

Sv. Kem. Tidskr. 47, 223-230 (1935)

Phenoldehydrierungen VI. Dehydrierende Kupplung einiger Guajakolderivate.

Von *Holger Erdtman*.

Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Universität, Stockholm.

(Eingelaufen am 28 Februar 1935.)

Die Untersuchungen Pummerers¹ und Goldschmidts² über den Verlauf der Dehydrierung der Phenole haben ergeben, dass bei dieser Reaktion allgemein zuerst das Entstehen freier Sauerstoffradikale anzunehmen ist, die sich in verschiedenen Richtungen stabilisieren. Drei Reaktionstypen sind für diese Stabilisierung charakteristisch.

Erstens können sich die Sauerstoffradikale — »*Aroxyle*» — (I a) an einander addieren, wodurch *Peroxyde* entstehen (I b).

Zweitens können die Sauerstoffradikale einer tautomeren Umlagerung in Kohlenstoffradikale — »*Ketomethyle*» — (II a) unterliegen, wobei, wenn die strukturellen Vorbedingungen vorliegen eine, von einer Protonwanderung gefolgt, Kohlenstoff-Kohlenstoffkupplung zustande kommt (II b) — *Diphenolbildung*. In Gegensatz zur Peroxydbildung ist diese Reaktion — die Kupplung zweier Ketomethyle — meistens irreversibel. In den Fällen aber, wo eine reversible Addition zustande gekommen ist, ist es oft sehr schwer zu beurteilen, ob wirklich ein Ketomethyl oder aber ein Aroxyl reaktionsvermittelnd ist. In solchen Fällen ist das Verhalten des erhaltenen Produktes gegen gewisse Reagentien von diagnostischen Wert.³ Sauerstoffradikale sind gewöhnlich gegen Sauerstoff recht unempfindlich und mit Triphenylmethyl werden Trityläther gebildet.

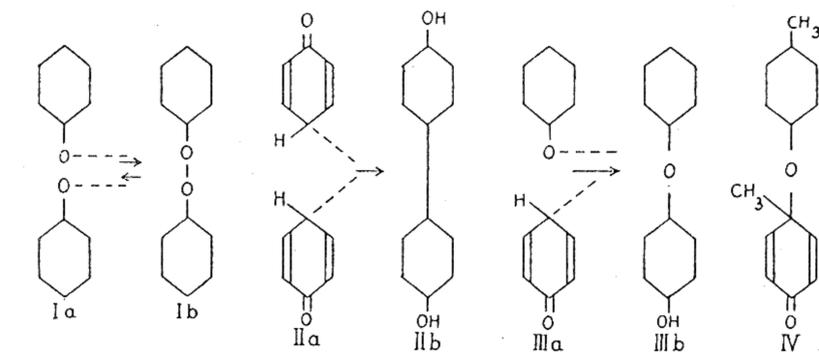
Drittens kann eine Kombination der beiden erwähnten Typen vorkommen, indem ein Aroxyl und ein Ketomethyl sich vereinigen, wobei unter Wanderung eines Protons ein *Diphenyläther* gebildet wird (III a u. b).

¹ Ber. 47, 1472 (1914).

² Ber. 55, 3197 (1922).

³ Vgl. G. Wittig, W. Kairies und W. Hopf, Ber. 65, 767 (1932).

Ist kein abdissoziierbares Wasserstoffatom in der reagierenden Stellung des Ketomethyls zur Verfügung, so kann die Reaktion bei der Chinolätherbildung stehen bleiben (IV) bzw. ein *chinoläther* als Intermediärprodukt entstehen.

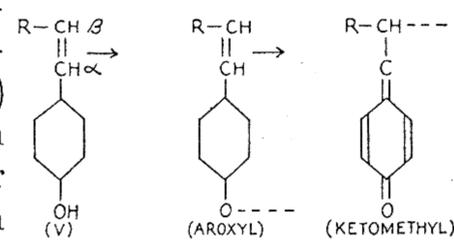


Ein sehr interessantes, in seiner Art noch vereinzelt dastehendes Beispiel der Chinolätherbildung liegt nach Ansicht des Verfassers in dem Verlauf der De-

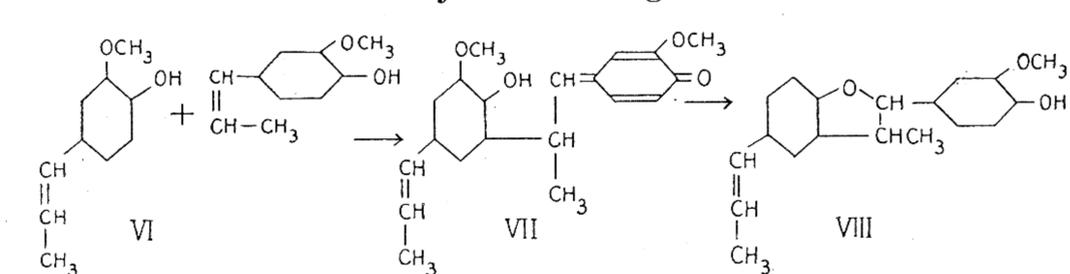
hydrierung des *Trimethylphloroglucins* dessen spezielle Struktur das Entstehen eines cyclischen, doppelten Chinoläthers bedingt.¹

Es soll auch hier daran erinnert werden, dass die dehydrierende Kupplung der Phenole gemäss dem skizzierten Reaktionsmechanismus eine »*ortho-para*-Reaktion» ist. Die im Kern stattgefundenen Kupplungen sind immer in den *ortho*- oder *para*-Stellungen lokalisiert, und sichere Ausnahmen von dieser Forderung sind nicht bekannt. Durch die vielen verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten, sowie durch die Tatsache, dass die Reaktionsprodukte oft an sich Phenole sind, die abermals dehydriert werden können werden die ausserordentlich grossen, präparativen Schwierigkeiten, die in diesem Gebiete häufig auftreten, verständlich.

Ich habe eine Erweiterung der oben erwähnten Reaktionsschemata angestrebt. Es ist zu erwarten dass geeignete Phenole vom Typus (V) die in der Seitenkette eine mit dem Kern konjugierte Doppelbindung besitzen auch in der Seitenkette (beim Kohlenstoffatom β) kuppeln konnten.



Ein erstes Beispiel einer solchen Seitenkettenkupplung liegt offenbar in der Dehydrierung des *Isoeugenols* (VI) vor.² Dem bei dieser Reaktion entstehenden Dehydrodi-isoeugendol kommt nach Ansicht des Ver-

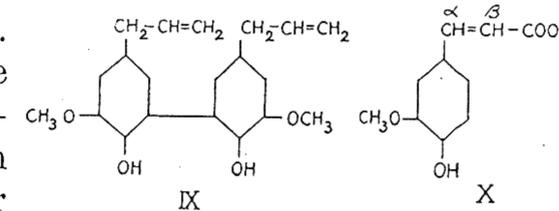


fassers Struktur VIII zu: Der Reaktionsverlauf bei der Bildung des Dehydrodi-isoeu-

genols ist aber durch eine intramolekulare Additionsreaktion der als Primäraddukt (Ring-ketomethyl + Seitenketten-ketomethyl) angesehenen, hypothetischen Zwischenstufe (VII) kompliziert und undurchsichtig gemacht. *Eugenol*, das eine isolierte Doppelbindung in der Seitenkette besitzt, kuppelt normal in *ortho*-Stellung zur OH-Gruppe unter Bildung von Dehydrodieugenol (IX).³

¹ Svensk Kem. Tidskr. 46, 226 (1934). — ² Annalen, 503, 283 (1933). — ³ Erdman, Bio. Z., 258, 172 (1933).

Da derartige Kupplungen in der Seitenkette geeignet zu sein schienen, neues Licht in die Biogenese vieler Naturstoffe zu werfen, habe ich andere ähnlich konstituierte Phenolische Substanzen der Dehydrierung unter verschiedenen Bedingungen unterworfen. In einem Falle — bei der *Ferulasäure* (X) wurde mit Ferrichlorid ein Produkt erhalten, dass nach der Analyse eine echte »Dehydrodi-ferulasäure« (2 Ferulasäure—2 H) zu sein scheint. Dieser interessante, schön krystallisierte Körper besitzt einige unerwartete Eigenschaften, allein die schlechten Ausbeuten bei der Dehydrierung verhinderten bisher eine genaue Erforschung seiner Struktur, die vorläufig aufgeschoben werden muss, bis eine ausgiebigere Darstellungsmethode gefunden wird. Die Dehydrodi-ferulasäure ist mit roter Farbe in Alkali löslich. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt ein gelbes, amorphes Produkt aus. Dehydrodi-ferulasäure wird also von Alkali zersetzt. In Sodalösung ist die Verbindung in der Kälte kaum löslich; beim Erwärmen löst sie sich zu einer roten Lösung, die mit Säuren wieder eine amorphe gelbe Fällung liefert. Die Unlöslichkeit in Sodalösung deutet darauf, dass der Stoff ein Lakton ist. Möglicherweise ist es durch Kupplung an den beiden β -Kohlenstoffatomen der Seitenkette entstanden, der eine Dilaktonbildung unter Einbeziehung der Doppelbindungen folgt. Eine Kupplung wie beim Eugenol erscheint so gut wie ausgeschlossen.



Versuche zur Dehydrierung der *Vanillinsäure* lieferten rotbraune, amorphe, Massen, aus denen nichts Krystallisiertes gewonnen werden konnte.¹ Wird aber statt Vanillinsäure ihr *Methylester* dehydriert — am besten durch Natriumpersulfat in Gegenwart von Eisensalzen — so bildet sich in vorzüglicher Ausbeute *Dehydrodi-vanillinsäuredimethylester*. Die Struktur dieses Stoffes wurde durch Überführung in den schon bekannten Diveratrumssäure-dimethylester bewiesen.

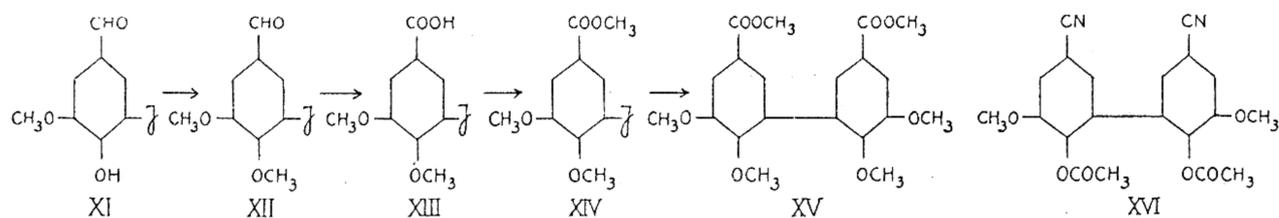
Mit dem Diveratrumssäure-dimethylester steht eine grosse Zahl verschiedener Substanzen in genetischer Beziehung. So ist das Dehydrodi-

¹ Das z. B. durch Ferrichlorid erhaltene Produkt erinnert stark an das sogenannte »Tetraguajakchinon« das Bertrand (C. r., 137, 1270; Bl., [3], 31, 187 (1904) durch Oxydation von Guajakol mit Pilzoxidasen erhalten hat. Nach diesen Verfassern stellt »Tetraguajakchinon« ein rotes, krystallines Produkt dar. Ich habe diese Angaben sorgfältig nachgeprüft und bin überzeugt, dass das dunkelpurpurote, metallisch glänzende Produkt, das zwar bei oberflächlicher Betrachtung krystallin aussieht, in Wirklichkeit *durchaus amorph* ist und auch keine krystallinen Derivate bildet. Das »Tetraguajakchinon« besitzt alle Merkmale der Chinone und scheint zwischen den niedrigmolekularen Chinonen und den hochpolymeren »Phenolhuminsäuren« zu stehen. Eine gute Methode, ein Präparat von den Eigenschaften des »Tetraguajakchinons« zu gewinnen, ist die folgende: Guajakol (40 g) wird in Eisessig (300 cc) gelöst und diese Lösung in destilliertes Wasser (3 L; 1 g Ferrosulfat enthaltend) gegossen. Unter steigendem Rühren wird (portionenweise) Natriumpersulfat (120 g) eingetragen. Nach einigen Minuten beginnt schon das Oxydationsprodukt sich auszuschleiden und nachdem alles zugefügt worden ist und die Reaktionsmischung etwa zwei Stunden gestanden hat, wird abgenutscht, mit viel Wasser gewaschen und das Produkt zuerst auf Ton und dann im Vacuum getrocknet. Ausbeute 35 g.

eugenol in diesen Körper übergeführt worden.¹ Dehydrierung von Vanillin gibt Dehydrodi-vanillin (Tiemann), das durch Methylieren und nachfolgende Oxydation und Esterifizierung Diveratrumssäuredimethylester liefert. Von Dehydrodi-vanillin leiten sich zahlreiche Verbindungen ab, die z. B. von Gulland und Hopton² und von mir³ gewonnen wurden. Sämtliche dieser Verbindungen sind auf Grund der von Elbs und Lerch⁴ vorgeschlagenen Formel des Dehydrodi-vanillins als Derivate des 2, 3, 2', 3'-Tetraoxydiphenyls aufgefasst worden. Einen bündigen Beweis der angenommenen Struktur des Dehydrodivanillins hat aber Elbs nicht geliefert. Das erwähnte Tetraoxydiphenyl ist übrigens im Skelett vieler natürlich vorkommender Aporphine eingebaut, was zu wichtigen biogenetischen Schlussfolgerungen Anlass gegeben hat.⁵

Es schien mir deshalb nicht unwesentlich, durch eine direkte Synthese des Diveratrumssäuredimethylesters die Struktur aller diesen Körpern sicherzustellen. Diese ging von 5-Jodvanillin aus (XI), das zu 5-Jodveratrumaldehyd (XII) methyliert wurde, dann zu 5-Jodveratrumensäure (XIII) oxydiert und endlich in 5-Jodveratrumsäuremethylester (XIV) umgewandelt wurde. Der 5-Jodveratrumsäuremethylester wurde mit Kupferpulver zu (XV) gekuppelt. Das erhaltene Kupplungsprodukt war mit Diveratrumssäuredimethylester verschiedenen Ursprungs identisch.

In Zusammenhang hiermit habe ich Vanillinoxim und Vanillonitril dehydriert. Die Produkte sind dem Dehydrodi-vanillin sehr ähnlich; sie stellen sehr schwerlösliche, hochschmelzende, krystalline, schwer ganz rein zu erhaltende Substanzen dar, die deshalb direkt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein und dasselbe Diacetyl-dehydrodi-vanillonitril (XVI) übergeführt wurden.



Dehydrodi-vanillin wurde dann oximiert, und aus dem rohen Oxim durch Kochen mit Essigsäureanhydrid das entsprechende acetylierte Dinitril dargestellt, welches mit dem Diacetyl-dehydrodi-vanillonitril (XVI) identisch war.

Vanillinoxim und Vanillonitril kuppeln also wie Vanillin in ortho-Stellung zur OH-Gruppe. Dies ist von Interesse, weil Biltz gefunden hat,⁶ dass Vanillinphenylhydrazon bei der Autoxydation in alkalischer

Lösung am extranuklearen Kohlenstoffatom angegriffen wird unter Bildung von *Vanillilosazon*.

In Zusammenhang mit den Dehydrierungen in der Guajakolgruppe sollen einige Versuche über die Dehydrierung des asymm. *m*-Xylenols und des *Gallussäuremethylesters* kurz erwähnt werden.

Asymm. *m*-Xylenol enthält eine freie ortho-Stellung zur OH-Gruppe. (Die andere sowie die para-Stellung ist durch Methyl blockiert.) Es kuppelt nach Fichter und Meyer¹ bei der anodischen Oxydation in saurer Lösung zu ein Diphenylderivat. Dieselbe Reaktion wurde unter viel milderen Bedingungen durch Dehydrierung mit Ferrichlorid bewirkt. Das gekuppelte Reaktionsprodukt ist ohne Zweifel 2, 2'-Dioxy-3, 5, 3', 5'-tetramethyldiphenyl.

Ähnlich wie Pyrogallol² und 4-Äthylpyrogallol³ in barytalkalischer Lösung durch Sauerstoff in ortho-Stellung zu einer OH-Gruppe zu Diphenylderivaten kuppeln, gelingt es ein in 5-Stellung substituiertes Pyrogallolderivat, nämlich Gallussäuremethylester in Barytlösung dehydrierend zu kuppeln. Als Reaktionsprodukt wird Ellagsäure erhalten. Der Reaktionsverlauf ist schon früher⁵ bei der Autoxydation des Methylgallats (in

⁵ Herzig, Pollak und Bronneck, *M.* 29, 277 (1908). sodaalkalischer Lösung) beobachtet worden. Gallussäure liefert unter diesen Bedingungen kein Ellagsäure und es deutet dies darauf, dass die Ellagsäure in der Natur durch Dehydrierung von Gallussäure-estern (z. B. depsidische Gerbstoffe) entstanden ist.

Versuche.

Oxydation von Ferulasäure mit Ferrichlorid. In einer Reihe von Vorversuchen wurde die Abhängigkeit der Ausbeute an Dehydrierungsprodukt von der Acidität der Reaktionslösung und der Menge des verwendeten Oxydationsmittels untersucht und gefunden, dass die Ausbeuten sich bei steigender Acidität verringert. Die besten Ausbeuten wurden nach folgender Methode erzielt:

20 g Ferulasäure wurden in 120 cc Äthylalkohol gelöst, worauf 160 cc destilliertes Wasser und unmittelbar danach eine Lösung von 20 g kryst. Ferrichlorid (Hydrat; 6 H₂O) in 50 cc Wasser zugefügt wurde. Es entstand eine schwarzbraune, schwach trübe Lösung, die nach 30 Minuten mit 40 cc konzentrierter Chlorwasserstoffsäure versetzt wurde. Dann wurde unmittelbar unter Umschütteln Wasser bis 900 cc Totalvolumen ungefügt. Nach 12-stündigen Stehen wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und mit Äthylalkohol ausgelaugt. Die Ausbeute an schwach rötlich gefärbtem Oxydationsprodukt betrug 1,8 g. Es wurde aus Eisessig (zwei g Subst. in 25 cc Eisessig) mehrmals umkrystallisiert. Beim Erhitzen sinterte es bei 195° und schmolz unter starker Gasentwicklung bei 202—205° zu einer gelblichen Schmelze. Wiederholtes Umkrystallisieren änderte diese Erscheinungen nicht. Der Stoff bildet quadratische

¹ Erdtman, *Bio. z.*, 258, 178 (1933).

² *J. Chem. Soc.*, 1932, 439.

³ *Proc. Roy. Soc. A.*, 143, 216 (1933).

⁴ *J. Prakt. Chem.*, 93, 3 (1916).

⁵ R. Robinson und S. Sugawara, *J. Chem. Soc.*, 1931, 3163; 1932, 789; Vgl. Erdtman, *Annalen*, 505, 195 (1933).

⁶ Biltz und Wienands, *Annalen*, 308, 14 (1899). Die Dehydrierung greift bei der Biltz'schen Reaktion offenbar das >NH—N=CH<—System an (bei-NH-). Die Hydrazone des Piperonals und des Anisaldehyds verhalten sich nämlich analog.

¹ *Helv.*, 8, 79 (1925).

² Erdtman, *Proc. Roy. Soc. A.* 143, 207 (1933).

³ Erdtman, *Annalen*, 513, 248 (1934).

Tafeln, die keine Farbenreaktion mit Tetranitromethan zeigten. (Gef. C, 62,2; H, 4,7. Ber. für $C_{20}H_{18}O_8$: C, 62,2; H, 4,7 %.) Zwecks Bestimmung des Äquivalentgewichtes wurde die Substanz in schwach erwärmter 0,1 n Natronlauge gelöst und nach Zusatz von etwas Phenolphthalein mit 0,1 n Salzsäure titriert. Der Umschlag war wegen der Eigenfarbe der Lösung sowie durch die entstehende gelbe Trübung ziemlich unscharf. (Gef. 190—205. Ber. 193.)

Oxydation von Vanillinsäuremethylester, mit Natriumpersulfat. 5 g Vanillinsäuremethylester wurden mit 400 cc Wasser auf 80—90° erhitzt und die Mischung stark geschüttelt, sodass eine feine Emulsion entstand. Unter fortwährendem Schütteln wurden jetzt einige Tropfen einer heiss gesättigten Ferrosulfatlösung und dann in kleinen Portionen 7 g Natriumpersulfat eingeführt. Eine Fällung von Dehydrodi-vanillinsäuredimethylester entstand fast sofort nach Zugabe der ersten Portion Persulfat und nach 0,5 Stunden wurde die reichliche, schwach graue Fällung abgesaugt und zuerst mit viel Wasser (etwas HCl enthaltend) und dann mit Äthylalkohol und mit Äther gewaschen. Die Ausbeute an schwach lachsrotem Dehydrodi-vanillinsäuredimethylester betrug 4 g. Der Körper wurde aus Eisessig umkrystallisiert und im Hochvacuum destilliert; er bildete farblose Krystalle, die bei 231—232° schmolzen. (Gef. C, 65,4; H, 7,7. Ber. für $C_{18}H_{18}O_4$: C, 65,6; H, 7,6 %.)

Durch kurzes Kochen mit verdünnter Natronlauge und Fällen mit heisser verdünnter Salzsäure wurde die entsprechende (schon bekannte) Divanillinsäure erhalten, die Zwecks Vergleich mit dem unten zu beschreibenden, synthetischen Diveratrumssäuredimethylester nach bekannten Methoden mit Dimethylsulfat und Natronlauge zu Diveratrumssäure methyliert wurde, welche mit methylalkoholischer Schwefelsäure (10 % H_2SO_4 , 6 St. unter Rückfluss) esterifiziert wurde. Schmp. 131° allein oder gemischt mit synthetischem Präparat.

Synthese von Diveratrumssäuredimethylester aus 5-Jodvanillin.

5-Jodvanillin (XI). Besser als nach der Methode von Carles¹ wird 5-Jodvanillin nach der folgenden Vorschrift gewonnen; 3,04 g Vanillin werden in 10 cc 0,2 n Natronlauge gelöst, hierauf wird mit Wasser auf 25 cc verdünnt. 5,08 g Jod werden dann in 50 cc Wasser durch Zusatz der nötigen Menge Kaliumjodid gelöst und diese Lösung unter Rühren langsam zu der Vanillinnatriumlösung gegeben. Das Jod entfärbt sich schnell und gegen Ende der Reaktion fällt ein Brei von 5-Jodvanillin aus. Nach Zusatz von etwas Natriumbisulfit wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute an reinem 5-Jodvanillin 4 g. Farblose Prismen von Schmp. 180—181,5°. (Carles gibt Schmp. 174° an, aber die Nachprüfung dieser Darstellungsmethode lieferte ein Präparat mit dem höheren Schmelzpunkt.)

5-Jodveratrumaldehyd (XII). 5-Jodvanillin wird, wahrscheinlich infolge »sterische Hinderung«, mit Dimethylsulfat und Alkali nicht so leicht methyliert wie Vanillin. 5-Jodvanillin wurde in Äthylalkohol suspendiert

und mit dem drei- bis vierfachen der theoretischen Menge von Dimethylsulfat versetzt. Unter kräftigem Rühren und, wenn nötig, Kühlen wurde die entsprechende Menge 40 proz. Natronlauge zugefügt, wobei der 5-Jodveratrumaldehyd sich als ein bald krystallisierendes Öl ausschied. Aus verdünntem Methylalkohol oder Eisessig wurden farblose, oder sehr schwach gelbliche, prismatische, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln erhalten, die bei 73—74° schmolzen. (Gef. J, 43,2. Ber. für $C_9H_9O_3J$; J, 43,4 %.)

5-Jodveratrumssäure (XIII). 5-Jodveratrumaldehyd wurde durch kräftiges Schütteln mit siedendem Wasser emulgiert und dann mit siedender 4 proz. Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Der Manganschlamm wurde jetzt mit Schwefeldioxyd gelöst und die Jodveratrumssäure mittels Eisessig ausgefällt. Sie wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und bildete farblose Krystalle, die bei 185—186° schmolzen. (Gef. C, 35,4; H, 3,1. Ber. für $C_9H_9O_4J$: C, 35,1; H, 2,9 %.)

5-Jodveratrumssäuremethylester (XIV). 5-Jodveratrumssäure wurde 10 Stunden mit der 20-fachen Menge 10 proz. methylalkoholischer Schwefelsäure unter Rückfluss gekocht, dann gekühlt und mit Wasser versetzt. Der gebildete Methylester krystallisierte bald aus, wurde mit Sodalösung gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Lange farblose Prismen. Schmp. 106—107°. (Gef. J, 39,9. Ber. für $C_{10}H_{11}O_4J$: J, 39,4 %.)

Diveratrumssäuredimethylester (XV). 5-Jodveratrumssäuremethylester wurde mit der doppelten Gewichtsmenge »Naturkupfer C« fünf Minuten auf 220° erhitzt, wonach mit siedendem Aceton extrahiert wurde. Beim vorsichtigem Zusatz von Wasser zum Acetonextrakt trat bald Krystallisation ein. Aus Methylalkohol farblose Nadeln, die bei 130—132° schmolzen. Mischschmelzpunkt mit Präparaten die aus Dehydrodi-vanillin oder Dehydrodi-eugenol stammten, ebenfalls 130—132°.

Dehydrodi-vanillonitrildiacetat (XVI). (a) Aus Dehydrodi-vanillin. Dehydrodi-vanillin wurde in der berechneten Menge (2 mol) n. Natronlauge gelöst und mit der berechneten Menge Hydroxylamin (aus dem Chlorhydrat mit 2 n Natronlauge) versetzt und die Lösung 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, wonach dieselbe Menge Hydroxylamin zugefügt und weitere 3 Stunden erhitzt wurde. Schliesslich wurde mit Eisessig sauer gemacht und das rohe, in Nadeln krystallisierende Oxim nach Waschen mit Wasser und etwas Aceton mit viel Essigsäureanhydrid unter Rückfluss 6 Stunden gekocht, wonach in viel Wasser gegossen wurde. Das ausgefällte Dinitrildiacetat wurde mehrmals aus Eisessig und aus Aceton oder Essigsäureanhydrid umkrystallisiert und bildete Nadelförmige Krystalle, die bei 220° schmolzen. (Gef. N, 7,5. Ber. für $C_{20}H_{16}O_6N_2$: N, 7,3 %.) Durch mehrstündiges Kochen mit 30—40 proz. Natronlauge wurde allmählig Ammoniak entwickelt und beim Ansäuern fiel Divanillinsäure aus, die durch Methylieren und Verestern mit Methylalkohol in Diveratrumssäuredimethylester übergeführt wurde. Mischschmelzpunkt mit synthetischem Präparat 130—132°.

Dehydrodi-vanillonitrildiacetat. (b) Aus Vanillinnoxim. 3 g Vanillinnoxim wurden in 50 cc siedendem, destilliertem Wasser gelöst und dann einige Tropfen einer verdünnten Ferrichloridlösung und in kleinen Por-

¹ Bl. [2], 17, 14.

tionen unter Rühren 3 g Natriumpersulfat zugefügt. Das Dehydrierungsprodukt fiel bald in Form bräunlicher Nadelchen aus, die mit Wasser, Äthylalkohol und Aceton gewaschen wurden und dann wie oben direkt in das Dinitrildiacetat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid übergeführt wurde. Schmpt. und Mischschmpt. 220—221°. (Gef. N, 7,4 %.)

Dehydrodi-vanillonitrildiacetat. (c) Aus Vanillonitril. Genau wie beim Vanillinoxim. (2 g Vanillonitril in 100 cc Wasser.) Schmpt. und Mischschmpt. 220—222°. (Gef. N, 7,6 %.)

Die beiden letzten Präparate wurden ebenfalls durch Hydrolyse etc. in Diveratrumssäuredimethylester übergeführt, der durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

3, 5, 3', 5'-Tetramethyl-6, 6'-dioxydiphenyl aus *asymm.* m-Xylenol. 5 g *asymm.* m-Xylenol wurden in 50 cc Äthylalkohol gelöst und zu einer, mittels einer durchgeleiteten kräftigen Luftstromes gerührten Lösung von 15 g Ferrichlorid ($\text{FeCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$) in 200 cc Wasser gegossen. Eine stark blaugrüne Färbung trat unmittelbar auf und nach einigen Stunden traten in dem ausgeschiedenen Öl Krystalle auf, die nach 8 Stunden abfiltriert und mit wenig Methylalkohol gewaschen wurden. Das Filtrat wurde erneut zur Eisenchloridlösung gegeben und Luft durchgeleitet, wobei neue Mengen von Dehydrierungsprodukt erhalten wurden. Insgesamt wurde eine Ausbeute von 3,1 g erzielt. Das Dehydrodi-*asymm.*-m-xylenol wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei 137°. (Gef. C, 79,2; H, 7,5. Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$; C, 79,3; H, 7,5 %.) Durch Methylieren mit Dimethylsulfat und Natronlauge wurde ein öliger Methyläther und durch Acetylieren das Diacetat Schmpt. 109° gewonnen. Fichter und Meyer¹ geben 109,5° an. (Gef. C, 73,7; H, 6,8. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$; C, 73,6; H, 6,8 %.)

Ellagsäure aus Gallussäuremethylester. 3 g Methylgallat wurden in 10 cc Methylalkohol gelöst und zu einer Mischung von 50 cc einer bei 20° gesättigten Lösung von Bariumhydroxyd und destilliertem Wasser (100 cc) gegossen. Es entstand eine reichliche Fällung; nach 2,5 stündigem Durchleiten eines kräftigen Luftstromes wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, filtriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,25 g Ellagsäure. Nach 26-stündigem Luftdurchleiten wurden 0,9 g Ellagsäure isoliert. Aus Gallussäure wurde aber unter den verschiedensten Bedingungen in barytalkalischer Lösung keine Ellagsäure erhalten. In einer Versuchsreihe wurde die Barytlösung in obigen Versuchen durch 10 g Natriumbikarbonat ersetzt. Nach 2,5 Stunden wurden 0,5 g und nach 17 Stunden 0,85 g Ellagsäure isoliert. Mit Gallussäure wurde keine Ellagsäure gewonnen. Wurde das Natriumbikarbonat durch Dinatriumphosphat ersetzt, so wurde ebenfalls Ellagsäure aus Methylgallat erhalten, die Oxydation erfolgte aber etwas langsamer. Bei mehrtägigem Luftdurchleiten wurden in sämtlichen Fällen, die erzielten Ellagsäureausbeuten, infolge langsamer Oxydation der Ellagsäure zu amorphen Produkten, erniedrigt.

¹ *loc. cit.* S. 80.