

Im Falle der Arylamine liegen zu wenige Versuchsdaten vor, um die benötigten empirischen Parameter vollständig ermitteln zu können. Um eine vorläufige Orientierung über den Gang der ersten Ionisierungspotentiale zu erhalten, wurden die Rechnungen mit Hilfe folgender Parameter durchgeführt: Phenylgruppe 9.24 eV (= Ionisierungspotential des Benzols), *p*-Tolylgruppe 8.92 eV (= Ionisierungspotential des Toluols), Wechselwirkungsparameter zwischen Aminogruppe und Phenylgruppe 1.30 eV. Die damit erhaltenen Ergebnisse für die ersten Ionisierungspotentiale lauten:

Anilin	8.5 eV,	<i>p</i> -Toluidin	8.2 eV,
Diphenylamin .	8.0 eV,	Di- <i>p</i> -tolyl-amin . . .	7.8 eV,
Triphenylamin	7.6 eV,	Tri- <i>p</i> -tolyl-amin . . .	7.4 eV.

Das qualitative Ergebnis, nämlich daß die Phenylgruppen eine wesentlich stärkere Erniedrigung des Ionisierungspotentials zur Folge haben als aliphatische Reste, kann wohl als sicher angesehen werden; auch der Einfluß der *p*-ständigen Methylgruppen wird richtig wiedergegeben. Genauere Rechnungen ohne Zuhilfenahme empirischer Parameter sind zwar im Prinzip möglich, erfordern jedoch beträchtlichen Aufwand an Rechenarbeit. Immerhin zeigen die vorliegenden Ergebnisse bereits, daß bei den Di- und Triarylaminen infolge der starken Erniedrigung der ersten Ionisierungspotentiale die Bildung von Amminium-Ionen erheblich begünstigt ist.

193. Karl Freudenberg*) und Heinz Dietrich: Synthese des *d,l*-Pinoresinols und andere Versuche im Zusammenhang mit dem Lignin**)

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

(Eingegangen am 8. Juni 1953)

Von der Dehydro-diferulasäure (II) ausgehend wird *d,l*-Pinoresinol (V) synthetisiert, das unlängst als sekundärer Baustein des Lignins erkannt und isoliert worden ist. Die Stereochemie dieser Verbindungen wird erörtert. Die Einwirkung von Redoxase auf Pinoresinol führt zu einem amorphen Dehydrierungs-Kondensat.

Amorphe ligninähnliche Polymerisate und Dehydrierungskondensate des Coniferylalkohols entstehen unter verschiedenen Bedingungen auch in Abwesenheit von Fermenten.

Coniferylalkohol bildet bei der enzymatischen Dehydrierung Lignin. Es wurde gefunden, daß diese Reaktion über niedermolekulare Zwischenstufen verläuft, von denen bisher der Dehydro-diconiferylalkohol¹⁾ und das *d,l*-Pinoresinol²⁾ isoliert worden sind. Wenn wir den Coniferylalkohol als primäres Bauelement des Lignins ansehen, so können wir diese Zwischenstufen als sekundäre Bausteine bezeichnen. Außer den genannten sind noch weitere sekundäre Bausteine vorhanden, deren Isolierung in kristallisiertem Zustand noch

*) Herrn Ernst Weitz in alter Freundschaft gewidmet.

***) Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit. ¹⁾ K. Freudenberg u. H. H. Hübner, Chem. Ber. **85**, 1181 [1952].

²⁾ K. Freudenberg u. D. Rasenack, Chem. Ber. **86**, 755 [1953].

aussteht. Eine dieser Substanzen enthält offenbar eine oder mehrere Guajacyl-carbinol-Gruppen (Oxyvanillyl-Gruppen). Um der Isolierung durch Synthese vorzuarbeiten, wurde das Diacetat der von H. Erdtman³⁾ durch Einwirkung von Eisen(III)-chlorid auf Ferulasäure (I) gewonnenen und von R. D. Haworth⁴⁾ aufgeklärten Dehydro-diferulasäure (II) mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Dabei entstand in befriedigender Ausbeute das kristallisierte 1.4-Bis-[3-methoxy-4-oxy-phenyl]-2.3-di-oxy-methyl-butan-diol-(1.4) oder 2.3-Bis-oxyvanillyl-butan-diol-(1.4) (III). Diese Substanz kann als das Dehydrierungsprodukt des Hydrates des Coniferylalkohols angesehen werden. Sie unterscheidet sich von dem Olivil(IV) durch den Mehrgehalt von einem und vom Pinoresinol(V) durch den Mehrgehalt von zwei Molekülen Wasser. Es lag daher nahe, zu versuchen, der Substanz III Wasser zu entziehen. Dies wurde durch Molekulardestillation erreicht. Das gewöhnlich fast ohne Rückstand überdestillierende Harz konnte chromatographisch in einen größeren Anteil, der aus *d,l*-Pinoresinol bestand, und einen kleineren noch nicht untersuchten getrennt werden. Das *d,l*-Pinoresinol wurde mit Fluordinitrobenzol in den kristallinen Bis-dinitrophenyläther verwandelt, der unlängst mit Hilfe von Hexamethyldiamin in freies *d,l*-Pinoresinol übergeführt worden war²⁾.

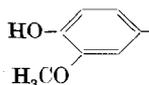
Zur Stereochemie dieser Verbindungen läßt sich folgendes aussagen: Durch Abbau des Pinoresinols haben H. Erdtman und J. Gripenberg⁵⁾ das Bis-oxy-methyl-bernsteinsäuredilacton (VI) gewonnen, das in optisch aktiver und racemischer Form bekannt ist. Das Abbauprodukt besitzt die Konfiguration des Racemates. Dieselbe Konfiguration haben aus Gründen der Spannungslehre und des oben beschriebenen chemischen Zusammenhanges die beiden entsprechenden Kohlenstoffatome des Pinoresinols, der Dehydro-diferulasäure und des Bis-oxyvanillyl-butandiols. H. Erdtman⁶⁾ sowie J. Gripenberg⁷⁾ haben ferner bewiesen, daß die beiden die Guajacylreste tragenden Kohlenstoffatome des Pinoresinols dieselbe Konfiguration haben, weil eine Veränderung an dem einen wie an dem anderen der beiden Guajacylreste zu demselben Umwandlungsprodukt, nicht zu verschiedenen, führt; damit werden die Konfigurationsformeln des Pinoresinols auf die beiden Formeln VII a und b beschränkt, deren jede einen Antipoden des entsprechenden Racemats darstellt. Die entsprechenden, den Guajacyl-Rest tragenden Kohlenstoffatome der Dehydro-diferulasäure (VIII) und des Bis-oxyvanillyl-butandiols (IX) sollten sterisch übereinstimmen, weil der Übergang von VIII nach IX die Sauerstoffbindung dieser C-Atome höchstwahrscheinlich nicht verändert. Der Ringschluß von IX nach VII schließt die Möglichkeit einer Waldenschen Umkehrung ein. Daher bleibt die Frage offen, ob VII a (b), VIII a (b) und IX a (b) oder VII a (b), VIII b (a) und IX b (a) einander entsprechen.

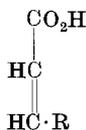
³⁾ Svensk kem. Tidskr. 47, 223 [1935]. ⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1944, 535.

⁵⁾ H. Erdtman u. J. Gripenberg, Acta chem. scand. 1, 71 [1947]; vergl. K. Freudenberg u. H. Dietrich, Chem. Ber. 86, 4 [1953].

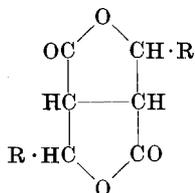
⁶⁾ H. Erdtman, Svensk kem. Tidskr. 48, 236 [1936].

⁷⁾ J. Gripenberg, Acta chem. Scand. 2, 82 [1948]; vergl. J. Gripenberg u. B. J. Lindahl, ebenda 6, 1147 [1952]; T. Kaku u. H. Ri, J. Pharmac. Soc. Japan 57, 289 [1937]; C. 1938 I, 3217.

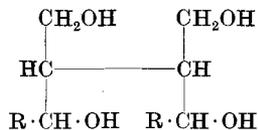
In den Formeln I bis XI ist R = HO- (Guajacyl)
 H_3CO



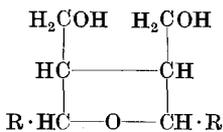
I Ferulasäure



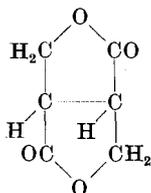
II Dehydro-diferulasäure



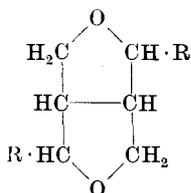
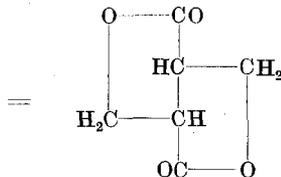
III Bis-oxyvanillyl-butandiol



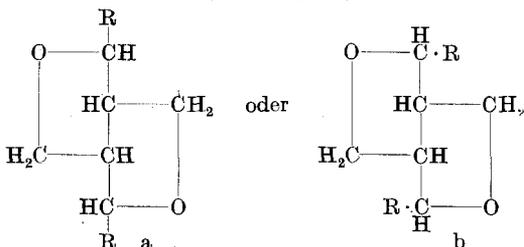
IV Olivil



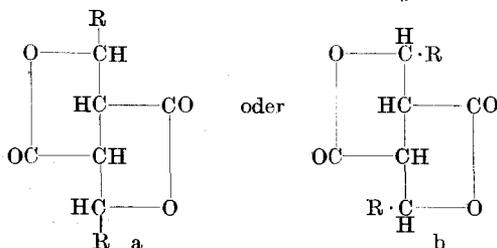
VI Bis-oxymethyl-bernsteinsäure-dilacton (ein Antipode)



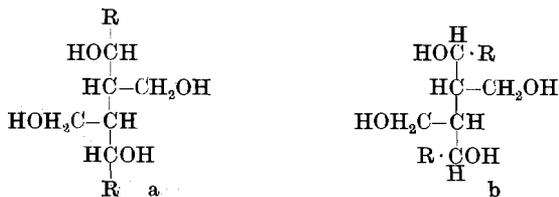
V Pinoresinol



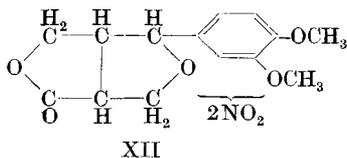
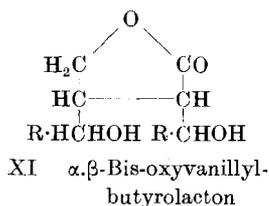
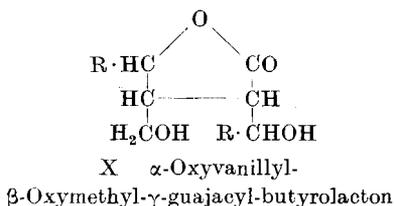
VII Pinoresinol (je ein Antipode)



VIII Dehydro-diferulasäure (je ein Antipode)



IX Bis-oxyvanillyl-butandiol (je ein Antipode)



Es gelingt auch, die Dehydro-diferulasäure nur an einer Lactongruppe zu reduzieren; dabei entsteht ein Lacton. Wenn keine Umlactonisierung eingetreten ist, handelt es sich um α -[3-Methoxy-4-oxy-benzyl]- β -oxymethyl- γ -[3-methoxy-4-oxy-phenyl]-butyrilacton oder α -Oxyvanillyl- β -oxymethyl- γ -guajacyl-butyrilacton (X). Umlactonisierung würde zu α,β -Bis-oxyvanillyl-butyrilacton (XI) führen. Zwischen X und XI kann vorerst nicht entschieden werden.

Beim vorsichtigen Abbau des *d*-Pinoresinol-dimethyläthers mit Salpetersäure wurde eine Substanz gefunden, die der Formel XII entspricht. Ihre Konstitution bleibt aufzuklären.

Für das Syringaresinol⁸⁾, das dem Pinoresinol entspricht, aber neben den Phenolhydroxylen zwei weitere Methoxyle besitzt, gelten ohne Zweifel dieselben sterischen Überlegungen wie für das Pinoresinol. Die Synthese des Syringaresinols und des Syringins ist inzwischen gelungen⁹⁾. Radioaktiver Syringaldehyd ist in Arbeit.

Im frischen Cambialsaft der Fichte (Anfang Juni) wurden in geringen Mengen Coniferylalkohol Dehydro-diconiferylalkohol, Pinoresinol sowie der dritte sekundäre Baustein des Lignins durch ihre R_F -Werte und Farbenreaktionen festgestellt.

Dehydrierung des Pinoresinols

Wenn Pinoresinol in der üblichen Weise der Wirkung von Pilzredoxase ausgesetzt wird, entsteht in guter Ausbeute ein amorphes, in Wasser unlösliches Produkt, das sich wie die übrigen Dehydrierungspolymerisate in Aceton löst, aber im Gegensatz zu diesen auch in Chloroform löslich ist. Der frühere Versuch⁸⁾ wurde wiederholt. Die Zusammensetzung unterscheidet sich von der des Pinoresinols durch einen Verlust von Wasserstoff, der 0.66 Wasserstoffatom pro C_9 -Einheit, also 1.3 für 2 C_9 -Einheiten (Pinoresinol) beträgt. Während man aus dem Pinoresinol durch geeignete Oxydation mit Salpetersäure nach H. Erdtman und J. Gripenberg⁵⁾ das Kernstück des Moleküls, das Dilacton VI herausarbeiten kann, gelingt dies nicht mehr mit dem Dehydrierungspolymerisat aus Pinoresinol. Damit erklärt sich der Mißerfolg aller unserer

⁸⁾ K. Freudenberg u. H. Dietrich, Chem. Ber. 86, 4 [1953].

⁹⁾ K. Freudenberg u. H. Schraube, unveröffentlicht.

Versuche, dieses Dilacton aus Coniferen- oder Laubholzlignin zu gewinnen, obwohl das Pinoresinol zweifellos ein Bauelement des Coniferenlignins und das Syringaresinol vermutlich eines des Laubholzlignins ist. Offenbar wird bei der Dehydrierung das Molekül des Pinoresinols (Syringaresinols) so verändert, daß kein Dilacton mehr entstehen kann.

Aus der Wasserstoffdifferenz muß gefolgert werden, daß rund 3 Moleküle Pinoresinol (2 C₉-Einheiten) unter Verlust von vier Wasserstoffatomen reagieren. Dann wären in unserem DHP des Pinoresinols, das durch Papierchromatographie auf Freiheit von Pinoresinol geprüft wurde, im Mittel 3 Pinoresinoleinheiten miteinander kondensiert.

Bemerkenswert ist, daß aus dem Syringaresinol kein Dehydrierungspolymerisat gewonnen werden konnte⁸⁾. Zusammen mit 2 Moll. Coniferylalkohol bildet es jedoch ein Mischkondensat.

Veränderungen des Coniferylalkohols ohne Fermente

Wird Coniferylalkohol in verd. wäßriger Lösung ohne Puffer (p_H der Lösung etwa 5) im Quarzkolben i. Ggw. von Sauerstoff starkem Sonnenlicht ausgesetzt, so tritt nach einigen Stunden eine Trübung auf. Nach 17 Tagen kräftiger Bestrahlung waren 40 % des angewendeten Coniferylalkohols als eine hellbräunliche Masse abgeschieden, die die Farbreaktionen und sonstigen Eigenschaften des löslichen Lignins¹⁰⁾ zeigte. Der Sauerstoff hatte sich pro C₉-Einheit um 1/2 Atom vermehrt, der Wasserstoff um 1/2 Atom vermindert. Das bedeutet gegenüber dem Coniferylalkohol einen Verlust von 1.5 Äquivalenten Wasserstoff¹¹⁾. Es ist somit ein Dehydrierungspolymerisat entstanden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei der Reaktion Spuren von Schwermetall-Ionen beteiligt waren. Das UV-Spektrum dieser Substanz ist nach Extinktion und Lage des Maximums so gut wie identisch mit dem des löslichen Lignins. Für das Infrarotspektrum gilt dasselbe. Aus der Mutterlauge ließ sich einmal eine geringe Menge nicht zu reinigender Kristalle gewinnen, die in den unten beschriebenen orientierenden Versuchen nicht wieder beobachtet worden sind. Der Versuch wurde mit Quecksilberlicht wiederholt. Bei genügend langer Bestrahlung stieg die Ausbeute bis auf 75 %. Die Zusammensetzung war dieselbe. Durch Oxydation mit Salpetersäure konnte kein Bis-oxymethyl-bernsteinsäure-dilacton gewonnen werden. In der Dunkelheit liefert Coniferylalkohol sehr langsam ein ähnliches Produkt; erst nach 6 Wochen war die Ausbeute auf 50 % gestiegen. Der Verlust an Wasserstoff beträgt weniger als 1 Atom. Bei längerer Bestrahlung mit ultraviolettem Licht tritt auch in Abwesenheit von Sauerstoff ein Niederschlag auf (27 % nach 8 Tagen). Der Gehalt an Oxygruppen war herabgesetzt und ein geringer Verlust an Wasser eingetreten. Der Vorgang gleicht mehr einer Polymerisation, wie sie auch durch Säure erzielt wird, als einer Dehydrierungsreaktion. Auch in Abwesen-

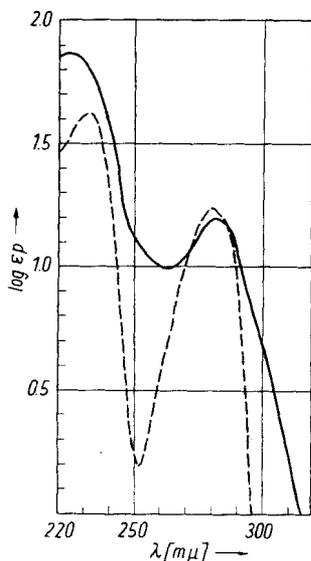
¹⁰⁾ Wir verstehen darunter den mit kaltem Aceton extrahierbaren Ligninanteil (Brauns-Lignin), den wir als niedermolekularen und daher löslichen Anteil des gesamten Lignins ansehen.

¹¹⁾ Berechnung im Versuchsteil.

heit von Wasser tritt eine rasche Veränderung des Coniferylalkohols auf. Eine Probe wurde i. Ggw. einer geringen Menge Terpentin in Benzol gelöst und i. Ggw. von Sauerstoff mit der Quecksilberlampe bestrahlt. Schon nach 15 Min. begann eine Trübung aufzutreten, nach 2 Tagen waren 86 % des eingesetzten Coniferylalkohols als rahmfarbendes Pulver abgeschieden. Die Zusammensetzung des Produktes läßt teilweise auf Dehydrierungspolymerisation, teilweise auf echte Polymerisation schließen. Rohes Emulsin, das wegen der Gegenwart einer Dehydrase den Sinapinalkohol in Anwesenheit von Luft in Syringaresinol verwandelt, bewirkt in einer wäßrigen Lösung des Coniferylalkohols keinen acet unlöslichen Niederschlag. Die Abscheidung eines Dehydrierungspolymerisates des Coniferylalkohols, die früher beobachtet worden war¹²⁾, konnte nicht wieder festgestellt werden.

Die Ultravioletspektren

Für die Aufnahme der Ultravioletspektren der beschriebenen Verbindungen diente als Lösungsmittel Dioxan-Wasser (9:1 Vol.). Der Vergleich des Pinoresinols mit seinem DHP zeigt, daß der zweifach substituierte Benzolkern mit gesättigter Seitenkette im wesentlichen auch im DHP erhalten geblieben ist. Die Bandenverbreiterung kann auf höheren Polymerisationsgrad zurückgeführt werden (Abbild. 1). Das im Sonnenlicht hergestellte DHP des Coniferylalkohols wird in Abbild. 2 mit dem löslichen Lignin (Brauns-Lignin) verglichen. Bei beiden Präparaten sind in geringem Umfang konjugierte Doppelbindungen (C=C oder C=O) vorhanden, insbesondere bei dem Kunstprodukt (Ausbuchtung bei 310 m μ). Die breiten Banden bei 350 m μ lassen auf eine Zimtaldehyd-Komponente schließen. In Abbild. 3 ist das Ultravioletspektrum des Buchenlignins mit dem des Syringaresinols wiedergegeben. Danach kann das Buchenlignin recht gut als eine unter Dehydrierung erfolgte Kombination von Syringaresinol mit Coniferylalkohol verstanden werden.



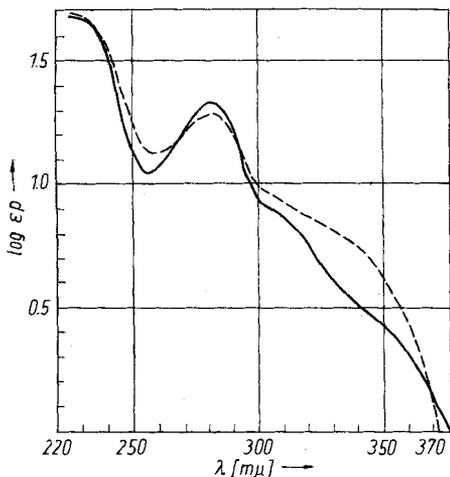
Abbild. 1. UV-Spektren von Pinoresinol
--- und Pinoresinol-DHP —

das Buchenlignin recht gut als eine unter Dehydrierung erfolgte Kombination von Syringaresinol mit Coniferylalkohol verstanden werden.

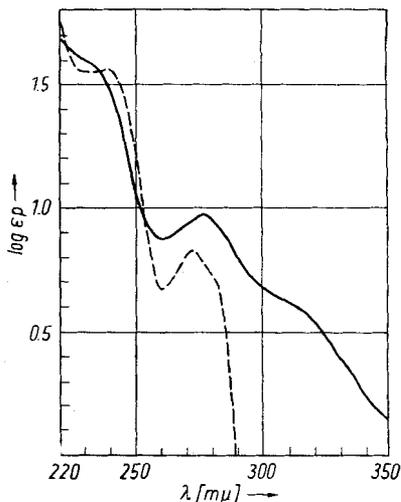
Zusatz bei der Korrektur (15. 9. 1953): Eine Veröffentlichung von K. Kratzl und G. Billek¹³⁾ veranlaßt uns mitzuteilen, daß wir¹⁴⁾ aus der Grignard-Verbindung des 4-Brom-guajacol-benzyläthers mit ¹⁴C₂ radioaktive Benzylvanillinsäure und aus dieser über das Acetylvanillinsäurechlorid Vanillin(-carbonyl-¹⁴C) gewonnen haben. Die Ausbeute betrug 25 %, bezogen auf Ba¹⁴CO₃. Das Vanillin hatte eine nominelle Aktivität von 1.27 mC pro Millimol.

¹²⁾ K. Freudenberg, R. Kraft u. W. Heimberger, Chem. Ber. 84, 472 [1951].

¹³⁾ Holzforschung 7, 66 [1953]. ¹⁴⁾ K. Freudenberg u. M. Reichert, unveröffentlicht.



Abbild. 2. UV-Spektren von Sonnenlicht-DHP — und lösl. Lignin (Fichte) ---



Abbild. 3. UV-Spektren von Syringaresinol --- und Buchenlignin —

Beschreibung der Versuche

Dehydro-diferulasäure (II)

Die Lösung von 40 g Ferulasäure¹⁵⁾ in 400 ccm Methanol wird anteilweise während 15 Min. in eine Lösung von 80 g Eisen(III)-chlorid in 3 l Wasser eingetragen.

Von Beginn der Reaktion bis 6 Stdn. nach dem Eintragen wird ein lebhafter Sauerstoffstrom durchgeleitet. Das abfiltrierte Eisensalz wird bei 70° mit 100 ccm konz. Salzsäure zerlegt. Dann wird die klebrige Masse mit Äther durchgerührt und in Aceton-Äther zur Kristallisation gebracht. Danach wird mit kaltem Eisessig gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert; Ausb. 7 g. Schmp. 209–210°.

Diacetat, aus Essigsäureanhydrid und Pyridin: Blättchen, Schmp. 225°.

$C_{24}H_{22}O_{10}$ (470.2) Ber. C 61.27 H 4.72 OCH_3 13.19 Gef. C 61.51 H 4.76 OCH_3 13.18

1.4-Bis-[3-methoxy-4-oxy-phenyl]-2.3-di-oxy-methyl-butan-diol-(1.4) (2.3-[Bis-oxyvanillyl]-butan-diol-(1.4) (III))

Die heiße Lösung von 2.5 g des Acetats in 200 ccm trockenem Tetrahydrofuran wird in einer Stickstoffatmosphäre innerhalb von 15 Min. unter Rühren zu einer Suspension von 1.2 g $LiAlH_4$ in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran gegeben. Die Mischung wird weitere 5 Stdn. unter Rühren gekocht und nach dem Abkühlen mit wasserhaltigem Tetrahydrofuran und festem Kohlendioxyd versetzt. Die Salze werden abfiltriert und mehrmals mit Tetrahydrofuran ausgekocht. Die vereinigten Lösungen werden mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der ölige Rückstand wird mit Aceton aufgekocht, die Lösung filtriert und mit Äther versetzt. Dabei kristallisiert das Produkt in langen Prismen. Es ist jetzt auch in heißem Aceton sehr schwer löslich. Schmp. 155–157° (Zers.). Ausb. 1.1 g (53%). Die aus Wasser umkristallisierte Substanz schmilzt bei 125°, wird wieder fest und schmilzt bei 185–188°. Es ist jedoch auch der Schmp. 178° und 197–202° beobachtet worden. Zur Analyse wurde die aus Wasser umkristallisierte Substanz i. Vak. bei 55° getrocknet.

$C_{20}H_{26}O_8$ (394.4) Ber. C 60.90 H 6.64 OCH_3 15.74 Gef. C 60.79 H 6.89 OCH_3 15.62

¹⁵⁾ K. Freudenberg u. R. Dillenburg, Chem. Ber. 84, 67 [1951].

Das Hexaacetat wurde mit Essigsäureanhydrid-Pyridin hergestellt. Blättchen aus Äthanol-Wasser; Schmp. 160–161°.

$C_{32}H_{38}O_{14}$ (646.6) Ber. C 59.43 H 5.92 OCH_3 9.60 Gef. C 59.87 H 5.98 OCH_3 9.75
Mol.-Gew. (in Campher) 627

d,l-Pinoresinol-bis-dinitrophenyläther

0.2 g der Substanz III werden im Kölbchen mit Kühlfinger bei einem geringeren Druck als 0.05 mm langsam erhitzt. Die Destillation beginnt bei einer Badtemperatur von 160° und wird bis 195° weitergeführt. Ausbeute an harzartigem erstarrtem Destillat 150–180 mg.

Ber. (für Pinoresinol) C 67.02 H 6.19 OCH_3 17.32 Gef. C 66.72 H 6.76 OCH_3 17.27

Das Destillat besteht zur Hauptsache aus Pinoresinol; die Zusammensetzung des Begleitstoffes könnte zwischen Pinoresinol und Substanz III liegen.

Das Chromatogramm des Gemisches (Whatman-Papier Nr. 1, in Benzol) wurde durch Besprühen mit *p*-Diazobenzol-sulfonsäure in verd. Soda-Lösung sichtbar gemacht. Es ergab die bräunlich-rote Färbung des Pinoresinols (R_F 0.87) und einen zweiten Fleck der gleichen Farbe (R_F 0.47). Ausgangsmaterial (III; Färbung gelbrosa, in Benzol nicht wandernd) war nicht mehr vorhanden.

Danach wurde die Hauptmenge in 25 ccm Aceton gelöst, in 3 Teile geteilt, jeder Teil in eine rechteckige Pappe (13.5 × 19 cm, Schleicher & Schüll Nr. 2181) aufsteigend aufgesaugt. Die Lösung steigt etwa 3 cm hoch. Das Aceton wird bei Zimmertemperatur i. Vak. verflüchtigt. Dann wird die Substanz aufsteigend im Benzol chromatographiert. Sobald das Benzol auch im Innern der Pappe die Oberkante erreicht, werden die Pappen bei Zimmertemperatur i. Vak. getrocknet, aus der Mitte wird ein schmaler Streifen herausgesägt und mit der Diazonium-Lösung besprüht. Anhand des Diagramms werden die Bereiche des Pinoresinols aus der Pappe herausgeschnitten. Diese wird zerkleinert und mit Methylenchlorid im Apparat 7 Stdn. extrahiert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft.

Der harzige Rückstand wird in 5 ccm Dimethylformamid warm gelöst. Dazu werden 150 mg 2,4-Dinitro-fluorbenzol sowie eine Lösung von 100 mg Natriumhydrogencarbonat in 3.5 ccm Wasser gegeben; dabei entsteht eine Fällung. Nach etwa 3 Stdn. werden 7 ccm Äthanol hinzugefügt und langsam unter Rühren 40 ccm Wasser zugegeben. Nach einigem Stehenlassen wird abfiltriert und mehrmals aus Glykolmonomethyläther umkristallisiert. Schmp. 224°, Ausb. 73% d. Theorie.

$C_{32}H_{26}O_{14}N_4$ (690.6) Ber. C 55.65 H 3.77 N 8.11 Gef. C 55.62 H 3.99 N 8.27

Das Präparat ist identisch mit dem Dinitrophenyläther des *d,l*-Pinoresinols, das aus Coniferylalkohol mit Redoxasen gewonnen war (Misch-Schmp.).

Lacton X oder XI

Die Reaktion verläuft wie bei der Substanz III, nur wird statt des Diacetats die Dehydro-diferulasäure selbst genommen (2 g) und mit 0.6 g $LiAlH_4$ reduziert. Die gesuchte Substanz kristallisiert meistens unmittelbar aus der Lösung in Tetrahydrofuran bei der Einengung aus. Blättchen vom Schmp. 228–230° (Zers.).

$C_{20}H_{22}O_8$ (390.4) Ber. C 61.53 H 5.68 OCH_3 15.89 Gef. C 61.63 H 5.90 OCH_3 15.70

Sollte die Verbindung nicht unmittelbar aus dem Tetrahydrofuran kristallisieren, so kann man das Rohprodukt durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser trennen, in dem das Lacton schwerer löslich ist als die Substanz III. Diese läßt sich aus der Mutterlauge gewinnen.

Tetraacetat

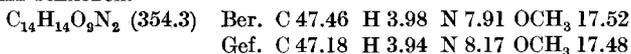
Das mit Pyridin-Essigsäureanhydrid acetylierte Produkt wird aus Eisessig-Wasser umkristallisiert; Schmp. 209°.

$C_{28}H_{30}O_{12}$ (558.5) Ber. C 60.21 H 5.41 OCH_3 11.11 Gef. C 59.83 H 5.53 OCH_3 11.26

Partieller Abbau des *d*-Pinoresinol-dimethyläthers

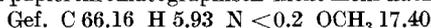
3 g *d*-Pinoresinol-dimethyläther werden in 40 ccm Salpetersäure (1.43) langsam eingetragen. Die Lösung bleibt 16 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und wird

dann 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei lebhafte Stickstoffdioxid-Entwicklung einsetzt. Nach Abkühlung wird Wasser zugegeben, bis keine Fällung mehr entsteht. Das ausgefallte Produkt (4.3 g) wird abfiltriert und aus Methanol fraktioniert umkristallisiert. Die erste Fraktion besteht aus langen Nadeln. Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren 129–130.5°. Zusammensetzung und Analyse stimmen auf 4.5-Dinitroveratrol. Aus der Mutterlauge wird nach mehrmaligem Umkristallisieren eine zweite Verbindung vom Schmp. 180° isoliert. Ihre Zusammensetzung läßt auf eine Substanz der Formel XII schließen.



Dehydrierung des Pinoresinols mit Redoxase

Der frühere Versuch⁹⁾ wurde in einigen Punkten abgeändert. Die heiße Lösung von 2 g *d*-Pinoresinol in 160 ccm Methanol wird in die auf 70° erwärmte Mischung von 100 ccm Pufferlösung (p_{H} 7) mit 1.9 l dest. Wasser eingetragen. Zu der auf 20° abgekühlten Lösung werden 100 ccm einer filtrierten Lösung von Champignon-Trockenferment gegeben. Durch die Lösung wird Sauerstoff geleitet. Sie trübt sich sehr bald. Nach 3 Tagen wird durch Zugabe von Eisessig auf p_{H} 4 gestellt, damit der Niederschlag besser ausflockt. Er wird abzentrifugiert, noch naß in Aceton gelöst, die Lösung nach der Filtration i. Vak. stark konzentriert und in Wasser eingegossen. Hierbei werden 1.9 g eines hellen Produktes gewonnen. Es wird mehrere Stunden im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert, bis anhaftendes Pinoresinol papierchromatographisch nicht mehr nachweisbar ist; Ausb. 1.8 g.

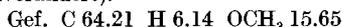


Daraus ergibt sich, auf C_9 umgerechnet, $\text{C}_9\text{H}_{7.64}\text{O}_{2.15}(\text{OCH}_3)_{1.02}$.

Der Hydroxylgehalt beträgt 0.96. Er ist in die obigen Werte von Wasserstoff und Sauerstoff einbezogen. Die entsprechenden Zahlen der C_9 -Einheit des Pinoresinols lauten $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2(\text{OCH}_3)_1$ und nach Hinzurechnung von 0.15 H_2O : $\text{C}_9\text{H}_{8.3}\text{O}_{2.15}(\text{OCH}_3)_1$. Demnach ist der Hydroxylgehalt derselbe geblieben, der Wasserstoffgehalt um 0.66 verringert.

Umwandlung des Coniferylalkohols ohne Fermente

1.5 g Coniferylalkohol werden in einem Quarzkolben in 250 ccm Wasser bei 50° gelöst (p_{H} der Lösung = 5) und unter Durchleiten von Sauerstoff der Sommersonne bei 2)–40° ausgesetzt. Nach 17 Sonnentagen wird das ausgefallene, rahmfarbene Produkt abfiltriert (0.6 g; p_{H} war unverändert).

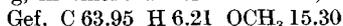


Daraus wird die Zusammensetzung der C_9 -Einheit folgendermaßen festgestellt: Zunächst wird aus dem gefundenen Methoxylgehalt das vermeintliche Molekulargewicht errechnet. Die Zahl der C-, H- und O-Atome in diesem „Molekül“ wird um 1 C, 3 H und 1 O vermindert. Jetzt werden C, H, O und OCH_3 auf C_9 umgerechnet.

Im obigen Falle wird $\text{C}_9\text{H}_{8.5}\text{O}_{2.5}(\text{OCH}_3)_{0.94}$ erhalten. Um die Oxydationsstufe mit der des Coniferylalkohols $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2(\text{OCH}_3)_1$ zu vergleichen, wird zu seiner Formel soviel Wasser addiert, daß der Sauerstoffgehalt gleich wird (hier 0.5 H_2O). Daraus entsteht $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_{2.5}(\text{OCH}_3)_1$. Das Kondensationsprodukt ist also um 1.5 H-Äquivalente ärmer als der Coniferylalkohol.

Die Mutterlauge wird mit wenig Natriumdithionit versetzt und ausgeäthert, die Äther-Lösung getrocknet und eingengt. Nach Zusatz von Petroläther scheidet sich ein unreines Kristallinat ab (Nadeln).

In einem anderen Versuch wurden 1.5 g Coniferylalkohol bei 50° im Quarzkolben in 250 ccm dest. Wasser gelöst und bei 30–35° unter Durchleiten von Sauerstoff mit einer Quecksilberdampf Lampe bestrahlt. Die Trübung trat nach 1½ Stdn. auf. Nach 26 Stdn. betrug die Abscheidung 0.7 g, in einem anderen Versuch, der 216 Stdn. dauerte, 1.1 g.



Der Verlust an Wasserstoff betrug 1.4 Äquivalente; auch 0.08 (OCH_3) waren verloren.

Wenn 1 g Coniferylalkohol in 170 ccm dest. Wasser bei 50° gelöst und die Lösung bei 20° im Dunkeln mit Sauerstoff behandelt wird, so bildet sich sehr langsam eine fast

farblose Abscheidung, die nach 6 Wochen 0.5 g beträgt. Das Filtrat riecht schwach nach Vanillin.

Gef. C 65.10 H 6.58 OCH_3 16.71

Gegenüber dem Coniferylalkohol beträgt das Defizit 0.5 Wasserstoff. Danach handelt es sich um eine Polymerisation mit teilweiser Dehydrierung.

In einem weiteren Versuch wurden 1.5 g Coniferylalkohol in 250 ccm dest. Wasser bei 50° im Quarzkolben gelöst. Durch Eintragen von festem Kohlendioxyd wurde der Sauerstoff verdrängt, der Kolben wurde anschließend an der Wasserstrahlpumpe evakuiert und geschlossen. Beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht zeigte sich schon nach 10 Min. eine Trübung; nach 8 Tagen waren 0.4 g abgeschieden.

Gef. C 68.45 H 6.55 OCH_3 16.02 = $\text{C}_9\text{H}_{8.57}\text{O}_{1.81}(\text{OCH}_3)_{0.8}$

Die Oxygruppen-Bestimmung ergab 11.8% OH (Coniferylalkohol 18.85%). Danach gleicht die Reaktion mehr einer Polymerisation unter Bildung von Äthern als einer Dehydrierungskondensation.

Schließlich wurde 1 g Coniferylalkohol in 100 ccm Benzol bei gelinder Wärme in einem Quarzkolben gelöst. Nach Zugabe von 1 ccm Terpentinöl wurde die Lösung mit trockenem Sauerstoff gesättigt und mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Schon nach 15 Min. trat eine Trübung auf. Nach 3 Stdn. wurde nochmals Sauerstoff eingeleitet, nach 2 Tagen das abgeschiedene, rahmfarbene Produkt abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Ausb. 0.86 g.

Gef. C 65.83 H 6.34 OCH_3 15.09

Bei einem Verlust an Methoxyl (0.87 statt 1) läßt auch diese Reaktion sowohl auf eine Polymerisation wie eine Dehydrierungskondensation schließen (Verlust von 0.8 H-Äquiv.).

194. Lothar Hock*): Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit schlechtleitender Stoffe

(Nach Versuchen von Albert Heinrich Keßler)

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen]

(Eingegangen am 9. Juni 1953)

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit — über die Temperaturleitzahl — wird die Temperatur im Mittelpunkt einer kreisförmigen Probeplatte (z. B. Kautschuk-Normplatte von 44.6 mm \varnothing , Kunststoff-, Glasplatte usw.), die als Zentralplatte eines aus solchen Platten aufgebauten zylindrischen Körpers dient, während der Abkühlung des Cylinders in einem Bade niedrigerer Temperatur in bekannter Weise als Funktion der Zeit beobachtet. Ein Eichverfahren gestattet, für den Fall nur geringer Mengen bereitstehenden Probematerials, Außenplatten von bekannter, aber abweichender Leitzahl zu benutzen und so im Notfalle z. B. mit nur 3 Kautschuk-scheibchen von zusammen 1.5 cm Dicke bei der Bestimmung der Temperaturleitzahl auszukommen.

Angesichts der Aufgabe, technische Kautschukmischungen auf ihr Wärmeleitvermögen zu untersuchen und dabei auf die Vulkanisation besonders anzufertigender und großer Probepplatten zu verzichten, entwickelten wir ein Verfahren, bei dem die üblichen Normplättchen von 44.6 mm Durchmesser und 5–6 mm Dicke verwendet werden konnten, indem man sie unter Aufbau eines zylindrischen Körpers von etwa 15 cm Höhe übereinander schichtete.

*) Herrn Professor Dr. E. Weitz zum 70. Geburtstag gewidmet.