

177. Karl Freudenberg und Hans Hugo Hübner: Oxyzimtalkohole und ihre Dehydrierungs-polymerisate

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 31. Mai 1952)

Für die Bereitung des Coniferyl- und Sinapinalkohols werden verbesserte Vorschriften gegeben. Die Dehydrierungs-polymerisation des Coniferylalkohols kann bei einer kristallinen dimeren Stufe, dem Dehydro-diconiferylalkohol, festgehalten werden. Seine Konstitution wurde bestimmt. Durch weitere Dehydrierung verwandelt er sich in ligninartige Produkte. Außer der Pilzredoxase kann für die Bereitung des Dehydro-diconiferylalkohols auch das Redoxasesystem des in Verholzung begriffenen Gewebes verwendet werden. Es ist daher nicht zu bezweifeln, daß diese Substanz ein wesentliches Bauelement des natürlichen Lignins ist.

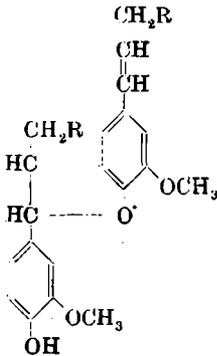
Unlängst konnte gezeigt werden¹⁾, daß Coniferylalkohol nicht nur durch die bisher verwendete Pilzredoxase, sondern auch durch die Redoxasen des in der Verholzung begriffenen Coniferengewebes in ligninartiges Material verwandelt wird. Um den Verlauf dieser Dehydrierungs-polymerisation kennenzulernen, haben wir uns bemüht, die ersten Stufen dieser Reaktion zu untersuchen. Wir sind in der letzten Zeit dazu übergegangen, die Reaktion bei pH 5.0–5.5 durchzuführen, weil die entstehenden Produkte in optischer Hinsicht dem Lignin ähnlicher sind als im weniger sauren Gebiet bereitete. Wenn der Coniferylalkohol unter den üblichen Bedingungen (20°, 0.15-proz. Lösung und darunter, gute Belüftung) unter Verwendung geringer Fermentmengen angesetzt wird, so wird die Abscheidung unlöslicher Dehydrierungs-polymerisate herausgezögert. Es hat sich gezeigt, daß unter diesen Bedingungen der Coniferylalkohol bereits nach 2 Stunden verändert ist, bevor die Abscheidung des künstlichen Lignins beginnt. Wenn die noch klare Lösung aufgearbeitet wird, läßt sich bei Verwendung von Pilzredoxase mit einer Ausbeute von ungefähr 30% ein schwerer lösliches, kristallines dimeres Dehydrierungsprodukt isolieren, das wir Dehydro-diconiferylalkohol (I) genannt haben.

Die Konstitution wurde folgendermaßen festgelegt: Das von F. Sanger²⁾ in die Proteinchemie eingeführte und von H. Zahn und A. Würz³⁾ zur Phenolgruppen-Bestimmung verwendete 2.4-Dinitro-fluorbenzol reagiert mit einem Hydroxyl der neuen Substanz, das demnach phenolisch sein muß. Außerdem sind zwei aliphatische Hydroxyle und eine Doppelbindung vorhanden. Zur weiteren Konstitutionsaufklärung diente der hydrierte Dehydro-diconiferylalkohol. Die Phenolgruppe wird mit Diazomethan methyliert, die beiden Oxygruppen des Methyläthers werden tosyliert. Das entstandene Produkt (II), das ebensowenig wie der Methyläther kristallinisch gewonnen wurde, wird mit Natriumjodid in Aceton-Lösung in die Dijodverbindung überführt, die gleichfalls nicht kristallisiert. Beim Ersatz des Jods durch Wasserstoff entstand

¹⁾ K. Freudenberg, H. Reznik, H. Boesenberg u. D. Rasenack, B. 85, 641 [1952]. ²⁾ Biochem. Journ. 89, 507 [1945]. ³⁾ Ztschr. analyt. Chem. 134, 183 [1951].

der ausgezeichnet kristallisierende, in seiner Konstitution bekannte Dihydrodehydro-diisoeugenol-methyläther⁴⁾ (III).

Inzwischen wurde gefunden¹⁾, daß der Dehydro-diconiferylalkohol auch bei der Dehydrierungs-Reaktion des Coniferylalkohols mit den Redoxasen des in Verholzung befindlichen Gewebes gebildet wird. Es besteht daher kein Zweifel,



I: R = OH III: R = H
 II: R = OSO₂·C₆H₄·CH₃

daß er auch ein Bauelement des natürlichen Lignins ist. Er ist wie dieses optisch inaktiv. Im Gegensatz zum Coniferylalkohol, aber in Übereinstimmung mit den künstlichen und natürlichen Ligninen bildet er bei der Destillation mit starker Mineralsäure geringe Mengen Formaldehyd. Dieser entstammt der Oxymethylgruppe des Cumarinringes. Cumaransysteme im Lignin hat die neuere Ligninchemie gefordert⁵⁾, nachdem erhebliche Mengen Äthersauerstoff festgestellt waren. Sie sind nunmehr bewiesen. Die Menge des hier beschriebenen Bauelementes im Lignin kann auf mindestens 30 % geschätzt werden.

Neben dem Dehydro-diconiferylalkohol entstehen in den ersten Stadien der Dehydrierungs-Reaktion noch andere Produkte, die bisher nicht kristallinisch erfaßt werden konnten. Wenn der reine Dehydro-diconiferylalkohol der Dehydrierung durch Fermente ausgesetzt wird, entstehen daraus amorphe ligninartige Produkte.

Die Dehydrierung des Coniferylalkohols mit Pilzferment wurde in ihrer Abhängigkeit von der Wasserstoffionen-Konzentration untersucht. Ohne Ferment wird der Alkohol im Bereich zwischen pH 5 und pH 7 auch nach 10 bis 12 Tagen nicht in unlösliche Polymerisationsprodukte verwandelt (20°). In Gegenwart des Fermentes nimmt die Geschwindigkeit der Polymerisation im Gebiet von pH 8 bis pH 5 stark ab. Während sich Lösungen von pH 8–7 schon nach 5–10 Min. trüben, tritt bei pH 5.5 und 5.0 eine Trübung erst nach 5 bzw. 8 Stdn. auf. Nach 3 Tagen wurde die Belüftung abgebrochen. Die Niederschläge wurden abgesaugt und zur Befreiung von Fermenteiweiß in Aceton gelöst. Die eingengte Aceton-Lösung wurde mit Wasser versetzt. (Obwohl dabei stets erhebliche Anteile in Lösung bleiben, ist durch das ausgefällte Material dennoch ein Maßstab für die Ausbeuten gegeben. Sie bewegen sich zwischen 75 % (pH 7–8) und 10 % (pH 5.0). Die geringen Ausbeuten im sauren Gebiet können durch Erhöhung der Fermentkonzentration gesteigert werden. In der Elementarzusammensetzung ist eine systematische Änderung nicht wahrnehmbar. Dagegen zeigen sich Unterschiede in den UV-Spektren (Abbild.). Gegenüber dem bei pH 7 gewonnenen Präparat nähert sich das bei pH 5.5 bereitete in deutlicher Weise der Kurve des Lignins. Als solches wurde mit kaltem Aceton gewonnenes Lignin verwendet⁶⁾. Durch

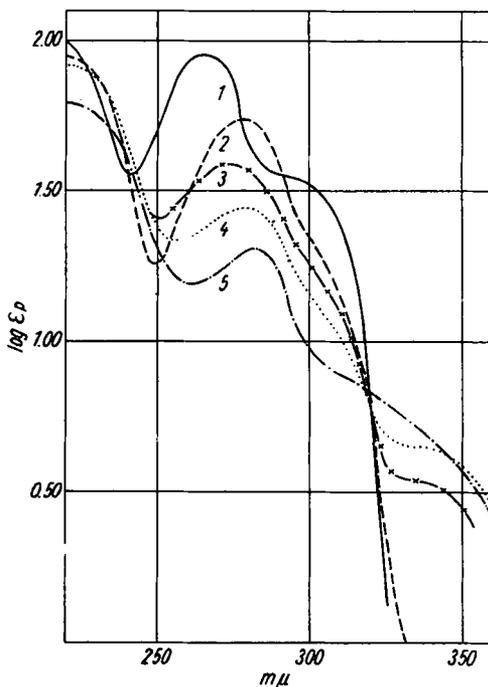
⁴⁾ a) H. Erdtman, A. 503, 291 [1933]; b) K. Freudenberg u. H. Richtzenhain, A. 552, 126 [1942].

⁵⁾ K. Freudenberg, Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. 1928, 19. Abh.

⁶⁾ K. Freudenberg u. W. Heimberger, B. 88, 523 [1950].

Alterung nähert sich die Kurve des Kunstproduktes noch mehr der des Lignins.

Bereits früher wurde mitgeteilt⁷⁾, daß der Sinapinalkohol mit Pilz-redoxase bei pH 7 kein befriedigendes Dehydrierungs-polymerisat liefert.



Abbild. UV-Absorption von Coniferylalkohol (1) ———, Dehydro-diconiferylalkohol (2) — — —, DHP pH 7.0 (3) — + — + —, DHP pH 5.5 (4) ·····, Aceton-Lignin (5) — — — —

Große Teile bleiben in der dunkel gefärbten Flüssigkeit in Lösung, aus der in geringen Mengen Dimethoxy-*p*-chinon isoliert werden kann. Es hat sich jetzt gezeigt, daß die Reaktion im schwach sauren Medium (pH 5.5) noch ungünstiger verläuft und das gebildete Chinon zunimmt. Dagegen liefert ein gleichmolekulares Gemisch von Coniferylalkohol und Sinapinalkohol ein sehr befriedigendes Ergebnis. Bei pH 7 entsteht schon nach kurzer Zeit eine Trübung und nach 3 Tagen ist eine reichliche Menge eines nahezu farblosen Polymerisates ausgeflockt. Die überstehende Lösung ist farblos. Nach Entfernung des mitgerissenen Proteins beträgt die Ausbeute nahezu 80%. Das Mischpolymerisat entspricht in seiner Löslichkeit dem des Coniferylalkohols. In Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe, in Soda-Lösung ist es unlöslich. Die Farbreaktionen sind die des Lignins. In trockenem Zustand und unter Wasser ist es thermoplastisch. Es ist optisch inaktiv. Gegenüber dem Gemisch von Coniferyl- und Sinapinalkohol hat es pro C₆-Einheit ein Atom

⁷⁾ K. Freudenberg, R. Kraft u. W. Heimberger, B. 84, 472 [1951].

Wasserstoff verloren. Das Buchenlignin scheint eine halbe Oxygruppe mehr zu enthalten, sonst stimmt die Zusammensetzung überein. Methoxylverlust ist nicht eingetreten (Tafel 1).

Tafel 1. Dehydrierungs-polymerisate

Misch-DHP	$C_9H_{7.34}O_{2.29}(OCH_3)_{1.54}$
0.5-Coniferylalkohol und 0.5-Sinapinalkohol	$C_9H_{8.5}O_2(OCH_3)_{1.50}$
Buchenlignin (Cuproxam) ⁸⁾	$C_9H_{7.42}O_{2.72}(OCH_3)_{1.51}$
Buchenlignin (Dioxan-HCl) ⁹⁾	$C_9H_{7.75}O_{2.68}(OCH_3)_{1.40}$

Das UV-Spektrum kommt bezüglich der Lage der Hauptabsorptionsbande und des Minimums der des Buchenlignins sehr nahe. Dagegen ist in diesem Gebiet (zwischen 255 und 280 m μ) die Absorption ungefähr doppelt so stark. Der Versuch, der bei pH 7 angesetzt war, muß bei pH 5.5 wiederholt werden. Das Infrarot-Spektrum ist bereits mitgeteilt¹⁰⁾. Mit unseren Beobachtungen steht die Feststellung sehr gut im Einklang, daß in der Natur noch nie ein Lignin beobachtet worden ist, dem nur die Sinapinalkohol-Komponente zugrunde liegt. Diese tritt in Laubholzligninen auf, aber stets im Gemisch mit der Coniferyl-Komponente. Das künstliche Mischpolymerisat enthält auf die C₆-Einheit 1.1 Hydroxyl.

Die Ausbeute an Coniferyl- und Sinapinalkohol aus den entsprechenden Zimtsäureestern konnte auf 80 bzw. 55% gesteigert und die Synthese der Zimtsäureester vereinfacht werden. Gemeinsam mit W. Heel wurde der der Gallussäurereihe angehörende 3.4.5-Trioxy-zimtalkohol (Schmp. 167^o) hergestellt. Er gibt ebenso wie der später zu beschreibende Kaffeealkohol (Schmp. 132^o, W. Heel) mit Titan(III)-chlorid in Methanol die Endiol-Reaktion nach F. Weygand und E. Csendes¹¹⁾. Alle diese Oxyzimtalkohole sind außerordentlich empfindlich gegen Säure und insbesondere in feuchtem Zustand gegen Luftsauerstoff.

Sinapinaldehyd (4-Oxy-3.5-dimethoxy-zimtaldehyd) läßt sich nach K. W. Rosenmund und F. Zetzsche¹²⁾ durch Reduktion des Acetylsinapinsäurechlorids herstellen. Die Ausbeute ist besser als nach den früher von H. Pauly und L. Straßberger¹³⁾ angegebenen Verfahren.

Bei der Herstellung der Säurechloride mit Thionylchlorid hat sich ein Zusatz von wenig Pyridin als nützlich erwiesen¹⁴⁾.

Beschreibung der Versuche

Acetylsyringensäure¹⁵⁾: 100 g Syringensäure (Schmp. 205^o)¹⁶⁾ werden in 200 ccm Essigsäureanhydrid 1½ Stdn. gekocht. Die heiße Lösung wird unter Rühren in 1 l heißes Wasser gegossen, bis zur Zerstörung des Anhydrids aufgeköcht und unter Zusatz von

⁸⁾ K. Freudenberg u. G. Dietrich, A. 563, 146 [1949].

⁹⁾ K. Freudenberg u. W. Stumpf, Angew. Chem. 22, 537 [1950].

¹⁰⁾ K. Freudenberg, H. Dietrich u. W. Siebert, B. 84, 961 [1951].

¹¹⁾ B. 85, 45 [1952]. ¹²⁾ B. 51, 594 [1918], 54, 425 [1921]. ¹³⁾ B. 62, 2277 [1929].

¹⁴⁾ C. O. Hurd u. O. E. Edwards, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 1016 [1949].

¹⁵⁾ Vergl. M. T. Bogert u. B. Coyne, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 572 [1929].

¹⁶⁾ G. Hahn u. H. Wassmuth, B. 67, 701 [1934].

Aktivkohle filtriert. Die farblose Flüssigkeit wird in 2 l heißes Wasser eingegossen. Ausb. 100 g = 83% d.Th.; Schmp. 183–185°. Nach Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser beträgt der Schmp. 187°.

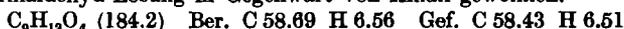
Acetylsyringasäure-chlorid¹⁷⁾: 100 g rohe Acetylsyringasäure werden mit 100 ccm über Leinöl dest. Thionylchlorid nach Zusatz von 3 ccm Pyridin 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das Thionylchlorid wird i.Vak. entfernt und der krist. Rückstand mit trockenem Äther ausgewaschen. Ausb. 91 g (92% d.Th.) vom Schmp. 123–125°, nach Kristallisation aus Xylol 127°.

Acetylsyringaaldehyd: Die Reaktion wird in einem cylindrischen Gefäß ausgeführt, in das unten eine Fritte eingeschmolzen ist, durch die von unten her Wasserstoff durch ein umgebenes Zuleitungsrohr strömt. Nachdem der Wasserstoffstrom in Gang gesetzt ist, werden 35 g Acetylsyringasäure-chlorid, 5 g 5-proz. Palladium-Bariumsulfat-Katalysator und 100 ccm trockenes Xylol eingefüllt. Nach Aufsetzen des eingeschlifften Rückflußkühlers wird die Apparatur in ein Bad eingesetzt und das Xylol zum Sieden gebracht. Bei kräftigem Wasserstoffstrom ist die HCl-Entwicklung nach 3–4 Stdn. beendet. Die Lösung wird heiß filtriert und in der Kälte der Kristallisation überlassen; die abgesaugten Kristalle werden mit Petroläther gewaschen. Ausb. 26 g (86% d.Th.). Schmp. 112–113°; nach dem Umkristallisieren aus Methanol steigt der Schmp. auf 114°.



Syringaaldehyd¹⁸⁾: Zur abgekühlten Lösung von 25 g Acetylsyringaaldehyd in 100 ccm Chloroform wird die Lösung von 2.5 g Natrium in 50 ccm Methanol langsam zugeben. Aus der braunen Lösung kristallisiert das Natriumsalz des Aldehyds aus. Nach 1 Stde. wird mit 150 ccm *n* H₂SO₄ durchgeschüttelt, die Chloroformschicht abgetrennt und die wäßr. Schicht noch zweimal mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformauszüge werden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und wenig Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der beim Abdampfen des Chloroforms hinterbleibende Aldehyd wird aus heißem Wasser oder Chloroform-Petroläther umkristallisiert. Lange farblose Nadeln vom Schmp. 111°; Ausb. 19 g (95% d.Th.).

Syringalkohol: 2 g Syringaaldehyd werden in 25 ccm Eisessig mit 1 g Palladium-Bariumsulfat hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ist nach 25 Min. beendet. Die filtrierte Lösung wird i.Vak. eingengt, der Rückstand in 10 ccm heißem Essigester aufgenommen und die Lösung filtriert. Der beim Abkühlen auskristallisierende Alkohol wird aus Essigester umkristallisiert; Ausb. 1.2 g (60% d.Th.). Schmp. 131°, das sind 4° niedriger, als H. Jentsch¹⁹⁾ angegeben hat. Er hat sein Präparat aus Pyrogallol-1.3-dimethyläther mit Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Alkali gewonnen.



5-Methyl-pyrogallol-1.3-dimethyläther: Die Verbindung wurde erhalten aus dem Syringaaldehyd durch Reduktion nach Clemmensen. Schmp. 41°; Sdp.₁₄ 145 bis 146°, in Übereinstimmung mit den Präparaten aus Holzteer.

Acetylsinapinsäure²⁰⁾: Zur Lösung von 5 g Acetylsyringaaldehyd und 7 g Malonsäure in 15 ccm gelinde erwärmtem Pyridin werden einige Tropfen Anilin gegeben. Die Mischung bleibt 4 Stdn. bei 20° und 6 Stdn. bei 50° stehen und wird in verd. Salzsäure eingegossen. Ausb. 5 g (84% d.Th.); Schmp. 193°. Umkristallisation ist für die Weiterverarbeitung nicht erforderlich.

Acetylsinapinsäure-chlorid²⁰⁾: Die Mischung von 25 g Acetylsinapinsäure, 25 ccm über Leinöl dest. Thionylchlorid und einigen Tropfen Pyridin wird erwärmt, nach der Reaktion i.Vak. eingengt und der Rückstand mit Petroläther gewaschen. Die Ausbeute ist sehr gut; Schmp. 140–144°. Durch Umkristallisieren aus Xylol steigt der Schmp. auf 145°. Das Chlorid ist nicht lange haltbar.

¹⁷⁾ W. Bradley u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1928, 1553.

¹⁸⁾ F. Mauthner, Journ. prakt. Chem. [2] 142, 29 [1935].

¹⁹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 453277 (C. 1928 I, 2307).

²⁰⁾ a) E. Späth, Monatsh. Chem. 41, 271 [1920]; b) K. Freudenberg u. R. Dillenburg, B. 84, 67 [1951].

Sinapinaldehyd: Die Lösung von 10 g reinem Acetylsinapinsäure-chlorid in 50 ccm gereinigtem absol. Dioxan wird mit 5 ccm einer 1-proz. Lösung von Chinolin in Xylol und 2 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator versetzt. Durch die siedende Lösung wird Wasserstoff geleitet; nach 2 Stdn. ist die Reaktion beendet. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, der sirupöse Rückstand in 100 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung mit 20 ccm Methanol versetzt, in dem 1 g Natrium aufgelöst war. Nach 30 Min. wird mit 100 ccm Wasser ausgeschüttelt und die Chloroformschicht entfernt. Die tieforange gefärbte wäbr. Schicht wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit je 25 ccm Chloroform extrahiert. Die Chloroform-Lösung wird dreimal mit je 20 ccm einer 20-proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung ausgeschüttelt. Nach Zugabe von Schwefelsäure wird kurz erwärmt. Der Sinapinaldehyd kristallisiert nach einiger Zeit in gelben Nadeln aus; er wird aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 109°; Ausb. 2.4 g (34% d.Th.). Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Dioxan, mäßig löslich in heißem Benzol und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Benzol, Äther und Toluol. Mit Phloroglucin-Salzsäure entsteht eine rotviolette Färbung. Nach dem Verfahren von H. Pauly und L. Straßberger²⁾ wurde der Aldehyd nur in einer Ausbeute von 5% erhalten.

Malonsäure-monoäthylester: Die Vorschrift von M. Freund²¹⁾ wurde vereinfacht. Zur Lösung von 200 g Malonester in 800 ccm absol. Äthanol wird die Lösung von 70 g Kaliumhydroxyd in 800 ccm absol. Äthanol unter starkem Rühren gegeben. Zunächst ausfallende Kristalle lösen sich in der sich erwärmenden Flüssigkeit. Beim Abkühlen scheidet sich das Kaliumsalz des Malonhalbesters aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird 12 Stdn. im Eisschrank und einige Stunden in Eis-Kochsalz-Mischung aufbewahrt. Aus der Mutterlauge kann durch das Einengen i. Vak. weiteres Kaliumsalz gewonnen werden. Es wird bei 60–70° getrocknet und mit eiskalter 25-proz. Schwefelsäure zerlegt. Der Halbester wird mit Äther aufgenommen und in einem guten Vakuum destilliert. Die Badtemperatur soll 125° nicht übersteigen. Sdp._{0.4} 112–114°; Ausb. 100–110g (61–67% d.Th.).

Acetylsinapinsäure-äthylester⁷⁾: 5 g Acetylsyringaldehyd und 7 g Malonsäure-monoäthylester werden in 15 ccm Pyridin gelöst und mit je 3 Tropfen Piperidin und Anilin versetzt. Die Mischung bleibt 12 Stdn. bei Zimmertemperatur und 24 Stdn. bei 50° stehen. Dann wird sie mit 25 ccm Äthanol verdünnt und in eine Mischung von 70 ccm 4*n*HCl und 50 ccm Äthanol gegossen. Nach Abkühlen auf 0° wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Danach wird aus Alkohol unter Zugabe von Wasser umkristallisiert. Ausb. 5.5 g (87% d.Th.); Schmp. 120–121°.

Sinapinalkohol^{7,20b)}: Die Reaktion wird in einem 2-l-Tscherniak-Kolben ausgeführt, der einen Stutzen für das Thermometer und 3 Schlifftutzen für Gasleitung, Rührung und Eintropftrichter besitzt. Der Zugang zum Tropftrichter und das Druckausgleichrohr werden gegen Feuchtigkeit geschützt. Alle Operationen müssen unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer gut gereinigten Stickstoffatmosphäre vorgenommen werden. Der Äther wird mit angesäuerter Dichromat-Lösung, Wasser und mit Eisen(II)-sulfat-Lösung ausgeschüttelt, 24 Stdn. über Natriumhydroxyd stehengelassen, über Natrium destilliert und aufbewahrt.

In dem mit Stickstoff gefüllten Kolben werden 3 g feinst gepulvertes Lithiumaluminiumhydrid unter Rühren in 300 ccm absol. Äther gelöst bzw. suspendiert. Mit Eis-Kochsalz-Mischung wird auf –19° gekühlt. Nun läßt man die vorgekühlte Lösung von 8 g Acetylsinapinsäure-äthylester in 800 ccm absol. Äther im Verlaufe einer Stunde gleichmäßig zutropfen und achtet darauf, daß die Temperatur im Reduktionskolben –13° nicht überschreitet. Das Lithium-Aluminium-Doppelsalz des Sinapinalkohols fällt sofort als gelber Niederschlag aus, der bei Wasserausschluß nach einigen Stunden mit zunehmender Temperatur farblos wird. Nach Zugabe der Ester-Lösung wird im Stickstoffstrom noch 7 Stdn. weitergerührt; dabei läßt man die Temperatur langsam auf –5° ansteigen. Nun werden zur Zersetzung des überschüss. LiAlH₄ 100 ccm feuchter Äther

²¹⁾ B. 17. 780 [1884].

langsam zugetropft. Durch das hinzutretende Wasser färbt sich das Lithium-Aluminium-Doppelsalz langsam wieder gelb. Danach werden 200 ccm ausgekochtes und auf 0° abgekühltes Wasser zugetropft. Zur Vermeidung eines zu starken Temperaturanstieges müssen die ersten Tropfen sehr langsam zugegeben werden; man reguliert die Wassergabe so, daß die Temperatur von +5° auf keinen Fall überschritten wird. Das Lithiumsalz des Sinapinalkohols befindet sich in der gelben, wäßr. Schicht, der Äther enthält nur noch Spuren von Ausgangsmaterial. Sinapinalkohol ist im alkal. Medium äußerst oxydationsempfindlich, deshalb führt man die folgenden Operationen bis zur Zersetzung des Lithiumsalzes möglichst schnell durch. Nach kurzem Durchschütteln der beiden Schichten im Scheidetrichter gibt man zum abgetrennten wäßr. Teil eine Spatelspitze Natriumdithionit und überschichtet ihn sofort wieder mit 250 ccm frischem, peroxyd-freiem Äther zur Aufnahme des Sinapinalkohols. Dieser wird mit festem Kohlendioxyd unter starkem Umschwenken des Kolbens (1 l, weiter Hals) in Freiheit gesetzt. Die Zersetzung ist vollständig, wenn die wäßr. Schicht entfärbt ist. Die beiden Schichten werden kräftig durchgeschüttelt und getrennt. Die wäßr. Schicht wird noch 5mal mit je 100 ccm Äther extrahiert. Die Trennung des Äthers von der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Suspension kann durch Zusatz von 10–20 ccm frischem Äther nach jedem Durchschütteln beschleunigt werden.

Die vereinigten Ätherauszüge werden über Natriumsulfat vorgetrocknet, auf dem Wasserbad bis auf 300 ccm eingeengt und mit Gips, der bei 240° partiell entwässert wurde, nachgetrocknet. Nach weiterem Einengen der so getrockneten Äther-Lösung i. Vak. bei 25° Badtemperatur auf 150 ccm gibt man 50 ccm absol. Äther zu und engt wiederum auf 150 ccm ein. Die Lösung ist nach 5maliger Wiederholung dieser Operation genügend trocken, sie wird bis zur gerade beginnenden Trübung mit leicht siedendem Petroläther versetzt und durch gelindes Erwärmen wieder geklärt. Schon nach wenigen Minuten setzt an der Glaswandung des Kolbens die Kristallisation ein. Man läßt noch etwa eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen und gibt den gut verschlossenen Schlifkolben in den Eisschrank. Die Petrolätherzugabe wird zwei- bis dreimal am Tage wiederholt. Nach 2 Tagen werden die rein weißen Kristalle auf einer Fritte gesammelt und mit wenig Äther-Petroläther-Gemisch (1:1) und Petroläther (Sdp. 30–40°) gewaschen. Sie sind nicht mit öligen Bestandteilen vermischt, ein Abpressen auf der hydraulischen Presse erübrigt sich. Aus der Mutterlauge können nach Einengen auf die Hälfte des Volumens noch etwa 0.5 g Alkohol von gleicher Reinheit gewonnen werden. Man trocknet i. Vak. über Diphosphorpentoxyd. Ausb. 3.2–3.4 g (55–58% d.Th.); Schmp. 66–67°. Umkristallisation ist nicht erforderlich. Vor Feuchtigkeit, Luft und Licht geschützt ist der Alkohol wochenlang haltbar.

Ferulasäure-äthylester: Ein Gemisch von 5 g Vanillin, 5.5 ccm Malonhalbesther, 5 ccm Pyridin und je 3 Tropfen Piperidin und Anilin erwärmt man unter Beigabe einiger Siedesteinchen 18–20 Stdn. auf 55°. Nach Beendigung der Kondensation wird in 30 ccm Äther aufgenommen, zur Entfernung des Pyridins mit 40 ccm verd. Salzsäure ausgeschüttelt und mit der gleichen Menge Wasser gewaschen. Man trocknet die Äther-Lösung kurz über Natriumsulfat und destilliert den Äther auf dem Wasserbad ab. Es hinterbleibt ein honigfarbener Sirup, der i. Hochvak. destilliert wird. Sdp._{0.5} 164–166°, Bad 180°. Bei Zugabe einiger Impfkristalle erfolgt die Kristallisation sehr rasch, sonst kann der Sirup sehr kristallisationsträge sein. Schwach gelbstichige Nadeln vom Schmp. 58°. Aus 10 gleichlaufenden Ansätzen betrug die Ausbeute 62 g (86% d.Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222.3) Ber. C 65.00 H 6.35 Gef. C 65.14 H 6.31

Coniferylalkohol²²⁾: Ferulasäure-äthylester wird mit Lithiumaluminiumhydrid unter den gleichen Bedingungen, wie sie bereits bei der Darstellung des Sinapinalkohols beschrieben wurden, reduziert. 16 g des Esters werden in 500 ccm Äther gelöst. Für die Reduktion sind 6 g LiAlH_4 in 500 ccm absol. Äther notwendig. Die Reduktionsdauer muß der Größe des Ansatzes entsprechend auf 10 Stdn. erhöht werden.

²²⁾ C. F. H. Allen u. J. R. Byers jr., Journ. Amer. chem. Soc. 71, 2683 [1949].

Die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgt wie beim Sinapinalkohol. Für die Zersetzung des Lithium-Aluminium-Doppelsalzes benötigt man 250 ccm Wasser. Der mit Kohlendioxyd in Freiheit gesetzte Alkohol wird mit insgesamt 1000 ccm Äther extrahiert.

Die vereinigten Äther-Lösungen werden auf dem Wasserbad auf etwa 400 ccm eingengt, mit Natriumsulfat und Gips getrocknet und i. Vak. bei 25° Badtemperatur zur Trockne eingedampft. Der krist. Rückstand wird in 40–50 ccm trockenem Methylchlorid unter gelindem Erwärmen gelöst und mit leichtsiedendem Petroläther bis zur gerade beginnenden Trübung versetzt. Nach Kristallisationsbeginn setzt man das gut verschlossene Kölbchen etwa 12 Stdn. in den Eisschrank. Die Kristalle werden abgesaugt, mit wenig Methylchlorid-Petroläther-Gemisch (1:1) und Petroläther gewaschen und i. Vak. über Diphosphorpentoxyd gut getrocknet. Aus der Mutterlauge können durch Einengen und erneute Petrolätherzugabe noch 1–1.5 g gewonnen werden. Ausb. 10.4 bis 10.8 g (80–83% d. Th.); Schmp. 74–76°.

Der trockene, reine Coniferylalkohol ist unter gutem Verschuß längere Zeit haltbar, bei älteren Präparaten macht sich ein geringer Vanillengeruch bemerkbar.

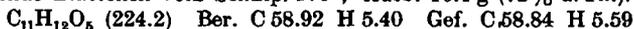
Triacetylallussäure: 50 g wasserfreie Gallussäure werden in 200 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wird in 1 l heißes Wasser gegossen und kurz aufgekocht. Die beim Erkalten ausfallende rohe Triacetylallussäure (80 g = 92% d. Th.; Schmp. 167°) ist für die Weiterverarbeitung genügend rein. Das Verfahren ist einfacher als die Herstellung nach R. Lesser und G. Grad²³⁾.

Triacetylalloylchlorid²⁴⁾: 80 g trockene Triacetylallussäure werden mit 80 ccm über Leinöl dest. Thionylchlorid und einigen Tropfen Pyridin 1 Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt. Das überschüss. Thionylchlorid wird i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit Äther gewaschen und aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 70 g (82% d. Th.); Schmp. 105–106°. Das Chlorid ist in diesem Zustand nicht sehr haltbar und muß alsbald weiterverarbeitet werden.

Triacetylallusaldehyd^{19, 25)}: Für die Herstellung größerer Mengen wurde das ältere Verfahren leicht abgeändert. 30 g frisch dargestelltes Triacetylalloylchlorid werden mit 100 ccm trockenem Xylol und 4 g 5-proz. Palladium-Bariumsulfat in dem oben beschriebenen Hydrierapparat in der Siedehitze mit Wasserstoff behandelt. Nach 2 Stdn. wird heiß filtriert und die bei 0° abgeschiedene Kristallmasse mit wenig Xylol und dann mit Petroläther gewaschen. Ausb. 23 g (86% d. Th.); Schmp. 107–108°.

Gallusaldehyd^{19, 25)}: Die Lösung von 20 g Triacetylallusaldehyd in 100 ccm trockenem Chloroform wird mit 110 ccm Methylalkohol, in dem 5.5 g Natrium gelöst sind, 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Nach Zugabe von 140 ccm 2n H₂SO₄ wird die wäßr. Schicht filtriert und i. Vak. auf etwa 100 ccm eingengt. Nach Abkühlen auf 0° wird abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Ausb. 8.5 g (77% d. Th.); Schmp. 210° (Zers.).

Trioxymzimsäure-äthylester: 10 g Gallusaldehyd, 12 g Malonsäure-mono-äthylester, 5 ccm Pyridin und 4 Tropfen Anilin werden i. Ggw. von Siedesteinchen 20 Stdn. auf 50° erwärmt. Die Mischung wird mit 50 ccm Äther versetzt, die Ätherschicht mit 50 ccm 2n HCl ausgeschüttelt und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert. Weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 170°; Ausb. 10.4 g (72% d. Th.).



Die Reduktion zum Trioxymzimalkohol wird zusammen mit der Darstellung des Kaffeealkohols in einer folgenden Arbeit beschrieben (mit W. Heel).

Dehydro-diconiferylalkohol: 4 g Coniferylalkohol werden in 2000 ccm Wasser gelöst und mit 1000 ccm Citratpuffergemisch nach McIlvain²⁶⁾ auf p_H 5.0 einge-

²³⁾ B. 59, 233 [1926].

²⁴⁾ E. Fischer u. M. Bergmann, Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1916, 570.

²⁵⁾ K. W. Rosenmund u. E. Pfannkuch, B. 55, 2357 [1922].

²⁶⁾ W. Kordatzki, Taschenbuch d. prakt. p_H-Messung 58 [1934].

stellt. Dazu wird der wäßr. Extrakt von 0.75 g Champignon-Trockenferment²⁷⁾ in 100 ccm Wasser gegeben. Durch die Lösung wird für die Dauer von 8 Stdn. bei 20° ein schwacher Sauerstoffstrom geleitet. Nach Beendigung der Belüftung wird von der geringen Menge des ausgeschiedenen Dehydrierungs-polymerisates (DHP) abfiltriert und das klare, farblose Filtrat fünfmal mit je 200 ccm Methylenchlorid kräftig ausgeschüttelt. Die Methylenchlorid-Lösung wird nach Trocknung über Natriumsulfat auf dem Wasserbad bis auf 300 ccm, sodann i. Vak. bis auf etwa 80 ccm eingeengt, mit leicht siedendem Petroläther bis zur schwachen Trübung versetzt und über Nacht bei 0° aufbewahrt. Die weißen Kristalldrüsen werden auf einer Fritte gesammelt, mit wenig Methylenchlorid-Petroläther-Gemisch (1 : 1) und Petroläther gewaschen und i. Vak. bei 80° über Diphosphor-pentoxyd getrocknet. Weiße Stäbchen vom Schmp. 153–154°; Ausb. 1.2–1.3 g (30 bis 33% des eingesetzten Alkohols). Nach Umkristallisation aus dem gleichen Lösungsmittel steigt der Schmelzpunkt auf 155–156°. Die Substanz ist löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform, Methylenchlorid und Dioxan, schwer löslich in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester und Wasser.

$C_{20}H_{22}O_6$ (358.4) Ber. C 67.02 H 6.19 OCH₃ 17.32

Gef. C 66.19 H 6.15 OCH₃ 17.30 Mol.-Gew. (1-proz. in Aceton) 374

Dinitrophenyläther: 200 mg Dehydro-diconiferylalkohol und 110 mg Dinitrofluorbenzol werden zusammen in 10 ccm Aceton gelöst und mit 71 mg Natriumhydrogencarbonat, gelöst in 4 ccm Wasser, versetzt. Nach 5 Stdn. ist die Verätherung des phenolischen Hydroxyls beendet. Die Lösung wird mit Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt und im Eisschrank aufbewahrt. Die feinen weißen Nadeln werden aus heißem Methanol umkristallisiert. Schmp. 149°; Ausb. 280 mg (69% d.Th.).

$C_{26}H_{24}O_{10}N_2$ (524.5) Ber. C 59.54 H 4.81 N 5.34 OH 6.47

Gef. C 59.58 H 4.57 N 5.39 OH 6.30

Diacetat des Dinitrophenyläthers: 100 mg Dinitrophenyläther werden in 0.3 ccm Pyridin-Acetanhydrid-Gemisch gelöst und 24 Stdn. auf 37° erwärmt. Beim Verreiben mit Eiswasser wird eine hellgelbe, amorphe Verbindung erhalten, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Das Diacetat wird in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt. Das so gereinigte hellgelbe, amorphe Produkt wird getrocknet.

$C_{30}H_{28}O_{12}N_2$ (608.5) Ber. C 59.21 H 4.64 N 4.60 COCH₃ 14.15

Gef. C 59.51 H 4.81 N 4.72 COCH₃ 13.52

Abspaltung von Formaldehyd: 200 mg Dehydro-diconiferylalkohol wurden 7 Stdn. mit 28-proz. Schwefelsäure gekocht. Der Formaldehyd wurde im Destillat mit Dimedon gefällt.

Gef.: 43.3 mg Formaldimedon = 4.45 mg Formaldehyd = 2.2%, das sind 27% d.Th. Die Ausbeute ist zweifellos dadurch beeinträchtigt, daß das Material von der Schwefelsäure unvollkommen benetzt wird.

Dihydro-dehydro-diconiferylalkohol: 2 g Dehydro-diconiferylalkohol wurden in 100 ccm Methanol gelöst und mit vorhydriertem Palladium-Bariumsulfat bei 20° hydriert. Im Verlaufe von 3 Stdn. wurden 133 ccm Wasserstoff (red. auf Normalbed.) aufgenommen, worauf die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand kam. Die Aufnahme entspricht 1.06 Moll. H₂ je Mol. Dimeres. Der Katalysator wurde abfiltriert und die Lösung i. Vak. bei 30° Badtemperatur eingeengt. Der farblose Sirup wurde in 3 ccm Methanol gelöst und im Kühlschränk zur Kristallisation gebracht. Die weißen, feinen Nadeln wurden auf einer Fritte gesammelt und mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. bei 56° zeigten sie den Schmp. 119–120°.

$C_{20}H_{24}O_6$ (360.4) Ber. C 66.65 H 6.72 OCH₃ 17.23 Gef. C 66.42 H 6.82 OCH₃ 17.69

²⁷⁾ K. Freudenberg u. L. Müller-Cunradi, unveröffentlicht; der Preßsaft von frischen Pilzen wird auf einen Methanolgehalt von 30 Vol.-% gebracht. Die zentrifugierte Lösung wird mit weiterem Methanol auf 70% eingestellt u. der Niederschlag, der die Hauptmenge des Ferments enthält, getrocknet. Hiervon löst sich die Hälfte in Wasser.

Methylierung: 2 g des hydrierten Dimeren wurden in 25 ccm Methanol gelöst und mit einem geringen Überschuß einer frisch bereiteten, äther. Diazomethan-Lösung versetzt. Nach 2stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde die noch blaßgelb gefärbte Lösung i. Vak. eingengt. Der farblose, zähe Sirup wurde nach vergeblichen Kristallisationsversuchen i. Vak. über Diphosphorpentoxyd gut getrocknet und weiterverarbeitet.

Tosylierung des Methyläthers: 1.5 g Methyläther wurden in 5 ccm Pyridin gelöst und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung mit 1.7 g reinem *p*-Toluol-sulfochlorid versetzt. Das Säurechlorid wurde durch Schütteln des verschlossenen Kolbens in Lösung gebracht und das Tosylierungsgemisch 20 Stdn. auf 0° gehalten. Schon nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung von Pyridin-hydrochlorid. Der Inhalt des Kolbens wurde in eiskalte, verd. Schwefelsäure gegeben. Die ausgefallene weiße, amorphe Substanz wurde noch einige Male mit verd. Schwefelsäure und Wasser verrieben, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach erfolglosen Kristallisationsversuchen wurde das Tosylat in wenig Eisessig gelöst und mit kaltem Wasser gefällt. Der amorphe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über Diphosphorpentoxyd getrocknet.

Umsetzung des Tosylates mit Natriumjodid: 1.8 g Tosylat und 2 g Natriumjodid wurden in 30 ccm wasserfreiem Aceton gelöst und 24 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Bereits nach wenigen Minuten setzte die Ausscheidung von toluolsulfonsaurem Natrium ein, das der erwarteten Menge entsprach. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und überschüss. Natriumjodid mit Wasser herausgelöst. Der ölige Rückstand wurde nach Lösung in Chloroform zur Entfernung geringer Mengen elementaren Jods mit 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ausgeschüttelt und mit Wasser gewaschen. Die farblose Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform i. Vak. abgedampft. Es hinterließ ein schaumig aufgeblähter, weißer Rückstand, der keinen Schwefel mehr enthielt; Ausb. 1.2 g (77% d.Th.). Die rohe Jod-Verbindung wurde weiterverarbeitet.

Dihydro-dehydro-diisoeugenol-methyläther: Der Ersatz der beiden Jodatome durch Wasserstoff wurde nach K. W. Rosenmund und F. Zetzsche²⁸⁾ in der bei der Darstellung des Syringaaldehyds beschriebenen Apparatur durchgeführt. Durch die siedende Lösung von 1 g Jod-Verbindung in 40 ccm 90-proz. Methanol wurde i. Ggw. von 0.5 g Palladium-Bariumsulfat und eines Überschusses an gefälltem Calciumcarbonat ein nicht zu starker Wasserstoffstrom geleitet. Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs mußte der Wasserstoff eine vorgelegte Barytlauge passieren. Schon nach kurzer Zeit begann sich in der Vorlage Bariumcarbonat abzuscheiden. Von Zeit zu Zeit wurde die Barytlauge erneuert, um festzustellen, ob sich noch Kohlendioxyd bildete. Nach 8 Stdn. fiel kein Bariumcarbonat mehr aus. Zur Sicherheit wurde noch ½ Stde. weiter Wasserstoff durch die Lösung geleitet. Es wurde vom Katalysator und überschüss. Calciumcarbonat abfiltriert und mit etwas Aceton nachgewaschen. Das farblose Filtrat wurde i. Vak. bis zur Trockne eingengt. Es hinterließ ein krist. Rückstand, der zur Herauslösung des Calciumjodids mit Wasser behandelt wurde. Der wasserunlösliche, krist. Anteil löste sich in heißem Methanol, aus dem beim Abkühlen bald schöne Kristalle in Form weißer, glänzender Blättchen ausfielen. Ihr Schmp. 98° stimmt überein mit dem Schmelzpunkt des Dihydro-dehydro-diisoeugenol-methyläthers⁴⁾ (Mischprobe.)

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (342.5) Ber. C 73.80 H 7.66 Gef. C 73.84 H 7.63

Die Dehydrations-polymerisation des Coniferylalkohols in Abhängigkeit von der Wasserstoffionen-Konzentration: Es wurden 7 Versuchslösungen hergestellt. Je 200 ccm Lösung (einschl. Puffer) enthielten 0.2 g Coniferylalkohol und 0.02 g wasserlöslichen Anteil von Champignon-Trockenferment. Mit Citratpuffer nach Mellvain und Phosphatpuffer nach Sørensen wurde auf pH 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0, 7.5 und 8.0 eingestellt. Die Belüftung aller Lösungen erfolgte gleichzeitig mit gleicher Sauerstoffmenge im temperaturkonstanten Raum bei 20°. Nach 3 Tagen wurde die Belüftung abgebrochen, die Polymerisate wurden abgesaugt, unter gleichen Bedingungen in Aceton gelöst und aus Wasser umgefällt (Tafel 2).

²⁸⁾ B. 51, 578 [1918].

Tafel 2. Dehydrierungs-polymerisation des Coniferylalkohols in Abhängigkeit vom p_H

p_H	erste Trübung	Ausbeute in % nach 3 Tagen	Farbe	Zusammensetzung
5.0	nach 8 Stdn.	10	weiß	$C_9H_{8.32}O_{2.00}(OCH_3)_{1.04}$
5.5	„ 5 Stdn.	25	weiß	$C_9H_{7.77}O_{2.07}(OCH_3)_{0.99}$
6.0	„ 1 Stde.	60	rahmfarben	$C_9H_{7.39}O_{2.11}(OCH_3)_{1.0}$
6.5	„ 40 Min.	70	rahmfarben	$C_9H_{7.25}O_{2.07}(OCH_3)_{1.02}$
7.0	„ 15 Min.	70	rahmfarben	$C_9H_{7.98}O_{1.98}(OCH_3)_{1.0}$
7.5	„ 10 Min.	75	ocker	
8.0	„ 5 Min.	75	rohbraun	

Coniferyl Alkohol: $C_9H_9O_2(OCH_3)_1$

Alle Präparate waren frei von Asche und Fermenteiweiß, Stickstoff wurde nur in Spuren gefunden.

Dehydrierung des Coniferylalkohols bei 12°: Die Lösung von 1 g Coniferylalkohol und Extrakt von 1 g Trockenferment (das ist die fünffache Menge wie oben) in 800 ccm Wasser wurde mit 200 ccm Phosphatpuffer auf p_H 5.5 eingestellt, mit einigen Tropfen Toluol versetzt und eine Woche bei 12° belüftet. Durch die erhöhte Fermentkonzentration trat die erste Trübung jetzt schon nach 2 Stdn. auf. Die Isolierung des Polymerisates ergab eine Ausbeute von 0.55 g lufttrockener Substanz = 55% des eingesetzten Coniferylalkohols. Auf C_9 umgerechnet ergab sich die Zusammensetzung $C_9H_{7.54}O_{2.13}(OCH_3)_{0.99}$.

Dehydrierungs-Mischpolymerisat (DHP) aus Sinapinalkohol und Coniferylalkohol (1 : 1): 1 g Coniferylalkohol und 1.186 g Sinapinalkohol werden in 1250 ccm Wasser gelöst, mit 200 ccm Phosphatpuffer p_H 7 nach Sörensen und mit 50 ccm wäbr. Extrakt von 0.4 g Champignon-Trockenferment versetzt. Durch die Lösung läßt man mittels einer Glasfritte fein verteilten Sauerstoff perlen. Schon nach 20 Min. beginnt sich die Lösung stark zu trüben und nach 3 Tagen hat sich fast weißes DHP abgesetzt. Zur besseren Ausflockung wird mit etwas Essigsäure angesäuert, auf einer Fritte G 4 abgesaugt und einige Male mit Wasser gewaschen. Das Polymerisat wird in feuchtem Zustand in 50 ccm Aceton (mit 10% Wasser) gelöst und nach Zugabe von etwas Faser-tonerde von mitgerissenem Fermenteiweiß abfiltriert. Die goldgelbe Lösung wird unter Rühren in die zehnfache Wassermenge eingetropfelt, mit wenig Essigsäure angesäuert und auf einer feinporigen Glasfritte abgesaugt. Die Umfällung wird ein- bis zweimal wiederholt; Ausb. 1.7 g = 78% der eingesetzten Alkohole.

Gef. C 63.34 H 6.00 OCH_3 23.90

Daraus errechnet sich die eingangs angegebene Zusammensetzung $C_9H_{7.34}O_{2.29}(OCH_3)_{1.54}$.

Dehydrierung des Sinapinaldehyds: 1 g Sinapinaldehyd wurde in 800 ccm Wasser gelöst; dann wurden 150 ccm Phosphatpuffer p_H 7 zugesetzt. Nach Zugabe von 50 ccm wäbr. Extrakt aus 0.3 g Trockenferment färbte sich die Lösung orange. Die Lösung wurde wie oben belüftet. Innerhalb von 2 Stdn. trat eine starke Farbvertiefung ein und nach 3 Tagen hatte sich sehr wenig schwarzviolett Polymerisat gebildet, das abgesaugt und wie üblich aus Aceton-Wasser umgefällt wurde. Die Ausbeute war sehr gering und betrug nur 70 mg (7% d. Th.). Aus dem stark gefärbten wäbr. Filtrat konnte nach Extraktion mit Chloroform Dimethoxychinon isoliert werden.

Dehydrierung des Syringaalkohols: In 900 ccm Wasser wurden 1.5 g Syringaalkohol gelöst und mit 50 ccm wäbr. Fermentextrakt aus 0.3 g Trockenferment versetzt; es wurde wie üblich belüftet. Nach 15 Min. färbte sich die Lösung gelbgrün, die Farbintensität nahm zu und schlug nach 2½ Stdn. nach Rot um. Die Lösung war noch klar; nach 10 Stdn. begann die Ausscheidung eines krist. Niederschlages, der aus feinen hellroten Nadeln bestand, die nach 4 Tagen abgesaugt wurden. Ausb. 0.6 g = 40% des eingesetzten Syringaalkohols; Schmp. 189–191° (Zers.). Durch Sublimation i. Hochvak. wurde daraus Dimethoxychinon erhalten. Aus der hellbraun gefärbten wäbr. Lösung wurden nach Extraktion mit Chloroform noch 0.75 g Dimethoxychinon gewonnen.