

Die Synthese des mit C¹⁴ markierten Coniferins.

Von

K. Kratzl und G. Billek.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 10. Febr. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Febr. 1953.)

Als Grundlage für radiochemische Arbeiten zur Biogenese des Lignins wird das am C 2 der Seitenkette mit C¹⁴ markierte Coniferin synthetisiert. Von den drei ausgearbeiteten Synthesewegen war jener am zweckmäßigsten, bei dem der aktive Malonester zur Säure verseift und diese mit Tetraacetylglukovanillin zur entsprechenden Ferulasäure umgesetzt wurde. Die Reduktion des Säurechlorids mit LAH und Verseifung der Acetylergab radioaktives Coniferin mit $7,5 \cdot 10^4$ Zerfällen/Min. mg. Auf dem gleichen Wege gelang die Synthese des Syringins.

Den Zusammenhang zwischen dem im Cambialsaft von Coniferen vorkommenden Coniferin bzw. dessen Aglukon Coniferylalkohol und dem Lignin hatte zuerst *Klason*¹ erkannt. Das entsprechende Pyrogallolderivat, das Syringin, wurde zwar aus verschiedenen Pflanzen isoliert, doch ist sein Vorkommen im Cambialsaft von Angiospermen noch weniger untersucht. Über die Kondensation von monomeren Phenylpropanbausteinen zu polymeren Ligninkörpern ist noch nicht viel Sicheres bekannt. *Erdtmann*² und *Aulin-Erdtmann*³ fanden in der Bildung des Dehydro-di-iso Eugenols durch Dehydrierung des Iso Eugenols ein viel beachtetes Modell für die Kondensation ähnlich gebauter Phenylpropan-derivate.

Die entscheidenden Versuche in neuerer Zeit stammen aber von *Freudenberg* und Mitarbeiter⁴. Die Heidelberger Schule konnte zeigen,

¹ *P. Klason*, Tekn. Tidskr. Afdelingen Kemi Metallurgie **23**, 49 (1893); Ark. Kemi, Mineral. Geol. **3**, 1 (1908); Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 706 (1920).

² *H. Erdtmann*, Ann. Chem. **503**, 283 (1933).

³ *G. Aulin-Erdtmann*, Svensk Kem. Tidskr. **54**, 168 (1942).

⁴ *K. Freudenberg*, *H. Reznik*, *H. Boesenberg* und *D. Rasenack*, Ber. dtsh. chem. Ges. **85**, 641 (1952).

daß durch Dehydrierung des Coniferylalkohols Dehydrierungspolymere gebildet werden, die dem Lignin sehr nahe stehen. Auch gelang es *Freudenberg*, in der Cambialzone ein glukosidspaltendes Ferment nachzuweisen, welches aus dem Coniferin den Alkohol in Freiheit setzt, der dann durch die anwesenden Dehydrasen zu Lignin kondensiert werden kann.

Ob ein der Pflanze, sei es über die Wurzel oder mittels Gewebekulturen⁵, zur Verfügung gestelltes Coniferin zum Aufbau des Lignins verwendet werden kann, sollen Versuche mit markiertem Coniferin zeigen.

Wir haben uns schon vor einigen Jahren mit der Entstehung des Lignins aus Depotsubstanzen (etiolierte Kartoffelkeimlinge) beschäftigt und nachgewiesen, daß bei Ausschluß der laufenden Assimilation, also aus dem Depot, aromatisches, das heißt zu Vanillin bzw. Syringaaldehyd abbaufähiges Lignin entsteht⁶. Dabei konnte auch gezeigt werden, daß die keimende Pflanze von Coniferin auch in höheren Konzentrationen kaum gehemmt wird⁷. Dies steht im Gegensatz zu anderen „Ligninbausteinen“, wie z. B. Coniferylaldehyd, Methylconiferylaldehyd und anderes. Die damalige Methodik war allerdings ungeeignet, um eine Resorption oder einen Einbau in das Lignin festzustellen. Erst mit Hilfe des markierten Coniferins bzw. anderer „Ligninbausteine“ hoffen wir, dieser Frage nähertreten zu können.

Die erste Synthese des Coniferins wurde von *Pauly*⁸ durch Hefereduktion des Tetraacetyl-gluko-coniferylaldehyds durchgeführt. *Freudenberg*⁹ hat das Coniferin partialsynthetisch erhalten, indem er Coniferylbenzoat (Siambenzoe) zum Coniferylalkohol verseifte und diesen mit Acetobromglukose zum Coniferin umsetzte. Der Coniferylalkohol kann ferner nach *Allen*¹⁰ aus Acetylferulasäureäthylester mittels LAH-Reduktion dargestellt werden, wodurch, wie bereits *Freudenberg*⁹ vorgeschlagen hatte, die erste, rein chemische Synthese des Coniferins möglich wäre. Wir haben diese Synthese durchgeführt und können die von den Autoren bei den einzelnen Stufen angegebenen Ausbeuten bestätigen.

Wir hatten die Absicht, das C 2-Atom der Seitenkette des Coniferins zu markieren, wofür uns ein am C 2-Atom mit C¹⁴ markierter Malonsäurediäthylester zur Verfügung stand. Somit war sowohl die Synthese mittels Hefereduktion als auch der von *Freudenberg* vorgeschlagene Weg für unsere Zwecke ungeeignet. Letzterer unter anderem auch deshalb,

⁵ Diese Versuche werden am Botanischen Institut der Hochschule für Bodenkultur in Wien, Leitung Prof. Dr. *J. Kissler*, durchgeführt.

⁶ *K. Kratzl*, Exper. 4, 110 (1948).

⁷ *K. Kratzl* und *M. Nellboeck-Hochstetter*, Mh. Chem. 83, 792 (1952).

⁸ *H. Pauly* und *K. Feuerstein*, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1031 (1927).

⁹ *K. Freudenberg* und *F. Bittner*, Ber. dtsh. chem. Ges. 83, 600 (1950).

¹⁰ *C. F. H. Allen* und *J. R. Byers*, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2683 (1949).

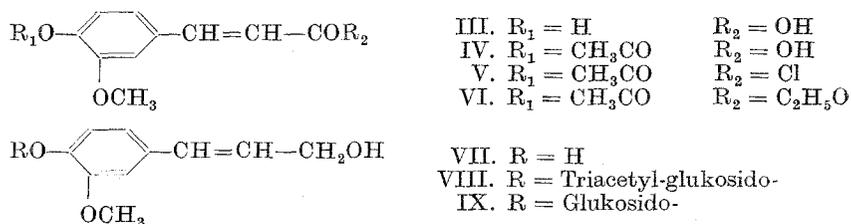
weil die von *Allen*¹⁰ angewandte Vorschrift von *Fosdick*¹¹ zur Herstellung der Acetylferulasäure auf einer *Perkin*-Reaktion beruht.

Von *Knoevenagel*¹² wurde durch Kondensation von Vanillin mit Malonsäurediäthylester der Vanillalmalonsäurediäthylester und daraus die Vanillalmalonsäure hergestellt. Es gelang uns jedoch nicht, diese in guter Ausbeute zur Ferulasäure zu dekarboxylieren. Somit schied auch diese Möglichkeit aus.

Wir haben daher Malonsäure, die über das Calciumsalz aus dem Ester auch in kleineren Mengen glatt herstellbar ist, als Ausgangsprodukt herangezogen und kondensierten diese nach *Vorsatz*¹³ bzw. *Freudenberg*¹⁴ mit Vanillin zur Ferulasäure, die sich in Pyridin mit Essigsäureanhydrid in guter Ausbeute acetylieren ließ. Somit war für eine Totalsynthese des Coniferins, ausgehend vom Malonsäurediäthylester folgender Weg möglich:

Syntheseweg A.

Malonsäurediäthylester (I)—Malonsäure (II)—Ferulasäure (III)—Acetylferulasäure (IV)—Acetylferulasäurechlorid (V)—Acetylferulasäureäthylester (VI)—Coniferylalkohol (VII)—Triacetylconiferin (VIII)—Coniferin (IX).



Hierbei sind im Falle der Synthese mit den markierten Verbindungen acht Stufen mit aktiven Substanzen durchzuführen. Außerdem liefert die Ferulasäuresynthese nur mit einem Malonsäureüberschuß eine Ausbeute von 90%, bezogen auf Malonsäure werden bestenfalls 70% erhalten.

Syntheseweg B.

Die hierbei erzielten Verbesserungen und Abkürzungen gegenüber Weg A beruhen vor allem auf folgendem:

1. Acetylvanillin gibt mit Malonsäure analog der Vorschrift von *Freudenberg*¹⁴ direkt die Acetylferulasäure.

¹¹ *L. S. Fosdick* und *A. C. Starke*, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 3352 (1940).

¹² *E. Knoevenagel* und *F. Albert*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **37**, 4481 (1904).

¹³ *F. Vorsatz*, *J. prakt. Chem.* **145**, 265 (1936).

¹⁴ *K. Freudenberg* und *R. Dillenburger*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **84**, 67 (1951).

2. Malonsäuremonoäthylester läßt sich, wie auch *Freudenberg*¹⁵ jüngst mitteilte, glatt mit Vanillin zum Ferulasäureäthylester kondensieren, der dann acetyliert wurde; mit Acetylvanillin konnte, allerdings in schlechterer Ausbeute, direkt Acetylferulasäureäthylester erhalten werden. In unserem Falle stellte dies jedoch keine Verbesserung dar, da der reine Halbesther in kleinen Mengen nur schwer zugänglich ist.

3. Die Stufe des Säurechlorids konnte umgangen werden, indem aus der Säure mit Diazomethan der Methylester hergestellt wurde, der ebenfalls analog *Allen*¹⁰ reduzierbar war.

4. Schließlich gelang es, auch das Acetylferulasäurechlorid mit LAH zu reduzieren, wobei die Reduktion auch bei Zimmertemperatur ohne Angriff der Doppelbindung verlief, wenn die LAH-Lösung zum Säurechlorid getropft und damit ein Überschuß des Reduktionsmittels jeweils vermieden wird. Diese Methodik fand auch im endgültigen Syntheseweg C Anwendung.

Damit umfaßt dieser Syntheseweg die Verbindungen I, II, IV, V oder VI, VII, VIII und IX und konnte auf sechs Stufen mit aktiven Verbindungen verkürzt werden. Die Gesamtausbeute ist jedoch nur sehr gering. So konnte bei der Umsetzung des Coniferylalkohols mit Acetobromglukose die angegebene Ausbeute von 34% nicht erhöht werden. Außerdem stellt der Coniferylalkohol eine äußerst empfindliche und nur schlecht kristallisierende Substanz dar, so daß nach einem Weg gesucht wurde, der die Herstellung dieser Verbindung als Zwischenstufe vermeidet.

Syntheseweg C.

Wir haben daher Versuche unternommen, Ester der Tetraacetyl-glukoferulasäure mit LAH direkt zum Coniferin zu reduzieren. Diese Ester sind jedoch in Äther nur sehr schwer löslich; eine Anwendung der für schwer lösliche Substanzen vorgeschlagenen Soxhletmethode der LAH-Reduktion scheidet aus, da bei tiefen Temperaturen gearbeitet werden muß, um einen Angriff der Doppelbindung zu vermeiden. Schließlich wurde in einem Äther-Dioxan-Gemisch das geeignetere Lösungsmittel gefunden.

Die vollständige Reduktion des Tetraacetyl-glukoferulasäuremethyl-esters, den wir mit Diazomethan in besserer Ausbeute als *Hann*¹⁶ erhielten, erfordert die Hydrogenolyse von fünf Esterbindungen, somit die Anwendung großer LAH-Mengen. Die hierbei erhaltenen LAH-Addukte waren wegen hoher Selbstentzündlichkeit unangenehm zu handhaben. Das nach deren Zersetzung entstehende Coniferin verblieb mit den Lithium- und Aluminiumsalzen in der wäßrigen Phase, was die Aufarbeitung sehr erschwerte. Ein Entsalzen der Lösung mit Austauschern führte nicht zum Ziel.

In der Absicht, ein partiell acetyliertes und somit etwa noch in Chloroform lösliches und extrahierbares Coniferin zu erhalten, wurde die LAH-Menge verkleinert. Wie zu erwarten, trat hierbei die Reduktion keinesfalls nur an der erwünschten Estergruppe der Ferulasäure ein. Aus den so erhaltenen Gemischen konnte Coniferin nur in Spuren isoliert werden.

¹⁵ *K. Freudenberg* und *H. H. Hübner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **85**, 1181 (1952).

¹⁶ *R. M. Hann*, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 5049 (1930).

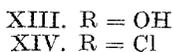
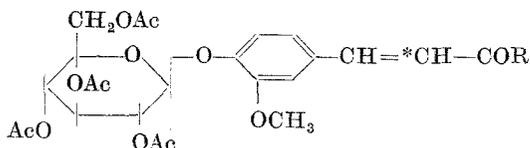
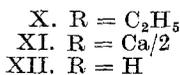
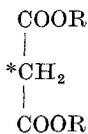
Auch der mittels Malonsäuremonoäthylester erhaltene Tetraacetyl-glukoferulasäureäthylester verhielt sich analog¹⁷.

Um die Reaktion nur an der erwünschten Stelle und nicht an den Estergruppen des Glukosidrestes durchführen zu können, haben wir die bekannte Tatsache herangezogen, daß sich Säurechloride leichter als Ester mit LAH reduzieren lassen. Die Anwendung des Tetraacetylglukoferulasäurechlorids ermöglichte diese Lenkung der Reaktion. Zu dem in Äther-Dioxan gelösten Säurechlorid wurde — in Umkehrung des üblichen Vorganges — die LAH-Lösung zutropfen gelassen, dadurch jeweils ein LAH-Überschuß vermieden und weiterhin eine höhere Selektivität erzielt. Ein Angriff auf die Estergruppen wird dadurch zwar nicht vollständig ausgeschaltet, doch wird ein Gemisch partiell acetylierter Coniferine erhalten, das mit Benzol und Chloroform gut extrahierbar ist. In Reihenversuchen wurde die optimale LAH-Menge ermittelt.

Diese neue Synthese des Coniferins geht somit von der Tetraacetylglukoferulasäure¹⁸ aus, die mit Thionylchlorid das Säurechlorid ergibt. Das nach der LAH-Reduktion erhaltene Acetatgemisch wurde sofort nach *Zemplen* verseift und gab Coniferin in 40%iger Ausbeute, bezogen auf das Säurechlorid.

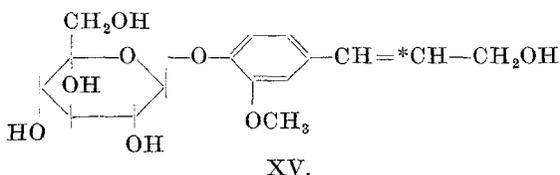
Dieser Weg wurde auch zur Herstellung des markierten Coniferins herangezogen. 83 mg Malonsäurediäthylester (X) des Radiochemical Centre, Amersham, England, mit einer nominellen Aktivität von $106 \mu C$ wurden mit 747 mg inaktivem Malonester verdünnt, verseift und als Calciummalonat (XI) gefällt, dessen Zersetzung die Malonsäure (XII) ergab. Die rohe Malonsäure wurde analog *Hann*¹⁸, jedoch mit äquimolaren Mengen Tetraacetylglukovanillin kondensiert. Die nicht weiter gereinigte Tetraacetylglukoferulasäure (XIII) wurde mit Thionylchlorid zum Säurechlorid (XIV) umgesetzt, dieses mit LAH reduziert und zum Coniferin (XV) verseift.

Es wurden als reinstes Kristallinat 288 mg Coniferin in einer Ausbeute von 15%, bezogen auf den Malonester, erhalten. Davon wurden 0,269 mg in geeigneter Verdünnung mit inaktivem Coniferin verbrannt, als Bariumkarbonat gefällt und die Aktivität des daraus entwickelten Kohlen-



¹⁷ Diese Versuche wurden von Herrn *V. Schuller-Götzburg* durchgeführt.

¹⁸ *R. M. Hann*, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 1631 (1934).



dioxyds im Gaszählrohr gemessen. Mit einer spezifischen Aktivität von 75 500 Zerfällen/Min. mg steht uns somit eine Gesamtaktivität von $2,1 \cdot 10^7$ zur Verfügung. Dies ergab eine hinreichende Übereinstimmung mit dem eingesetzten aktiven Ausgangsmaterial. Herrn Doz. Dr. E. Broda, der diese Messungen an der Radiochemischen Abteilung unseres Instituts durchführte, sind wir hierfür zu Dank verpflichtet.

Im experimentellen Teil werden zuerst die bisher unbekanntenen Stufen der neuen Synthese (Weg C) und anschließend die vollständige, vom aktiven Malonester ausgehende Synthese des markierten Coniferins beschrieben. Im letzten Abschnitt sind die während der Ausarbeitung der Synthesewege A und B durchgeführten neuen Reaktionen und Verbindungen angeführt.

Analog Syntheseweg C haben wir auch die Synthese des Syringins durchgeführt, worüber wir demnächst ausführlicher berichten werden. Tetraacetyl-gluko-syringaaldehyd¹⁹ gab mit Malonsäure die Tetraacetyl-gluko-sinapinsäure (Schmp. 166°), deren Säurechlorid, wie beim Coniferin beschrieben, reduziert und zum Syringin (Schmp. 191 bis 193°) verseift werden konnte. Die analoge Synthese des entsprechenden Glukosides des p-Cumaralkohols ist in Arbeit.

Experimenteller Teil.

1. Die Synthese des Coniferins.

Tetraacetyl-gluko-ferulasäurechlorid.

7,8 g Tetraacetyl-gluko-ferulasäure¹⁸, 36 ccm Benzol und 15 ccm Thionylchlorid werden 2 Stdn. auf 75° erwärmt, darnach wird zur Trockene gedampft. Aus Benzol umkristallisiert: Ausbeute 6,8 g (= 84%) farbloser Blättchen vom Schmp. 176 bis 177°.

C₂₄H₂₇O₁₂Cl. Ber. Cl 6,53. Gef. Cl 6,16, 6,21.

Coniferinacetat.

2,7 g Tetraacetyl-gluko-ferulasäurechlorid werden in 40 ccm absolutem Dioxan und 60 ccm absolutem Äther gelöst und auf -15° gekühlt. Unter kräftigem Rühren und Durchleiten eines trockenen, O₂-freien Stickstoffstromes werden im Verlauf von 1½ Stdn. 500 mg LAH in 100 ccm Äther zutropfen gelassen, wobei die Temp. nicht über -10° steigen darf. Anschließend wird das Reaktionsprodukt weitere 2 Stdn. gerührt, langsam auf Zimmertemp. erwärmt und über Nacht stehen gelassen.

¹⁹ F. Mauthner, J. prakt. Chem. 124, 313 (1930).

Das kristalline Anlagerungsprodukt wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und noch feucht in eine Lösung von 0,6 g Borsäure in 30 ccm Wasser eingetragen, die mit 60 ccm Benzol überschichtet ist. Die hierbei entstehende Suspension wird mit 1 ccm konz. Schwefelsäure in 10 ccm Wasser versetzt, die Benzollösung abgetrennt und die wäßr. Phase erst mit Benzol (140 ccm), dann mit Chloroform (100 ccm) erschöpfend ausgeschüttelt. Die beiden getrockneten Lösungen werden unter vermindertem Druck zur Trockene gedampft und ergeben 1,4 g (Benzollösung) bzw. 0,2 g (Chloroformlösung) eines gelben Öles, das sofort zum Coniferin verseift wurde.

Coniferin.

Beide Fraktionen des rohen Coniferinacetats (1,6 g) werden in 10 ccm absol. Chloroform gelöst, auf -15° gekühlt und mit einer Lösung von 120 mg Na in 20 ccm absol. Methanol versetzt. Nach 20 Min. werden 20 ccm Eiswasser zugefügt, mit verd. Essigsäure neutralisiert und unter vermindertem Druck auf ungefähr 4 ccm eingeeengt. Nach guter Kühlung gibt dies 930 mg (= 49%) farbloser Nadeln. Aus 4 ccm Wasser 750 mg (= 40%) Coniferin vom Schmp. 183 bis 185°.

Mischschmp. bewies die Identität mit dem Naturprodukt. Sämtliche Farbreaktionen sowie der Kristallwassergehalt stimmen mit dem Naturprodukt überein.

2. Die Synthese des markierten Coniferins.

Diese Synthese wurde mit inaktivem Material gleicher Ausgangsmenge (830 mg Malonester) 15mal durchgeführt. Hierbei erwies es sich als nicht notwendig, einzelne Stufen vor der Weiterverarbeitung zu reinigen. Dadurch konnte die optimale Ausbeute in bezug auf eingesetztes aktives Material erhalten werden. Die Ausbeuten der einzelnen Stufen sind jedoch geringer gegenüber den Angaben im Abschnitt 1, wo jeweils reines Ausgangsmaterial verwendet wird.

Calciummalonat (XI).

83 mg aktiver Malonsäurediäthylester wurden mit 747 mg inaktivem Ester verdünnt, in 7 ccm Äthanol gelöst, 675 mg KOH in 6 ccm Wasser hinzugefügt und 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Durch Versetzen dieser Lösung mit 610 mg Calciumchlorid in 2 ccm warmen Wasser wurde das Calciummalonat als käsiger Niederschlag erhalten, der nach guter Kühlung feinkristallin wurde. Abgesaugt und über CaCl_2 getrocknet, ergab dies 770 mg (= 104%, da mit etwas Calciumhydroxyd verunreinigt).

Malonsäure (XII).

770 mg Calciummalonat wurden von der Nutsche in einen kleinen *Erlenmeyer*-Kolben überführt, mit 5 ccm Äther angerührt, in einem Eisbad gekühlt und tropfenweise mit 1 ccm konz. Salzsäure zersetzt. Dieses Gemisch wurde quantitativ in einen Flüssigkeitsextraktor nach *Schacherl* überführt und mit Äther 12 Stdn. ausgezogen. Danach wurde die ätherische Lösung im Vorlagekolben unter vermindertem Druck zur Trockene gedampft und die rohe Malonsäure im Kolben über Silicagel und Phosphorpentoxyd bis zur Konstanz im Vak. getrocknet. Ausbeute 472 mg (= 87%, bezogen auf Ester).

Tetraacetyl-gluko-ferulasäure (XIII).

Die rohe Malonsäure der vorhergehenden Stufe wurde, ohne sie aus dem Kolben zu entfernen, mit 2,3 ccm Pyridin und 2,3 g Tetraacetyl-glukovanillin¹⁸ versetzt, durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht, 4 Tropfen Piperidin hinzugefügt und unter Feuchtigkeitsausschluß 1½ Stdn. auf 100° erwärmt. Als Heizbad wurde Pyridin herangezogen, um bei einem eventuellen Springen des Kolbens eine Rückgewinnung des Reaktionsproduktes zu ermöglichen. Die erkaltete Lösung wurde mit 25 ccm Wasser versetzt, die entstehende Suspension gut gekühlt. Nach kurzem Ankratzen und erneuter Kühlung wurde abgesaugt. Ausbeute 1,961 g (= 82,5%) rohe Tetraacetylgluko-ferulasäure als hellgelbes Pulver vom Schmp. 185 bis 200°. Diese erwies sich als genügend rein für eine Weiterverarbeitung.

Tetraacetyl-gluko-ferulasäurechlorid (XIV).

Aus 1,961 g Säure, 9 ccm Benzol und 4 ccm Thionylchlorid wurden, wie im Abschnitt 1 beschrieben, 1,295 g Säurechlorid vom Schmp. 162 bis 174° erhalten. Heizbad: Xylol. Durch Einengen der Mutterlauge wurden weitere 143 mg gewonnen, somit Gesamtausbeute 71%. Die 2. Fraktion wurde mit 1,287 g inaktivem Säurechlorid verdünnt und zur Herstellung eines Coniferinpräparats geringerer Aktivität verwendet.

Coniferinacetat.

Die Reduktion erfolgte wie unter 1 beschrieben. 1,294 g Säurechlorid in 20 ccm Dioxan und 30 ccm Äther; 250 mg LAH in 45 ccm Äther. Kühlbad: Äther. Zersetzung erfolgte mittels 0,3 g Borsäure in 15 ccm Wasser sowie anschließend mit 0,8 ccm konz. Schwefelsäure in 8 ccm Wasser. Die Benzollösung (100 ccm) ergab 739 mg, die Chloroformlösung (50 ccm) 93 mg eines gelben Öles. Diese Produkte wurden nicht gereinigt, sondern sofort gemeinsam verseift.

Coniferin (XV).

822 mg vorstehenden rohen Coniferinacetats wurden in 5 ccm Chloroform gelöst und mit 60 mg Na in 10 ccm Methanol wie unter 1 verseift. Nach Versetzen mit 10 ccm Eiswasser wurde auf 2 ccm eingeeengt und auskristallisieren gelassen. Ausbeute 288 mg (= 32%) Coniferin vom Schmp. 180 bis 185°. Durch Einengen der Mutterlauge weitere 29 mg (= 3%, berechnet auf das Säurechlorid).

3. Zwischenprodukte der Synthesewege A und B.

Acetylferulasäure (IV).

a) *Aus Ferulasäure:* 2 g Ferulasäure, 6 ccm Pyridin und 4 ccm Essigsäureanhydrid wurden 1 Std. am siedenden Wasserbad erhitzt, zur Trockene gedampft und einmal aus Eisessig-Wasser (1:1) umkristallisiert. 2,3 g (= 95%) vom Schmp. 196 bis 197°.

b) *Aus Acetylvanillin:* 6,4 g Acetylvanillin, 7,5 g Malonsäure, 15 ccm Pyridin und 0,5 ccm Anilin wurden 8 Stdn. auf 60° erhitzt, anschließend in ein Gemisch aus 25 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Wasser gegossen und ergab 6,9 g (= 89%), aus Essigsäure-Wasser 5,5 g (= 71%) vom Schmp. 196 bis 197°.

Acetylferulasäuremethylester.

2,7 g Acetylferulasäure in 35 ccm Dioxan wurden mit 0,6 g Diazomethan in 30 ccm Äther versetzt, über Nacht stehen gelassen, danach zur Trockene gedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 2,4 g (= 84%) vom Schmp. 122 bis 123°.

C₁₃H₁₄O₅. Ber. C 62,39, H 5,46. Gef. C 62,53, 62,61, H 5,57, 5,68.

Acetylferulasäureäthylester (VI).

a) Aus Ferulasäureäthylester: 2,2 g Ferulasäureäthylester wurden mit 6 ccm Pyridin und 4 ccm Essigsäureanhydrid bei Zimmertemp. über Nacht stehen gelassen und anschließend in verd. Salzsäure gegossen. Aus Äthanol 1,9 g (= 73%) vom Schmp. 122 bis 123°.

b) Aus Acetylvanillin: 1,9 g Acetylvanillin, 2,0 g Malonsäuremonoäthylester, 6 ccm Pyridin und 2 Tropfen Piperidin wurden 24 Stdn. bei 60° gehalten, in 50 ccm verd. Salzsäure (1 : 4) gegossen, abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 1,3 g (= 50%) vom Schmp. 121 bis 123°.

Tetraacetyl-gluko-ferulasäuremethylester.

Analog Acetylferulasäuremethylester, in einer Ausbeute von 80%; aus Äthanol Schmp. 144°, in Übereinstimmung mit *Hann*¹⁶.

Tetraacetyl-gluko-ferulasäureäthylester.

Analog Acetylferulasäureäthylester aus Tetraacetyl-gluko-vanillin und Malonsäuremonoäthylester in einer Ausbeute von 87%. Aus Äthanol Schmp. 139°.

C₂₆H₃₂O₁₃. Ber. C 56,51, H 5,84. Gef. C 56,70, 56,68, H 6,01, 5,94.

Coniferylalkohol (VII).

2,54 g Acetylferulasäurechlorid¹⁴ werden in 20 ccm Benzol und 200 ccm Äther gelöst. Unter kräftigem Rühren und Durchleiten eines reinen Stickstoffstromes werden bei Zimmertemperatur im Verlauf von 2 Stdn. 0,8 g LAH in 120 ccm Äther zutropfen gelassen. Am nächsten Tage wird das Anlagerungsprodukt abgesaugt und in eine Lösung von 1,25 g Ammoniumkarbonat in 65 ccm Wasser eingetragen. Diese Suspension wurde erschöpfend mit Äther extrahiert, die Lösung getrocknet und abgedampft. Der Rückstand ergab aus Chloroform-Petroläther 1,4 g (= 78%) Coniferylalkohol vom Schmp. 72 bis 73°.

Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium unseres Institutes von Herrn Dr. *H. Wagner* ausgeführt.

Frau Prof. Dr. *B. Karlik* danken wir für die Überlassung des markierten Malonesters.

Der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung sind wir für die wirksame Unterstützung, die sie dieser Arbeit angedeihen ließ, zu Dank verpflichtet.