

Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen*.

XV. Mitteilung: Über das Pinoresinol.

Von

E. Ziegler und H. Junek.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 17. Februar 1954.)

Pinoresinol wird durch p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid (pN) unter Abspaltung der beiden Guajacylkerne gespalten, jedoch nicht durch Benzoldiazoniumchlorid (Bz). Eine Spaltung des Dehydrodiisoeugenols kann dagegen nicht erzwungen werden.

Die an relativ einfach gebauten Phenol- und Anilinderivaten^{1, 2} durchgeführte Spaltreaktion mittels Diazoniumverbindungen wurde am Pinoresinol versucht.

Das Pinoresinol ist bekanntlich eine in dem Überwallungsharz der Coniferen vorkommende Verbindung, der nach *H. Erdtmann*³ die Struktur I zukommt. *K. Freudenberg* und Mitarbeiter⁴ haben in jüngster Zeit gezeigt, daß dieser Naturstoff neben anderen Produkten aus dem Coniferylalkohol durch Redoxasen des dem Cambium benachbarten Gewebes der Coniferen entsteht. Seine weitere Dehydrierung führt zum Lignin.

Mit pN tritt, wie auf Grund der bisher gewonnenen Erkenntnisse zu erwarten war, Spaltung ein. Die Isolierung des Azokörpers III gestaltet sich nicht ganz einfach, da voraussichtlich das als zweites Spaltprodukt auftretende bicyclische Mittelstück IVa zur Verharzung neigt. Letzteres kann als cyclisches Halbacetal des symmetrischen Bisoxymethyl-succindialdehyds (IVb) aufgefaßt werden. Seine Anwesenheit konnte jedoch nicht, auch nicht mit Hilfe einer Abfangreaktion, nachgewiesen werden.

* Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* zum 60. Geburtstag gewidmet.

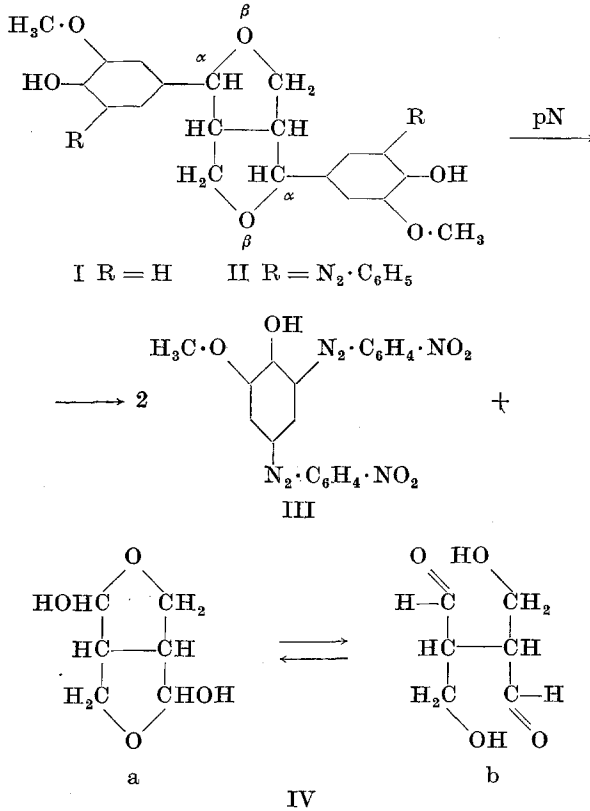
¹ *E. Ziegler*, Österr. Chem.-Ztg. **53**, 31 (1952).

² *E. Ziegler* und *G. Snatzke*, Mh. Chem. **84**, 278, 610 (1953).

³ Ann. Chem. **516**, 162 (1935).

⁴ *K. Freudenberg* und *H. Hübner*, Ber. dtsh. chem. Ges. **85**, 1181 (1952).

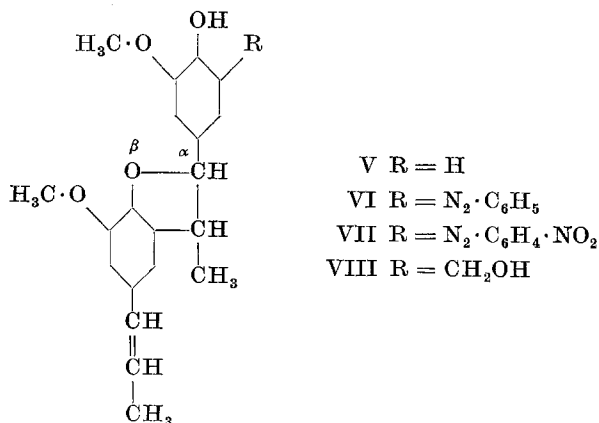
— *K. Freudenberg* und *D. Rasenack*, ebenda **86**, 755 (1953).



Bz vermag Pinoresinol nicht zu spalten, es kommt aber zu einer Umsetzung mit den in den *o*-Stellen noch reaktiven Guajacylkernen (II).

Dieses Verhalten stimmt überein mit dem des Phenolphthaleinmonomethyläthers², welcher durch pN gespalten wird, mit Bz dagegen nur ein Kernkuppelungsprodukt unter Erhaltung des Molekülgerüsts gibt. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß in dem einen Falle ein Lactonsauerstoff, in dem anderen ein acetalartig gebundener Sauerstoff vorliegt. Die lockernde Wirkung dieser β -ständigen Atome ist jedoch so klein, daß nur das stärker wirkende pN eine Spaltung zu erzwingen vermag.

Anders liegen die Dinge beim Dehydro-diisoeugenol (V). Hier sitzt allerdings auch ein O-Atom in β -Stellung zum C₁ des Guajacylkernes, es ist aber ätherartig abgebunden. V entspricht demnach dem 4-Oxy-4'-methoxy-diphenylmethan¹ und es wird wie dieses sowohl mit Bz als auch pN unter Bildung von Kernkuppelungsprodukten (VI und VII) umgesetzt. Mit Formaldehyd und wäßriger Natronlauge reagiert V zur Oxymethylverbindung VIII.



Experimenteller Teil.

(Mikroelementaranalysen: *R. Kretz.*)

1. Pinosresinol (I) mit pN.

a) Pinosresinol wird in 5%iger Natronlauge gelöst und wie üblich mit dem 4fach molaren Überschuß an p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid (pN) gekuppelt. Nach 10 Min. wird mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und der dunkelbraune, amorphe Niederschlag mehrmals mit Alkohol angerieben. Aus Nitrobenzol erhält man das 2,4-Bis-(p-nitrobenzol)-guajacol (III) in schwarzblauen Nadeln vom Schmp. 268°.

C₁₉H₁₄O₆N₆. Ber. N 19,90. Gef. N 19,55.

b) Zum Vergleich wurde Guajacol unter analogen Bedingungen mit pN umgesetzt. Aus Nitrobenzol Nadeln vom Schmp. 269°.

C₁₉H₁₄O₆N₆. Ber. N 19,90. Gef. N 20,10.

2. Pinosresinol (I) mit Bz.

1,79 g Pinosresinol werden in 24 ml 5%iger Natronlauge gelöst und Bz in der etwas mehr als doppeltmolaren (2,2) Menge zugegeben. Während der Kupplung sollen 22 ml NaOH zur Aufrechterhaltung der Alkalität beigesetzt werden. Das wie üblich abgeschiedene Rohprodukt wird in heißem Pyridin gelöst und durch Zugabe von Wasser in Kristallen erhalten. Aus Alkohol-Benzol gereinigt, schmilzt das Kupplungsprodukt II bei 178°. Gelbe Nadeln.

C₃₂H₃₀O₆N₄. Ber. N 9,89. Gef. N 10,15.

3. Dehydro-diisoeugenol (V) mit pN.

0,81 g Dehydro-diisoeugenol werden in 35 ml 5%iger Natronlauge gelöst und mit der doppeltmolaren Menge pN gekuppelt. Das rote, durch Umfällen vorgereinigte, amorphe Kupplungsprodukt wird in Benzol gelöst und über eine Säule von Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei die Verunreinigungen in der Säule bleiben. Das benzolische Eluat hinterläßt beim Eindunsten Kristalle (VI), die aus Essigester gereinigt bei 187° schmelzen.

C₂₆H₂₅O₆N₃. Ber. N 8,95. Gef. N 8,83.

4. *Dehydro-diisoeugenol (V) mit Bz.*

Die unter analogen Bedingungen durchgeführte Kupplung mit Bz liefert ebenfalls ein vorerst amorphes Produkt. Durch Umlösen aus Pyridin-Wasser wird es dann kristallin. Aus Alkohol erhält man das Kupplungsprodukt VII in orangeroten Kristallen vom Schmp. 126°.

$C_{26}H_{26}O_4N_2$. Ber. N 6,51. Gef. N 6,60.

5. *Oxymethyl-dehydro-diisoeugenol (VIII).*

1,08 g Dehydro-diisoeugenol (V) werden in 40 ml 2,5%iger wäbr. Natronlauge gelöst, mit 5 ml 33%igem Formalin versetzt und die Lösung 70 Stdn. auf 50° erwärmt. Das durch Neutralisation mit Essigsäure erhaltene Rohprodukt wird aus Aceton-Wasser vorgereinigt. Aus verd. Alkohol bzw. Toluol prismatische Kristalle vom Schmp. 123 bis 124°. Sie geben eine dunkelgrüne Eisenchloridreaktion.

$C_{21}H_{24}O_5$. Ber. C 70,76, H 6,78. Gef. C 70,93, H 6,66.