

keit wurde dann 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt, worauf sich das Zinn-doppelsalz des Reduktionsproduktes abschied. Es wurde abfiltriert, in Alkohol suspendiert und durch 13*n* NH<sub>3</sub> zersetzt. Aus dem Filtrat vom Zinnoxid kristallisierte auf Zugabe von Wasser das Amin aus. Aus heißem Wasser Schmp. 99°; Ausb. 2.5 g. In den üblichen organ. Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich in kaltem Wasser.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (249.3). Ber. N 16.87. Gef. N 16.89.

## 24. Karl Freudenberg: Die Herkunft des Formaldehyds aus dem Lignin.

(Experimentell bearbeitet von Erwin Plankenhorn.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 2. Februar 1945.)

Die offene Frage, ob der mit Säuren und Alkalien aus Lignin abspaltbare Formaldehyd aromatischen Methylendioxygruppen oder endständigem (freiem oder veräthertem) Carbinol entstammt, wird erörtert. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß der letztere Fall zutrifft und es wird gezeigt, daß vorzugsweise solche freien oder verätherten 1-Phenyl-propanole-(3) Formaldehyd abspalten, die in der Seitenkette 2 weitere Hydroxyle oder in Nachbarschaft zum Benzolkern einen Carbonylsauerstoff tragen. Auch viele Oxybenzylalkohole und ihre Äther spalten Formaldehyd ab.

Durch siedende Mineralsäure werden aus dem Fichtenlignin rund 3% Formaldehyd abgespalten<sup>1) 2) 3) 4)</sup>. Die Vermutung<sup>5)</sup>, daß Zucker oder ihre Zersetzungsprodukte die Quelle des Formaldehyds seien, ließ sich widerlegen<sup>4)</sup>. Die beste Erklärung schien ein Vorhandensein aromatischer Methylendioxy-(Piperonyl-)Gruppen zu geben, obwohl erst von uns<sup>4)</sup>, dann von anderen<sup>6)</sup> auch eine Bildung von Formaldehyd aus Zimtalkoholen und -äthern erwogen wurde.

Durch weitere Versuche wurde jetzt die Klärung im Sinne der Auffassung herbeigeführt, daß freie oder verätherte Oxymethylgruppen den Formaldehyd liefern, wenn für die Nachbarschaft dieser Gruppen gewisse Bedingungen erfüllt sind.

Zugunsten von aromatischen Methylendioxygruppen sprach der Umstand, daß viele Modellsubstanzen, die eine solche Gruppe tragen, mit Säuren Formaldehyd unter denselben Bedingungen abspalten wie Lignin. Ferner bilden diese Stoffe wie Lignin und Formaldehyd selbst mit heißem Anilin Acridan; da mit Coniferin, Zimtalkohol und Dicinnamyläther kein Acridan erhalten wurde<sup>7)</sup>, schien die Herkunft aus solchen Stoffen weniger wahrscheinlich als aus Me-

<sup>1)</sup> K. Freudenberg u. M. Harder, B. **60**, 581 [1927].

<sup>2)</sup> K. Freudenberg, M. Harder u. L. Markert, B. **61**, 1760 [1928].

<sup>3)</sup> E. Hägglund, Zellstoff und Papier **16**, 570 [1936].

<sup>4)</sup> K. Freudenberg, K. Engler, E. Flickinger, B. Sobek u. F. Klink, B. **71**, 1810 [1938].

<sup>5)</sup> M. J. Hunter, G. F. Wright u. H. Hibbert, B. **71**, 735 [1938].

<sup>6)</sup> M. J. Hunter u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2196 [1939].

<sup>7)</sup> K. Freudenberg, F. Klink, E. Flickinger u. E. Sobek, B. **72**, 217 [1939].

thylendioxygruppen. Dieses Argument können wir nicht länger aufrecht erhalten, nachdem wir gefunden haben, daß auch die Verbindungen 2, 6, 8 und 11 (vergl. die Tafel) sowohl mit Säuren Formaldehyd abspalten, wie mit Anilin Acridan bilden.

Gegen die Methylendioxygruppen und für primäre Carbinole lassen sich verschiedene Gründe vorbringen. Lignin verliert durch verdünntes Alkali bei 100° die Fähigkeit, mit Säuren Formaldehyd abzuspalten<sup>8)</sup>. Darüber hinaus wurde gefunden, daß beim Kochen des Lignins mit verdünntem Alkali 2—3% Formaldehyd überdestillieren<sup>9)</sup>. Ein solches Verhalten ist bei Methylendioxyverbindungen nicht bekannt; wir haben jedoch gefunden, daß verschiedene Alkohole der geschilderten Art Formaldehyd unter diesen Umständen abspalten.

Methyliertes Lignin liefert bei Erwärmen mit Mineralsäure<sup>10)</sup> oder Alkali nur sehr wenig Formaldehyd. Es ist nicht einzusehen, warum Methylendioxygruppen durch die Methylierung benachbarter oder entfernterer Hydroxyle so stark beeinflußt werden sollten, während zu verstehen ist, daß die hydroxylhaltige Seitenkette durch die Methylierung stabilisiert wird.

Der Ligninanteil des Fichtenholzes wird durch heißes Glykolchlorhydrin in Lösung gebracht<sup>11)</sup>. In dem entstandenen Glykolchlorhydrin-Lignin wie auch in dem entsprechenden Essigsäurelignin<sup>9)</sup> ist der Gehalt an mit Mineralsäure abspaltbarem Formaldehyd von 3.2% auf 0.5 bis 1% herabgesetzt<sup>12)</sup>. Er konnte zum Teil als Diacetal des Glykolchlorhydrins wiedergefunden werden<sup>12)</sup>. Methylendioxyverbindungen zeigen, soweit untersucht, dieses Verhalten nicht, während Zimtalkohol und Coniferin kleine Ausbeuten an diesem Acetal liefern. Piperonylsäure wird unter den Bildungsbedingungen des Essigsäurelignins nicht verändert<sup>13)</sup>.

In diesem Zusammenhang ist wichtig, daß unter den Hydrierungsprodukten des Lignins – die Versuche wurden allerdings vorwiegend mit Laubholzlignin ausgeführt – von E. E. Harris, J. D'Janni und H. Adkins<sup>14)</sup> in geringer Menge Alkohole und Glykole der Phenylpropanreihe mit endständigem Hydroxyl aufgefunden wurden.

Obwohl die Oxydation des Lignins in den letzten Jahren mit den verschiedensten Mitteln bearbeitet worden ist, hat sich trotz eifrigen Suchens nie Piperonylsäure oder eine Methylendioxy-phthalsäure oder -isophthalsäure oder sonst ein Piperonyl-Derivat gefunden, auch nicht unter Bedingungen, bei denen, wie bei der Oxydation mit Nitrobenzol und Alkali, aromatische Methylendioxygruppen standhalten. Andererseits wurden zahlreiche primäre Carbinole, darunter viele Abkömmlinge des Phenylpropans, gefunden, die durch Säuren und Alkalien in ähnlicher Weise wie Lignin Formaldehyd abgeben.

Die untersuchten Stoffe sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

<sup>8)</sup> K. Freudenberg u. F. Sohns, B. **66**, 262 [1933].

<sup>9)</sup> K. Freudenberg u. E. Plankenhorn, B. **75**, 857 [1942].

<sup>10)</sup> K. Freudenberg, F. Sohns u. A. Janson, A. **518**, 62 [1935].

<sup>11)</sup> F. Schütz, Cellulosechemie **18**, 76 [1940]; **19**, 33 [1941].

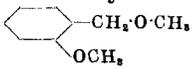
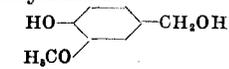
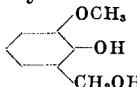
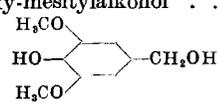
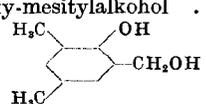
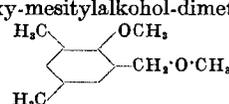
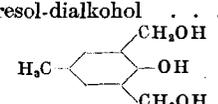
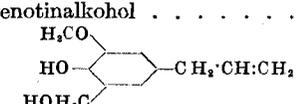
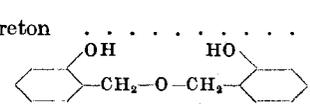
<sup>12)</sup> K. Freudenberg u. L. Acker, B. **74**, 1400 [1941].

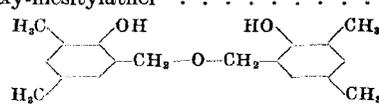
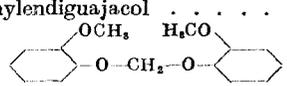
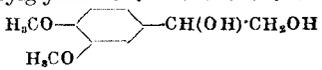
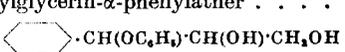
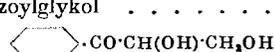
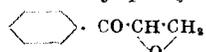
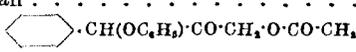
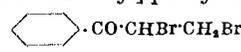
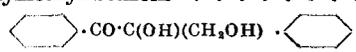
<sup>13)</sup> E. Hägglund, Biochem. Ztschr. **207**, 1 [1929].

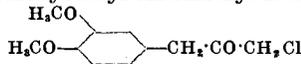
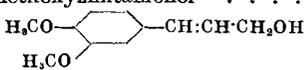
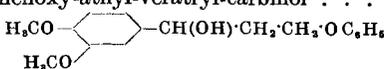
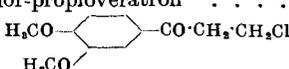
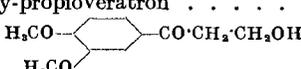
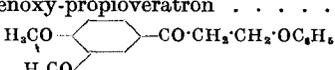
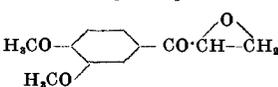
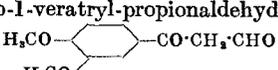
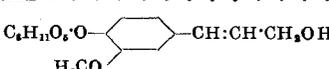
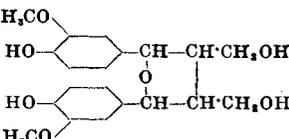
<sup>14)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1467 [1938].

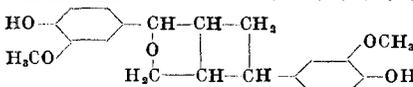
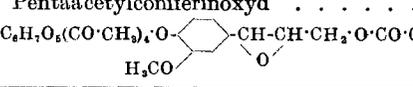
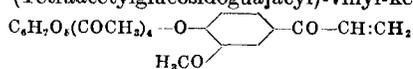
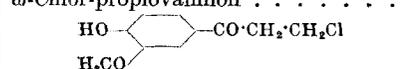
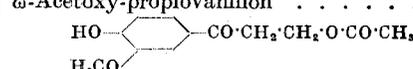
Tafel

Bildung von Formaldehyd aus verschiedenen Verbindungen.

Nr.	Verbindung	% Formaldehyd durch als			Bemerkungen und Literatur
		Säure	Alkali	Acridan	
1	Saligenindimethyläther 	0.3			destilliert, z. Tl. unzersetzt, was die Ausb. an Formaldehyd herabsetzt.
2	<i>p</i> -Vanillylalkohol 	2.2		0.3	O. Manasse, B. 27, 2411 [1894].
3	<i>o</i> -Vanillylalkohol 	2.5			F. Mauthner, Journ. prakt. Chem. [2] 158, 32 [1941].
4	Veratrylalkohol 	1.0			K.W. Rosenmund, G. Jordan, B. 58, 160 [1925].
5	<i>p</i> -Oxy-mesitylalkohol 	6.5			E. Bamberger, B. 36, 2028 [1902].
6	<i>o</i> -Oxy-mesitylalkohol 	4.7		0.5	O. Manasse, B. 35, 3844 [1902].
7	<i>o</i> -Oxy-mesitylalkohol-dimethyläther 	0.1			Aus 6 durch Methylierung.
8	<i>p</i> -Kresol-dialkohol 	4.95		0.4	K. Auwers, B. 40, 2532 [1907].
9	Eugenotinalkohol 	2.1			Literatur wie bei Nr. 6.
10	Salireton 	2.4			E. Ziegler, B. 74, 841 [1941].

Nr.	Verbindung	% Formaldehyd			Bemerkungen und Literatur
		durch Säure	als Al- kali	Acridan	
11	o-Oxy-mesityläther 	Spuren		0.8	A. Zinke, E. Ziegler, B. 74, 544 [1941].
12	Methyldiguajacol 	0.3			M. L. Bouveault, Bull. Soc. chim. France [3] 17, 950 [1897].
13	Veratrylglykol 	0			Diese Arbeit.
14	Zimtalkohol	2	0	0	
15	Cinnamylformiat	1.1			A. Béhal, Ann. chim. [7] 20, 423 [1900].
16	Dicinnamyläther	0.15		0	
17	Phenylglycerin- $\alpha$ -phenyläther 	$\approx 1$	0		Diese Arbeit.
18	Phenylglycerin	2.8	Spur		
19	Benzoylglykol 	0.3	0		H. Cahnmann, Bull. Soc. Chim. France [5] 4, 226 [1937].
20	Oxyd des Vinyl-phenyl-ketons 	0.3	0		
21	3-Acetoxy-2-oxo-1-phenyl-1-phenoxypropan 	$\approx 1$	0		Diese Arbeit.
22	[1.2-Dibrom-äthyl]-phenyl-keton 		0.2		E. P. Kohler, Amer. chem. Journ. 42, 382 [1909].
23	$\alpha$ -Oxymethyl-benzoin 	3.15	0		H. Kusin, B. 68, 2171 [1935].

Nr.	Verbindung	% Formaldehyd			Bemerkungen und Literatur
		durch Säure	als Al- kali	als Acridan	
24	Dimethoxybenzyl-chlormethyl-keton . . . 	0	0		R. D. Haworth, J. R. Atkinson, Journ. chem. Soc. London 1938, 805.
25	Dimethoxyzimtalkohol . . . . . 	0.5			L. Be. t, Compt. rend. Acad. Sciences 213, 797 [1941].
26	$\beta$ -Phenoxy-äthyl-veratryl-carbinol . . . . . 	Spur			Diese Arbeit.
27	$\omega$ -Chlor-propioveratron . . . . . 		2.7		K. Freudenberg, H. Fikentscher, A. 440, 36 [1924].
28	$\omega$ -Oxy-propioveratron . . . . . 	1.0	3.7		K.A.West,WL.Haw- kins, H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. 63, 3037 [1941].
29	$\omega$ -Phenoxy-propioveratron . . . . . 	< 0.5			Diese Arbeit.
30	Oxyd des Veratryl-vinyl-ketons . . . . . 	1			Literatur wie bei Nr. 28.
31	1-Oxo-1-veratryl-propionaldehyd . . . . . 	0	0		H.Hibbert,L.Brick- man, L. Hawkins, Canad. Journ. Res. Sect. B 19, 24 [1941].
32	Coniferin . . . . . 	0.15		0	
33	Polymerer Coniferylalkohol . . . . .	Spur			K. Freudenberg, unveröffentlichte Versuche.
34	Olivil. . . . . 	0			B. L. Vanzetti, J. R. Atkinson u. R. D. Haworth, Journ. chem. Soc. London, 1938, 1681.

Nr.	Verbindung	% Formaldehyd			Bemerkungen und Literatur
		durch Säure	als Al- kali	als Acridan	
35	Pinoresinol . . . . . 	0			R. D. Haworth, Nature 147, 255 [1941].
36	Pentaacetylconiferinoxyd . . . . . $C_8H_7O_5(CO \cdot CH_3)_5 \cdot O$ 	1.1			K. Freudenberg, H. Richtzenhain, E. Flickinger, K. Eng- ler, B. 72, 1805 [1939].
37	(Tetraacetylglucosidoguaajacyl)-vinyl-keton $C_8H_7O_5(COCH_3)_4 \cdot O$ 	0			Diese Arbeit.
38	$\omega$ -Chlor-propiovanillon . . . . . 	0	2.5		K. A. West u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. 65, 1170 [1943].
39	$\omega$ -Acetoxy-propiovanillon . . . . . 	0	2.5		

Bei den Phenylpropan-Derivaten, die untersucht wurden, zeigt sich, daß bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien Formaldehyd dann abgespalten wird, wenn außer dem endständigen primären Carbinol ein Sauerstoffatom in  $\alpha$ -Stellung zum Benzolkern steht. Wenn sich am mittelständigen Kohlenstoffatom kein Sauerstoff befindet, muß in  $\alpha$ -Stellung ein Carbonylsauerstoff stehen; wenn die mittlere Gruppe ein sekundäres Carbinol ist, so genügt ein Hydroxyl in  $\alpha$ -Stellung.

Die Wirkung von Säure und Alkali läßt keine einfache gegenseitige Beziehung erkennen. Die Beispiele dürften genügen, um zu zeigen, daß der Formaldehyd des Lignins aus Phenylpropaneinheiten stammen kann, und die Annahme von Methylendioxygruppen nicht erforderlich ist. Gegen endständiges Carbinol als formaldehydliefernde Gruppe läßt sich einwenden, daß es noch nicht mit Sicherheit gelungen ist, primäre Carbinole, die sich zu Carboxyl oxydieren lassen müßten, im Fichtenlignin nachzuweisen. Der Widerspruch ließe sich lösen, wenn man, auf ältere Vorstellungen zurückgreifend, annehmen wollte, daß das endständige Carbinol mit dem Phenylhydroxyl der nächsten Einheit in offener oder ringförmiger Ätherbindung steht.

Ein weiterer Einwand könnte in folgendem erblickt werden: Ein Fünftel bis ein Viertel der Einheiten des Fichtenlignins besitzt endständige Methylgruppen und fällt für die Formaldehydbildung fort. Es ist auch nicht anzunehmen, daß sich sämtliche restlichen Einheiten in einer Bindung befinden, die es ihnen ermöglicht, Formaldehyd abzugeben. Wenn die Hälfte aller Einheiten dazu bereit wäre, so betrüge die maximale Ausbeute an Formaldehyd 8.4%. Gefunden werden mit Säure rund 3%, das sind 30—40% des

Möglichen. Die untersuchten Modellsubstanzen ergeben mit Säure aber nur 10% des Möglichen. Mit Alkali ist dagegen die Ausbeute aus Lignin niedriger, aus den Modellsubstanzen in verschiedenen Fällen höher, so daß hier die Übereinstimmung besser ist.

Wir glauben, daß diese Unstimmigkeiten eher geeignet sind, zu einem weiteren Ausbau der vorgetragenen Ansicht anzuregen, als sie zu widerlegen.

Bei der Erfassung des Formaldehyds als Acridan war früher aufgefallen, daß die Ausbeute stets nur etwa  $\frac{1}{6}$  der mit Säure bestimmten Menge betrug<sup>7)</sup>. Dies kommt daher, daß sich neben dem acridanliefernden *o,o'*-Diamino-diphenylmethan auch die *p,p'*- und *p,o'*-Verbindungen bilden, die unbeachtet bleiben. Ein Gemisch solcher Diamine der Zusammensetzung  $C_{13}H_{14}N_2$  wurde unter den Nebenprodukten festgestellt. Diphenylamin ist nicht das Zwischenprodukt der Acridanbildung.

Zur Formaldehydabspaltung wurde mit 28-proz. Schwefelsäure nach der früher gegebenen Vorschrift<sup>4)</sup> erhitzt. In der gleichen Apparatur wurde mit  $2n$  NaOH destilliert. Die Zeiten waren in beiden Fällen die gleichen.

Die untersuchten Oxybenzylalkohole liefern, wie zu erwarten, unter den Bedingungen der Säurespaltung Formaldehyd. Das gleiche gilt für das Salireton. Ein anderer Äther jedoch, der aus *o*-Oxy-mesitylalkohol gebildete Dibenzyläther (Nr. 11), liefert mit Säure nur Spuren von Formaldehyd, dagegen eine erhebliche Ausbeute an Acridan (4.84% = 0.83% Formaldehyd). Demnach ist, wie oben erwähnt, die Acridanbildung entgegen der früheren Vermutung keine ausschließliche Reaktion der Methylendioxygruppe.

Anhangsweise sei bemerkt, daß Vanillin-carbonsäure-(5), die in geringer Menge bei der Oxydation des Fichtenlignins mit Nitrobenzol auftritt<sup>15)</sup>, größtenteils unverändert bleibt, wenn sie derselben Behandlung unterworfen wird. Sie liefert nur 2% Vanillin und kann daher nicht ein Zwischenprodukt bei der Vanillinbildung sein.

### Präparate.

#### $\omega$ -Methoxy-propiovanillon (zu 39<sup>16)</sup>),

2 g des inzwischen von K. A. West und H. Hibbert<sup>17)</sup> beschriebenen  $\omega$ -Acetoxy-propiovanillons (39) werden in einer Lösung von 0.95 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Methanol 15 Min. gekocht. Bei 0° kristallisieren 1.4 g des citronengelben Kaliumsalzes des Methyläthers aus. Der mit Säure als kristallisierendes Öl abgeschiedene Äther wird aus Cyclohexan umkristallisiert; Schmp. 63°.

$C_{11}H_{14}O_4$  (260.2). Ber. C 62.84, H 6.71, OCH<sub>3</sub> 29.53.  
Gef. C 62.93, 62.85, H 6.71, 6.59, OCH<sub>3</sub> 29.83.

Mit Diazomethan entsteht das entsprechende Veratron vom Schmp. 70—71°<sup>2)</sup>.

<sup>15)</sup> K. Freudenberg, W. Lautsch u. K. Engler, B. 73, 167 [1940].

<sup>16)</sup> Die Zahlen hinter den Verbindungen entsprechen den Nummern in der Tafel.

<sup>17)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 65, 117 [1943].

Diacetat des  $\omega$ -Oxy-propiovanillons (zu 39).

2 g  $\omega$ -Chlor-propiovanillon<sup>18)</sup> (38) und 1 g Kaliumacetat werden in Essigsäureanhydrid 4 Stdn. auf 100° erhitzt; Schmp. 62° aus Isoamyläther.

$C_{14}H_{16}O_6$  (280.3). Ber. C 59.99, H 5.76,  $OCH_3$  11.07,  $COCH_3$  30.73.

Gef. C 60.53, H 5.96,  $OCH_3$  11.19,  $COCH_3$  30.72.

 $\omega$ -Phenoxy-propioveratron (29).

2.3 g  $\omega$ -Chlor-propioveratron (27) und 4 g Thalliumphenolat werden in 50 ccm reinem Benzol 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Filtrat wird 2 mal mit *n* NaOH, dann mit Wasser gewaschen und das Produkt aus möglichst wenig Methanol oder Isopropanol umkrystallisiert. Ausb. 0.8 g; Schmp. 112°.

$C_{17}H_{18}O_4$  (286.3). Ber. C 71.31, H 6.34,  $OCH_3$  21.68.

Gef. C 71.53, H 6.60,  $OCH_3$  21.93.

## Phenoxyäthyl-veratryl-carbinol (26).

Entsteht ohne Verlust aus dem vorstehenden Keton nach Meerwein. Schmp. 72—73° nach Sublimation und Krystallisation aus Methanol.

$C_{17}H_{20}O_4$  (288.3). Ber. C 70.81, H 6.99,  $OCH_3$  21.53.

Gef. C 70.83, H 6.98,  $OCH_3$  21.53.

Acetat (hergestellt mit Pyridin und Acetanhydrid): Schmp. 65° (aus Alkohol).

$C_{10}H_{22}O_5$  (330.4). Ber. C 69.07, H 6.71,  $OCH_3$  18.79,  $COCH_3$  13.03.

Gef. C 69.39, H 7.09,  $OCH_3$  18.92,  $COCH_3$  12.78.

## Veratrylglykol-diacetat (zu 13).

Das Acetat des Veratroylcarbinols<sup>19)</sup> wurde in Alkohol in Gegenwart von Palladiumoxyd hydriert. Das ölige Glykol wurde acetyliert; das ebenfalls ölig erhaltene Acetylierungsprodukt destillierte unter 1.5 Torr bei 175°.

$C_{19}H_{18}O_8$  (282.3). Ber.  $OCH_3$  21.99. Gef.  $OCH_3$  22.70.

## Veratrylglykol (13).

Es wurde aus dem Diacetat durch Verseifung mit alkohol. Kaliumhydroxyd erhalten; Schmp. 83° (aus Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff). Leicht löslich in den meisten organ. Lösungsmitteln außer Petroläther.

$C_{10}H_{14}O_4$  (198.2). Ber. C 60.60, H 7.12,  $OCH_3$  31.31.

Gef. C 60.71, H 7.27,  $OCH_3$  30.98.

Beim Verkochen mit 28-proz. Schwefelsäure entsteht kein flüchtiger Aldehyd<sup>20)</sup>.

<sup>18)</sup> K. A. West, W. L. Hawkins u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **63** 3035 [1941].

<sup>19)</sup> A. Kaufmann u. H. Müller, B. **51**, 128 [1918].

<sup>20)</sup> Über das Phenylglykol vergl. Fußn. 7.

## Tetraacetat des Glucosides des Guajacyl-vinyl-ketons (37).

3.2 g  $\omega$ -Acetoxy-propiovanillon (39) werden in 10 ccm Wasser gelöst, das 0.75 g Kaliumhydroxyd enthält. Dazu wird bei 0° die Lösung von 8.3 g Acetobromglucose in 10 ccm Aceton gegeben. Nach mehrstdg. Schütteln bei 20° wird mit Eisessig neutralisiert, das Aceton im Vak. abgedampft und mit Wasser verdünnt. Allmählich krystallisieren 1.4 g aus; Schmp. 147.5° (aus Alkohol). Alkalisches Permanganat wird durch die Verbindung reduziert.

$C_{24}H_{28}O_{12}$  (508.5). Ber. C 56.69, H 5.55,  $OCH_3$  6.10.

Gef. C 56.84, H 5.57,  $OCH_3$  6.20.

$[\alpha]_D^{20}$  (in Chloroform):  $-1.62^{\circ} \times 5/1 \times 0.213 = -38.0^{\circ}$ .

Mit Säure entsteht kein Formaldehyd.

## 3-Acetoxy-2-oxo-1-phenyl-1-phenoxy-propan (21).

Aus Mandelsäurechlorid-phenyläther<sup>21)</sup> wurde das Diazoketon auf die übliche Weise hergestellt. Eine Probe wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei 76°.

Das Diazoketon aus 10 g Chlorid wurde in 25 ccm Eisessig von 60° eingetragen; 0.5 g wasserfreies Kaliumacetat wurden zugesetzt. Das Ketolacetat wurde destilliert: Sdp.<sub>1</sub> 160—165°; Ausb. 7.7 g. Mit Methanol krystallisierte ein Teil; Schmp. 137°.

$C_{17}H_{16}O_4$  (284.3). Ber. C 71.81, H 5.67. Gef. C 72.12, H 6.15.

Das Ketolacetat gab nach der Behandlung mit Säure ein Dimedonprodukt, das etwa zur Hälfte aus Formaldimedon bestand. Mit Alkali bildete sich kein, mit Säure etwa 1% Formaldehyd.

Phenylglycerin- $\alpha$ -phenyläther (17).

Das Acetat (21) wurde nach Meerwein reduziert; Sdp.<sub>1.5</sub> 190°. Der Phenylglycerin- $\alpha$ -phenyläther schmilzt bei 100° (aus Petroläther). Ob das Präparat sterisch einheitlich war, wurde nicht geprüft.

$C_{15}H_{16}O_3$  (244.3). Ber. C 73.74, H 6.60. Gef. 73.51, H 7.03.

Formaldehydbildung wie bei dem voranstehenden Präparat.

Trityläther: Schmp. 149—150° (aus Alkohol).

$C_{34}H_{30}O_3$  (486.6). Ber. C 83.92, H 6.21. Gef. C 84.36, H 6.51.

Die folgenden Präparate stehen im losen Zusammenhang mit den oben beschriebenen.

## 1-Veratryl-propylenglykol-(1.2).

Die von M. Kolokolow<sup>22)</sup> auf anderem Wege bereitete  $\alpha$ -Form (Schmp. 123°) entsteht aus dem Acetat des Veratroyl-methyl-carbinols<sup>23)</sup> durch Hydrierung mit Palladiumoxyd und Wasserstoff und nachherige Verseifung. Beim Erhitzen mit 28-proz. Schwefelsäure entsteht kein flüchtiger Aldehyd.

<sup>21)</sup> E. Plazek, Z. Rodewald u. D. Krzyzaniak, C. 1936 I, 1212.

<sup>22)</sup> C. 1897, I, 915.

<sup>23)</sup> A. B. Cramer, M. J. Hunter u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 515 [1939].

## Dimethylamid des Mandelsäurephenyläthers.

9 g der Säure<sup>21</sup>) wurden in Thionylchlorid 3 Stdn. auf 60° erwärmt; nach zweimaligem Abdestillieren im Vak. in Gegenwart von Benzol wurde mit einer Lösung von 2 Äquiv. Dimethylamin in Benzol vermischt und kurz aufgekocht. Nach Ausschütteln mit Wasser wurde der Inhalt der Benzollösung aus Methanol umkrystallisiert; Schmp. 125.5°.

$C_{16}H_{17}O_2N$  (255.3). Ber. C 75.30, H 6.71, N 5.49. Gef. C 74.96, H 7.12, N 5.38.

## 1-Phenoxy-2-oxo-1-phenyl-propan.

Die Lösung von 5.4 g des beschriebenen Dimethylamids in 50 ccm Benzol wird in eine Lösung von 1.5 g Magnesium in 9 g Methyljodid und 100 ccm Äther getropft und 5 Stdn. gekocht. Nach der Aufarbeitung destilliert unter 0.4 Torr bei 118—124° ein gelbes, noch stickstoffhaltiges Öl.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Hergestellt in Eisessig auf dem Wasserbade. Bei Zusatz von Wasser erscheinen orangefarbene Nadeln; Schmp. 121.5° (aus Methanol).

$C_{21}H_{18}O_5N$  (406.4). Ber. C 62.07, H 4.47, N 13.80. Gef. C 62.46, H 4.66, N 14.08.

## 2-Oxy-1-phenoxy-1-phenyl-propan.

Das oben beschriebene rohe Keton wurde nach Meerwein reduziert. Nadeln aus Wasser; Schmp. 111°.

$C_{15}H_{16}O_2$  (228.3). Ber. C 78.91, H 7.07. Gef. C 78.74, H 7.27.

## 25. Burkhardt Helferich: Glykol- $\beta$ -maltosid-anhydrid. (Über Anhydride von Glykolglykosiden, V. Mitteil.\*). Zur Frage der fermentativen Spaltung von reduzierenden Disacchariden, III. Mitteilung\*).

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 15. April 1946.)

Im Anschluß an frühere Arbeiten wurde ein Anhydrid des Glykol- $\beta$ -maltosids dargestellt und seine Spaltung durch Hefe-Extrakt ( $\alpha$ -Glucosidase bzw. Maltase) und durch Extrakt aus *Aspergillus Oryzae* (Luizym) mit der Spaltung von Maltose durch die gleichen Enzyme verglichen.

Die Frage, ob maltosespaltende Fermente  $\alpha$ -Glucosidasen im Sinne der Theorie von Weidenhagen sind, oder ob es auch „spezielle“ Maltasen gibt, ist noch nicht sicher beantwortet.

Die Frage kann auch folgendermaßen gestellt werden: Gibt es Maltasen, die das ganze Molekül der Maltose unverändert als Substrat brauchen oder vielleicht nur den zweiten, reduzierenden Baustein unverändert benötigen? Wie für Lactasen<sup>1)</sup> und für Cellobiasen<sup>\*)</sup> ist zur Beantwortung dieser Frage

\*) IV. bzw. II. Mitteil.: B. Helferich u. K. Thiemann, Ztschr. physiol. Chem. 281, 126 [1944]. 1) B. Helferich u. Johanna Werner, B. 76, 595 [1943].