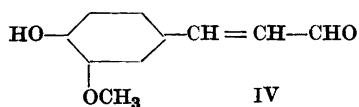
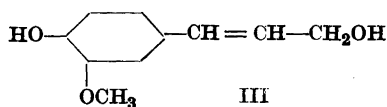


in welchem ein Teil der drei aliphatischen Hydroxyle veräthert ist. Das Vorkommen des Guajacylglyceringerüsts im Lignin ist auch wiederholt diskutiert worden ^{11,12}.

Für die Biosynthese des Lignins hat Erdtman ¹³ die enzymatische Dehydrierung phenolischer C₆—C₃-Körper vom Coniferyltypus mit darauffolgender spontaner Polymerisation der primär gebildeten Radikale bzw. Chinonmethide in Betracht gezogen. Freudenberg ¹⁴ hat in der weiteren Verfolgung von Arbeiten von Freudenberg und Richtzenhain ¹⁵ gezeigt, dass bei der enzymatischen Oxydation von Coniferylalkohol (III) amorphe, ligninähnliche Produkte entstehen. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, kann das Guajacylglycerin (I) formell als einfaches Stabilisierungsprodukt eines (hypothetischen) primären Dehydrierungsproduktes des Coniferylalkohols aufgefasst werden. Es steht auf der gleichen »Oxydationsstufe« wie der Coniferylaldehyd (IV), der — unter Erhaltung seiner ungesättigten Seitenkette — in kleinen Mengen als Endgruppe in das Ligninmolekül eingebaut ist ¹⁶.



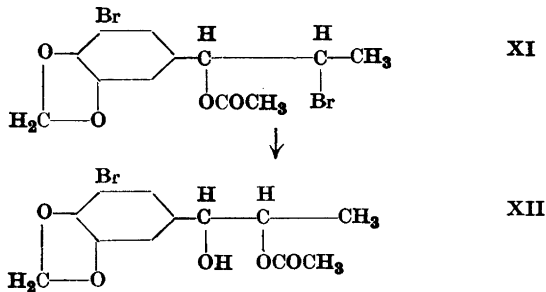
Aus den angeführten Gründen erschien es von Interesse, das Guajacylglycerin bzw. die von ihm abzuleitenden Alkyl- und Aryläther auf ihre Reaktionsfähigkeit hin zu untersuchen und sie mit der des Lignins, z. B. hinsichtlich der Alkoholyse, der Sulfitierung, sowie der Vanillin- und Acetaldehydbildung, zu vergleichen.

Bisher sind jedoch derartige Substanzen nicht bekannt gewesen. Flickinger ¹⁷ hat vergeblich versucht, durch Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen (mittels Permanganat) oder von zwei Acetoxygruppen (mittels Bleitetraacetat) an die Doppelbindung des Coniferins zu Guajacylglycerinderivaten zu gelangen. Vor kurzem hat Lindgren ¹⁸ über Versuche zur Gewinnung des β -Guajacyläthers von II berichtet; auch seine Versuche hatten jedoch nicht zu dem gewünschten Ergebnis geführt.

Es ist uns nun gelungen, das α -(3,4-Dimethoxyphenyl)-glycerin (II), im folgenden kurz als »Veratrylglycerin« bezeichnet, darzustellen. In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir die Synthese dieser Substanz; in folgenden Arbeiten werden wir über einige mit der Ligninchemie in Beziehung stehende Reaktionen derselben berichten. Auch die Darstellung des Guajacylglycerins (I) sowie die Synthese von in der Seitenkette verätherten Guajacyl- und Veratrylglycerinen sind in Angriff genommen.

Monoacetat IX betrug nur 25—30 % der berechneten. In etwa der gleichen Ausbeute wurde das Monoacetat IX durch Acetylieren des Carbinols VIII mittels Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat bei 100° erhalten. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur wurde das Carbinol VIII fast quantitativ in das Monoacetat IX übergeführt.

Der Austausch des zweiten, fester gebundenen Bromatoms gegen Acetoxyl bereitete zunächst einige Schwierigkeiten. Die direkte Umsetzung des Dibromids VII mit 2 Mol. Kaliumacetat in Eisessig bei 80—100° führte zu einem nicht kristallisierenden öligen Gemisch, und bei der analogen Umsetzung des Monoacetats IX mit 1 Mol. Kaliumacetat wurden neben viel öligem Produkt nur sehr geringe Mengen des gewünschten Diacetats X in kristallisierter Form erhalten. Dass diese Umsetzungen nicht glatt verliefen, konnte auf dem Eintreten verschiedener Nebenreaktionen beruhen. Hoering²² hatte z. B. die eigentümliche Beobachtung gemacht, dass beim Erwärmen des vom Isosafrol abgeleiteten Monoacetats XI mit Natriumacetat in Eisessig nicht das eigentlich zu erwartende Diacetat, sondern — unter Verseifung der α -ständigen Acetoxygruppe — das Oxy-acetat XII entstand:



Es war denkbar, dass der mit XII analoge Körper auch in unserem Falle auftrat und vielleicht zum Teil durch Abspaltung von Wasser weiterreagierte. In der Absicht, die Anhäufung eines solchen Oxy-acetats und dessen weitere Reaktionen zu verhindern, vollzogen wir die Umsetzung des Dibromids VII bzw. des Monoacetats IX mit Kaliumacetat-Eisessig in Gegenwart von Essigsäureanhydrid. Auf diese Weise wurde das Diacetat X (Schmp. 102—103°) in Ausbeuten von 12 bzw. 25 % der Theorie erhalten. Es erwies sich schliesslich am vorteilhaftesten, das Carbinol VIII mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und 2—3 Mol. Kaliumacetat zu acetylieren und das gebildete Monoacetat IX — ohne es zu isolieren — durch Zusatz von Eisessig und weiteres Erwärmen in das Diacetat X überzuführen. Dieses wurde dabei in einer Ausbeute von 30 %, ber. auf das Carbinol VIII, erhalten.

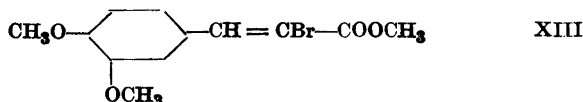
Der Veratryl-diacetyl-glycerinsäureester X wurde sodann mit 3 Mol. Lithiumaluminiumhydrid in Äther behandelt. Erwartungsgemäss wurde dabei nicht nur die endständige Estergruppe zur primären Alkoholgruppe reduziert, sondern es wurden auch die Acetylgruppen reaktiv abgespalten. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das Veratrylglycerin (II) in einer Ausbeute von 70 %, ber. auf das Diacetat X, isoliert. Es bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol, Chloroform und Äther schwerer lösliche Kristalle vom Schmp. 109—110°. Von den zwei möglichen Racematen ist offenbar im wesentlichen nur das eine gebildet worden.

Die Konstitution von II ergibt sich aus der Elementaranalyse sowie aus folgenden Befunden:

Die wässrige Lösung der Substanz reagierte neutral. Sie verbrauchte bei pH 7 mit grosser Geschwindigkeit 2 Mol. Perjodat pro Mol. Substanz, wobei die zu erwartenden Spaltprodukte, nämlich Veratrumaldehyd, Ameisensäure und Formaldehyd, gebildet wurden. Die beiden Aldehyde wurden in Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert. Im Destillat eines Perjodatversuches wurde die für 1 Mol. Ameisensäure pro Mol. Veratrylglycerin berechnete Menge Permanganat verbraucht.

Im Anschluss an die voranstehend beschriebene Synthese des Veratrylglycerins seien noch einige im Zusammenhang damit ausgeführte Versuche mitgeteilt, deren Ergebnisse von einigem Interesse erscheinen.

Die oben (S. 244) erwähnte Acetylierung des Carbinols VIII mittels Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat führte nur bei vorsichtiger Ausführung zum Monoacetat IX; wurde das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt, so erhielt man statt dessen in guter Ausbeute das Bromferulasäurederivat XIII.



Im Gegensatz zum Methylferulasäuremethylester VI addiert das Bromderivat XIII nicht Brom. Die Richtigkeit der Formel XIII ergibt sich aber — ausser aus der Elementaranalyse — auch aus der Ultraviolettaborption, welche der des Methylferulasäuremethylesters VI gleicht, sich aber von der des Oxykörpers VIII und der des Veratrylglycerins II deutlich unterscheidet (Fig. 1).

Wie oben erwähnt, lassen sich beide Bromatome in VII — wenn auch mit abgestufter Reaktionsgeschwindigkeit — gegen Acetoxyl austauschen. Das in α -Stellung zum aromatischen Kern gebundene Bromatom setzt sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumacetat-Essigsäure um, das in β -Stellung

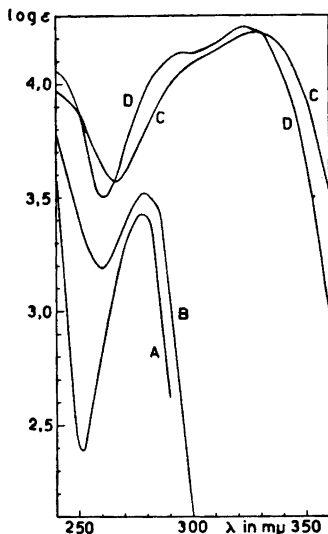
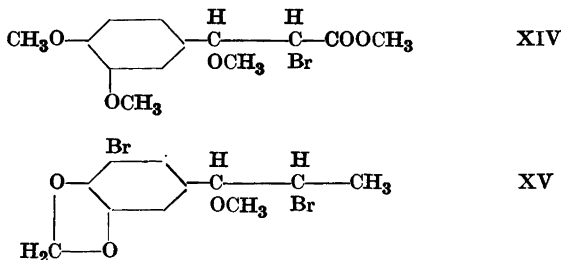


Fig. 1. Ultravioletabsorption (in 96 %-igem Äthylalkohol).

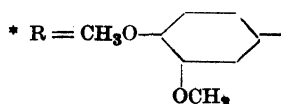
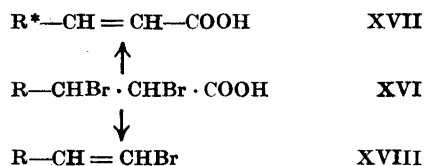
- A. Veratrylglycerin (II).
 B. α -Brom- β -oxy-dihydroferulasäure-methyläther-methylester (VIII).
 C. α -Brom-ferulasäure-methyläther-methylester (XIII).
 D. Ferulasäure-methyläther-methylester (VI).

gebundene Bromatom, im Monoacetat IX, erst in der Wärme, z. B. mit Kalium- oder Silberacetat in Eisessig während 1—2 Stunden auf dem Wasserbad. Überraschenderweise zeigte sich dagegen, dass das β -Bromatom im Carbinol VIII selbst bei 6-stündigem Erwärmen mit Kaliumacetat in Eisessig auf 100° nicht reagierte. In Analogie hierzu erwies sich auch, dass das β -Bromatom im Methyläther XIV,



der durch Behandeln des Dibromids VII mit Methanol glatt gebildet wird, äusserst stabil gebunden ist. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Silberacetat in siedendem Eisessig trat keine Reaktion ein. Selbst nach 33-stündigem Erhitzen mit Silberbenzoat in siedendem *o*-Xylol (Kp. 145°) wurde die Substanz XIV unverändert zurückerhalten. Eine ähnliche Stabilisierung des β -Bromatoms durch eine Äthergruppe in α -Stellung findet man in einem von Hoering²² beschriebenen Versuch, in welchem die Substanz XV sich bei der Umsetzung mit Natriumacetat in Eisessig oder in Äthanol bei 120° als resistent erwies.

Versuche, vom Dibromid der freien Methylferulasäure (XVI) ausgehend, zur Veratrylglycerinsäure zu gelangen, schlugen fehl, da die Carbonsäure XVI sich schon in den ersten Reaktionsstufen ganz anders verhielt als der Ester VII. Beim Behandeln mit Aceton-Wasser wurde — vermutlich durch spontane Abspaltung von HOBr aus primär entstandenem Carbinol — Methylferulasäure (XVII) gebildet. Eine derartige Reaktion ist bereits früher²⁴ bei ähnlichen Verbindungen beobachtet worden.



Beim Versuch, durch Umsetzen des Dibromids XVI mit Kaliumacetat in Eisessig das in Nachbarstellung zum Kern gebundene Bromatom gegen Acetoxyl auszutauschen, entstand schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von HBr und CO₂ das Bromvinylveratrol XVIII. Zincke und Leisse²⁵ haben die gleiche Reaktion beim Dibromid der 3,5-Dibrom-4-oxy-zimtsäure gefunden.

Die Umsetzung des Dibromids XVI mit Methanol verlief dagegen normal; sie führte — unter gleichzeitiger Veresterung der Carboxylgruppe — zum Körper XIV.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ferulasäure-methyläther-methylester (VI)

In eine Aufschlammung von Ferulasäuremethyläther²⁶ in der 5-fachen Gewichtsmenge abs. Methanol wurde HCl-Gas ohne Kühlung eingeleitet, bis die Säure in Lösung gegangen war. Man liess über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und kühlte auf 0° ab, wobei der Ester ausfiel. Aus Methanol umkristallisiert, derbe Prismen vom Schmp. 68—69°. Ausbeute 87 %. Für den auf anderem Wege hergestellten Ester geben Tiemann und Will²⁷ den Schmp. 64° an.

α,β -Dibrom-dihydroferulasäure-methyläther-methylester (VII)

Zu einer Aufschlammung von 0,5 Mol Methylferulasäuremethylester (VI) in 500 ml Chloroform wurde 1 Mol Brom langsam zugegeben, wobei die Temperatur unter 15°

gehalten wurde. Der Ester ging in Lösung. Das nach Abdampfen des Chloroforms i. V. zurückbleibende Öl erstarrte kristallinisch. Aus Chloroform-Hexan umkristallisiert, Prismen vom Schmp. 100–101°. Ausbeute 83 %.

$C_{12}H_{14}Br_2O_4$	Ber.	C 37,73	H 3,69	Br 41,83	OCH_3 24,37
	Gef.	» 37,46	» 3,84	» 41,65	» 24,51

α -Brom- β -oxy-dihydroferulasäure-methyläther-
methylester (VIII)

Eine Lösung von 10 g Dibromid VII in 50 ml Aceton wurde mit 50 ml Wasser versetzt und 10 Min. unter Rückfluss gekocht. [Während der Reaktion tritt Bromaceton als Nebenprodukt auf. Das hierfür erforderliche Brom dürfte zum Teil durch Zerfall des gebildeten HBr entstehen; möglicherweise zerfällt auch etwas Oxykörper VIII durch Abspaltung von HOBr (vgl. hierzu Hoering²⁴), die ihrerseits HBr zu Br₂ oxydieren könnte]. Beim Abkühlen fiel der Oxykörper VIII aus. Aus 50 %-igem Aceton umkristallisiert, derbe Prismen vom Schmp. 136–137°. Ausbeute 92 %.

$C_{12}H_{15}O_5Br$	Ber.	C 45,14	H 4,74	Br 25,02	OCH_3 29,17
	Gef.	» 45,33	» 4,68	» 25,16	» 29,29

α -Brom- β -acetoxy-dihydroferulasäure-methyläther-
methylester (IX)

1. In eine Aufschlammung von 7,64 g Dibromid VII (0,02 Mol) in 50 ml Eisessig wurden 2,0 g wasserfreies Kaliumacetat (0,02 Mol) portionsweise zugegeben. Die Substanz ging dabei in Lösung, während KBr allmählich ausfiel. Nach mehrstündigem Stehen wurde vom KBr abgesaugt, das Filtrat i. V. eingengt und mit Wasser verdünnt. Das ausfallende Öl erstarrte teilweise. Nach Umkristallisieren aus Methanol Stäbchen vom Schmp. 64–66°. Ausbeute 28 %.

$C_{14}H_{17}O_6Br$	Ber.	C 46,56	H 4,74	Br 22,13	OCH_3 25,78
	Gef.	» 46,36	» 4,78	» 22,69	» 25,72

2. 12,8 g Oxykörper VIII wurden mit 125 ml Essigsäureanhydrid und 8,0 g wasserfreiem Kaliumacetat 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen und Zerlegen mit Eis wurde das abgeschiedene Öl in wenig 80 %igem Äthylalkohol aufgenommen. Nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank waren ca. 25 % der berechneten Menge an Monoacetat auskristallisiert.

3. 3,19 g Oxykörper VIII wurden in 30 ml Pyridin mittels 6 ml Essigsäureanhydrid acetyliert. Nach Zerlegen mit Eiswasser wurde ein allmählich erstarrendes Öl erhalten. Ausbeute fast quantitativ.

α,β -Diacetyl- β -(3,4-dimethoxyphenyl)-glycerinsäure-
methylester (X)

1. Eine Lösung von 7,64 g Dibromid VII (0,02 Mol) in Eisessig und 12 ml Essigsäureanhydrid wurde mit 4,0 g wasserfreiem Kaliumacetat (0,04 Mol) 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Von ausgefallenem Kaliumbromid wurde abgesaugt, die

Lösung i. V. eingeengt, mit Wasser versetzt, und das ausgefallene Öl in Chloroform aufgenommen. Die Chloroformlösung wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und i. V. eingedampft. Der ölige Rückstand erstarrte teilweise beim Verreiben mit Hexan. Die vom restlichen Öl abgesaugten Kristalle wurden aus abs. Äthanol umkristallisiert. Täfelchen vom Schmp. 102–103°. Ausbeute 12 %.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_8$	Ber.	C	56,45	H	5,92	OCH_3	27,35
	Gef.	„	56,27	„	5,89	„	27,50

2. Eine Lösung von 18 g Monoacetat IX (0,05 Mol) in einem Gemisch von 160 ml Eisessig und 140 ml Essigsäureanhydrid wurde mit 7,5 g wasserfreiem Kaliumacetat (0,075 Mol) 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Essigsäureanhydrid mit Eis zerlegt. Nach Einengen i. V. und Zugabe von Wasser fiel ein zähes Öl aus, das in wenig 80 %-igem Alkohol gelöst wurde. Nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank waren ca. 25 % der berechneten Menge an Diacetat X auskristallisiert.

3. 7,2 g Monoacetat IX (0,02 Mol) in 100 ml Eisessig wurden mit 3,5 g Silberacetat (0,021 Mol) unter Turbinieren während 5 Stunden bei 80° gehalten. Vom gebildeten AgBr (3,75 g = 0,02 Mol) wurde abgesaugt, i. V. eingeengt, mit Wasser versetzt und das ausgefallene Öl in mit wenig Wasser verdünntem Methanol gelöst. Nach Animpfen kristallisierten 1,38 g Diacetat X (Ausbeute 20 %).

4. 6,4 g Oxykörper VIII (0,02 Mol) wurden in 50 ml Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zusatz von 5,0 g Kaliumacetat (0,05 Mol) 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Hierauf wurden 50 ml Eisessig zugesetzt, wobei das Kaliumacetat in Lösung ging. Das Erwärmen wurde nun 1 ½–2 Stunden lang fortgesetzt, wobei KBr ausfiel. Nach Erkalten wurde mit Eis zerlegt und i. V. stark eingeengt. Der visköse Rückstand wurde wiederholt mit Wasser durchgeknetet und schliesslich aus 80 %-igem Äthanol kristallisiert. Ausbeute 30 %.

α -(3,4-Dimethoxyphenyl)-glycerin (II)

Eine Aufschlammung von 6,5 g (0,17 Mol) LiAlH_4 in 600 ml abs. Äther wurde unter Rückfluss gekocht (Calciumchlorid- und Natronkalkrohr!). Zwischen Kolben und Rückflusskühler war ein Extraktionsrohr eingeschaltet, in dem sich ein grobporiger Glasfiltertiegel mit 17 g Diacetat X (0,05 Mol) befand. Durch den rückfliessenden Äther wurde die Substanz im Laufe von 4–6 Stunden gelöst und so mit dem LiAlH_4 zur Reaktion gebracht. Nach Abschluss der Reduktion wurde auf 0° gekühlt und die gebildete LiAl-Verbindung unter stetigem Durchleiten von Stickstoff durch tropfenweisen Zusatz von 200 ml Wasser bei 0° zerlegt.

Die Ätherschicht wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und zur Trockene eingedampft. Der teilweise kristallisierte Rückstand wurde in Chloroform gelöst. Die wässrige Suspension wurde zentrifugiert und die Fällung einige Male an der Zentrifuge mit Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Lösungen wurden mit Essigsäure auf pH 7 neutralisiert und i. V. eingedampft. Der Rückstand wurde mit Chloroform erwärmt und die erhaltene Lösung klarfiltriert. Die erwähnte, hauptsächlich aus anorganischem Material bestehende Fällung enthielt noch ziemlich viel Veratrylglycerin. Sie wurde deshalb dreimal mit Alkohol aufgekocht und heiss abgesaugt. Die vereinigten alkoholischen Extrakte wur-

den i. V. eingedampft und der Rückstand in Chloroform gelöst. Die so erhaltenen drei Chloroformlösungen wurden vereinigt, auf kleineres Volumen eingeeengt und mit Äther versetzt. Das Veratrylglycerin (II) fiel in bereits ziemlich reinem Zustande aus. Aus Chloroform oder Chloroform-Äther Blättchen vom Schmp. 109–110°. Ausbeute 70 %.

$C_{11}H_{16}O_5$	Ber.	C	57,89	H	7,07	OCH_3	27,19
	Gef.	»	57,94	»	7,12	»	27,02

Oxydation mit $NaBiO_3$. Beim Zusatz von Natriumwismutat zu einer Eisessiglösung von Veratrylglycerin ging das Wismutat unter Entfärbung in Lösung. Die Reaktion ist nach W. Rigby²⁸ charakteristisch für Glykole. Pro Mol Veratrylglycerin wurden 2 Mol, d. i. die berechnete Menge, $NaBiO_3$ verbraucht.

Oxydation mit Perjodsäure.

a) *Bestimmung des Perjodatverbrauchs.* Eine Lösung von 22,8 mg Veratrylglycerin (0,1 Millimol) in 3 ml Wasser wurde mit 3 ml einer 0,09 M $NaJO_4$ -Lösung (0,27 Millimol) versetzt. Nach 15 Min. bei etwa 20° wurden 20 ml Pufferlösung von pH 7 und überschüssiges KJ zugesetzt. Nach einigen Minuten wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung titriert. Es wurden 1,35 ml 0,1050 N $Na_2S_2O_3$ -Lösung verbraucht. In einer Blindprobe ohne Veratrylglycerin betrug der Verbrauch an $Na_2S_2O_3$ -Lösung 5,15 ml. Im Oxydationsversuch waren somit 0,2 Millimol $NaJO_4$ verbraucht worden (ber. 0,2 Millimol).

Der gleiche Perjodatverbrauch ergab sich nach 30 Min. langem Stehen der Versuchslösung.

b) *Identifizierung von Veratrumaldehyd und Formaldehyd.* Eine wässrige Lösung von 114 mg Veratrylglycerin (0,5 Millimol) wurde mit 228 mg Perjodsäure, $HJO_4 \cdot 2H_2O$, (1 Millimol) versetzt. Nach zweistündigem Stehen wurde ein Überschuss einer Lösung von 0,3 % 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 N HCl zugegeben. Die orangefarbene Fällung wurde nach 4 Stunden abgesaugt und mit 80 %-igem Äthanol aufgeköcht. Der unlösliche Rückstand bestand aus Veratrumaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (Schmp. 258–260°, Mischschmp. keine Depression); Ausbeute 68,3 mg, d. i. 83 % der berechneten Menge. Das alkoholische Filtrat gab beim Stehen eine goldgelbe Fällung vom Schmp. 162–164°, die mit Formaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (Schmp. 166–167°) keine Depression gab. Mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetaldehyds (Schmp. 166–168°) lieferte die Substanz eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung. Die Ausbeute an Formaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon war 12,1 mg, d. i. 81 % der ber. Menge.

c) *Bestimmung der gebildeten Ameisensäure.* 45,6 mg Veratrylglycerin (0,20 Millimol) in 5 ml Wasser wurden mit 10 ml einer 0,09 M $NaJO_4$ -Lösung 5 Stunden bei etwa 20° oxydiert. Unverbrauchtes $NaJO_4$ und gebildetes $NaJO_3$ wurden durch Zugabe von 2 ml 20 %-iger Bleinitratlösung gefällt. Die gebildeten Aldehyde wurden durch Zusatz von 150 mg Dimedon (1 Millimol) in 20 ml heissem Wasser und 16-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad gebunden. Die abgekühlte Lösung wurde filtriert, die Fällung quantitativ ausgewaschen und die erhaltene Lösung unter wiederholtem Zusatz von Wasser i. V. destilliert. Um Überspritzen zu vermeiden, wurde eine mit Glasperlen beschickte Kolonne verwendet. Das in Sodalösung aufgefangene Destillat wurde mit $KMnO_4$ titriert.

Verbraucht: 7,0 ml 0,064 N $KMnO_4$, entspr. 0,21 Millimol $HCOOH$ (ber. 0,20 Millimol).

α -Bromferulasäure-methyläther-methylester (XIII)

12,8 g Oxykörper VIII (0,04 Mol) wurden mit 125 ml Essigsäureanhydrid und 8 g Kaliumacetat 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Beim Zerlegen mit Wasser wurde Substanz XIII in kristallisierter Form erhalten. Aus Äthanol umkristallisiert, Nadeln vom Schmp. 82–83°. Ausbeute 75 %.

$C_{12}H_{13}O_4Br$	Ber.	C 47,86	H 4,35	Br 26,55	OCH_3 30,91
	Gef.	» 47,80	» 4,46	» 26,50	» 30,94

 α -Brom- β -methoxy-dihydroferulasäure-methyläther-methylester (XIV)

1. Dibromid VII wurde in überschüssigem Methanol bei Zimmertemperatur gelöst. Die Lösung wurde i. V. eingengt und die nahezu quantitativ ausfallende Substanz aus Methanol umkristallisiert. Tafeln und Prismen vom Schmp. 89–90°.

$C_{13}H_{17}O_5Br$	Ber.	C 46,86	H 5,15	OCH_3 37,26
	Gef.	» 46,67	» 5,23	» 37,10

2. In eine Lösung von α,β -Dibrom-dihydroferulasäure-methyläther (XVI)²⁹ in Methanol wurde unter Kühlung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen wurde i. V. eingengt, wobei Substanz XIV ausfiel. Ausbeute 90 %.

3,4-Dimethoxy- β -bromstyrol (XVIII)

3,68 g α,β -Dibrom-dihydroferulasäure-methyläther (XVI) (0,01 Mol) wurden in Eisessiglösung mit 1,0 g wasserfreiem Kaliumacetat (0,01 Mol) umgesetzt. Nach 4-stündigem Stehen wurde von ausgefallenem KBr abgesaugt, i. V. eingengt und mit Wasser verdünnt. Das erhaltene Öl erstarrte. Aus Hexan umkristallisiert, Nadeln vom Schmp. 63–65°. Ausbeute 80 %.

$C_{10}H_{11}O_2Br$	Ber.	C 49,40	H 4,56	Br 32,87	OCH_3 25,54
	Gef.	» 49,16	» 4,57	» 32,59	» 25,47

LITERATUR

1. Freudenberg, K. *Das Papier* 1 (1947) 209.
2. Freudenberg, K., und Dietrich, G. *Ann.* 563 (1948) 146.
3. Freudenberg, K. *Das Papier* 3 (1949) 260.
4. Richtzenhain, H. *Svensk Papperstidn.* 53 (1950) 644.
5. Holmberg, B. *Papir-Journalen* 23 (1935) 81, 92.
6. Erdtman, H. *Tappi* 32 (1949) 71.
7. Lindgren, B. O. *Acta Chem. Scand.* 3 (1949) 1011; 4 (1950) 1365.
8. Holmberg, B. *Ing. Vetenskaps Akad. Handl.* 131 (1934) 11, 82.
9. Erdtman, H., Lindgren, B. O., und Petterson, T. *Acta Chem. Scand.* 4 (1950) 228.
10. Peniston, Q. P., und McCarthy, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 1224.

11. Freudenberg, K. *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, II, Wien, 1939, S. 8.
12. Holmberg, B. *Finska Kemistsamfundets Medd.* 54 (1945) 124.
13. Erdtman, H. *Ann.* 503 (1933) 283; *Research* 3 (1950) 63.
14. Freudenberg, K., und Heimberger, W. *Chem. Ber.* 83 (1950) 519.
15. Freudenberg, K., und Richtzenhain, H. *Ber.* 76 (1943) 997; Richtzenhain, H. *Ber.* 77 (1944) 409.
16. Adler, E., Björkqvist, K. J., und Häggroth, S. *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 93; Adler, E., und Ellmer, L. *Ibid.* 2 (1948) 839.
17. Flickinger, E. Dissertation, Univ. Heidelberg 1937.
18. Lindgren, B. O. *Acta Chem. Scand.* 2 (1950) 641.
19. Wallach, P., und Pond, F. J. *Ber.* 28 (1895) 2714.
20. Hell, C., und Bauer, H. *Ber.* 37 (1904) 1128.
21. Hoering, P. *Ber.* 38 (1905) 2296.
22. Hoering, P. *Ber.* 38 (1905) 3464, 3477.
23. Werner, A. *Ber.* 39 (1906) 27.
24. Hoering, P. *Ber.* 40 (1907) 2174.
25. Zincke, Th., und Leisse, F. *Ann.* 322 (1902) 220.
26. Haworth, R. D., Perkin, W. H., und Pink, H. S. *J. Chem. Soc.* 127 (1925) 1709.
27. Tiemann, F., und Will, W., *Ber.* 14 (1881) 959.
28. Rigby, W. *Nature* 164 (1949) 185 vgl. auch Heidt, L. T., Gladding, E. K., und Purves, C. B. *Paper Trade J.* 121 (1945) Nr. 9, 35.
29. van Duin, C. F. *Rec. trav. chim.* 45 (1926) 348.

Eingegangen am 16. Dezember 1950.