

KARL FREUDENBERG,
VLADAN JOVANOVIĆ und FRITZ TOPFMEIER *)

Versuche mit deuteriertem Coniferylalkohol zur Bestimmung der Substitution am C-Atom 5 der Coniferyleinheit des Lignins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität und dem
Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg

(Eingegangen am 19. Mai 1961)

In der 5-Stellung deuteriertes Vanillin kann aus dem Dimethylacetal des Jodvanillins hergestellt werden. Daraus gewonnener 5-Deutero-coniferylalkohol wird enzymatisch und mit Mangandioxyd zu künstlichem Lignin dehydriert, und zwar in Wasser und in Deuteriumoxyd. Die Auswertung der Versuche führt zu dem Ergebnis, daß etwa 45% der Coniferyleinheiten am C-Atom 5 substituiert werden. Im Coniferenholz, in dem der substituionsfähige *p*-Cumaralkohol hinzukommt, dürfte die Zahl um ein geringes höher liegen. Dieses Ergebnis paßt gut zu dem unlängst aufgestellten Schema des Lignins¹⁾. Behandlung des Vanillins mit Deuteriumoxyd und Platin führt zu einem Vanillin, das zur Hauptsache in der 5-Stellung und zu einem kleineren Teil an anderen Kohlenstoffatomen substituiert ist. Die Ortsbestimmung wurde durch Überführung in Dehydro-divanillin und Dehydro-divanillinsäure ausgeführt.

Die erste Antwort auf die Frage, wie die aromatischen Einheiten des Lignins untereinander verknüpft sind, hat die Oxydation nach vorheriger Behandlung mit Alkali und Methylierungsmitteln gegeben²⁾. Neben Veratrumsäure (I) fanden sich einige Prozente Isohemipinsäure (II) und Dehydro-diveratrumsäure (III). Später wurde gefunden, daß die enzymatische oder chemische Dehydrierung des Coniferylalkohols (IV) zu künstlichem Lignin führt³⁾. Dieses unterscheidet sich von dem natürlichen Lignin der Fichte dadurch, daß zu den Säuren des Abbaus bei dem Naturprodukt solche hinzukommen, die sich vom dehydrierten *p*-Cumaralkohol (V) ableiten^{1,4,5)}, der neben dem vorherrschenden Coniferylalkohol ein Baustein des Coniferenlignins ist. In allen übrigen Punkten ist die Übereinstimmung des künstlichen, aus Coniferylalkohol stammenden Lignins mit dem Coniferenlignin überraschend gut. Deshalb ist es statthaft, Zwischenprodukte, die bei der Bildung des künstlichen Lignins auftreten, als Bauelemente des Lignins, auch des natürlichen, anzusprechen.

*) Präparat XI und 5-Brom-vanillin-dimethylacetal sind zuerst von Herrn W. FUCHS hergestellt worden.

Der DEUTSCHEN GESELLSCHAFT FÜR HOLZFORSCHUNG sagen wir für die Gewährung von Mitteln aufrichtigen Dank.

1) K. FREUDENBERG und G. S. SIDHU, *Holzforchung* **15**, 33 [1961].

2) K. FREUDENBERG, K. ENGLER, E. FLICKINGER, A. SOBEK und F. KLINK, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **71**, 1810 [1938].

3) K. FREUDENBERG, *J. prakt. Chem.* [4] **10**, 220 [1960].

4) K. FREUDENBERG und C. L. CHEN, *Chem. Ber.* **93**, 2533 [1960].

5) K. FREUDENBERG und C. L. CHEN, unveröffentlicht. Die Abbausäuren sind nach Art und Menge die gleichen, wenn Lignin bei 20° mit Acetanhydrid und Spuren von Perchlorsäure aufgeschlossen, methyliert und oxydiert wird.

Hierdurch werden weitere Einblicke in die Verknüpfung der aromatischen Einheiten möglich. Zugleich dienen die Zwischenprodukte zur Erklärung der im Abbau gewonnenen Säuren. Das Zwischenprodukt A z. B., der Dehydro-diconiferylalkohol (VI), macht die Bildung der Isohemipinsäure verständlich und der Bis-dehydroconiferylalkohol K (VII) sowie ein anderes Diphenylderivat, das Dehydro-dipinoresinol G, die Bildung der Dehydro-diveratrumsäure (III). Die Substanzen K und G sind ebenfalls Zwischenprodukte der Ligninbildung. Zugleich ist erklärt, warum ein Dehydrierungspolymerisat aus mittelständig markiertem Coniferylalkohol radioaktive Isohemipinsäure liefert⁶⁾. In Übereinstimmung hiermit wurde neuerdings radioaktive Isohemipinsäure (II) und 4-Methoxy-isophthalsäure aus Lignin isoliert, das nach der Eingabe von mittelständig markiertem Phenylalanin von der Fichte gebildet war⁷⁾. Demnach bildet das Phenylalanin neben der Coniferyl- auch die *p*-Cumaralkohol-Komponente.

In den geschilderten C-Substitutionen am Kohlenstoffatom 5 des ursprünglichen Coniferylalkohols ist somit eines der Verknüpfungsprinzipien des Lignins erkannt. Doch kommt in geringer Menge auch O-Substitution vor. Denn unter den Abbausäuren aus dem Dehydrierungspolymerisat des Coniferylalkohols wird auch in geringen Mengen Trimethylgallussäure gefunden^{1,5)}. Obwohl wir glauben, daß damit die hauptsächlichsten Umsetzungen am Kohlenstoffatom 5 gekennzeichnet sind, ist die Zahl der Reaktionen an C-5 vielleicht noch nicht erschöpft. Welcher Art sie auch sein mögen, in allen Fällen wird der Wasserstoff an C-5 durch C oder O ersetzt. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, zu prüfen, in welchem *Umfang* die Stellung 5 des ursprünglichen Coniferylalkohols am Aufbau des Lignins beteiligt ist. Wir müssen hierbei die schätzungsweise mit 12% im Coniferenlignin vorkommende Komponente des *p*-Cumaralkohols zurückstellen und uns auf den Coniferylalkohol beschränken.

Zu diesem Zweck wird deuterierter Coniferylalkohol verwendet. Ausgangsprodukt ist deuteriertes Vanillin. Die unmittelbare Deuterierung dieses Aldehyds mit Deuteriumoxyd und Platin bei erhöhter Temperatur nach dem an anderen Substanzen ausgebildeten Verfahren von W. G. BROWN und J. L. GARNET⁸⁾ ist nicht befriedigend. Man kann unter Zerstörung von mehr als der Hälfte des verwendeten Vanillins etwa 1 Atom Wasserstoff durch Deuterium substituieren. Daraus hergestelltes Dehydrodivanillin (VIII) enthält pro Einheit noch ungefähr 7% des ursprünglichen Deuteriums. Oxydiert man es zu Dehydrodivanillinsäure (IX), so geht die Hälfte dieses Restes an Deuterium verloren. Wenn man annimmt, daß an den Stellen 2, 6 und in der Aldehydgruppe während der Operationen kein Austausch gegen Wasserstoff stattfindet, so verteilt sich das Atom Deuterium im deuterierten Vanillin zu 93% auf die Stellung 5, zu 4% auf die Stellung 2 oder 6 und zu 3% auf die Aldehydgruppe.

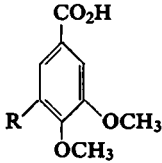
Bessere Ergebnisse werden mit der gezielten Synthese des 5-Deutero-vanillins erhalten. 5-Jod-vanillin-dimethylacetal (X) wird mit Butyllithium in das Lithiumsalz des 5-Lithium-vanillin-dimethylacetals (XI) verwandelt. Durch Umsetzung mit D₂O und nachherige Behandlung mit gewöhnlichem Wasser entsteht 5-Deutero-vanillin. Daraus bereitetes Dehydro-divanillin (VIII) ist frei von Deuterium. Um festzustellen,

⁶⁾ K. FREUDENBERG und F. NIEDERCORN, Chem. Ber. **89**, 2168 [1956].

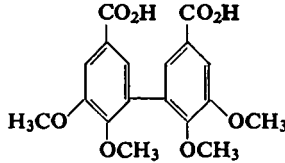
⁷⁾ K. FREUDENBERG und B. LEHMANN, unveröffentlicht.

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 5272 [1958].

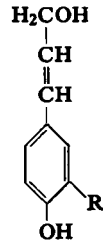
ob das Deuterium in der 5-Stellung durch Wasserstoff ausgetauscht wird, haben wir die wäßrige Lösung des 5-Deutero-vanillins 8 Tage bei 20° aufbewahrt. Der Verlust betrug 12% Deuterium. Er ist nicht so hoch, daß die Weiterarbeit unmöglich wäre, muß aber berücksichtigt werden.



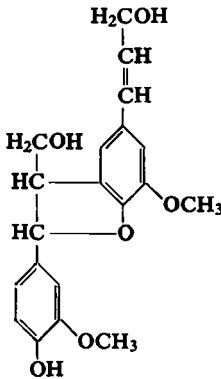
I, R = H: Veratrumsäure
II, R = CO₂H: Isohemipin-
säure



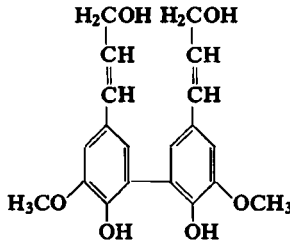
III: Dehydro-diveratrumsäure



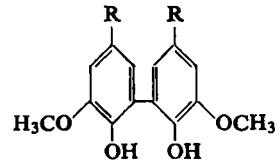
IV, R = OCH₃: Coniferyl-
alkohol
V, R = H: *p*-Cumarylalkohol



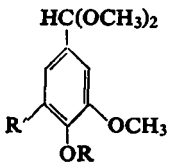
VI: Dehydro-diconiferyl-
alkohol (A)



VII: Bis-dehydroconiferyl-
alkohol (K)



VIII, R = CHO: Dehydro-
divanillin
IX, R = CO₂H: Dehydro-
divanillinsäure



X, R = H, R' = J: 5-Jod-vanillin-dimethylacetal

XI, R = R' = Li: Lithiumsalz des 5-Lithium-vanillin-dimethyl-
acetals

XII, R' = Li, R = CH₂·C₆H₅: 5-Lithium-benzylvanillin-dimethyl-
acetal

XIII, R' = D, R = CH₂·C₆H₅: 5-Deutero-benzylvanillin-dimethyl-
acetal

In den letzten Jahren hat sich gezeigt, daß die Dehydrierung des Coniferylalkohols eine unspezifische Reaktion ist und mit sehr verschiedenen Mitteln bewerkstelligt werden kann. Wenn statt Pilzlaccase und Luftsauerstoff Peroxydase und Wasserstoffperoxyd verwendet werden, erhält man über die gleichen Zwischenprodukte hinweg dasselbe Dehydrierungspolymerisat (DHP). Wir sind zur Peroxydase übergegangen,

weil sie in kristallisierter Form im Handel verfügbar ist. Die Herstellung von Ztropf-DHP⁹⁾ mit Hilfe von Peroxydase und Wasserstoffperoxyd soll an anderer Stelle beschrieben werden.

Bei der Dehydrierung des 5-Deutero-coniferylalkohols in Wasser oder Deuteriumoxyd zeichnet sich nach unseren bisherigen Erfahrungen folgende Erscheinung ab. Sobald nach Wegnahme von 1 bis 2 Wasserstoffatomen je Einheit des 5-Deutero-coniferylalkohols die Stufe der dimeren Zwischenprodukte im wesentlichen überschritten ist und neben dem hochpolymeren DHP niedere Oligomere nur noch in geringer Menge vorkommen, erreicht die Abgabe von Deuterium nahezu den endgültigen Betrag von 40 bis 50% des eingesetzten Deuteriums. Wenn jetzt durch weitere Einwirkung von Peroxydase und Wasserstoffperoxyd mehr Wasserstoff entfernt wird, so ändert sich der Gehalt an Deuterium nicht mehr wesentlich. Dies bedeutet, daß in der ersten Phase bereits das Gerüst des Lignins zur Hauptsache aufgebaut ist und daß in der zweiten Phase die in der ersten gebildeten, im Durchschnitt bereits großen Aggregate ohne nennenswerten Verlust von Deuterium weiter zu größeren Komplexen vereinigt werden. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die Addition von Hydroxylgruppen an zwischendurch entstehende Chinonmethide im späteren Stadium des Wachstums eine zunehmende Rolle spielt.

Um ein vollständigeres Bild zu gewinnen, haben wir die Dehydrierung des deutერიerten Coniferylalkohols bei 20° ohne Enzym mit Mangandioxyd^{10, 11)} in einem Gemisch von Wasser oder Deuteriumoxyd mit Aceton ausgeführt. Mit diesem Dehydrierungsmittel kann die Wegnahme von Wasserstoff bzw. Deuterium bis zu 3 Atomen pro Einheit getrieben werden. Dabei zeigt sich wie oben, daß von einem gewissen Stadium der DHP-Bildung an der Benzolkern nicht weiter verändert wird. In diesem Fall richtet sich nach dem Aufbau des Polymoleküls die weitere Dehydrierung offensichtlich auf die Seitenketten.

Aus dem Gesagten folgt, daß Präparate verschiedenen Wasserstoff- oder Deuteriumgehalts, wofern sie nur arm an Oligomeren sind, miteinander verglichen werden können.

In Gegenwart von Wasser betrug in wiederholten Versuchen mit beiden Dehydrierungsverfahren der Verlust an Deuterium pro Einheit im Durchschnitt 50% des eingesetzten Deuteriums. In dieser Zahl ist ohne Zweifel ein solcher Verlust an Deuterium enthalten, der auf Austausch von Deuterium gegen Wasserstoff beruht und nicht mit einer Substitution durch C oder O zusammenhängt. Um diesen Fehler auszuschließen, wurde die Dehydrierung des 5-Deutero-coniferylalkohols nach beiden Verfahren in Deuteriumoxyd ausgeführt. Es zeigt sich dabei, daß das Enzym oder MnO₂ in diesem Medium langsamer arbeitet und im Endprodukt ein etwas größerer Anteil an Oligomeren in Kauf genommen werden muß. Wir glauben aber nicht, daß hierdurch das Ergebnis beeinflusst wird. Der Verlust an Deuterium streut zwischen 39 und 44% und beträgt im Mittel 41% des eingesetzten Deuteriums. Wenn im vorigen Versuch ein zusätzlicher Verlust von Deuterium durch einfachen Austausch gegen Wasserstoff zu befürchten war, so ist in diesem Falle mit einem ent-

⁹⁾ K. FREUDENBERG, *Angew. Chem.* **68**, 508 [1956].

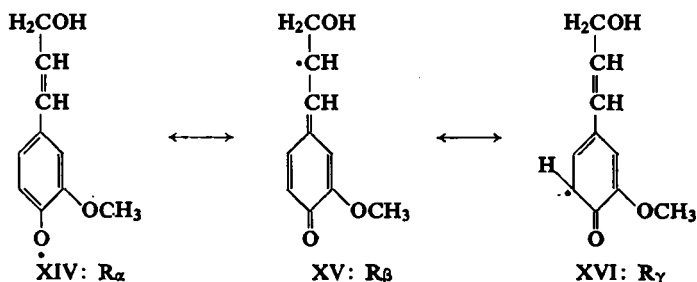
¹⁰⁾ K. FREUDENBERG und G. GRION, *Chem. Ber.* **92**, 1355 [1959].

¹¹⁾ K. FREUDENBERG und B. LEHMANN, *Chem. Ber.* **93**, 1354 [1960].

sprechenden Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium zu rechnen. Das bedeutet, daß der Verlust an Deuterium durch Substitution größer als 41% und geringer als 50% ist.

Ein solcher Austausch findet tatsächlich statt und ließ sich feststellen, als gewöhnlicher Coniferylalkohol in D_2O dehydriert wurde. Das entstandene Dehydrierungspolymerisat enthielt Deuterium in einer Menge, die gerade außerhalb der Fehlergrenze lag, aber mit großer Streuung behaftet ist. Als maximaler Gehalt an Deuterium wurden 0.05 Atome Deuterium pro Einheit bestimmt. Man kommt der Wirklichkeit ohne Zweifel näher, wenn man den Betrag um ein geringes tiefer ansetzt, und zwar höchstens auf 4%. Diese sind dem Verlust von 50% bei dem in Wasser ausgeführten Versuch abzurechnen und den 41% des Versuchs in Deuteriumoxyd zuzuzählen. Wir glauben, daß das Ergebnis 45% gut begründet ist. Dies bedeutet, daß von 100 Einheiten des ursprünglichen Coniferylalkohols 45 eine Substitution am Kohlenstoffatom 5 erleiden.

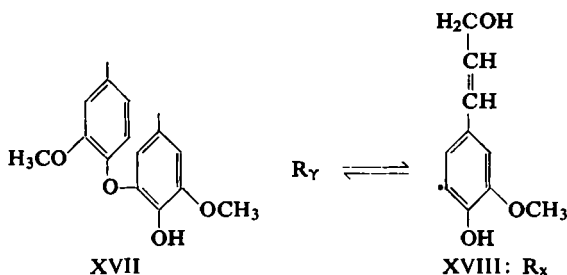
Von der Reaktion am Kohlenstoffatom 5 kann man sich folgende Vorstellung machen. Die Dehydrierung des Coniferylalkohols setzt am Phenolwasserstoffatom ein. Das gebildete Aroxyradikal R_α (XIV) ist mesomer mit den Formen R_β (XV) und R_γ (XVI). Für die uns hier interessierende weitere Reaktion des orthochinoiden Radikals R_γ gibt es zwei Wege. R_γ kann mit einem anderen Radikal, z. B. R_β , reagieren und gleichzeitig den Wasserstoff am Kohlenstoffatom 5 an den chinoiden Sauerstoff abgeben, wodurch eine benzoide Anordnung zurückgebildet ist, deren Phenolgruppe mit der aus R_β stammenden *p*-Chinonmethid-Gruppe reagiert unter Bildung des Dehydro-diconiferylalkohols A (VI); oder es reagieren zwei Radikale R_γ miteinander. Aus dem zunächst entstehenden dichinoiden Produkt entsteht durch Wanderung zweier Wasserstoffatome der Bis-dehydroconiferylalkohol K (VII). Ein drittes Beispiel ist zunächst noch hypothetischer Art, wenn auch bereits Anzeichen für die Verwirklichung vorliegen. R_γ könnte mit R_α reagieren. Dabei entsteht am Kohlenstoffatom 5 eine Diphenylätherbindung. Aus R_γ würde hierdurch ein Derivat des Pyrogallols (XVII), das bei der Behandlung mit Alkali und nachfolgender Me-



thylierung und Oxydation Trimethylgallussäure liefern müßte. Dies ist eine Erklärung für die geringe Menge an Trimethylgallussäure, die, wie oben erwähnt, aus dem DHP des Coniferylalkohols gewonnen wird.

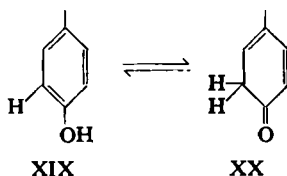
Diese drei geschilderten Beispiele für die unmittelbare Reaktion des Radikals R_γ schließen keine Gefahr des Austauschs von Deuterium in 5-Stellung gegen Wasserstoff in sich. Bedenklicher wäre es, wenn das Radikal R_γ , bevor es in der beschrie-

benen Weise reagiert, am Radikalaustausch teilnahme. Hierfür bietet sich in erster Linie Phenolwasserstoff an. Wenn also R_γ dem noch vorhandenen Coniferylalkohol oder anderen Phenolen den Phenolwasserstoff entzieht (wobei sich R_α oder ein anderes Aroxyl bildet), so träte im Falle des 5-Deutero-coniferylalkohols an das Kohlenstoff-



atom 5 neben Deuterium ein Wasserstoffatom. Unter Rückbildung des benzoiden Systems würde an der Stellung 5 teils Deuterium, teils Wasserstoff eliminiert werden. Das Ergebnis wäre ein teilweiser Ersatz des Deuteriums im 5-Deutero-coniferylalkohol durch Wasserstoff.

Eine andere mögliche Reaktion des Radikals R_γ besteht in einem Tautomerieverhältnis mit dem hypothetischen Radikal R_x (XVIII). Wenn ein solches Radikal R_x unmittelbar mit einem anderen Radikal reagiert, so ist kein Austausch von D und H in der Stellung 5 zu erwarten. Anders wäre es, wenn es am Radikalaustausch teilnahme oder ein weiteres Gleichgewicht zwischen R_x und R_α bestände. Dann würde R_x in wäßrigem Medium gewöhnliches R_γ und R_α , in D_2O jedoch in 5-Stellung deuteriertes R_γ und R_α liefern. Das Ergebnis wäre ein Austausch ohne Substitution. Auch im gesättigten Zustand ist ein Austausch von D und H in Stellung 5 zu verstehen aus dem Gleichgewicht XIX \rightleftharpoons XX, das auch ionisch formuliert werden kann.



Schließlich ist zu überlegen, ob ein Isotopeneffekt das Ergebnis beeinflussen kann. Er würde nicht in einer verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs oder des Deuteriums in der Stellung 5 bestehen. In Wirklichkeit setzt die Dehydrierungsreaktion nicht in der Stellung 5 ein, sondern am Phenolwasserstoff oder (in Deuteriumoxyd) am Phenoldeuterium. Es mag sein, daß die Geschwindigkeit der Wegnahme des Phenolwasserstoffs und des Phenoldeuteriums verschieden ist. In diesem Fall verläuft die Gesamtreaktion mit verschiedener Geschwindigkeit, ohne aber ihren Verlauf zu ändern. Auch ändert sich das Mesomerieverhältnis $R_\alpha:R_\beta:R_\gamma$ nicht, wenn einmal in 5-Stellung Wasserstoff, das andere Mal Deuterium steht.

Diese Betrachtung zeigt, daß verschiedene Austauschreaktionen möglich sind, die sich der Substitution überlagern können. Der Rahmen dieser Reaktionen ist aber zwischen 41 und 50% eng gezogen. Die weniger als 5% Deuterium, die bei der in

D₂O ausgeführten Dehydrierung des Coniferylalkohols in das DHP eintreten, sind ein Maß für diese Nebenreaktionen.

Die gewonnene Zahl von 45% Substitution in Stellung 5 gilt für das Dehydrierungspolymerisat des Coniferylalkohols. Unlängst wurde versucht¹⁾, für dieses DHP unter Verwendung von 15 Einheiten ein Konstitutionsbild zu entwerfen, in dem den Vorstellungen vom Bau des Lignins auch nach der quantitativen Seite hin Rechnung getragen ist. Das obige Ergebnis war zu jener Zeit noch nicht bekannt. Die damaligen Überlegungen haben dazu geführt, 7 von den 15 Einheiten Substitution in Stellung 5 zuzuweisen. Das sind 47%. 6 substituierte Einheiten würden 40% ergeben. Es ist in jener Arbeit betont worden, daß der Spielraum für die Auswahl der Verknüpfung der Einheiten im DHP nicht groß ist. Es erweist sich als schwierig, die Zahl der Kondensationsstellen in diesen 15 Einheiten auf 6 herabzusetzen. Eine Erhöhung über 7 würde auch Schwierigkeit machen, weil die Zahl der Phenolgruppen zu groß und der Wasserstoffgehalt zu gering würde.

Coniferenlignin besteht schätzungsweise aus 85% Coniferyl-, 3% Sinapin- und 12% *p*-Cumaralkohol-Komponente. Es ist bewiesen, daß die letztere teils in 3-Stellung, teils in 3- und 5-Stellung kondensiert ist^{1,4,5)}. Es ist daher anzunehmen, daß im Coniferenlignin die Zahl der Kondensationsstellen um ein geringes höher ist als im DHP aus Coniferylalkohol.

Im Verlauf dieser Untersuchung wurde eine Anzahl von Präparaten hergestellt, über die hier berichtet werden soll.

5-Jod-vanillin-dimethylacetal (X) ist aus 5-Jod-vanillin mit Dimethylsulfid unmittelbar herstellbar. Mit 2 Äquivalenten Butyllithium wird der Wasserstoff der Phenolgruppe sowie das Jod durch Lithium ersetzt (XI). Mit Wasser wird aus XI das bisher unbekannte Vanillin-dimethylacetal gebildet. Bei strenger Abwesenheit von Wasser siedet das ölige Acetal unter 2 Torr bei 126°. In Berührung mit Wasser, auch schon mit der Luftfeuchtigkeit, geht es in Vanillin über. In alkalischer Lösung ist es beständig und kann mit Benzylchlorid zum Benzylvanillin-dimethylacetal umgesetzt werden. Auch das 5-Jod-vanillin-dimethylacetal läßt sich leicht mit Benzyl veräthern. Ersatz des Jods durch Lithium führt zum 5-Lithium-benzylvanillin-dimethylacetal (XII). Mit D₂O entsteht daraus 5-Deutero-benzylvanillin-dimethylacetal (XIII), während Wasser das Benzylvanillin-dimethylacetal liefert. 5-Deutero-benzylvanillin entsteht aus dem deuterierten Dimethylacetal mit wäßriger Salzsäure. Hydrierung entfernt die Benzylgruppe. Der Deuteriumgehalt des entstandenen 5-Deutero-vanillins ist innerhalb der Fehlergrenzen derselbe wie der der Benzylverbindung. Einfacher ist es, das 5-Deutero-vanillin aus dem Lithiumsalz des 5-Lithium-vanillin-dimethylacetals (XI) mit D₂O herzustellen.

Dehydro-divanillinsäure (IX) wird nach leicht abgeänderter früherer Vorschrift über Dehydro-divanillin (VIII) hergestellt. Die Diacetyl-dehydro-divanillinsäure schmilzt in Übereinstimmung mit H. BOOTH und B. C. SOUNDERS¹²⁾ bei 276 bis 277°, während K. ELBS und H. LERCH irrtümlich 140° angeben¹³⁾.

Bestimmung der Stellung des Deuteriums: Zu diesem Zweck wird das deuterierte Vanillin in Dehydro-divanillin übergeführt. Hierbei muß es in Gegenwart von Eisen(II)-

¹²⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 946.

¹³⁾ J. prakt. Chem. 93, 1 [1916].

sulfat mit wäßriger Natriumpersulfatlösung erhitzt werden. Das Deuterium in 5-Stellung wird dabei eliminiert, und zwar zum Teil durch Austausch mit Wasserstoff während der Reaktion, zum Teil durch die Biphenylbildung. Für die Bestimmung ist es gleichgültig, auf welchem dieser beiden Wege das Deuterium die 5-Stellung verläßt. Wenn 5-Deutero-vanillin über die Jodverbindung hergestellt wird, so ist das erhaltene Dehydro-divanillin bis auf Spuren frei von Deuterium. Wenn dagegen deuteriertes Vanillin mit D₂O und Platin hergestellt wird, so bleiben im Dehydro-divanillin 7% des ursprünglich vorhandenen Deuteriums erhalten, über deren Verteilung oben berichtet ist.

Aus dem 5-Deutero-vanillin wurde 5-Deutero-coniferylalkohol nach dem üblichen Verfahren¹⁴⁾ hergestellt. Bei der ersten Stufe der Kondensation des Vanillins mit Malonsäure-monoäthylester tritt ein Verlust von 5 bis 6% Deuterium ein, während die nachfolgende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid keinen weiteren Verlust mit sich bringt. Bei Verwendung von 99-proz. D₂O enthielt der deuterierte Coniferylalkohol 0.94 Atom Deuterium im Molekül.

Der Gehalt an Deuterium wurde nach der Verbrennung der Substanz im entstandenen Wasser durch Messung der IR-Absorption festgestellt¹⁵⁾.

5-Chlormethyl-vanillin wird unter Abänderung älterer Vorschriften¹⁶⁾ hergestellt, indem Vanillin in Gegenwart konz. Salzsäure mit reinem Monochlor-dimethyläther¹⁷⁾ kondensiert wird. Mit Acetanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure wird das 5-Chlormethyl-vanillin-triacetat erhalten, das mit Methanol und Salzsäure 5-Methoxymethyl-vanillin liefert. Durch Hydrierung über Palladium/Bariumsulfat erhält man aus 5-Chlormethyl-vanillin das 5-Methyl-vanillin¹⁸⁾. Durch Erhitzen in Wasser werden aus der Chlorverbindung gleichzeitig 5-Hydroxymethyl-vanillin und der entsprechende Dibenzyläther erhalten.

Die Infrarotspektren von 5-Chlormethyl-vanillin, 5-Chlormethyl-vanillin-triacetat, 5-Methoxymethyl-vanillin, 5-Hydroxymethyl-vanillin, 2,2'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-5,5'-diformyl-dibenzyläther, der unten beschriebenen Verbindung C₁₃H₁₃N₃O₅, des Diacetyl-dehydro-divanillins, der Dehydro-divanillinsäure und der Diacetyl-dehydro-divanillinsäure werden bei der Arbeitsgruppe für Dokumentation der Molekülspektroskopie in Berlin W 30, Geisbergstraße 39, hinterlegt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

5-Jod-vanillin-dimethylacetal (X): Die Mischung von 30 g *5-Jod-vanillin*¹⁹⁾, 25 ccm *Methanol*, 13 g *Dimethylsulfid*²⁰⁾ und 0.6 ccm einer gesätt. Lösung von Chlorwasserstoff in Methanol wird 90 Min. am Rückflußkühler gekocht und nach dem Erkalten mit Natrium-methylatlösung neutralisiert. Der Inhalt des Kolbens erstarrt häufig sofort. Schmp. 100° (aus Cyclohexan). Ausb. 25.5 g (74%).



14) K. FREUDENBERG und H. H. HÜBNER, Chem. Ber. **85**, 1181 [1952].

15) N. R. TRENNER und R. W. WALKER, Perkin Elmer Instr. News, Vol. 4, Nr. 1 [1952].

16) FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO., Elberfeld, Dtsch. Reichs-Pat. 114 194 [1900], C. 1900 II, 928; Dtsch. Reichs-Pat. 120 374 [1901], C. 1901 I, 1126.

17) F. M. LITTELSCHIED, Liebigs Ann. Chem. **330**, 108 [1904].

18) J. und P. KOETSCHET, Helv. chim. Acta **13**, 474 [1930].

19) H. ERDTMAN, Svensk kem. Tidskr. **1935**, 228.

20) W. VOSS und E. BLANKE, Liebigs Ann. Chem. **485**, 272 [1931].

5-Deutero-vanillin: Der auf -70° abgekühlten Lösung von 12 g *X* in 300 ccm absol. Äther werden unter Stickstoff 5 g *Butyllithium*²¹⁾ in Äther tropfenweise zugegeben. Wenn sich nach Entfernung des Kältebades die Flüssigkeit mit dem hellen Niederschlag (Lithiumsalz des 5-Lithium-vanillin-dimethylacetals (XI)) auf -20° erwärmt hat, werden unter starkem Rühren 6 ccm 99-proz. *Deuteriumoxyd* tropfenweise zugesetzt. Während die Flüssigkeit kräftig gerührt wird, erwärmt sie sich auf Raumtemperatur. Sie wird $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter kräftigem Rühren gekocht, mit 250 ccm Wasser verdünnt und mit Kohlendioxyd gesättigt. Die obere Schicht der nunmehr klaren Mischung wird abgetrennt und die wäßrige noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die äther. Auszüge sind frei von Jod und enthalten das ölige *5-Deutero-vanillin-dimethylacetal*. Die Ätherlösung wird eingedampft und der Rückstand zur Verseifung der Acetalgruppe und zum Austausch des phenolischen Deuteriums 15 Stdn. mit 20 ccm Wasser bei Raumtemperatur geschüttelt, in Äther gelöst und mit entwässertem Magnesiumsulfat getrocknet. Jetzt wird i. Vak. auf 20 ccm eingeeengt, mit Cyclohexan versetzt und erneut eingedunstet, bis der Äther verschwunden ist. Ausb. 4.5 g *5-Deutero-vanillin* (80%); Schmp. $79.5-80^{\circ}$. Das Produkt ist frei von Jod und chromatographisch rein. Die Deuteriumbestimmung ergab 0.98 Atome Deuterium im Molekül.

5-Jod-benzylvanillin-dimethylacetal: Die Lösung von 20 g *X* in 160 ccm Methanol wird mit 3 g Natriumhydroxyd und 8 ccm *Benzylchlorid* 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Methanol wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und mit Äther aufgenommen. Die Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand kristallisiert aus wenig Methanol. Ausb. 16 g (63%). Schmp. 44° .

$C_{17}H_{19}JO_4$ (414.2) Ber. J 30.64 Gef. J 31.10

5-Deutero-benzylvanillin-dimethylacetal (XIII): Die Lösung von 20 g *5-Jod-benzylvanillin-dimethylacetal* in 180 ccm absol. Äther wird bei -70° unter Stickstoff mit 3.3 g *Butyllithium* in Äther versetzt. Dem auf -20° erwärmten Gemisch werden unter starkem Rühren 4 ccm 99-proz. D_2O tropfenweise zugegeben; es wird gekocht und nach dem Erkalten mit 50 ccm Wasser versetzt. Die Ätherschicht wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 12 g (86%), Schmp. 52° . Die Verbindung enthält 0.89 D/Mol.

5-Deutero-benzylvanillin: 11.5 g *XIII* werden mit 400 ccm 6*n* HCl rasch auf 70° erhitzt, durchgeschüttelt, abgekühlt und mit Äther extrahiert. Danach wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Rückstand mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 6.3 g (66%), Schmp. $63-64^{\circ}$. Das Präparat enthält 0.88 D/Mol.

5-Deutero-vanillin: 0.72 g Palladiumoxyd/Bariumsulfat (5% Pd nach R. KUHN und H. J. HAAS²²⁾) werden in 5 ccm Methanol hydriert. Dazu wird die Lösung von 6 g *5-Deutero-benzylvanillin* in 30 ccm Methanol gegeben. Nach Aufnahme von 620 ccm *Wasserstoff* (7 Stdn.) wird filtriert, eingedampft und das *5-Deutero-vanillin* aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 2.7 g (72%). Das Vanillin enthält 0.85 D/Mol.

Vanillin-dimethylacetal: Aus 12 g *X* wird die *Lithiumverbindung* (XI) hergestellt. Zu ihrer Suspension in Äther werden — zunächst langsam — 250 ccm Wasser und nach beendeter Umsetzung feste Kohlensäure gegeben. Der Ätherauszug wird über entwässertem Magnesiumsulfat getrocknet, eingedampft und der ölige Rückstand bei $126^{\circ}/2$ Torr destilliert.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. OCH_3 46.92 Gef. OCH_3 45.59

Das Defizit an Methoxyl rührt von beigemischem Vanillin her. Ausb. 7.1 g (96%). In Berührung mit Wasser bildet sich rasch Vanillin.

²¹⁾ H. GILMAN und J. A. BEEL, J. Amer. chem. Soc. 71, 1499 [1949].

²²⁾ Angew. Chem. 67, 785 [1955].

Benzylvanillin-dimethylacetal: Die Lösung von 2 g *Vanillin-dimethylacetal* in 13 ccm Methanol wird mit 0.42 g Natriumhydroxyd und 1 ccm *Benzylchlorid* 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird mit Wasser ausgefällt und mit Äther aufgenommen. Der Rückstand wird mit Petroläther zur Kristallisation gebracht. Dieselbe Verbindung (Schmp. 56°) wird aus 5-Jod-benzylvanillin-dimethylacetal über die Lithiumverbindung erhalten.

Mit Salzsäure entsteht das früher auf anderem Wege hergestellte Benzylvanillin²³⁾, Schmp. 64–65°.

5-Brom-vanillin-dimethylacetal: Die Lösung von 44 g *5-Brom-vanillin*²⁴⁾ in 35 ccm *Methanol* wird mit 23 g *Dimethylsulfid* und 1 ccm bei Raumtemperatur gesättigter methanol. Salzsäure versetzt, anschließend wird 2½ Stdn. gekocht und mit Natriummethylatlösung neutralisiert. Beim Erkalten fällt das *Dimethylacetal* aus. Schmp. 110° (aus Benzol), Ausb. 43 g (81 %).

$C_{10}H_{13}BrO_4$ (277.1) Ber. Br 28.85 Gef. Br 29.13

5-Brom-benzylvanillin-dimethylacetal: Zur Lösung von 11 g *5-Brom-vanillin-dimethylacetal* in 100 ccm Methanol werden 1.8 g Natriumhydroxyd und 5 g *Benzylchlorid* gegeben. Die Mischung wird 12 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Der größte Teil des Methanols wird abdestilliert und der Rückstand in Wasser gegossen, das Öl ausgeäthert, mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen. Der Ätherrückstand siedet als farbloses Öl bei 158°/0.01 Torr. Ausb. 10 g (69 %).

$C_{17}H_{19}BrO_4$ (367.2) Ber. OCH₃ 25.35 Gef. OCH₃ 25.88

5-Chlormethyl-vanillin: Zur Lösung von 30 g *Vanillin* in 200 ccm Salzsäure (*d* 1.19) werden bei 25–30° 14 g *Monochlor-dimethyläther*¹⁷⁾ in Portionen gegeben. Nach 12 Stdn. werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert. Ausb. 20 g (50 % d. Th.), Schmp. 127°. Aus Methanol kristallisiert $C_9H_9ClO_3 \cdot CH_3OH$.

5-Chlormethyl-vanillin-triacetat: 4 g *5-Chlormethyl-vanillin* werden portionsweise in eine kalte Mischung von 4 g *Acetanhydrid* und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach 24 Stdn. wird mit Eiswasser ausgefällt und der Niederschlag aus Äthanol umkristallisiert. Prismen, Schmp. 85°. Ausb. 4.6 g (68 %).

$C_{15}H_{17}ClO_7$ (344.7) Ber. Cl 10.30 COCH₃ 37.45 Gef. Cl 10.54 COCH₃ 37.24

5-Methoxymethyl-vanillin: Die Lösung von 2 g *5-Chlormethyl-vanillin-triacetat* in 20 ccm Methanol wird mit 2 ccm bei Raumtemperatur gesättigter methanol. Salzsäure 2½ Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Methanols kristallisiert der Rückstand beim Anreiben mit Petroläther. Schmp. 78° aus Petroläther. Ausb. 0.9 g (79 %).

$C_{10}H_{12}O_4$ (196.2) Ber. C 61.21 H 6.17 Gef. C 61.02 H 6.28

5-Methyl-vanillin: Die Lösung von 2 g *5-Chlormethyl-vanillin* in 30 ccm Methanol wird in Gegenwart von 0.7 g 5-proz. Pd/BaSO₄ hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol *Wasserstoff* wird filtriert und eingeeengt. Farblose Nadeln aus verd. Methanol, Schmp. 99°. Ausb. 1.2 g (75 %). Die Substanz ist auf anderem Wege von J. u. P. KOETSCHET hergestellt worden¹⁸⁾.

5-Hydroxymethyl-vanillin: 1 g *5-Chlormethyl-vanillin* wird mit 10 ccm *Wasser* 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird noch heiß filtriert und mit Tierkohle behandelt. In der Kälte kristallisiert die Verbindung aus und läßt sich aus Wasser umkristallisieren. Schmp. 131°. Ausb. 0.6 g (66 %).

$C_9H_{10}O_4$ (182.2) Ber. C 59.33 H 5.53 OCH₃ 17.03 Gef. C 59.48 H 5.52 OCH₃ 17.26

2.2'-Dihydroxy-3.3'-dimethoxy-5.5'-diformyl-dibenzyläther: 1 g *5-Chlormethyl-vanillin* wird mit 5 ccm *Wasser* 20 Min. gekocht. Der Dibenzyläther ist ein wasserunlösliches zähes Öl,

²³⁾ R. DICKINSON, J. M. HEILBRON und FR. IRVING, J. chem. Soc. [London] 1927, 1895.

²⁴⁾ R. L. SHRINER und P. MCCUTCHAN, J. Amer. chem. Soc. 51, 2194 [1929].

das bei genügend langem Kochen kristallisiert. Er wird noch heiß abfiltriert. Aus Eisessig mit Tierkohle werden farblose Nadeln vom Schmp. 183° erhalten. Ausb. 0.4 g (46%).

$C_{18}H_{18}O_7$ (346.3) Ber. C 62.42 H 5.24 OCH₃ 17.93 Gef. C 62.17 H 5.54 OCH₃ 17.84

5-Allyl-benzylvanillin: Die Lösung von 9.6 g *5-Allyl-vanillin*²⁵⁾ in 50 ccm Äthanol wird mit 2 g Natriumhydroxyd und 6.3 g *Benzylchlorid* 4 Stdn. gekocht. Nach Zugabe von Wasser wird ausgeäthert, mit Wasser und verd. Natronlauge gut gewaschen und eingedampft. Der ölige Benzyläther siedet bei 162°/0.1 Torr. Ausb. 12 g (86%).

$C_{18}H_{18}O_3$ (282.3) Ber. C 76.57 H 6.43 OCH₃ 11.00 Gef. C 76.86 H 6.74 OCH₃ 11.40

5-Allyl-benzylvanillin-dimethylacetal: Die Lösung von 9.4 g *5-Allyl-benzylvanillin* in 20 ccm *Methanol* wird mit 4 g *Dimethylsulfid* und 0.1 ccm bei Raumtemperatur gesättigter methanol. Salzsäure versetzt und 1½ Stdn. gekocht. Danach wird mit Natriummethylatlösung neutralisiert, mit Wasser versetzt, das Öl in Äther aufgenommen und die getrocknete Lösung eingedampft. Farblose Kristalle aus *Methanol*. Schmp. 42°. Ausb. 8 g (87%).

$C_{20}H_{24}O_4$ (328.4) Ber. OCH₃ 28.34 Gef. OCH₃ 28.36

Verbindung $C_{13}H_{13}N_3O_5$: Die Lösung von 1.64 g *5-Allyl-benzylvanillin-dimethylacetal* in 50 ccm *Methanol* wird bei -70° mit Ozon behandelt. Sobald die Blaufärbung bestehen bleibt, wird auf Raumtemperatur erwärmt, mit 2 g *Semicarbazid-hydrochlorid* und 2 g Natriumacetat versetzt und auf dem Wasserbad 15 Min. erwärmt. Auf Zusatz von Wasser entstehen farblose Kristalle. Schmp. 157° aus *Methanol*. Ausb. 0.3 g.

$C_{13}H_{13}N_3O_5$ (291.4) Ber. C 53.62 H 4.50 N 14.43 OCH₃ 10.48
Gef. C 53.65 H 4.93 N 14.42 OCH₃ 10.93

Die Substanz, deren Konstitution unbekannt ist, wurde nicht näher untersucht.

Diacetyl-dehydro-divanillin: Das rohe *Dehydro-divanillin* (VIII) wird nach ELBS und LERCH¹³⁾ hergestellt, mit der 3- bis 4fachen Menge Pyridin ausgekocht²⁶⁾ und in der zehnfachen Menge eines hälftigen Gemisches von Pyridin und *Acetanhydrid* bei 50° gelöst. Die Lösung bleibt 16 Stdn. bei 50° stehen, wird auf Eis gegossen und gut durchgerieben. Das erstarrte Rohprodukt wird in Chloroform gelöst, durch eine Säule von neutralem Aluminiumoxyd geführt und aus 50-proz. Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 80%. Zur Analyse wird bei 100° i. Vak. getrocknet. Schmp. 128–129°.

$C_{20}H_{18}O_6$ (354.4) Ber. C 62.24 H 4.67 OCH₃ 16.05 Gef. C 62.33 H 4.95 OCH₃ 15.85

Die Substanz kristallisiert mit Kristallalkohol.

Diacetyl-dehydro-divanillinsäure: *Diacetyl-dehydro-divanillin* wird mit der gleichen Menge gepulvertem Kaliumpermanganat und der zehnfachen Menge Eisessig 1 Stde. auf 95° erwärmt. In die erkaltete und mit Wasser verdünnte Lösung wird Schwefeldioxyd eingeleitet. Nach der Zugabe von mehr Wasser wird abfiltriert und wiederholt aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 75%. Schmp. 276–277°.

$C_{20}H_{18}O_8$ (386.4) Ber. C 57.50 H 4.31 OCH₃ 14.85 Gef. C 57.40 H 4.54 OCH₃ 14.94

Dehydro-divanillinsäure (IX): Das Diacetat wird mit heißer Natronlauge verseift und die alkalische Lösung in heiße, sehr stark verdünnte Salzsäure gegossen. Auf diese Weise bildet die Säure schöne Kristalle. Sie wird nochmals auf diesem Wege gereinigt. Ausb. 75%. Schmp. 304°. Methylierung mit Diazomethan gibt den *Dehydro-diveratrumssäure-methylester*. Schmp. 129.5–130°. Die Mischprobe mit einem authent. Präparat ergibt keine Schmelzpunkts-Depression.

²⁵⁾ L. CLAISEN und O. EISLEB, Liebigs Ann. Chem. 401, 116 [1913].

²⁶⁾ Vorschlag von HERRN K.-CHR. RENNER.

Dehydrierungspolymerisat

Wenn im Verbrennungswasser des 5-Deutero-coniferylalkohols $a\%$ D_2O enthalten sind, befinden sich in 100 Atomen H + D $\frac{a \cdot 894.9}{994.9 - a}$ Atome Deuterium.

Im Verbrennungswasser des gebildeten DHP wird der Gehalt an D_2O bestimmt. Das in der Analyse anfallende Wasser wird rechnerisch in H_2O und D_2O aufgeteilt. Aus den Analysendaten (C, H, D, O, OCH_3) wird zuerst auf das Gewicht einer Einheit mit *einem* Methoxyl umgerechnet; das Methoxyl wird ausgeschieden durch Abzug von 1 C, 3 H und 1 O:

$$\frac{31.034}{\% OCH_3} = b; \quad \frac{b \cdot \% C}{12.01} - 1 = c; \quad \frac{b \cdot \% H}{1.008} - 3 = d; \quad \frac{b \cdot \% D}{2.015} = e; \quad \frac{b \cdot \% O}{16} - 1 = f.$$

Dann wird auf C_9 umgerechnet: $\frac{9}{c} = g; g \cdot d = h; g \cdot e = i; g \cdot f = k$; die Formel der Einheit lautet dann: $C_9H_hD_iO_k[CH_3O]_g^{27)}$.

A. 5-Deutero-coniferylalkohol wurde in sehr verdünnter wäßriger Lösung bei 20° mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Peroxydase dehydriert.

1. Der Coniferylalkohol enthielt 0.67 D. H_2O_2 -Zugabe: 1 Molekül.

DHP: 4.384 g Sbst.: 10.372 mg CO_2 , 2.491 mg Wasser (3.36% D_2O); 3.643 mg Sbst.: 6.16 ccm $n/50$ $Na_2S_2O_3$. Gef.: C 64.56, H 6.14, D 0.384, O 28.92, OCH_3 17.17%. $C_9H_{7.59}D_{0.356}O_2[H_2O]_{0.34}[OCH_3]_{1.03}$. Verlust an D: 46.7%.

2. Der Coniferylalkohol enthielt 0.848 D. H_2O_2 -Zugabe: 1.85 Moleküle.

DHP: 5.320 mg Sbst.: 12.428 mg CO_2 , 2.657 mg Wasser (4.225% D_2O), 2.813 mg Sbst.: 4.81 ccm $n/50$ $Na_2S_2O_3$; Gef.: C 64.85, H 5.35, D 0.423, O 29.38, OCH_3 16.83%. $C_9H_{6.02}D_{0.385}O_2[H_2O]_{0.40}[CH_3O]_{1.00}$. Verlust an D: 54.6%.

3. Zwei Versuche mit deuteriertem Coniferylalkohol (0.848 D/Mol) mit H_2O_2 und Peroxydase in 88- und 99-proz. D_2O ergaben im Verbrennungswasser 5.11 und 4.95% D_2O . Der D-Verlust im DHP beträgt im Mittel dieser beiden Versuche 40.5%.

4. Coniferylalkohol wurde in 92-proz. D_2O mit H_2O_2 und Peroxydase dehydriert. Das Verbrennungswasser des entstandenen DHP enthielt 0.45% D_2O . Dieser Betrag liegt nahe der Fehlergrenze. Mit reinem D_2O würde der Gehalt 0.49% D_2O betragen und der Gehalt an D-Atomen in H + D 0.45%. Von den etwa 11 H-Atomen des DHP wäre 0.05 H-Atom durch D ersetzt. Wie oben auseinandergesetzt, ist 0.04 = 4% vermutlich richtiger.

B. 5-Deutero-coniferylalkohol wurde bei 20° mit der 3fachen Menge Mangandioxyd in der 200fachen Menge eines Gemisches aus Aceton und Wasser (1 : 2 Vol.) unter Lufterneuerung geschüttelt, bis die Di- und Oligomeren nahezu ganz verschwunden waren.

5. Der Coniferylalkohol enthielt 0.848 D. Behandlung mit MnO_2 : 90 Stdn. in Aceton/ H_2O (1 : 2 Vol.).

DHP: 4.420 mg Sbst.: 9.909 mg CO_2 , 2.244 mg Wasser (4.33% D_2O). 4.792 mg Sbst.: 7.10 ccm $n/50$ $Na_2S_2O_3$. Gef.: C 61.16, H 5.43, D 0.442, O 32.97, OCH_3 15.32%. $C_9H_{5.50}D_{0.429}O_2[H_2O]_{1.07}[OCH_3]_{0.97}$. D-Verlust: 49.4%.

6. Der Coniferylalkohol enthielt 0.848 D. Behandlung mit MnO_2 : 65 Stdn. in Aceton/99-proz. D_2O (1 : 2 Vol.).

DHP: 4.350 mg Sbst.: 10.390 mg CO_2 , 2.472 mg Wasser (4.72% D_2O). 4.168 mg Sbst.: 6.80 ccm $n/50$ $Na_2S_2O_3$. Gef.: C 65.01, H 6.06, D 0.541, O 28.39, OCH_3 17.09%. $C_9H_{7.49}D_{0.497}O_2[H_2O]_{0.26}[OCH_3]_{1.02}$. D-Verlust: 41.4%.

7. Ein weiterer Versuch wie 6. ergab 44.0% Verlust an D.

Im Durchschnitt ergeben die Versuche in Wasser 50.2% und in D_2O 41.6% Verlust an D.

²⁷⁾ Eckige Klammern bedeuten, daß die in der Klammer befindlichen Atome Bestandteil der Formel sind. Z. B. $C_9H_hD_iO_k[CH_3O] = C_{10}H_{h+3}D_iO_{k+1}$.