

KARL FREUDENBERG, GUDRUN MAERCKER und HORST NIMZ *)

Die Polymerisation des Coniferylalkohols durch Säure

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

(Eingegangen am 28. September 1963)

Am Coniferylalkohol veranlaßt Säure wie bei dem Zimtalkohol eine lineare Dimerisation; dabei entsteht I. Durch Allylumlagerung bricht die Reaktion ab unter Bildung von II. Ein isoliertes Trimerisat V hat denselben Kettenabschluß und eine Ätherbindung zwischen dem ersten und zweiten Glied. Als Zwischenprodukt ist ein ätherartiges Dimeres IV anzunehmen, das zum Trimeren V aufgebaut wird. Durch den Kettenabschluß entstehen *p*-Hydroxy-benzylalkohole, die sich am weiteren Aufbau durch Polykondensation beteiligen. Schließlich entstehen unlösliche Produkte. — Durch Synthese wurde ein dimerer Coniferylalkohol IX hergestellt.

F. TIEMANN und W. HAARMANN¹⁾, die den Coniferylalkohol als erste in Händen hatten, stellten fest, daß der Alkohol durch Säuren außerordentlich leicht in amorphe Stoffe verwandelt wird. Später wurde vermutet²⁾, daß während der Polymerisation Wasser abgespalten wird. Eine andere Umwandlung zu höhermolekularen Produkten tritt ein, wenn der α -Benzoesäureester des Coniferylalkohols, das sogenannte Lubanolbenzoat aus Siambenzoe, mit Alkalien behandelt wird³⁾.

In der vorliegenden Arbeit wird die Veränderung des Coniferylalkohols unter der Einwirkung verd. Säuren untersucht. Der „polymere“ Coniferylalkohol besitzt dieselbe Oxydationsstufe wie der Coniferylalkohol selbst. Er unterscheidet sich darin vom Lignin, das unter Verlust von Wasserstoff und Aufnahme von Wasser entsteht. Dennoch hat die von Wasserstoffionen angeregte Polymerisation des Coniferylalkohols auch Interesse für das Lignin selbst. Denn es ist denkbar, daß an Grenzflächen der Zelle Wasserstoffionen-Konzentrationen auftreten, die über denen des Zellsaftes liegen. Es ist auch möglich, daß die Radikale, mit denen der Coniferylalkohol bei der Dehydrierung in Berührung kommt, eine Polymerisation nach Art des Styrols auslösen. Wir haben hierfür jedoch keine Anzeichen gefunden und glauben, daß die Phenolgruppen einer solchen Reaktion im Wege sind.

Wenn Coniferylalkohol in äußerst verdünnter wäßriger Lösung von pH 2.5–3 vier Tage bei 20° aufbewahrt wird, bilden sich neben höhermolekularen Produkten oligomere Umwandlungsprodukte, die nach der Methylierung und Oxydation außer Veratrumsäure keine aromatischen Säuren liefern. Im Chromatogramm des Gemisches der Oligomeren werden neben Anteilen von sehr niedrigen R_F -Werten hauptsächlich

*) Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Gewährung von Mitteln zu Dank verpflichtet. Fräulein Erika REINFELD danken wir für die Durchführung eines Teils der Versuche.

1) Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 611 [1874].

2) K. FREUDENBERG, F. SOHNS, W. DÜRR und C. NIEMANN, Cellulosechemie 12, 263 [1931].

3) K. FREUDENBERG und F. BITTNER, Chem. Ber. 83, 600 [1950]. Hier auch ältere Literatur.

2 amorphe Substanzen sichtbar, deren eine, wie die Bestimmung der Molekulargewichte ergeben hat, aus zwei, die andere aus drei Einheiten gebildet ist. Beide werden wie die langsamer laufenden Begleiter von diazotierter Sulfanilsäure orange-gelb gefärbt. In äußerst geringer Menge tritt eine schnell laufende, rot kuppelnde Substanz auf. Das trimere Produkt bildet im Chromatogramm stets zwei dicht beieinander liegende Flecke von Substanzen, die sich nicht trennen lassen, auch nicht in Gestalt von Derivaten. Wahrscheinlich handelt es sich um Stereoisomere. Bei längerem Stehenlassen in Aceton, auch bei 4°, verwandelt sich das Dimere in höhermolekulare Substanzen. Amorphe, chromatographisch reine Produkte werden erhalten, wenn das vorgereinigte Dimere und Trimere in die Dinitrophenyläther und deren Acetate verwandelt werden. Auch die Acetate des Di- und Trimeren ließen sich in chromatographisch reinem Zustande gewinnen. Sie nahmen über BaSO₄ mit 10% Pd in Methanol die für eine Doppelbindung erwartete Menge Wasserstoff auf. Vom Trimeren wurde ein Tetrakis-4-benzolazobenzoat hergestellt. Die Titration der Phenolgruppen ergab, daß beide Produkte die ursprünglichen Phenolhydroxyle enthalten. Wir schreiben dem Dimeren die Konstitution II zu. Es enthält zwei aromatische und zwei aliphatische Hydroxyle. Die gelbe Kupplungsfarbe rührt von der Guajacylcarbinolgruppe her. Mit sehr verdünnter methanolischer *p*-Toluolsulfonsäure wird V zum Monomethyläther VI methyliert, der nunmehr mit Diazobenzolsulfonsäure rot kuppelt. Im Infrarot ist die Vinylgruppe erkennbar. Die trimere Verbindung, der wir die Struktur V zusprechen, enthält 3 Phenolhydroxyle, einen Äthersauerstoff und ein leicht methylierbares aliphatisches Hydroxyl, dessen Verätherung VI ergibt. Rot kuppelnde Verbindungen — wahrscheinlich die Monomethyläther III und VI — entstehen auch, wenn die Acetate des Dimeren II und Trimeren V mit Bariummethylat in Methanol behandelt werden. Wie in einem früheren Fall ausgesprochen wurde⁴⁾, bilden sich sehr wahrscheinlich Chinonmethide, die Methanol anlagern.

Die Methylengruppe von V läßt sich durch die Bildung von Formaldehyd bei der Ozonisierung belegen. Die Substanzen II und V werden von der Salzsäure, in der sie entstehen, weiterkondensiert. Daran dürfte in erster Linie die sekundäre Carbinolgruppe beteiligt sein, die als *p*-Hydroxy-benzylalkohol überaus leicht mit Phenolen reagiert.

Sowohl II wie V geben die Indophenol-Reaktion nach E. ZIEGLER⁵⁾ und J. GIERER⁶⁾. Diese Reaktion zeigt *p*-Hydroxy-benzylalkohole an.

Früher wurde gezeigt⁷⁾, daß der aus Zimtalkohol mit Säure entstehende dimere Zimtalkohol die Konstitution VII hat, in der die erste Stufe einer Styrolpolymerisation verwirklicht ist. Wir nehmen an, daß auch der Coniferylalkohol zunächst in diesem Sinne zu I reagiert, und daß die Reaktion durch eine gleichfalls durch Säure katalysierte Allylumlagerung abgebrochen wird (II). Beim Trimeren V haben zunächst 2 Einheiten im Sinne des hypothetischen dimeren Coniferylalkohols I reagiert, sich aber dann zum cyclischen Äther IV geschlossen, der nunmehr als Styrol mit Coniferylalkohol weiter-

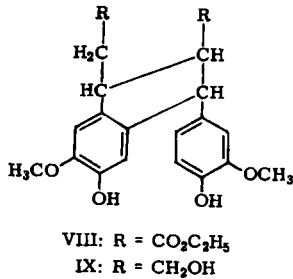
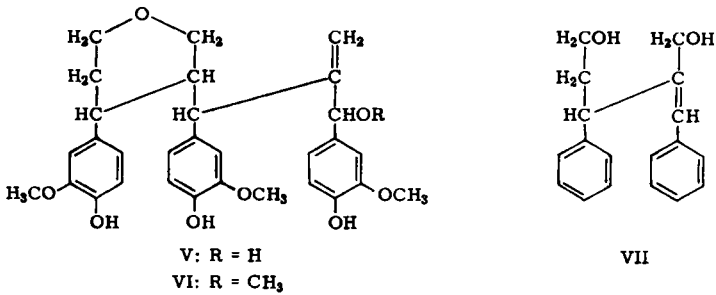
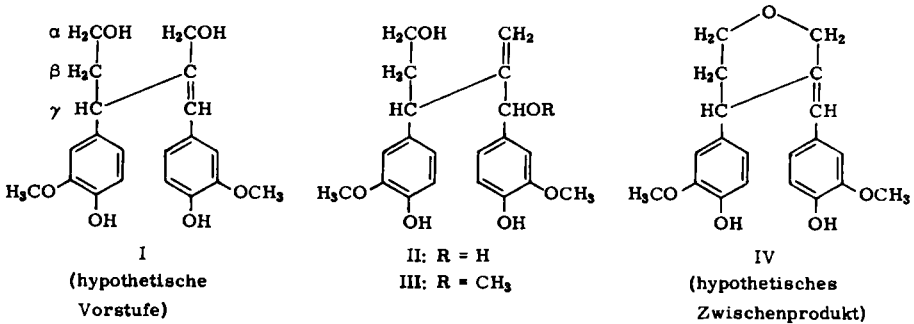
⁴⁾ K. FREUDENBERG, H. WILK, H.-U. LEUCK, L. KNOF und T. H. FUNG, Liebigs Ann. Chem. **630**, 5 [1960].

⁵⁾ E. ZIEGLER und K. GARTLER, Mh. Chem. **79**, 637 [1948]; **80**, 759 [1949].

⁶⁾ Acta chem. scand. **8**, 1319 [1954].

⁷⁾ K. FREUDENBERG und O. AHLHAUS, Mh. Chem. **87**, 1 [1956].

reagieren kann. Der Abbruch erfolgt wie beim Dimeren I. Der cyclische Äther IV muß, wenn er überhaupt in faßbarer Menge auftritt, außerordentlich reaktionsfähig sein.



Im Chromatogramm käme hierfür die erwähnte, in minimaler Menge auftretende, rot kuppelnde Substanz in Betracht. Ein Trimeres entsprechend V, aber mit geöffneter Ätherbindung, müßte 6 Hydroxyle besitzen und könnte sich unter den gelborange kuppelnden Produkten befinden, die einen wesentlich geringeren R_F -Wert als V haben.

Zum Vergleich mit II wurde durch Reduktion des früher aus Ferulasäure-äthylester mit Spuren von Perchlorsäure hergestellten Diferulasäure-diäthylesters VIII⁸⁾ der Di-coniferylalkohol IX hergestellt. Er kristallisiert und färbt sich mit Diazobenzol-sulfonsäure braungelb.

II und IX sind isomer. Unter den Bedingungen, unter denen sich II bildet, entsteht IX nicht. Bei der Oxydation von V und IX könnten sich Tricarballoylsäure (Propan-tricarbonsäure-(1.2.3)) und Butan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) bilden; wir haben diese

⁸⁾ K. FREUDENBERG und G. SCHUHMACHER, Chem. Ber. 87, 1882 [1954].

Säuren aus dem Gemisch der Oligomeren nicht erhalten. Während jedoch aus II nach der Methylierung durch Oxydation nur Veratrumsäure entsteht, bildet sich aus IX auf diesem Wege neben Veratrumsäure auch Metahemipinsäure.

Zusatz b. d. Korr.: Die Oligomeren II und V sind inzwischen von K. FREUDENBERG in Brennstoff-Chem. 44, 328 [1963] angeführt worden. — Nach einer persönlichen Mitteilung vom 29. Okt. 1963 hat Herr D. W. GLENNIE, Corvallis/Oregon, bei der Einwirkung von heißem Natriumhydrogensulfid auf die α -Sulfonsäure des Coniferylalkohols zwei dimere Disulfonsäuren gefunden. Die von ihm angenommenen Formeln entsprechen I und II; in beiden Fällen sind die zwei aliphatischen Hydroxyle durch SO_3Na ersetzt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Lösung von 5 g Coniferylalkohol in 5 l Wasser wird zur Verdrängung des Luftsauerstoffs mit CO_2 gesättigt, mit etwa 1.5 ccm konz. Salzsäure auf pH 2.5–3 gebracht und verschlossen 4 Tage bei 20° aufbewahrt. Danach wird die Flüssigkeit mitsamt dem reichlich ausgefallenen Niederschlag mit Essigester ausgeschüttelt, der mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet wird. Das Filtrat wird i. Vak. unter Stickstoff eingedampft und der farblose amorphe Rückstand unter Stickstoff aufbewahrt. Im Chromatogramm (Gemisch II⁹⁾, 3 1/2 Stdn. Laufzeit) treten auf: Mindestens drei Substanzen mit niedrigem R_F -Wert, Dimeres II, R_F 0.12, Trimeres V, 0.18 (alle gelborange kuppelnd); Coniferylalkohol 0.27, violett; Coniferylaldehyd (sehr wenig) 0.59, gelb; sehr wenig einer Substanz 0.85, blaßrot kuppelnd. 8 g dieses Polymerisats werden auf einer Perlonssäule (150 cm, \varnothing 5 cm) mit Benzol/Aceton (3 : 1 Vol.) aufgeteilt. Außer 10% Coniferylalkohol werden 9% nicht reines Dimeres und 20% nicht reines Trimeres erhalten.

Das Dimere wird erneut über eine Perlonssäule gereinigt, aber nicht ganz frei von höhermolekularen Anteilen erhalten. Es bleibt als Öl zurück, das getrocknet wird. Mol.-Gew. ber. 360.4; gef. (osmometrisch in Aceton) 405; 379.

2,4-Dinitrophenyläther des Dimeren II: Zu der Lösung von 800 mg unreinem *Dimeren II* in 25 ccm Dimethylformamid werden 1.00 g *2,4-Dinitro-fluorbenzol* und 0.70 g Natriumhydrogencarbonat gegeben. Die Mischung wird 20 Stdn. bei 20° gerührt und auf Eis gegossen. Der klebrige Niederschlag wird mit Petroläther verrieben; er verwandelt sich dabei in ein hellgelbes amorphes Pulver (0.87 g). Dieser unreine Dinitrophenyläther wird zweimal in Benzol/Essigester über Silicagel gereinigt. Das erste Mal war das Mischungsverhältnis 5 : 2 Vol., dann 3 : 2 Vol.

Die reinen Fraktionen werden nach dem Eindampfen in Essigester gelöst und mit Cyclohexan gefällt. Die hellgelbe amorphe Substanz wird bei 2 Torr/60° über P_2O_5 , KOH und Paraffin getrocknet.

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{14}$ (692.6) Ber. C 55.49 H 4.08 N 8.09 OCH_3 8.96
Gef. C 56.64, 56.52 H 4.37, 4.18 N 7.99 OCH_3 8.85
N : OCH_3 ber. 2 : 1, gef. 2 : 1

Acetat des Dinitrophenyläthers von II: Der Dinitrophenyläther wird in der 30fachen Menge *Acetanhydrid*/Pyridin (1 : 1) 20 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Mischung wird auf Eis gegossen, das ausfallende amorphe Pulver aus Äthanol/Wasser umgefällt und auf einer Silicagel-Säule mit Benzol/Essigester (9 : 1) fraktioniert. Die anfangs ölige Substanz wird mit Wasser, das 0.5% Aceton enthält, verrieben und hierbei in ein helles, festes amorphes Produkt verwandelt, das i. Vak. bei 60° getrocknet wird.

$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_{16}$ (776.7) Ber. C 55.67 H 4.15 N 7.21 OCH_3 7.99 COCH_3 11.09
Gef. C 56.02, 55.89 H 4.41, 4.38 N 6.56, 6.79 OCH_3 7.95 COCH_3 11.62
N : OCH_3 : COCH_3 ber. 2 : 1 : 1, gef. 1.86 : 1 : 1.05

⁹⁾ K. FREUDENBERG und B. LEHMANN, Chem. Ber. 93, 1354 [1960].

Tetraacetat von II: 5 g Rohpolymerisat werden in 15 ccm *Acetanhydrid*/Pyridin (1 : 1) über Nacht bei 20° aufbewahrt. Das Acetat wird mit Eiswasser ausgefällt und verwandelt sich nach einiger Zeit in ein amorphes festes Produkt. Ausb. 6 g. Nach der Trocknung wird auf einer Silicagel-Säule mit Benzol/Aceton (14 : 1) eluiert. Dabei werden 200 mg chromatographisch reines *Tetraacetat* erhalten, das mit Wasser ausgefällt und 4 Tage bei 30°/0.2 Torr getrocknet wird.

$C_{28}H_{32}O_{10}$ (528.6) Ber. C 63.62 H 6.10 OCH_3 11.74 $COCH_3$ 32.56
 Gef. C 63.93 H 6.01 OCH_3 12.04, 11.47 $COCH_3$ 31.50
 $OCH_3 : COCH_3$ ber. 1 : 2, gef. 1 : 1.93
 Mol.-Gew. (osmometrisch in Aceton) 554.5

Es gelang nicht, das trimere Produkt V rein zu gewinnen; deshalb wurden Derivate hergestellt.

2.4-Dinitrophenyläther des Trimeren V: Die Mischung von 0.5 g chromatographisch nicht ganz einheitlichem *Trimeren V* mit 1.05 g *2.4-Dinitro-fluorbenzol*, 0.7 g $NaHCO_3$, 8 ccm Benzol und 2 ccm Aceton wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach 90 Stdn. färbt sich eine Probe der Flüssigkeit mit Diazobenzolsulfonsäure nicht mehr an. Die Mischung wird auf Eis gegossen, das Ausgefällte in Essigester aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und auf einer Kieselsäure-Celite-(5 : 1)-Säule mit Benzol/Essigester (10 : 3) fraktioniert. Durch Umfällen aus Essigester mit Cyclohexan wird ein hellgelbes amorphes Produkt erhalten, das 2 Tage bei 70°/0.2 Torr getrocknet wird. Im Chromatogramm zeigt es zwei unmittelbar beieinanderliegende Flecken.

$C_{48}H_{40}N_6O_{20}$ (1020.9) Ber. C 56.47 H 3.95 OCH_3 9.12 N 8.23
 Gef. C 57.29 H 4.41 OCH_3 8.70 N 7.78
 57.28 4.06 8.76 7.78
 57.20 4.35
 $OCH_3 : N$ ber. 1 : 2, gef. 1 : 1.98
 Mol.-Gew. 1016.0, 996.0

Acetat des Trimeren V: Das auf die übliche Weise hergestellte Acetat des Trimeren wird auf einer Kieselsäure-Celite-(5 : 1)-Säule mit Benzol/Aceton (12 : 1) fraktioniert. Wiederum werden zwei chromatographisch dicht beieinander liegende Flecken erhalten. Die Substanz wird aus Äthanol/Wasser umgefällt und 2 Tage bei 55°/0.5 Torr getrocknet.

$C_{38}H_{42}O_{12}$ (690.8) Ber. C 66.08 H 6.13 OCH_3 13.48 $COCH_3$ 24.91
 Gef. C 66.32 H 6.37 OCH_3 13.36 $COCH_3$ 23.89
 66.11 6.25 13.57 24.58
 $OCH_3 : COCH_3$ ber. 3 : 4, gef. 3 : 3.89

4-Benzolazo-benzoat des Trimeren V: Die Mischung von 100 mg unreinem V, 12 ccm Pyridin und 280 mg *4-Benzolazo-benzoylchlorid* bleibt 48 Stdn. bei 20° stehen. Nach Zugabe von 1 ccm Wasser zur Zerstörung des Säureanhydrids wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Essigester aufgenommen und über einer Silicagel-Celite-(5 : 1)-Säule mit Cyclohexan/Essigester (4 : 1) fraktioniert. Wiederum erscheint die Substanz im Chromatogramm in Gestalt von zwei sehr dicht beieinander liegenden Flecken. Die Lösung des Esters in wenig Aceton wird mit Äthanol versetzt und das nach einigem Stehen amorph ausfallende *4-Benzolazobenzoat* 3 Tage bei 50°/0.5 Torr getrocknet.

$C_{82}H_{66}N_8O_{12}$ (1355.5) Ber. C 72.66 H 4.91 N 8.27 OCH_3 6.87
 Gef. C 73.70 H 4.84 N 8.09 OCH_3 6.85
 71.97 4.54 8.11 6.98
 72.10 4.68
 $OCH_3 : N$ ber. 3 : 8, gef. 3 : 7.78

Acetat des Trimeren VI: 300 mg des *Trimeren V* werden in 20 ccm *Methanol*, das 40 mg wasserhaltige *p*-Toluolsulfonsäure enthält, 40 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Nach Entfernung des *Methanols* wird auf einer Säule von Kieselgel in *Benzol*/*Aceton* (8:2) getrennt. Um die Verbindung *VI* in einen analysenfähigen Zustand überzuführen, wird mit *Acetanhydrid*/*Pyridin* (1:1) acetyliert. Das *Acetat* wird auf Kieselgel-Dünnschicht in *Benzol*/*Aceton* (8:2) einheitlich befunden, in *Äthanol* gelöst und mit Wasser ausgefällt.

$C_{37}H_{42}O_{11}$ (662.7) Ber. C 67.06 H 6.39 OCH_3 18.73 $COCH_3$ 19.49
 Gef. C 66.61 H 6.29 OCH_3 18.53 $COCH_3$ 19.46
 $OCH_3:COCH_3$ ber. 4:3, gef. 4:3.03

Formaldehyd aus dem Trimeren V: 600 mg *V* werden in 80 ccm *Essigester* 7 Stdn. nach C. HARRIES und R. HAARMANN¹⁰⁾ ozonisiert. Nach Verdampfen des *Essigesters* werden die *Ozonide* in *Äther* gelöst und in der Kälte mit 3 g *Zinkstaub* und 1.5 g *Eisessig* zerstört. Der *Zinkstaub* wird abfiltriert, die *Ätherlösung* mit 2.5 g *Calciumcarbonat* und 5 g *Wasser* versetzt, filtriert und die wäßrige Phase mit einer *äthanolischen Dimedonlösung* versetzt. Der *Niederschlag*, farblose *Nadeln* vom Schmp. 191°, erweist sich als *Formaldimedon* (*Mischprobe*).

Das rohe Polymerisat des *Coniferylalkohols* wird ozonisiert und methyliert sowie mit H_2O_2 nach H. RICHTZENHAIN¹¹⁾ oxydiert. Die *Säuren* werden mit *Diazomethan* methyliert: außer *Oxalsäure-dimethylester* läßt sich gaschromatographisch keine weitere Substanz mehr nachweisen.

Diconiferylalkohol IX: Zu der Suspension von 200 mg $LiAlH_4$ in 50 ccm *Äther* wird während 90 Min. eine Lösung von 500 mg *Diferulasäure-diäthylester* (VIII)⁸⁾ in 100 ccm *absol. Äther* tropfenweise zugefügt. Die Mischung wird weitere 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. bei *Raumtemperatur* gerührt. Dann werden tropfenweise 50 ccm *feuchter Äther* zugegeben, danach 100 ccm *Wasser*. Nach *Abtrennung* der *ätherischen Phase* wird die wäßrige mit *Essigester* überschichtet und mit wenig *Natriumdithionit* und festem *Kohlendioxyd* versetzt. Die *Essigesterextrakte* werden mit *Natriumsulfat* getrocknet. Der *Essigester* wird i. Vak. abgedampft, der *Rückstand* in *Methylenchlorid* aufgenommen und filtriert. Beim *Eindunsten* beginnt die *Kristallisation* in farblosen *Blättchen*, die 3 Tage bei 50°/0.4 Torr über *Paraffin* getrocknet werden. Schmp. 179--180°. Ausb. 140 mg (33%).

$C_{20}H_{24}O_6$ (360.4) Ber. C 66.65 H 6.72 OCH_3 17.22 Gef. C 66.35 H 6.83 OCH_3 17.05

Das Produkt wird methyliert und nach K. FREUDENBERG, C.-L. CHEN und G. CARDINALE oxydiert¹²⁾. Dabei werden *Veratrumsäure* und *Metahempinsäure* festgestellt.

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 38 [1915].

¹¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 269 [1942].

¹²⁾ Chem. Ber. 95, 2814 [1962].