

extrahiert. Nach vollständiger Neutralisation der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat und nochmaliger Filtration wird die Lösung auf 500 ccm eingengt und in 5 l absol. Alkohol eingerührt. Man erhält eine Fällung von 27.9 g mit 19.2% Ra und 3.65% OCH_3 . Durch zweimaliges wiederholtes Einengen der Mutterlauge und erneute Fällung mit Alkohol werden nochmals 4.8 bzw. 2.2 g Bariumsalz mit 4.87 bzw. 4.00% OCH_3 erhalten. Eine Lösung von 26.6 g der ersten Fällung wird mittels einer Säule von Amberlite IR 120 vom Barium befreit und anschließend an einer Säule chromatographiert, welche 255 ccm einer Aktivkohle-Cellit-Mischung (1:1) enthält (vergl. die Tafel).

Weiterverarbeitung von Fraktion 6: 103 mg von Fraktion 6 (Uronsäuregehalt 52.4%) werden auf Whatman-Papier Nr. 1 45 Stdn. mit einem Gemisch von Äthylacetat-Essigsäure-Wasser im Verhältnis 3:1:3 chromatographiert. Die Lage der Flecken wird durch Besprühen eines schmalen Streifens festgestellt. Die verschiedenen Komponenten werden für sich aus dem Papier mit Wasser herausgelöst. Die Menge der herausgelösten Hauptkomponente (6.52% OCH_3) beträgt 55 mg. Diese Substanz wird 5 Stdn. mit kochender 1*N* H_2SO_4 hydrolysiert. Nach Neutralisation des Hydrolysats mit Bariumcarbonat, Filtration und Kationenaustausch der erhaltenen Bariumsalzlösung wird die entstehende Lösung erneut chromatographiert. Das Chromatogramm zeigt nun neben dem Fleck des Ausgangsmaterials noch den Fleck der Xylose sowie den einer weiteren Substanz, welche einen etwas kleineren R_F -Wert als Rhamnose besitzt. Die rötliche Färbung beim Besprühen mit Anilinphthalat deutet auf eine Uronsäure hin.

Sowohl die Hauptkomponente der Fraktion 6 wie auch die daraus entstehende Uronsäure sind am Anionenaustauscher Amberlite IR 4B adsorbierbar und können durch Behandlung des Austauschers mit verd. Schwefelsäure wieder herausgelöst werden.

Hydrolyse von Fichtenholz: 1 kg entharztes Fichtenholz wird auf dem Wasserbad 8 Stdn. mit 5 l 1*N* H_2SO_4 hydrolysiert. Das Hydrolysat wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Aus der Bariumsalzfällung werden nach dem Kationenaustausch 22.8 g einer Substanz mit 3.08 % OCH_3 erhalten. Diese läßt sich an Aktivkohle-Cellit analog fraktionieren wie die entsprechende Substanz aus Holocellulose.

56. Hermann Richtzenhain und Bo Alfredsson: Über Ligninmodellsubstanzen

[Aus der holzchemischen Abteilung des Schwedischen Holzforschungsinstituts, Stockholm]
(Eingegangen am 15. Oktober 1955)

Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Im Zusammenhang mit Versuchen über die Sulfittierung des Lignins wurden Modellsubstanzen aus der Flavan- bzw. Cumaronreihe dargestellt und ihr Verhalten gegenüber Sulfite- bzw. Hydrogensulfite untersucht.

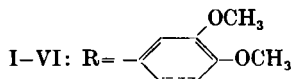
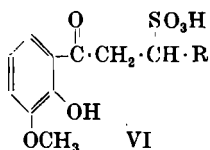
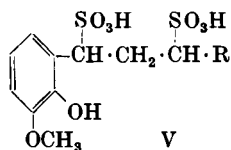
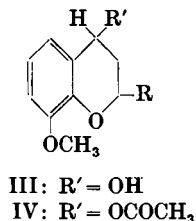
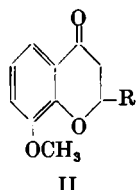
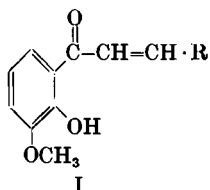
Zur Klärung der Frage, welche Gruppierungen innerhalb des Ligninmoleküls mit Sulfite bzw. Hydrogensulfite unter Bildung von Ligninsulfonsäure in Reaktion treten, ist in den letzten 20 Jahren eine beträchtliche Anzahl von Modellversuchen durchgeführt worden. Es standen hierbei zwei Auffassungen im Vordergrund. B. Holmberg nahm auf Grund von Versuchen mit α -Phenylcarbinolen an, daß die Ligninsulfonsäure durch Austausch im Lignin vorhandener Carbinolgruppen gegen Sulfogruppen gebildet wird¹⁾. Kurze

¹⁾ Papir-J. 23, 81, 92 [1935]; G. A. Berg u. B. Holmberg, Svensk kem. Tidskr. 47, 257 [1935]; S. Hedén u. B. Holmberg, ebenda 48, 207 [1936]; B. Holmberg, Svensk Papperstidn. 39, Kongreßnummer, S. 113 [1936].

Zeit später sprachen K. Freudenberg, M. Meister und E. Flickinger²⁾ die Vermutung aus, daß bei der Sulfitierung des Lignins bevorzugt verschiedene Typen von Ätherbindungen zwischen Kern und Seitenkette der das Lignin aufbauenden Guajacylpropan-Einheiten aufgespalten werden. Aus weiteren Untersuchungen an Modellsubstanzen³⁻⁷⁾ sowie an Holz bzw. Ligninpräparaten⁸⁻¹²⁾ ergab sich inzwischen, daß die Ligninsulfitierung am besten als Reaktion der α -Phenylcarbinolgruppierungen bzw. von diesen entsprechenden Äthergruppierungen erklärt werden kann.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, die Einwirkung von Hydrogensulfit auf Verbindungen zu prüfen, welche sowohl α -Phenylcarbinolgruppierungen wie auch in Flavan- oder Cumaronsysteme eingebaute Äthergruppierungen enthalten. Eine Anzahl derartiger Verbindungen wurde dargestellt und auf ihre Sulfitierbarkeit hin geprüft.

Um zu einem entsprechend gebauten Flavanderivat zu kommen, wurde 2-Hydroxy-3-methoxy-acetophenon mit Veratrumaldehyd zum 2'-Hydroxy-3,3',4-trimethoxy-chalkon (I) kondensiert und dieses durch Kochen mit Salzsäure in das 3',4',8-Trimethoxy-flavanon (II) übergeführt. II läßt sich mit



Aluminiumisopropylat nach Meerwein zum entsprechenden 4-Hydroxy-3',4',8-trimethoxy-flavan (III) reduzieren. Letzteres zeigt — auch nach der

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 550 [1937].

³⁾ B. O. Lindgren, *Acta chem. scand.* **1**, 779 [1947]; **3**, 1011 [1949]; **4**, 1365 [1950]; **5**, 616 [1951]; *Svensk Papperstidn.* **55**, 78 [1952].

⁴⁾ B. O. Lindgren u. U. Saedén, *Acta chem. scand.* **6**, 91 [1952].

⁵⁾ H. Erdtman u. B. Leopold, *Acta chem. scand.* **2**, 535 [1948]; **3**, 1358 [1949].

⁶⁾ E. Adler, B. O. Lindgren u. U. Saedén, *Svensk Papperstidn.* **55**, 245 [1952].

⁷⁾ E. Adler u. S. Yllner, *Svensk Papperstidn.* **57**, 78 [1954].

⁸⁾ K. Freudenberg, W. Lautsch u. G. Piazzolo, *Cellulosechemie* **22**, 97 [1944].

⁹⁾ B. Abrahamson, B. O. Lindgren u. E. Hägglund, *Svensk Papperstidn.* **51**, 471 [1948].

¹⁰⁾ H. Erdtman, B. O. Lindgren u. T. Pettersson, *Acta chem. scand.* **4**, 228 [1950]; H. Erdtman u. T. Pettersson, *ebenda* **4**, 971 [1950].

¹¹⁾ B. O. Lindgren, *Acta chem. scand.* **5**, 603 [1951]; B. O. Lindgren u. U. Saedén, *Svensk Papperstidn.* **54**, 795 [1951].

¹²⁾ H. Mikawa, K. Sato, Ch. Takasaki u. H. Okada, *J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect.* **54**, 299 [1951]; H. Mikawa, *ebenda* **54**, 851, 741, 762 [1951].

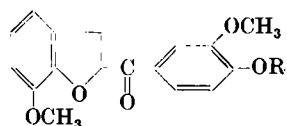
Reinigung über das gut kristallisierte und scharf schmelzende Acetat (IV) – keinen scharfen Schmelzpunkt, so daß es sich möglicherweise um ein Gemisch von Isomeren handelt, welche sich durch die räumliche Anordnung des Veratrylrestes und der Hydroxygruppe in 4-Stellung unterscheiden.

Bei der Sulfitierung zeigt III ein eigenartiges Verhalten. Mit stark saurer Hydrogensulfitlösung bei 130° wird nicht nur die Hydroxygruppe in 4-Stellung als α -Phenylcarbinol durch eine Sulfogruppe ersetzt, sondern es wird auch der Flavanring unter Sulfitierung aufgespalten, so daß die als Bariumsalz isolierte Disulfonsäure V entsteht. Bei p_H 5–6 dagegen wird III nur relativ langsam sulfitiert. Aus dem in Lösung gegangenen Anteil ließ sich eine Monosulfonsäure als β -Naphthylaminsalz isolieren. Dieses ist identisch mit demjenigen der Sulfonsäure VI, welche aus dem Chalkon I durch Kochen mit Hydrogensulfitlösung gebildet wird.

Versuche, in III die 4-ständige Hydroxygruppe zuerst durch Chlor zu ersetzen und dieses dann gegen die Sulfogruppe auszutauschen, führten nicht zum Erfolg.

Es sei hier bemerkt, daß sich III schnell mit Thioglykolsäure umsetzen läßt. Beim Erwärmen von III mit 2-proz. alkoholischer Salzsäure erfolgt rasche Verharzung.

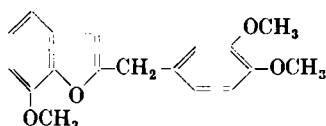
Um zu geeigneten Verbindungen der Cumaronreihe zu gelangen, wurde zunächst *o*-Vanillin mit ω -Brom-acetoveratron zum 2-[3,4-Dimethoxy-benzoyl]-7-methoxy-cumaron (VII) kondensiert. Versuche, die Ketogruppe in dieser Verbindung katalytisch mit Platinoxidkatalysator zu reduzieren, verliefen unübersichtlich. Mit Natrium in Alkohol wird die Ketogruppe zur Methylengruppe reduziert, so daß 2-[3,4-Dimethoxy-benzyl]-7-methoxy-cumaron (VIII) neben alkalilöslichen Verbindungen entsteht. Mit Natriumborhydrid läßt sich dagegen die Ketogruppe glatt zu einer Carbinolgruppe unter Bildung von IX reduzieren. VII und VIII lassen sich nicht sulfitieren.



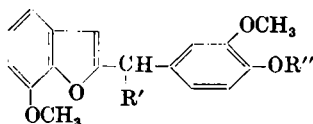
VII: R = CH₃

X: R = H

XII: R = CH₂·C₆H₅



VIII



IX: R' = OH

R'' = CH₃

XI: R' = OH

R'' = H

XIII: R' = OH

R'' = CH₂·C₆H₅

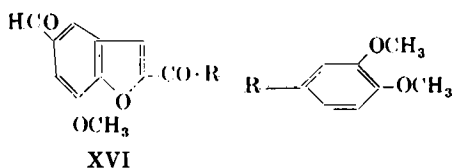
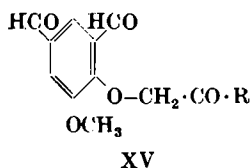
XIV: R' = SO₃H

R'' = H

Aus dem Carbinol IX wird beim Erhitzen mit saurer Sulfitlösung nur ein Kondensationsprodukt erhalten. Schon beim Erhitzen mit Wasser auf 130° erfolgt eine Kondensation von IX. Demgegenüber sollte die Verbindung XI mit einer freien Phenolgruppe in *p*-Stellung zur Carbinolgruppe leichter sulfitierbar sein. Um diese Verbindung zu erhalten, wird *o*-Vanillin mit 3-Methoxy-4-acetoxy- ω -bromacetophenon kondensiert, wobei nach Abspal-

tung der Acetylgruppe X erhalten wird. Durch Reduktion mit Natriumborhydrid erhält man daraus mit relativ schlechter Ausbeute das gesuchte Carbinol XI. Die Ausbeute an XI ist etwas besser, wenn man X zuerst in den Benzyläther XII überführt, diesen mit Natriumborhydrid zu XIII reduziert und anschließend durch katalytische Hydrierung den Benzylrest wieder abspaltet. Das Carbinol XI gibt mit konz. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung und mit Chinonmonochlorimid die Indophenolreaktion mit annähernd gleicher Intensität wie Apocynol¹³⁾. Unter den üblichen Sulfitierungsbedingungen erleidet XI eine rasche Kondensation. Dagegen gelingt die Sulfitierung, wenn XI bei gewöhnlicher Temperatur mit saurer Sulfitlösung geschüttelt wird, wie wir inzwischen auch bei anderen *p*-Hydroxyphenylcarbinolen festgestellt haben¹⁴⁾. Unter diesen Bedingungen erhält man die als Barium- bzw. als Pyridinsalz isolierbare Sulfonsäure XIV.

Wie bereits erwähnt, ist 2-[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-7-methoxy-cumaron (VII) nicht sulfitierbar. Es wurde untersucht, ob der Cumaronring reaktionsfähiger wird, wenn sich in *p*-Stellung zum Ringsauerstoffatom eine Carbonylgruppe befindet. Zur Darstellung einer derartigen Verbindung wurde ω -Bromacetoveratron mit 4-Hydroxy-5-methoxy-isophthalaldehyd (Guaiajaldialdehyd) kondensiert. Überraschenderweise erhält man hierbei nicht sofort das erwartete 2-[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-5-formyl-7-methoxy-cumaron (XVI), sondern das Zwischenprodukt XV, welches jedoch durch Erhitzen mit Acetanhydrid glatt in XVI umgewandelt werden kann. Aus XV läßt sich ein Trioxim, aus XVI jedoch nur ein Monoxim herstellen. Beim Versuch XVI zu sulfitieren, gehen innerhalb von 24 Stdn. bei 135° nur wenige Prozente der Substanz in Lösung, d. h. XVI ist praktisch nicht sulfitierbar.



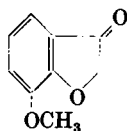
In einer weiteren Gruppe von Verbindungen sollte sich die α -ständige Phenylcarbinolgruppe im Fünfring des Cumaransystems befinden. Die nicht völlig zu Ende geführte Synthese geht aus von der 2.3-Dimethoxy-benzoesäure, deren Chlorid mit Diazomethan nach bekannter Reaktion¹⁵⁾ in 7-Methoxycumaranon-(3) (XVII) übergeführt wurde. Letzteres läßt sich mit Vanillin bzw. Veratrumaldehyd zum 2-[4-Hydroxy-3-methoxy-benzal]-7-methoxycumaranon-(3) (XVIII) bzw. 2-[3.4-Dimethoxy-benzal]-7-methoxycumaranon-(3) (XIX) kondensieren. Beide Substanzen lassen sich – vermutlich unter Addition von Hydrogensulfit an die von der 2-Stellung des Cumaranrings ausgehende Doppelbindung vollständig sulfitieren.

¹³⁾ E. Ziegler u. K. Gartler, *Mh. Chem.* 80, 759 [1949]; J. Gierer, *Acta chem. scand.* 8, 1319 [1954]; J. Gierer, B. O. Lindgren u. H. Mikawa, *Svensk Papperstidn.* 57, 633 [1954].

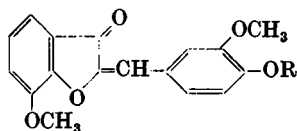
¹⁴⁾ H. Richtzenhain u. B. Alfredsson, unveröffentlicht.

¹⁵⁾ G. Haberland u. H.-J. Siegert, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 71, 2620 [1938].

Versuche, die Carbonylgruppe in XVIII katalytisch oder mit Natrium in Alkohol zu reduzieren, schlugen fehl. Bei der Reduktion nach Meerwein erhält man nicht das entsprechende Carbinol, sondern mit recht guter Ausbeute



XVII

XVIII: R=H XIX: R=CH₃

eine Verbindung, welche der Analyse nach der Isopropyläther des gesuchten Carbinols sein dürfte. Die leichte Bildung von Isopropyläthern bei der Reduktion ungesättigter Ketone ist schon früher beobachtet worden¹⁹⁾.

Beschreibung der Versuche

2'-Hydroxy-3,3',4'-trimethoxy-chalkon (I): Zu einer Lösung von 15 g 2-Hydroxy-3-methoxy-acetophenon und 15 g Veratrumaldehyd in 120 ccm Alkohol gibt man eine Lösung von 20 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser. Die Masse erstarrt sofort zu einem hellgelben, sich allmählich orange färbenden Kristallbrei. Man läßt einige Stdn. am schwach erwärmten Wasserbad, dann noch 12 Stdn. bei 40° stehen und trägt die Masse schließlich unter Rühren in 1 l verd. Salzsäure (1:4) ein. Es scheidet sich ein rötliches, bald erstarrendes Öl ab, welches abgenutscht und aus Alkohol oder Benzol umkristallisiert wird. Derbe orangerote Rhomben vom Schmp. 127°.

C₁₈H₁₈O₅ (314.3) Ber. C 68.78 H 5.77 OCH₃ 29.62 Gef. C 69.02 H 6.06 OCH₃ 29.61

3',4',8-Trimethoxy-flavanon (II): 10 g I werden in 200 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 130 ccm Wasser und 70 ccm konz. Salzsäure 48 Stdn. gekocht. Das nach längerem Stehenlassen auskristallisierende Reaktionsprodukt enthält noch etwas unverändertes I. Man trennt durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol und erhält 5.5 g reines Flavanon vom Schmp. 140°. II löst sich mit tieforanger Farbe in konz. Schwefelsäure.

C₁₈H₁₈O₅ (314.3) Ber. C 68.78 H 5.77 OCH₃ 29.62 Gef. C 68.73 H 5.82 OCH₃ 29.74

4-Hydroxy-3',4',8-trimethoxy-flavan (III): 1.7 g II werden in 75 ccm Isopropylalkohol mit 5 g Aluminiumisopropylat gekocht, bis nach 6–8 Stdn. beim Abdestillieren kein Aceton mehr nachweisbar ist. Der Isopropylalkohol wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei das gelbliche Reduktionsprodukt ausfällt. Es schmilzt nach Umkristallisieren aus Alkohol unscharf bei 120°. Zur Reinigung wird es mit Pyridin-Acetanhydrid in das Acetat übergeführt. Farblose Nadeln vom Schmp. 145°.

C₂₀H₂₂O₆ (358.3) Ber. C 67.02 H 6.19 OCH₃ 25.98 CH₃CO 12.01

Gef. C 66.92 H 6.14 OCH₃ 26.22 CH₃CO 11.82

Durch Verseifung des Acetats mit alkohol. Kalilauge erhält man ein Präparat mit einem unscharfen Schmp. von 139°, der nach dem Umkristallisieren auf 120–123° sinkt.

C₁₈H₂₀O₅ (316.3) Ber. C 68.33 H 6.37 Gef. C 68.60 H 6.56

III löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefrotvioletter Farbe, welche bald nach Rot verblaßt.

Saure Sulfitierung von III: 1 g III werden mit 100 ccm Calciumhydrogensulfitlösung (1 g CaO und 5 g Schwefeldioxyd in 100 ccm) 48 Stdn. bei 130° geschüttelt. Die gelbrote Lösung wird von etwas Harz sowie von gebildetem Schwefel und Calciumsulfat abgessen und durch einen Kationenaustauscher geschickt. Nun wird die Schweflige

¹⁹⁾ H. Lund, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1520 [1937].

Säure i. Vak. entfernt und die restliche Lösung mit Bariumcarbonat neutralisiert. Die erhaltene Bariumsalzlösung wird auf 4 ccm eingengt, worauf durch Zusatz von Alkohol 0.7 g Bariumsalz von V gefällt werden. Es wird aus 15 ccm Alkohol unter Zusatz der zum Lösen notwendigen Menge Wasser umkristallisiert.

$\text{BaC}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{S}_2$ (597.6) Ber. C 36.14 H 3.37 S 10.72 Ba 22.98 OCH_3 15.58
Gef. C 35.81 H 3.59 S 11.07 Ba 22.34 OCH_3 15.56

Neutrale Sulfiterung von III: 0.5 g III werden mit 25 ccm einer Natriumsulfatlösung (0.05 g wasserfreies Natriumsulfat und 1 g Natriumpyrosulfat) 40 Stdn. bei 135° geschüttelt. Nach Abfiltrieren von 0.19 g ungelöster Substanz wird die Lösung nach Kationenaustausch und Entfernung der Schwefligen Säure mit Bariumcarbonat neutralisiert. Aus der erhaltenen Bariumsalzlösung kristallisieren nach starkem Einengen farblose Nadeln, welche aus verd. Alkohol umkristallisiert werden.

$\text{BaC}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_{16}\text{S}_2$ (928.1) Ber. C 46.57 H 4.13 S 6.88 Gef. C 46.74 H 4.39 S 7.08

Durch Zugabe einer Lösung von β -Naphthylamin-hydrochlorid zur Lösung des Bariumsalzes entsteht eine ölige, allmählich kristallisierende Fällung. Nach Umkristallisieren aus Alkohol erhält man farblose verfilzte Nadeln, welche bei 176–180° (Zers.) schmelzen.

$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{NS}$ (539.5) Ber. C 62.32 H 5.42 Gef. C 62.60 H 5.36

Addition von Hydrogensulfat an I: 2 g I werden mit einer Lösung von 1 g Natriumpyrosulfat in 25 ccm Wasser 50 Min. gekocht. Die erhaltene Lösung wird durch einen Kationenaustauscher geschickt und nach Entfernung der Schwefligen Säure mit Bariumcarbonat neutralisiert. Aus der entstehenden Lösung wird ebenfalls das vorstehend beschriebene Barium- bzw. β -Naphthylaminsalz erhalten. Die beiden β -Naphthylaminsalze geben miteinander keine Schmelzpunktsdepression.

2-[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-7-methoxy-cumaron (VII): Zu einer Mischung von 15.2 g Vanillin, 6 g Kaliumhydroxyd und 150 ccm absol. Alkohol gibt man eine Lösung von 26 g Bromacetoxyveratron in 100 ccm absol. Alkohol und kocht 2 Stunden. Die Lösung wird heiß vom ausgeschiedenen Kaliumbromid abfiltriert, worauf sich beim Abkühlen das gelbliche Reaktionsprodukt VII abscheidet, das unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Alkohol farblose verfilzte Nadeln vom Schmp. 111–112° bildet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (312.3) Ber. C 69.22 H 5.16 Gef. C 69.49 H 5.38

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Aus Eisessig rote Nadeln vom Schmp. 231° (Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$ (492.4) Ber. N 11.38 Gef. N 11.05

2-[3.4-Dimethoxy-benzyl]-7-methoxy-cumaron (VIII): Zu 2 g VII in 20 ccm absol. Alkohol gibt man unter Erwärmen portionsweise 2 g Natrium. Nach Auflösung des Natriums wird die Lösung mit Wasser verdünnt und mehrmals ausgeäthert. Im Ätherextrakt befinden sich 1.5 g VIII, welches nach Umkristallisieren aus Alkohol oder Cyclohexan in farblosen Blättchen vom Schmp. 93–94° erhalten wird. VIII löst sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (298.3) Ber. C 72.46 H 6.08 OCH_3 31.29 Gef. C 72.75 H 6.10 OCH_3 30.96

Reduktion von VII mit Natriumborhydrid: 3.12 g VII werden in 120 ccm heißem Alkohol gelöst. Zu der wieder abgekühlten Lösung werden unbeschadet teilweiser Kristallisation unter Rühren 0.26 g feingepulvertes Natriumborhydrid gegeben. Nach einigen Stdn. ist VII vollständig in Lösung gegangen. Nach 24 Stdn. wird der Alkohol i. Vak. unter mäßigem Erwärmen abdestilliert. Man versetzt den Rückstand mit Wasser und nimmt die wasserunlösliche Substanz in Chloroform auf. Nach Abdestillieren der mit Natriumsulfat getrockneten Chloroformlösung hinterbleibt IX als rasch kristallisierender Sirup. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 10 ccm Alkohol erhält man 2.36 g IX vom Schmp. 99–101°, der sich durch weiteres Umkristallisieren auf 101 bis 102° erhöhen läßt. IX löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (314.3) Ber. C 68.78 H 5.77 OCH_3 29.62 Gef. C 68.32 H 5.84 OCH_3 30.01

2-[3-Methoxy-4-hydroxy-benzoyl]-7-methoxy-cumaron (X): Zu einer Lösung von 20.7 g o-Vanillin in 145 ccm 1 n alkohol. KOH gibt man allmählich eine Lösung von 39.4 g 3-Methoxy-4-acetoxy- ω -bromacetophenon. Nach 1stdg. Kochen auf dem Wasserbad wird das ausgeschiedene Kaliumbromid abfiltriert und die Lö-

sung i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mehrmals mit Äther behandelt. Die vereinigten Ätherlösungen werden nach Ausschütteln mit verd. Natronlauge und Wasser eingedampft. Der erhaltene Rückstand wird mit 180 ccm 1 n alkohol. KOH 2 Stdn. gekocht. Nach längerem Stehenlassen in der Kälte scheidet sich eine gelbe Salz-fällung aus, welche abgenutscht und mit Alkohol gewaschen wird (16,2 g). Nach Zersetzen des Salzes mit Salzsäure erhält man 11 g X vom Schmp. 131,5–133°. Durch nochmalige Kristallisation aus 30 ccm Alkohol steigt der Schmp. auf 132–134°.

$C_{17}H_{14}O_5$ (298.2) Ber. C 68.45 H 4.73 OCH_3 20.80 Gef. C 68.32 H 4.70 OCH_3 20.50

2-[3-Methoxy-4-benzyloxy-benzoyl]-7-methoxy-cumaron (XII): 10 g X, 4,4 g Benzylchlorid und 98 ccm 2-proz. alkohol. KOH werden 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle (9,6 g) werden abgenutscht und aus etwa 500 ccm Alkohol umkristallisiert. Man erhält 8,7 g XII vom Schmp. 125,5 bis 127°.

$C_{24}H_{20}O_6$ (388.4) Ber. C 74.21 H 5.19 Gef. C 74.04 H 5.49

Reduktion von X mit Natriumborhydrid: 1,02 g X werden mit 0,81 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser gelöst, wobei sich allmählich das Natriumsalz von X ausscheidet. Unter Umrühren werden 0,65 g feingepulvertes Natriumborhydrid zugegeben. Im Laufe von 18 Stdn. entsteht eine klare Lösung, welche kalt mit Kohlensäure gesättigt wird. Die entstehende Fällung löst sich ziemlich vollständig in Äther. Nach Verjagen des Äthers i. Vak. wird der Rückstand in einigen ccm Alkohol gelöst. Nach etwa 4 Wochen hatten sich etwa 0,1 g XI als schwach gelb gefärbte Kristalle vom Schmp. 124–126° abgeschieden. XI löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

$C_{17}H_{16}O_5$ (300.3) Ber. C 67.99 H 5.37 OCH_3 20.66 Gef. C 68.14 H 5.86 OCH_3 20.31

Das UV-Spektrum weist 2 Maxima bei 251 bzw. 278 m μ und 2 Minima bei 234 bzw. 270 m μ auf.

Reduktion von XII mit Natriumborhydrid: Zu einer gerührten Suspension von 7 g XII in 350 ccm Alkohol gibt man 0,9 g feingepulvertes Natriumborhydrid, worauf im Verlauf einiger Stdn. die gesamte Substanz in Lösung geht. Nach Abdestillieren des Alkohols i. Vak. wird der Rückstand mit Wasser versetzt. Das wasserunlösliche Material wird aus etwa 25 ccm Alkohol umkristallisiert, wobei man 6,4 g XIII mit dem Schmp. 113–114,5° erhält.

$C_{24}H_{22}O_5$ (390.4) Ber. OCH_3 15.90 Gef. OCH_3 15.82

Hydrierung von XIII: 3 g XIII werden in 150 ccm Alkohol unter Zusatz von 0,68 g Palladium-Bariumsulfat mit Wasserstoff geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird die Lösung i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in wenig Benzol gelöst und dann mit der gleichen Menge Cyclohexan versetzt. Das ausfallende Öl kristallisiert nach längerem Stehenlassen. Man erhält 1 g XI mit dem Schmp. 117–120°, der durch nochmalige Kristallisation aus Alkohol auf 125–126° steigt.

Sulfitierung von XIII: 0,1 g XIII werden mit 10 ccm Hydrogensulfitlösung (2,2% Natriumhydroxyd, 5,7% Schwefeldioxyd) 96 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die ungelöste Substanz (18 mg) wird abfiltriert und die Hydrogensulfitlösung ausgeäthert. Die Ätherlösung hinterläßt 16 mg Rückstand. Die Hydrogensulfitlösung wird durch einen Kationenaustauscher geschickt und i. Vak. vom Schwefeldioxyd befreit. Durch Neutralisation mit Bariumcarbonat erhält man eine Lösung des Bariumsalzes von XIV, welches mit Alkohol amorph ausgefällt werden kann. Nach erneutem Kationenaustausch wird die Lösung mit überschüss. Pyridin versetzt und i. Vak. eingedampft. Der Eindampfrückstand wird in Methanol gelöst und mit Äther als allmählich kristallisierendes Öl gefällt. Das Pyridinsalz von XIV ist äußerst hygroskopisch.

$C_{22}H_{21}O_7NS$ (443.5) Ber. S 7.23 OCH_3 14.00 Gef. S 7.16 OCH_3 14.09

2-[3,4-Dimethoxy-benzoyl]-5-formyl-7-methoxy-cumaron (XVI): Zu 18 g Guajacoldialdehyd in 50 ccm absol. Alkohol gibt man zuerst eine Lösung von 6 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm absol. Alkohol und dann 26 g ω -Brom-acetoveratron in 100 ccm absol. Alkohol. Nach vierstündigem Kochen läßt man abkühlen, wobei reich-

liche Kristallisation erfolgt. Das erhaltene Rohprodukt XV (11.9 g) wird aus Alkohol umkristallisiert und schmilzt bei 156°. XV löst sich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure.

$C_{19}H_{16}O_7$ (358.3) Ber. C 63.68 H 5.07 OCH_3 26.00 Gef. C 63.86 H 5.25 OCH_3 26.09

Trioxim: Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 174° (Zers.).

$C_{19}H_{21}O_7N_3$ (403.3) Ber. N 10.41 Gef. N 10.20

Wird XV mit der vierfachen Menge Acetanhydrid 6 Stdn. gekocht, so kristallisiert beim Abkühlen das schwer lösliche Cumaron XVI in schwach gelben Nadeln aus, welche bei 185–187° schmelzen. XVI löst sich in konz. Schwefelsäure mit tieforanger Farbe.

$C_{19}H_{16}O_6$ (340.3) Ber. C 67.04 H 4.74 Gef. C 67.19 H 5.03

Oxim: Aus Alkohol schwachgelbe Prismen vom Schmp. 205°.

$C_{18}H_{17}O_6N$ (355.3) Ber. N 3.94 Gef. N 4.00

7-Methoxy-cumaranon-(3) (XVII): 10 g 2,3-Dimethoxy-benzoesäure werden durch Erhitzen mit Thionylchlorid in geringem Überschuß in das Säurechlorid verwandelt. Das durch Vakuumdestillation gereinigte Chlorid wird mit überschüss. äther. Diazomethanolung übergossen. Das nach Absaugen des Äthers hinterbleibende rohe Diazoketon wird mit 30 ccm Eisessig übergossen, wobei sofort unter Erwärmung eine lebhafte Gasentwicklung eintritt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand erstarrt und wird aus Alkohol umkristallisiert oder besser bei 80–90°/12 Torr sublimiert. Man erhält farblose Nadeln vom Schmp. 85°. XVII löst sich mit tieforanger Farbe in konz. Schwefelsäure.

$C_9H_8O_3$ (164.1) Ber. C 65.86 H 4.91 OCH_3 18.91 Gef. C 65.80 H 5.10 OCH_3 19.09

2-[4-Hydroxy-3-methoxy-benzal]-7-methoxy-cumaranon-(3) (XVIII): 1.64 g XVII werden mit 1.52 g Vanillin in 15 ccm Alkohol und 5 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Das gelbe Kondensationsprodukt wird nach dem Abkühlen abgenutscht und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 199–200.5°. Ausb. 77% d. Theorie.

$C_{17}H_{14}O_6$ (298.2) Ber. C 68.45 H 4.73 OCH_3 20.81 Gef. C 68.90 H 4.92 OCH_3 21.14

2-[3,4-Dimethoxy-benzal]-7-methoxy-cumaranon-(3) (XIX): 1.64 g XVII werden mit 1.64 g Veratrumaldehyd in 10 ccm Alkohol und 3 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. am Wasserbad erwärmt. Das gelbe Kondensationsprodukt wird nach dem Abkühlen abgenutscht und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 153–154°.

$C_{18}H_{16}O_5$ (312.2) Ber. C 69.23 H 5.17 OCH_3 29.82 Gef. C 69.43 H 5.45 OCH_3 29.94

Umsetzung von XIX mit Aluminiumisopropylat: 2 g XIX werden in 75 ccm absol. Isopropylalkohol mit 5 g Aluminiumisopropylat unter laufender Abdestillation des gebildeten Acetons 7 Stdn. gekocht. Nach Abdestillieren des Isopropylalkohols und Ansäuern des Rückstands mit Salzsäure erhält man ein gelbes, teilweise kristallisierendes Öl. Die abgetrennten, fast farblosen Kristalle (5.1 g) schmelzen nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 66–68°.

$C_{21}H_{24}O_5$ (356.4) Ber. C 70.75 H 6.79 OCH_3 34.83 Gef. C 70.79 H 6.84 OCH_3 34.71