

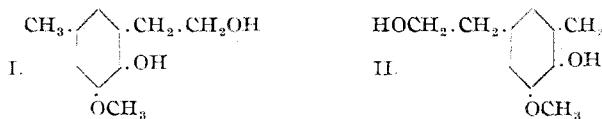
**66. Sin'iti Kawai und Noboru Sugiyama: Untersuchungen über Egonol, VII. Mitteil.\*): Synthese der beiden Egonol-Abbauprodukte Dihydro-coniferylalkohol und Styraxinolaldehyd. Zum Reaktionsmechanismus der Flavyliumsalz-Synthese.**

[Aus d. Forschungsinstitut für Physik u. Chemie, Komagome, Tokio, u. d. Chem. Institut d. Tokio-Bunrika Universität.]  
(Eingegangen am 16. Januar 1939.)

Als aussichtsreicher Weg zur Konstitutionsermittlung des Egonols erschien uns der Abbau der Styraxinolsäure (s. IV. Mitteil., Formel V) und die Synthese ihrer Abbauprodukte. Leider mußten wir, wie in der IV. Mitteilung erwähnt, einstweilen auf Versuche in dieser Richtung verzichten, da die Ausbeute an der genannten Säure äußerst gering war. Da der flüssige Styraxinolaldehyd ( $C_{11}H_{14}O_4$ , III. Mitteil., Formel IV) durch Ozonabbau des Acetyl-egonols und nachfolgende Verseifung in ziemlich guter Ausbeute erhalten worden war, versuchten wir, von diesem Aldehyd aus weiterzugehen. Styraxinolaldehyd widerstand der Clemmensen'schen Hydrierung hartnäckig. Dann wurden mit geringem Erfolg die Reduktion des Styraxinolaldehyds mittels Jodwasserstoffsäure und Eisessigs und die Wolff-Kishner-Reduktion des Styraxinolaldehyd-semicarbazons versucht. Bei der Behandlung von Styraxinolaldehyd mit Hydrazinhydrat erhielt man anstatt des Hydrazons ein Aldazin<sup>1)</sup>.

In der III. Mitteilung wurde schon berichtet, daß Acetyl-styraxinsäure (III. Mitteil., Formel V) bei der Oxydation des Acetyl-styraxinaldehyds (III. Mitteil., Formel III) mittels Peressigsäure erhalten worden war; es gelang uns jetzt, die Peressigsäure hierbei durch Wasserstoffperoxyd zu ersetzen. Die rohe Acetyl-styraxinsäure wurde ohne weiteres verseift und so die Styraxinolsäure (IV. Mitteil., Formel V) in ziemlich reichlicher Menge erhalten.

Wie wir schon in der IV. Mitteilung berichtet haben, wurde die Styraxinolsäure durch Vakuumdestillation zersetzt, wobei ein wasserklares, zähflüssiges Destillat<sup>2)</sup> (es soll einstweilen Decarbo-styraxinolsäure genannt werden) gewonnen worden war; dies wurde mit *p*-Nitro-benzoylchlorid behandelt und so das Decarbo-styraxinolsäure-bis-*p*-nitrobenzoat,  $C_{24}H_{20}O_9N_2$ , in Form schwach gelber, bei 113–113.5° schmelzender Krystallchen erhalten. Für die durch die Entcarboxylierung aus den beiden möglichen Formeln der Styraxinolsäure (V oder V' der IV. Mitteil.) entstehende Decarbo-styraxinolsäure kommt die Konstitution I oder II in Betracht.

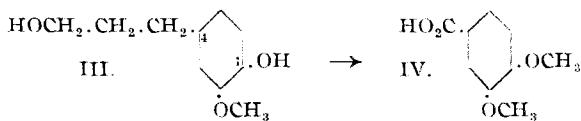


\* ) Vergl. Proceed. Imp. Acad. Japan **14**, 348 [1938]. Frühere Mitteile: I., B. **71**, 1457 [1938]; II., B. **71**, 2071 [1938]; III. u. IV., B. **71**, 2415, 2421 [1938]; V. u. VI., B. **71**, 2438, 2443 [1938].

<sup>1)</sup> vergl. T. Curtius u. L. Pflug, Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 535 [1891]; L. Wolff, A. **394**, 86 [1912].

<sup>2)</sup> In der IV. Mitteil. wurde angenommen, daß es sich um ein Entcarboxylierungs- und Entwässerungsprodukt (Styrollderivat) der Styraxinolsäure handelt. Nach unserer jetzigen Anschauung ist das Entwässerungsprodukt kein Styrol-, sondern ein Allylderivat (?) (noch nicht untersucht).

Die beiden Verbindungen I und II wurden nun synthetisiert und in Form zäher Flüssigkeiten gewonnen; sowohl das Bis-*p*-nitrobenzoat der Verbindung I (Schmp. 179.5°) als auch dasjenige der Verbindung II (Schmp. 172.5—173.5°) erwiesen sich als verschieden von dem aus dem Naturstoff dargestellten Decarbo-styraxinolsäure-bis-*p*-nitro-benzoat; es dürfte sich nur um Isomere handeln. Daraus müssen wir folgern, daß die bisher für das Egonol angenommenen Chromenformeln (I und I' der III. Mitteil.) nicht mehr haltbar sind. An ihrer Stelle ist wieder eine Cumaron-Formel, wie sie schon in der I. Mitteilung angenommen worden ist, in Betracht zu ziehen. Nach dieser Annahme hätte man bei der Oxydation der Decarbo-styraxinolsäure nach vorangegangener Methylierung Veratrumsäure (IV) zu erwarten, analog der früher geschilderten Bildung von Isohemipinsäure aus Styraxinolsäure-methyläther. Dies war wirklich der Fall. Daraus geht hervor, daß



die Decarbo-styraxinolsäure  $C_{10}H_{14}O_3$  die Konstitution eines Guajacols besitzt, das in 4-Stellung eine aus 3 Kohlenstoffatomen und einer Oxy-Gruppe bestehende Seitenkette trägt, d. h. ein 4-Oxypropyl-guajacol ist. Für die Oxypropyl-Seitenkette sind theoretisch folgende 5 Möglichkeiten denkbar.

- 1)  $\text{HOCH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$
- 2)  $\text{CH}_3\cdot\overset{*}{\text{CH}}(\text{CH}_2\text{OH})$
- 3)  $\text{CH}_3\cdot\overset{*}{\text{CH}}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2$
- 4)  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{*}{\text{CH}}(\text{OH})$
- 5)  $\text{CH}_3\cdot\overset{*}{\text{C}}(\text{OH})(\text{CH}_3)$

Davon sind die Fälle 3, 4 und 5 zu verwerfen, nachdem die Egonol-Hydroxyl-Gruppe als eine primär alkoholische (V. Mitteil.) erkannt worden ist, der Fall 2 ist auch auszuschließen, da das Egonol kein asymmetrisches Kohlenstoffatom zu besitzen scheint (VI. Mitteil.). Daher ist die Formulierung der Decarbo-styraxinolsäure als 4-[ $\omega$ -Oxy-*n*-propyl]-guajacol (III) am wahrscheinlichsten.

4-[ $\omega$ -Oxy-*n*-propyl]-guajacol (III) ist schon bekannt; es wurde nach der Vorschrift von H. Nomura und S. Hotta<sup>3)</sup> synthetisiert und als wasserklare, äußerst zähe Flüssigkeit erhalten. Daraus wurde das Bis-*p*-nitro-benzoat (Schmp. 121—121.5°) hergestellt; der Mischschmelzpunkt mit dem Decarbo-styraxinolsäure-bis-*p*-nitro-benzoat (Schmp. 113—113.5°) aus Naturstoff war 121—121.5°; also sind die beiden Bis-*p*-nitro-benzoate identisch; bei den verschiedenen Schmelzpunkten handelt es sich um Dimorphie. Um diesen Zusammenhang noch weiter zu klären, wurden, ausgehend sowohl von der natürlichen wie auch von der synthetischen Decarbo-styraxinolsäure (III), die entsprechenden Bis-benzoate (beide schmelzen bei 63.5—64.5°) und Bis-phenylurethane (beide schmelzen bei 125—126°) hergestellt, die sich auch vollkommen identisch erwiesen. Damit wurde sichergestellt, daß Decarbo-styraxinolsäure 4-[ $\omega$ -Oxy-*n*-propyl]-guajacol (III) oder Dihydro-coniferylalkohol ist.

In diesem Zusammenhang sei besonders erwähnt, daß trotz der Eigenschaft der Styraxinolsäure (jetzt als VI erkannt) als auch der Acetyl-styraxinsäure

<sup>3)</sup> Science Rep. Tôhoku Imp. Univ. [I], 17, 693 [1928] (C. II, 1325 [1928]).

(jetzt VIII) eine positive Jodoformreaktion<sup>4)</sup> zu zeigen, der Dihydro-coniferylalkohol bei den genannten qualitativen Proben intakt geblieben war. Hier liegt daher ein merkwürdiger Ausnahmefall der Liebenschen Jodoform-Reaktion vor.

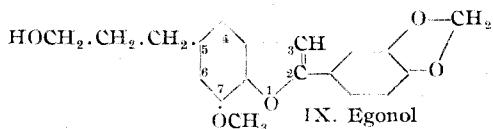
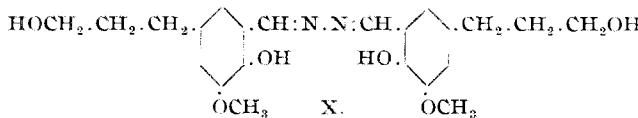
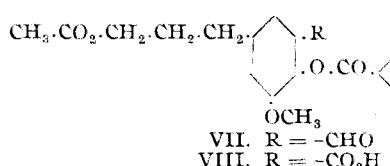
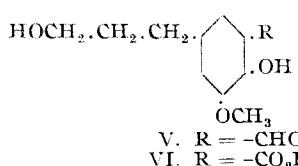
Die Synthese des Styraxinolaldehyds (Formel IV der III. Mitteil., jetzt dagegen die unten angegebene Formel V in Betracht zu ziehen) wurde nun in Angriff genommen; er wurde mittels des Reimer-Tiemannschen Verfahrens<sup>5)</sup> aus synthetisch erhaltenem Dihydro-coniferylalkohol als sirupöse Verbindung gewonnen; die folgenden drei krystallisierten Derivate davon wurden hergestellt und mit den entsprechenden Verbindungen natürlichen Ursprungs verglichen.

#### Schmelzpunkte der Styraxinolaldehyd-Derivate.

| Styrazinolaldehyd-Derivat | aus Naturstoff       | synthetisch          | Misch-Schmp. |
|---------------------------|----------------------|----------------------|--------------|
| Semicarbazone . . . . .   | 188.5° <sup>6)</sup> | 188.5° <sup>6)</sup> | —            |
| Phenylhydrazone . . . . . | 152.5° <sup>7)</sup> | 152.5°               | 152.5°       |
| Aldazin (X) . . . . .     | 186—186.5°           | 185.5—186°           | 185.5—186°   |

Wie man aus der Tafel ersieht, ist damit die Konstitution des Styrazinolaldehyds als 2-Oxy-3-methoxy-5-[ $\omega$ -oxy-n-propyl]-benzaldehyd (V, R = CHO) erwiesen.

Da der Acetyl-styrazinaldehyd sowohl unter Anwendung von Peressigsäure (III. Mitteil.) als auch von Wasserstoffperoxyd (diese Mitteil.) zur Acetyl-styrazinsäure und weiter bis zur Styrazinolsäure abgebaut worden ist, sind die bisherigen Formeln für diese Abbauprodukte des Acetyl-egonols



<sup>4)</sup> vergl. IV. Mitteil.

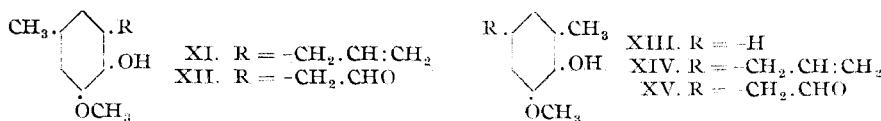
<sup>5)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 80195; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 5, 1287.

<sup>6)</sup> Schmelzunt. Zers.

<sup>7)</sup> In der III. Mitteil. hatten Kawai u. Yoshimura geschrieben, daß es bei 153° unter schwacher Zers. schmilzt. Wir haben das Phenylhydrazone aus Naturstoff wieder hergestellt und aus Alkohol erschöpfend umkrystallisiert, wobei ein reiner Schmp. 152.5° beobachtet wurde.

(mittels Ozons [III. Mitteil.] und Wasserstoffperoxyds [IV. Mitteil.] erhalten) durch folgende Formulierungen zu ersetzen: Styraxinolsäure VI, ( $R = COOH$ ), Acetyl-styraxinaldehyd<sup>8)</sup> VII, ( $R = CHO$ ) und Acetyl-styraxinsäure VIII ( $R = COOH$ ). Dem Egonol kann man dementsprechend einwandfrei die Formel eines 7-Methoxy-5-[ $\omega$ -oxy-n-propyl]-2-[3,4-methylendioxy-phenyl]-cumarons (IX) geben.

Auf die oben erwähnten Synthesen soll noch kurz eingegangen werden. Zur Darstellung der Verbindung I wurde 4-Methyl-guajacol (XI), das durch Clemmensen-Reduktion<sup>9)</sup> von Vanillin erhalten worden war, in den Allylätther



übergeführt und dieser ohne weiteres der Claisenschen Phenolallylätther-Umlagerung unterworfen; dann wurde das so gewonnene 4-Methyl-6-allyl-guajacol (XI) durch Ozonabbau in 5-Methyl-2-oxy-3-methoxy-phenyl-acetaldehyd (XII) übergeführt, welcher mit Zinkstaub und Eisessig reduziert wurde. In dieser Weise wurde I als Sirup erhalten, der dann in das krystallinische Bis-*p*-nitro-benzoat übergeführt wurde.

Zur Synthese der Verbindung II wurde *o*-Vanillin<sup>10)</sup> nach Clemmensen<sup>9)</sup> in 6-Methyl-guajacol (XIII) verwandelt und aus diesem der 6-Methyl-guajacol-allylätther hergestellt; der Allylätther wurde dann der Claisenschen Phenol-allylätther-Umlagerung unterworfen, und das so entstandene 6-Methyl-4-allyl-guajacol (XIV) durch Ozonabbau in den 3-Methyl-4-oxy-5-methoxy-phenylacetalddehyd (XV) übergeführt. Aus dem Aldehyd XV wurde dann mit Zinkstaub und Eisessig das sirupöse 6-Methyl-4-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-guajacol (II) erhalten und daraus dessen krystallinisches Bis-*p*-nitro-benzoat gewonnen.

Das 2-Phenyl-benzopyran bildet in der Natur das Grundskelett für außerordentlich zahlreiche Pflanzenstoffe, z. B. die Catechine, Tannine, Flavanone, Flavone und Anthocyanidine. Es ist darum besonders bemerkenswert, daß das Egonol als erster Vertreter des 2-Phenyl-benzofurans im Pflanzenreich auftritt.

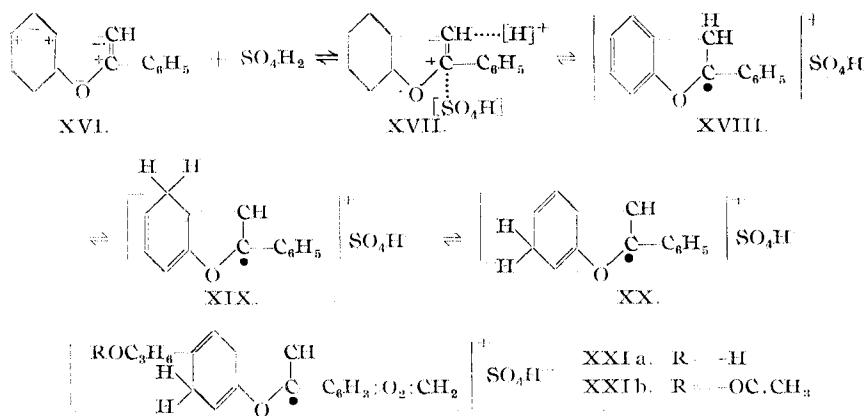
Wir haben schon öfters darauf aufmerksam gemacht, daß das Egonol oder Acetyl-egonol mit konz. Schwefelsäure eine tief orangefarbene Halochromie zeigt. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß sich das 2-Phenyl-cumaron nach der Beobachtung von R. Stoermer<sup>11)</sup> in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe löst. Wir sind der Meinung, daß hierbei die gesamten Farbkomponenten der im Gleichgewicht stehenden Verbindungen XVI—XX die Ursache für die Halochromiefarbe des 2-Phenyl-cumarons bilden, und daß

<sup>8)</sup> In der III. Mitteil. wurde berichtet, daß bei diesem Aldehyd die Legal-Probe negativ verlaufen ist. Diese Tatsache kann jetzt gut durch unsere neue Formel (VII) erklärt werden, in welcher ja die Aldehyd-Gruppe direkt am Benzolkern sitzt.

<sup>9)</sup> Unter Zusatz von Toluol, nach E. L. Martin, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1438 [1936]. <sup>10)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 109498, 563128.

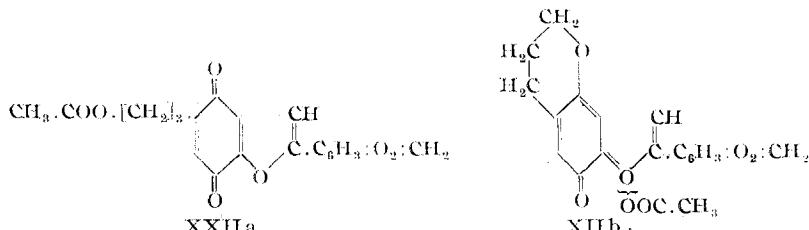
<sup>11)</sup> B. **36**, 3979 [1903].

ferner nur die Verbindungen XVIII, XIX und XX für die Absorption des Lichtes im sichtbaren Gebiet verantwortlich gemacht werden müssen.



2-Phenyl-eumaron bildet zunächst mit Schwefelsäure ein lockeres Additionsprodukt XVII, das weiter in die heteropolare Verbindung XVIII übergeht. Innerhalb des Kations dieser Verbindung XVIII wandert das eine der beiden an dem 3-Kohlenstoffatom sitzenden Wasserstoffatome erst an das 4-Kohlenstoffatom unter Bildung der Verbindung XIX und dann weiter an das 6-Kohlenstoffatom unter Bildung der Verbindung XX, d. h. es geht eine zweifache sogenannte „prototrope Umwandlung“ vor sich. Eine ganze analoge Anschauung kann man wohl auch auf den Fall der Halochromsalzbildung<sup>12)</sup> beim Egonol (XXIa) und Acetyl-egonol (XXIb) mit konz. Schwefelsäure übertragen.

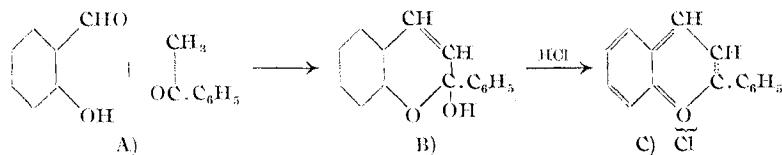
In der IV. Mitteilung haben wir für das Nor-egonolonidin-acetat, einen gut krystallisierten tief violettreten Farbstoff, eine Flavyliumsalzformel C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> (Formel III der IV. Mitteil.) vorgeschlagen. Da die Formel des Egonol als 2-[3,4-Methylendioxy-phenyl]-benzofuran-Derivat sichergestellt worden ist, ist die Flavyliumsalzformel nicht mehr haltbar; dafür möchten wir vorläufig entweder eine Chinonformel (XXIIa) oder eine ortho-chinoide Oxoniumsalzformel (XXIIb) annehmen und uns weiter mit der Konstitutionsaufklärung dieses Farbstoffes beschäftigen.



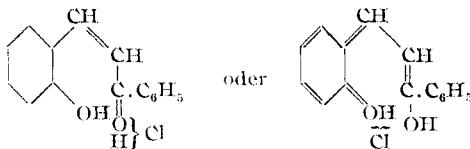
Wir wollen jetzt noch einen von Egonolproblem etwas entfernteren Fall betrachten. Der seit H. Decker und T. von Fellenberg<sup>13)</sup> wohlbekannten

<sup>12)</sup> Der Einfachheit halber sollen hier nur die Endstufen der Gleichgewichte der beiden Substanzen angegeben werden. <sup>13)</sup> A. 264, 1 [1909].

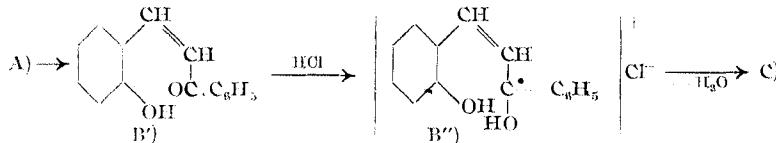
und höchst wichtigen Flavyliumsalz-Synthese<sup>14)</sup>, bei der vom Salicylaldehyd, Acetophenon (oder dessen Derivaten) und Chlorwasserstoff ausgegangen wird, ist folgende Deutung<sup>15)</sup> zugrunde gelegt worden.



Für die Zwischenstufe B) hat R. Robinson<sup>16)</sup> eine Oxoniumchlorid-Formel angenommen wie folgt.



Wir möchten nun die Formulierung unter einem neuen Gesichtspunkt vornehmen: aus A) entsteht zuerst das Chalkon B'), das mit Chlorwasserstoff ein Carbeniumsalz<sup>17)</sup> B'') bildet, innerhalb dessen Kations dann die Entwässerung stattfindet, so daß das Flavyliumsalz C) entsteht.



### Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von N. Sugiyama).

### Dimorphie des Acetyl-styraxinaldehyds (VII).

Der Aldehyd VII wurde, wie schon in der III. Mitteil. beschrieben, aus Äther in Form von Krystallchen vom Schmp. 97—98° erhalten. Wir haben diesmal beobachtet, daß beim Umkristallisieren aus Methanol immer schwach gelbe, bei 105° schmelzende Tafeln erhalten werden. Die Misch-Schmelzpunkte der beiden Formen in verschiedenen Mengenverhältnissen lagen immer bei 105°. Die Analysenzahlen der höher schmelzenden Form waren, wie im folgenden gezeigt wird, immer die gleichen wie die der niedrig schmelzenden Form.

#### Höherschmelzende Verbindung.

4.088, 4.319 mg Sbst.: 9.420, 9.958 mg CO<sub>2</sub>, 1.761, 1.906 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (VII). Ber. C 62.97, H 5.04. Gef. C 62.85, 62.88, H 4.82, 4.94.

<sup>14)</sup> Betreffs der Feinstruktur der Flavyliumsalze s. D. W. Hill, Chem. Reviews **19**, 27 [1936].

<sup>15)</sup> Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Bd. III, 12. Aufl., S. 182 [1931].      <sup>16)</sup> B. **67** [A], 88 [1934].

<sup>17)</sup> A. Hantzsch, B. **55**, 953 [1922].

### Semicarbazon des Acetyl-styraxinaldehyds (VII).

400 mg Aldehyd VII wurden in bekannter Weise mit 111 mg Semicarbazid-hydrochlorid und 111 mg Kaliumacetat in 95-proz. Alkohol behandelt. Das Semicarbazon wurde aus Alkohol in Form von mikroskopischen bei 214—214.5° sich zersetzen, gelbstichigen Tafeln erhalten; Ausb. 541 mg (97% d. Th.).

4.231, 4.143 mg Sbst.: 9.031, 8.820 mg CO<sub>2</sub>, 1.910, 1.838 mg H<sub>2</sub>O. — 4.414 mg Sbst.: 0.345 ccm N (20°, 763 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 57.74, H 5.07, N 9.19. Gef. C 58.21, 58.06, H 5.05, 4.96, N 8.95

### Semicarbazon des Styraxinolaldehyds (V).

Die in der III. Mitteil. beschriebene Arbeitsweise für die Gewinnung von Styraxinolaldehyd würde wie folgt verbessert: 400 mg Acetyl-styraxinaldehyd (VII) wurden unter Erwärmung mit 2-n. Natronlauge auf dem Wasserbad verseift, nach dem Erkalten mit Kohlendioxyd gesättigt, mit Wasser verdünnt und dann ausgeäthert<sup>18)</sup>. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers blieb der Styraxinolaldehyd als gelber Sirup zurück. Dieser wurde ohne weiteres in alkoholischer Lösung mit einer wäßrigen Lösung von 111 mg Semicarbazid-hydrochlorid und 111 mg Kaliumacetat behandelt. Als bald krystallisierte das Semicarbazon aus, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Schwach gelbe Tafeln, Schmp. 188.5° (Zers.). Ausb. 230 mg (86% d. Th.).

4.174 mg Sbst.: 8.256 mg CO<sub>2</sub>, 2.353 mg H<sub>2</sub>O. — 4.212 mg Sbst.: 0.576 ccm N (18°, 765.8 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 53.89, H 6.41, N 15.73. Gef. C 53.94, H 6.31, N 15.85.

### Styrazinol-aldazin (X).

Roher Styrazinolaldehyd (gelber Sirup) wurde in alkohol. Lösung mit Hydrazin-hydrat auf dem Wasserbad unter Rückfluß 30 Min. gekocht und dann eingeeengt. Die erhaltenen Krystallchen wurden aus Methanol umkrystallisiert. Gelbe lange Nadeln, Schmp. 186—186.5°. In alkoholischer Lösung zeigt die Substanz mit alkohol. Eisenchlorid dunkelgrüne, mit alkohol. Cupriacetat gelbbraune Farbreaktion.

4.126, 4.001 mg Sbst.: 9.558, 9.271 mg CO<sub>2</sub>, 2.483, 2.376 mg H<sub>2</sub>O. — 2.964, 3.532 mg Sbst.: 0.186 (19°, 768.7 mm), 0.223 (20°, 765.5 mm) ccm N. — 0.618 mg Sbst. in 4.908 mg Campher, Δ = 11.65° (nach Rast).

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (X). Ber. C 63.43, H 6.78, N 6.73, Mol.-Gew. 416.2. Gef., 63.18, 63.19, , 6.73, 6.64, , 7.26, 7.28, , 411.

Überführung des Acetyl-styraxinaldehyds (VII) in Styrazinolsäure (VI) durch Wasserstoffperoxyd und nachherige Verseifung.

10 g Acetyl-styraxinaldehyd wurden in 100 ccm Eisessig gelöst, das Ganze unter Zusatz von 20 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd 6 Stdn. in einem Wasserbad auf 60—65° gehalten und dann unter verminderter Druck von dem Lösungsmittel so gut als möglich befreit. Die so erhaltene gelbe feste

<sup>18)</sup> Die dabei erhaltene Wasserschicht gab beim Ansäuern mit Mineralsäure 70 mg Piperonylsäure.

Masse (rohe Acetyl-styraxinsäure) wurde dann, wie in der IV. Mitteil. beschrieben, verseift und rohe Styraxinolsäure vom Schmp. 168—169° erhalten. Ausb. 3.32 g (59% d. Th.).

Dihydro-coniferylalkohol-bis-*p*-nitro-benzoat (aus Naturstoff).

Styrazinolsäure (VI) wurde auf die in der IV. Mitteil. beschriebene Weise im Vak. destilliert, wobei eine wasserklare, äußerst zähe Flüssigkeit (Sdp., 185—190°) erhalten wurde. Nun wurden 2 Äquivalente *p*-Nitrobenzoylchlorid, bezogen auf die theoret. Menge des entstandenen Dihydro-coniferylalkohols (III), in getrockneter Pyridin-Lösung zugefügt, das Ganze auf dem Wasserbade 4 Stdn. gekocht und in bekannter Weise weiterverarbeitet; das so entstandene Bis-*p*-nitro-benzoat ergab, aus Äthylacetat + Alkohol umkristallisiert, schwach gelbe, lange Tafeln vom Schmp. 113—113.5°. Es entfärbte Brom in Eisessig nicht.

4.213, 4.047 mg Sbst.: 9.384, 8.882 mg CO<sub>2</sub>, 1.594, 1.519 mg H<sub>2</sub>O. ... 4.582 mg Sbst.: 0.240 ccm N (16.8°, 764.7 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 59.97, H 4.20, N 5.84. Gef. C 60.10, 59.86, H 4.23, 4.20, N 6.08.

Zur Umkristallisation wurden verschiedene Lösungsmittel angewandt; die Schmelzpunkte blieben jedoch immer bei 113—113.5°. Wenn aber die Krystalle einmal geschmolzen und langsam abgekühlt wurden, so schmolz die wiedererstarnte Masse bei 121—121.5°; das gleiche war der Fall, wenn die geschmolzene Masse mit dem später beschriebenen Bis-*p*-nitro-benzoat des synthetisch erhaltenen Dihydro-coniferylalkohols (Schmp. 121—121.5°) geimpft wurde.

Überführung des Dihydro-coniferylalkohols in Veratrumsäure.

960 mg Dihydro-coniferylalkohol-bis-*p*-nitro-benzoat wurden unter 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad mit verd. Natronlauge verseift; nach dem Erkalten wurde Kohlendioxyd bis zur Sättigung eingeleitet und nach dem Erkalten ausgeäthert<sup>19)</sup>. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abgedampft und so Dihydro-coniferylalkohol als farbloser Sirup erhalten. Ausb. 330 mg. Die ganze Menge des Sirups wurde dann in methylalkohol. Lösung auf bekannte Weise mit Dimethylsulfat und Kaliumhydroxyd methyliert; dabei wurde der gegen Eisenchlorid keine Farbreaktion mehr zeigende rohe Dihydro-coniferylalkohol-monomethyläther als farbloser Sirup gewonnen; Ausb. 330 mg. Diese Substanz wurde ohne weiteres in kochendem Wasser suspendiert, unter stetigem Umrühen mit 3-proz. Kaliumpermanganat oxydiert, dann durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösung gebracht und schließlich ausgeäthert. Die nach dem Abdampfen des Äthers erhaltenen Kräckchen bildeten aus Wasser farblose lange Tafeln, die bei 178° sinterten und bei 179.5—180.5° schmolzen. Ausb. 40 mg. (Aus der Mutterlauge der Umkristallisation wurden noch 65 mg leicht verunreinigter Veratrumsäure erhalten.) Der Misch-Schmelzpunkt mit Veratrumsäure (Schmp. 179—180°) zeigte keine Depression.

3.905, 3.990 mg Sbst.: 8.525, 8.681 mg CO<sub>2</sub>, 1.932, 2.012 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 59.31, H 5.54. Gef. C 59.54, 59.34, H 5.54, 5.64.

<sup>19)</sup> Die wäßrige Schicht ergab beim Ansäuern 583 mg (87% d. Th.) *p*-Nitro-benzoesäure.

## Dihydro-coniferylalkohol-bis-benzoat (aus Naturstoff).

Dihydro-coniferylalkohol wurde in bekannter Weise mit Benzoylchlorid und Pyridin behandelt und das entstandene Bis-benzoat aus Benzol + Petroläther umkristallisiert. Schmp. 63.5—64.5°.

4.005, 3.760 mg Sbst.: 10.830, 10.165 mg CO<sub>2</sub>, 2.090, 1.910 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 73.81, H 5.68. Gef. C 73.75, 73.73, H 5.84, 5.68.

## Dihydro-coniferylalkohol-bis-phenylurethan (aus Naturstoff).

418 mg Dihydro-coniferylalkohol wurden mit 2-Äquiv. Phenylisocyanat, bezog. auf reinen Dihydro-coniferylalkohol, in Toluol<sup>20)</sup> unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf dem Drahtnetz 6 Stdn. gekocht. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystallchen wurden aus Methanol + Wasser umkristallisiert. Farblose lange Tafeln von Schmp. 125—126°. Ausb. 316 mg<sup>21)</sup>.

5.372, 5.332 mg Sbst.: 0.325 ccm N (24.6, 758 mm), 0.320 ccm N (24.8, 758 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 6.67. Gef. N 6.81, 6.75.

## 4-Methyl-6-allyl-guajacol (XI).

(Bearbeitet von Takao Nakamura.)

Eine Lösung von 57 g 4-Methyl-guajacol und 51 g Allylbromid in 100 ccm wasserfreiem Aceton wurde mit 70 g wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt und unter Ausschluß von Feuchtigkeit am Rückflußkühler 6 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht; dann wurde mit Wasser verdünnt und mit Petroläther aufgenommen. Die Petrolätherschicht wurde abgetrennt, dann stufenweise mit Wasser, methylalkohol. Kali und wieder mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. wurde der rohe 4-Methyl-guajacol-allyläther als schwach gelbe Flüssigkeit (Ausb. 60 g, 82.5% d. Th.) erhalten, die ohne weiteres der Claisenschen Phenolallyläther-Umlagerung unterworfen wurde. Der rohe Allyläther wurde im Ölbad auf etwa 220° erwärmt, wobei die Umlagerung unter Selbsterwärmung in heftiger Reaktion eintrat. Nachdem das Sieden nachgelassen hatte, wurde noch 15 Min. auf 220—230° erwärmt und dann im Vak. destilliert, wobei 4-Methyl-6-allyl-guajacol (XI) als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>26</sub> 145—150° und d<sub>4</sub><sup>25</sup> 1.0444 in einer Ausb. von 52 g (88.6% d. Th.) überging. Seine alkoholische Lösung färbte sich mit alkohol. Eisenchlorid-Lösung tief grün.

Ein Teil der Substanz wurde auf bekannte Weise in Pyridin mit p-Nitrobenzoylchlorid behandelt und so das p-Nitrobenzoat erhalten. Schwach gelbe lange Säulen aus Alkohol vom Schmp. 126.5—127°.

6.93 mg Sbst.: 0.277 ccm N (27.5°, 760.7 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N (p-Nitrobenzoat von XI). Ber. N 4.28. Gef. N 4.45.

<sup>20)</sup> In kochendem Benzol findet fast keine Kondensation statt.

<sup>21)</sup> Die Ausbeute ist viel schlechter als bei der weiter unten beschriebenen Darstellung aus synthetischem Dihydro-coniferylalkohol, was ein Beweis dafür ist, daß das zähflüssige Destillat der Styraxinolsäure nicht aus Dihydro-coniferylalkohol allein besteht.

## 5-Methyl-2-oxy-3-methoxy-phenyl-acetaldehyd (XII).

(Bearbeitet von Fr. Fumiko Yoshimura.)

3 g 4-Methyl-6-allyl-guajacol (XI) wurden in Essigesterlösung unter Eiskühlung mit 0.9-proz. ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Der Endpunkt der Ozonisierung läßt sich hierbei mittels Broms<sup>22)</sup> nicht erkennen; man muß vielmehr die Ozonisierung dann unterbrechen, wenn an der Austrittsstelle des Gases der dem Formaldehyd ähnliche stechende Geruch nicht mehr wahrnehmbar ist, oder auch wenn dort Jodkali-Stärke-Papier selbst bei möglichster Verkleinerung der Gaseinleitungsgeschwindigkeit schon gebläut wird. Nach der Unterbrechung wurde das Äthylacetat bei Zimmertemperatur unter vermindertem Druck entfernt, das so erhaltene sirupöse Ozonid in wasserhaltigem Eisessig mit Zinkstaub reduziert. Das Filtrat vom Zinkschlamm wurde in viel Wasser gegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser und Bicarbonat gewaschen, getrocknet und vom Äther befreit; die dabei gewonnenen Kräckelchen wurden gesammelt und aus Äther umkristallisiert. Farblose viereckige Tafeln vom Schmp. 81°, Ausb. 1.3 g (43% d. Th.). Fuchsinschweifigesäure-Reaktion deutlich positiv. Reinigungsversuche bei diesem Aldehyd über dessen Bisulfit-Verbindung waren erfolglos.

3.420 mg Sbst.: 8.330 mg CO<sub>2</sub>, 1.990 mg H<sub>2</sub>O.C10H12O3 (XII). Ber. C 66.63, H 6.72. Gef. C 66.43, H 6.51.

Erwartungsgemäß verändert sich der Aldehyd beim Aufbewahren allmählich, und zwar bildet er, im Sommer etwas schneller, ein gelbes Harz (Cumaronderivat?). Folgende drei Derivate dieses Aldehyds wurden hergestellt.

5-Methyl-2-oxy-3-methoxy-phenylacetaldehyd-oxim: 0.1 g Aldehyd gab mit 0.09 g Hydroxylamin-acetat das Oxim. Farblose feine Säulen aus Alkohol, Schmp. 110°.

6.56 mg Sbst.: 0.395 ccm N (16°, 764.6 mm).

C10H13ON. Ber. N 7.18. Gef. N 7.01.

5-Methyl-2-oxy-3-methoxy-phenylacetaldehyd-semicarbazone: Farblose feine Säulen aus Äthylacetat, Schmp. 161°.

2.51 mg Sbst.: 0.374 ccm N (16°, 768.4 mm).

C11H15O3N3. Ber. N 17.72. Gef. N 17.44.

5-Methyl-2-oxy-3-methoxy-phenylacetaldehyd-anil: Wenn der alkoholischen Lösung des Aldehyds (0.8 g) eine äquivalente Menge Anilin zugetropft wurde, so krystallisierte das Anil sofort aus, das aus Benzol farblose, feine, lange Säulen vom Schmp. 137° bildete. Ausb. 1.02 g (94% d. Th.). Es zeigt in alkoholischer Lösung mit alkohol. Eisenchlorid eine schwach grünlich-gelbe Farbreaktion.

4.13 mg Sbst.: 0.191 ccm N (12°, 761.9 mm). — 0.34 mg Sbst. in 3.36 mg Campher: Δ = 16.1°.

C16H17O2N. Ber. N 5.71, Mol.-Gew. 245.1. Gef. N 5.46, Mol.-Gew. 251.4.

Bei der Herstellung dieses Anils darf man die alkohol. Lösungen des Aldehyds und des Anilins nicht erwärmen, sonst bekommt man nur Harz.

<sup>22)</sup> Wenn man in üblicher Weise bis zum Ausbleiben der Brom-Entfärbung ozonisiert, erhält man nur Harz.

Methanol oder Äthanol müssen als Lösungsmittel zum Umkristallisieren des Anils vermieden werden.

Bis-*p*-nitro-benzoat des 4-Methyl-6-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-guajacols (I).  
(Bearbeitet von N. Sugiyama.)

Eine Lösung von 250 mg des Aldehyds XII in einem Gemisch von 5 ccm Eisessig und 1 ccm Wasser wurde unter Zusatz von 1 g Zinkstaub 15 Stdn. auf dem Wasserbad und nach Zugabe von 5 ccm Eisessig und 2 g Zinkstaub weitere 7 Stdn. erwärmt. Dann wurde vom Zinkschlamm abfiltriert und mit Eisessig und Wasser gewaschen; Filtrat und Waschflüssigkeit wurden vereinigt, mit Bicarbonat neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein braungelber Sirup, der durch Erwärmen mit alkohol. Kali verseift, mit Wasser verdünnt, mit Kohlendioxyd gesättigt und ausgeäthert wurde. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers wurde wieder ein braungelber Sirup (Rohprodukt von I, Ausb. 174 mg) erhalten. Dieser wurde in üblicher Weise mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin 3 Stdn. erwärmt und weiter verarbeitet, wodurch 318 mg rohes Bis-*p*-nitrobenzoat von I erhalten wurden. Schwach grünstichig-gelbe lange Tafeln aus Äthylacetat. Schmp. 179.5°, die mit dem aus Naturstoff gewonnenen Dihydro-coniferyl-alkohol-bis-*p*-nitro-benzoat (Schnip. 113—113.5°) Schmp.-Depression geben.

4.127, 4.117 mg Sbst.: 9.061, 9.052 mg CO<sub>2</sub>, 1.550, 1.589 mg H<sub>2</sub>O. — 5.170 mg Sbst.: 0.267 ccm N (17.0°, 753.2 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 59.97, H 4.20, N 5.84. Gef. C 59.88, 60.11, H 4.20, 4.33, N 5.91.

### 6-Methyl-guajacol (XIII).

An sich ist diese Verbindung<sup>23)</sup> schon bekannt, aber sie konnte jetzt in besserer Ausbeute als früher erhalten werden, wenn man wie folgt arbeitet. Zu einem Gemisch von 75 g Zinkamalgam (hergestellt nach Martin<sup>9</sup>)), 57 ccm Wasser, 133 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Toluol, das unter Rückfluß auf einem Sandbad erhitzt wurde, ließ man unter ständigem Sieden eine Lösung von 15.2 g *o*-Vanillin (Sdp.<sub>10</sub> 127—130°) in 50 ccm Toluol innerhalb von 4 Stdn. eintropfen. Wenn wie bei der gewöhnlichen Clemmensen-Reduktion die zu hydrierende Verbindung am Anfang auf einmal zugefügt wurde, blieb die Ausbeute viel schlechter. Nach 6-stdg. Erhitzen wurden nochmals 20 ccm konz. Salzsäure zugefügt, 2 Stdn. weiter erhitzt und dann unterbrochen. Nach dem Erkalten wurde die Toluol-Schicht abgetrennt und die wäßrige Schicht mit Äther ausgezogen. Die Toluol- und Äther-Lösung wurden vereinigt, mit Wasser und Bicarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und dann von den Lösungsmitteln befreit. Das so erhaltene Öl wurde 2-mal unter vermindertem Druck destilliert. Das als farbloses Öl gewonnene 6-Methyl-guajacol (Sdp.<sub>11</sub> 92—94°) verwandelte sich bald in farblose Säulen vom Schmp. 38—39.5°. Ausb. 9.2 g (67% d. Th.). Unsere Substanz ließ allerdings gegenüber der von Majima und Okazaki (Schmp. 41—42°) bezüglich ihrer Reinheit noch zu wünschen übrig; sie wurde aber ohne weitere Reinigung für die nachfolgenden Reaktionen benutzt.

<sup>23)</sup> R. Majima u. Y. Okazaki, B. 49, 1438 [1916]; J. u. P. Koetschet, Helv. chim. Acta 13, 476 [1930].

## 6-Methyl-4-allyl-guajacol (XV).

12.4 g des oben beschriebenen 6-Methyl-guajacols und 11 g Allyl-bromid wurden in wasserfreiem Aceton gelöst, 12.4 g wasserfreies Kalium-carbonat-Pulver zugefügt und das Ganze 20 Stdn. unter Rückfluß und Ausschluß von Feuchtigkeit in einem Wasserbad gekocht. Die Reaktionsmasse wurde dann in Wasser eingegossen, mit Petroläther ausgezogen, der Extrakt mit Natronlauge gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Das durch Abdampfen des Petroläthers gewonnene gelbe Öl wurde 2-mal im Vak. destilliert und so 6-Methyl-guajacol-allyl-äther ( $C_{11}H_{14}O_2$ ) als farbloses Öl vom Sdp.<sub>11</sub> 107—109° erhalten.  $d_4^{25}$ : 1.0128, Ausb. 13.5 g. Mit Eisenchlorid gab er keine Farbreaktion.

Die gesamte Menge des so entstandenen Allylathers wurde unter Erhitzung bis gegen 230—235° zur Claisenschen Phenol-allylather-Umlagerung angesetzt; als die heftigste Reaktion vorüber war, wurde 2½ Stdn. auf 250—255° erhitzt und 2-mal im Vak. rektifiziert. So bekamen wir das 6-Methyl-4-allyl-guajacol als gelbstichiges Öl vom Sdp.<sub>10</sub> 119—121°. Ausb. 7.5 g,  $d_4^{25}$ : 1.0428. In alkoholischer Lösung zeigt es mit Eisenchlorid eine blaugrüne Farbreaktion.

3.635 mg Sbst.: 9.882 mg CO<sub>2</sub>, 2.568 mg H<sub>2</sub>O.  
 $C_{11}H_{14}O_2$ . Ber. C 74.12, H 7.92. Gef. C 74.14, H 7.90.

Bis-*p*-nitro-benzoat des 6-Methyl-4-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-guajacols (II).

Unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln wie bei der Ozonisierung der Allyl-Verbindung (XI) wurde 6-Methyl-4-allyl-guajacol in Äthylacetat ozonisiert und der 3-Methyl-4-oxy-5-methoxy-phenyl-acet-aldehyd (XV) als gelber Sirup erhalten.

Ein kleiner Anteil (179 mg) des Aldehyds XV wurde dann in sein Semi-carbazon (Ausb. 180 mg) übergeführt, das aus Aceton farblose Säulen vom Schmp. 182° gab.

4.180 mg Sbst.: 8.552 mg CO<sub>2</sub>, 2.640 mg H<sub>2</sub>O.  
 $C_{11}H_{15}O_3N_3$ . Ber. C 55.67, H 6.38. Gef. C 55.80, H 6.54.

Der Aldehyd XV zeigte positive Fuchsinschwefligesäure- und Silber-spiegel-Reaktion und gab auch eine blaugrüne Farbreaktion mit Eisen-chlorid in alkoholischer Lösung.

Der Aldehyd wurde ebenso wie bei Verbindung I mit Zinkstaub und Eis-essig reduziert und in 6-Methyl-4-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-guajacol (II) übergeführt, das einen orangegelben Sirup bildet und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Farbreaktion zeigt.

Das Bis-*p*-nitro-benzoat der Verbindung II wurde nach der schon öfters beschriebenen Methode dargestellt und aus Äthylacetat + Alkohol umkristallisiert. Schwach gelbe Kryställchen von Schmp. 172.5—173.5°.

4.174 mg Sbst.: 9.214 mg CO<sub>2</sub>, 1.679 mg H<sub>2</sub>O. — 4.674 mg Sbst.: 0.238 ccm N (23.6°, 755.9 mm).

$C_{24}H_{20}O_9N_2$ . Ber. C 59.97, H 4.20, N 5.84. Gef. C 60.20, H 4.50, N 5.71.

Das Bis-*p*-nitro-benzoat der Verbindung II gab mit dem aus Naturstoff hergestellten Dihydro-coniferylalkohol-bis-*p*-nitro-benzoat (Schmp. 113° bis 113.5°) gemischt, eine Schmelzpunktserniedrigung.

Bis-*p*-nitro-benzoat des Dihydro-coniferylalkohols (III)  
(aus synthet. Produkt).

Der von uns nach H. Nomura und S. Hotta<sup>3)</sup> hergestellte Dihydro-coniferylalkohol (III) bildete eine wasserklare, äußerst zähflüssige Masse vom Sdp.<sub>16</sub> 197.5—198°, deren alkoholische Lösung mit alkohol. Eisenchlorid eine blaugrüne Farbreaktion zeigte. 364 mg des so erhaltenen Dihydro-coniferylalkohols wurden in das Bis-*p*-nitro-benzoat (Ausb. 842 mg, entspr. 88% d. Th., also viel besser bei der entspr. Verbindung aus natürlichem Dihydro-coniferylalkohol) übergeführt und aus Äthylacetat + Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelbe Tafeln vom Schmp. 121—121.5°.

4.239, 4.288 mg Sbst.: 9.335, 9.424 mg CO<sub>2</sub>, 1.706, 1.670 mg H<sub>2</sub>O. — 5.442 mg Sbst.: 0.290 ccm N (23.4°, 758 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 59.97, H 4.20, N 5.84. Gef. C 60.06, 59.94, H 4.50, 4.36, N 5.98.

Dihydro-coniferylalkohol-bis-benzoat (aus synthet. Produkt).

Von dem synthetisch erhaltenen Dihydro-coniferylalkohol (364 mg) wurde das Bis-benzoat (230 mg) hergestellt. Farblose Tafeln aus Benzol + Petroläther, Schmp. und Mischschmp. mit dem entspr. Derivat des Naturproduktes 63.5—64.5°.

3.345, 4.165 mg Sbst.: 9.060, 11.260 mg CO<sub>2</sub>, 1.730, 2.095 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 73.81, H 5.68. Gef. C 73.87, 73.73, H 5.79, 5.63.

Dihydro-coniferylalkohol-bis-phenylurethan (aus synthet. Produkt).

Aus 364 mg synthet. Dihydro-coniferylalkohol wurde das Bis-phenylurethan erhalten. Ausb. 590 mg (also viel besser als bei der Herstellung dieser Verbindung<sup>21)</sup> aus Naturstoff). Farblose lange Täfelchen aus Methanol. Schmp. und Mischschmp. mit der entspr. Verbindung aus Naturstoff 125° bis 126°.

3.818 mg Sbst.: 9.560 mg CO<sub>2</sub>, 2.005 mg H<sub>2</sub>O. — 5.105 mg Sbst.: 0.300 ccm N (24.2°, 758 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.54, H 5.76, N 6.67. Gef. C 68.29, H 5.88, N 6.60.

Synthese des Styraxinolaldehyds (V).

In eine Lösung von 5 g synthet. Dihydro-coniferylalkohol (III) in einem Gemisch von 100 ccm 95-proz. Alkohol<sup>5)</sup> und 30 ccm Chloroform, die im Wasserbad im Sieden erhalten wurde, ließ man eine Lösung von 16 g Ätzkali in 16 g Wasser innerhalb von 2.5 Stdn. zutropfen. Dann wurde der größte Teil des Alkohols und Chloroforms abgedampft und so viel Wasser zugefügt, bis das abgeschiedene Kaliumchlorid gelöst war. Dann wurde mit Äther gewaschen, die wäßrige Schicht abgetrennt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert; die ätherische Lösung wurde schließlich mit einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfit ausgezogen. Die abgetrennte

Bisulfit-Lösung wurde nach 10 Min. langem Erwärmen auf dem Wasserbad mittels Soda zerlegt, mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther entfernt und so der rohe Styraxinolaldehyd (V) als orangegelber Sirup erhalten. Ausb. 1.06 g, entspr. 19% d. Th. (Maximal-Ausb. von mehrmaligen Versuchen).

Die Fuchsinschwefligesäure- und Silberspiegel-Reaktion verlief bei diesem Aldehyd positiv, und seine alkoholische Lösung zeigte mit Eisenchlorid eine grüne Farbreaktion mit einem Stich ins Blaue. Alle diese qualitativen Reaktionen stimmten gut mit denen der betreffenden Verbindung (III. Mitteil., Formel IV) aus Naturstoff überein. Auch bei den unten beschriebenen drei Derivaten war dies der Fall.

#### Styraxinolaldehyd-semicarbazone (aus synthet. Produkt).

Aus 220 mg synthet. Styraxinolaldehyd wurden in üblicher Weise 100 mg Semicarbazone erhalten; farblose lange Täfelchen aus Alkohol + Wasser. Es sintert bei etwa 145° und schmilzt bei 188.5° unt. Zers.; taucht man es in ein auf 180° erwärmtes Bad ein, so zersetzt es sich sofort ohne zu schmelzen. Das Semicarbazone enthält 1 Mol. Krystallwasser.

4.085 mg Sbst.: 7.569 mg CO<sub>2</sub>, 2.423 mg H<sub>2</sub>O. — 3.982 mg Sbst. bei 8 mm, 80°, 10 Std. erhitzt: H<sub>2</sub>O-Verlust 0.245 mg.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 50.49, H 6.71, H<sub>2</sub>O 6.32. Gef. C 50.53, H 6.64, H<sub>2</sub>O 6.15.

Das entwässerte Semicarbazone schmilzt, genau so wie das aus Naturstoff bei 188.5° (Zers.).

3.747 mg Sbst.: 7.420 mg CO<sub>2</sub>, 2.119 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 53.89, H 6.41. Gef. C 54.01, H 6.33.

#### Styraxinolaldehyd-phenylhydrazone (aus synthet. Produkt).

Aus 220 mg synthet. Styraxinolaldehyd wurden in bekannter Weise 106 mg Phenylhydrazone erhalten, das aus Alkohol gelbe viereckige Täfelchen vom Schmp. 152.5° bildet.

5.096 mg Sbst.: 0.417 ccm N (24°, 759.7 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 9.34. Gef. N 9.22.

#### Styraxinol-aldazin (aus synthet. Produkt).

Wurde dargestellt wie das Aldazin aus natürlichem Styraxinolaldehyd; gelbe lange Nadeln aus Methanol, Schmp. 185.5—186°. In alkoholischer Lösung färbte sich sowohl das Aldazin natürlichen als auch synthetischen Ursprungs mit Eisenchlorid dunkel-grünlich, mit Cupriacetat gelb-bräunlich. Wegen Substanzmangels konnten wir keine Analyse ausführen.

Hrn. Prof. Dr. Rikō Majima möchten wir für seine vielseitige Unterstützung bestens danken und auch der „Imperial Academy of Japan“ sind wir für die Gewährung eines Stipendiums zu großem Dank verpflichtet.