

2. Karl Freudenberg und Günther Achtzehn: Versuche mit Coniferylalkohol

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

(Eingegangen am 13. Oktober 1954)

Der Coniferylalkohol-methyläther (I) wurde in kristallisiertem Zustande gewonnen. Bei seiner Polymerisation oder Polykondensation durch Säuren tritt ein starker Verlust an Methoxyl ein. Das UV-Absorptionsspektrum des durch Redoxase hergestellten Dehydrierungspolymerisats des Äthers stimmt mit dem des Lignins überein. Über den Benzyläther-coniferylalkohol (IV) läßt sich mit Jod und Silberbenzoat nach Ch. Prévost das Guajacyl-glycerin (VII) gewinnen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit von *o*-Nitro-phthalsäure-anhydrid mit Alkoholen und Phenolen wurde untersucht. Im Gegensatz zu einer Angabe in der Literatur ist der Unterschied der Geschwindigkeiten für eine analytische Unterscheidung von primären Alkoholen und anderen Oxyverbindungen nicht ausreichend.

Der früher beschriebene¹⁾, jetzt zur Kristallisation gebrachte Methyläther des Coniferylalkohols (I), der aus dem in der Siambenzoe vorkommenden Benzoat des Coniferylalkohols (Lubanol-benzoat) (II) über das Toluolsulfoconiferylalkohol-benzoat gewonnen wurde, läßt sich auch aus dem Dinitrophenyläther des Coniferylalkohols (III) durch Methylierung und Abspaltung des Dinitrophenyl-Restes herstellen. Seine Absorption im UV stimmt mit der des Coniferylalkohols überein. Schon früher¹⁾ war die Fähigkeit dieses Methyläthers aufgefallen, mit verdünnten Säuren sowie mit Redoxasen unlösliche Polymerisations- oder Kondensationsprodukte zu liefern. Bei der Untersuchung der Polymerisation durch Säure hat sich jetzt gezeigt, daß die Umwandlung in ein amorphes, wasserunlösliches Produkt mit der Abspaltung von Methanol verbunden ist. Offenbar wird der Methyläther zunächst zu Methanol und Coniferylalkohol aufgespalten und dieser alsdann polymerisiert oder kondensiert. Das mit Redoxase hergestellte Dehydrierungspolymerisat des Methyläthers¹⁾ weist nach Lage der Absorptionsbanden und Stärke der Extinktion im Ultraviolett Übereinstimmung mit dem Lignin auf.

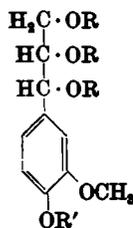
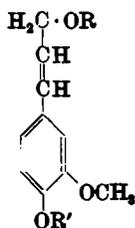
Coniferylalkohol läßt sich durch Benzyljodid i. Ggw. von Hydrogencarbonat bei gewöhnlicher Temperatur an der Phenolgruppe benzylieren. Aus dem entstandenen Benzyläther IV wurde das Benzoat V und daraus mit Jod und Silberbenzoat nach Ch. Prévost das Tribenzoat des α -[3-Methoxy-4-benzyl-oxy-phenyl]-glycerins (VI) und weiterhin das Guajacyl-glycerin oder α -[3-Methoxy-4-oxy-phenyl]-glycerin (VII) gewonnen. Diese Substanz ist inzwischen von E. Adler und K. J. Björkqvist²⁾ sowie von E. Adler und S. Yllner³⁾ auf anderem Wege hergestellt worden.

¹⁾ K. Freudenberg u. F. Bittner, Chem. Ber. 85, 86 [1952].

²⁾ Acta chem. scand. 7, 561 [1953].

³⁾ Acta chem. scand. 7, 570 [1953]; Svensk Papperstidn. 57, 78 [1954].

Weiter unten wird eine Vorrichtung angegeben, in der kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Cyclohexanol in kleinem Maßstabe ausgeführt werden können.



- I: R = CH₃, R' = H
 II: R = CO · C₆H₅, R' = H
 III: R = H, R' = C₆H₅(NO₂)₂
 IV: R = H, R' = C₆H₅ · CH₂
 V: R = CO · C₆H₅; R' = C₆H₅ · CH₂

- VI: R = CO · C₆H₅, R' = C₆H₅ · CH₂
 VII: R = R' = H

Der Coniferylalkohol enthält eine primäre alkoholische und eine phenolische Oxygruppe. Die beiden verschieden gebundenen Oxygruppen finden sich auch im Lignin, also nach der Dehydrierungskondensation des Coniferylalkohols. Außerdem sind im Lignin sekundäre Phenylcarbinolgruppen enthalten und möglicherweise auch anders gebundene Oxygruppen. Die quantitative Erfassung dieser verschiedenen Hydroxyle ist eine wesentliche Aufgabe der analytischen Ligninchemie.

Aus diesem Grunde erregte eine Angabe von H. D. Vogelsang, Th. Wagner-Jauregg und R. Rebling⁴⁾ unser Interesse, nach der das Anhydrid der *o*-Nitro-phthalsäure⁵⁾ i. Ggw. von Pyridin vorzugsweise oder ausschließlich mit primärem Hydroxyl reagieren sollte. Diese Angabe geht zurück auf die Arbeiten von B. H. Nicolet und J. Sacks⁶⁾, G. M. Dickinson, L. H. Crosson und J. E. Kopenhaver⁷⁾ sowie Th. Lennartz⁸⁾. Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß primäre Alkohole im allgemeinen gut mit Nitrophthalsäure-anhydrid reagieren. In Ansätzen von 1 mMol Nitrophthalsäure-anhydrid und 0.5 mMol der Hydroxylverbindung in 10 ccm Pyridin läßt sich die Reaktion potentiometrisch verfolgen. Wir fanden, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten bei +30° weniger verschieden sind als bei tieferer Temperatur und wählten +4°. In der folgenden Übersicht wird die Zeit mitgeteilt, in der die betreffende Hydroxylverbindung unter den geschilderten Bedingungen zur Hälfte zum Nitrophthalsäure-ester umgesetzt ist; die Zahlen, Seite 12, insbesondere die höheren Werte, erheben keinen Anspruch auf große Genauigkeit und sollen nur zur Orientierung dienen.

Aus dieser Übersicht geht hervor, daß die Reaktion zur präparativen oder analytischen Unterscheidung der verschiedenen Hydroxylverbindungen wenig geeignet ist.

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 569, 183 [1950].

⁵⁾ M. Hayashi u. K. Kawasaki, J. Soc. chem. Ind., Japan suppl. Binding 86 (2) B [1933]. ⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 47, 2348 [1925].

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 59, 1094 [1937].

⁸⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 76, 248 [1943].

Substanz	Min.	Substanz	Min.
Primäre Alkohole u. Phenole		Sekundäre Alkohole	
<i>n</i> -Pentanol-(1)	20	Benzhydrol	63
Cetylalkohol	35	Phenyläthylcarbinol	100
β -Phenyläthylalkohol	37	Phenylmethylcarbinol	125
Benzylalkohol	39	Borneol	400
Eugenol	46	Dibenzylcarbinol	450
Zimtalkohol	51		
Isoeugenol	57		

Substanz	Min.
Tertiäre Alkohole	
Trimethylcarbinol	ca. 2700
Phenylmethylbenzylcarbinol	ca. 3600

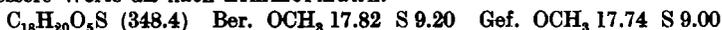
Wir danken Fr. S. Schwab für ihre wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

Beschreibung der Versuche

Coniferylalkohol-benzoat (II): Die Vorschrift von K. Freudenberg und F. Bittner⁹⁾ wurde nur geringfügig verändert. Die Lösung von 100 g mit Äther gewaschener „Benzoesmandeln“ in 100 ccm Äther wird langsam mit Petroläther (Sdp. 30–50°) versetzt. Von dem abgeschiedenen Harz wird vor Beginn der Kristallisation abgesehen und die Lösung vorsichtig eingeeengt. Durch wiederholte Umfällung wird die Ausbeute um einige % auf 18–22% erhöht. Das Benzoat muß in der Kälte unter Ausschluß von Sauerstoff aufbewahrt werden. Das Tosylderivat schmilzt bei 66°.

Tosyl-coniferylalkohol: 10 g feingesiebtes (Maschenweite 0.1 mm) *p*-Tosyl-coniferylalkohol-benzoat werden in 50 ccm absol. Methanol suspendiert. Der Kolben wird auf 0° abgekühlt und die Luft über der Lösung durch Stickstoff verdrängt. Unter Rühren wird eine Lösung von 0.45 g Natrium in 25 ccm absol. Methanol zugegeben. Nach 6stdg. Rühren bei 0° (längere Reaktionsdauer oder höhere Temperatur sind zu vermeiden) wird von ungelösten Resten filtriert, mit 100 ccm Wasser verdünnt und in 300 ccm Äther aufgenommen. Die neutral gewaschene Ätherlösung wird mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Es bleibt ein farbloser Sirup zurück, der durch mehrmaliges Durcharbeiten mit tiefsiedendem Petroläther von dem Benzoesäuremethylester befreit wird; Ausb. 94% d.Theorie. Kristallisationsversuche blieben ohne Erfolg.

Tosyl-coniferylalkohol-methyläther wurde nach K. Freudenberg und F. Bittner¹⁾ hergestellt. Die Mikrobestimmung des Schwefels nach Strajanol-Safforel ergab bessere Werte als nach Zimmermann.



Coniferylalkohol-methyläther (I): Die frühere Vorschrift¹⁾ wurde abgeändert und führte zu dem kristallinen Äther. Die Lösung von 5 g *p*-Tosyl-coniferylalkohol-methyläther in 60 ccm absol. Methanol wird unter Stickstoff mit 2.2 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 30 ccm absol. Methanol, versetzt und 20 Stdn. bei 35° aufbewahrt. Das Kaliumsalz der *p*-Toluolsulfonsäure wird abfiltriert. Man fügt 40 ccm ausgekochtes, dest. Wasser hinzu, wobei nur eine geringe Trübung auftreten soll. Nach Abdestillieren des Methanols i. Vak. wird mit 100 ccm absol. Äther überschichtet und 10 g Ammoniumsulfat in gesätt. wäbr. Lösung zugegeben. Man trennt die äther. Schicht ab und extrahiert noch 5 mal mit je 100 ccm Äther. Die Ätherlösungen werden mit bei 240° entwässertem Gips ge-

⁹⁾ Chem. Ber. 83, 600 [1950].

trocknet und anfänglich bei Normaldruck, dann i. Vak. eingedampft. Es hinterbleibt ein hellgelbes Öl, das in den meisten Fällen nach dem Animpfen langsam durchkristallisiert.

Der i. Vak. bei etwa 0.001 Torr und einer Badtemperatur von 105° grammweise destillierte Methyläther ist ein fast farbloses Öl, das nach Impfen bald durchkristallisiert; Schmp. 52°. Die Ausbeute wechselt stark und beträgt im besten Falle 41% d. Theorie.

$C_{11}H_{14}O_3$ (194.2) Ber. C 68.02 H 7.26 OCH_3 31.95 Gef. C 68.25 H 7.40 OCH_3 31.65

2.4-Dinitro-phenyläther des Coniferylalkohols (III): 9 g Coniferylalkohol werden in 70 ccm Aceton (über $KMnO_4$ dest.) gelöst und mit einer Lösung von 4.5 g Natriumhydrogencarbonat in 100 ccm Wasser versetzt. Nach Abkühlen auf 0° werden langsam 9.6 g 2.4-Dinitro-fluorbenzol in 30 ccm Aceton zugegeben. Nach 10 Stdn. wird mit 100 ccm Wasser gefällt und abgesaugt. In der Lösung darf sich mit diazotierter Sulfanilsäure kein freies Phenol mehr nachweisen lassen. Der Niederschlag wird mit 50-proz. wäbr. Methanol und Wasser nachgewaschen. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 146–146.5°; Ausb. 16.7 g.

$C_{16}H_{14}O_7N_2$ (346.1) Ber. N 8.09 Gef. N 8.15

Acetat: Kristalle vom Schmp. 119° aus verd. Essigsäure oder nach Sublimation i. Vakuum.

$C_{18}H_{16}O_8N_2$ (388.3) Ber. C 55.67 H 4.15 OCH_3 8.25 N 7.21
Gef. C 55.76 H 4.13 OCH_3 8.25 N 7.43

2.4-Dinitro-phenyläther des Coniferylalkohol-methyläthers: In eine dickwandige Glasflasche werden 11.5 g Coniferylalkohol-2.4-dinitro-phenyläther, 6.25 ccm Methyljodid, 6.2 g Silberoxyd nach B. Helferich¹⁰⁾ und 10 g bei 240° entwässerter Gips eingewogen. Nach Zugabe von 800 ccm absol. Methanol wird 96 Stdn. geschüttelt, filtriert und mit absol. Methanol nachgewaschen. Ist die Lösung nicht vollständig klar, so entfernt man das kolloide Silberjodid durch eine kurze Säule mit neutralem Aluminiumoxyd. Beim Einengen der Lösung i. Vak. erhält man schwach gelb gefärbte Kristalle vom Schmp. 94°; Ausb. 10.65 g (89% d. Th.).

$C_{17}H_{16}O_7N_2$ (360.3) Ber. OCH_3 17.23 Gef. OCH_3 17.29

Coniferylalkohol-methyläther (I): 3.6 g 2.4-Dinitro-phenyläther des Coniferylalkohol-methyläthers werden mit 1.2 g frisch dest. Hexamethyldiamin in 150 ccm absol. Alkohol unter Stickstoff 45 Min. auf dem Wasserbad gekocht. Anschließend dampft man i. Vak. ein und nimmt mit 300 ccm Äther auf. Man filtriert vom unlöslichen *N,N'*-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-hexamethyldiamin ab und schüttelt mehrmals mit 2*n*HCl aus. Der Coniferylalkohol-methyläther läßt sich mit 2*n*NaOH aus dem Äther extrahieren und wird nach dem Abtrennen erneut mit Äther überschichtet und durch Einleiten von Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt. Die sorgfältig getrockneten Ätherextrakte werden i. Vak. eingedampft, wobei ein farbloses Öl zurückbleibt, das nach Animpfen durchkristallisiert; Schmp. 50–52°; Ausb. 1.5 g.

Einwirkung von Säure auf den Coniferylalkohol-methyläther bei p_H 2, p_H 2.4, p_H 3.4: Die Lösung von 1 g frisch dargestelltem Coniferylalkohol-methyläther in 10 ccm Methanol wird mit Wasser verdünnt und langsam zu 1 l der Pufferlösung (Citronensäure, sek. Phosphat) unter Rühren tropfenweise zugegeben. Luftsauerstoff ist nach Möglichkeit auszuschließen. Beim Eintropfenlassen der Substanz darf keine Ausscheidung entstehen. Man läßt bei 20° stehen, bis keine weitere Fällung mehr auftritt. Das war bei p_H 2 nach 7 Tagen, bei p_H 2.4 nach 11 Tagen und bei p_H 3.4 nach 6 Wochen der Fall. Die amorphen, schwach gelb gefärbten Niederschläge werden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Durch Umfällen aus Acetonlösung mit Wasser lassen sich niedrigpolymere und hydroxylreichere Bestandteile entfernen. Man erhält Produkte, die bei weiterem Umfällen ihre Zusammensetzung kaum noch ändern. Ausb. 50–70% d. Theorie.

Die amorphen Substanzen erweichen über 50° und bräunen sich bald an der Luft.

¹⁰⁾ B. Helferich u. W. Klein, Liebigs Ann. Chem. 450, 219 [1926].

	% C	% H	% OCH ₃
Polymerisat p_H 2	68.99	7.30	22.90
Polymerisat p_H 2.4	68.98	7.60	23.75
Polymerisat p_H 3.4	68.52	6.98	23.82
Coniferylalkohol-methyläther ber.	68.02	7.26	31.95
Coniferylalkohol ber.	66.57	6.71	17.2

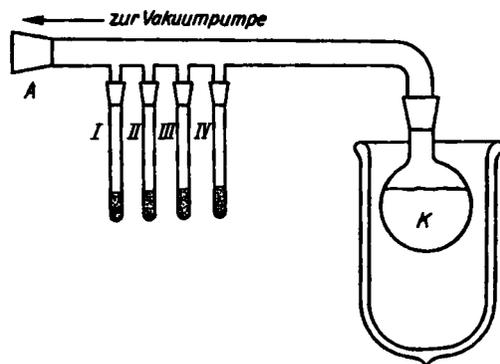
Das kryoskopisch in Cyclohexanol bestimmte Molekulargewicht läßt auf etwa 4 Einheiten im Polymerisat schließen. Durch Hydrierung nach R. Kuhn und E. Möller wurde festgestellt, daß jede 4. bis 5. Einheit eine Doppelbindung enthält.

Phenolhydroxylbestimmung beim Säurepolymerisat (p_H 3.4): 100 mg Säurepolymerisat (p_H 3.4) werden in 5 ccm Dimethylformamid gelöst und 65 mg Natriumhydrogencarbonat in 2.5 ccm Wasser zugefügt. Nach Abkühlen versetzt man mit einer Lösung von 100 mg 2.4-Dinitro-fluorbenzol in wenig Dimethylformamid und läßt 5 Stdn. in der Kälte stehen. Man verdünnt mit 5 ccm Alkohol und gibt tropfenweise 35 ccm Wasser zu. Die amorphen Flocken werden abgesaugt. Zur Reinigung von mitgerissenen anorganischen Stoffen löst man sie nach dem Trocknen über Calciumchlorid in absol. Äther und engt die filtrierte Lösung i. Vak. bis auf wenige ccm ein. Den sich abscheidenden gelb gefärbten zähen Sirup digeriert man mit wenig Äther und trocknet ihn sorgfältig.

Gef. N 7.80; ber. für Coniferylalkohol-dinitrophenyläther 8.09.

Daraus darf mit großer Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß die Phenolhydroxyle im Polymerisat unbesetzt sind.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach K. Freudenberg und F. Cramer¹¹⁾ mit Cyclohexanol wurde für kleine Substanzmengen abgeändert.



Abbild. 1. Apparat zur Molekulargewichtsbestimmung nach Freudenberg und Cramer¹¹⁾, abgeändert für kleine Substanzmengen, $\frac{1}{3}$ nat. Größe

In dem Kolben K befindet sich das sorgfältig gereinigte und getrocknete Cyclohexanol mit einem Schmp. von 24°. Das Gewicht der angesetzten Kapillaren I–III wird nach Reinigung und Trocknung auf $\frac{1}{1000}$ mg bestimmt. Nach Einwiegen der Substanz bringt man sie an die entsprechenden Schließkerne, die ohne Einfetten vakuumdicht sein müssen. Die IV. Kapillare bleibt ohne Einwaage. Sie dient zur Bestimmung des Schmelzpunktes des reinen Lösungsmittels. Der Kolben K wird mit Kohlensäure-Aceton gekühlt und die Apparatur bei A an das Vakuum einer Hg-Dampfstrahlpumpe angeschlossen. Nach einiger Zeit entfernt man das Dewar-Gefäß bei K und kühlt das untere

¹¹⁾ Chem. Ber. 88, 301 [1950].

Ende der Kapillaren. Wenn sich in jeder etwa 0.3 ccm Cyclohexanol kondensiert hat, schmilzt man sie mit einem Handgebläse kurz unterhalb des Schliffes zu und wägt sie nach Reinigung und Trocknung mitsamt dem Schliffteil zurück. Die Kapillaren hängt man für mehrere Stunden in ein warmes Wasserbad, um die Substanz völlig in Lösung zu bringen. Die homogene Lösung läßt man durch Eintauchen in eine Kältemischung schnell erstarren. Die Kapillaren werden an einem Beckmann-Thermometer befestigt, das in ein Heizbad mit konz. Schwefelsäure und mechanischer Rührung gebracht wird. Bei sehr langsamer Erwärmung beobachtet man mit einer Lupe das Verschwinden der letzten Kristalle in den einzelnen Kapillaren. Die Temperaturablesungen werden mehrmals wiederholt und gemittelt.

Die umständliche Art, das Lösungsmittel i. Vak. in die Kapillaren einzudestillieren, ist wegen des stark hygroskopischen Verhaltens des Cyclohexanols erforderlich.

Der Coniferylalkohol-methyläther wurde der dehydrierenden Polymerisation bei p_H 7 mit Campignonferment unterworfen. Amorphes, rahmfarbendes Produkt, das bei 60° erweicht.

Gef. C 66.54 H 6.60 OCH₃ 29.77

Coniferylalkohol-benzyläther (IV): Zur Lösung von 9 g Coniferylalkohol (Schmp. 76°) in 100 ccm wasserfreiem Aceton werden 11 g Benzyljodid¹²⁾ (Schmp. 24°) und 17 g wasserfreies Kaliumcarbonat zugegeben. Nach 96stdg. Schütteln bei 20° wird 2 Stdn. unter gelegentlichem Umschütteln auf 40° gehalten. Der Geruch nach Benzyljodid ist dann fast verschwunden. Die filtrierte Acetonlösung wird tropfenweise mit Wasser versetzt. Der Benzyläther scheidet sich in farblosen, nadelförmigen Kristallen ab und wird nochmals aus Aceton mit Wasser umgefällt. Schmp. 89°; Ausb. 91% d. Theorie.

C₁₇H₁₈O₃ (270.3) Ber. C 75.53 H 6.71 OCH₃ 11.48 Gef. C 75.75 H 6.84 OCH₃ 11.79

Das Acetat wird durch Kristallisation aus Eisessig und Destillation i. Hochvak. gereinigt; Schmp. 50.5°.

¹³⁾C₁₉H₂₀O₄ (312.4) Ber. C 73.04 H 6.45 OCH₃ 9.94 Gef. C 73.33 H 6.57 OCH₃ 10.23

Benzoat (V): Zur Lösung von 8.1 g Coniferylalkohol-benzyläther in 50 ccm Chloroform und 6 ccm Pyridin werden bei 0° tropfenweise 3.93 ccm Benzoylchlorid zugegeben. Nach 4stdg. Stehenlassen wird mit verd. eiskalter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. abdestilliert. Der krist. Rückstand wird aus Aceton-Wasser umgefällt; Schmp. 96°. Ausb. 97% d. Theorie.

C₂₄H₂₂O₄ (374.4) Ber. C 76.98 H 5.92 OCH₃ 8.29 Gef. C 76.84] H 6.13 OCH₃ 8.46

Tribenzoat des α -[3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl]-glycerins (VI): In einem kleinen Rundkolben wird ein Gemisch von 9.16 g getrocknetem Silberbenzoat¹³⁾, 5.07 g frisch sublimiertem Jod und 60 ccm absol. Benzol etwa 25 Min. geschüttelt. Zu dem Silberbenzoat-Jod-Komplex gibt man eine Lösung von 7.49 g Coniferylalkoholbenzoat-benzyläther in 70 ccm absol. Benzol und erhitzt 20 Stdn. auf dem Wasserbad unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß. Das gebildete Silberjodid setzt sich nach Unterbrechung der Erhitzung schneller als die Komplexverbindung ab, woran das Ende der Umsetzung erkannt werden kann. Nach Abkühlen saugt man ab und wäscht mit Benzol nach. Die Lösung wird i. Vak. eingedampft, um das kolloide Silberjodid zu koagulieren. Nach Aufnehmen des Rückstandes in 100 ccm Benzol läßt man die getrübbte Lösung durch eine 20 cm lange Säule von neutralem Aluminiumoxyd laufen und wäscht mehrmals mit Benzol nach. Die vereinigten Eluate werden eingedampft, der Rückstand wird mit Äther aufgenommen und mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und auf etwa 30 ccm eingengt. Beim Stehenlassen auf Eis erhält man feine Kristalle vom Schmp. 140.5°; Ausb. 31.5% d. Theorie.

Die geringe Ausbeute kann auf die Bildung von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen bei der Reaktion zurückzuführen sein, wobei wahrscheinlich nur ein Antipodenpaar auskristallisiert.

C₃₈H₃₈O₈ (616.6) Ber. C 74.02 H 5.23 OCH₃ 5.03 Gef. C 73.80 H 5.36 OCH₃ 5.15

¹²⁾ W. Steinkopf u. R. Bessaritsch, J. prakt. Chem. 2, 109, 243, Anm. 1 [1925].

¹³⁾ A. Noyes u. D. Schwartz, J. Amer. chem. Soc. 20, 743 [1898].

α -[3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl]-glycerin: 3 g Verbindung VI werden zu einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 300 ccm absol. Methanol gegeben und 5 Stdn. auf dem Wasserbad unter Stickstoff gekocht. Nach Zusatz von 30 ccm Wasser destilliert man das Methanol i. Vak. ab und extrahiert das Glycerinderivat 10mal mit 30 ccm Chloroform. Die gut getrocknete Lösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Benzol oder Xylol umkristallisiert; Schmp. 101°; Ausb. 69% d. Theorie.

$C_{17}H_{20}O_5$ (304.3) Ber. C 67.09 H 6.62 OCH_3 10.20 Gef. C 67.10 H 6.58 OCH_3 10.40

α -Guajacyl-glycerin(VII): 500 mg 10-proz. Palladium-Bariumsulfat-Katalysator werden in 100 ccm absol. Methanol in der Schüttelente vorhydriert. Dazu gibt man 0.912 g α -[3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl]-glycerin und schüttelt 4 Stdn. bei Zimmer-temperatur. Es werden 70.5 ccm Wasserstoff (19°, 744 Torr) aufgenommen. Der erwartete Verbrauch bei Normalbedingungen beträgt 67.2 ccm. Nach Absaugen des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein zäher, hygroskopischer, durch Katalysatorspuren grau verfärbter Sirup zurück. Mehrmaliges Filtrieren der methanol. Lösung durch ein gehärtetes Filter beseitigt die Verunreinigung. Das bei der Abhydrierung des Benzylrestes entstandene Toluol wird durch 6stdg. Erhitzen auf 57° bei 0.1 Torr entfernt. Das α -Guajacyl-glycerin ist dann zu einer hornartigen, farblosen Masse erstarrt, die an der Luft wieder in einen zähen Sirup übergeht; Ausb. 94% d. Theorie. Nach Monaten bilden sich strahlige Kristalle.

Die Kupplungsfarbe mit diazotierter Sulfanilsäure ist gelb. Der R_F -Wert beträgt bei aufsteigendem Chromatogramm in benzolgesättigtem Wasser 0.84.

$C_{10}H_{14}O_5$ (214.2) Ber. C 56.10 H 6.59 Gef. C 56.05 H 6.68

Der Methoxylwert wurde immer zu hoch gefunden. Auch das unsubstituierte α -Phenylglycerin liefert ein jodhaltiges Destillat. Ebenso wie bei Benzyläthern kann man bessere oder richtige Methoxylwerte erhalten, wenn man das Methyljodid bei 10° durch ein Rohr leitet, in dem Benzyljodid und ähnliche hochsiedende Jodide festgehalten werden.

3. Karl Freudenberg und Hansfritz Schraube: Synthese des Syringaresinols und Versuche mit Sinapinalkohol

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

(Eingegangen am 26. Oktober 1954)

DL-Syringaresinol (X), Sinapinalkohol-methyläther (III) und 3.4.5-Trimethoxy-zimtalkohol (VI) wurden synthetisiert. Durch Glucosidierung des Sinapinalkohols wurde das Syringin (II) gewonnen.

DL-Syringaresinol (X) ist ein Dehydrierungsprodukt des Sinapinalkohols (I), das noch nicht in der Natur angetroffen wurde. Es fand sich¹⁾ bei der Einwirkung ungereinigten Emulsins auf Sinapinalkohol (I) oder sein Glucosid, das Syringin (II). Dem rohen Emulsin ist eine Dehydrase beigemischt, der diese Wirkung zuzuschreiben ist. Diese Dehydrase unterscheidet sich von den Phenoldehydrasen aus Coniferencambium oder Speisechampignon, denn diese verwandeln den Sinapinalkohol und das Syringaresinol in dunkel gefärbte, wasserlösliche Produkte.

Die Konstitution des Syringaresinols wurde vor kurzem aufgeklärt²⁾ Es ist dem DL-Pinoresinol analog gebaut, und es lag nahe, die Synthese des

¹⁾ K. Freudenberg, R. Kraft u. W. Heimberger, Chem. Ber. 84, 472 [1951].

²⁾ K. Freudenberg u. H. Dietrich, Chem. Ber. 86, 4 [1953].