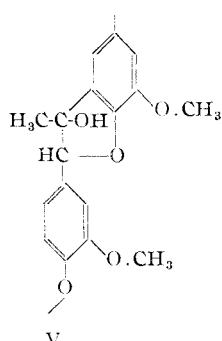
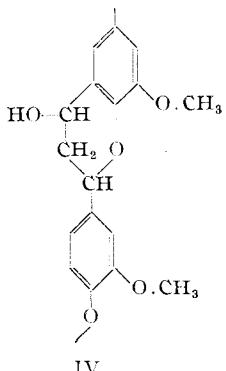
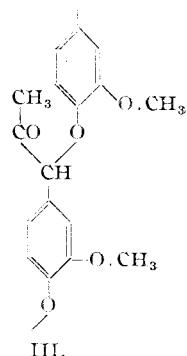
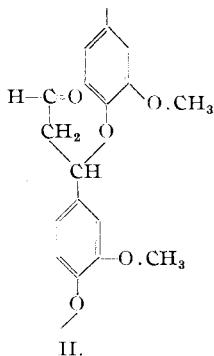
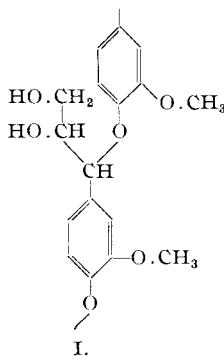


366. Hermann Richtzenhain: Die Spaltung von Ätherbindungen mit Bisulfit und Thioglykolsäure. Modelle zur Chemie des Lignins.
XXVII. Mitteil. über Lignin*).

[Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide, Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 20. November 1939.)

Lignin wird nach K. Freudenberg¹⁾ heute als Produkt aufgefaßt, das durch fortlaufende Verätherung von Phenylpropanderivaten aufgebaut ist, wie die Formeln I—III zeigen. Im Fichtenlignin überwiegt unter den aromatischen Resten der Guajacylrest neben Piperonyl- und wenig Syringylresten, während im Buchenlignin ein Drittel bis die Hälfte Syringylreste neben Guajacylresten vorhanden sind²⁾. Außer durch Verätherung sind die Phenylpropanderivate auch noch durch Kondensationsvorgänge miteinander verknüpft, die sich zum Teil schon physiologisch in der lebenden Zelle, weiterhin postmortal in der Pflanze und bei der Isolierung des Lignins vollziehen, und die zu Benzopyran- oder Benzofuransystemen nach Art von IV und V führen können.

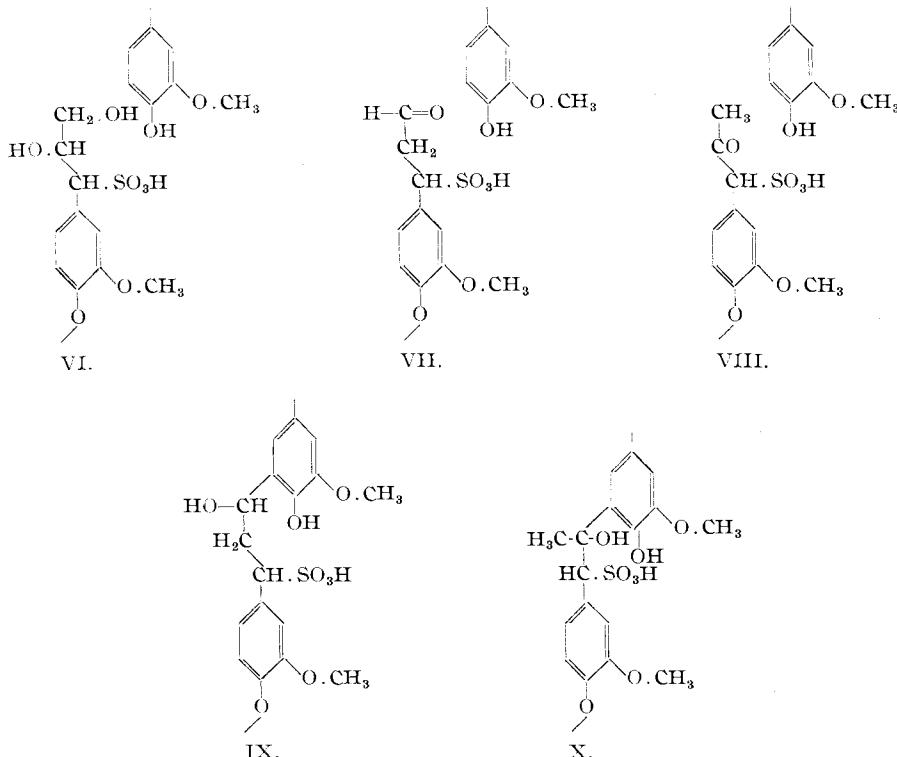


*) XXVI. Mitt.: B. **72**, 1890. Für die Ausführung einzelner Versuche danke ich Hrn. Proinsias O'Colla.

¹⁾ Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe, II. Bd., Wien [1939].

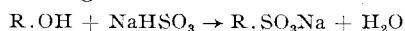
²⁾ K. Freudenberg u. H. Fr. Müller, B. **71**, 1821 [1938].

Bei der technischen Kochung von Holz oder Lignin mit Bisulfitlösung tritt unter Bildung der Ligninsulfonsäure in jede 3. bis 4. Lignineinheit eine Sulfogruppe ein, wobei man annehmen muß, daß eine Ätherbindung — die auch einem Pyran- oder Furanring angehören kann — aufgesprengt wird, da gleichzeitig phenolische Gruppen freigelegt werden (VI—X). Nach der Methylierung liefert die Ligninsulfonsäure bei der Oxydation Veratrumsäure



und Isohemipinsäure³⁾). Bei der von B. Holmberg⁴⁾ gefundenen Reaktion des Lignins mit Thioglykolsäure in Gegenwart von Salzsäure tritt ungefähr in jede Lignineinheit ein Thioglykolsäurerest ein. Diese Reaktion läßt sich in der gleichen Weise deuten wie die mit Bisulfit. Man setze in den Formeln VI—X an die Stelle von $-\text{SO}_3\text{H}$ den Rest $-\text{S}-\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

B. Holmberg hat bereits nach Modellen gesucht, um die Reaktion des Lignins mit Bisulfit und Thioglykolsäure zu studieren. Er fand, daß Phenylcarbinole, z. B. Methylphenylcarbinol und Benzhydrol, beim Erhitzen mit Bisulfit nach der Gleichung



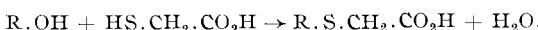
neben Äthern die entsprechenden Sulfosäuren bilden⁵⁾. Eine gleichartige Reaktionsweise stellte er bei der Umsetzung einer Anzahl von Phenylcarbi-

³⁾ K. Freudenberg, Monatsh. Chem. **69**, 154 [1936].

⁴⁾ B. Holmberg, Ing. Vet. Akad. Handl. **1930**, Nr. 103; B. **69**, 115 [1936].

⁵⁾ Svensk. kem. Tidskr. **58**, 207 [1936].

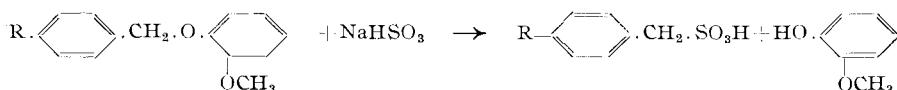
nolen mit Thioglykolsäure fest⁶⁾), wobei sich die entsprechenden Sulfidsäuren bilden:



Durch diese Versuche kann sicher die Bildung eines Teiles der Ligninsulfonsäure und der Ligninthioglykolsäure erklärt werden, denn die Formeln IV und V enthalten Carbinole, die in der angegebenen Weise reagieren können. Vollständig kann aber der Ligninaufschluß durch diese Reaktion nicht erklärt werden, denn man würde außer acht lassen, daß außer dem Eintritt von Sulfogruppen oder Thioglykolsäureresten in das Ligninmolekül auch freie Phenolgruppen gebildet werden, was auf eine Ätherspaltung hindeutet. Holmberg fand dann auch⁷⁾, daß Carbinoläther, z. B. der Äthyläther des Methylphenylcarbinols und des Benzhydrols durch Thioglykolsäure zu den entsprechenden Sulfidsäuren aufgespalten werden können.

In Anbetracht der technischen Bedeutung der Bisulfitspaltung wurden diese und die Thioglykolsäurespaltung nun an einigen Guajacyläthern von Phenylcarbinolen untersucht, die dem Lignin konstitutionell besonders nahestehen. Benzylguajacyläther konnte durch mehrstdg. Erhitzen mit Thioglykolsäure und Salzsäure sowie durch Erhitzen mit Bisulfitlösung auf 135° nicht gespalten werden. Beim Erhitzen mit Schwefliger Säure auf 135° wurde der Äther zu Benzylalkohol und Guajacol aufgespalten.

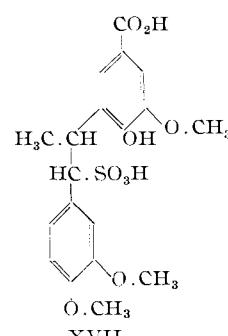
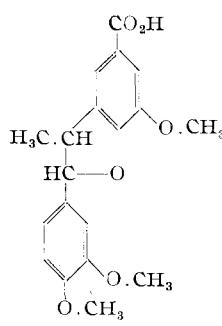
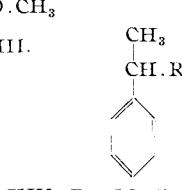
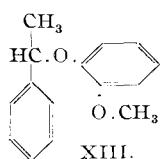
Anders verhalten sich die Guajacyläther von substituierten Benzylalkoholen, z. B. der *p*-Nitrobenzyl-(XI) und der Anisylguajacyläther (XII), die aus Nitrobenzylchlorid bzw. Anisylchlorid und Guajacolnatrium dargestellt wurden. Sie bilden sowohl beim Erhitzen mit Bisulfitlösung wie auch mit Schwefliger Säure *p*-Nitrobenzylsulfonsäure bzw. Anisylsulfonsäure.



XI. R = NO₂. XII. R = O.CH₃.

Mit Thioglykolsäure reagierten beide Äther nicht.

Die größte Ähnlichkeit mit der Reaktionsweise des Lignins zeigte der Guajacyläther des Methylphenylcarbinols (XIII), der aus α -Chloräthylbenzol



⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 141, 93 [1934].

⁷⁾ Svensk kem. Tidskr. 57, 257 [1935].

und Guajacolnatrium dargestellt wurde. Nach 24-stdg. Schütteln mit Bisulfitslösung bei 135° war ungefähr ein Drittel des Äthers zu Phenyl-äthyl- α -sulfonsäure (XIV) und Guajacol aufgespalten. Auch durch Erhitzen mit Schwefliger Säure tritt die Spaltung ein. Die gebildete Sulfonsäure wurde durch die Darstellung ihres β -Naphthylaminsalzes nach Holmberg⁴⁾ identifiziert. Durch Erwärmen dieses Äthers mit Thioglykolsäure und Salzsäure auf dem Wasserbad trat eine teilweise Aufspaltung zur Phenyläthyl- α -thioglykolsäure (XV) ein. Da diese Säure nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, wurde sie nach Holmberg⁵⁾ mit Kaliumpersulfat zur Phenyläthyl- α -sulfinessigsäure oxydiert. Beim Erhitzen des Methylphenylcarbinolguajacyläthers mit Methanol und konz. Salzsäure tritt ebenfalls teilweise Spaltung in Carbinolmethyläther und Guajacol ein. Diese Spaltung läßt sich vollkommen mit der Bildung von Methanolguajacol vergleichen. Man setze in den Formeln VI—VIII an die Stelle von $-\text{SO}_3\text{H}$ den Rest $-\text{OCH}_3$ ein.

Für diejenigen Einheiten im Lignin, die nicht zu Furan- oder Pyranringen kondensiert sind (I—III), kann man demnach mit Sicherheit annehmen, daß eine Spaltung mit Bisulfit, Thioglykolsäure und Methanol-Salzsäure so verläuft, wie es in den Formeln VI—VIII dargestellt ist. Ist eine Kondensation zu Furan- oder Pyransystemen (IV und V) eingetreten, so können diese Einheiten, wie bereits erwähnt, in der Weise reagieren, daß sich die OH-Gruppen mit Thioglykolsäure oder Bisulfit umsetzen. Außerdem kann aber auch ein sauerstoffhaltiger Ring nach IX und X aufgespalten werden. Daß tatsächlich eine solche Aufspaltung möglich ist, wurde bereits von K. Freudenberg, M. Meister und E. Flickinger an der Erdtmannschen Säure (XVI) nachgewiesen, welche eine Sulfonsäure der Formel XVII bildet⁸⁾.

Es wurde nun untersucht, ob sich auch noch andere Verbindungen mit einem Furan- oder Pyranring in gleicher Weise aufspalten lassen. An Verbindungen des Furantyps wurde α -Methylcumaran⁹⁾, α -Methyl- β -phenylcumaran¹⁰⁾ und 2-Phenylcumaron¹¹⁾ untersucht, aber ohne Erfolg. Sämtliche Verbindungen ließen sich nicht aufspalten. Von Pyranverbindungen wurde Flavan, 8-Methoxy-flavan und Flavanon untersucht. Zur Darstellung des 8-Methoxy-flavans wurde analog der Claisenschen Flavansynthese¹²⁾ verfahren. Es wurde zuerst Guajacolnatrium in Benzolsuspension mit Cinnamylbromid umgesetzt, wobei neben Cinnamylguajacyläther Cinnamylguajacol (XVIII) in einer Ausbeute von 29% erhalten wurde. Beim Erhitzen mit wasser-

⁸⁾ B. **70**, 506 [1937]. Von der damals beschriebenen Sulfonsäure (XVII) wurde inzwischen von K. Freudenberg und K. Adam durch Methylierung mit Diazomethan ein Methoxydimethylester vom Schmp. 145° erhalten, der aus Methanol in Prismen krystallisiert und dem die folgende Konstitution zukommt:

3.995 mg Sbst.: 8.26 mg CO_2 , 2.22 mg H_2O . —
4.229 mg Sbst.: 2.145 mg BaSO_4 . — 3.047 mg Sbst.:
11.07 ccm n_{50}^{D} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

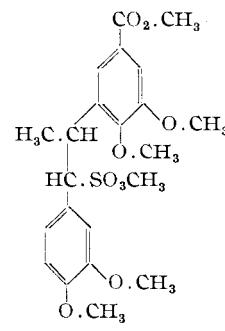
$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{S}$. Ber. C 56.42, H 5.98, S 6.83, OCH_3 39.74.
Gef., 56.39, „ 6.22, „ 6.96, „ 39.72.

⁹⁾ Darst. vergl. L. Claisen, A. **401**, 27 [1913].

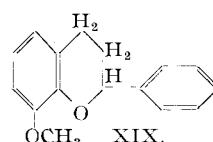
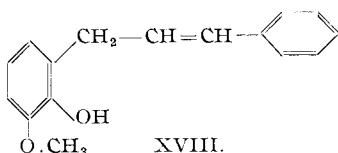
¹⁰⁾ Darst. vergl. L. Claisen u. E. Tietze, B. **58**, 280 [1925].

¹¹⁾ Darst. vergl. S. Kawai, T. Nakamaru u. N. Sugiyama, B. **72**, 1146 [1939].

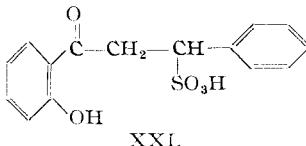
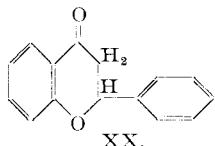
¹²⁾ A. **442**, 234 [1925].



freier Ameisensäure ging es in ein alkaliunlösliches Produkt über, das zwar nicht krystallisiert erhalten werden konnte, aber in Analogie zum Flavan wohl als 8-Methoxy-flavan (XIX) angesehen werden kann. Bei den Spaltversuchen mit Thioglykolsäure wurde Flavan und 8-Methoxy-flavan unverändert zurückhalten, während beim Erhitzen mit Bisulfit und Schwefliger Säure eine teilweise Verharzung, aber keine Bildung einer Sulfonsäure festgestellt werden konnte. Bei der Untersuchung des Flavanons (XX) zeigte sich, daß eine im sauerstoffhaltigen Ring vorhandene Carbonylgruppe die



Aufspaltung dieses Ringes begünstigt, denn es gelang sowohl mit Bisulfit, als auch mit währ. Schwefliger Säure eine Spaltung unter Bildung einer Sulfonsäure, welche als Natrium- und als β -Naphthylaminsalz isoliert wurde. Das farblose Mononatriumsalz löste sich mit intensiv gelber Farbe in überschüssiger Lauge und ließ sich mit Diazoniumsalzen kuppeln. Auf Grund dieser Reaktionen und der Analyse kann wohl mit Sicherheit angenommen werden, daß der entstandenen Säure die Konstitution einer β -[2-Oxy-benzoyl]-phenyläthyl- α -sulfonsäure (XXI) zuzuschreiben ist. Mit



Thioglykolsäure tritt keine Spaltung des Flavanons ein. Durch diese Aufspaltung des Flavanons ist ein neuer Beweis erbracht, daß eine Aufspaltung von sauerstoffhaltigen Ringen im Lignin unter den Bedingungen der Sulfitkochung möglich ist.

Hrn. Prof. K. Freudenberg bin ich für die vielseitigen Anregungen während der Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Den HHrn. Dr. E. Wiesenberg und Dr. J. Harand danke ich für die Ausführung der Mikroanalysen.

Beschreibung der Versuche.

Spaltversuche mit *p*-Nitrobenzylguajacyläther.

p-Nitrobenzylguajacyläther: Zu einer Lösung von 11.5 g Natrium in 250 ccm absol. Methanol gibt man 62 g Guajacol, trägt in die auf dem Wasserbad erwärmte Lösung 85 g *p*-Nitrobenzylchlorid ein und erhitzt 10 Stdn. Nun saugt man heiß vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und läßt die Flüssigkeit erkalten, wobei sie zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Nach dem Absaugen wird das Produkt aus Methanol umkristallisiert, wobei man es in hellgelben Blättchen vom Schmp. 76° erhält, Ausb. 79%.

4.864 mg Sbst.: 11.58 mg CO₂, 2.24 mg H₂O. — 3.801 mg Sbst.: 0.187 ccm N₂ (23°, 759 mm).

C₁₄H₁₈O₄N. Ber. C 64.84, H 5.09, N 5.41. Gef. C 64.93, H 5.15, N 5.67.

Spaltung mit Natriumbisulfit: 8 g Nitrobenzylguajacylätther wurden mit 300 ccm Natriumbisulfitlösung (1.4% NaOH und 4% SO₂) 48 Stdn. bei 135° geschüttelt. Der Bombeninhalt wurde im Vak. entgast, mit Natronlauge neutralisiert, der ungelöste Äther abfiltriert und durch Aufnehmen in Methanol von beigemengtem Schwefel getrennt. Es waren 4.7 g (59%) unveränderter Äther vorhanden. Beim Versetzen der eingegangten wäßr. Lösung mit salzaurem β-Naphthylamin entstand eine voluminöse Fällung, aus welcher durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol das Naphthylaminsalz der *p*-Nitrobenzylsulfonsäure in gelblichen Prismen vom Schmp. 207—208° (Zers.) erhalten wurde.

5.578 mg Sbst.: 0.378 ccm N₂ (19°, 753 mm).

C₁₇H₁₆O₅NS. Ber. N 7.77. Gef. N 7.85.

Spaltung mit wäßriger Schwefliger Säure: 8 g Nitrobenzylguajacylätther wurden mit 300 ccm Schwefliger Säure (4% SO₂) 48 Stdn. bei 135° geschüttelt und wie oben aufgearbeitet. Es waren 6.9 g (86%) unveränderter Äther vorhanden, und es wurde dementsprechend weniger Naphthylaminsalz isoliert.

Spaltversuche mit *p*-Methoxybenzylguajacylätther.

***p*-Methoxybenzylguajacylätther:** In einem Bombenrohr wurden 4.6 g Natrium in 50 ccm trocknem Methanol gelöst, dann 25 g Guajacol zugegeben und nun Methanol im Vak. abgesaugt. Das zurückgebliebene Guajacol-natrium wurde mit 32 g Anisylchlorid unter Zugabe von Glasperlen 5 Stdn. bei 130° geschüttelt. Nach dem Abkühlen wurde der Bombeninhalt mit Wasser versetzt und das Ungelöste in Äther aufgenommen, der zur Entfernung von Guajacolresten mit Natronlauge und Wasser gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Die Ätherlösung hinterließ nach Abdampfen des Äthers einen Rückstand von 35 g, der beim Anreiben mit Alkohol krystallisierte. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man den Anisylguajacylätther in farblosen Blättchen vom Schmp. 97°.

4.491 mg Sbst.: 12.12 mg CO₂, 2.62 mg H₂O. — 2.598 mg Sbst.: 12.97 ccm n/50-Na₂S₂O₃.

C₁₅H₁₆O₃. Ber. C 73.73, H 6.61, OCH₃ 25.01. Gef. C 73.60, H 6.53, OCH₃ 25.21.

Spaltung mit Thioglykolsäure: 2.44 g *p*-Methoxybenzylguajacylätther wurden mit 0.92 g Thioglykolsäure in 12 ccm 2-*n*. Salzsäure 9 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Mischung wurde mit Natronlauge neutralisiert und die ungelöste Substanz in Äther aufgenommen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterließ nach Abdampfen des Äthers 2.37 g Rückstand, der beim Impfen mit Anisylguajacylätther krystallisierte, nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 96—97° schmolz und sich als Ausgangsmaterial erwies. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei eine geringe Trübung auftrat; es konnte aber kein Reaktionsprodukt isoliert werden.

Spaltung mit Natriumbisulfitlösung: 2 g Anisylguajacylätther wurden mit 100 ccm Natriumbisulfitlösung (1.4% NaOH und 4% SO₂) 48 Stdn. bei 135° geschüttelt, wobei die Hauptmenge des Äthers in Lösung gegangen war. Der Bombeninhalt wurde im Vak. vom überschüssigen Schwefeldioxyd befreit, mit Natronlauge neutralisiert und ausgeäthert. Aus dieser Ätherlösung wurden 0.54 g Anisylguajacylätther zurückerhalten. In die wäßr. Lösung wurde bis zur Sättigung Kohlensäure geleitet, worauf sich

das in Freiheit gesetzte Guajacol mit Äther extrahieren ließ. Nun wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absol. Alkohol extrahiert. Beim Einengen des Alkoholextraktes schieden sich farblose Blättchen (1.15 g) aus. Sie wurden zur Reinigung in wenig heißem Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt, wobei sie sich wieder gut krystallisiert ausschieden. Sie erwiesen sich als Natriumsalz der Anisylsulfonsäure.

3.677 mg Sbst.: 1.180 mg Na₂SO₄.

C₈H₉O₄NSNa. Ber. Na 10.26. Gef. Na 10.39.

0.1 g des anisylsulfonsauren Natriums wurde in heißem Wasser gelöst und mit einer wäßr. Lösung von 0.1 g β-Naphthylaminchlorhydrat versetzt, wobei ein dicker Niederschlag ausfiel, der nach Umkristallisieren aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 261° (Zers.) erhalten wurde.

3.919 mg Sbst.: 9.00 mg CO₂, 1.885 mg H₂O. — 9.669 mg Sbst.: 0.378 ccm N₂ (23°, 759 mm).

C₁₈H₁₉O₄NS. Ber. C 62.58, H 5.55, N 4.06. Gef. C 62.63, H 5.38, N 4.50.

Spaltung mit wäßriger Schwefliger Säure: 2 g Anisylguajacyl-äther wurden mit 100 ccm 4-proz. Schwefliger Säure 48 Stdn. bei 135° geschüttelt und wie oben aufgearbeitet. Es wurden 1.51 g Anisylguajacyl-äther zurückgewonnen und außerdem 0.36 g anisylsulfonsaures Natrium erhalten, das durch Darstellung des β-Naphthylaminsalzes identifiziert wurde.

Spaltversuche mit Methylphenylcarbinol-guajacyläther.

Methylphenylcarbinol-guajacyläther: In einem Bombenrohr wurden 2.3 g Natrium in 25 ccm trocknem Methanol gelöst, dann 12.4 g Guajacol zugegeben und nun Methanol im Vak. abgesaugt. Das zurückgebliebene Guajacolnatrium wurde mit 14 g α-Chloräthylbenzol 8 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Bombeninhalt mit verd. Natronlauge versetzt und ausgeäthert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung wurde eingeengt und der Rückstand im Vak. destilliert. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 125—135°/0.1 mm über. Nach mehrmaliger Fraktionierung hatte die Substanz den Sdp._{0,1} 128—130°. Farbloses Öl von schwachem Geruch, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

4.686 mg Sbst.: 13.49 mg CO₂, 3.06 mg H₂O. — 4.043 mg Sbst.: 5.21 ccm n/₅₀ Na₂S₂O₃.

C₁₅H₁₆O₂. Ber. C 78.90, H 7.07, OCH₃ 13.59. Gef. C 78.52, H 7.30, OCH₃ 13.33.

Spaltung mit Thioglykolsäure: 2.3 g Methylphenylcarbinol-guajacyläther wurden mit 1 g Thioglykolsäure in 10 ccm 2-n. Salzsäure 19 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit Natronlauge neutralisiert und ausgeäthert. Die Ätherlösung hinterließ nach Abdestillieren des Äthers 1.8 g alkaliunlösliches Öl, das im Vak. bei 126—130°/0.1 mm überging (Ausgangsmaterial). Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei sich eine ölige Substanz ausschied, welche mit Wasser mehrmals gewaschen wurde: 0.4 g α-Phenyläthylthioglykolsäure. Da diese Substanz nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, wurde sie nach Holmberg⁷⁾ mit Kaliumpersulfat zur α-Phenyläthylsulfinsäure oxydiert, welche entsprechend den Angaben von Holmberg den Schmp. 115—116° zeigte.

3.826 mg Sbst.: 7.91 mg CO₂, 2.01 mg H₂O. — 5.728 mg Sbst.: 6.206 mg BaSO₄.

C₁₀H₁₂O₃S. Ber. C 56.58, H 5.75, S 15.09. Gef. C 56.39, H 5.88, S 14.88.

Spaltung mit Natriumbisulfatlösung: 1.5 g Methylphenylcarbinol-guajacyläther wurden mit 100 ccm Natriumbisulfatlösung (1.4% NaOH und 4% SO₂) 24 Stdn. bei 135° geschüttelt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch neutralisiert und ausgeäthert. Es waren noch 1.02 g unveränderter Äther vorhanden. Durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung wurde Guajacol in Freiheit gesetzt und konnte ausgeäthert werden (0.2 g). Nun wurde die währ. Lösung eingedampft und das Natriumsalz der Phenyläthyl- α -sulfonsäure mit absol. Alkohol extrahiert. Es gingen dabei 0.33 g in Lösung.

4.111 mg Sbst.: 1.400 mg Na₂SO₄.

C₈H₉O₃SnA. Ber. Na 11.05. Gef. Na 11.02.

Mit salzaurem β -Naphthylamin wurde aus dem Natriumsalz das bereits von B. Holmberg dargestellte Naphthylaminsalz vom Schmp. 198—200° erhalten.

Spaltung mit währiger Schwefliger Säure: 1.5 g Methylphenylcarbinol-guajacyläther wurden mit 100 ccm einer 4-proz. Schwefligen Säure 24 Stdn. bei 135° geschüttelt. Nach Entfernung der überschüssigen Schwefligen Säure im Vak. wurde die Reaktionsmischung mit Natriumbicarbonat neutralisiert und ausgeäthert. Die Ätherlösung enthielt neben etwas Schwefel und Guajacol noch 1.33 g Ausgangsmaterial. Aus der währ. Lösung wurde, wie oben beschrieben, eine kleine Menge phenyläthylsulfonsaures Natrium isoliert und als Naphthylaminsalz identifiziert.

Spaltung mit Methanol-Salzsäure: 2 g Methylphenylcarbinol-guajacyläther wurden mit 18 g Methanol und 2 g konz. Salzsäure 19 Stdn. auf 135° erhitzt. Nach Abdestillieren des Methanols wurde der Rückstand mit Natronlauge versetzt und dann ausgeäthert. Der Ätherrückstand (1.3 g) enthielt neben Ausgangsmaterial ein Produkt, das bei 12 mm bei einer Ölbadtemperatur von 80° destillierte. Es war der Methyläther des Methylphenylcarbinols.

2.727 mg Sbst.: 6.11 ccm n₁₀₀-Na₂S₂O₃.

C₉H₁₂O. Ber. OCH₃ 22.78. Gef. OCH₃ 23.19.

Aus der alkalischen Lösung konnten nach Ansäuern 0.3 g Guajacol isoliert werden.

8-Methoxy-flavan.

Cinnamylguajacol (XVIII): 4.6 g Natriumdraht wurden in 150 ccm Benzol mit 24.8 g Guajacol auf dem Wasserbad 6 Stdn. erhitzt und zu dem entstandenen Brei von Guajacolnatrium 40 g Cinnamylbromid in 50 ccm Benzol zugegeben und noch 5 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nun wurde das ausgeschiedene Natriumbromid abfiltriert und das Benzol im Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 150 ccm währ.-methylalkohol. Kalilauge versetzt, wobei Cinnamylguajacol in Lösung ging, während Cinnamylguajacyl-äther größtenteils ungelöst blieb und abzentrifugiert werden konnte. Die alkalische Lösung wird zur völligen Entfernung des Äthers noch 3—5-mal mit 100 ccm Petroläther ausgeschüttelt, dann angesäuert und ausgeäthert. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vak. destilliert. Nach einem geringen Vorlauf destillierte die Hauptmenge bei 165—175°/0.1 mm über und erstarnte sofort krystallin. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther erhielt man die Substanz in Nadeln vom Schmp. 51—52°. Ausb. 14 g (29% d. Th.).

3.749 mg Sbst.: 10.93 mg CO₂, 2.32 mg H₂O.

C₁₆H₁₆O₂. Ber. C 79.96, H 6.71. Gef. C 79.51, H 6.92.

Mit Essigsäureanhydrid wurde daraus ein in Blättchen krystallisierendes Acetat vom Schmp. 88° (aus Alkohol oder Petroläther) erhalten.

4.272 mg Sbst.: 11.98 mg CO₂, 2.51 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₃. Ber. C 76.56, H 6.43. Gef. C 76.48, H 6.57.

Als Nebenprodukt wurde Cinnamylguajacyläther erhalten. Er krystallisierte aus Methanol in derben Prismen vom Schmp. 76—77°.

4.510 mg Sbst.: 5.64 ccm n₅₀-Na₂S₂O₃.

C₁₆H₁₆O₂. Ber. CCH₃ 12.91. Gef. OCH₃ 12.94.

Ringschluß zu 8-Methoxy-flavan: 5 g Cinnamylguajacol wurden mit 50 ccm wasserfreier Ameisensäure 20 Stdn. gekocht. Nun wurde mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge neutralisiert und die ungelöste Substanz abgetrennt. Zur Abtrennung von unverändertem Cinnamylguajacol wurde sie mit wäßr.-methylalkohol. Kalilauge behandelt, wonach 2.4 g (48%) ungelöst blieben. Dieses Produkt, das nicht krystallisiert erhalten werden konnte, wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Ligroin und Cyclohexan gereinigt. Gelbliches Pulver vom Schmp. 130—132°.

3.641 mg Sbst.: 10.64 mg CO₂, 2.31 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₂. Ber. C 79.96, H 6.71. Gef. C 79.90, H 7.16.

Spaltversuche mit Flavanon.

Spaltung mit Natriumbisulfit: 2.5 g Flavanon wurden mit 250 ccm Natriumbisulfit-Lösung (4% SO₂ und 1.4% NaOH) 48 Stdn. bei 135° geschüttelt. Die gelbe Lösung wurde von 1.55 g eines braunen zähen Öls (mit Schwefel verunreinigtes Flavanon) abgetrennt, mit Natronlauge neutralisiert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit absol. Alkohol extrahiert, wobei das Natriumsalz der gebildeten Sulfonsäure in Lösung ging. Nach Abdampfen des Alkohols hinterblieb es in schwach gelben Kristallen, die zur Entfernung von etwas Flavanon mit Äther gewaschen wurden. Ausb. 1.7 g. Nach Umkrystallisieren aus Wasser wurden farblose, 6-eckige Blättchen erhalten, die noch Krystallwasser enthielten, das durch Trocknen im Vak. bei 110° entfernt wurde.

6.849 mg Sbst.: 13.65 mg CO₂, 2.715 mg H₂O. — 4.775 mg Sbst.: 3.44 mg BaSO₄. C₁₅H₁₂O₃NSa. Ber. C 54.86, H 3.99, S 9.75. Gef. C 54.35, H 4.44, S 9.90.

Aus dem Natriumsalz wurde mit salzaurem β-Naphthylamin das in Wasser schwer lösliche Naphthylaminsalz erhalten. Es krystallisierte aus heißem Alkohol, in dem es leicht löslich ist, in farblosen verfilzten Nadeln vom Schmp. 191—192° (Zers.).

3.908 mg Sbst.: 9.55 mg CO₂, 1.88 mg H₂O. — 8.800 mg Sbst.: 0.285 ccm N₂ (25°, 742 mm).

C₂₅H₂₃O₅NS. Ber. C 66.79, H 5.16, N 3.12. Gef. C 66.65, H 5.38, N 3.28.

Außer dem Naphthylaminsalz ist auch das Barium- und das Bleisalz schwer löslich.

Spaltung mit wäßriger Schwefliger Säure: 2.5 g Flavanon wurden mit 250 ccm 4-proz. Schwefliger Säure 48 Stdn. bei 135° geschüttelt und wie oben aufgearbeitet. Der ölige Rückstand betrug 1.9 g. Es wurde das gleiche Natrium- und Naphthylaminsalz wie oben erhalten, nur in etwas schlechterer Ausbeute.