

b) Zur Grignard-Lösung aus 12 g Magnesium, 150 ccm Äther und Methylbromid wurden unter Rühren und ohne Kühlung 17 g Ascaridol, mit 17 ccm Äther verdünnt, eingetropfelt. Jeder Tropfen verursachte unter Zischen und Aufsieden Gasentwicklung und weiße Dämpfe. Das Gas wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser und mittels konz. Schwefelsäure von Äther befreit und getrocknet: 4300 ccm (fast 0.18 Mol) vom Mol.-Gew. 23, also ein annähernd äquimol. Gemisch von Methan und Äthan. Das Umsetzungsprodukt wurde wie unter a) beschrieben aufgearbeitet, und bei 9 Torr in 3 Fraktionen zerlegt:

- 1.) 70–85° (3 g): intensiv gelb, teilweise in konz. Schwefelsäure unlöslich; Cymolgeruch.
- 2.) 114–119° (5 g): d_4^{20} 0.9558, α_D^{20} : $-0^{\circ}25$, n_D^{20} 1.48214, akt. H 0.82 Äquiv.
- 3.) 140–143° (6 g), viscos: d_4^{20} 1.0210, α_D^{20} ± 0 , n_D^{20} 1.4863, akt. H 1.83 Äquiv.

Ascaridol (II) und Äthylmagnesiumbromid: Zur Grignard-Lösung aus 12 g Magnesium und 50 g Äthylbromid in 150 ccm Äther, die zum Sieden erhitzt wurde, ließ man innerhalb 30 Min. 17 g Ascaridol mit 25 ccm Äther verdünnt eintropfen, wobei jeder Tropfen heftige Reaktion und weiße Dämpfe verursachte. Es wurden 3645 ccm (0.16 Mol) Gas vom Mol.-Gew. 30.11 (Äthan 30) entwickelt, wovon 1568 ccm durch konz. Schwefelsäure absorbiert wurden; Mol.-Gew. des Restgases 29.82. Es lag also ein fast äquimolekulares Gemisch von Äthan und Äthylen vor.

Die fraktionierte Destillation des Reaktionsproduktes zeigte ein ähnliches Ergebnis wie die Umsetzung von Ascaridol mit Methylmagnesiumchlorid.

63. Karl Freudenberg und Günter Gehrke: *p*-Cumaralkohol und sein Dehydrierungspolymerisat

[Aus dem Chemischen Institut und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg]

(Eingegangen am 21. Januar 1951)

Der *p*-Oxy-zimtalkohol (*p*-Cumaralkohol) und sein β -Glucosid wurden synthetisiert. Aus dem Alkohol entsteht mit Pilz-Dehydrogenase ein ligninartiges Dehydrierungspolymerisat, das dem aus Coniferylalkohol entspricht, aber kein Methoxyl enthält.

Im Lignin ist bisher hauptsächlich die Guajacyl- und Syringyl-Komponente festgestellt worden. Der *p*-Oxy-phenyl-Rest ist nur in einzelnen Fällen angetroffen worden. M. Phillips und M. J. Goss¹⁾ haben bei der Methylierung von Lignin aus Maisspindeln und der nachherigen Oxydation Anissäure erhalten. Beim Abbau des Lignins aus Pappeln haben B. Rasso und P. Neumann²⁾ *p*-Oxy-benzoesäure gefunden. W. Fuchs gibt *p*-Oxy-benzoesäure als eines der Produkte der Kalischmelze von Fichtenlignin an³⁾.

Vor kurzem wurde die Vermutung ausgesprochen⁴⁾, daß das Defizit an Methoxyl, das am Fichtenlignin beobachtet wird, von einer methoxylfreien Komponente aus der Reihe des *p*-Cumaralkohols oder des Kaffeealkohols (Dioxyzimtalkohols) herrühren könnte.

Wir haben daher den *p*-Cumaralkohol synthetisiert und aus ihm durch enzymatische Dehydrierung ein methoxylfreies ligninartiges Dehydrierungs-

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 54, 1518 [1932], 55, 3466 [1933].

²⁾ Wbl. Papierfabr. 1935, Sonder-Nr. 25–31 (C. 1936 I, 2748).

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 58, 673 [1936].

⁴⁾ K. Freudenberg u. W. Heimberger, B. 83, 521 [1950].

polymerisat hergestellt. Inzwischen hat D. E. Bland⁵⁾ aus dem Holz von *Eucalyptus corymbosa* Sm. Wood durch Oxydation mit Nitrobenzol neben Vanillin und Syringaaldehyd eine kleine Menge (0.02%) *p*-Oxy-benzaldehyd isoliert und damit die *p*-Oxy-phenyl-Komponente in diesem Lignin wahrscheinlich gemacht. Ob diese geringe Menge wirklich dem Ligninanteil angehört, bedarf allerdings noch einer besonderen Prüfung.

Im folgenden wird die Synthese des *p*-Cumaralkohols und -aldehyds sowie ihrer Glucoside beschrieben. Der Aldehyd und sein Glucosid zeigen die Farbreaktionen des Lignins.

Um die Auffindung des Glucosids in Pflanzen zu erleichtern, wurde das Verhalten bei der Papierchromatographie untersucht. Auf Whatmanpapier Nr. 1 wandern die Glucoside mit Phenol-Wasser (9 : 1) zu schnell. Dagegen ergeben sich mit Butanol-Wasser-Eisessig (4 : 5 : 1) und mit Butanol-Äthanol-Wasser-Ammoniak (45 : 5 : 49 : 1) günstige Wanderungsgeschwindigkeiten. Die R_F -Werte sind:

| | Glucocumaraldehyd | Glucoconiferylaldehyd | Glucocumaralkohol | Coniferin | Syringin |
|--------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------|----------|
| Butanol-Essigsäure | 0.64 | 0.62 | 0.61 | 0.57 | 0.52 |
| Butanol-Ammoniak | 0.55 | 0.53 | 0.57 | 0.52 | 0.48 |

Die Glucoside der Aldehyde werden im UV-Licht sichtbar und lassen sich gut mit Phloroglucin-Salzsäure entwickeln. Dabei wird Gluco-coniferylaldehyd violettrot und Gluco-*p*-cumaraldehyd orangerot angefärbt. Besprüht man die Glucoside der Alkohole auf dem Chromatogramm mit konz. Salpetersäure, so erscheinen sie als rote Flecken. Beim Erwärmen schlägt beim Coniferin und Syringin die Farbe nach schwach Braungelb um, beim Gluco-*p*-cumaralkohol bleibt sie rot. Durch anschließende Ammoniakbehandlung werden Coniferin und Syringin gelb gefärbt, während beim Gluco-*p*-cumaralkohol die Farbe fast verschwindet.

Der Alkohol wird wie der Coniferylalkohol von Säuren leicht polymerisiert. Die Elementarzusammensetzung des Polymerisats ist die des Monomeren. Bei einer Polymerisation bei pH 3 und 20° in Wasser wird der Gehalt an freien Oxygruppen von 2 auf 1.42 pro Einheit herabgemindert. Das läßt darauf schließen, daß je 2 bis 3 Einheiten durch Ätherbindung zusammengetreten sind. Das weiße, amorphe Produkt zeigt einen Erweichungspunkt von 140 bis 150°. Es ist thermoplastisch. Die Löslichkeit in Methanol ist sehr gut, in Äthanol, Aceton und Dioxan gut. In verdünntem Alkali löst sich das Säurepolymerisat mit hellgelber, in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe wie das Monomere. Auch die Eisenchlorid-Reaktion ist grün. Bei frisch hergestelltem Säurepolymerisat geben Phloroglucin-Salzsäure, Benzidin-Eisessig und Anilinhydrochlorid nur schwache Farbreaktionen.

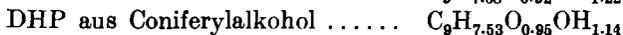
p-Cumaraldehyd liefert unter den gleichen Bedingungen kein Säurepolymerisat.

⁵⁾ Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Forest Products Laboratory, South Melbourne, Oct. 1950.

Von Phenoldehydrogenase aus Pilzen wird der *p*-Cumaralkohol in ein Dehydrierungspolymerisat verwandelt, das dem aus Coniferylalkohol bereiteten sehr ähnlich ist und die Farbreaktionen des Lignins gibt. Im Wasserstoffgehalt steht es zwischen dem Cumaralkohol und -aldehyd.

Wie das Lignin im Holze erweicht das Dehydrierungspolymerisat aus Cumaralkohol (DHP-C) beim Erwärmen in Wasser und erstarrt beim Erkalten. Das Molekulargewicht⁶⁾ beträgt 670, d. h. 4–5 Einheiten wie bei dem entsprechenden Produkt aus Coniferylalkohol, dem es in den Löslichkeits-eigenschaften und im Aussehen gleicht. Bei der Destillation mit 28-proz-Schwefelsäure werden 1.3% Formaldehyd abgespalten. *C*-Methyl ist nicht nachweisbar. Pro Einheit (150) sind 1.22 acetylierbare Hydroxyle vorhanden. 1.1 Hydroxyl ist tosylierbar; 0.33 Hydroxyl pro Einheit ist primär.

DHP aus Cumaralkohol kann mit dem DHP aus Coniferylalkohol verglichen werden, wenn man die Methoxygruppen durch Rechnung durch H ersetzt:



Die Substanzen sind demnach analog zusammengesetzt.

Mit Raney-Nickel nimmt DHP-C pro C_9 -Einheit 0.3 Mol. H_2 auf. Lignin nach Brauns (Fichte) verbraucht pro Einheit (180) ebensoviel Wasserstoff. Hydriertes DHP-C enthält pro C_9 1.33 Hydroxyl, also 0.11 mehr als vor der Hydrierung. Will man diesen Zuwachs durch hydriertes Carbonyl erklären, so kämen auf 9 Einheiten zwei Doppelbindungen (also auf 4.5 Einheiten eine) und eine Aldehydgruppe. Das hydrierte Produkt gibt nicht mehr die Farbreaktionen des Lignins.

Auf die gleiche Weise wie beim *p*-Cumaralkohol wurde auch aus *p*-Cumaraldehyd ein DHP hergestellt. Dieses ist ein sandfarbenes Pulver, das in seinen Farbreaktionen und Löslichkeitsverhältnissen große Ähnlichkeit mit dem DHP aus *p*-Cumaralkohol hat. Allerdings deutet die Löslichkeit in Natriumcarbonat-Lösung, in der letzteres unlöslich ist, darauf hin, daß einige Aldehydgruppen zu Carboxygruppen oxydiert wurden. Da das DHP aus Cumaraldehyd aber wasserstoffärmer als Lignin ist, und vor allem weil sein UV-Absorptionsspektrum von dem des Lignins stark abweicht, wurde von einer weiteren Untersuchung abgesehen.

A. Hillmer und Mitarbb.⁷⁻¹⁰⁾ haben etwa sechzig aromatische Verbindungen hergestellt, deren Konstitution in naher Beziehung zu der für das Lignin angenommenen oder möglichen steht. Sie untersuchten die Veränderung der UV-Absorptionsspektren in Abhängigkeit von den verschiedenartigen Substituenten am Benzolkern. Dabei fanden sie bei den Phenolen eine Verschiebung des Maximums nach dem roten Ende des Spektrums in der Reihenfolge:

⁶⁾ K. Freudenberg u. F. Bittner, B. **83**, 600 [1950].

⁷⁾ R. O. Herzog u. A. Hillmer, B. **64**, 1288 [1932].

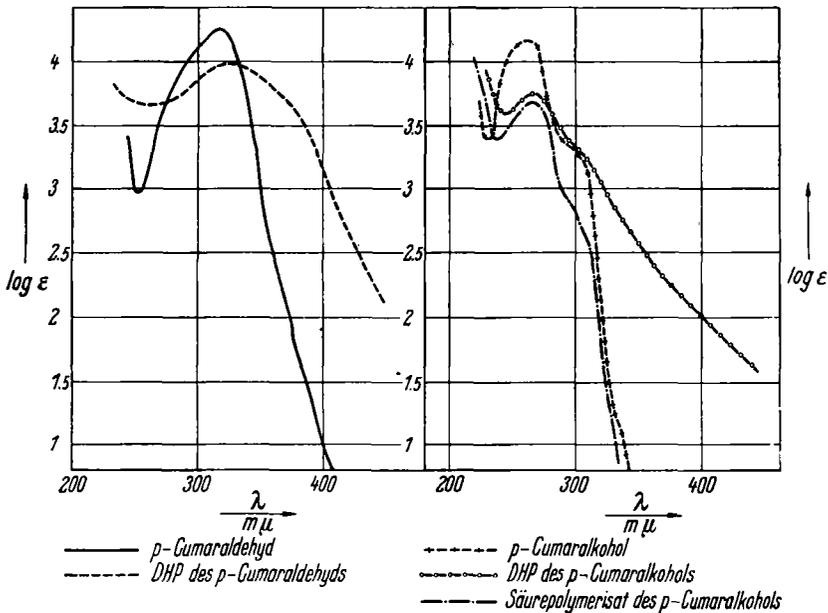
⁸⁾ A. Hillmer, B. **66**, 1600 [1933].

⁹⁾ A. Hillmer u. P. Schorning, Ztschr. physik. Chem. [A] **167**, 407 [1933].

¹⁰⁾ A. Hillmer u. P. Schorning, Ztschr. physik. Chem. [A] **168**, 81 [1933].

drei-, ein- und zweiwertiges Phenol. Der gleiche Gang zeigte sich auch bei den Ligninen vom Laubholz über die Getreidearten und Gespinnstfasern zum Nadelholz. Sie schlossen daraus, daß die Verschiedenheit der in den einzelnen Pflanzenarten vorkommenden Lignine sich vielleicht von verschiedenen Grundphenolen ableiten ließe.

Wir haben die UV-Absorptionsspektren von *p*-Cumaralkohol, *p*-Cumaraldehyd und ihren Polymerisaten aufgenommen. Als Lösungsmittel diente reines Dioxan mit 10% Wasser. Dieses Gemisch weist in dem untersuchten Wellenlängenbereich keine störende Eigenabsorption auf. Konzentration: C_9 -Einheit/l.



Das UV-Spektrum des *p*-Cumaralkohols ist dem des Coniferins sehr ähnlich. Auch beim *p*-Cumaraldehyd zeigt sich wie beim Coniferylaldehyd wegen der fortlaufenden Konjugation von Benzolkern, Doppelbindung und Carbonylgruppe eine starke Verschiebung des Grundspektrums, das sonst durch Substitution nur wenig verändert wird.

Bei den Dehydrierungspolymerisaten ist das Spektrum etwas flacher als bei den Ausgangsprodukten. Maximum und Minimum sind nicht so stark ausgeprägt und etwas nach Rot verschoben. Im Gebiet größerer Wellenlängen absorbieren sie viel stärker als die Monomeren. Auch beim Säurepolymerisat zeigt sich die Abflachung des Maximums des *p*-Cumaralkohols, bei größeren Wellenlängen jedoch wieder Übereinstimmung mit diesem und Abweichung vom Spektrum des DHP¹¹⁾.

¹¹⁾ Das B. 83, 524 [1950] mitgeteilte UV-Absorptionsspektrum des Coniferylalkoholsulfonats ist fehlerhaft. Auch die übrigen Kurven werden zur Zeit neu vermessen, da heute geeignetere Präparate vorliegen.

Der Kurvenverlauf des Spektrums des Dehydrierungspolymerisats aus *p*-Cumaralkohol ist ähnlich wie der von isoliertem Lignin. Die gleiche Absorptionskurve hat auch P. W. Lange¹²⁾ bei UV-Spektren von Fichtenholzschnitten gefunden. Das Maximum ist beim DHP aus *p*-Cumaralkohol jedoch etwas nach kürzeren Wellen verschoben, wie nach den Erfahrungen A. Hillmers beim Übergang aus der Guajacyl- in die Phenolreihe zu erwarten ist. Das Spektrum des DHP aus Cumaraldehyd ist von dem des Lignins stark verschieden, und auch das Säurepolymerisat aus Cumaralkohol zeigt deutliche Abweichungen. So zeigen die UV-Aufnahmen, daß beide trotz gewisser Ähnlichkeit vom Lignin verschieden sind, das DHP aus Cumaralkohol aber in Übereinstimmung mit den analytischen Befunden wie Lignin aufgebaut ist.

Die Infrarot-Spektren werden später mitgeteilt.

Beschreibung der Versuche

Der benötigte *p*-Oxy-benzaldehyd kann aus Anisaldehyd durch Entmethylierung mit Pyridinhydrobromid nach V. Prey¹³⁾ gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt 60%. Wir zogen die Reduktion des *p*-Acetoxy-benzoylchlorids mit Wasserstoff nach K. W. Rosenmund¹⁴⁾ vor:

p-Acetoxy-benzoylchlorid¹⁵⁾: 100 g *p*-Oxy-benzoésäure werden mit 300 ccm Acetylchlorid unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Nach 3–4 Stdn. ist die Chlorwasserstoff-Entwicklung zu Ende, und man destilliert das unverbrauchte Acetylchlorid ab. Den erkalteten Rückstand übergießt man mit 300 ccm Thionylchlorid, kocht kurze Zeit unter Rückfluß und destilliert erst das überschüss. Thionylchlorid und dann i. Vak. das *p*-Acetoxy-benzoylchlorid ab; Ausb. 125 g (87% d. Th.). Lange farblose Prismen vom Schmp. 30°; Sdp.₁₅ 150–152°.

p-Oxy-benzaldehyd: 125 g *p*-Acetoxy-benzoylchlorid werden in 300 ccm trockenem Xylol gelöst, mit 10 g Palladium auf Bariumsulfat als Katalysator versetzt und unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß gekocht, während ein trockener Wasserstoffstrom durchgeleitet wird. Nach 12–15 Stdn. ist die Reaktion beendet. Man filtriert vom Katalysator ab und läßt in die Xylollösung eine Lösung von 75 g Kaliumhydroxyd in 400 ccm Methanol eintropfen. Dabei tritt leichte Erwärmung ein. Nun gibt man 500 ccm Wasser zu und entfernt das Methanol i. Vak. In die wäßr. Lösung leitet man Kohlendioxyd ein und äthert dann 8–10 mal aus. Aus dem Äther bleibt fast reiner *p*-Oxy-benzaldehyd zurück. Zur Reinigung kann man ihn aus heißem Benzol umkristallisieren. Ausb. 50 g (65% d. Th.); farblose, derbe Prismen vom Schmp. 116°.

Die bisherigen Synthesen^{16,17)} des *p*-Cumaraldehyds liefern unbefriedigende Ausbeuten. Deshalb wurde derselbe Weg eingeschlagen, der unlängst zum Coniferylaldehyd geführt hat¹⁸⁾:

p-Cumarsäureanilid¹⁹⁾: 12.2 g *p*-Oxy-benzaldehyd werden mit 17.9 g Malonanilsäure²⁰⁾ verrieben und mit 1 ccm Pyridin und 0.2 ccm Piperidin als Katalysator auf dem Wasserbad erhitzt. Die Masse wird alsbald flüssig, und eine lebhafte Kohlendioxydentwicklung setzt ein. Nach 4–5 Stdn. ist die Gasentwicklung beendet und die Masse zu einem gelben Kuchen erstarrt. Dieser wird zur Entfernung anhaftenden Pyridins und Piperidins mit verd. Salzsäure gewaschen und in heißem Methanol gelöst. Beim

¹²⁾ Svensk Papperstidn. 1944, 262, 1945, 241.

¹³⁾ B. 74, 1219 [1941]. ¹⁴⁾ B. 51, 592 [1918].

¹⁵⁾ E. Fischer u. A. R. Kadisadé, B. 52, 73 [1919].

¹⁶⁾ H. Pauly u. K. Wäscher, B. 56, 607 [1923].

¹⁷⁾ S. Takei, Y. Sakato u. M. Ono, C. 1939 I, 1183.

¹⁸⁾ K. Freudenberg u. R. Dillenburg, B. 84, 67 [1951].

¹⁹⁾ R. K. Mehra u. K. C. Pandya, C. 1938 II, 2735.

²⁰⁾ G. S. Ahluwalia, M. A. Haq u. J. N. Ray, Journ. chem. Soc. London 1931, 2059.

Abkühlen kristallisiert das *p*-Cumarsäureanilid in Form gelber Nadeln aus. Schmp. 208°; Ausb. 18 g (76% d.Th.).

Acetyl-*p*-cumarsäureanilid entsteht aus dem vorstehenden Anilid mit Pyridin und Essigsäureanhydrid. Glänzende Blättchen vom Schmp. 158°.

$C_{17}H_{15}O_3N$ (281.3) Ber. N 4.98 Gef. N 5.27

p-Cumaraldehyd: 28.1 g Acetyl-*p*-cumarsäureanilid (0.1 Mol) werden mit 23 g Phosphorpentachlorid (0.11 Mol) in 300 ccm trockenem Toluol $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Unter starker HCl-Entwicklung geht dabei alles mit gelber Farbe in Lösung. Destilliert man das bei der Reaktion entstandene Phosphoroxychlorid und das Lösungsmittel i. Vak. ab, so bleibt im Kolben das Phenylimidchlorid als gelber Kristallkuchen zurück. Diesen oder auch die Phosphoroxychlorid enthaltende Lösung in Toluol kann man direkt zur nachfolgenden Reduktion verwenden. Eine Probe des Phenylimidchlorids aus trockenem Chloroform oder Toluol umkristallisiert, hat den Schmelzpunkt 148°.

Bei der Bereitung der zur Reduktion des Phenylimidchlorids nötigen äther. Zinn(II)-chlorid-Lösung muß unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden, weil sonst basische Zinnsalze entstehen, die nicht in Lösung gehen. Das käufliche, wasserhaltige Zinn(II)-chlorid entwässert man durch Eintragen in überschüss. Essigsäureanhydrid. Dabei tritt sehr starke Erwärmung auf. Schließlich köcht man noch 5 Min., läßt erkalten und saugt ab. Man wäscht das Zinn(II)-chlorid mit trockenem Äther nach und bewahrt es im Exsiccator über Phosphorpentoxyd auf.

In 600 ccm trockenem Äther suspendiert man 60 g wasserfreies Zinn(II)-chlorid und leitet unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung einen HCl-Strom durch, der mit konz. Schwefelsäure und Calciumchlorid getrocknet ist. Nach $\frac{1}{2}$ –1 Stde. hat sich fast alles gelöst, und man filtriert schnell durch ein Faltenfilter. Das klare, farblose Filtrat gibt man in den Kolben, in dem man aus 28 g Acetyl-*p*-cumarsäureanilid das Phenylimidchlorid bereitet hat, und verschließt ihn mit einem Calciumchlorid-Rohr. Unter häufigem Umschütteln läßt man zur völligen Umsetzung des Phenylimidchlorids solange stehen, bis das sich am Boden abscheidende dunkelrote Öl völlig durchkristallisiert ist. Die gelb-orange gefärbten Kristalle des Zinndoppelsalzes werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und auf Ton getrocknet. Dabei nehmen sie rote Farbe an.

Das Zinndoppelsalz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern geht zwischen 180 und 200° langsam in eine rote Flüssigkeit über. War das Phenylimidchlorid nicht vollständig umgesetzt, so ist der Farbton des Doppelsalzes mehr gelbrot, und schon bei 125° tritt starkes Aufschäumen ein.

10 g Zinndoppelsalz werden mit 100 ccm 20-proz. Hydrogensulfit-Lösung aufgekocht. Nach kurzer Zeit geht alles in Lösung, dann fällt basisches Zinnsalz aus. Man gibt 100 ccm Wasser zu und kocht unter Nachfüllen des verdampften Wassers etwa 1 Stde., bis das freie Schwefeldioxyd aus der Lösung vertrieben ist. Nun saugt man vom basischen Zinnsalz ab und gießt das Filtrat in 100 ccm 50-proz. Kali- oder Natronlauge ein. Dabei tritt starke Erwärmung ein, und das Alkalisalz des *p*-Cumaraldehyds fällt als eigelber Niederschlag aus. Nach Abkühlung wird bald von dem Niederschlag abgesaugt, weil trotz des Sulfitüberschusses das Alkalisalz sich in der stark alkal. Lösung oxydiert und nach Braungelb verfärbt. Der Niederschlag wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Kohlendioxyd zerlegt. Der dabei ausfallende *p*-Cumaraldehyd wird zur Reinigung aus heißem Benzol umkristallisiert. Ausb. 70–80% d.Th. bez. auf das Anilid. Schwachgelbe Nadeln vom Schmp. 140°²¹⁾. Der Aldehyd ist hellgelb, er löst sich leicht in Methanol, Äthanol und Aceton, weniger leicht in Äther und Essigester, kaum in Wasser. Aus Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff kann er umkristallisiert werden.

Der *p*-Cumaraldehyd gibt mit Phloroglucin-Salzsäure eine blutrote, mit Benzidin-Eisessig eine orange und mit Anilinhydrochlorid eine gelbe Färbung. Die Eisenchlorid-Reaktion ist grün.

Semicarbazon: Gelbliche Kristalle vom Schmp. 240°.

²¹⁾ S. Takei, Y. Sakato u. M. Ono (s. Fußn. ¹⁷⁾) geben 140° an, während H. Pauly u. K. Wäscher (s. Fußn. ¹⁶⁾) 134° gefunden haben.

p-Cumarsäure-methyl- und -äthylester: 12.2 g *p*-Oxy-benzaldehyd werden mit 17.7 g Malonsäure-monomethyl- bzw. 19.8 g -äthylester^{22,23}), 1 ccm Pyridin und 0.2 ccm Piperidin 20–25 Stdn. auf 60° erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet ist. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen und dieser mit verd. Salzsäure, Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach Einengen der äther. Lösung und Versetzen mit Petroläther kristallisiert der *p*-Cumarsäureester aus.

Man erhält 15.5 g *p*-Cumarsäure-methylester (87% d.Th.) vom Schmp. 137°²⁴) bzw. 17.8 g *p*-Cumarsäure-äthylester (93% d.Th.), der bei 83° schmilzt.

$C_{11}H_{12}O_3$ (192.2) Ber. C 68.75 H 6.25 Gef. C 68.84 H 6.30

Zur Acetylierung werden die Ester in die dreifache Menge Pyridin und anderthalbfache Menge Essigsäureanhydrid eingetragen. Nach 14 Stdn. wird aufgearbeitet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Acetyl-*p*-cumarsäure-methylester: Schmp. 83° aus verd. Methanol.

$C_{12}H_{12}O_4$ (220.2) Ber. C 65.45 H 5.45 Gef. C 65.36 H 5.54

Acetyl-*p*-cumarsäure-äthylester: Schmp. 45° aus verd. Äthanol.

$C_{13}H_{14}O_4$ (234.2) Ber. C 66.67 H 5.99 Gef. C 66.70 H 6.08

p-Cumaralkohol: Des höheren Schmelzpunkts wegen wurde zur Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid der acetylierte Methylester vorgezogen. Der *p*-Cumaralkohol ist zwar wie der Coniferylalkohol empfindlich gegen Säure, aber er kann dennoch aus der entstandenen Aluminiumverbindung mit Säure in Freiheit gesetzt werden, falls rasch gearbeitet wird. Das beim Coniferylalkohol²⁵) und Sinapinalkohol²⁶) angewendete Verfahren wurde entsprechend abgeändert.

In einem 2.5 l-Fünfhalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr, Tiefemperatur-Thermometer und Rückflußkühler mit Calciumchlorid-Rohr versehen ist, werden je nach Qualität 5.7–7.8 g Lithiumaluminiumhydrid (0.15–0.2 Mol) in 400 ccm vollkommen trockenem Äther gegeben. Das Lithiumaluminiumhydrid geht dann in dem Maße weiter in Lösung, wie es bei der Reduktion verbraucht wird. Man leitet trockenen, sauerstoff-freien Stickstoff ein und stellt den Kolben in eine Eis-Kochsalz-Mischung, bis der Inhalt auf –15° abgekühlt ist. Nun wird unter Rühren eine Lösung von 22 g Acetyl-*p*-cumarsäure-methyl- bzw. 23.4 g -äthylester (0.1 Mol) in 1 l absol. Äther eingetropfelt, so daß die Temperatur im Innern nicht über –10° ansteigt. Nach Beendigung des Eintropfens führt man noch 2 Stdn. und läßt dann die Mischung über Nacht Zimmertemperatur annehmen. Am anderen Morgen tropft man unter Rühren und weiterer Stickstoffeinleitung zuerst 100 ccm feuchten Äther ein, um eine zu heftige Reaktion mit dem an der Wand des Kolbens an der Eintropfstelle haftenden Lithiumaluminiumhydrid zu vermeiden. Dann läßt man so langsam 100 ccm Wasser zutropfen, daß die Wasserstoffentwicklung nie zu heftig wird. Zur Auflösung des ausgefallenen Aluminiumhydroxyds und Zersetzung des gelben Lithiumsalzes werden nun 400 ccm 2*n* H₂SO₄ eingetropfelt und beide Schichten getrennt. Die wäbr. Schicht wird zweimal ausgeäthert, die vereinten Ätherauszüge werden sofort mit Hydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen engt man die Ätherlösung auf 100 ccm ein und versetzt mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung. In einer Kältemischung kristallisiert dann der *p*-Cumaralkohol in farblosen Prismen aus; Schmp. 124°. Ausb. 12.6 g (84% d.Th.).

$C_9H_{10}O_2$ (150.2) Ber. C 72.00 H 6.67 Gef. C 72.00 H 6.74

Mol.-Gew. durch Siedepunktserhöhung in Benzol bestimmt: 153

p-Cumaralkohol kristallisiert in farblosen Prismen. Er löst sich leicht in Methanol, Äthanol, Aceton, Essigester, Chloroform und Äther. In Benzol und Toluol ist er nur in der Hitze etwas löslich, in Kohlenstofftetrachlorid unlöslich. In Wasser von 20° löst er sich zu 0.3%. Konz. Schwefelsäure löst ihn mit blutroter Farbe, die beim Verdünnen

²²) M. Freund, B. 17, 780 [1884].

²³) F. Marguery, Bull. Soc. chim. France [3] 33, 544 [1904].

²⁴) Th. Zincke u. Fr. Leisse, A. 322, 224 [1902].

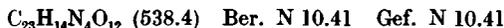
²⁵) C. H. F. Allen u. J. R. Byers, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 2683 [1949].

²⁶) K. Freudenberg u. R. Dillenburg, B. 84, 67 [1951].

mit Wasser nach Blaugrün umschlägt. Die Eisenchlorid-Reaktion ist grün. Reiner *p*-Cumaralkohol gibt mit Phloroglucin-Salzsäure, Benzidin-Eisessig und Anilinhydrochlorid keine Farbreaktion. Wenn diese doch auftritt, ist der Alkohol, ähnlich wie E. Adler und Mitarbb.²⁷⁾ es auch für Coniferylalkohol gezeigt haben, durch Spuren Aldehyd verunreinigt.

Mit Raney-Nickel und Wasserstoff entsteht in Methanol der Dihydro-*p*-cumaralkohol vom Schmp. 54°²⁸⁾.

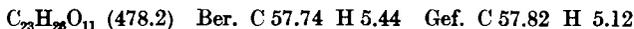
Bis-[3.5-dinitro-benzoyl]-*p*-cumaralkohol entsteht aus Dinitrobenzoylchlorid und Cumaralkohol in Pyridin. Fast farblose Nadeln; Schmp. 195°. Leicht löslich in Aceton, etwas in heißem Benzol und Alkohol und kaum in Chloroform, Essigester und Äther.



Tetraacetyl-gluco-*p*-cumaraldehyd: Die Umsetzung des Cumaraldehyds und -alkohols mit Acetobromglucose gelingt am besten in wäßr.-alkal. Acetonlösung^{29,30)}, wie bei der Glucosidierung des Coniferylalkohols³¹⁾:

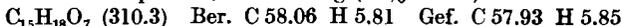
2.96 g *p*-Cumaraldehyd (0.02 Mol), 8.22 g Acetobromglucose (0.02 Mol) und 4.16 g Kaliumcarbonat (0.03 Mol) werden in 60 ccm Aceton und 40 ccm Wasser gelöst. Man läßt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, entfernt dann das Aceton i. Vak. und nimmt den zurückbleibenden Sirup in Benzol auf. Wäscht man nun das Benzol mehrmals mit verd. Kalilauge und leitet in die vereinigten wäßr. Schichten Kohlendioxyd ein, so kristallisiert 1.1 g unveränderter *p*-Cumaraldehyd wieder aus (37%).

Zur Gewinnung des Glucosids destilliert man das Benzol i. Vak. ab und nimmt den Rückstand in heißem verd. Methanol auf. Beim Abkühlen kristallisiert der Tetraacetyl-gluco-*p*-cumaraldehyd in langen farblosen Nadeln aus. Schmp. 162°; Ausb. 3.9 g (41% d. Th.).



$[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform: $-0.78^\circ \times 5/0.1674 \times 1 = -23.4^\circ$.

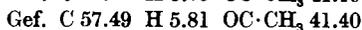
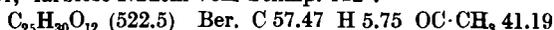
Gluco-*p*-cumaraldehyd: 1.71 g Tetraacetyl-gluco-cumaraldehyd (0.004 Mol) werden in 5 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung in Eis-Kochsalz-Mischung mit einer Lösung von etwa 30 mg Natrium in 5 ccm absol. Methanol versetzt. Nach 15 Min. werden 5 ccm Eiswasser zugegeben und es wird mit einigen Tropfen verd. Essigsäure neutralisiert. Nach Einengen der wäßr.-methanol. Schicht auf etwa 3 ccm kristallisiert daraus der Gluco-*p*-cumaraldehyd in langen, schwach gelblichen Nadeln. Durch Kochen mit Wasser und Aktivkohle erhält man farblose Kristalle. Sie enthalten zwei Moll. Kristallwasser. Schmp. 165°; Ausb. 1.2 g (97% d. Th.).



$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser: $-0.85 \times 5/0.0455 \times 1 = -93.5^\circ$.

Abgesehen von der Eisenchlorid-Reaktion sind die Farbreaktionen dieselben wie beim Aglykon.

Pentaacetyl-gluco-*p*-cumaralkohol: Glucosidiert man wie im Falle des Aldehyds 3 g *p*-Cumaralkohol, so kann man nach Einleiten von Kohlendioxyd in die alkal. Benzolanszüge, Ausäthern, Einengen der Ätherlösung und Versetzen mit Petroläther 1.2 g nicht umgesetzten *p*-Cumaralkohol (40%) zurückgewinnen. Aus dem Benzol läßt sich keine einheitliche Substanz isolieren. Man erhält entweder ein teilweise kristallisiertes, klebriges Produkt oder einen Sirup; Ausb. 2.4–2.9 g (25–30% d. Th.). Durch Aufacetylieren mit Pyridin und Essigsäureanhydrid erhält man Pentaacetyl-gluco-*p*-cumaralkohol; farblose Nadeln vom Schmp. 112°.



$[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform: $-0.47^\circ \times 5/0.1565 \times 1 = -15.0^\circ$.

²⁷⁾ E. Adler, K. J. Björkqvist u. S. Haggroth, Acta chem. Scand. 2, 93 [1948].

²⁸⁾ J. v. Braun u. H. Deutsch, B. 45, 2513 [1912].

²⁹⁾ B. Helferich u. E. Weber, B. 69, 1411 [1936].

³⁰⁾ G. Zemplén u. A. Gerecs, B. 70, 1098 [1937].

³¹⁾ K. Freudenberg u. F. Bittner, B. 83, 600 [1950].

Gluco-*p*-cumaralkohol: Das Pentaacetat oder das rohe Acetatgemisch läßt sich in guter Ausbeute mit Natriummethylat verseifen. Der entstehende Gluco-*p*-cumaralkohol kristallisiert aus Wasser in langen, feinen Nadeln mit 1 Mol. Kristallwasser; Schmp. 182°.

$C_{15}H_{20}O_7$ (312.3) Ber. C 57.69 H 6.41 Gef. C 57.61 H 6.51

$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser: $-0.67^\circ \times 5/0.0421 \times 1 = -79.6^\circ$.

Nach der Entstehungsweise und der Analogie zur Synthese des Coniferins³¹⁾ besteht kein Zweifel, daß die Glucose mit dem Phenolhydroxyl und nicht der primären Oxygruppe verbunden ist.

Säurepolymerisat des *p*-Cumaralkohols: 400 ccm destill. Wasser kocht man zur Entfernung des darin gelösten Sauerstoffs 15 Min. und läßt unter Stickstoffeinleitung erkalten. Dann wird 1 g *p*-Cumaralkohol darin gelöst und mit Citrat-Pufferlösung auf p_H 3 gebracht. Die klare Lösung, die bei 20° unter Stickstoff aufbewahrt wird, trübt sich nach einiger Zeit, und bald scheidet sich ein weißer, flockiger Niederschlag ab. Nach 3 Tagen ist die Lösung über dem Bodenkörper wieder fast klar geworden; das amorphe Polymerisat wird unter Stickstoff abfiltriert und im stickstoffgefüllten Exsiccator getrocknet. Ausb. 600 mg (60% d.Th.) vom Erweichungspunkt 140–150°.

p-Cumaralkohol $C_9H_{10}O_2$ (150.2) Ber. C 72.00 H 6.67

Säurepolymerisat Gef. C 71.71 H 6.71

Dehydrierungspolymerisat des *p*-Cumaralkohols: 8 g *p*-Cumaralkohol werden in 3.6 l Wasser gelöst und dazu 400 ccm Phosphatpuffer vom p_H 7 und 100 ccm Champignonpreßsaft gegeben. Durch diese Lösung läßt man mit einer Glasfritte in feiner Verteilung einen Sauerstoffstrom perlen. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung, und ein rahmfarbendes Polymerisat setzt sich ab. Nach 3 Tagen säuert man zur besseren Ausflockung des DHP-C mit verd. Essigsäure an und zentrifugiert ab. Der Niederschlag wird in feuchtem Aceton gelöst; von mitgerissenem Fermenteiweiß wird abfiltriert. Man dampft die Acetonlösung i. Vak. auf 100 ccm ein und gießt diese dann in 1 l destill. Wasser. Dabei fällt das DHP wieder aus. Nun engt man die Lösung auf etwa 300 ccm ein, filtriert ab und trocknet das Polymerisat im Exsiccator; Ausb. 5.9 g (74% d.Th.).

Zeigt eine Stickstoffbestimmung, daß dem Präparat noch Eiweiß anhaftet, oder enthält es zu viel Asche, dann muß die Reinigung durch Lösen in Aceton, Filtrieren und Fällen mit Wasser wiederholt werden.

299.9 mg Sbst.: 12.60 mg H_2O (80°, 0.5 Torr)

17.73 mg Sbst.: 44.47 mg CO_2 , 9.68 mg H_2O , keine Asche; 15.874 mg

Sbst.: 0.030 ccm N_2 (22°, 748 Torr)

Gef. C 71.45 H 5.89 N 0.2

Dehydrierungspolymerisat des *p*-Cumaraldehyds: 1 g *p*-Cumaraldehyd wird in 800 ccm Wasser und 100 ccm Phosphatpuffer von p_H 7 gelöst, mit 50 ccm Champignonpreßsaft versetzt und wie oben behandelt. Man erhält hier schlechtere Ausbeuten als im Falle des *p*-Cumaralkohols, weil man wegen der geringeren Löslichkeit des Aldehyds in größerer Verdünnung arbeiten muß und das DHP des *p*-Cumaraldehyds etwas wasserlöslich ist. Ausb. 500 mg (50% d.Th.).

4.83 mg Sbst.: 12.720 mg CO_2 2.392 mg H_2O , keine Asche. Gef. C 71.81 H 5.54