeter, B. 52, 2227 [1919].