

α -[3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl]-glycerin: 3 g Verbindung VI werden zu einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 300 ccm absol. Methanol gegeben und 5 Stdn. auf dem Wasserbad unter Stickstoff gekocht. Nach Zusatz von 30 ccm Wasser destilliert man das Methanol i. Vak. ab und extrahiert das Glycerinderivat 10mal mit 30 ccm Chloroform. Die gut getrocknete Lösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Benzol oder Xylol umkristallisiert; Schmp. 101°; Ausb. 69% d. Theorie.

$C_{17}H_{20}O_5$ (304.3) Ber. C 67.09 H 6.62 OCH_3 10.20 Gef. C 67.10 H 6.58 OCH_3 10.40

α -Guajacyl-glycerin(VII): 500 mg 10-proz. Palladium-Bariumsulfat-Katalysator werden in 100 ccm absol. Methanol in der Schüttelente vorhydriert. Dazu gibt man 0.912 g α -[3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl]-glycerin und schüttelt 4 Stdn. bei Zimmer-temperatur. Es werden 70.5 ccm Wasserstoff (19°, 744 Torr) aufgenommen. Der erwartete Verbrauch bei Normalbedingungen beträgt 67.2 ccm. Nach Absaugen des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein zäher, hygroskopischer, durch Katalysatorspuren grau verfärbter Sirup zurück. Mehrmaliges Filtrieren der methanol. Lösung durch ein gehärtetes Filter beseitigt die Verunreinigung. Das bei der Abhydrierung des Benzylrestes entstandene Toluol wird durch 6stdg. Erhitzen auf 57° bei 0.1 Torr entfernt. Das α -Guajacyl-glycerin ist dann zu einer hornartigen, farblosen Masse erstarrt, die an der Luft wieder in einen zähen Sirup übergeht; Ausb. 94% d. Theorie. Nach Monaten bilden sich strahlige Kristalle.

Die Kupplungsfarbe mit diazotierter Sulfanilsäure ist gelb. Der R_F -Wert beträgt bei aufsteigendem Chromatogramm in benzolgesättigtem Wasser 0.84.

$C_{10}H_{14}O_5$ (214.2) Ber. C 56.10 H 6.59 Gef. C 56.05 H 6.68

Der Methoxylwert wurde immer zu hoch gefunden. Auch das unsubstituierte α -Phenylglycerin liefert ein jodhaltiges Destillat. Ebenso wie bei Benzyläthern kann man bessere oder richtige Methoxylwerte erhalten, wenn man das Methyljodid bei 10° durch ein Rohr leitet, in dem Benzyljodid und ähnliche hochsiedende Jodide festgehalten werden.

3. Karl Freudenberg und Hansfritz Schraube: Synthese des Syringaresinols und Versuche mit Sinapinalkohol

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

(Eingegangen am 26. Oktober 1954)

DL-Syringaresinol (X), Sinapinalkohol-methyläther (III) und 3.4.5-Trimethoxy-zimtalkohol (VI) wurden synthetisiert. Durch Glucosidierung des Sinapinalkohols wurde das Syringin (II) gewonnen.

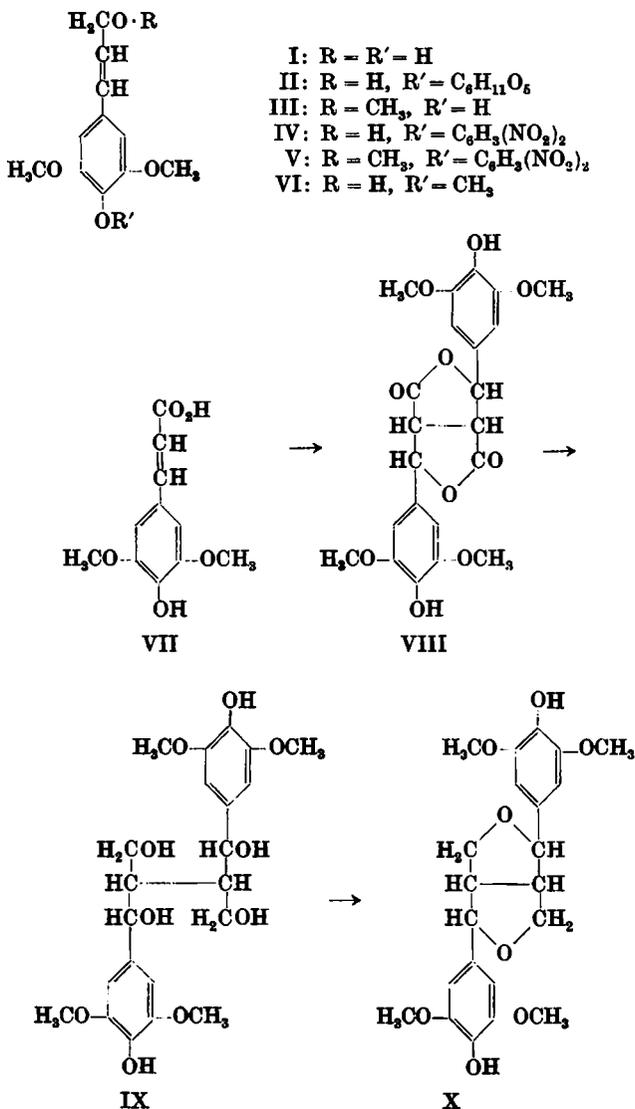
DL-Syringaresinol (X) ist ein Dehydrierungsprodukt des Sinapinalkohols (I), das noch nicht in der Natur angetroffen wurde. Es fand sich¹⁾ bei der Einwirkung ungereinigten Emulsins auf Sinapinalkohol (I) oder sein Glucosid, das Syringin (II). Dem rohen Emulsin ist eine Dehydrase beigemischt, der diese Wirkung zuzuschreiben ist. Diese Dehydrase unterscheidet sich von den Phenoldehydrasen aus Coniferencambium oder Speisechampignon, denn diese verwandeln den Sinapinalkohol und das Syringaresinol in dunkel gefärbte, wasserlösliche Produkte.

Die Konstitution des Syringaresinols wurde vor kurzem aufgeklärt²⁾ Es ist dem DL-Pinoresinol analog gebaut, und es lag nahe, die Synthese des

¹⁾ K. Freudenberg, R. Kraft u. W. Heimberger, Chem. Ber. 84, 472 [1951].

²⁾ K. Freudenberg u. H. Dietrich, Chem. Ber. 86, 4 [1953].

Pinoresinols³⁾ auf das Syringaresinol anzuwenden. Aus Sinapinsäure (VII) kann durch eine Dehydrierungsreaktion mit Eisen(III)-chlorid, die H. Erdtman an Ferulasäure ausgearbeitet hat⁴⁾, ein Dilacton (VIII) gewonnen werden, das Dehydro-disinapinsäure-dilacton genannt wird. Mit Lithiumaluminiumhydrid wird es in das Derivat eines Diphenyl-hexan-tetraols (IX) verwandelt. Aus diesem wird durch thermische Dehydratisierung DL-Syringaresinol gewonnen.



³⁾ K. Freudenberg u. H. Dietrich, Chem. Ber. 86, 1157 [1953].

⁴⁾ Svensk kem. Tidskr. 47, 223 [1935].

Um den Sinapinalkohol-methyläther (III) herzustellen, wurde 2,4-Dinitrophenyläther-sinapinalkohol (IV) methyliert und die entstandene Verbindung V mit Hexamethyldiamin nach H. Zahn und R. Kockläuner⁵⁾ zerlegt. Der Äther ist wie der Coniferylalkohol-methyläther^{6,7)} gegen Säuren sehr empfindlich und geht unter weitgehendem Verlust des endständigen Methoxyls in Polymerisate über.

Für das Syringin (II) liegen bereits Synthesen von H. Pauly und C. Straßberger⁸⁾ sowie von K. Kratzl und G. Billek⁹⁾ vor. Die unmittelbare Glucosidierung des Sinapinalkohols wird weiter unten beschrieben. Sie ist inzwischen auf radioaktiven Sinapinalkohol übertragen worden¹⁰⁾.

Der phenolische Methyläther des Sinapinalkohols oder 3,4,5-Trimethoxyzimtalkohol (VI) wurde aus dem entsprechenden Trimethoxy-zimtsäure-ester mit Lithiumaluminiumhydrid gewonnen.

Wir danken Fr. S. Schwab für ihre wertvolle Hilfe.

Beschreibung der Versuche

Dehydro-disinapinsäure-dilacton (VIII): Die Lösung von 12 g Sinapinsäure (VII)^{11,12)} in 250 ccm Methanol wird unter Einleiten von Sauerstoff innerhalb von 10 Min. in die Lösung von 24 g Eisen(III)-chlorid in 800 ccm Wasser eingetropfelt. Dabei entsteht eine rotviolette Suspension, die allmählich braun wird. Nach etwa 5 Stdn. stellt man den Sauerstoffstrom ab und läßt über Nacht stehen. Das abgeschiedene, rosa gefärbte Eisensalz wird abgesaugt, in 150 ccm Wasser aufgeschlämmt, auf etwa 80° erwärmt und durch Schütteln mit 30 ccm konz. Salzsäure zersetzt. Man läßt die Lösung abkühlen, saugt den noch hellrosa gefärbten Niederschlag ab und trocknet ihn. Er wird mit Äther gewaschen und aus möglichst wenig Dioxan unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Im Verlauf mehrerer Tage scheiden sich 8,8 g (73% d.Th.) Dehydro-disinapinsäure-dilacton ab; es wird mit wenig kaltem Dioxan nachgewaschen. Die farblosen Prismen schmelzen bei 208° (Zers.).

$C_{22}H_{22}O_{10}$ (446,4) Ber. C 59,19 H 4,97 OCH_3 27,80 Gef. C 59,35 H 5,06 OCH_3 27,78

Diacetat des Dehydro-disinapinsäure-dilactons: 8 g Dehydro-disinapinsäure-dilacton werden in einer Mischung von 15 ccm trockenem Pyridin und 15 ccm Acetanhydrid gelöst. Die Flüssigkeit wird 15 Stdn. bei 37° stehengelassen. Mit Eiswasser erhält man einen gelb gefärbten Kristallbrei, der erst aus möglichst wenig Eisessig unter Zusatz von Tierkohle, weiterhin aus viel Eisessig unter langsamer Zugabe von Wasser umkristallisiert wird. Die Ausb. beträgt 8,6 g (90% d.Th.); die farblosen Nadeln schmelzen unter leichter Zersetzung bei 228–230°.

$C_{26}H_{26}O_{12}$ (530,5) Ber. C 58,85 H 4,95 OCH_3 23,40 Gef. C 58,95 H 5,10 OCH_3 23,20

1,4-Bis-[4'-oxy-3'.5'-dimethoxy-phenyl]-2,3-bis-oxymethyl-butandiol-(1,4) (IX): Das für die Reduktion verwendete käufliche Tetrahydrofuran wird mehrere Tage über Kaliumhydroxyd stehengelassen. Dann wird es in einem Destillierkolben einige Stunden über Natriumdraht gekocht und mit soviel Lithiumaluminiumhydrid versetzt, bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist; dann wird abdestilliert. Es wird nur frisch destilliertes Tetrahydrofuran für die Reduktionen verwendet.

⁵⁾ Z. analyt. Chem. **141**, 183 [1954].

⁶⁾ K. Freudenberg u. Fr. Bittner, Chem. Ber. **85**, 86 [1952].

⁷⁾ K. Freudenberg u. G. Achtzehn, Chem. Ber. **88**, 10 [1955].

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2277 [1929].

⁹⁾ Holzforschung **7**, 66 [1953]; Mh. Chem. **85**, 845 [1954].

¹⁰⁾ K. Freudenberg u. M. Reichert, Chem. Ber. **87**, 1834 [1954].

¹¹⁾ K. Freudenberg u. H. H. Hübner, Chem. Ber. **85**, 1181 [1952].

¹²⁾ K. Freudenberg u. R. Dillenburg, Chem. Ber. **84**, 67 [1951].

In einem Vierhalskolben mit Rührvorrichtung, Rückflußkühler und Tropftrichter wird im Stickstoffstrom 1 g Lithiumaluminiumhydrid in etwa 150 ccm absol. Tetrahydrofuran suspendiert. 2 g Diacetat des Dehydro-disinapinsäure-dilactons werden in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran unter leichtem Erwärmen gelöst und innerhalb von 20 Min. bei Zimmertemperatur in den Reaktionskolben eingetropt. Dann wird die Lösung (zweckmäßigerweise auf einem Infrarot-Licht-Bad) 5–6 Stdn. unter Rühren gekocht. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur läßt man feuchtes Tetrahydrofuran zutropfen, um überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid zu zersetzen. In einem 1-l-Weithalskolben wird darauf das Reaktionsgemisch unter starkem Umschütteln mit fester Kohlensäure zersetzt. Nach dem Absaugen wird der Rückstand noch einige Male mit Tetrahydrofuran ausgekocht; die vereinigten Filtrate werden mit Natriumsulfat getrocknet.

Nach Abdestillation des Tetrahydrofurans i. Vak. bleibt ein rotbraunes Öl oder ein rosa gefärbtes Kristallisat zurück, das in 50 ccm Aceton aufgenommen wird. Beim Aufkochen und Anreiben fällt ein weißer Kristallbrei aus, der abgesaugt wird. Ausb. 0.65 g (38% d. Th.).

Das Produkt wird aus wenig heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die langen weißen Nadeln ziehen leicht Feuchtigkeit an und müssen bei 80° i. Vak. getrocknet werden. Schmp. 205–206°.

$C_{22}H_{30}O_{10}$ (454.5) Ber. C 58.14 H 6.65 OCH_3 27.31 Gef. C 58.39 H 6.73 OCH_3 27.31

Hexaacetat: 0.4 g der Substanz IX werden mit einem Überschuß an Acetanhydrid und Pyridin (1:1 Mol.) versetzt und einen Tag bei 37° stengelassen. Dann wird in Eiswasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und aus Äthanol/Wasser oder Eisessig/Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

In einer Ausbeute von 0.43 g (69% d. Th.) erhält man farblose stäbchenförmige Kristalle vom Schmp. 201–203°.

$C_{24}H_{32}O_{16}$ (706.7) Ber. C 57.78 H 5.99 OCH_3 17.56 Gef. C 57.75 H 6.06 OCH_3 17.52

DL-Syngaresinol (X): 0.250 g der Substanz IX werden bei einer Badtemperatur von 220–230° i. Hochvak. bei weniger als 0.05 Torr am „kalten Finger“ destilliert. Es ist darauf zu achten, daß beim Schmelzen nichts gegen den kalten Finger spritzt. Zweckmäßig wird das Destillationsgefäß zunächst mit einem Glasstopfen verschlossen und unter den Destillationsbedingungen entgast; dann erst setzt man den kalten Finger ein und beginnt die Destillation. Innerhalb von 2 Stdn. bildet sich am kalten Finger ein glasiger, gelblich gefärbter Beschlag (0.175 g).

Ditosylat: 0.5 g des so erhaltenen Materials werden in wenig Äthanol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Das Filtrat wird i. Vak. bis zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löst man in wenig Pyridin und gibt unter Eiskühlung 0.95 g p-Toluolsulfonsäurechlorid zu. Das Gemisch wird 20 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt und dann in Eiswasser gegossen. Nach Trocknung des gefärbten Niederschlags wird mehrmals aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Schließlich erhält man in einer Ausbeute von 0.170 g (20% d. Th.) farblose Blättchen, die unter leichter Zersetzung bei 245° schmelzen. Der Misch-Schmp. mit Syngaresinol-ditosylat, hergestellt aus natürlichem Syngarin (Zersp. 245–247°) liegt bei 245°.

$C_{36}H_{38}O_{12}S_2$ (726.8) Ber. C 59.49 H 5.27 OCH_3 17.08 S 8.82
Gef. C 59.35 H 5.36 OCH_3 16.93 S 8.87

Diacetat: 0.150 g der dest. Substanz werden mit Äthanol und Tierkohle vorbehandelt (vergl. Tosylierung), in Pyridin gelöst und mit einem Überschuß an Acetanhydrid versetzt. Nach 12stdg. Stehenlassen bei 37° wird das Gemisch in Eiswasser gegossen. Den abfiltrierten Niederschlag kristallisiert man unter Zusatz von Tierkohle wiederholt aus Äthanol und sehr wenig Wasser um. Farblose Kristalle vom Schmp. 181–182°. Der Misch-Schmp. mit dem folgenden Präparat liegt bei 181–182°.

Syngaresinol aus Syngarin wird ebenso acetyliert. Die farblosen stäbchenförmigen Kristalle schmelzen bei 181–183°.

$C_{26}H_{30}O_{10}$ (502.5) Ber. C 62.14 H 6.02 OCH_3 24.70 Gef. C 62.43 H 6.30 OCH_3 24.60

Dimesyl-syringaresinol: 0.2 g Syringaresinol aus Syringin werden in 1 cm Pyridin gelöst. Unter Kühlung mit Eis-Kochsalz gibt man 0.22 g Methansulfonsäurechlorid¹³⁾ (etwa das Doppelte der theoret. benötigten Menge) tropfenweise hinzu und läßt das Gemisch 2 Tage im Eisschrank stehen. Die dunkel gefärbte Lösung wird in Eiswasser gegossen und der Niederschlag unter Zusatz von Tierkohle aus Aceton und wenig Wasser umkristallisiert. Weitere Umkristallisation kann aus Aceton/Wasser oder aus Eisessig erfolgen. Die farblosen Nadeln oder Blättchen schmelzen bei 197–198°.

$C_{24}H_{30}O_{12}S_2$ (574.6) Ber. C 50.16 H 5.26 S 11.16 Gef. C 50.44 H 5.47 S 10.85

Bis-2.4-dinitro-phenyläther des Syringaresinols: 0.4 g Syringaresinol aus Syringin und 0.540 g 2.4-Dinitro-fluorbenzol (etwa das $1\frac{1}{2}$ -fache der theoret. benötigten Menge) werden in 50 cm Aceton gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 0.32 g Natriumhydrogencarbonat in 10 cm Wasser, worauf ein flockiger Niederschlag ausfällt. Nach etwa 4 Stdn. werden 25 cm Äthanol und langsam 150 cm Wasser zugegeben. Nach 12stdg. Aufbewahren im Eisschrank wird der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Nochmaliges Lösen in Aceton und Wasserzugabe ergibt ein Kristallinat, das nach Trocknung mehrfach aus Glykolmonomethyläther unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wird. Die leicht gelb gefärbten Nadeln schmelzen bei 231–232°.

$C_{34}H_{30}O_{16}N_4$ (750.6) Ber. C 54.40 H 4.02 N 7.47 Gef. C 54.45 H 4.28 N 7.44

2.4-Dinitro-phenyläther-sinapinalkohol (IV) (bearbeitet von H. L. Boesenberg): 4 g Sinapinalkohol werden zusammen mit 5.5 g 2.4-Dinitro-fluorbenzol (= Molverhältnis 1:1.5) in 200 cm Aceton gelöst. Dazu wird eine Lösung von 3.3 g Natriumhydrogencarbonat in 75 cm Wasser gegeben, wobei sofort ein flockiger Niederschlag entsteht. Das Gemisch wird 1 Stde. stehengelassen. Nach Zugabe von 100 cm Äthanol werden 500 cm Wasser unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird in Eis gekühlt, abgesaugt und erst mit eiskalter 50-proz. wäßr. Methanollösung, dann mit Eiswasser gewaschen.

Der Dinitrophenyläther wird sodann in 150 cm Aceton gelöst und nochmals durch tropfenweises Zugeben von 500 cm Wasser ausgefällt. Die gelben Nadeln werden über Diphosphorpentoxyd i. Vak. getrocknet und können aus absol. Methanol umkristallisiert werden. Schmp. 153–154°; Ausb. 95% d. Theorie.

$C_{17}H_{16}O_8N_2$ (376.3) Ber. N 7.44 Gef. N 7.61

Dinitrophenyläther-sinapinalkohol-methyläther (V): Die Lösung von 6.8 g der Substanz IV in 150 cm reinem Chloroform wird mit 10 g Silberoxyd¹⁴⁾ und 10 g bei 240° partiell entwässertem Gips geschüttelt. Nach 2 Stdn. werden 14 cm Methyljodid zugegeben. Nach 24stdg. Schütteln wird 3 Stdn. gekocht, abgesaugt, i. Vak. eingedampft und bis zur Lösung mit 200 cm Methanol aufgeköcht. Beim langsamen Erkalten der wenn nötig heiß filtrierten Lösung scheidet sich das Reaktionsprodukt in langen gelben Nadeln vom Schmp. 142° ab. Aus der Mutterlauge wird ein weiterer Anteil gewonnen. Ausb. 81% d. Theorie.

$C_{18}H_{16}O_8N_2$ (390.3) Ber. C 55.40 H 4.65 OCH_3 23.85 Gef. C 55.64 H 4.97 OCH_3 23.66

Sinapinalkohol-methyläther (III): 3.1 g Dinitrophenyläther des Sinapinalkohol-methyläthers (V) werden auf dem Wasserbad unter Einleiten von Stickstoff in 200 cm absol. Methanol gelöst. Nach Zugabe von 0.95 g Hexamethyldiamin (Mol.-Verhältnis 1:1) wird die Mischung etwa 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der entstandene gelbbraune Niederschlag wird nach dem Erkalten abfiltriert und die Lösung i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird auf dem Wasserbad mit 100 cm Benzol extrahiert. In die filtrierte gelbe Lösung wird solange Kohlendioxyd eingeleitet, bis kein roter klebriger Niederschlag mehr ausfällt. Nach dem Abfiltrieren wird die Benzollösung zweimal mit wenig 2n NaOH ausgeschüttelt. Die abgetrennten alkalischen Lösungen werden mit Benzol überschichtet und mit einer halbkonz. Lösung von Kaliumhydrogensulfat vorsichtig neutralisiert. Nach Abtrennen der Benzolschicht wird nochmals mit etwas Benzol ausgeschüttelt.

¹³⁾ T. B. Johnson u. I. B. Douglass, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2549 [1939].

¹⁴⁾ B. Helferich u. W. Klein, Liebigs Ann. Chem. **450**, 219 [1926].

Die vereinigten Benzollösungen werden mit bei 240° partiell entwässertem Gips getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und kurze Zeit auf dem Wasserbad gekocht. Nach Abdampfen des Äthers erhält man etwa 0.8 g (45% d. Th.) noch gelb gefärbtes Kristallisat. Dies wird in möglichst wenig Cyclohexan gelöst. Nach Behandlung mit Fasertonerde¹⁵) wird heiß filtriert, worauf sich sehr bald große Kristalle von Sinapinalkohol-methyläther abscheiden, die nach nochmaliger Umkristallisation aus Cyclohexan fast weiß sind und bei 84° schmelzen. Ausb. 25% d.Theorie.

Die Substanz kann durch Destillation i. Hochvak. am „kalten Finger“ bei 115°/0.05 Torr völlig rein vom Schmp. 85° erhalten werden.

$C_{12}H_{16}O_4$ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 OCH_3 41.51 Gef. C 64.31 H 7.27 OCH_3 41.79

Gegen Säuren verhält sich der Methyläther wie der Coniferylalkohol-methyläther⁷).

Triacetyl-syringin: 1 g Sinapinalkohol und 0.8 g Kaliumcarbonat werden in 25 ccm Wasser gelöst, wobei Gelbfärbung auftritt. Dazu wird eine Lösung von 2.5 g Acetobromglucose¹⁶) in 25 ccm Aceton zugegeben und das Gemisch 20 Stdn. bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt (im Licht färbt es sich dunkel). Danach wird die Lösung mit Wasser verdünnt und das Aceton i. Vak. abgedampft. An der Kolbenwand bleibt ein wasserunlöslicher Sirup zurück, der in 50 ccm Benzol gelöst wird. Die Benzollösung wird rasch mit 1*n* NaOH und mit Wasser ausgeschüttelt. Dann wird Petroläther (Sdp. 40°) zugegeben, bis eine milchige Trübung eintritt. Im Eisschrank kristallisieren Nadeln von Triacetyl-syringin aus. Ausb. 40% d.Theorie. Die Kristalle lassen sich aus Methanol durch Wasserzugabe umkristallisieren und schmelzen bei 169°.

$C_{23}H_{30}O_{12}$ (498.5) Ber. C 55.41 H 6.06 $COCH_3$ 25.90 Gef. C 55.21 H 5.98 $COCH_3$ 24.64

Pentaaetyl-syringin: 1 g Triacetyl-syringin wird in 2 ccm trockenem Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 3 ccm frisch dest. Acetanhydrid versetzt. Das Gemisch wird einen Tag bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann in eisgekühlte 2*n* HCl gegossen, wobei sich ein farbloses Öl abscheidet, das über Nacht kristallisiert. Die Substanz wird aus absol. Äthanol zu feinen weißen Nadeln vom Schmp. 113° umkristallisiert.

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.40 \times 25/0.6077 \times 2 = -8.2^\circ$ (Chlf.)

Der Misch-Schmp. von 113° mit Pentaaetyl-syringin, welches durch Acetylierung von aus Fließerrinde gewonnenem Syringin hergestellt wurde¹), beweist die Identität der Stoffe.

Syringin (II): Man löst 1 g Triacetyl-syringin in 6 ccm wasserfreiem Chloroform und gibt unter Kühlung eine Lösung von 0.15 g Natrium in 3 ccm absol. Methanol hinzu¹⁷). Nach 2stdg. Stehenlassen wird die Lösung mit etwas Eiswasser vermischt und mit verd. Essigsäure angesäuert. Beim Einengen des Gemisches i. Vak. kristallisiert Syringin aus, das abgesaugt und aus heißem Wasser oder Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 73% d.Theorie. Die langen farblosen Nadeln schmelzen bei 191°. Der Misch-Schmp. mit natürlichem, aus Fließerrinde gewonnenem Syringin zeigt keine Erniedrigung.

Trimethyläther-galloylchlorid: Die Mischung aus 100 g trockener reiner Trimethyläther-gallussäure¹⁸), 100 ccm Thionylchlorid, welches zweimal über Leinöl destilliert war, sowie 6–8 Tropfen Pyridin wird $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird überschüss. Thionylchlorid i. Vak. bei 40° abgedampft. Der krist. Rückstand wird mit 100 ccm kaltem trockenem Petroläther aufgeschlämmt, abgesaugt und mit weiterem Petroläther gewaschen, bis alles noch anhaftende Thionylchlorid entfernt ist. Die Substanz wird i. Vak. über Kaliumhydroxyd getrocknet. Ausb. 95% d. Th. vom Schmp. 79°. Die Umkristallisation aus der gleichen Menge trockenen Kohlenstofftetrachlorids unter Zusatz von Tierkohle ergibt ein reines Produkt vom Schmp. 80°¹⁹).

¹⁵) „Aluminiumoxyd (Fasertonerde) zur quantitativen Adsorptionsanalyse nach Wislicenus“ von E. Merck, Darmstadt.

¹⁶) M. Bárczai-Martos u. F. Körösy, Nature [London] 165, 369 [1950].

¹⁷) Vergl. G. Zemplén, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1256 [1926].

¹⁸) G. Hahn u. H. Wassmuth, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 701 [1934].

¹⁹) Vergl. E. Fischer u. K. Freudenberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 2718 [1912].

Trimethyläther-gallus-aldehyd²⁰⁾: 35 g reines, trockenes Trimethyläther-galloylchlorid werden zusammen mit 5 g 5-proz. Pd-BaSO₄-Katalysator²¹⁾ in ein mit einem Rückflußkühler versehenes Reaktionsrohr gefüllt²²⁾. Nach Zugabe von 100 ccm trockenem Xylol wird die Lösung zum Sieden gebracht. Gleichzeitig wird durch eine Glasfritte ein lebhafter trockener Wasserstoffstrom eingeleitet. Nach etwa 3 Stdn. hört die Entwicklung von Chlorwasserstoff auf. Die Flüssigkeit wird heiß filtriert und i. Vak. bei 70–80° völlig eingedampft. Die Lösung des krist. Rückstands in heißem Methanol wird mit heißem Wasser versetzt, bis eine Trübung einsetzt. Nach einiger Zeit ist die Substanz in farblosen Blättchen auskristallisiert. Falls noch Xylol im Kristallbrei zurückgeblieben ist, scheidet sich beim Umkristallisieren am Boden des Gefäßes ein gelbliches Öl ab, das später erstarrt. Für diesen Anteil muß die Umkristallisation aus heißem Methanol und viel Wasser wiederholt werden. Ausb. 77% d.Th.; Schmp. 74°.

3.4.5-Trimethoxy-zimtsäure-äthylester: Die Lösung von 25g Trimethyläther-gallus-aldehyd und 35g Malonsäure-monoäthylester¹¹⁾ in 75 ccm trockenem Pyridin wird mit einigen Tropfen Anilin und Piperidin sowie Siedesteinchen versetzt und auf dem Wasserbad solange erhitzt, bis keine Kohlendioxyd-Entwicklung mehr auftritt (etwa 5 bis 8 Stdn.); dann wird in 1 l 2nHCl gegossen. Die erst ölige Substanz kristallisiert allmählich und wird bei etwa 180°/0.5 Torr im Säbelkolben destilliert. Der leicht gelbliche Ester wird aus heißem Äthanol und Wasser umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln vom Schmp. 68°. Ausb. 71% d.Theorie.

C₁₄H₁₈O₅ (266.3) Ber. C 63.14 H 6.81 Alkoxy-O 24.04

Gef. C 63.28 H 6.83 Alkoxy-O 23.83

3.4.5-Trimethoxy-zimtalkohol (VI): Zur Reduktion dient ein 2-l-Tscherniak-Kolben. Durch den mittleren Tubus wird gerührt, durch einen seitlichen Tubus wird die Substanzlösung aus einem mit einem Calciumchlorid-Rohr verschlossenen Tropftrichter eingetropft, durch die weiteren drei Öffnungen ist ein Tieftemperatur-Thermometer eingeführt, tritt Stickstoff ein und durch ein Calciumchlorid-Rohr wieder aus. Stickstoff und Äther¹⁾ müssen gut gereinigt und getrocknet sein.

2 g fein gepulvertes Lithiumaluminiumhydrid werden in dem mit Stickstoff gefüllten Kolben unter Rühren in 200 ccm absol. Äther suspendiert. Nachdem der Kolben in einer Eis-Kochsalz-Mischung auf –18° abgekühlt ist, läßt man langsam die vorgekühlte Lösung von 8 g Trimethoxy-zimtsäure-äthylester in 400 ccm Äther zutropfen, wobei die Temperatur im Kolben –15° nicht übersteigen soll. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Nach Beendigung der Zugabe rührt man die Lösung weitere 6 Stdn. bei –10° oder darunter.

Das Lithiumaluminiumsalz wird auf einer Porzellannutsche mit zwei Filtern schnell abgesaugt und nochmals mit auf –10° abgekühltem Äther nachgewaschen; das eingedampfte Filtrat enthält kein Ausgangsmaterial mehr. Das abgesaugte Salz soll ständig ätherfeucht bleiben, da sonst durch noch freies Lithiumaluminiumhydrid Entzündung eintreten kann. Das Salz wird sodann in einen Scheidetrichter gebracht, in dem sich 300 ccm eiskaltes Wasser und 200 ccm kalter peroxydfreier Äther befinden. Nach Zersetzung des überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids durch das Wasser säuert man die Lösung durch Zugabe von Kaliumhydrogensulfat vorsichtig an, trennt den Äther ab und schüttelt die wäßr. Lösung noch dreimal mit 150 ccm Äther aus.

Die Ätherauszüge werden mit wasserfreiem Natriumsulfat über Nacht getrocknet, auf etwa 300 ccm eingeengt und nochmals mit bei 240° partiell entwässertem Gips getrocknet. Dann wird aller Äther i. Vak. abgedampft und das gelb gefärbte Öl i. Hochvak. mit einer Mikroapparatur destilliert. Bei etwa 120°/0.05 Torr geht ein fast farbloses Öl über.

²⁰⁾ F. Mauthner, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 923 [1908]; K. W. Rosenmund, Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 589 [1918]; E. Späth, Mh. Chem. 40, 141 [1919]; K. H. Slotta u. H. Heller, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 3042 [1930].

²¹⁾ Nach E. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 409 [1919].

²²⁾ K. Freudenberg u. H. Hübner, Chem. Ber. 85, 1185 [1952].

Das Acetylderivat wird mit Pyridin-Acetanhydrid (1:1 Mol.) als ein langsam kristallisierendes Öl gewonnen.

Das noch ölige Kristalliat wird zwischen gehärteten Filterpapieren bei 200 atü abgepreßt. Durch Destillation bei 110–120°/0.2 Torr erhält man am „kalten Finger“ reine farblose Kristalle des 3.4.5-Trimethoxy-zimtalkohol-acetats, die bei 36–37° schmelzen.

$C_{14}H_{18}O_5$ (266.3) Ber. C 63.14 H 6.81 OCH_3 34.96 Gef. C 62.91 H 6.81 OCH_3 34.91

4-Benzolazo-benzoat: 0.750 g 3.4.5-Trimethoxy-zimtalkohol werden in 10 ccm Pyridin gelöst und mit 1 g 4-Benzolazo-benzoylchlorid versetzt. Die Mischung wird 48 Stdn. bei 40° stehengelassen, zur Zersetzung des Chlorids und Anhydrids erst mit wenig Wasser und 1 Stde. später mit viel Wasser versetzt.

Bei der Behandlung des getrockneten Niederschlags mit Chloroform bleibt ein Teil der 4-Benzolazo-benzoessäure zurück. Die restliche Säure trennt man ab, indem man die Chloroformlösung durch eine Aluminiumoxydsäule schiebt; mit Chloroform wird nachgewaschen. Nach dem Wegdampfen des Chloroforms i. Vak. erhält man eine rote krist. Masse, die aus heißem Methanol zu langen roten Nadeln vom Schmp. 141–142° umgelöst wird.

$C_{25}H_{24}O_5N_2$ (432.5) Ber. C 69.43 H 5.59 N 6.48 Gef. C 69.55 H 5.86 N 6.70

4. B. Suseela: Die Oxydation von Hydrazin mit Seleniger Säure

[Aus Banaras Hindu University, Chemistry Department, Banaras (Indien)]

(Eingegangen am 9. Oktober 1954)

Eine neue Methode zur Bestimmung von Hydrazin, die auf seiner Oxydation mit Seleniger Säure beruht, wird beschrieben. Die Reaktion erfolgt unter Freiwerden von Stickstoff und gleichzeitiger Fällung von metallischem Selen. Das Hydrazin wird bestimmt durch jodometrische Titration der überschüssigen Selenigen Säure und durch Wägung des elementaren Selen. Die Ergebnisse stimmen sehr gut überein mit den Werten, die durch das klassische Jodat-Verfahren erhalten werden. Die Anwendung dieser Methode auf die Bestimmung von Phenylhydrazin und anderer verwandter Verbindungen wird vorgeschlagen.

Die leichte Oxydierbarkeit des Hydrazins zu Stickstoff und Wasser durch eine Reihe von Oxydationsmitteln bildet die Grundlage zahlreicher volumetrischer und gasometrischer Methoden zur Bestimmung dieser Verbindung¹⁻⁶).

Von diesen ist das Jodat-Verfahren nach Jamieson vielleicht das genaueste und wird allgemein empfohlen^{7,8}).

P. Jannasch und M. Müller⁹) studierten als erste die Einwirkung von Hydrazinsalzen auf Selenite und Selenate in schwach sauren Lösungen. Diese Untersuchungen wurden von G. Pellini¹⁰) und anderen^{11,12}) für die gravimetrische Bestimmung von

¹) P. R. Ray u. H. K. Sen, Z. anorg. Chem. 76, 380 [1912].

²) W. C. Bray u. E. J. Cuy, J. Amer. chem. Soc. 46, 858 [1924].

³) C. J. Dernbach u. J. P. Mehlig, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14, 58 [1942].

⁴) I. M. Kolthoff, J. Amer. chem. Soc. 46, 2009 [1924].

⁵) A. Kurtenacker u. H. Kubina, Z. analyt. Chem. 64, 388 [1924].

⁶) E. C. Gilbert, J. Amer. chem. Soc. 46, 2648 [1924].

⁷) G. S. Jamieson, Amer. J. Sci. 33, 352 [1912].

R. A. Penneman u. L. F. Audrieth, Analytic. Chem. 20, 1058 [1948].

⁹) Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2393 [1898]. ¹⁰) Gazz. chim. ital. 33, 515 [1903].

¹¹) J. Jannek u. J. Meyer, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2876 [1913].

¹²) G. Pellini u. E. Spellta, Gazz. chim. ital. 33, 89 [1903].