

Entwicklung beendet war (3–4 Stdn.). Die Reaktionsmischung wurde auf Eis gegossen, die Chloroformschicht abgetrennt und die wäbr. Schicht mit Wasser auf 180 ccm verdünnt. Hieraus konnte β -Lysin mit einer Lösung von 30% Phosphorwolframsäure in 10-proz. Schwefelsäure gefällt werden. Nach Abzentrifugieren des Niederschlages und einmaligem Waschen desselben mit Wasser wurde die Fällung mit 250 ccm 4*n* HCl zersetzt und die Phosphorwolframsäure durch wiederholtes Ausschütteln mit einer Mischung von 1250 ccm Äther, 1000 ccm Isoamylalkohol und 50 ccm Äthylalkohol entfernt. Die salzsaure Lösung wurde i. Vak. eingedampft, der zähe, gelbe Rückstand (2.1 g) in 400 ccm Wasser gelöst und diese Lösung zur Entfernung der Cl-Ionen über Amberlite IR-4B laufen gelassen. Nach Eindampfen des Eluats blieben 1.6 g Rückstand als gelber Sirup zurück. β -Lysin ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

d,l- β -Lysin-monosulfat: 0.3 g *d,l*- β -Lysin wurden mit einer Lösung von 0.11 ccm konz. Schwefelsäure in 2 ccm Methanol und 2 ccm Wasser 5 Min. zum Sieden erhitzt. Es schieden sich 0.15 g weiße Kristalle ab, und durch Versetzen der Mutterlauge mit Methanol konnten weitere 0.12 g Monosulfat erhalten werden; Gesamtausb. 54% d. Theorie. Aus 50-proz. wäbr. Methanol weiße Nadeln vom Schmp. 237⁰ (Zers.). β -Lysin-monosulfat ist spielend in Wasser und sehr schwer in Methanol löslich.

$C_6H_{14}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$ (244.3) Ber. C 29.50 H 6.63 N 11.47 S 13.12

Gef. C 29.65 H 6.62 N 11.27 S 13.02

d,l- β -Lysin-dipikrat: 45 ccm kalt gesättigte, wäbr. Pikrinsäure-Lösung wurden mit 0.15 g sirupösem Lysin versetzt. Das Pikrat zeigte nach 2maligem Umkristallisieren den Schmp. 202–205⁰ (s).

$C_6H_{14}O_2N_2 \cdot 2 C_6H_3O_7N_3$ (604.4) Ber. C 35.76 H 3.31 N 18.51

Gef. C 35.72 H 3.06 N 18.40

123. Karl Freudenberg und Dietrich Rasenack: *d,l*-Pinoresinol, ein weiteres Zwischenprodukt der Ligninbildung

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg]

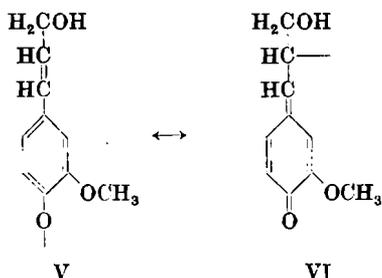
(Eingegangen am 30. März 1953)

Unter den niedermolekularen Produkten der Dehydrierung, die der Coniferylalkohol bei der Ligninbildung erleidet, wurde außer dem früher festgestellten Dehydro-diconiferylalkohol (I) das bisher unbekannte *d,l*-Pinoresinol (II) gefunden. Beide sind Bausteine des Lignins.

Es konnte gezeigt werden¹⁾, daß die Phenoldehydrase des Speisechampignons (Pilzredoxase) und die Redoxasen des dem Cambium benachbarten Gewebes der Coniferen (Holzredoxasen) in ihrer Wirkung auf eine sehr verdünnte wäßrige Lösung des Coniferylalkohols nicht verschieden sind. Unterbricht man einen Ansatz (pH 5–6, 20°), sobald der Coniferylalkohol verschwunden ist, so entzieht Methylenchlorid, in nicht zu großen Mengen angewendet, der filtrierten Lösung zunächst den schon beschriebenen Dehydro-diconiferylalkohol (I) und das hier zu behandelnde *d,l*-Pinoresinol (II) nebst geringen Mengen einer dritten Substanz III, die zu ihrer völligen Extraktion großer Mengen Methylenchlorid bedarf. In den ersten Extrakten tritt ferner in geringer Menge eine aldehydische Komponente (IV) auf.

¹⁾ K. Freudenberg, H. Reznik, H. Boesenberg u. D. Rasenack, Chem. Ber. 85, 641 [1952]; auf S. 645, Zeile 12 von oben, muß es heißen: „und 0.1% aus“.

Sowohl Dehydro-diconiferylalkohol (I) wie Pinoresinol (II) werden, jedes für sich den Redoxasen ausgesetzt, in amorphe Dehydrierungs-polymerisate verwandelt. Diese dimeren Vorstufen des Lignins bilden zusammen mit III und IV bei der weiteren Dehydrierung Misch-polymerisate oder -kondensate.



Nebst der Konstitutionsermittlung der Substanz III ist daher die weitere Aufgabe der Ligninchemie, das vielleicht mannigfaltige Kondensationsprinzip zu erforschen, nach dem die dimeren Vorstufen untereinander verbunden sind. Wenn sich dabei die Reaktion wiederholt, die vom Coniferylalkohol zum Dehydro-diconiferylalkohol (I) führt, so müßten dabei weitere Phenolhydroxyle verschwinden. Wenn Diphenyl-Bindungen auftreten, so blieben die Phenolhydroxyle erhalten; vielleicht trifft beides zu.

In jedem Falle müßte der Gehalt an Phenolhydroxyl in dem so entstandenen Lignin höher sein, als es bisher angenommen war. Tatsächlich haben die Herren H. Boesenberg und K. Schotte²⁾ in der C₉-Einheit des Acetonlignins 0.5, in der Ligninsulfonsäure 0.6 Phenolhydroxyl gefunden. Zum Nachweis dient die Umsetzung mit Dinitrofluorbenzol. Da wir nicht wissen, ob er quantitativ verläuft, messen wir dem Unterschied der beiden Zahlen keinen Wert bei.

Mit der Auffindung des Pinoresinols ist die von schwedischen Forschern ausgesprochene Forderung nach einem aliphatischen Phenylcarbinoläther im Lignin erfüllt. Entsprechendes gilt für das freie Phenylcarbinol (Guajacylcarbinol) in Substanz III.

Die Wirkung der Redoxasen, die lediglich ein Phenolwasserstoffatom wegnehmen, ist demnach wenig differenziert. Daher erklärt sich, daß der Reaktionsverlauf außerordentlich ähnlich ist, einerlei ob Pilzphenoldehydrasen oder das Gemisch der Phenoldehydrasen und Peroxydasen des Coniferenholzes genommen werden. Auch mit anorganischen Dehydrierungsmitteln und durch Sonnenlichtbestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff wird derselbe oder ein sehr ähnlicher Effekt erzielt (H. Dietrich²⁾).

Beschreibung der Versuche

Dehydro-diconiferylalkohol (I) wird in der früher angegebenen Weise isoliert³⁾. Zur Extraktion des wäßr. Ansatzes wird von dem in geringerer Menge ausgeschiedenen Niederschlag abfiltriert. In diesem befindet sich eine kleine Menge Dehydro-diconiferylalkohol (I) und *d,l*-Pinoresinol (VI), die man mit kaltem Methylenechlorid extrahieren kann. Mit diesem Betrag steigt die Ausbeute an I auf etwa 40% des ursprünglichen Coniferylalkohols.

d,l-Pinoresinol-bis-dinitrophenyläther: Die Mutterlauge des Dehydro-diconiferylalkohols wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in Aceton oder Dimethylformamid aufgenommen. Alsdann wird mit Dinitrofluorbenzol umgesetzt wie beim Dehydro-diconiferylalkohol beschrieben³). Das Rohprodukt wird mit Methanol ausgewaschen, in dem der gesuchte Dinitrophenyläther, ein blaßgelbes Kristallpulver, sehr schwer löslich ist. Die Ausbeute beträgt 15% des Coniferylalkohols, auf *d,l*-Pinoresinol berechnet. Zur Reinigung wird in Dioxan von 30° gelöst und durch Zusatz von 50-proz. Methanol abgeschieden; Schmp. 223–225°.

$C_{32}H_{26}O_{14}N_4$ (690.6) Ber. C 55.65 H 3.77 2OCH₃ 8.93 N 8.11

Gef. C 55.71 H 3.94 OCH₃ 8.85 N 7.84 Mol.-Gew. 694 (in Campher)

d,l-Pinoresinol-diacetat: 4 g des Dinitro-phenyläthers werden mit 0.95 g Hexamethylen-diamin und 140 ccm trockenem Tetrahydrofuran unter Stickstoff 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach starkem Einengen i. Vak. wird ein flockiger Rückstand erhalten, der dreimal mit je 150 ccm Benzol kalt ausgezogen wird. Die Benzol-Lösung wird i. Vak. auf wenige ccm eingeengt und zweimal mit je 200 ccm *n* NaOH ausgezogen. Die alkal. Lösung wird mit 400 ccm *n* Butanol überschichtet und durch Kohlendioxyd zerlegt. Nach Abtrennung des Butanols wird erneut mit Butanol extrahiert. Die vereinigten Butanol-Auszüge werden mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Butanol wird i. Vak. verdampft und der Rückstand in reinem Äther gelöst. Aus der filtrierten, stark eingeengten Äther-Lösung kristallisiert die Verbindung aus (1.5 g = 80% d. Th.). Zur weiteren Reinigung des noch gelben Rohproduktes wird aus Ligroin umkristallisiert und mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in das Diacetat verwandelt; Schmp. 162–164° aus Acetanhydrid.

$C_{24}H_{26}O_8$ (442.5) Ber. C 65.15 H 5.92 2OCH₃ 14.01 2COCH₃ 19.43

Gef. C 64.91 H 5.79 OCH₃ 13.90 COCH₃ 19.33

Mol.-Gew. 421 (in Campher)

d,l-Pinoresinol (II): Das Acetat wird mit Natriummethylat in Methanol in der Kälte verseift und das Rohprodukt aus Ligroin umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 111°.

$C_{20}H_{32}O_6$ (358.4) Ber. C 67.02 H 6.19 2OCH₃ 17.30

Gef. C 66.74, 67.40 H 5.79, 6.26 OCH₃ 17.49

Die Synthese des *d,l*-Pinoresinols gelingt aus IIIa durch Abspaltung von Wasser (H. Dietrich²).

d,l-Pinoresinol-dimethyläther: Das *d,l*-Pinoresinol (Rohprodukt vor der Acetylierung) wird mit Dimethylsulfat in der Wärme methyliert. Farblose Prismen aus verd. Essigsäure vom Schmp. 90–93° bzw. 100–100.5°.

$C_{22}H_{26}O_6$ (386.4) Ber. C 68.38 H 6.78 2OCH₃ 32.21 Gef. C 68.21 H 6.67 OCH₃ 32.24

d,l-Eudesmin (*d,l*-Pinoresinol-dimethyläther⁵): Das von Hrn. H. Erdtman freundlicherweise überlassene Präparat wurde unter dem Mikroskop geschmolzen. Bei 90° entstand eine Schmelze, die alsbald kristallisierte und dann scharf bei 100–100.5° schmolz. Beim Abkühlen erstarrte die Schmelze wieder kristallinisch. Beim erneuten Schmelzen erhält man entweder sofort den Schmp. 100–100.5° oder zunächst den niedrigen Schmelzpunkt und danach den höheren; die Mischprobe verhielt sich ebenso.

Dibromid des *d,l*-Pinoresinol-dimethyläthers: Unser Präparat wurde nach der Vorschrift von H. Erdtman⁵) bromiert; farblose Kristalle aus Eisessig.

$C_{22}H_{24}O_6Br$ (543.8) Ber. Br 29.38 Gef. Br 29.28

Auch dieses Präparat hat 2 Schmelzpunkte. Nachdem es bei 169–170° geschmolzen ist, erstarrt es und schmilzt wieder bei 176–178°; H. Erdtman hat Sintern ab 165° angegeben.