

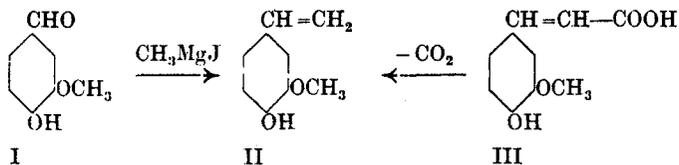
4-Oxy-3-methoxy-styrol (4-Vinyl-guajacol)

von T. Reichstein.

(26. X. 32.)

Von *August Fromm* wurde vor einigen Jahren die Isolierung eines neuen Phenols aus Holzteer beschrieben¹⁾ und dafür in anschaulicher Beweisführung die Konstitution II aufgestellt. Es sind mehrere krystallisierte Derivate angegeben, darunter das Benzoat vom Smp. 67,5°.

Da im Jahre 1923 in einer in Gemeinschaft mit *H. Staudinger* ausgeführten Untersuchung aus geröstetem Kaffee ein Phenol isoliert wurde, dem gleichfalls die Konstitution II zukommt²⁾, so musste auffallen, dass der Schmelzpunkt unseres Benzoates, 112° korr., sehr stark von dem von *Fromm* angegebenen abwich. Das Phenol war seinerzeit synthetisch aus Vanillin (I) mit Methylmagnesiumjodid, inzwischen in besserer Ausbeute aus Ferulasäure (III) durch Decarboxylierung erhalten worden. Ausser den Benzoaten waren auch die p-Nitrobenzoate unter sich und mit dem Naturprodukt identisch.



Bei dem auffallenden Unterschied im Schmelzpunkt des Benzoates konnte man zuerst an Polymorphie denken. Um Klarheit zu haben, wurden daher aus synthetischem Material noch die anderen von *Fromm* beschriebenen Derivate hergestellt (teilweise schwer erhältlich wegen Neigung des Styrolkörpers zu Polymerisation). Die Schmelzpunkte waren aber sämtlich verschieden von den von *Fromm* angegebenen. Seinem Phenol kann somit unmöglich die Konstitution II zukommen, und die so klar erscheinende Beweisführung muss eine Lücke aufweisen. Um was für einen anderen Körper es sich bei ihm gehandelt hat, ist nicht ersichtlich. (Leider hat er die durch Abbau erhaltenen Stoffe lediglich durch Schmelzpunkt und nicht durch direkten Vergleich nach Mischprobe charakterisiert.)

Nachfolgend eine Übersicht der Schmelzpunkte, wobei noch einige weitere Phenole berücksichtigt sind, die im Holzteer vorkommen oder ähnliche Abbauprodukte geben könnten, wie *Fromm* angibt.

¹⁾ A. 456, 168 (1927).

²⁾ Vgl. z. B. engl. Patent 260 960.

Phenol	Benzoat	p-Nitrobenzoat ¹⁾	Glycolsäure-äther		Carbonat	Phosphat
			aus Wasser	Wasserfrei		
Phenol v. <i>Fromm</i>	67,5°	—	77°	—	143°	121°
II synthetisch	112° k	107° k	85° k	110° k	104° k	67—70°
Kreosol	76° k	109° k	99—103° k	117° k	148° k	103° k
4-Oxy-3-methoxy-1-äthyl-benzol ²⁾	64° k	100° k	68° k	86° k	118° k	—
3-Oxy-4-methoxy-1-äthyl-benzol ³⁾	52° k	67° k		89—92° k	95° k	—
Eugenol	70° k	80,5° k	81° L	100° L	93° L	—
Isoeugenol	104° k	124° k	86—88° k	118° k	106° k	—

k = Schmelzpunkt korrigiert L = nach Literatur (*Beilstein* 4. Aufl.)

Experimenteller Teil.

4-Oxy-3-methoxy-styrol aus Vanillin.

In die *Grignard'sche* Lösung aus 7,3 g Magnesium und 42,6 g Methyljodid (3/10 Mol) wurde unter Eiskühlung die absolut ätherische Lösung von 15,2 g Vanillin (0,1 Mol) zugetropft. Voluminöse Abscheidung tritt auf. Nach Stehen über Nacht wurde ½ Stunde unter Rückfluss gekocht, der Äther abdestilliert und der Rückstand ½ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde mit Eis und Salzsäure zerlegt, mit Äther ausgeschüttelt und die mit verdünnter Salzsäure gewaschene Ätherlösung in Sodalösliches und Alkalilösliches getrennt.

Der alkalilösliche Teil gab bei der Vakuumdestillation 0,7 g bis 150° (12 mm). Die Hauptmenge verblieb als Kolbenrückstand, von dem im Hochvakuum ein beträchtlicher Teil bei ca. 250° (0,2 mm) überging (Dimeres?). Der tiefersiedende Teil ging bei einer zweiten Destillation bei ca. 120° (12 mm) über. Benzoat aus Benzol-Benzin, Smp. 111° korr. vgl. weiter unten, Mischprobe ebenso.

Bei einem zweiten Versuch wurde der Äther der Reaktionsmischung nicht abdestilliert und der Rückstand erhitzt, sondern direkt mit Salzsäure und Eis zerlegt. Die Vakuumdestillation des in Lauge löslichen Teils gab dann ca. 0,5 g bis 180° (12 mm), das grösstenteils krystallin erstarrte. Mit wenig Äther gewaschen, aus Benzol weisse Körner, Smp. 102,5—103°. Eisen(III)chlorid-Reaktion in Alkohol dunkelgrün. Es handelt sich um (4-Oxy-3-methoxyphenyl)-methyl-carbinol⁴⁾.

¹⁾ p-Nitrobenzoate für Mischprobe wenig geeignet. Derivat von 4-Oxy-3-methoxy-1-äthyl-benzol gibt mit Derivat von II sowie von Kreosol praktisch keine Schmelzpunkt-Depression; Derivat von II mit dem von Kreosol ca. 3,5° Depression bei der Mischprobe.

²⁾ Aus Aceto-vanillon nach *Clemmensen*.

³⁾ Aus Iso-aceto-vanillon nach *Clemmensen*.

⁴⁾ „Apocynol“ von *H. Finmore*, Soc. 93, 1520 (1908).

Analyse (W. Dautwitz)

4,927 mg Subst.	gaben	11,590 mg CO ₂	und	3,114 mg H ₂ O
5,239 mg Subst.	gaben	12,312 mg CO ₂	und	3,372 mg H ₂ O
C ₉ H ₁₂ O ₃	Ber.	C 64,24	H	7,20%
	Gef.	„ 64,15; 64,13	„	7,07; 7,20%

4-Oxy-3-methoxy-styrol aus Ferulasäure.

Am elegantesten gelingt die Decarboxylierung mit Chinolin und Kupferpulver¹⁾. 5 g Ferulasäure wurden in einem *Ladenburg*-Kolben mit 10 g Chinolin und 1 g Kupfer-Bronze versetzt und in einem kleinen Metallbad erhitzt. Bei 240° war die Kohlendioxydentwicklung sehr lebhaft und nach ca. 5 Minuten beendet. Über Wasser wurden ca. 500 cm³ Gas aufgefangen (ber. 630 cm³). Der Kolbeninhalt wurde in Äther gelöst, filtriert, mit Salzsäure gut ausgewaschen, dann in Sodalöslisches und Alkalilöslisches getrennt. Das letztere gab bei der Vakuumdestillation 2,8 g Destillat, Sdp._{0,05 mm} ca. 100°, = 74% der Theorie. Im Kolben verblieb nur ein geringer Rückstand (0,8 g). Das Produkt war sehr rein.

Vermischt man Ferulasäure mit dem halben Gewicht calc. Soda und destilliert die Mischung im Vakuum (bis 300° Badtemperatur), so wird nach Reinigung des Destillates (Trennung mit Soda und Alkali) derselbe Körper, etwas weniger rein, in einer Ausbeute von 30% des Gewichtes an angewandter Ferulasäure erhalten (= ca. 48% der Theorie).

Ganz reines 4-Oxy-3-methoxy-styrol bereitet man am besten durch Verseifung des kristallisierten Benzoates mit methylalkoholischem Kali. Farbloses Öl von intensivem Nelkengeruch (sehr ähnlich dem Isoeugenol, eher noch kräftiger), Eisen(III)chlorid-Reaktion in Alkohol dunkelgrün, wird von viel Wasser zerstört. Der Körper polymerisiert sich allmählich zu einer glasartigen, spröden Masse. Unter Umständen kann dies schon im Laufe von 24 Stunden erfolgen, besonders an der Sonne. Zusatz von etwas Hydrochinon verzögert die Polymerisation. Sdp._{0,5 mm} (langsam destilliert) ca. 80°. Smp. 6—8°. D₄¹⁵ = 1,110, daraus D₄¹⁵ = 1,109. Benzoat nach *Schotten-Baumann* fast quantitativ. Krystallisiert gut aus Benzin oder Benzol-Benzin sowie aus Alkohol. Smp. 112—113° korr.

Analyse (W. Dautwitz).

4,330 mg Subst.	gaben	11,992 mg CO ₂	und	2,234 mg H ₂ O
4,002 mg Subst.	gaben	11,090 mg CO ₂	und	2,015 mg H ₂ O
C ₁₀ H ₁₄ O ₃	Ber.	C 75,56	H	5,56%
	Gef.	„ 75,53; 75,56	„	5,69; 5,64%

p-Nitro-benzoat. In absolutem Äther nach *Schotten-Baumann*. Krystallisiert aus Benzol-Benzin und aus Methylalkohol, blassgelblich. Smp. korr. 107—108°.

¹⁾ Vgl. *Shepard, Winslow und Johnson, Am. Soc. 52, 2083 (1930).*

Analyse (W. Dautwitz)

4,399 mg Subst. gaben 0,189 cm³ N₂ (725 mm, 20°)

C₁₆H₁₃O₅N Ber. N 4,68 Gef. N 4,79%

Die nachfolgenden Derivate sind zur Charakterisierung weniger geeignet, da hauptsächlich Polymere und Harze gebildet werden. Sie dienen zum Vergleich mit den Angaben *Fromm's*.

Glycolsäure-äther. Je 3 g Vinyl-guajacol und Chloressigsäure wurden in überschüssiger wässriger Kalilauge gelöst und $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht. Beim Ansäuern fällt ein harziger Kuchen aus, der hauptsächlich aus dem Polymeren besteht. Er wird mehrmals mit kochendem Benzol ausgezogen und die Lösung nach dem Abkühlen mit kleinen Portionen Sodalösung ausgezogen. Mit verdünnter Salzsäure fallen daraus farblose Krystalle. Falls noch Polymeres dabei ist, muss die Trennung mit Benzol wiederholt werden. Aus kochendem Benzin, dann aus wenig Benzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt korr. 110—111°.

Analyse (A. Schöller)

4,992 mg Subst. gaben 11,570 mg CO₂ und 2,55 mg H₂O

C₁₁H₁₂O₄ Ber. C 63,43 H 5,81%
Gef. „ 63,21 „ 5,68%

Aus Wasser mit Krystallwasser; Schmelzpunkt ca. 84—86°.

Carbonat. 1 g Vinyl-guajacol, 7 cm³ 2-n. Natronlauge und 1,4 cm³ 20-proz. Phosgenlösung in Benzol, $\frac{1}{2}$ Stunde auf der Maschine geschüttelt. Neben viel Polymerem, das schwer löslich ist, wenig Krystalle aus Alkohol, dann aus Methylalkohol. Schmelzpunkt korr. 104—105°.

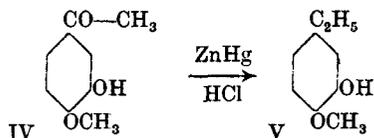
Analyse (Schöller)

4,510 mg Subst. gaben 11,545 mg CO₂ und 2,31 mg H₂O

C₁₀H₁₀O₆ Ber. C 69,91 H 6,18%
Gef. „ 69,81 „ 5,73%

Phosphat in Pyridin, wie bei *Fromm* angegeben hergestellt. Krystallisiert sehr langsam. Mit sehr wenig Alkohol angerieben und auf Ton abgepresst. Aus Benzin, dann aus Spur Methanol umkrystallisiert. Schmelzpunkt ca. 67—70°.

Methyläther. Sdp. _{1 mm} (langsam destilliert) 85°. D₄¹⁴ = 1,072. Verharzt allmählich.



3-Oxy-4-methoxy-1-äthylbenzol (V).

5 g Iso-aceto-vanillon (IV) gaben in üblicher Weise nach *Clemmensen* reduziert 2,9 g reines 3-Oxy-4-methoxy-1-äthylbenzol (V). Sdp. _{1 mm} 73—78°. Erstarrt krystallinisch, Schmelzpunkt, nur abgepresst, 37—38,5°. Es gab wie bei II beschrieben (nur ohne die Komplikation durch Polymere, wie dort) die eingangs erwähnten Derivate.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule.