

HORST NIMZ

Über die milde Hydrolyse des Buchenlignins, I

Isolierung des Dimethyl-pyrogallylglycerins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität und dem
Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg

(Eingegangen am 27. März 1965)

Durch Perkolation von Buchenholz mit heißem Wasser wird ein Gemisch von Phenolen gewonnen, aus dem das Dimethyl-pyrogallylglycerin (4) in einer Ausbeute von 2.5% des Ligninanteils isoliert wird. Es ist optisch inaktiv und läßt sich in zwei kristalline diastereomere Formen aufteilen. Die Struktur wird durch eine Synthese bewiesen.

Aus den Arbeiten *Freudenbergs* und seiner Schule geht hervor, daß im Fichtenlignin neben anderen Ätherbindungen Benzylaryläther-Gruppierungen vorkommen, die sich leicht hydrolysieren lassen, aber auch zu unerwünschten C—C-Kondensaten umgelagert werden können¹. Beim hydrolytischen Ligninabbau können außerdem vorhandene oder in Freiheit gesetzte Benzylalkohole leicht mit Phenolen kondensieren. Diese Überlegungen führten zur Perkolation des Holzes mit heißem Wasser, einer sehr schonenden Hydrolyse, bei der lösliche Ligninbruchstücke möglichst schnell der heißen Zone entzogen werden.

Frühere Untersuchungen²) haben gezeigt, daß ein erheblicher Teil des Holzes in heißem Wasser löslich ist. Die Extraktausbeuten hängen aber stark von den Versuchsbedingungen (Temperatur, Zeit) und von der untersuchten Holzart ab. Es wurden Temperaturen zwischen 100 und 200° angewendet. *Kratzl*³) konnte jedoch zeigen, daß oberhalb von etwa 130° eine mit der Temperatur rasch zunehmende Eigenkondensation des Lignins stattfindet. — Von den meisten Autoren wurde der lösliche Ligninanteil nicht näher untersucht. Erst in neuerer Zeit wurden einige Abbauphenole papierchromatographisch nachgewiesen⁴), die aber strukturell nicht sehr interessant sind, da sie durchweg einen „monomeren“ Aufbau besitzen und unter Bedingungen erhalten wurden, die Sekundärreaktionen nicht ausschließen.

Wird vorextrahiertes, feingemahlenes Buchenholz mehrere Wochen mit Wasser bei 100° perkoliert, so gehen 40% seines Gesamtgewichts und seines Ligninanteils in Lösung. Das Verfahren stellt eine sehr milde Hydrolyse dar. Die Versuchsbedingungen (pH-Wert, Temp. und hohe Verdünnung) wurden so gewählt, daß Kondensationsreaktionen nicht oder nur in unbedeutendem Ausmaß stattfinden. Ferner wird durch

¹) *K. Freudenberg, J. M. Harkin und H.-K. Werner, Chem. Ber.* **97**, 909 (1964).

²) Eine Zusammenfassung findet sich bei *F. E. Brauns, The Chemistry of Lignin*, S. 394, Academic Press Inc. Publ., New York 1952; *F. E. Brauns und D. A. Brauns, The Chemistry of Lignin*, Supplement Volume, S. 387, Acad. Press, New York und London 1960.

³) *K. Kratzl und H. Silbernagel, Mitt. Österr. Ges. Holzforsch.* **7**, 71 (1955); *Mh. Chem.* **83**, 1022 (1952).

⁴) *O. Goldschmid, Tappi* **38**, 728 (1955), *C. A.* **50**, 2974 (1956); *G. Jayme und K. Reimann, Papier* **12**, 44 (1958); *T. Higuchi, J. Biochemistry [Tokyo]* **45**, 675 (1958); *A. Sakakibara und N. Nakayama, J. Japan Wood Res. Soc.* **7**, 13 (1961); **8**, 153, 157 (1962).

kontinuierliche Arbeitsweise eine relativ hohe Ausbeute an Abbauprodukten erhalten. Den Verlauf der Perkolation zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Perkolation von Buchenholzmehl bei 100°

Extraktionsmittel	Dauer (Tage)	Extrakt			Rückstand		% Klason- lignin ⁵⁾
		l	g	%	g	%	
Wasser	0	0	0	0	150	100	22.2
	20	65	39.3	26.2	—	—	—
	38	120	53.4	35.6	—	—	—
	42	130	54.5	36.3	94.4	63.0	20.2
	65	200	59.7	39.8	89.1	59.4	18.3
2-proz. Essigsäure	0	0	0	0	176.5	100	—
	24	65	59.0	33.4	—	—	—
	40	113	67.9	38.5	—	—	—
	47	132	70.4	39.9	104.5	59.2	22.0
5-proz. Essigsäure	0	0	0	0	175.1	100	—
	21	58	61.1	34.9	—	—	—
	40	113	69.9	39.9	—	—	—
	47	132	71.9	41.1	101.8	58.1	21.6
Dimethylformamid	0	0	0	0	88.6	100	—
	22	50	3.17	3.6	—	—	—
Dimethylformamid/ Wasser (1:1 Vol.)	0	0	0	0	90.3	100	—
	20	42	10.7	11.9	79.6	88.2	21.0

Mit verd. Essigsäure (pH 2.5–3) erhält man im Anfangsstadium der Perkolation höhere Extraktausbeuten. Nach etwa 50 Tagen beträgt die Gesamtausbeute jedoch wie bei Wasser 40%. Der Ligningehalt des Holzurückstandes liegt aber geringfügig höher als bei der Verwendung von Wasser. Daher wird neuerdings Wasser als Extraktionsmittel der früher⁶⁾ verwendeten 2-proz. Essigsäure vorgezogen. — Nach anderen Autoren⁷⁾ können sich bereits unter den hier verwandten Reaktionsbedingungen aus Holz geringe Mengen Ameisen- und Essigsäure bilden, die den pH-Wert der Lösung herabsetzen. Der von mir gemessene pH-Wert des mit Wasser erhaltenen Perkolats lag jedoch bei 6–7. Es ist anzunehmen, daß die hohe Verdünnung den pH-Wert in diesem Bereich konstant hält.

Mit Dimethylformamid beträgt die Extraktausbeute unter sonst gleichen Versuchsbedingungen nur etwa $\frac{1}{10}$ von der, die mit Wasser erhalten wird. Ferner werden im Extrakt papierchromatographisch ausschließlich Coniferylalkohol, sehr wenig Sinalkohol und ebenfalls sehr wenig eines weiteren, nicht näher untersuchten, rot kuppelnden Phenols gefunden. Alle anderen in Tab. 2 aufgeführten Phenole, die bei der Perkolation mit Wasser erhalten werden, treten im Dimethylformamidextrakt nicht auf und sind demnach hydrolytische Abbauprodukte des makromolekularen Lignins.

Der mit Wasser aus Buchenholz erhaltene Extrakt wird durch eine Gegenstromverteilung in 6 Fraktionen (A–F) unterschiedlicher Löslichkeit unterteilt. Die Papierchromatographie dieser Fraktionen zeigt mindestens 20 verschiedene Phenole (Tab. 2).

⁵⁾ K. Freudenberg und Th. Ploetz, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 754 (1940).

⁶⁾ H. Nimz und H. Gaber, Chem. Ber. 98, 538 (1965).

⁷⁾ F. Schütz, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 703 (1942); A. J. Corey und O. Maass, Can. J. Research 13, B, 149 (1935), C. A. 30, 283 (1936); W. E. Cross, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1526 (1910).

Tab. 2. Durch Papierchromatographie ermittelte Abbauphenole

Nr.	R_F -Werte Gemisch		Verbindung	Kupplungs- farbe mit diazot. Sulf- anilsäure	UV		% Ausb. *)
	I	II			a) ohne b) mit	diazot. Sulfanil- säure	
1	0.050	0.009	Dimethyl-pyrogallyl- glycerin (4)	rot			2.5
2	0.060	0.012	1.2-Bis-[4-hydroxy- 3.5-dimethoxy-phenyl]- propandiol-(1.3)	rot			1.5
3	0.061	0.010		rotbraun			
4	0.078	0.020		rotbraun			
5	0.078	0.026		rotbraun			
6	0.090	0.040		gelb			
7	0.091	0.035		gelb			
8	0.125	0.041		rot			
9	0.13	0.081		rot			
10	0.22	0.082		rot	b) violett		
11	0.23	0.07		rot	b) hellviolett		
12	0.235	0.200	Vanillinsäure	gelb			
13	0.24	0.15		gelb			
14	0.30	0.18	Sinapinalkohol	violett			
15	0.30	0.20	Syringaresinol	rosa	b) hellblau		2.0
16	0.37	0.24	Coniferylalkohol	violettrot			
17	0.49	0.44	Sinapinaldehyd	gelb	a) stahlblau b) gelbgrün		
18	0.53	0.42	Syngaaldehyd	gelb	b) dunkelviolet		
19	0.57	0.53	Coniferylaldehyd	gelb	a) stahlblau b) gelbgrün		
20	0.59	0.51	Vanillin	gelbbraun	b) dunkelviolet		

*) Bez. auf den Ligningehalt des Buchenholzes.

Bereits bekannte Phenole wurden durch Vergleich (R_F -Werte, Kupplungsfarbe und Fluoreszenz im UV-Licht) mit authentischen Proben identifiziert. Die Strukturaufklärung der in Tab. 2 unter 1 und 2 aufgeführten Phenole wird in dieser und der nächsten Mitteilung beschrieben. Die gelbkuppelnden Phenole 6 und 7 besitzen mit großer Wahrscheinlichkeit die gleiche Struktur, wie die früher⁸⁾ aus Fichtenholz isolierten Phenole Ph₁ und Ph₂. Ihre Strukturaufklärung ist noch nicht abgeschlossen. Einige Phenole, deren Vorkommen noch unsicher ist oder die im Chromatogramm verdeckt sind, wurden in Tab. 2 nicht aufgenommen. — Die Gesamtausbeute der Phenole 1–20 beträgt etwa 15–20% vom Ligningehalt des Buchenholzes. Die Ausb. an Syringaresinol wurde höher gefunden als früher⁶⁾.

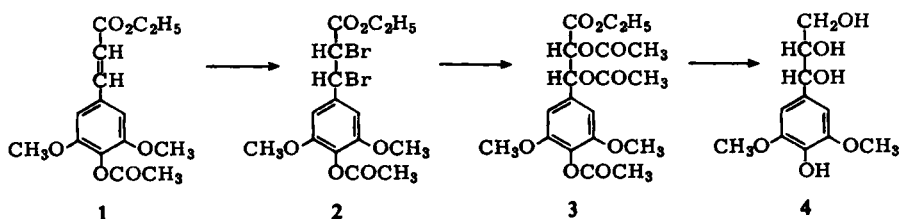
ISOLIERUNG DES DIMETHYL-PYROGALLYLGLYCERINS (4)

Die durch Gegenstromverteilung erhaltene Fraktion B enthält nur ein papierchromatographisch nachweisbares Phenol, das nach Reinigen über eine Säule mit

⁸⁾ H. Nimz, Chem. Ber. **98**, 533 (1965).

Cellulosepulver kristallisiert. Die zuerst auskristallisierende Verbindung schmilzt bei 113° . Aus der Mutterlauge werden Kristalle mit dem Schmp. 127° erhalten. Beide Verbindungen besitzen gleiche R_F -Werte, die gleiche Kupplungsfarbe mit diazotierter Sulfanilsäure und die gleiche Bruttoformel $C_{11}H_{16}O_6$. Sie besitzen ferner je zwei Methoxygruppen sowie eine phenolische und drei alkoholische Hydroxygruppen. Durch eine Behandlung mit verd. Schwefelsäure lassen sie sich teilweise ineinander überführen. Auf Grund dieser Eigenschaften wurde für beide Phenole zunächst die gleiche Struktur **4** als wahrscheinlich angenommen, die dann durch Synthese bewiesen wurde. Demnach sind die beiden Verbindungen mit den Schmp. 113 und 127° Diastereomere.

Zur Synthese wird der Acetylsinapinsäureester (**1**) zum α,β -Dibrom-acetylhydro-sinapinsäureester (**2**) bromiert, das Brom mit Silberacetat gegen Acetoxy ausgetauscht und das erhaltene Triacetat **3** mit Lithiumalanat zu **4** reduziert.



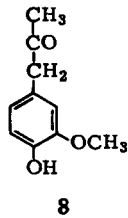
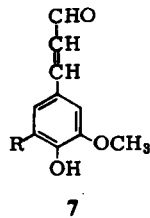
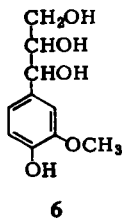
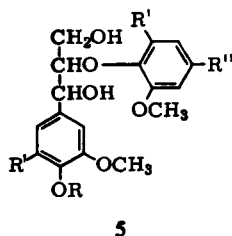
Die auf diesem Wege erhaltene Verbindung **4** schmilzt bei 127° . Ihre Identität mit dem aus Buchenholz erhaltenen Phenol vom gleichen Schmp. wird durch Misch-Schmp., R_F -Werte, Kupplungsfarbe und IR-Spektrum bewiesen. Überraschend ist, daß die tieferschmelzende Verbindung (Schmp. 113°) auf dem angegebenen Syntheseweg nicht entsteht, obwohl man beim Halogenaustausch mit Silberacetat eine teilweise Isomerisierung erwarten sollte. Offenbar erfolgt hier jedoch der Bromidaustausch nach einem reinen S_N2 -Mechanismus unter Konfigurationsumkehr. Nimmt man ferner für den Acetylsinapinsäureester eine *trans*-Konfiguration an und für seine Reaktion mit Brom eine *trans*-Addition, so sollte das synthetische Dimethyl-pyrogallylglycerin (**4**) vom Schmp. 127° *erythro*- und das niedrigerschmelzende (Schmp. 113°) *threo*-Konfiguration besitzen. Der Beweis für diese Annahme steht jedoch noch aus.

1962 haben Pearl und Gratzl⁹⁾ ebenfalls eine Synthese von **4** beschrieben. Sie erhielten jedoch ein amorphes Produkt (Schmp. $95-102^\circ$), von dem sie keine Analysenwerte angaben. Es ist wahrscheinlich, daß sie auf dem von ihnen gewählten Syntheseweg ein Gemisch der beiden möglichen Racemate erhalten haben.

Die Isolierung eines Arylglycerins aus Lignin wurde meines Wissens noch nicht beschrieben, da dieses unter den bisher angewandten Hydrolysebedingungen nicht stabil ist. Seine Entstehung könnte aus Arylglycerin- β -aryläthereinheiten (**5**) des Buchenlignins erfolgen. Für das Fichtenlignin ist dieser Bindungstyp in überwiegender Menge nachgewiesen worden¹⁰⁾.

⁹⁾ I. A. Pearl und J. Gratzl, J. org. Chemistry **27**, 2111 (1962).

¹⁰⁾ K. Freudenberg und H. Schlüter, Chem. Ber. **88**, 617 (1955); E. Adler, J. M. Pepper und E. Eriksoo, Ind. Engng. Chem. **49**, 1391 (1957).



Bei Modellversuchen hat *Kratz*⁽¹¹⁾ durch 1 stdg. Erhitzen von Guajacylglycerin- β -guajacyl-äther (5, $R = R' = R'' = H$) mit Wasser bei pH 3 auf 175° neben Guajacol und Vanillin Coniferylaldehyd (7, $R = H$) und Guajacylaceton (8) erhalten. Als Zwischenprodukt formuliert er das Guajacylglycerin (6), das jedoch unter den von ihm gewählten Reaktionsbedingungen Wasser abspaltet und in 7 und 8 übergeht. Dieser Mechanismus erklärt gleichzeitig auch die Entstehung des in Tab. 2 aufgeführten Sinapinaldehyds (7, $R = OCH_3$) und des Coniferylaldehyds (7, $R = H$).

Herrn Prof. K. Freudenberg, der mir die Durchführung dieser Arbeiten ermöglicht hat, möchte ich auch an dieser Stelle sehr herzlich danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Papierchromatographie: Zur Bestimmung der R_F -Werte in Tab. 2 wurden die früher⁽¹²⁾ beschriebenen Gemische I und II auf vorgetränktem Papier (Schleicher & Schüll 2043 b Mgl) verwandt. Die unter 0.1 liegenden R_F -Werte wurden nach 12–48 Stdn. Durchlaufzeit durch Vergleich mit Substanzen, deren R_F -Werte bekannt sind, erhalten.

Gewinnung des Rohextraktes: Buchenholz-Sägemehl (*Fagus silvatica*) wird zunächst mehrere Tage bei Raumtemperatur mit Aceton/Wasser (9:1) extrahiert, dann an der Luft getrocknet und in einer Schlagmühle gemahlen. Das gesiebte (400 Maschen/cm²) Holzmehl wird in lufttrockenem Zustand in einer Glashülse⁹⁾ zunächst 3 Tage mit Aceton/Wasser (9:1) bei 50° perkoliert. Verdrängt man anschließend das Aceton durch Zugabe von Wasser (5 l, 2 Tage) bei 50°, so ist das Perkolat zu Beginn stark getrübt. Der Eindampfdruckstand (0.82% des trockenen Buchenholzes) enthält keine Phenole und wird verworfen. Anschließend wird mit Wasser bei 100° perkoliert. Das Ergebnis zeigt Tab. 1. Die wäßr. Lösung wird im Rotationsverdampfer i. Vak. bei 35–40° Badtemperatur eingedampft. In gleicher Weise wird bei der Perkolation mit verd. Essigsäure, Dimethylformamid und mit Dimethylformamid/Wasser (1:1) verfahren. Die Dimethylformamidlösung wird an der Ölpumpe eingedampft, ihre Mischung mit Wasser jedoch an der Wasserstrahlpumpe bei 40–50° Badtemperatur.

Fraktionierung des Rohextraktes durch Gegenstromverteilung: 60 g sirupöser Extrakt (erhalten aus 150 g Buchenholz mit Wasser) werden in 140 ccm der unteren Phase von Essigester/Wasser/Dimethylformamid (5:3:2) heiß gelöst. Die Lösung (je 25 ccm) wird in die Gefäße 3–10 einer 200stufigen Verteilungsapparatur (50-ccm-Gefäße) eingefüllt. Die Verteilung erfolgt mit dem genannten Phasengemisch im Durchlaufverfahren. Während der Verteilung ist eine Kontrolle des richtigen Phasenvolumens erforderlich. Nach 900 Überführungen werden die folgenden 6 Fraktionen erhalten:

¹¹⁾ K. Kratzl, W. Kisser, J. Gratzl und H. Silbernagel, Mh. Chem. 90, 771 (1959).

¹²⁾ K. Freudenberg und B. Lehmann, Chem. Ber. 93, 1354 (1960).

Frakt. A: Die Gefäße 3—24 enthalten 48.5 g (Trockengewicht) Kohlenhydrate und oligomere Ligninanteile.

B: Gefäße 25—53; 3.1 g; Phenol 1 und Begleitstoffe.

C: Gefäße 54—84; 1.85 g; Phenol 2 und Begleitstoffe.

D: Gefäße 85—150; 1.56 g; Phenole 3—5.

E: Gefäße 151—200; 0.50 g; Phenole 6 und 7.

F: Überlauf; 4.45 g; Phenole 8—20.

Bei größeren Ansätzen empfiehlt es sich, vor der Gegenstromverteilung eine Fraktionierung des Rohextraktes vorzunehmen: Der nicht ganz bis zur Trockne eingedampfte Rohextrakt, der noch etwa zur Hälfte Wasser enthält, wird in die fünffache Menge Aceton eingerührt. Die Acetonlösung wird von ausgefallenen Kohlenhydraten dekantiert und i. Vak. eingedampft.

α -[4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl]-glycerin (4)

a) Die vorstehend beschriebene Fraktion B wird von Lösungsmitteln befreit und auf einer Säule (3.3 cm \times 90 cm) mit dimethylformamidgetränktem Cellulosepulver chromatographiert (Xylol/Dimethylformamid 7:2). Die Fraktionen mit dem einheitlichen, rot kuppelnden Phenol 1 werden i. Vak. eingedampft. Die filtrierte Lösung des Rückstandes (920 mg) in absol. Äthanol wird mit Petroläther (Sdp. $<40^\circ$) bis zur beginnenden Trübung versetzt und im Eisschrank aufbewahrt. Nach 10—12 Stdn. werden die Kristalle abzentrifugiert. 375 mg feine Nadeln vom Schmp. $107-108^\circ$. Nach nochmaligem Umkristallisieren liegt der Schmp. konstant bei 113° .

$C_{11}H_{16}O_6$ (244.2) Ber. C 54.09 H 6.60 $2OCH_3$ 25.41 Gef. C 53.92 H 6.72 OCH_3 25.15
Mol.-Gew. 249.9 (osmometr. in Aceton)

b) Aus der Mutterlauge des unter a) erhaltenen ersten Kristallisats kristallisieren nach Zugabe von mehr Petroläther weitere 310 mg feine Nadeln vom Schmp. $97-105^\circ$. Nach dreimaligem Umkristallisieren bleibt der Schmp. 127° konstant.

Gef. C 53.89 H 6.58 OCH_3 25.64

2,4-Dinitro-phenyläther von 4

a) 150 mg 4 vom Schmp. 113° werden mit 150 mg 2,4-Dinitro-fluorbenzol, 100 mg Natriumhydrogencarbonat und 2 ccm Dimethylformamid 17 Stdn. bei etwa 20° geschüttelt. Danach wird das Filtrat an der Ölpumpe vom Dimethylformamid befreit und der Rückstand aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Sollte die Kristallisation ausbleiben, so kann über eine Kieselgelsäule (2 cm \times 52 cm) mit Benzol/Aceton (1:1) gereinigt werden. Ausb. 145 mg (58%), blaßgelbe Nadeln vom Schmp. $131-132^\circ$.

$C_{17}H_{18}N_2O_{10}$ (410.4) Ber. C 49.76 H 4.42 N 6.83 $2OCH_3$ 15.12
Gef. C 49.82 H 4.49 N 6.73 OCH_3 14.80

b) 150 mg 4 vom Schmp. 127° ergeben wie vorstehend 151 mg (60%) sternchenförmige Kristalle (aus Essigester/Cyclohexan) vom Schmp. $156-159^\circ$.

Gef. C 49.82 H 4.31 N 6.89 OCH_3 15.06

Triacetat des Dinitrophenyläthers: 150 mg des Dinitrophenyläthers vom Schmp. $131-132^\circ$ ergeben mit Pyridin/Acetanhydrid ein Triacetat vom Schmp. 139° . Aus Essigester/Petroläther (Sdp. $<40^\circ$) blaßgelbes Kristallpulver. Ausb. 160 mg (82%).

$C_{23}H_{24}N_2O_{13}$ (536.5) Ber. C 51.49 H 4.51 N 5.23 $2OCH_3$ 11.57 $3COCH_3$ 24.06
Gef. C 51.48 H 4.51 N 5.26 OCH_3 11.68 $COCH_3$ 24.19

4'-Nitro-azobenzolcarbonsäureester des Phenols 4: 50 mg 4 vom Schmp. 113° werden in Pyridin (5 ccm) mit 300 mg 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-chlorid umgesetzt. Nach 48stdg. Stehenlassen bei 20° wird das Reaktionsgemisch zuerst mit 5 Tropfen Wasser und

nach weiteren 3 Stdn. mit 50 ccm Eiswasser versetzt. Man läßt einige Stdn. im Kühlschrank stehen, saugt ab und trocknet i. Vak. Zur Abtrennung der Nitroazobenzolcarbonsäure wird über eine kurze Säule (2 cm \times 15 cm) mit Al_2O_3 (nach Woelm, neutral, Akt.-St. III) gereinigt (Benzol/Cyclohexan 5:1). Der Ester wandert als scharfe Zone, während die Azobenzoesäure im oberen Teil der Säule zurückbleibt. Feine, rote Nadeln aus Dioxan/Petroläther (Sdp. $<40^\circ$). Ausb. 156 mg (61%), Schmp. $192-193^\circ$.

$\text{C}_{63}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{O}_{18}$ (1257.1) Ber. C 60.20 H 3.53 N 13.37 2OCH_3 4.94
Gef. C 60.43 H 3.68 N 13.22 OCH_3 4.99

α,β -Dibrom-acetylhydrosinapinsäure-äthylester (2): Zur Suspension von 2.94 g *Acetyl sinapinsäure-äthylester* (1) in 25 ccm Schwefelkohlenstoff werden unter Rühren bei 0° 0.51 ccm *Brom* innerhalb von 5 Min. getropft. Danach wird noch 30 Min. bei 0° gerührt, dann i. Vak. eingedampft und der Rückstand zweimal aus Essigester/Petroläther (Sdp. $<40^\circ$) umkristallisiert. Ausb. 3.76 g (83%), Prismen vom Schmp. $152-153^\circ$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_6$ (454.1) Ber. C 39.67 H 4.00 Br 35.20 2OCH_3 20.50 COCH_3 9.48
Gef. C 39.50 H 4.07 Br 35.04 OCH_3 20.52 COCH_3 9.69

α,β -Diacetoxy-acetylhydrosinapinsäure-äthylester (3): Die Lösung von 2.27 g **2** in 20 ccm Eisessig und 15 ccm Acetanhydrid wird 45 Min. mit 1.80 g *Silberacetat* unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Filtrat an der Ölpumpe zum Sirup eingeeengt. Aus Äthanol/Wasser 1.26 g (61%) Kristalle vom Schmp. $128-129^\circ$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ (412.4) Ber. C 55.33 H 5.87 2OCH_3 22.57 3COCH_3 31.30
Gef. C 55.22 H 5.93 OCH_3 22.80 COCH_3 31.75

α -[4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl]-glycerin (4): In eine Suspension von 380 mg *Lithiumalanat* in 25 ccm absol. Äther werden unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff 620 mg **3** in 5 ccm Dioxan innerhalb von 10 Min. getropft und anschließend noch 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Zutropfen einer Lösung von 2 ccm Essigester in 8 ccm Äther, 10 ccm feuchten Äthers und schließlich 20 ccm 0.1 *n* H_2SO_4 wird mit fester Kohlensäure neutralisiert, filtriert, der Äther des Filtrats abgetrennt, die klare wäbr. Lösung i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Aceton extrahiert, die Acetonlösung filtriert und i. Vak. eingedampft. Dann löst man in 5 ccm Äthanol und versetzt mit Petroläther (Sdp. $<40^\circ$) bis zur beginnenden Trübung. Im Eisschrank kristallisieren 182 mg (50%) feine Nadeln vom Schmp. 127° . Misch-Schmp., R_F -Werte, Schmp. und IR-Spektrum ergeben die Identität mit dem Präparat aus Buchenholz.

Isomerisierung mit verd. Schwefelsäure: Die Lösung von 100 mg des vorangehend beschriebenen synthetischen Produktes vom Schmp. 127° in 10 ccm 0.1 *n* H_2SO_4 wird 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und noch heiß mit 0.2 *n* $\text{Ba}(\text{OH})_2$ genau neutralisiert. Nach dem Abkühlen wird das klare Filtrat i. Vak. eingedampft. Aus dem Filtrat der Äthanollösung des Rückstandes kristallisieren nach Zugabe von Petroläther (Sdp. $<40^\circ$) beim Stehenlassen 45 mg, die nach zweimaligem Umkristallisieren bei 113° schmelzen und keine Schmelzpunktsdepression mit der aus Buchenholz isolierten Verbindung **4** vom Schmp. 113° ergeben. Aus der Mutterlauge des ersten Kristallisats kristallisieren weitere 40 mg, die nach viermaligem Umkristallisieren einheitliches Ausgangsprodukt ergeben.

Wurde anstelle von 0.1 *n* H_2SO_4 30 Min. mit Wasser erhitzt, so konnte das Ausgangsprodukt quantitativ zurückerhalten werden. Weitere Versuche wurden mit 0.5-proz. Essigsäure (pH 3, 30 Min., 100°) und 0.1 *n* H_2SO_4 (30 Min., 20°) durchgeführt. Das in diesen beiden Fällen erhaltene Produkt schmolz zunächst bei $105-108^\circ$. Nach zweimaligem Umkristallisieren lag der Schmp. jedoch bei 127° , ohne daß es gelang, die niederschmelzende Form zu fassen.