

Horst Nimz

Über zwei aldehydische Dilignole aus Fichtenlignin

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

(Eingegangen am 6. März 1967)

Durch milde Hydrolyse werden aus Fichtenlignin die beiden dimeren Abbauphenole **1** und **12** erhalten. **1** ist identisch mit einem früher¹⁾ gefundenen Zwischenprodukt bei der enzymatischen Oxydation von Coniferylalkohol zu künstlichem Lignin. Die Struktur des Vanillinäthers **12** wird durch eine übersichtliche Synthese bewiesen.

Die spezifischen Farbreaktionen des Lignins mit Phenolen und Salzsäure oder mit aromatischen Aminen werden bereits seit längerer Zeit Coniferylaldehyd-Gruppen zugeschrieben²⁾, da der freie Coniferylaldehyd dieselben Reaktionen zeigt. Aus dem kolorimetrischen Vergleich der mit *p*-Amino-benzoessäure erhaltenen Farbstofflösungen ergaben³⁾ sich für das Fichtenlignin 0,03 Coniferylaldehyd-Einheiten pro Phenylpropan-Gruppierung, das ist jede 35. Phenylpropan-Einheit. Die IR- und UV-Spektren von Björkman-Lignin vor und nach der Reduktion mit Natriumborhydrid⁴⁾ sowie die von Aulin-Erdtman⁵⁾ erhaltenen $\Delta\epsilon$ -Werte im UV ließen sich im gleichen Sinne deuten⁶⁾. Auch unter den Zwischenstufen der enzymatischen Oxydation von Coniferylalkohol zu künstlichem Lignin nach Freudenberg finden sich in geringer Menge zwei dimere Aldehyde, von denen der eine die Struktur **1** besitzt¹⁾. Der direkte Nachweis dieses Strukturtyps im natürlichen Lignin durch Isolierung von aldehydischen Abbauprodukten stand jedoch bisher noch aus⁷⁾.

Bei der milden Hydrolyse des Fichtenlignins durch Perkolation von Holzpulver mit Wasser bei 100° finden sich im Perkolat neben den bereits früher beschriebenen⁸⁾

1) K. Freudenberg und B. Lehmann, Chem. Ber. 93, 1354 (1960).

2) E. Adler und L. Ellmer, Acta chem. scand. 2, 839 (1948); E. Adler, K. J. Björkqvist und S. Häggroth, ebenda 2, 93 (1948); J. C. Pew, J. Amer. chem. Soc. 73, 1678 (1951); 74, 2850, 5784 (1952).

3) E. Adler und J. Gierer in E. Treiber, Die Chemie der Pflanzenzellwand, S. 446, Springer-Verlag, Heidelberg 1957.

4) E. Adler und J. Marton, Acta chem. scand. 13, 75 (1959); J. Marton, E. Adler und K.-I. Persson, ebenda 15, 384 (1961).

5) G. Aulin-Erdtman, Svensk Papperstidn. 55, 745 (1952); 56, 91 (1953); 57, 745 (1954); G. Aulin-Erdtman und L. Hegbom, ebenda 61, 187 (1958).

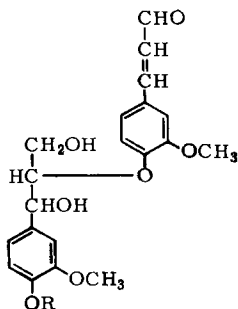
6) Vgl. auch K. Kratzl und F. Rettenbacher, Mh. Chem. 80, 622 (1949); K. Kratzl und E. Wittmann, ebenda 85, 7 (1954); J. Marton und E. Adler, Acta chem. scand. 15, 370 (1961); R. F. Patterson und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. 65, 1862 (1943).

7) Der bei einigen Abbaureaktionen auftretende Coniferylaldehyd ist wahrscheinlich ein Sekundärprodukt und kann daher nicht als Nachweis gewertet werden.

8) 8a) H. Nimz, Chem. Ber. 100, 181 (1967); 8b) 99, 2638 (1966); 8c) 99, 469 (1966); 8d) 98, 533 (1965).

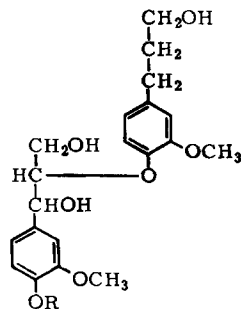
monomeren, dimeren und oligomeren Abbauphenolen die beiden dimeren Aldehyde **1** und **12**. Ihre Isolierung aus dem im Perkolat vorliegenden Gemisch gelingt durch jeweils zweifache Gegenstromverteilung und Säulenchromatographie. Die auf den Ligninanteil des zur Perkolation eingesetzten Holzpulvers bezogenen Ausbeuten an amorphem, chromatographisch einheitlichem Produkt betragen 0.035 (**1**) und 0.025 % (**12**).

Für die Struktur von **1** spricht zunächst das NMR-Spektrum (s. Versuchsteil) seines Triacetats. Bei der Umsetzung mit 2,4-Dinitro-fluorbenzol wird der kristalline Dinitrophenyläther **2** erhalten, der sich in R_F -Werten, Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum von authentischem Produkt¹⁾ nicht unterscheidet. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt **1** zwei Mol Wasserstoff auf unter Bildung des Guajacylglycerin- β -dihydroconiferyläthers (**3**), der sich in den bekannten⁹⁾ kristallinen Dinitrophenyläther **4** überführen läßt.



1: R = H

2: R = 2,4-(NO₂)₂C₆H₃



3: R = H

4: R = 2,4-(NO₂)₂C₆H₃

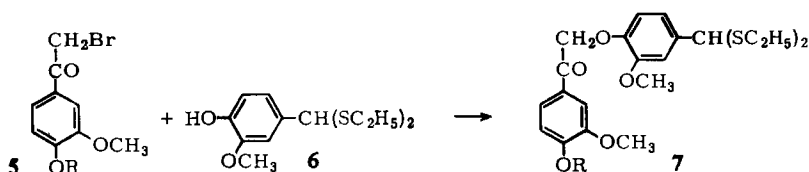
Das Abbauphenol **12** bildet ebenfalls ein Triacetat, dessen NMR-Spektrum (s. Versuchsteil) sich von dem des Triacetats von **1** im wesentlichen nur an zwei Stellen unterscheidet: Im Bereich des aldehydischen Protons ($\tau = 0.22$) erscheint ein Singulett an Stelle eines Dubletts und außerdem fehlt das Signal für die beiden olefinischen Protonen. — Im IR-Spektrum von **12** erscheint die C=O-Valenzschwingungsbande bei 1680/cm, was einer am aromatischen Ring stehenden Aldehydgruppe entspricht. Ferner stehen die Analysenwerte einiger Derivate mit der Struktur **12** in Einklang.

Die Synthese des Guajacylglycerin- β -vanillinäthers (**12**) geht aus vom ω -Bromacetoguaajacon-benzyläther (**5**), der bei der Umsetzung mit dem Diäthylmercaptopal (**6**) des Vanillins in befriedigender Ausbeute den kristallinen Äther **7** bildet. In Analogie zu ähnlichen Acetophenonderivaten^{9,10)} lagert **7** ein Mol. Formaldehyd zur Hydroxymethyl-Verbindung **8** an. Bei genauer Einhaltung der im Versuchsteil angegebenen Bedingungen erhält man 77 % der kristallinen Verbindung **8** und 6 % des um ein Mol. Wasser ärmeren Nebenproduktes **9**. Die Ausbeuten verschieben sich bei längerer Reaktionszeit zugunsten von **9**. **8** ergibt bei der Reduktion mit Natriumborhydrid

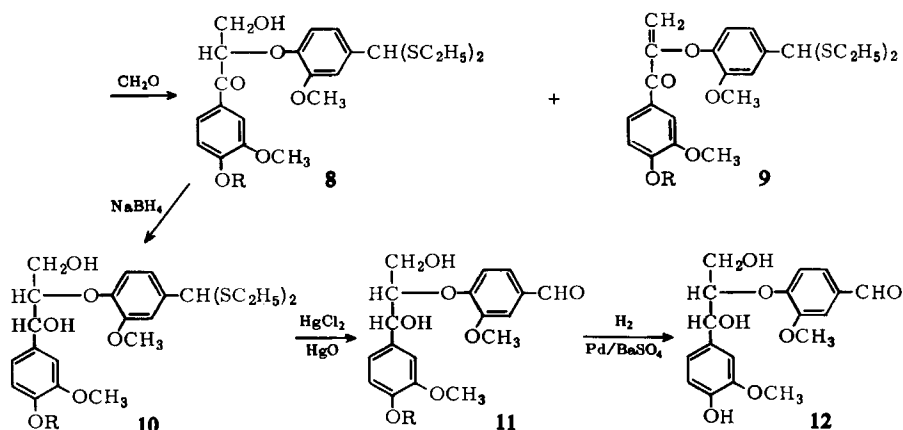
⁹⁾ K. Freudenberg und W. Eisenhut, Chem. Ber. **88**, 626 (1955).

¹⁰⁾ E. Adler, B. O. Lindgren und U. Saedén, Svensk Papperstidn. **55**, 245 (1952); L. M. Long und H. D. Troutman, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2473 (1949).

den zweiwertigen Alkohol **10**. Die anschließende Abspaltung der Mercaptogruppen mit Quecksilberchlorid und Quecksilberoxid führt zum Aldehyd **11**, aus dem sich die Benzyläther-Gruppe hydrogenolytisch abspalten läßt. Mit Wasserstoff in Gegenwart von Pd/BaSO₄ (10-proz.) wird der Benzyläther sehr viel schneller angegriffen als die Aldehydgruppe, und man erhält **12** als Hauptprodukt, wenn man die Hydrierung nach Aufnahme von einem Mol Wasserstoff abbricht. Voraussetzung ist jedoch eine sorgfältige chromatographische Reinigung der Ausgangssubstanz **11**. — Die synthetische und die durch Lignin-Abbau erhaltene Verbindung **12** stimmen in ihren R_F-Werten und im IR-Spektrum überein. Sie ergeben außerdem dasselbe kristalline Dinitrophenylhydrazon. — Die Struktur der Zwischenprodukte **7**—**11** wird durch Analysen und Spektren bestätigt.



R = CH₂C₆H₅



Der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung danke ich für die Bereitstellung von Mitteln.

Beschreibung der Versuche

Chromatographie: Die angegebenen R_F-Werte werden mit den folgenden Lösungsmittelgemischen erhalten: a) Xylol/Dimethylformamid (9 : 2); b) Xylol/Methyläthylketon/Formamid (25 : 25 : 1); c) Benzol/Aceton (1 : 1); d) Benzol/Aceton (2 : 1); e) Benzol/Aceton (3 : 2); f) Cyclohexan/Essigester (1 : 1); g) Cyclohexan/Essigester (2 : 1); h) Cyclohexan/Aceton (2 : 1); i) Cyclohexan/Aceton (3 : 1); k) Cyclohexan/Aceton (5 : 1); [a) und b) auf vorgetränktem¹⁾ Papier nach Schleicher & Schüll, 2043 b Mgl, und c) – k) auf DC-Platten mit Kieselgel G nach Stahl (E. Merck)].

Guajacylglycerin-β-coniferylaldehydäther (1): Die aus 3 kg Holz nach der ersten Gegenstromverteilung^{8b)} erhaltene Fraktion A (durchschnittlich etwa 25 g) wird in einer 200-

stufigen Verteilungsapparatur (50-ccm-Gefäße) mit dem Phasengemisch Äther/Wasser/Dimethylformamid (5:4:1) einer zweiten Gegenstromverteilung unterworfen. Nach 1400 Überführungen im Durchlaufverfahren enthalten die Gefäße 63–105 als Hauptprodukte die Phenole **1** und **12**. Der aus drei Verteilungen (9 kg Holz) nach Entfernen der Lösungsmittel erhaltene Sirup (6.05 g) wird durch eine Kieselgelsäule (3×72 cm) mit Benzol/Aceton (3:1) chromatographiert. Die Fraktionen (je 35 ccm) 58–95 enthalten das Gemisch der beiden Phenole **1** und **12**. Ausb. 2.02 g, farbloser Sirup. Anschließende Chromatographie durch eine Polyamidsäule¹¹⁾ (3×68 cm) mit Wasser ergibt in den Fraktionen (je etwa 40 ccm) 59–130 einheitliches Phenol **12** und 201–320 einheitliches Phenol **1**. Die Fraktionen 131–200 enthalten ein Gemisch, das nochmals in der gleichen Weise chromatographiert wird. Gesamt-Ausb. an **1** aus 9 kg Holz 850 mg (0.035% des Ligninanteils). Farbloser Schaum, der oberhalb 50° langsam erweicht. R_F 0.17 (a), 0.09 (b). Die Substanz hält Lösungsmittel sehr fest und konnte nicht analysenrein erhalten werden.

Guajacylglycerin- β -vanillinäther (**12**): In der vorangehend beschriebenen Weise werden aus 9 kg Holz 610 mg (0.025% des Ligninanteils) **12** erhalten. Farbloser Schaum, der oberhalb 45° langsam zerfließt. R_F 0.17 (a), 0.08 (b).

IR: 3410 (breit), 2940, 2840, 1680, 1590, 1502, 1460, 1420, 1390, 1335, 1270, 1230, 1150, 1130, 1025, 860, 810, 780, 730/cm.

Zur Analyse wurde 3 Tage bei 50°/1 Torr über Phosphorpentoxid und Paraffinschnitzeln getrocknet.

$C_{18}H_{20}O_7$ (348.4) Ber. C 62.05 H 5.79 2OCH₃ 17.82 Gef. C 61.42 H 6.02 OCH₃ 17.26

Triacetat von 1: Die Lösung von 100 mg **1** in 4 ccm *Pyridin/Acetanhydrid* (1:1) wird nach 20 Stgd. Stehenlassen bei 20° an der Ölpumpe von überschüss. Pyridin und Acetanhydrid befreit und der Rückstand durch eine Kieselgelsäule (2×40 cm) mit Cyclohexan/Essigester (2:1) chromatographiert. Die Fraktionen (je 20 ccm) 40–54 enthalten das einheitliche *Triacetat*. Ausb. 110 mg (77%), farbloser Sirup. R_F 0.42 (f).

NMR (CCl₄)¹²⁾: $\tau = 0.44$ (1H, d, $J = 7$ Hz, -CHO); 2.45–3.85 (8H, 6 arom. H und -CH=CH-); 3.9–4.14 (1H, Ar-CH-OAc); 5.1–5.5 (1H, >CH-OAr); 5.5–6.1 (2H, -CH₂-OAc); 6.20 (6H, 2ArOCH₃); 7.77 (3H, ArOCOCH₃); 7.87–8.15 (6H, 2ROCOCH₃).

$C_{26}H_{28}O_{10}$ (500.5) Ber. C 62.39 H 5.64 2OCH₃ 12.40 3COCH₃ 25.80
Gef. C 61.99 H 5.69 OCH₃ 12.50 COCH₃ 26.27

2,4-Dinitro-phenyläther von 1 (**2**): Die Lösung von 110 mg **1** in 2 ccm Dimethylformamid wird mit 100 mg *2,4-Dinitro-fluorbenzol* und 75 mg *Natriumhydrogencarbonat* 20 Stdn. bei etwa 20° geschüttelt. Das Dimethylformamid wird an der Ölpumpe abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Aceton (3:1) chromatographiert. Ausb. 106 mg (67%), aus Methanol blaßgelbe Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp.¹⁾ 136–138°. R_F 0.56 (e).

IR: 3500, 3100, 2945, 1670, 1615, 1600, 1530, 1510, 1480, 1425, 1348, 1270, 1130, 1070, 1030, 975, 928, 910, 835, 782, 760, 743/cm; in Übereinstimmung mit authent.¹⁾ Produkt.

2,4-Dinitro-phenyläther von 3 (**4**): Die Lösung von 50 mg **1** in 15 ccm Äthanol wird mit 50 mg Platindioxid, das zuvor mit *Wasserstoff* reduziert und gesättigt wird, 3 Stdn. bei etwa 22° und 1 at unter Wasserstoff geschüttelt. Danach läßt sich chromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen. Als überwiegendes Hauptprodukt hat sich neben geringen Mengen von lipophileren Substanzen der *Guajacylglycerin- β -dihydroconiferyläther* (**3**) gebildet. R_F 0.12 (a), 0.05 (b). Der Eindampfdruckstand der vom Katalysator abfiltrierten

¹¹⁾ Das Polyamidpulver (Korngröße 10–40 μ) wurde durch Umfällen von Nylonfäden (Deutsche Rhodiaceta A 6, Freiburg i. Br.) aus Eisessig/Ameisensäure (20:1) hergestellt.

¹²⁾ Aufgenommen mit einem Varian-A60-Gerät und Tetramethylsilan als inneren Standard.

Lösung wird mit 2 ccm Dimethylformamid, 50 mg 2,4-Dinitro-fluorbenzol und 40 mg Natriumhydrogencarbonat 20 Stdn. bei etwa 20° geschüttelt. Danach wird der Eindampfrückstand an Kieselgel mit Benzol/Aceton (9 : 4) chromatographiert. Ausb. 45 mg (62%). Aus Methanol/Wasser farblose bis blaßgelbe Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp.⁹⁾ 152°. R_F 0.65 (c).

IR: 3450, 3100, 2950, 1610, 1530, 1510, 1480, 1465, 1425, 1350, 1275, 1195, 1150, 1120, 1067, 1030, 950, 927, 910, 856, 835, 782, 760, 742/cm; in Übereinstimmung mit authent.⁹⁾ Produkt.

p-Nitro-phenylhydrazon von 1: Die Lösung von 75 mg 1 und 50 mg *p*-Nitro-phenylhydrazin in 10 ccm Äthanol wird 1 Stde. unter Stickstoff zum Sieden erhitzt und das rohe, nicht kristallisierende Hydrazon an Kieselgel mit Benzol/Äthanol (15 : 1) chromatographiert. Aus der Lösung des chromatographisch einheitlichen Produktes in 10 ccm absol. Äthanol kristallisieren bei 20° zunächst 19 mg feine gelbe Nadeln vom Schmp. 195—199°. Durch mehrfaches Umkristallisieren dieses Produktes steigt der Schmp. kontinuierlich an, ohne einen konstanten Wert zu erreichen. — Die Mutterlauge des ersten Kristallisats wird auf etwa 3 ccm eingeengt und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehenlassen kristallisieren hellrote Prismen, die nach nochmaligem Umkristallisieren den konstant bleibenden Schmp. 149—150° besitzen. Ausb. 34 mg (33%), R_F 0.35 (d).

$C_{26}H_{27}N_3O_8$ (509.5) Ber. C 61.29 H 5.34 N 8.25 2OCH₃ 12.18

Gef. C 61.21 H 5.13 N 8.16 OCH₃ 12.18

Triacetat von 12: 120 mg 12 ergeben mit Acetanhydrid/Pyridin und nach anschließender Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (2 : 1) 140 mg (86%) farbloses Glas, das oberhalb etwa 50° langsam erweicht. R_F 0.48 (f).

NMR (in CCl₄): τ = 0.22 (1H, s, —CHO); 2.5—3.2 (6 arom. H); 3.9—4.1 (1H, Ar—CH—OAc); 5.1—5.4 (1H, >CH—OAr); 5.5—5.9 (2H, —CH₂—OAc); 6.1—6.3 (6H, 2ArOCH₃); 7.78 (3H, ArOCOCH₃); 7.95—8.1 (6H, 2ROCOCH₃).

$C_{24}H_{26}O_{10}$ (474.5) Ber. C 60.75 H 5.53 2OCH₃ 13.08 3COCH₃ 27.21

Gef. C 61.00 H 5.85 OCH₃ 13.12 COCH₃ 27.74

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von 12: Die Lösung von 105 mg 12 und 100 mg 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 20 ccm Äthanol wird 1 Stde. unter Stickstoff zum Sieden erhitzt und anschließend der nicht kristallisierende Eindampfrückstand an Kieselgel mit Benzol/Äthanol (25 : 1) chromatographiert. Aus Methanol kristallisieren nach einer Woche 84 mg (53%) feine rotbraune Nadeln vom Schmp. 133—136°. R_F 0.53 (Kieselgel G, Benzol/Äthanol, 5 : 1).

$C_{24}H_{24}N_4O_{10}$ (528.5) Ber. C 54.54 H 4.58 N 10.60 2OCH₃ 11.74

Gef. C 54.27 H 4.61 N 10.35 OCH₃ 11.80

Triester aus 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4) und 12: Die Lösung von 70 mg 12 in 5 ccm Pyridin wird mit 260 mg 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-chlorid 24 Stdn. bei etwa 20° geschüttelt. Nach Entfernung des Pyridins i. Vak. wird der Rückstand an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (5 : 2) chromatographiert. Aus Essigester/Methanol hellrotes Kristallpulver vom Schmp. 128—131°. Ausb. 122 mg (54%). R_F 0.34 (g).

$C_{57}H_{41}N_9O_{16}$ (1108.0) Ber. C 61.79 H 3.73 N 11.38 2OCH₃ 5.60

Gef. C 61.36 H 3.87 N 11.17 OCH₃ 5.64

2,4-Dinitro-phenyläther von 12: Das nach der üblichen Darstellung erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel mit Benzol/Aceton (5 : 1) chromatographiert. Ausb. 67%, amorphes blaßgelbes Pulver, Schmp. 78—115°, R_F 0.35 (d).

$C_{24}H_{22}N_2O_{11}$ (514.5) Ber. C 56.03 H 4.31 N 5.44 Gef. C 56.01 H 4.66 N 5.14

p-Nitro-phenylhydrazon von **12**: Das nach der üblichen Darstellung erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel mit Benzol/Äthanol (15:1) chromatographiert. Ausb. 82%, amorphes rotes Pulver, Schmp. 105–120°, R_F 0.35 (d).

$C_{24}H_{25}N_3O_8$ (483.5) Ber. N 8.69 $2OCH_3$ 12.84 Gef. N 8.73 OCH_3 12.88

ω -[2-Methoxy-4-(bis-äthylmercapto-methyl)-phenoxy]-acetogujacon-benzyläther (**7**): Die Lösung von 13.4 g ω -Brom-acetogujacon-benzyläther¹³⁾ und 10.4 g Vanillin-diäthylmercaptal in 100 ccm wasserfreiem Aceton wird mit 10 g Kaliumcarbonat unter Rühren 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird nach Abkühlen mit 200 ccm Wasser versetzt und dreimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden zweimal mit 2*n* NaOH und einmal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird zweimal aus Äther umkristallisiert. Ausb. 13.5 g (66%), farblose Rhomboeder vom Schmp. 87–88°, R_F 0.19 (k).

$C_{28}H_{32}O_5S_2$ (512.7) Ber. C 65.59 H 6.29 S 12.51 $2OCH_3$ 12.11
Gef. C 65.69 H 6.30 S 12.31 OCH_3 12.43

α -[2-Methoxy-4-(bis-äthylmercapto-methyl)-phenoxy]- β -hydroxy-propioquajacon-benzyläther (**8**): Die Suspension von 10.25 g feingemahlenem **7**, 1.2 g Paraformaldehyd und 300 mg Kaliumcarbonat in 120 ccm Äthanol gibt unter starkem Rühren bei 35° nach etwa 10 Min. eine klare Lösung. Nach weiteren 10 Min. werden Rühren und Heizung abgestellt und einige Stückchen Trockeneis zugegeben. Nach Zugabe von etwa 120 ccm Chloroform wird zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, die Chloroformlösung über Natriumsulfat getrocknet und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Aus Äther kristallisieren feine Nadeln. Zur Umkristallisation werden die in Äther schwerlöslichen Kristalle zunächst in Chloroform gelöst, das Chloroform i. Vak. entfernt und der Sirup in Äther aufgenommen. Ausb. 8.40 g (77%), Schmp. 113°, R_F 0.75 (d) und 0.37 (h).

IR: 3550, 2950, 3000, 1680, 1595, 1515, 1415, 1460, 1420, 1270, 1235, 1140, 1092, 1030, 1015/cm.

NMR (in $CDCl_3$): $\tau = 2.2$ – 3.3 (11 arom. H); 4.60 (1H, t, $J = 5.5$ Hz, >CH-OAr); 4.78 (2H, s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OAr}$); 5.08 (1H, s, Ar-CH(S-)_2); 5.92 (2H, d, $J = 5.5$ Hz, $\text{C-CH}_2\text{-O}$); 6.08 (3H, s, ArOCH_3); 6.19 (3H, s, ArOCH_3); 6.99 (1H, s, -OH); 7.42 (4H, qd, $J = 7.5$ Hz, 2 $\text{-S-CH}_2\text{-C}$); 8.81 (6H, t, $J = 7.5$ Hz, 2 -S-C-CH_3).

$C_{29}H_{34}O_6S_2$ (542.7) Ber. C 64.17 H 6.31 S 11.82 Gef. C 64.05 H 6.23 S 11.67

2-[2-Methoxy-4-(bis-äthylmercapto-methyl)-phenoxy]-3-[3-methoxy-4-benzyloxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) (**9**): Die Lösung der Mutterlaugenrückstände von **8** (s. oben) in 10 ccm Aceton wird mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehenlassen, zuletzt im Kühlschrank, kristallisieren 665 mg (6%) farblose Stäbchen, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Wasser bei 103–104° schmelzen. R_F 0.38 (i).

IR: 3500, 3000, 2950, 2900, 1665, 1620, 1600, 1515, 1460, 1425, 1380, 1345, 1305, 1285, 1260, 1240, 1222, 1200, 1170, 1150, 1120, 1029, 1002, 960, 942, 920, 883, 871, 845, 827, 810, 790, 773, 754, 702/cm.

NMR ($CDCl_3$): $\tau = 2.20$ – 3.20 (11 arom. H); 4.76 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, >C=CH_2); 4.78 (2H, s, $\text{ArO-CH}_2\text{-Ar}$); 5.08 (1H, s, Ar-CH(S-)_2); 5.25 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, >C=CH_2); 6.08 (3H, s, ArOCH_3); 6.16 (3H, s, ArOCH_3); 7.42 (4H, qd, $J = 7.5$ Hz, 2 $\text{-S-CH}_2\text{-C}$); 8.81 (6H, t, $J = 7.5$ Hz, 2 -S-C-CH_3).

$C_{29}H_{32}O_5S_2$ (524.7) Ber. C 66.38 H 6.15 S 12.22 $2OCH_3$ 11.83
Gef. C 66.41 H 5.98 S 12.20 OCH_3 12.06

¹³⁾ B. Leopold, Acta chem. scand. **4**, 1523 (1950).

α-[3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl]-glycerin-β-[2-methoxy-4-(bis-äthylmercapto-methyl)-phenyläther] (10): Die Suspension von 5.34 g feingemahlenem **8** in 50 ccm absol. Äthanol wird mit 500 mg Natriumborhydrid 2 Stdn. bei etwa 20° geschüttelt. Nach Zugabe von 100 ccm Chloroform wird fünfmal mit Wasser ausgeschüttelt, die Chloroformlösung über Natriumsulfat getrocknet und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der chromatographisch einheitliche farblose Sirup wird zur weiteren Verarbeitung benutzt. Ausb. 5.33 g (98%), R_F 0.32 (h). Zur Analyse wurde eine kleine Probe an Kieselgel mit Cyclohexan/Aceton (5:1) chromatographiert.

$C_{29}H_{36}O_6S_2$ (544.7) Ber. C 63.94 H 6.66 S 11.77 Gef. C 63.61 H 6.71 S 11.53

α-[3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl]-glycerin-β-vanillinäther (11): Zur Lösung von 5.33 g **10** (Rohprodukt) in 100 ccm Aceton und 5 ccm Wasser gibt man 9 g gelbes Quecksilber(II)-oxid und läßt unter starkem Rühren bei 20° innerhalb von etwa 10 Min. die Lösung von 9 g Quecksilber(II)-chlorid in 30 ccm Aceton zutropfen. Nach 2stdg. Rühren wird das Filtrat zusammen mit 2 g gelbem Quecksilber(II)-oxid i. Vak. eingedampft, der Rückstand dreimal mit Chloroform extrahiert, die filtrierte Chloroformlösung einmal mit Wasser, dreimal mit einer 5-proz. wäßr. Kaliumjodidlösung und mit Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Für die weitere Hydrierung wurde der Rohsirup durch eine Kieselgelsäule (3×70 cm) mit Benzol/Aceton (6:1) chromatographiert. Die Fraktionen (je 35 ccm) 63–94 enthielten den einheitlichen Benzyläther **11**. Ausb. 3.65 g (85%), farbloser Sirup, R_F 0.44 (d).

IR: 3420 (breit), 3065, 3030, 3005, 2940, 2880, 2840, 1680, 1590, 1500, 1455, 1420, 1390, 1330, 1265, 1230, 1160, 1132, 1025, 855, 805, 780, 730, 690, 645/cm.

NMR (in $CDCl_3$): $\tau = 0.20$ (1H, s, -CHO); 2.5–3.3 (11 arom. H); 4.90 (2H, s, Ar-CH₂-OAr); 4.9–5.15 (1H, Ar-CH-O); 5.40–6.42 (9H, 2ArOCH₃ + C-CH₂-O + >CH-OAr); 6.82 (2H, breites s, 2 -OH).

$C_{25}H_{26}O_7$ (438.5) Ber. C 68.47 H 5.98 2OCH₃ 14.16 Gef. C 68.09 H 6.23 OCH₃ 14.04

Guajacylglycerin-β-vanillinäther (12): Die Lösung von 1.316 g **11** in 25 ccm Methanol wird mit 500 mg vorhydriertem Pd/BaSO₄ (10-proz.) bei etwa 20° und 1 at unter Wasserstoff geschüttelt. Nach durchschnittlich 50 Min., wenn 67 ccm (1 Mol) Wasserstoff aufgenommen worden sind, wird die Hydrierung abgebrochen und der Eindampfrückstand des Filtrats durch eine Kieselgelsäule mit Benzol/Aceton (3:1) chromatographiert. Ausb. 625 mg (60%), farbloser Schaum. Die R_F -Werte und das IR-Spektrum stimmen mit denen der beim Lignin-Abbau erhaltenen Verbindung **12** (s. oben) überein. Ferner wird mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin das oben beschriebene kristalline *Dinitrophenylhydrazon* vom Schmp. und Misch-Schmp. 133–136° erhalten. [107/67]