

Debye-Aufnahmen: Zur Charakterisierung der Verbindungen wurden die Debyeogramme aufgenommen. CuK $\alpha$ -Strahlung, nickelgefiltert, Kammerdurchmesser 57.3 mm. Es ergab sich für 2r in mm:

#### Dimethoxysulfamid

12.5 (ss); 15.0 (sst); 17.0 (st); 18.4 (st); 19.5 (st); 20.7 (ss); 22.8 (sst); 23.8 (st); 25.7 (m); 27.2 (m); 28.2 (s); 29.8 (m); 31.5 (m); 35.2 (s); 36.6 (m); 37.6 (m); 39.0 (ss); 40.2 (s); 41.3 (s); 42.2 (s); 45.2 (s); 46.3 (s); 47.4 (s); 49.1 (s); 54.0 (s); 56.3 (ss); 57.6 (ss); 60.4 (s); 61.8 (ss); 64.2 (s); 70.5 (ss); 74.7 (s); 76.0 (s); 81.7 (s).

#### Natriumsalz des Dimethoxysulfamids

14.5 (st); 17.9 (m); 22.1 (m); 23.8 (st); 25.5 (s); 27.3 (m); 29.7 (st.); 32.2 (st); 34.3 (ss); 36.5 (s); 39.0 (ss); 41.8 (m); 43.0 (ss); 45.8 (ss); 48.1 (m); 50.2 (s); 53.0 (s); 55.5 (m); 58.9 (s); 59.6 (s); 62.0 (m); 65.0 (ss); 66.5 (ss); 68.5 (ss); 70.0 (m); 74.0 (m); 84.5 (s); 86.3 (s).

#### Dimethoxysulfamid-disulfonsäureanhydrid

13.0 (sst); 14.6 (sst); 17.2 (st); 19.2 (ss); 20.8 (m); 23.0 (st); 26.0 (st); 27.2 (s); 28.5 (st); 31.0 (m); 35.0 (m); 36.0 (ss); 37.5 (st); 39.0 (ss); 41.8 (s); 43.6 (m); 45.0 (m); 49.7 (m); 54.0 (ss); 55.5 (ss); 58.2 (ss); 61.0 (ss); 63.2 (ss); 66.7 (s); 67.8 (s); 69.0 (s); 70.5 (s).

### 30. Karl Kratzl und Werner Schweers: Über die papierchromatographische Trennung der monomeren Äthanolyseprodukte des Lignins, III<sup>1)</sup>

[Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien]

(Eingegangen am 13. Juli 1955)

*Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zu seinem 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet*

Es wird über die Trennung von Phenylpropanderivaten mit Syringa- und *p*-Hydroxyphenyl-Gruppierung sowie über die Äthanolysierbarkeit von Hartholz ligninen und einem Kunstlignin (DHP nach K. Freudenberg), das durch enzymatische Dehydrierung von *p*-Hydroxymethylalkohol gewonnen wurde, berichtet.

In früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> haben wir über die papierchromatographische Trennung einer Reihe von Phenylpropankörpern mit Guajacyl (4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)-Gruppierung, wie sie bei der Äthanolyse des Fichtenholzes erhalten werden, berichtet. Bei unseren weiteren Arbeiten wurde in diese Reihe auch das 1-Äthoxy-1-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]-propanon-(2) (im folgenden mit VI(A) bezeichnet)\*) aufgenommen. Wir hatten diese Verbindung bislang nicht berücksichtigt, da sie aus Holzäthanolysaten von H. Hibbert<sup>2)</sup> nur in sehr geringen Mengen erhalten wurde. Inzwischen ist es J. A. F. Gardner<sup>3)</sup> gelungen, VI (A) sowohl durch papierchromatographische, wie auch durch präparative Methoden bei der Äthanolyse von 1-Hydroxy-1-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]-propanon-(2) neben den anderen von H. Hibbert<sup>4)</sup> bei der Äthanolyse von Fichtenholz erhaltenen Bausteinen aufzufinden.

<sup>1)</sup> I. u. II. Mitteil.: K. Kratzl u. W. Schweers, *Mh. Chem.* **85**, 1046, 1166 [1954].

\* ) Über die Bezeichnung vergl. I. Mitteil. dieser Reihe<sup>1)</sup>.

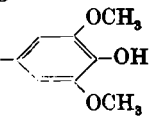
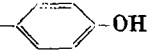
<sup>2)</sup> E. West, A. S. MacInnes u. H. Hibbert, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 1187 [1943].

<sup>3)</sup> *Canad. J. Chem.* **32**, 532 [1954].

<sup>4)</sup> M. J. Hunter, A. B. Cramer u. H. Hibbert, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 516 [1939]; L. Brickman, W. L. Hawkins u. H. Hibbert, *ibid.* **62**, 2149 [1940]; L. Brickman, J. J. Pyle, J. L. McCarthy u. H. Hibbert, *ibid.* **61**, 868 [1939].

Weiterhin haben wir nunmehr auch Äthanolyseprodukte mit Syringa-Gruppierung (zusätzlich zu den Bausteinen mit Guajacyl-Gruppierung im Äthanolysat von dikotylen Angiospermen) und analog gebauter Verbindungen mit *p*-Hydroxyphenyl-Gruppierung (zusätzlich zu Bausteinen mit Syringa- und Guajacyl-Gruppierung im Äthanolysat von monokotylen Angiospermen zu erwarten) papierchromatographisch getrennt (s. Tafel 1).

Tafel I. Übersicht über die getrennten Gemische

|   |  |         |
|---|--|---------|
| I. Bausteine mit Syringa-Gruppierung: R =                    |  |         |
| $\alpha$ -Äthoxy-propiosyringon .....   | $\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$  | I (B)   |
| Syringoylacetyl .....   | $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$   | II (B)  |
| Syringylaceton .....  | $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$   | III (B) |
| Syringaaldehyd .....  | $\text{R} \cdot \text{CHO}$  | IV (B)  |
| $\alpha$ -Hydroxy-propiosyringon .....  | $\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$              | V (B)   |
| 1-Äthoxy-1-[4-hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl]-propanon-(2) .....  | $\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$  | VI (B)  |
| II. Bausteine mit <i>p</i> -Hydroxyphenyl-Gruppierung: R' =  |  |         |
| 4-Hydroxy- $\alpha$ -äthoxy-propiophenon .....  | $\begin{array}{c} \text{R}' \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ | I (C)   |
| 4-Hydroxy-benzoylacetyl .....   | $\text{R}' \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  | II (C)  |
| 4-Hydroxy-phenylaceton .....  | $\text{R}' \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  | III (C) |
| 4-Hydroxy-benzaldehyd .....   | $\text{R}' \cdot \text{CHO}$   | IV (C)  |
| 4, $\alpha$ -Dihydroxy-propiophenon .....   | $\begin{array}{c} \text{R}' \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$             | V (C)   |
| 1-Äthoxy-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(2) .....  | $\begin{array}{c} \text{R}' \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ | VI (C)  |

(Über die in den Klammern angebrachten Bezeichnungen vergl. die I. Mitteil.<sup>1)</sup>).

Von den Bausteinen der Syringa-Gruppierung ist in der Literatur nur der Baustein VI (B) nicht beschrieben. Er konnte auch von H. Hibbert bislang nicht aus Holz-äthanolysaten isoliert werden. Wir haben VI (B) analog der von H. Hibbert für die Darstellung des entsprechenden Bausteines mit Guajacyl-Gruppierung gegebenen Methodik synthetisiert<sup>5)</sup>. In der Reihe der *p*-Hydroxyphenylpropan-Bausteine sind II (C) und III (C) bekannt. Das 4-Hydroxy-benzoylacetyl II (C) wurde von W. Klavehn<sup>6)</sup> aus dem  $\alpha$ -Brom-4-hydroxy-propiophenon durch Umsetzung mit Natriumazid und anschließender Spaltung des entstandenen Azids mit Salzsäure erhalten. – Das 4-Hydroxy-phenylaceton III (C) wurde durch Spaltung des Anisylacetons von E. Le Bracidec<sup>7)</sup> hergestellt. Letzteres konnte P. Hoering<sup>8)</sup> aus dem Dibromid des Anethols gewinnen. Für beide Phenylpropanverbindungen wurden einfachere Synthesen ausgearbeitet. II (C) stellten wir durch

<sup>5)</sup> M. Kulka u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. 65, 1185 [1943].

<sup>6)</sup> Knoll A. G. u. W. Klavehn, Dtsch. Reichs-Pat. 573 722 [1931]; C. 1933 I, 3968.

<sup>7)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 31, 259 [1922]. <sup>8)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 3475 [1905].

Oxydation von 4,α-Dihydroxy-propiofenon mit Kupfersulfat analog H. Hibbert<sup>9)</sup> dar. Den Baustein III(C) erhielten wir ausgehend vom Anisylaceton, welches wir jedoch aus Anethol durch Umsetzung mit Bleitetraacetat und anschließender Verseifung des entstandenen Diacetats darstellten, ähnlich, wie es von A. v. Wacek<sup>10)</sup> für die Darstellung von Veratrylaceton aus Isoeugenol-methyläther beschrieben ist.

### Papierchromatographische Trennung der Gemische

Auf die in der I. Mittel.<sup>1)</sup> beschriebene Weise konnte eine gute papierchromatographische Trennung der „Hibbertschen Bausteine“ mit Syringa-Gruppierung erreicht werden. Die Auftrennung eines Gemisches von Bausteinen mit Guajacyl- und Syringa-Gruppierung, wie es bei der Äthanolyse von dikotylen Angiospermen erhalten wird, lieferte Chromatogramme, in denen I(B), II(B), IV(B) sowie die den Substanzen I und II entsprechenden Phenylpropane mit Guajacyl-Gruppierung durch Vergleich mit Reinsubstanzen nachgewiesen werden konnten. Die weiteren Bausteine konnten wegen der nicht genügend scharfen Auftrennung im eindimensionalen Verfahren nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Im einzelnen haben wir das Verhalten von Buchenholz, Buchenholz-Salzsäurelignin, Buchenholz-Cuproxamlignin und chinolingefällter und dialysierter techn. Buchensulfitablauge bei der Äthanolyse studiert (s. Tafel 2).

Tafel 2. Trennungsergebnisse mit verschiedenen Äthanolysaten

| Material          | Menge<br>(mg)      | cm Alkohol.<br>Lösung<br>am Start | nachgewiesene Stoffe |        |          |         |       |        |          |        |
|-------------------|--------------------|-----------------------------------|----------------------|--------|----------|---------|-------|--------|----------|--------|
|                   |                    |                                   | I (A)                | II (A) | III (A)* | IV (A)* | I (B) | II (B) | III (B)* | IV (B) |
| Äthanolysöl ...   | 0.1 mg<br>am Start | —                                 | +++                  | ++     |          |         | +++   | ++     |          | ++     |
| Buchenholz ....   | 100                | 30                                | +++                  | ++     |          |         | +++   | ++     |          | ++     |
| Salzsäurelignin . | 30                 | 30                                | +++                  | ++     |          |         | +++   | ++     |          | ++     |
| Cuproxamlignin .  | 30                 | 30                                | +++                  | ++     |          |         | +++   | ++     |          | ++     |
| Sulfitablauge ..  | 100                | 30                                | +++                  | ++     |          |         | +++   | ++     |          | ++     |

Bemerkungen:

Zu Spalte 2: Hier sind die zur Äthanolyse angesetzten Mengen angegeben.

Zu Spalte 3: Zur Untersuchung wurde jeweils die Lösung der gesamten wasserlöslichen Äthanolyseanteile in 1 cm Alkohol verwendet, wovon der in dieser Spalte angegebene Teil am Start aufgetragen wurde.

\*) Nicht identifizierbar wegen ungenügend scharfer Trennung.

Aus Tafel 2 geht hervor, daß auch das Lignin dikotyler Angiospermen durch verschiedene Isolierungsmethoden in seiner Seitenkettenstruktur nicht soweit verändert wird, daß dessen Äthanolysierbarkeit nennenswert beeinflußt wird, ebenso, wie das bei Gymnospermenlignin der Fall ist<sup>1)</sup>.

Außer den Untersuchungen des Lignins von dikotylen Angiospermen waren auch solche von monokotylen Angiospermen geplant. Da jedoch hier bei

<sup>9)</sup> L. Brickman, W. L. Hawkins u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2149 [1940]. <sup>10)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 85 [1944].

der Äthanolyse ein Gemisch von Bausteinen mit Syringa-, Guajacyl- und *p*-Hydroxyphenyl-Gruppierung zu erwarten ist, und schon die Auftrennung von Gemischen mit Syringa- und Guajacyl-Gruppierung, wie bei den Buchenholzäthanolysaten, Schwierigkeiten bereitet, haben wir uns zunächst auf die Untersuchung des Verhaltens des Dehydrierungspolymerisates, wie es K. Freudenberg und G. Gehrke<sup>11)</sup> aus dem 4-Hydroxy-zimtalkohol erhalten hatten, bei der Äthanolyse beschränkt. Hier sind nur die Bausteine der *p*-Hydroxyphenyl-Gruppierung zu erwarten.

Das Dehydrierungspolymerisat stellten wir nach der Vorschrift von Freudenberg und Gehrke<sup>11)</sup> dar. Die Äthanolyse wurde in der üblichen Weise ausgeführt. Im Äthanolyseöl konnten wir durch papierchromatographische Trennung die Bausteine I(C), das 4-Hydroxy- $\alpha$ -äthoxy-propionphenon, und den Baustein III(C), das 4-Hydroxy-phenylaceton, nachweisen.

Damit ist erstmals gezeigt worden, daß auch aus einem nur die 4-Hydroxyphenyl-Gruppierung enthaltenden DHP den „Hibbertschen Bausteinen“ analoge Phenylpropanverbindungen erhalten werden können. Allerdings sind die entstehenden Mengen wesentlich geringer, als die bei der Äthanolyse des DHP aus Coniferylalkohol von uns erhaltenen Äthanolysebausteine<sup>1)</sup>. Die Ergebnisse zeigt Tafel 3.

Tafel 3. Trennung des Äthanolysats eines Kunstlignins

| Material                               | Menge (mg) | cm Alkohol. Lösung am Start | nachgewiesene Stoffe  |        |         |        |       |        |
|--|------------|-----------------------------|---|--------|---------|--------|-------|--------|
|  |            |                             | I (C)   | II (C) | III (C) | IV (C) | V (C) | VI (C) |
| DHP des 4-Hydroxy-zimtalkohols . . . . | 30         | 30                          | Flecken wegen zu geringer Menge am Start nicht deutlich erkennbar |        |         |        |       |        |
|  |            | 60                          |   |        |         |        |       |        |
|  |            | 90                          | —   | ?      | ++      | ?      | ?     | ?      |

Bemerkungen:

Zu Spalte 2: Hier sind die zur Äthanolyse angesetzten Mengen angegeben.

Zu Spalte 3: Zur Untersuchung wurde jeweils die Lösung der gesamten wasserlöslichen Äthanolyseanteile in 1 cm Alkohol verwendet, wovon der in dieser Spalte angegebene Teil am Start aufgetragen wurde.

Außer den Bausteinen entsprechenden Flecken wurden weitere Flecken bei folgenden  $R_F$ -Werten erhalten: 0.68, 0.63, 0.35 und 0.04; diese liegen mit keiner der Vergleichssubstanzen in gleicher Höhe. Ihre Natur ist bislang noch nicht aufgeklärt.

Die Österreichische Gesellschaft für Holzforschung stellte für diese Arbeit Mittel zur Verfügung, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

#### Beschreibung der Versuche

Die Bausteine I(B), II(B) und V(B) wurden nach H. Hibbert und Mitarbb.<sup>12)</sup> hergestellt. IV(B) erhielten wir nach K. Kratzl, G. Billek und T. Horejschi<sup>13)</sup>. Jede Substanz wurde zur papierchromatographischen Reinheit gebracht<sup>14)</sup>.

<sup>11)</sup> Chem. Ber. 84, 443 [1951].

<sup>12)</sup> M. J. Hunter, A. B. Cramer u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. 61, 516 [1939].

<sup>13)</sup> Mh. Chem. 85, 1154 [1954].

<sup>14)</sup> Näheres siehe Dissertat. W. Schweers, Universität Wien 1955.

## 1-Äthoxy-1-[4-hydroxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-propanon-(2) VI(B)

1-[4-Acetoxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-propanon-(2): Eine auf  $-5^{\circ}$  gekühlte Lösung von 2.0 g Syringylaceton in 50 ccm 10-proz. Natronlauge wurde mit 12 ccm Acetanhydrid versetzt. Es schied sich ein gelbes Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Nach Abdampfen des Äthers und Umkristallisieren aus Äther-Petroläther weißte Nadeln vom Schmp.  $89.5-90^{\circ}$ . Ausb. 1.9 g (79% d. Th.).

$C_{15}H_{16}O_5$  (252.3) Ber.  $OCH_3$  24.72 Gef.  $OCH_3$  24.68

1-Brom-1-[4-acetoxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-propanon-(2): Entsprechend dem Vorgehen von A. v. Wacek<sup>15)</sup> wurde eine Lösung von 1.3 g vorstehenden Produktes in 80 ccm absol. Äther mit 1.0 g Brom versetzt, mit Wasser, verd. Hydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach Abdampfen des Äthers verblieben 1.7 g eines gelben Öles, das wegen seiner Unbeständigkeit nicht weiter gereinigt wurde.

1-Äthoxy-1-[4-acetoxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-propanon-(2): Zu einer Lösung von 1.7 g vorstehenden Öles in 65 ccm absol. Alkohol gab man 1.4 g Silberacetat und kochte 9 Stunden. Nach Filtrieren wurde i. Vak. im Kohlendioxidstrom eingeeengt und das verbliebene Öl im Kugelrohr destilliert. Sdp.  $130-150^{\circ}$  Badtemp. bei  $10^{-2}$  Torr. Ausb. 0.75 g, hellgelbes Öl.

$C_{15}H_{20}O_6$  (296.3) Alkoxy ber. als Methoxy ber. 31.39 Gef. 30.01

Durch nochmalige Destillation im Kugelrohr konnte keine weitere Reinigung erzielt werden.

1-Äthoxy-1-[4-hydroxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-propanon-(2): Eine Lösung von 0.75 g vorstehenden Produktes in 60 ccm absol. Alkohol wurde nach Zugabe von 0.09 g Natrium 3 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen, mit Eisessig neutralisiert und i. Vak. im Kohlendioxidstrom eingeeengt. Die Destillation im Kugelrohr bei  $150-170^{\circ}$  Badtemp. und  $10^{-1}$  Torr lieferte 0.26 g eines gelben Öles (45% d. Th.).

$C_{15}H_{18}O_5$  (254.3) Ber. C 61.39 H 7.09 Alkoxy ber. als Methoxy 36.57  
Gef. C 60.48 H 7.56 „ „ „ „ 36.34

4-Hydroxy- $\alpha$ -äthoxy-propiofenon I(C)

4-Hydroxy- $\alpha$ -acetoxy-propiofenon: 3 g  $\alpha$ -Brom-4-hydroxy-propiofenon<sup>15)</sup> wurden mit 9 g Natriumacetat und 25 ccm Eisessig 12 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde in 250 ccm Wasser gegossen, mit Äther ausgeschüttelt und wie üblich gereinigt. Kugelrohrdestillation: Sdp.  $130-150^{\circ}$  Badtemp. bei  $10^{-3}$  Torr. Ausb. 2.0 g (79% d. Th.).

4-Hydroxy- $\alpha$ -äthoxy-propiofenon: Eine Lösung von 2 g des vorstehenden Öles in 50 ccm 3-proz. absol. alkohol. Salzsäure wurde 10 Stdn. rückfließend erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel im Kohlendioxidstrom i. Vak. entfernt, das verbliebene Öl in Äther aufgenommen, filtriert und der Äther i. Vak. abgedampft. Das verbliebene Öl wurde im Kugelrohr destilliert. Sdp.  $110-115^{\circ}$  Badtemp. bei  $10^{-3}$  Torr. Zur Entfernung von nicht verätherten Anteilen wurde das Öl in 50 ccm Äther gelöst und mehrmals mit gesätt. Hydrogensulfatlösung geschüttelt. Der Äther wurde i. Vak. im Kohlendioxidstrom entfernt und das verbliebene Öl bei  $120-130^{\circ}$  Badtemp. und  $10^{-3}$  Torr im Kugelrohr destilliert. Ausb. 0.6 g (21.2%, bez. auf die Bromverbindung).

$C_{12}H_{14}O_3$  (194.2) Ber. C 68.05 H 7.22  $OC_2H_5$  22.96 Gef. C 67.52 H 7.48  $OC_2H_5$  22.18

## 4-Hydroxy-benzoylacetyl II(C)

5.2 g Kupfersulfat, 1.8 g 4, $\alpha$ -Dihydroxy-propiofenon<sup>15)</sup>, 8.7 ccm Pyridin und 4.3 ccm Wasser wurden 2 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Erkalten wurde in einen schwachen Überschuß verd. Salzsäure gegossen und in Äther aufgenommen. Destillation im Kugelrohr lieferte ein rasch erstarrendes Öl; Sdp.  $120-130^{\circ}$  Badtemp. bei  $10^{-3}$  Torr. Es wurde mehrmals aus Benzin-Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.7 g (39.4% d. Th.); Schmp.  $92-93.5^{\circ}$  (Lit.<sup>15)</sup>  $90.5^{\circ}$ ).

<sup>15)</sup> K. v. Auwers, H. Pötz u. W. Noll, Liebigs Ann. Chem. 585, 219 [1938].

## 4. Hydroxy-phenylaceton III(C)

4-Methoxy-phenylaceton: Eine Lösung von 110 g Anethol in 156 g Eisessig wurde bei 35° allmählich mit 288 g Bleitetraacetat versetzt und dann in 700 ccm Äther gegossen. Vom Bleiacetat wurde filtriert und i. Vak. am Wasserbad (Badtemp. 55–60°) eingeeengt. Der verbliebene olige gelbe Rückstand wurde mit 750 ccm 20-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. unter schnellem Rühren rückfließend erhitzt, in Äther aufgenommen, mit Wasser, 2 n NaOH und wieder mit Wasser gewaschen. Dann wurde die äther. Lösung mit 1 l einer gesättigten Hydrogensulfatlösung geschüttelt. Die krist. Bisulfitverbindung wurde auf der Nutsche mehrmals mit Äther gewaschen und dann in 3.5 l Wasser gelöst. Zu der Lösung wurde solange 20-proz. Natronlauge hinzugegeben, bis keine weitere Trübung mehr auftrat, in Äther aufgenommen und nach Abdestillieren des Äthers ein gelbes Öl erhalten. Dieses wurde bei 134–136°/10 Torr destilliert (Sdp.<sub>10</sub> 137°). Ausb. 47.2 g (42.5% d. Th.).

4-Hydroxy-phenylaceton: Die Spaltung des 4-Methoxy-phenylacetons nach Le Bracidee<sup>7)</sup> ergab ein gelbes Öl, welches bei 130–150° Badtemp. und 0.5 Torr destilliert wurde. Das Destillat erstarrte rasch. Ausb. 11.1 g (27.7% d. Th.). Semi-carbazon: Schmp. 213° (Lit.<sup>7)</sup> 213°).

## 1-Äthoxy-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(2) VI(C)

4-Acetoxy-phenylaceton: Eine auf –5° gekühlte Lösung von 5 g 4-Hydroxy-phenylaceton in 60 ccm 10-proz. Natronlauge wurde mit 13.5 ccm Acetanhydrid versetzt und wie bei der Darstellung des 1-[4-Acetoxy-3,5-dimethoxy-phenyl]propanons-(2) aufgearbeitet. Ausb. 4.4 g (69% d. Th.). Weiße Kristalle, Schmp. 42–43°.

1-Brom-1-[4-acetoxy-phenyl]-propanon-(2): Eine Lösung von 4.0 g vorstehenden Acetats in 50 ccm trockenem Äther wurde entspr. A. v. Wacek<sup>10)</sup> mit 3.4 g Brom tropfenweise versetzt. Es wurde schließlich ein gelbes Öl erhalten, das rasch dunkelte und wegen seiner Unbeständigkeit nicht weiter gereinigt wurde.

1-Äthoxy-1-[4-acetoxy-phenyl]-propanon-(2): Das vorher erhaltene Öl, gelöst in 130 ccm absol. Alkohol, wurde mit 4 g Silberacetat versetzt, 14 Stdn. am Wasserbad erhitzt und, wie bei der Darstellung des 1-Äthoxy-1-[4-acetoxy-3,5-dimethoxy-phenyl]propanons-(2) beschrieben, weiter aufgearbeitet. Ausb. 2.5 g eines gelben Öls vom Sdp. 130–135° Badtemp. bei 10<sup>–3</sup> Torr.

$C_{13}H_{16}O_4$  (236.3) Ber.  $OC_2H_5$  19.08 Gef.  $OC_2H_5$  16.78

Durch nochmalige Destillation konnte keine weitere Reinigung erreicht werden.

1-Äthoxy-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(2): 0.9 g vorstehenden Öles, gelöst in 40 ccm absol. Alkohol, wurden mit 0.11 g Natrium 3 Stdn. bei Zimmertemperatur gehalten und wie bei der Darstellung des 1-Äthoxy-1-[4-hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl]propanons-(2) aufgearbeitet. Das Rohprodukt lieferte bei 130–150° Badtemp. und 10<sup>–3</sup> Torr ein farbloses Öl, das nach einigen Stunden erstarrte. Nach Umkristallisieren aus Äther-Petroläther weiße Kristalle vom Schmp. 82–84°. Ausb. 0.31 g (42% d. Th.).

$C_{11}H_{14}O_3$  (194.2) Ber. C 68.05 H 7.22 Gef. C 68.07 H 7.27

## Papierchromatographie

1. Bausteine mit Guajacyl-Gruppierung: Die Auftrennung wurde insofern erweitert, daß auch der Baustein VI(A) bei der Untersuchung mit herangezogen wurde. Die Arbeitsmethode blieb die gleiche wie in Mitteil. I beschrieben<sup>1)</sup>. Für den Baustein VI(A) wurde ein  $R_F$ -Wert von 0.68 gefunden. Im Äthanolysat von Fichtenholz konnte VI(A) so nicht aufgefunden werden.

2. Bausteine mit Syringa-Gruppierung: Zur Auftrennung eines Gemisches dieser Bausteine wurde als wandernde Phase wieder die organische Schicht eines Gemisches von Wasser: Benzin (Sdp. 100–110°):Chloroform: Methanol = 5:7:2:1 verwendet. Die Anfärbung geschah mit Denis-Reagens in Ammoniak-Atmosphäre.

Nach der absteigenden Methode auf Papier Schleicher & Schüll 2043 b wurden bei einer Arbeitstemperatur von 20 ± 1° die in der Tafel 4 wiedergegebenen  $R_F$ -Werte erhalten. Die Flecken der Substanzen sind grau bis blaugrau.

Tafel 4. Bausteine mit Syringa-Gruppierung

| Substanz   | $R_F$ | Farbe beim Entwickeln |
|--|-------|-----------------------|
| I(B) $\alpha$ -Äthoxy-propiosyringon .....                           | 0.63  | graublau              |
| II(B) Syringoylacetyl .....  | 0.44  | gelb, wird graublau   |
| III(B) Syringylaceton .....  | 0.33  | blau                  |
| IV(B) Syringaaldehyd .....   | 0.22  | graublau              |
| V(B) $\alpha$ -Hydroxy-propiosyringon .....                          | 0.06  | graublau              |
| VI(B) 1-Äthoxy-1-[4-hydroxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-propanon-(2) ..... | 0.61  | blau                  |

Da die in Tafel 4 wiedergegebenen  $R_F$ -Werte merklich schwanken, muß man zur Identifizierung in Äthanolyseölen immer die Reinsubstanzen auf dem Chromatogramm mitlaufen lassen.

3. Äthanolysate des Buchenlignins\*): Die Äthanolyse wurde in der gleichen Weise, wie in der I. Mitteil.<sup>1)</sup> beschrieben, ausgeführt. Die in Tafel 2 ersichtlichen Mengen der Äthanolysate wurden auf das Chromatogramm aufgetragen und nach dem absteigenden Verfahren getrennt. Die Ergebnisse der Auftrennung zeigt bereits Tafel 2. Bei der Entwicklung des Chromatogrammes ließ man zunächst nur eine Ammoniak-Atmosphäre einwirken, wobei die Diketone sowohl der Syringa- wie der Guajacylreihe als gelbe Flecken erschienen. Dann wurde das Chromatogramm wie üblich angefärbt.

4. Bausteine der *p*-Hydroxyphenyl-Gruppierung: Hier erwies sich das für die Trennung der Bausteine der Gruppen mit Syringa- und Guajacyl-Gruppierung verwendete Lösungsmittelgemisch als ungeeignet. Es wurde daher das von J. E. Stone und M. J. Blundell<sup>16)</sup> für die Trennung von 4-Hydroxy-benzaldehyd, Vanillin und Syringaaldehyd angegebene Lösungsmittelgemisch benutzt: Benzin (Sdp. 100–110°): Di-*n*-butyläther: Wasser = 6:1:1. Zur Anfärbung wurde diazotierte Sulfanilsäure verwendet, da Denis-Reagens sowohl mit 4-Hydroxy-benzaldehyd, wie mit 4-Hydroxy- $\alpha$ -äthoxy-propio-phenon kaum eine Farbreaktion gibt.

Bei einer Arbeitstemperatur von  $20 \pm 1^\circ$  wurden nach dem absteigenden Verfahren die in Tafel 5 wiedergegebenen  $R_F$ -Werte erhalten, welche sich als besonders gut reproduzierbar erwiesen.

Tafel 5. Bausteine mit *p*-Hydroxyphenyl-Gruppierung

| Substanz   | $R_F$ | Farbe beim Entwickeln |
|--|-------|-----------------------|
| I(C) 4-Hydroxy- $\alpha$ -äthoxy-propio-phenon .....   | 0.45  | gelbbraun             |
| II(C) 4-Hydroxy-benzoylacetyl .....                    | 0.38  | gelb                  |
| III(C) 4-Hydroxy-phenylaceton .....                    | 0.20  | rotviolett            |
| IV(C) 4-Hydroxy-benzaldehyd .....                      | 0.19  | gelbbraun             |
| V(C) 4,4-Dihydroxy-propio-phenon .....                 | 0.05  | gelbbraun             |
| VI(C) 1-Äthoxy-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(2) ..... | 0.42  | rotviolett            |

5. Äthanolysat des Dehydrierungspolymerisates des 4-Hydroxy-zimtalkohols: Das Dehydrierungspolymerisat wurde nach den Vorschriften von Freudenberg und Gehrke<sup>11)</sup> erhalten. Die Äthanolyse erfolgte in der üblichen Weise. Zur Papierchromatographie wurden die aus Tafel 3 ersichtlichen Mengen auf Papier Schleicher & Schüll 2043b aufgetragen und nach dem absteigenden Verfahren chromatographiert.

\*) Die verwendeten Ligninpräparate zeigten folgende Methoxylwerte: Buchencuproxamlignin: 19.87%, Buchensulfita-blaue: 10.91% (Asche: 13.7%, Schwefel: 9.25%) und Salzsäurelignin: 19.22%. <sup>16)</sup> Analytic. Chem. **23**, 771 [1951].