

KARL FREUDENBERG und HERBERT TAUSEND<sup>1)</sup>

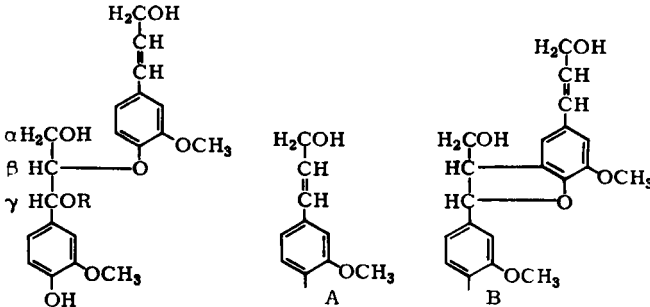
## Penta- und Hexalignol

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

(Eingegangen am 15. Juni 1964)

Bisher sind 11 Dilignole, 6 Tri- und 2 Tetralignole bekannt. Zwei neue Bauelemente des Coniferen-Lignins — Zwischenprodukte seiner Bildung — wurden isoliert: Das eine ist ein Hexalignol und das andere höchst wahrscheinlich ein Pentalignol.

Bei der enzymatischen Dehydrierung des Coniferylalkohols treten zwischen vielen anderen Produkten zwei Oligolignole<sup>2)</sup> auf, die sich als Guajacylglycerin- $\beta$ - $\gamma$ -bis-aryl-äther erwiesen haben: das Trilignol Guajacylglycerin- $\beta$ - $\gamma$ -bis-coniferyläther (II)<sup>3)</sup> und das Tetralignol Guajacylglycerin- $\beta$ -coniferyläther- $\gamma$ -[dehydro-diconiferyl-äther] (III)<sup>3)</sup>.



- I: R = H. Guajacylglycerin- $\beta$ -coniferyläther  
 II: R = A. " - $\beta$ - $\gamma$ -bis-coniferyläther  
 III: R = B. " - $\beta$ -coniferyläther- $\gamma$ -[dehydro-diconiferyl-äther]

Es hat sich gezeigt, daß beide Substanzen leichter isoliert und in größerer Menge erhalten werden, wenn Coniferylalkohol mit Mangandioxid in Aceton dehydriert wird.

Unter den vielen Produkten, die außerdem bei diesem Verfahren entstehen, fielen uns zwei der selben Gruppe angehörende höhere Oligolignole auf, die wir im folgenden Penta- und Hexalignol nennen.

Beide Substanzen werden in wasserfreien Lösungsmitteln über Cellulosepulver voneinander und von Beimengungen getrennt und im Papierchromatogramm unterschied-

<sup>1)</sup> Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Gewährung von Mitteln.

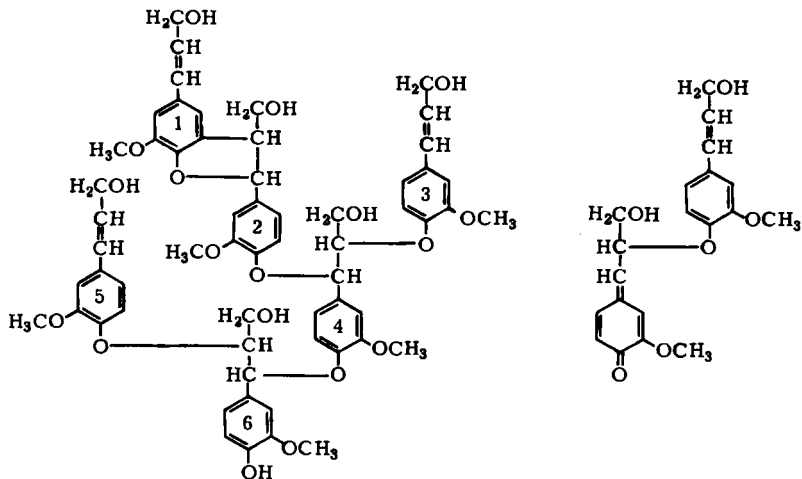
<sup>2)</sup> Lignole sind die zu kleineren oder größeren Verbänden vereinigten Dehydrierungsprodukte der *p*-Hydroxy-zimtalkohole, K. FREUDENBERG, Brennstoffchemie 44, 328 [1963].

<sup>3)</sup> K. FREUDENBERG und M. FRIEDMANN, Chem. Ber. 93, 2138 [1960].

den. Sie kuppeln mit Diazobenzolsulfonsäure mit hellroter Farbe. Die Laufgeschwindigkeit nimmt vom Hexalignol zum Trilignol II zu. Das Hexalignol ist leichter zu handhaben als das spärlicher vorkommende Pentalignol.

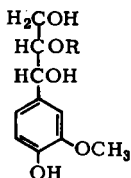
Das Hexalignol läßt sich durch Gefriertrocknung der Lösung in Dioxan als hellgelbes Pulver gewinnen, das in Äthylendiamin 3 Äquiv. Colaminatrium verbraucht. Demnach besitzt es außer der Phenolgruppe zwei während der Titration aufgespaltene  $\gamma$ -Arylätherbindungen<sup>4,5</sup>. In wäßrigem Dioxan mit Toluolsulfonsäure (pH 3) 6 Std. auf 60° erhitzt, zeigt es im Chromatogramm außer unverändertem Ausgangsmaterial einen starken Anteil an Guajacylglycerin- $\beta$ -coniferyläther I neben geringeren Mengen III und Dehydro-diconiferylalkohol (B-OH). Außerdem treten nicht zugeordnete Flecken auf. Die Produkte der Hydrolyse des Tetralignols III und des Pentalignols liefern sehr ähnliche Chromatogramme.

Zur thermischen Zersetzung wurde das Hexalignol in Dimethylformamid 5 Std. auf 120° erhitzt. Im Chromatogramm zeigen sich Coniferylaldehyd, Coniferylalkohol, Dehydro-diconiferylalkohol und eine mit Diazobenzolsulfonsäure gelbbraun kuppelnde Verbindung, die im Fließmittel-Gemisch „I“<sup>6</sup> ein wenig schneller läuft als Dehydro-



IV: Hexalignol

V: Chinonmethid

VI: R = B. Guajacylglycerin- $\beta$ -  
-(dehydro-diconiferyl-äther)

4) K. FREUDENBERG und H.-K. WERNER, Chem. Ber. 97, 579 [1964].

5) K. FREUDENBERG, J. M. HARKIN und H.-K. WERNER, Chem. Ber. 97, 909 [1964].

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

diconiferylalkohol und im Fließmittel-Gemisch „II“ zwischen Coniferylalkohol und Pinoresinol liegt. Gleichzeitig treten Spuren von Pinoresinol auf, das bei der Hydrolyse nicht gefunden wird. Die gleichen thermischen Spaltprodukte liefert das Tetralignol III und das Pentalignol.

Vom Hexalignol läßt sich ein Dinitrophenyläther und dessen Acetat herstellen; auch der 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-ester wurde erhalten.

Die Analysen stimmen auf 6 Moll. Coniferylalkohol minus 6 Atome Wasserstoff, 1 Phenolhydroxyl und 6 aliphatische Hydroxyle. Daraus läßt sich mit großer Sicherheit die Formel IV ableiten.

Die Entstehung ist einfach: Dehydro-diconiferylalkohol (Einheiten 1, 2 in IV) addiert sich an das Chinonmethid V (Einh. 3, 4); dabei entsteht das Tetralignol III (Einh. 1–4); dieses lagert sich erneut an V (Einh. 5, 6) an. Bei der thermischen Zersetzung entsteht aus den Einheiten 4 und 6 der Coniferylaldehyd. Das gelbbraun kuppelnde Phenol dürfte ein Isomeres von V sein.

Wie erwähnt, ist das Hexalignol nicht auf enzymatischem Wege hergestellt worden. Im Chromatogramm der enzymatischen Dehydrierungsprodukte des Coniferylalkohols häufen sich die Oligolignole des gleichen sehr niedrigen  $R_F$ -Wertes derart, daß an eine Identifizierung nicht zu denken ist. Da aber das Tri- und Tetralignol II und III sowohl enzymatisch wie mit Mangandioxid entstehen und das gleiche auch für das Pentalignol gilt, besteht kein Grund gegen die Annahme, daß das hier beschriebene Hexalignol auch eines der vielen natürlichen Zwischenprodukte des Lignins ist.

Das Pentalignol ist weniger stabil als das Hexalignol und tritt auch in geringerer Menge auf. In beiden Hinsichten verhält sich das Trilignol II zu dem Tetralignol III wie das Penta- zum Hexalignol. Das chromatographische Verhalten des Pentalignols und seiner Derivate weist deutlich auf seine Stelle zwischen Tetra- und Hexalignol hin.

Im Dünnschichtchromatogramm auf Kieselgel G in Aceton/Cyclohexan (7 : 3 Vol.) zeigen die Dinitrophenyläther des Tetralignols III, des Penta- und Hexalignols die  $R_F$ -Werte 0.87, 0.60, 0.36. Die Acetate dieser Äther zeigen auf Kieselgel HF<sub>254</sub> in Chloroform/Essigester (60 : 40 Vol.) die  $R_F$ -Werte 0.57, 0.48 und 0.32.

Die Analyse des Acetates des Pentalignol-dinitrophenyläthers hat keine Entscheidung zwischen den entsprechenden Derivaten eines Tetra-, Penta- und Hexalignols gebracht. Auch bleibt bei dem Derivat des Pentalignols ungewiß, ob 5 oder 6 Acetylgruppen vorhanden sind.

Die Produkte der thermischen und hydrolytischen Spaltung stimmen so nahe mit denen des Tetralignols III und des Hexalignols überein, daß der Dehydro-diconiferylalkohol auch als ein Bestandteil des Pentalignols angesehen werden muß. Das bedeutet für den Hauptbestandteil des als Gemisch anzusehenden Pentalignols, daß er wahrscheinlich ein Addukt des Chinonmethids V an den früher beschriebenen Guajacylglycerin- $\beta$ -[dehydro-diconiferyl-äther] (VI)<sup>7)</sup> ist.

Das Pentalignol(gemisch) ist ein regelmäßiger Bestandteil des Gemisches der enzymatischen Dehydrierungsprodukte des Coniferylalkohols.

<sup>7)</sup> K. FREUDENBERG und H. TAUSEND, Chem. Ber. 96, 2081 [1963].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Penta- und Hexalignol:* Die Lösung von 10 g *Coniferylalkohol* in 2 l Aceton wird mit 30 g *Mangandioxid* dehydriert<sup>3</sup>). Das Produkt wird über Cellulosepulver in einer 1 m langen und 3 cm dicken Säule getrennt<sup>7</sup>). Als Laufmittel dient Dimethylformamid und Xylol (9: 2 Vol.). Alle 30 Min. werden Fraktionen von 30 ccm aufgefangen. Der Verlauf der Trennung wird durch absteigende Papierchromatographie in den Gemischen „I“ und „II“ verfolgt<sup>6</sup>). Das Pentalignol ist in den Fraktionen 102–272 enthalten; bis Frakt. 141 zusammen mit dem Tetralignol III. Von Frakt. 171 an ist das Hexalignol beigemischt. Die Fraktionen 273–750 liefern chromatographisch einheitliches Hexalignol. Im Gemisch „I“ liegt der Fleckenmittelpunkt des Pentalignols nach 48 Stdn. 4–5 cm vom Start entfernt, ein wenig oberhalb eines Trilignols, das im Chromatogramm des Oligomergemisches auftritt und das wir Bis-guajacylglycerin-coniferyläther<sup>7</sup>) genannt haben (ähnlich VI, statt B ein Rest wie I). Das Hexalignol ist nur 1.5–2 cm weit gewandert und liegt auf der Höhe der Substanz 29<sup>6</sup>) des Oligomergemisches. Im Gemisch „II“ wandern beide Verbindungen schneller als im Gemisch „I“. Das Pentalignol läuft in „II“ wie Guajacylglycerin-[dehydro-diconiferyl-äther] VI<sup>7</sup>); es tritt in manchen Chromatogrammen in zwei eng benachbarten Flecken auf. Das Hexalignol läuft im Gemisch „II“ ein wenig schneller als der Bis-guajacylglycerin-coniferyläther<sup>7</sup>). Zur Gewinnung des reinen *Hexalignols* werden die Fraktionen 273–750 vereinigt und in einem Rotationsverdampfer bei 25°/0.3–0.4 Torr eingeeengt. Der ölige Rückstand, der noch etwas Lösungsmittel enthält, wird in wenigen ccm Dimethylformamid aufgenommen. Eine Trocken-gewichtsbestimmung ergibt einen Gehalt von 440 mg.

In den Fraktionen 142–170 ist die Hauptmenge des *Pentalignols* enthalten (100 mg).

*2,4-Dinitrophenyläther des Hexalignols:* Die Lösung von 550 mg *Hexalignol* in 20 ccm Dimethylformamid wird mit 200 mg *2,4-Dinitro-fluorbenzol* und 100 mg Natriumhydrogencarbonat versetzt und heftig gerührt. Nach 6 Stdn. hört die Reaktion mit diazotierter Sulfanilsäure auf. Die filtrierte Lösung wird bei 25°/0.4 Torr eingedampft und der Rückstand in wenig Aceton aufgenommen. Ein Dünnschichtchromatogramm mit Kieselgel HF<sub>254</sub> zeigt in Aceton und Cyclohexan (80: 20 Vol.) einen Hauptfleck mit dem  $R_F$ -Wert 0.4–0.43 und mehrere schneller laufende Nebenprodukte. Außerdem ist Dinitrofluorbenzol unterhalb der Lösungsmittelfront und Dinitrophenol am Start zu erkennen. Die Flecken, die durch ihre mehr oder weniger starke Gelbfärbung schon bei Tageslicht wahrnehmbar sind, treten im kurzwelligen UV-Licht durch die Lösung der Fluoreszenz des dem Kieselgel beigemischten fluoreszierenden Indikators deutlich hervor.

Zur Auftrennung wird das Reaktionsgemisch in einer 50 cm langen und 2 cm dicken Säule über Kieselgel (Merck 0.05–0.2 mm) mit Aceton und Cyclohexan (70: 30 Vol.) eluiert. In Abständen von einer halben Stde. werden Fraktionen von 25 ccm aufgefangen. Die Fraktionen 109–215 enthalten den Dinitrophenyläther des Hexalignols und Dinitrophenol. Die vereinigten Fraktionen werden i. Vak. eingedampft und in der gleichen Weise über die Säule geführt. Diesmal werden alle 30 Min. Fraktionen von 40 ccm aufgefangen. Die Fraktionen 40–88 enthalten 160 mg reinen *Dinitrophenyläther des Hexalignols*.

*Acetat des 2,4-Dinitrophenyläthers des Hexalignols:* Die Lösung von 160 mg *Dinitrophenyläther* in 5 ccm eines Gemisches von Pyridin und *Acetanhydrid* (4: 5 Vol.) wird nach 24 Stdn. in 100 ccm Eiswasser gegossen, das ausgefallene Acetat abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (195 mg). Das Acetat wird in einer 50 cm langen Säule über Kieselgel (Merck 0.05–0.2 mm) mit Chloroform/Essigester (1:1) chromatographiert, wobei 20-ccm-Frak-tionen aufgefangen werden. Die Fraktionen 17–32 enthalten das gesuchte Acetat. Frei von Nebenprodukten sind die Fraktionen 19–25. Sie werden vereinigt, filtriert und i. Vak. vom Lösungs-

mittel befreit. Der Rückstand wird in 3 ccm Dioxan aufgenommen. Durch Gefriertrocknung werden 120 mg eines blaßgelben Pulvers erhalten, das 3 Tage bei 40° i. Hochvak. getrocknet wird.

$C_{78}H_{80}N_2O_{28}$  (1493.4) Ber. C 62.73 H 5.40 N 1.88 OCH<sub>3</sub> 12.47 COCH<sub>3</sub> 17.29  
 Gef. C 62.65 H 5.44 N 2.10, 1.91 OCH<sub>3</sub> 12.75, 12.52 COCH<sub>3</sub> 17.31  
 Ber. OCH<sub>3</sub>/N 3.00 COCH<sub>3</sub>/N 3.00 OCH<sub>3</sub>/COCH<sub>3</sub> 1.00  
 Gef. OCH<sub>3</sub>/N 2.74, 2.96 COCH<sub>3</sub>/N 2.68, 2.94 OCH<sub>3</sub>/COCH<sub>3</sub> 1.02, 1.00  
 Mol.-Gew. 1399, 1411, 1427 (osmometr. in Aceton)

*4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-ester des Hexalignols*: Eine Lösung von 230 mg des *Hexalignols* in 10 ccm Pyridin wird mit 850 mg *4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-chlorid*<sup>8)</sup> versetzt. Die Mischung wird durchgeschüttelt und bleibt verschlossen bei 45° stehen. Nach 48 Stdn. wird zur Zerstörung des Anhydrids 1 ccm Wasser zugegeben und nach einer weiteren Stde. in 400 ccm Eiswasser gegossen. Die orangefarbene Fällung wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und in Chloroform aufgenommen. Die Aufschlammung, deren unlöslicher Anteil die *4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)* ist, wird in einer 3 cm dicken Säule über 100 g Aluminiumoxyd (Woelm, neutral, Akt.-St. III) mit Chloroform chromatographiert. Die Säure wird festgehalten, während der Ester als kurze tiefrote Zone über die Säule wandert und in 3 Fraktionen von 50 ccm aufgefangen wird. Die vereinigten Fraktionen werden i. Vak. auf wenige ccm eingeengt. Um den reinen Ester zu erhalten, wird das Produkt in einer 60 cm langen und 2 cm dicken Säule mit Chloroform/Methyläthylketon (100 : 1 Vol.) über Kieselgel (Merck 0.05–0.2 mm) chromatographiert. In Abständen von 30 Min. werden Fraktionen von 10 ccm aufgefangen. In den Fraktionen 19–30 und 66–95 sammeln sich zwei Nebenprodukte an. Der reine Ester ist in den Fraktionen 145–174 enthalten. Sie werden vereinigt und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in wenig Dioxan gelöst und durch Gefriertrocknung in Gestalt eines feinen roten Pulvers gewonnen (247 mg). Die Verbindung ist chromatographisch einheitlich. Sie hat in einem Gemisch von Xylol und Dimethylformamid (9 : 1 Vol.) den  $R_F$ -Wert 0.75.

$C_{151}H_{115}N_{21}O_{39}$  (2847.6) Ber. C 63.69 H 4.07 N 10.33 OCH<sub>3</sub> 6.54 N/OCH<sub>3</sub> 3.5  
 Gef. C 63.60 H 4.20 N 10.27 OCH<sub>3</sub> 6.69 N/OCH<sub>3</sub> 3.4

*Thermische Spaltung des Hexalignols*: Die Lösung des *Hexalignols* in Dimethylformamid wird 5 Stdn. lang auf 120° erhitzt. Auf den Papierchromatogrammen (Gemisch „I“) zeigen sich folgende Spaltprodukte: *Coniferylaldehyd*, *Coniferylkohol* und *Dehydro-diconiferylkohol*. Daneben tritt wenig *Pinoresinol* auf und eine Verbindung, die mit diazotierter Sulfanilsäure bräunlichgelb kuppelt und im Gemisch „I“ etwas schneller läuft als *Dehydro-diconiferylkohol*. Bei Verwendung des Gemisches „II“ als Fließmittel liegt sie zwischen *Coniferylkohol* und *Pinoresinol*.

Die gleichen Spaltprodukte erhält man beim Erhitzen des *Tetralignols* III und des *Pentalignols*.

*Hydrolyse des Hexalignols*: 1 ccm einer Lösung von 25 mg des chromatographisch reinen *Hexalignols* in Dioxan wird mit 0.5 ccm Wasser versetzt und mit *p*-Toluolsulfonsäure auf pH 3 eingestellt. Die zunächst gelbliche Lösung erfährt beim Ansäuern eine deutliche Farbvertiefung. Nach 6stdg. Erwärmen auf 60° wird mit den Gemischen „I“ und „II“ chromatographiert. Die Chromatogramme zeigen neben unverändertem Ausgangsprodukt sehr stark den *Guajacyl-glycerin- $\beta$ -coniferyläther I* sowie schwächer das *Tetralignol III* und den *Dehydro-diconiferylkohol*. Daneben tritt eine Reihe nicht zuzuordnender Flecken auf. Die Hydrolyseprodukte des *Tetralignols* III und des *Pentalignols* liefern sehr ähnliche Chromatogramme.

<sup>8)</sup> E. HECKER, Chem. Ber. 88, 1666 [1955].

*Titration des Hexalignols mit Colaminnatrium in Äthylendiamin:* Aus einer Lösung des reinen Hexalignols in Dioxan erhält man durch Gefriertrocknung ein hellgelbes Pulver. Die chromatographisch einheitliche Verbindung wird mit Colaminnatrium in Äthylendiamin titriert<sup>5)</sup>. Es werden 0.50 Phenol pro C<sub>9</sub>-Einheit gefunden, entsprechend drei Phenolgruppen auf sechs Einheiten, d. h. ein freies Phenol und zwei  $\gamma$ -Aryläther-Bindungen.

*Acetat des Dinitrophenyläthers des Pentalignols:* Das Pentalignol wird wie das Hexalignol in den Dinitrophenyläther und sein Acetat übergeführt. Der acetylierte Äther hat auf Kieselgel HF<sub>254</sub> in einem Gemisch von Chloroform und Essigester (3: 2 Vol.) den  $R_F$ -Wert 0.48. Die entsprechenden Derivate des Hexalignols und Tetralignols III zeigen unter den gleichen Bedingungen die  $R_F$ -Werte 0.32 bzw. 0.57.

*Acetat des Dinitrophenyläthers des Pentalignols*

Gef. C 61.40 H 5.57 N 2.21 OCH<sub>3</sub> 12.74 COCH<sub>3</sub> 17.59, 16.16

Mol.-Gew. 1046 (osmometr. in Aceton)

**Ber. für Tetralignol**

C 61.71 H 5.18 N 2.67 OCH<sub>3</sub> 11.81 COCH<sub>3</sub> 16.38

Mol.-Gew. 1051

**Ber. für Pentalignol (5 aliphat. OH)**

C 62.26 H 5.38 N 2.20 OCH<sub>3</sub> 12.19 COCH<sub>3</sub> 16.90

Mol.-Gew. 1273.2

**Ber. für Pentalignol (6 aliphat. OH)**

C 61.34 H 5.30 N 2.10 OCH<sub>3</sub> 11.66 COCH<sub>3</sub> 19.40

Mol.-Gew. 1331.3