

### 34. Karl Freudenberg und Werner Heel: Dioxy- und Trioxy-zimtalkohol

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

(Eingegangen am 9. September 1952)

Aus Kaffeesäure-äthylester wird mit Lithiumaluminiumhydrid der 3,4-Dioxy-zimtalkohol (Kaffeealkohol) gewonnen. Er polymerisiert sich sehr leicht und wird durch Pilzredoxase in ein ligninartiges Dehydrierungs-polymerisat verwandelt. Auch in Mischung mit Coniferylalkohol bildet er Dehydrierungs-polymerisate. Sein Vorkommen als Komponente natürlicher Ligninarten wird erörtert. Der 3,4,5-Trioxy-zimtalkohol und der Methylendioxy-zimtalkohol (Piperonylallylalkohol) werden beschrieben.

4-Oxy-3-methoxy-zimtalkohol (Coniferylalkohol) und 4-Oxy-3,5-dimethoxy-zimtalkohol (Sinapinalkohol) sind die hauptsächlichsten Stammsubstanzen der Ligninarten. Aus dem Vorkommen kleiner Mengen von *p*-Oxy-benzoesäure und *p*-Oxy-benzaldehyd unter den Oxydationsprodukten von Ligninarten ist auch auf *p*-Cumaralkohol als Ligninkomponente geschlossen worden<sup>1)</sup>. Man wird jedoch von Fall zu Fall prüfen müssen, ob nicht beigemengte andere Phenole, Flavanole oder ähnliche, Anlaß zur Bildung der *p*-Oxy-benzoesäure oder ihres Aldehyds geben.

In Analogie zu den Pflanzenfarbstoffen und manchen Lignanen sowie zu den substituierten Zimtsäuren ist in den Ligninbausteinen auch mit den Zimtalkoholen zu rechnen, die der Protocatechu-, Gallus- und Piperonylsäure entsprechen. Wir haben diese Zimtalkohole bereitet. Unter ihnen ist der 3,4-Dioxy-zimtalkohol, den wir wegen seiner Beziehung zur Kaffeesäure Kaffeealkohol nennen, besonders empfindlich. Von Oxydationsmitteln wird er, besonders i. Ggw. von Alkali, sehr leicht angegriffen. Eisen(III)-chlorid in Wasser oder Methanol wird sofort entfärbt.

Die genannten Zimtalkohole werden ebenso wie der später zu beschreibende Dimethyl-kaffeealkohol (= Methylconiferylalkohol) (Schmp. 79°) durch Kondensation der zugehörigen Benzaldehyde mit Malonsäurehalbester und Reduktion der entstandenen Zimtsäureester mit Lithiumaluminiumhydrid gewonnen.

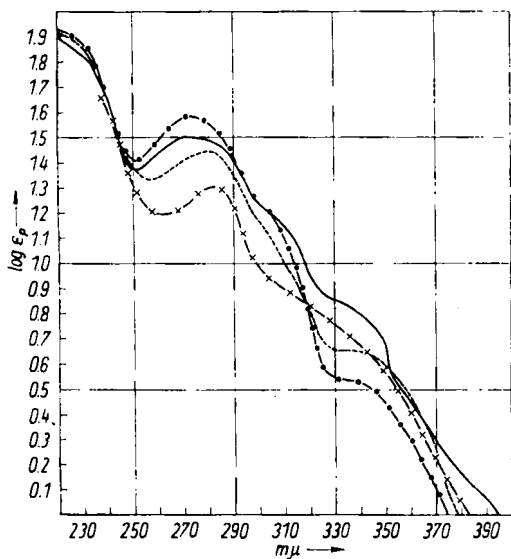
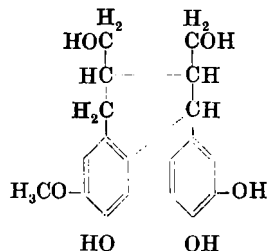
Außer dem *p*-Cumaralkohol kann der Kaffeealkohol als zusätzliche Komponente der Ligninarten vermutet werden. Beide sind jedoch unsicher. Bekanntlich enthält die Phenylpropaneinheit des Coniferenlignins etwas weniger Methoxyl (0,92 statt 1,0 Methoxyl), als aus der Entstehung aus reinem Coniferylalkohol zu erwarten wäre. Die wahrscheinlich vorhandenen Spuren von *p*-Cumaralkohol- und Sinapinalkohol-Komponenten ergeben im Mittel den Methoxylgehalt der Coniferylalkohol-Komponente. Also könnte ein bisher übersehener Gehalt an Kaffeealkohol-Komponente das Defizit verursachen.

<sup>1)</sup> K. Freudenberg u. G. Gehrke, Chem. Ber. 84, 443 [1951]; ferner B. Leopold u. Mitarbb., Acta chem. scand. 6, 38, 49, 311 [1952]; F. Brauns, The Chemistry of Lignin, New York 1952, S. 555.

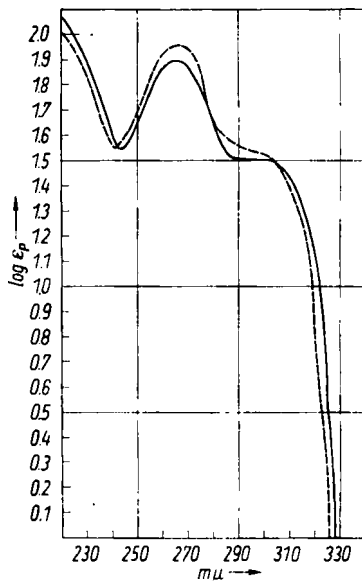
Als Hinweis auf *o*-Dioxy-benzol(Endiol)-Gruppen im Lignin kann die Reaktion von F. Weygand und E. Csendes<sup>2)</sup> gelten, die positiv ausfällt. Allerdings gibt auch Dehydrierungs-polymerisat (DHP) aus Coniferylalkohol, das kein Defizit an Methoxyl aufweist, dieselbe Reaktion, wenn auch schwächer.

Im Kernholz der Eibe ist neuerdings ein Lignan, das Isotaxiresinol<sup>3)</sup> aufgefunden worden, das offenbar auf Kaffeealkohol und Coniferylalkohol zurückzuführen ist (s. nebenstehende Formel). Im Überwallungsharz von Coniferen kommt Kaffeesäure neben Abkömmlingen des Coniferylalkohols, wie Pinoresinol vor.

In sehr verdünnter Lösung bei 20° und p<sub>H</sub> 7.0 der Einwirkung von Pilzredoxase ausgesetzt, verwandelt sich der Kaffeealkohol in ein rothraunes, amorphes Produkt, das sich vom Kaffeealkohol durch den bedeutenden Mindergehalt von 2.5 Wasserstoffatomen unterscheidet. Bei p<sub>H</sub> 5 bereitetes DHP ist noch etwas dunkler gefärbt. Beide Präparate verlieren beim Trocknen bei höherer Temperatur und beim Altern ihre anfängliche Löslichkeit in Aceton, Alkohol und Dioxan. Die Farbreaktionen unterscheiden sich nicht von



Abbild. 1. UV-Absorption von DHP Coniferylalcohol-Kaffeealkohol 1:2, p<sub>H</sub> 7, —, —, Aceton-Lignin, ×-×-×, DHP Coniferylalcohol, p<sub>H</sub> 7, —, —, DHP Coniferylalcohol, p<sub>H</sub> 5.5, - - - - -; ε<sub>p</sub> bedeutet Extinktion, bez. auf Gramm-Konzentration



Abbild. 2. UV-Absorption des Kaffeealkohols — und des Coniferylalkohols - - - (äquimolare Mengen; aufgenommen von Hrn. G. Schuhmacher)

<sup>2)</sup> Chem. Ber. 85, 45 [1952].

<sup>3)</sup> F. E. King, T. J. King, L. Jurd, K. Sellars u. A. J. Warwick, J. chem. Soc. [London] 1952, 17.

denen des Lignins. Die frisch bereiteten Präparate sind in Soda-Lösung unlöslich. Sie lösen sich jedoch gut mit rotbrauner Farbe in verd. Natronlauge.

Mischungen von Coniferylalkohol und Kaffeealkohol geben Dehydrierungspolymerisate, die dunkler gefärbt sind als die von Coniferylalkohol allein herrührenden. Geht man von einem äquimolekularen Gemisch aus, so ist im DHP, auf die  $C_6$ -Einheit bezogen, nur  $0.33 OCH_3$  enthalten, während bei gleichmäßiger Mischpolymerisation  $0.5 OCH_3$  erwartet werden sollte. Wenn Kaffee- und Coniferylalkohol im Verhältnis 3:7 angesetzt werden, finden sich im DHP  $0.57 OCH_3$  statt  $0.7$ . Offenbar reagiert der Kaffeealkohol im Gemisch schneller als der Coniferylalkohol. Auch diese Mischpolymerisate geben die Farbreaktionen des Lignins. Die Ultraviolett-Absorption der Mischpolymerisate ist der des DHP aus Coniferylalkohol sehr ähnlich (Abbild. 1 S. 191).

Aus dem Verhalten des Kaffeealkohols geht hervor, daß er als Komponente von Ligninarten, besonders von methoxylarmen, durchaus in Betracht kommen kann.

In präparativer Hinsicht ist erwähnenswert, daß Diacetyl-kaffeesäure-äthylester mit einem Unterschub von Lithiumaluminiumhydrid selbst bei  $-50^\circ$  in sein Monoacetat verwandelt wird, während die zweite Acetylgruppe mit mehr Lithiumaluminiumhydrid erst bei etwa  $-12^\circ$  abgespalten wird. Gleichzeitig wird auch die Estergruppe angegriffen. Beim Dibenzozat dagegen werden offenbar auch bei tiefen Temperaturen die beiden Benzoylgruppen gleichzeitig abgespalten.

Unlängst wurde bei der zeitig unterbrochenen Dehydrierung des Coniferylalkohols der Dehydro-diconiferylalkohol gefunden<sup>4</sup>). Neuerdings wurde mit D. Rasenack (unveröffentlicht) als weiteres Produkt *d,l*-Pinoresinol festgestellt. Coniferenlignin enthält nach unveröffentlichten Versuchen mit M. Gatterdom und H. Boosenberg erheblich mehr Phenolhydroxyl, als bisher angenommen wurde.

## Beschreibung der Versuche

### Kaffeealkohol

Protocatechualdehyd. 1.) Aus Vanillin: Ein Rundkolben von 250 ccm wird mit 50 g Vanillin beschickt und auf etwa  $-15^\circ$  gekühlt. Dazu werden erst in kleinen, dann in größeren Anteilen 250 g Phosphorpentachlorid unter Schütteln gegeben. Wenn die Hälfte eingetragen ist, wird die Kältemischung entfernt. Ist alles Pentachlorid zugegeben, so erwärmt man langsam am Rückflußkühler und hält dann 5 Stdn. in schwachem Sieden. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird vorsichtig in 5 l Eiswasser eingetragen; dabei scheidet sich ein zähes Öl ab. Man läßt 12–15 Stdn. stehen und erhitzt dann 5 Stdn. zu schwachem Sieden. Mit nicht zuviel eisenfreier Aktivkohle wird geklärt und heiß filtriert. Die erkaltete Lösung wird 24 Stdn. im Apparat mit Äther extrahiert. Der feste, braune Ätherrückstand wird getrocknet und zur Entfernung des Vanillins mehrmals mit Methylenchlorid ausgekocht. Letzte Reste von Vanillin werden durch Sublimation i. Vak. bei  $80^\circ$  entfernt. Zum Schluß wird im Extraktionsapparat nach Rademacher<sup>5</sup>) unter Zusatz von eisenfreier Kohle aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 40–45% d. Th. an reinem Protocatechualdehyd vom Schmp.  $153$ – $154^\circ$ .

2.) Aus Piperonal: 118 g Piperonal werden wie oben beschrieben mit 500 g Phosphorpentachlorid umgesetzt. Es genügt, das Reaktionsgemisch 2 Stdn. zu kochen und zur Verseifung 5 l Eiswasser zu verwenden. Schmp.  $154^\circ$ ; Ausb. 82–86% d. Th., also ein wenig mehr, als in Organic Syntheses<sup>6</sup>) angegeben.

<sup>4</sup>) K. Freudenberg u. H. H. Hübner, Chem. Ber. 85, 1181 [1952].

<sup>5</sup>) C. Weygand, Org.-chem. Experimentierkunst, Leipzig 1948, S. 67.

<sup>6</sup>) 18, 75.

Kaffeesäure wird nach F. Vorsatz<sup>7)</sup> in kleinen Anteilen hergestellt, daraus mit Pyridin und Acetanhydrid Diacetyl-kaffeesäure vom Schmp. 198° (aus Dioxan).

Kaffeesäure-methylester tritt in zwei vermutlich stereomeren Formen auf. Die niedriger schmelzende Form (Schmp. 152–153°) ist farblos und in Natriumcarbonat-Lösung unlöslich. Sie wurde von F. Mauthner<sup>8)</sup> aus Dicarbomethoxy-kaffeesäure durch Diazomethan und Freilegung der Oxygruppen erhalten. Wir haben diesen Kaffeesäure-methylester durch Kondensation von Protocatechualdehyd mit Malonsäure-mono-methylester gewonnen. Die Reaktion verlief wie unten beim Äthylester angegeben.

Die andere Form vom Schmp. 158–160° ist gelb und in Natriumcarbonat-Lösung löslich. Sie wird in Anlehnung an B. Power und H. Rogerson<sup>9)</sup> hergestellt: Die Lösung von 5 g trockener Kaffeesäure in absol. Methanol wird am Rückflußkühler mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach Erkalten wird in Eiswasser gegossen, sofort gut ausgeäthert, mit Wasser ausgewaschen und der krist. Ätherrückstand i. Vak. bei 100° getrocknet. Lange, gelbe Nadeln aus wenig Methanol; Schmp. 158–160°. Die Ausbeute beträgt nach Verarbeitung der Mutterlauge 55% d. Theorie.

Ditosyl-kaffeesäure-methylester: Aus dem gelben Ester; Schmp. 122°.

$C_{24}H_{22}O_8S_2$  (502.5) Ber. C 57.36 H 4.41 S 12.76 Gef. C 57.48 H 4.51 S 12.71

Mol.-Gew. 500 (ebullioskop. i. Aceton)

Dihydro-kaffeesäure-methylester: Aus dem gelben Ester; Schmp. 74–76°, in gutem Vakuum destillierbar.

$C_{10}H_{12}O_4$  (196.2) Ber.  $OCH_3$  15.82 Gef.  $OCH_3$  15.87

Diacetyl-kaffeesäure-methylester: Aus beiden Formen des Kaffeesäure-methylesters wird mit Pyridin + Acetanhydrid dasselbe Acetat erhalten. Die zunächst ölig anfallende Verbindung kristallisiert nach einigem Stehen oder durch Anreiben mit *n*-Butanol. Aus Methanol weiße Nadeln vom Schmp. 81°; Ausb. 70% d. Theorie.

E. Pacsu und Ch. Stieber<sup>10)</sup> haben aus der Diacetyl-kaffeesäure mit Diazomethan einen angeblichen Methylester erhalten, der bei 119–120° schmilzt. Die Nacharbeit hat ergeben, daß es sich um ein Gemisch handelt. Da die genannten Autoren einen Überschuß an Diazomethan verwenden, ist es nicht verwunderlich, daß durch die begleitenden Amine und das Methanol eine teilweise Entacetylierung durch Umesterung eintritt<sup>11)</sup>. Nur wenn die Diacetyl-kaffeesäure mit der berechneten Menge einer Diazomethan-Lösung bekannten Gehalts umgesetzt und die Mischung sogleich aufgearbeitet wird, erhält man reinen Methylester vom Schmp. 81°.

$C_{14}H_{14}O_6$  (278.3) Ber. C 60.43 H 5.04  $CH_3CO$  30.94 Gef. C 60.34 H 5.11  $CH_3CO$  31.34

Denselben Diacetyl-kaffeesäure-methylester vom Schmp. 81° erhält man aus Diacetyl-kaffeesäure-chlorid mit Methanol.

Diacetyl-kaffeesäure-chlorid: Die eisgekühlte Mischung von 5 g Diacetyl-kaffeesäure und 10 ccm über Leinöl gereinigtem Thionylchlorid wird mit einigen Tropfen Pyridin zur Reaktion gebracht, wobei Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen wird. Nach Abklingen der Reaktion wird das Eis entfernt, aber dafür gesorgt, daß die Temperatur unter 30° bleibt. Nach 4 Stdn. wird i. Vak. bei 20° eingedampft und der zurückbleibende Kristallkuchen mit Petroläther ausgerieben; Ausb. 70–75% d. Theorie. Das Chlorid kann aus Benzol umkristallisiert werden; Schmp. 84–85°. Es ist auch im Vak.-Exsiccator nur einige Tage haltbar und muß alsbald verarbeitet werden.

Kaffeesäure-äthylester: In einem Gefäß mit flachem Boden (500-ccm-Erlenmeyer-Kolben) werden 5 g Protocatechualdehyd, 9 ccm Malonsäure-monoäthylester<sup>12)</sup>, je 0.5 ccm Anilin und Piperidin nebst einigen Siedesteinchen zusammengegeben. Die Mischung bleibt erst 15 Stdn. bei 20°, dann 10 Stdn. bei 55° stehen. Nach dieser Zeit soll

7) Journ. prakt. Chem. [2] 145, 265 [1936].

8) Journ. prakt. Chem. [2] 142, 33 [1933].

9) J. chem. Soc. [London] 101, 6 [1912]. 10) Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2974 [1929].

11) K. Freudenberg, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe. Berlin, Springer, 1921.

12) K. Freudenberg u. H. H. Hübner, Chem. Ber. 85, 1186 [1952].

die Kohlendioxid-Entwicklung beendet sein. Die Flüssigkeit wird in die Mischung von 120 ccm  $2n\text{HCl}$  und 40 ccm Äthanol eingegossen. Der Ester wird aus Wasser mit eisenfreier Tierkohle umkristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. 149–150°; Ausb. 80% d. Theorie.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (208.2) Ber. C 63.45 H 5.81 Gef. C 63.63 H 5.86

Die Endiol-Reaktion nach F. Weygand und E. Csendes ergibt sowohl mit Methanol und  $\text{TiCl}_3$  allein als auch unter Zusatz von Pyridin eine tiefzieselrote Färbung ohne Niederschlag.

Diacetat: Aus dem gelben Ester mit Acetanhydrid und Pyridin in der Wärme. Farblose Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 76–76.5°; Ausb. quantitativ.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6$  (292.3) Ber. C 61.64 H 5.52 Gef. C 61.89 H 5.65

Dibenzoat: Darstellung mit Benzoylchlorid und Pyridin. Schmp. 105° wie in der Literatur angegeben<sup>13)</sup>; Ausb. 85–90% d. Theorie.

Mit einem Unterschuß  $\text{LiAlH}_4$  entsteht selbst bei tiefen Temperaturen der Kaffeesäure-äthylester. Ein Monobenzoat konnte auf diesem Wege nicht gefaßt werden.

Kaffeesäure-methylester aus Äthylester: Läßt man Kaffeesäure-äthylester oder sein Diacetat mit Natriummethylat in Methanol oder mit methanol. Kalilauge 15–20 Stdn. stehen, so erhält man neben roten Oxydationsprodukten, die sich auch bei Luftausschluß schwer ganz vermeiden lassen, in einer Ausbeute von 80–85% den gelben, höherschmelzenden Kaffeesäure-methylester (Schmp. 160–162°). Die Mischung mit dem Ester von Power und Rogerson<sup>9)</sup> (Schmp. 158–160°) schmilzt bei 161–163°.

Kaffeesäure-anilid: 3.5 g Protocatechualdehyd, 4.5 g Malonanilsäure<sup>14)</sup>, 7 ccm Pyridin und 15 Tropfen Piperidin werden mit einigen Siedesteinchen in einem Erlenmeyer-Kolben von 250 ccm 9 Stdn. auf 85° erwärmt. Wenn sich kein Kohlendioxid mehr entwickelt, wird mit 70 ccm Methanol verdünnt und in 500 ccm verd. Salzsäure eingegossen. Die sofort einsetzende Kristallisation wird bei 0° vervollständigt; die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Analyse wird aus Wasser in Gegenwart eisenfreier Kohle umkristallisiert; gelbe Kristalle vom Schmp. 195° (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  (255.3) Ber. C 70.58 H 5.13 N 5.49 Gef. C 70.35 H 5.23 N 5.30

Das Diacetat, mit Acetanhydrid und Pyridin hergestellt, schmilzt bei 151°. Es wurde auch über das Diacetyl-kaffeesäure-chlorid mit Anilin erhalten.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$  (339.3) Ber. C 67.25 H 5.05 N 4.13 Gef. C 67.19 H 5.02 N 4.04

Es ist nicht möglich gewesen, dieses Diacetat nach E. Müller in den Aldehyd zu verwandeln.

Monoacetyl-kaffeesäure-äthylester: Wir erhielten diese Verbindung bei dem Versuch, den Diacetyl-kaffeesäure-äthylester mit Lithiumaluminiumhydrid zu reduzieren.

Zur Darstellung wird die Apparatur benutzt, die bei der Bereitung des Sinapinalkohols beschrieben wurde<sup>4)</sup>. Der Äther muß sehr gut getrocknet und gereinigt sein.

In die auf –20° abgekühlte Lösung von 15 g Diacetyl-kaffeesäure-äthylester in 800 ccm Äther wird die gekühlte Suspension von 1.3 g Lithiumaluminiumhydrid in 600 ccm Äther eingetropfet. Die Reaktionstemperatur darf –15° nicht übersteigen. Besser ist es, 195 ccm einer 1.9 mol  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung<sup>15)</sup> in Äther zu verwenden. Während der Reaktion wird ein langsamer Strom von reinem Stickstoff durchgeleitet. Nach der Zugabe des Lithiumaluminiumhydrids läßt man die Lösung während 5 Stdn. sich langsam auf 0° erwärmen. Das gelbe  $\text{LiAl}$ -Salz wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Scheidetrichter durch eiskalte, verd. Schwefelsäure zersetzt, die mit Äther überschichtet ist. Der Äther wird mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft; zum Schluß wird mit Tierkohle entfärbt. Die Verbindung wird mit Methylenchlorid im Extraktionsapparat nach Rademacher<sup>5)</sup> umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 143°; Ausb. 72% d. Theorie.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (250.2) Ber. C 62.39 H 5.64 Gef. C 62.51 H 5.71

Durch Acetylierung wird das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

<sup>13)</sup> F. Hayduck, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2935 [1903].

<sup>14)</sup> G. S. Ahluwalia, J. chem. Soc. [London] 1931, 2059.

<sup>15)</sup> 1.9 mol Lösung käuflich bei Riedel de Haen, Seelze b. Hannover.

Acetyl-tosyl-kaffeesäure-äthylester: Aus dem Monoacetat mit Tosylchlorid und Pyridin. Nadeln aus Äther + Methanol (3:2) beim Eindunsten; Schmp. 98 bis 99°, Ausb. 85% d. Theorie.

$C_{20}H_{20}O_7S$  (404.4) Ber. C 59.39 H 4.99 Gef. C 59.26 H 5.00

Vermutlich befindet sich in den beiden vorstehenden Präparaten die Acetylgruppe in *m*-Stellung.

Kaffeealkohol: Die Bereitung schließt sich eng an die des Sinapinalkohols<sup>4)</sup> an. Zur Anwendung kommen 3 g feingepulvertes Lithiumaluminiumhydrid in 200 ccm Äther und 5 g gelber Kaffeesäure-äthylester, gelöst in 700 ccm Äther; es darf nur sorgfältig gereinigter, trockener und peroxydfreier Äther verwendet werden.

Wenn die Mischung mit dem ausgefallenen, anfänglich gelben, dann weiß gewordenen Salz im Zeitraum von 5 Stdn. nach beendetem Eintropfen der Lithiumaluminiumhydrid-Lösung sich auf 0° erwärmt hat, wird das Salz so abgesaugt, daß es stets ätherfeucht bleibt. Es wird schnell in einen Scheidetrichter gebracht, in dem sich 15 g Kaliumhydrogensulfat in halbkonzentrierter, eiskalter wäbr. Lösung befinden, die mit 300 ccm reinem Äther überschichtet ist. Der Äther wird nach kräftigem Durchschütteln abgetrennt und die wäbr. Schicht erneut mehrmals ausgeäthert. Die Ätherauszüge werden mit Natriumsulfat getrocknet, ohne Erwärmung auf 400 ccm eingeengt und mit entwässertem Gips nachgetrocknet. Sollte die Lösung gelbstichig geworden sein, so wird sie mit geglühter Fasertonerde entfärbt. Die Äther-Lösung wird vorsichtig mit 600 ccm sehr niedrig siedendem Petroläther überschichtet; dann wird zwei Tage in den Eisschrank gestellt.

Der in großen, farblosen Nadeln auskristallisierende Kaffeealkohol wird zwischen gehärtetem Filtrierpapier bei 300 atm ausgepreßt und so von Spuren eines anhaftenden Öles befreit. Schmp. 132°; Ausb. 50–55% d. Theorie.

$C_9H_{10}O_3$  (166.2) Ber. C 65.06 H 6.06 Gef. C 64.89 H 6.05

Gelatine wird in wässr. Lösung von Kaffeealkohol gefällt.

Triacetyl-kaffeealkohol: Aus Kaffeealkohol mit Pyridin und Acetanhydrid; Schmp. 76° (aus Alkohol + Wasser).

$C_{15}H_{16}O_6$  (292.3) Ber. C 61.64 H 5.52 Gef. C 61.65 H 5.78

Die Verbindung ist isomer mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Diacetat des Kaffeesäure-äthylesters. Der Misch-Schmelzpunkt zeigt merkwürdigerweise keine Erniedrigung.

### 3.4.5-Trioxy-zimtalkohol

Die Reaktion wird in derselben Apparatur und mit ebenso gereinigtem Äther wie bei der Herstellung des Sinapin- und Kaffeealkohols durchgeführt. Die tiefgekühlte Lösung oder Suspension von 1 g Lithiumaluminiumhydrid in 200 ccm Äther wird unter Rühren langsam mit der Lösung von 2 g Trioxy-zimtsäure-äthylester<sup>16)</sup> in 300 ccm Äther versetzt, wobei die Temperatur –15° nicht übersteigen darf. Das anfangs gelbe Salz wird in den folgenden 6 Stdn., während derer die Mischung unter Rühren auf –3° gebracht wird, weiß. Während der Reaktion strömt langsam reiner Stickstoff durch die Apparatur.

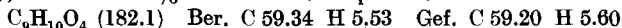
Um überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid zu zersetzen, werden 150 ccm wassergesättigter Äther in die Lösung eingetroppt. Danach gibt man langsam eine halbgesättigte Lösung von 20 g Kaliumhydrogensulfat hinzu, wobei die Temperatur 0° nicht übersteigen darf. Die Ätherschicht, die farblos sein soll, wird abgetrennt und die wäbr. Schicht noch 3–4 mal ausgeäthert. Die vereinigten Auszüge werden unter Stickstoff mit Natriumsulfat getrocknet und, falls sie gelbstichig werden, mit wenig eisenfreier Kohle entfärbt. Sie werden i. Vak. auf 150 ccm eingeengt und mit entwässertem Gips nachgetrocknet. Nach Zusatz von 150 ccm trockenem, niedrigsiedendem Petroläther wird die unter Stickstoff befindliche Mischung in den Eisschrank gestellt. Nach einigen Stunden wird von ausgeschiedenem gelblichem Öl abgegossen und erneut unter Stickstoff im Eisschrank aufbewahrt.

Zur Züchtung von Impfkristallen wird in einigen Reagensgläsern je 1 ccm der Äther-Lösung mit 2 ccm Petroläther überschichtet und im Eisschrank aufbewahrt. Nach einigen

<sup>16)</sup> K. Freudenberg u. H. H. Hübner, Chem. Ber. 85, 1188 [1952].

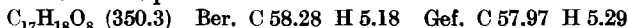
Stunden wird die Gefäßwand mit einem dünnen Glasstab vorsichtig angerieben, aber so, daß das Konzentrationsgefälle möglichst wenig gestört wird.

Sobald Kristalle erscheinen, überschichtet man die Hauptmenge der Äther-Lösung mit dem gleichen Vol. Petroläther und drückt an der Schichtgrenze einige Kristalle an die Gefäßwand. Wenn bei längerem Stehen im Eisschrank die Schichten sich vermischen, nimmt die Kristallisation zu. Die Kristalle werden in der hydraulischen Presse zwischen gehärtetem Filtrierpapier ausgepreßt. Aus der Mutterlauge läßt sich eine zweite Fraktion gewinnen; Ausb. 30–35% d.Th. vom Schmp. 167°.



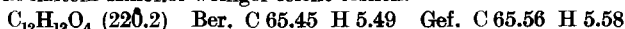
Die Substanz muß gut trocken aufbewahrt werden; sie ist auch unter Stickstoff und in der Kälte nur begrenzt haltbar.

Das Tetraacetat wird mit Pyridin + Acetanhydrid gewonnen. Lange, dünne Nadeln aus Wasser vom Schmp. 92°.



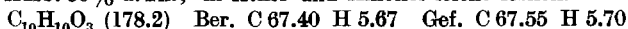
### 3.4-Methylendioxy-zimtalkohol

Piperonyl-acrylsäure-äthylester: 7.5 g Piperonal und 9 ccm Malonsäuremonoäthylester werden in 20 ccm Pyridin mit 1 ccm Piperidin 5 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Danach wird in ein Gemisch von 100 ccm Äthanol und 200 ccm verd. Salzsäure gegossen und der auskristallisierende Ester aus Alkohol durch Zusatz von Wasser umkristallisiert. Er bildet farblose Nadeln vom Schmp. 68°; Ausb. 90% d.Theorie. In Äther leicht, in kaltem Alkohol weniger leicht löslich.



Mit alkohol. Kalilauge übergossen, verwandelt sich der Ester in das Kaliumsalz der Piperonyl-acrylsäure, die aus Methanol + Wasser (3:1) umkristallisiert wird; Schmp. 240–242°, wie in der Literatur angegeben<sup>17)</sup>.

Piperonyl-allylalkohol (3.4-Methylendioxy-zimtalkohol): Die Lösung von 5 g Piperonyl-acrylsäure-äthylester in 150 ccm Äther wird in der üblichen Apparatur bei –15° mit 1.5 g Lithiumaluminiumhydrid in 150 ccm Äther umgesetzt. Man rührt weitere 5 Stdn. und läßt das Gemisch sich dabei auf –3° erwärmen. Durch Zugabe von 120 ccm feuchtem Äther und danach von einer halbgesättigten Lösung von Kaliumhydrogensulfat wird das Salz zerlegt. Dabei soll die Temperatur von 0° nicht überschritten werden. Der Äther wird verdampft und der Alkohol aus Wasser umkristallisiert; Schmp. 75°. Ausb. 90% d.Th.; in Äther und Alkohol leicht löslich.

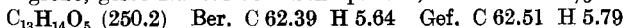


### Anhang

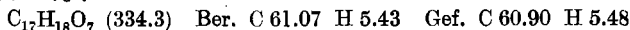
In anderem Zusammenhang wurde hergestellt der 3.4-Dioxy-benzal-acetessigester: 20 g Protocatechualdehyd werden in 60 ccm Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 30 ccm Acetessigester, 20 ccm Pyridin und 1 ccm Piperidin und läßt im verschlossenen Kolben 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen.

Nach dieser Zeit nimmt man das Reaktionsgemisch mit 200 ccm Äther auf und schüttelt mit 2 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch, bis sich die Soda-Lösung fast nicht mehr rot färbt. Diesen Soda-Auszug versetzt man unter Rühren langsam mit so viel 10-proz. Salzsäure, daß die Lösung gerade sauer reagiert. Der Dioxybenzal-acetessigester fällt dabei bereits zum größten Teil aus. Er wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Den in der Mutterlauge verbleibenden Rest des Esters gewinnt man durch Ausäthern.

Aus Wasser große, gelbe Nadeln vom Schmp. 162°; Ausb. 50–55% d.Theorie.



Diacetat: 3 g reiner 3.4-Dioxy-benzal-acetessigester werden mit 6 ccm Essigsäureanhydrid und 12 ccm trockenem Pyridin 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gießt man in 200 ccm Eiswasser und läßt einige Stunden stehen. Das zunächst abgeschiedene Öl erstarrt langsam kristallin. Aus Alkohol + Wasser weiße Nadeln vom Schmp. 75–76°.



<sup>17)</sup> F. Vorsatz, J. prakt. Chem. [2] 145, 265 [1936].