

Der β -Guajacyläther des Guajacylglycerins, seine Umwandlung in Coniferylaldehyd und verschiedene andere Arylpropanderivate

(Modellversuche zum hydrolytischen Abbau des Coniferenlignins)

Von

K. Kratzl, W. Kisser, J. Gratzl und H. Silbernagel

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien und dem Österreichischen Holzforschungsinstitut, Wien

(Eingegangen am 27. August 1959)

Eine Variante der *Adlerschen* Synthese für den β -Guajacyläther des Guajacylglycerins (VI) wird beschrieben. Die Spaltung mit Na-fl. NH_3 nach *Schorygina* lieferte neben anderen phenolischen Substanzen etwas Guajacyl-propanol-(2) (X) und Dihydroeugenol (XI), ähnlich dem Fichtenholz.

Bei der hydrolytischen Spaltung gibt VI, neben Guajacyl-aceton (XVIII) und Vanillin, Coniferylaldehyd (XIV).

Da man aus Holz durch ähnliche hydrolytische Abbaumethoden (*Goldschmidt*) mehr Coniferylaldehyd erhält, als vor der Hydrolyse nachweisbar war, scheint die Konfiguration (VI) nicht nur der Progenitor der *Hibbertschen* Ketone (*Adler*), sondern auch eine Maskierung des Coniferylaldehydsystems im Lignin darzustellen, wie Verf. es am Guajacylglycerin (XII) bereits 1946 formuliert hatte. Dies zeigen besonders die Sulfitierung und alkalische Hydrolyse.

Der Sulfitaufschluß von VI lieferte Sulfosäuren, die bei anaerober alkalischer Hydrolyse hohe Ausbeuten an Vanillin und Acetaldehyd ergaben, welche formale Spaltprodukte des Coniferylaldehyd XIV bzw. reale der Sulfosäure XV darstellen.

VI gibt bei alkalischer Hydrolyse allein (also ohne vorhergehenden H-Ioneneinfluß bzw. Sulfitierung) keinen Acetaldehyd und kein Vanillin. Erst durch Sulfitierung wird das spaltbare System gebildet.

Der Guajacylglycerin-baustein (verknüpft vorwiegend in β -Stellung durch Ätherbindung), der nach *Adler* zu etwa 30% im Lignin vorhanden ist und auch die Hauptmenge der Zwischenprodukte der biochemischen Dehydrierung des Coniferylalkohols

(*Freudenberg*) darstellt, dürfte somit für sehr viele Reaktionen verantwortlich sein, die zu einfacheren Bruchstücken des Lignins führen.

So lassen sich zwanglos die wichtigsten Abbauprodukte, z. B. Vanillin (Oxydation), Cyclohexylpropanole (Hydrogenolyse), *Hibbertsche* Körper (Äthanolyse, Acidolyse), Vanillin + Acetaldehyd (Sulfitierung und alkalische Hydrolyse), Acetovanillon + Formaldehyd (Hydrolyse), Guajacylpropanole (Na + fl. NH₃), *Hibbertsche* Körper und Coniferylaldehyd (saure wäßrige Hydrolyse) usw., ableiten.

Aber auch für einen großen Teil des reaktiven Verhaltens des Lignins, z. B. bei der Sulfitierung (*Lindgreen, Adler*) und Methylierung (*Adler, Gierer*) sowie Sulfidierung (*Lindgreen, Gierer*), ist vorwiegend die Benzylalkoholgruppe des Guajacylglycerinsystems in freier oder eventuell verätherter Form verantwortlich.

Bei unseren Versuchen mit markierten Vorstufen des Lignins wurde zur Erlangung von definierten, der C-Folgebestimmung zugänglichen Arylpropan-Abbauprodukten des Coniferenlignins, vorwiegend die Äthanolyse¹ und die Sulfitierung mit nachfolgender anaerober alkalischer Hydrolyse² herangezogen.

Die von *Schorygina*³ entwickelte Spaltung des Lignins mit Na in fl. NH₃ sollte größere Mengen von Guajacylpropanol-(2) (X) und Dihydro-eugenol (XI) geben. Da es sich hier um einen milden Abbau handelt, wurde diese Methode überprüft, um sie zu obigem Zweck zu verwenden.

Dabei sollte die Reaktion an Hand des Guajacylglycerins bzw. seines β-Guajacyläthers, der bisher besten Ligninmodellsubstanz, deren Konstitution nach *Adler*⁴ für die *Hibbertsche* Äthanolyse verantwortlich ist, untersucht werden. *Adler*⁵ hatte das Veratrylglycerin und seinen β-Guajacyläther hergestellt und die Synthese genau beschrieben. Hingegen wurde der Syntheseweg zum Guajacylglycerin-β-äther bisher von *Adler* noch nicht ausführlich veröffentlicht, obwohl bereits Angaben über den Weg und die Zwischenprodukte vorliegen⁵.

¹ K. Kratzl, G. Billek, E. Klein und K. Buchtela, Mh. Chem. **88**, 721 (1957); K. Kratzl und H. Faigle, Mh. Chem. **89**, 708 (1958).

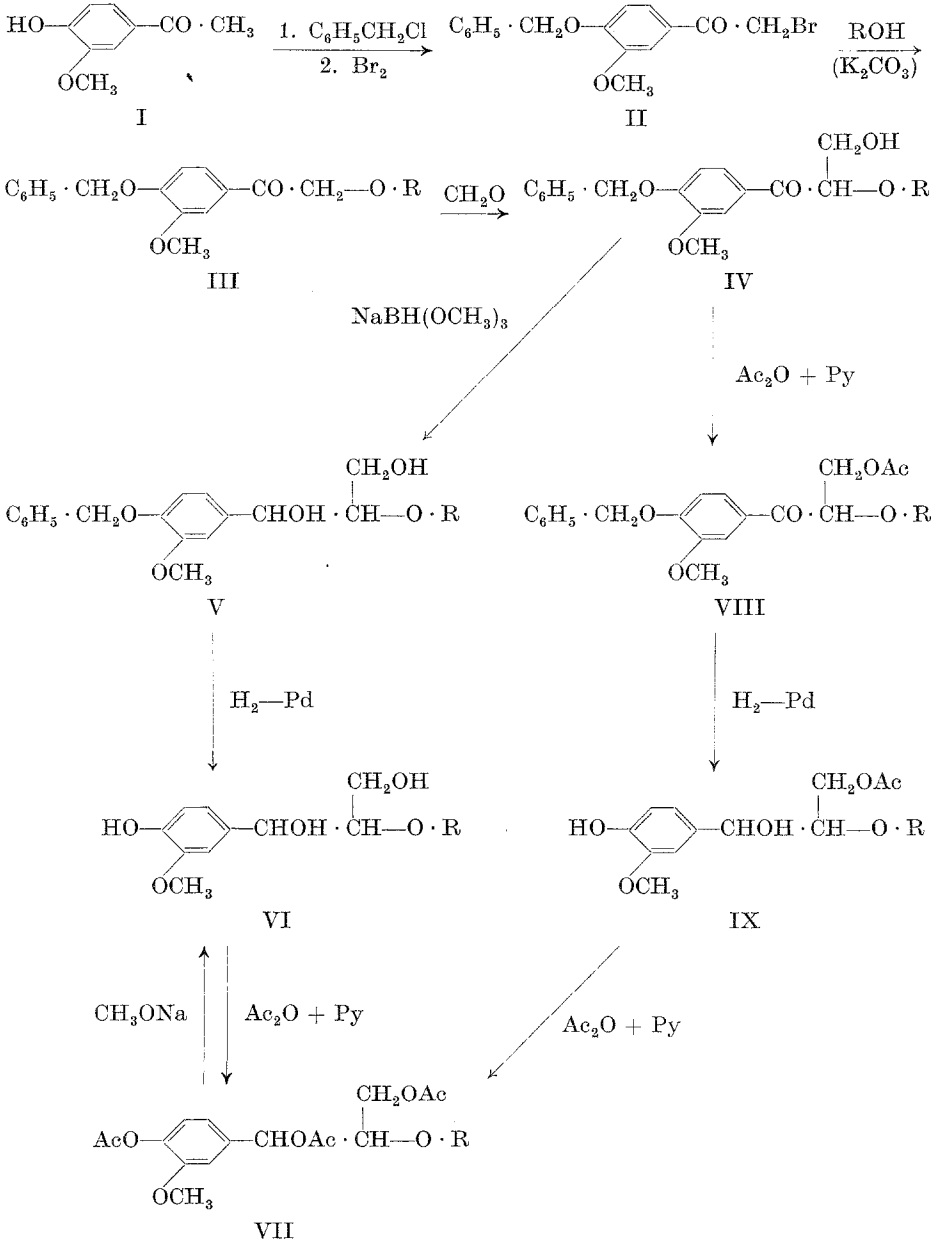
² K. Kratzl und G. Hofbauer, Mh. Chem. **87**, 617 (1956); **89**, 96 (1958).

³ N. N. Schorygina und T. J. Kefely, J. obschtsch. Chim. **17**, 2058 (1947); **18**, 528 (1948); **20**, 1199 (1950); N. N. Schorygina, T. J. Kefely und A. F. Ssemetschkina, J. obschtsch. Chim. **19**, 1558 (1949); A. F. Ssemetschkina und N. N. Schorygina, J. obschtsch. Chim. **23**, 593, 1593 (1953).

⁴ E. Adler und B. O. Lindgreen, Svensk Papperstidn. **55**, 563 (1952); E. Adler und S. Yllner, Acta Chem. Scand. **7**, 570 (1953); E. Adler und K. J. Björkqvist, Acta Chem. Scand. **5**, 241 (1951); E. Adler, J. M. Pepper und E. Eriksoo, Ind. Engng. Chem. **49**, 1391 (1957).

⁵ E. Adler und E. Eriksoo, Acta Chem. Scand. **9**, 341 (1955); E. Adler, B. O. Lindgreen und U. Saedén, Svensk Papperstidn. **55**, 245 (1952).

Der Syntheseweg ist folgender: $\left(R = \text{---} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right)$



Die hier beschriebene Synthese lehnt sich eng an die des Veratrylderivates an*. Der von uns eingeschlagene Weg unterscheidet sich von dem *Adlers* nur durch die Verwendung der Benzylgruppe als Schutz des phenolischen Hydroxyls und die wahlweise Anwendung von Na-Methoxyborhydrid als Reduktionsmittel.

Als Ausgangsprodukt diente Acetoguajacon I. Benzylierung und anschließende Bromierung gab den ω -Brom-acetoguajacon-benzyläther II, der nach Verätherung mit Guajakol ω -(2-Methoxyphenoxy)-acetoguajacon-benzyläther III lieferte. Durch die auch von *Adler* verwendete Formaldehydkondensation entstand der kristallisierte α -(2-Methoxyphenoxy)- β -hydroxy-propioguajacon-benzyläther IV. Wir reduzierten die Ketogruppe mit Natriummethoxyborhydrid zu V und entbenzylierten hydrogenolytisch. Das Endprodukt VI, welches nicht kristallisierte, wurde acetyliert und ergab das kristalline Triacetat VII, dessen Schmp. mit dem des Produktes von *Adler* übereinstimmte. Nach Verseifung wurde VI rein erhalten.

Ein anderer Weg geht über das kristallisierte Monoacetat VIII, das bei der katalytischen Hydrierung IX liefert. Acetylierung von IX gibt wieder das kristallisierte Triacetat VII. Hier sind die Ausbeuten noch besser. Die direkte Hydrierung von IV zu VI verlief unbefriedigend.

Das reine Endprodukt VI ist ein farbloses, glasig erstarrendes Öl, leicht löslich in Alkohol und CHCl_3 , in Wasser nur mäßig löslich. Es sind zwei asymmetrische C-Atome vorhanden; daher müßte die Verbindung in zwei diastereoisomeren Formen existieren. Tatsächlich treten im Papierchromatogramm zwei deutlich getrennte Flecken auf, die auch nach zweimaliger Reinigung über das Triacetat VII erhalten bleiben.

Merkwürdigerweise wurde die Synthese des Spaltproduktes (X) des Guajacylpropanols-(2) von *Schorygina* nicht beschrieben. Dessen Konstitution wurde indirekt bewiesen. X wurde durch katalytische Hydrierung von Guajacylaceton XVIII⁶ mit *Raney-Ni* fast quantitativ erhalten und als Mono- und Bis-phenylurethan charakterisiert. XI ist beschrieben⁷. In dieser Arbeit wurde Isoeugenol katalytisch hydriert. Die Trennung am Papierchromatogramm erfolgt am besten durch Butanol-Eisessig- H_2O (4:1:5) oder Alkohol-konz. NH_3 (9:1).

Die Spaltung von VI wurde mit Na in fl. NH_3 bei Zimmertemperatur durchgeführt. Es entstanden überwiegend phenolische Abbauprodukte,

* Inzwischen wurde uns in einer brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. *Adler* in dankenswerter Weise auch experimentelles Material über die Synthese des Guajacylderivates übermittelt.

⁶ I. A. Pearl und D. L. Beyer, J. org. Chem. **16**, 221 (1951).

⁷ A. v. Wacek und K. Kratzl, Ber. dtsch. chem. Ges. **77 B**, 516 (1944); L. Claisen und E. Tietze, Ann. Chem. **449**, 96 (1926); M. Phillips und G. L. Keenan, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1924 (1931).

das Ausgangsprodukt war nicht mehr nachweisbar. X und XI konnten neben anderen Flecken papierchromatographisch nachgewiesen werden.

Die analoge Spaltung von Fichtenholz liefert recht ähnliche Resultate. Auch bei tiefer Temperatur war der Reaktionsverlauf ähnlich. Nur 4,5% im Hochvakuum flüchtiger Substanzen wurden erhalten.

Somit konnten die von *Schorygina*³ angegebenen Ausbeuten an X und XI in dieser Versuchsanordnung noch nicht erreicht werden⁸.

Hydrolyse von VI mit H₂O als Ligninmodellreaktion

Bei der thermischen Hydrolyse des Lignins mit Wasser, einem wichtigen technischen Vorgang⁹, handelt es sich um eine Disproportionierung des Lignins ähnlich der Äthanolyse und Acidolyse¹⁰. Über diese Versuche wird später berichtet werden. Diese Hydrolyse des Holzes geht immer im sauren Medium (abgespaltene Essig- und Ameisensäure, pH etwa 3) vor sich. Verläuft die Hydrolyse somit acidolytisch, müssen auch die *Hibbertschen* Körper entstehen. Diese wurden von *O. Goldschmidt*¹¹ nachgewiesen.

Letzterer isolierte aus Tannenholz und *Brauns* Nativlignin Vanillin XVII, Coniferylaldehyd XIV (Spuren p-Cumaraldehyd), Guajacylaceton XVIII und Vanilloylacetyl XIX. Coniferylaldehyd zählte zu den Hauptmengen, und selbst nach mehrmaliger Hydrolyse (H₂O, 175°, 1 Stde.) konnte er im Hydrolysat nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist, daß aus dem Holzurückstand ein Lignin gewonnen werden konnte, welches eine größere Zahl von konjugierten Seitenketten aufwies als das Ausgangsmaterial (UV-Messung und Phloroglucin/HCl-Reaktion). Somit hat es den Anschein, als ob sich aus einem nicht konjugierten System des Lignins erst nachträglich Coniferylaldehydgruppen bilden. *O. Goldschmidt* vermutete einen eventuellen Übergang vom Guajacylglycerin zu dem Acrolein-(Coniferylaldehyd-) -typus.

Die Versuche von *Goldschmidt* (wäßrige Hydrolyse) wurden voll reproduzierbar gefunden¹². Selbst nach viermaliger Wiederholung der Kochung von Holz mit H₂O (1 Stde., 175°) wurde dasselbe Papierchromatogramm erhalten. Auch *Brauns*-Lignin gab dieselben Produkte.

Das DHP (Zulauf-DHP) nach *K. Freudenberg* gab bei obigen Bedingungen Vanilloylacetyl XIX, Vanillin XVII und Coniferylaldehyd XIV

⁸ Abbaueversuche bei tiefen Temperaturen und längerer Zeit sowie Trennungen mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (*Puschmann*) sind in Arbeit.

⁹ *K. Kratzl* und *H. Silbernagel*, Mh. Chem. **83**, 1022 (1952); *K. Kratzl* und *H. Silbernagel*, Internat. Holzmarkt; Mitt. Österr. Ges. Holzforsch. **7**, 71 (1955); **8**, 9 (1956).

¹⁰ *J. Gratzl*, Dissertation Universität Wien 1959.

¹¹ *O. Goldschmidt*, TAPPI **38**, 728 (1955).

¹² *E. Klein*, Dissertation Universität Wien 1956.

(merkwürdigerweise fehlte Guajacylacetone). *T. Higuchi*¹³ konnte aus ähnlichen DHPs die gleichen Abbauprodukte durch wäßrige Hydrolyse isolieren.

E. Kvasnicka und *McLaughlin*¹⁴ fanden im Butylacetat-extrakt von Sulfitablauge (Gegenstromverteilung) neben anderen Produkten *Hibbert*-sche Körper. Auch dieses wurde mit Hilfe einer einfachen Extraktion bestätigt. Erhalten wurde Vanillin XVII, Vanilloylacetyl XIX und Hydroconiferylalkohol. Sulfitiertes Guajacylglycerin XII gab im Butylacetat-extrakt Vanillin XVII, Vanilloylacetyl XIX und Guajacylacetone XVIII¹². Bemerkenswert ist, daß auch hier eine Acidolyse stattgefunden hat. Hingegen gab alkalisch behandeltes Guajacylglycerin (z. B. sulfidiertes) und Sulfitablauge diesen Körper nicht. Hier wurde nur Vanillin XVII und Acetovanillon XXVI erhalten¹².

In weiteren Versuchen wurde die Stabilität der Abbauprodukte (*Hibbert*-sche Ketone, Coniferylaldehyd) gegenüber wäßriger Hydrolyse untersucht. So erwies sich, daß auch bei den extremen Bedingungen der „Ligninkondensation“^{3,10} (20 Stdn., 200°) sowohl Fichtenholz als auch *Brauns*-Lignin (BNL) die von *Goldschmidt* gefundenen Körper bis auf Coniferylaldehyd gaben. Dieser ist gegen Säure empfindlich, bei pH 3 (20 Stdn., 200°) wird er vollkommen umgewandelt, es entsteht Vanillin und einige andere Phenole.

BNL gab aber bei pH 3 Coniferylaldehyd. Es scheint so, daß im BNL die Coniferylaldehyd liefernde Komponente verschieden stark, bzw. andersartig vertreten ist. Guajacylacetone und Vanilloylacetyl erwiesen sich stabiler als Coniferylaldehyd. α -Hydroxypropiovanillon XXIII geht in Guajacylacetone XVIII und Vanilloylacetyl XIX über, aber alle werden auch zu Vanillin XVII abgebaut und neue Phenole entstehen.

Für das Auftreten des Coniferylaldehydes könnte die Oxydation der Coniferylalkoholgruppen, wie sie *Lindgreen* fand¹⁵, verantwortlich sein, doch sind diese nur in sehr geringen Mengen vorhanden; hingegen scheint die Guajacylglycerin- β -äthergruppierung nach den ausgezeichneten Untersuchungen *Adlers* einen wesentlichen Anteil ($1/4$ — $1/3$) des Ligninmoleküls auszumachen¹⁶. Es war nun interessant, den β -Äther VI der wäßrigen sauren Hydrolyse zu unterwerfen.

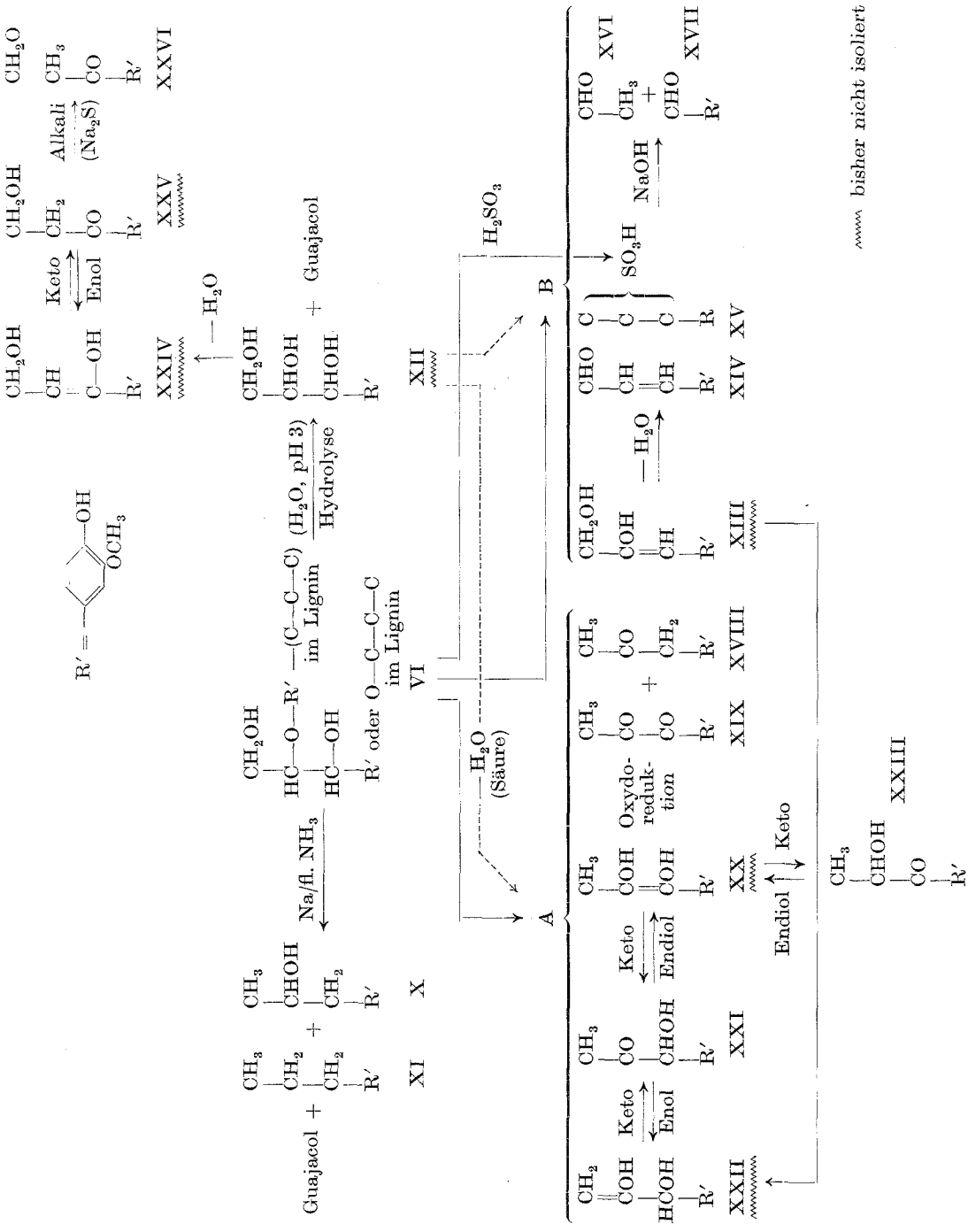
36 mg VI wurden bei pH 3, eingestellt mit Essigsäure, 1 Stde. auf 175° C erhitzt. Neben Vanillin, Guajacol und Guajacylacetone XVIII wurde Coniferylaldehyd XIV erhalten.

¹³ *T. Higuchi*, IV. Internat. Congr. Biochem. (Vienna 1958), Vol. II, 184; Pergamon Press, London.

¹⁴ *E. Kvasnicka* und *R. R. McLaughlin*, Canad. J. Chem. **33**, 637 (1955).

¹⁵ *B. O. Lindgreen* und *H. Mikawa*, Acta Chem. Scand. **11**, 826 (1952).

¹⁶ *E. Adler*, Ind. Engng. Chem. **49**, 1377 (1957); *E. Adler*, *J. M. Pepper* und *E. Eriksoo* (l. c. Fußnote 4).



~~~~~ bisher nicht isoliert

Die Spaltung der Modells substanz VI zu Guajacylaceton bzw. *Hibberts* Keton<sup>17, 18</sup> zeigt Formelgruppe A, zu Coniferylaldehyd Formelgruppe B. Beim Lignin könnten analoge hydrolytische Reaktionen zu dem „Überschuß“ an Coniferylaldehyd führen.

Einen weiteren Übergang der Gruppierung VI zum Coniferylaldehydsystem (Formelgruppe B) zeigt die interessante Sulfitierungsreaktion. Wir haben uns seinerzeit<sup>18, 19</sup> eingehend mit der Struktur der Ligninsulfosäure beschäftigt und bei anaerober alkalischer Hydrolyse der Ligninsulfosäure durch Auffindung des Acetaldehyds neben dem Vanillin auf eine polymere Coniferylaldehyd-hydro-sulfosäurestruktur geschlossen. Es war nun naheliegend, den Äther VI zu sulfitieren und zu spalten.

Bei den üblichen Sulfitierungsbedingungen<sup>2</sup> (4 Stdn., 135°) ging er klar in Lösung. Die hellgelbe Lösung der Sulfosäure gab bei der anaerob alkalischen Hydrolyse (19,6% NaOH, 8 Stdn.) große Mengen (50% d. Th.) flüchtiger Aldehyde, die weit überwiegend aus Acetaldehyd bestanden. Im alkalischen Rückstand konnten große Mengen Vanillin isoliert werden (Ausb. 60%).

Bei der analogen Behandlung des Veratrylglycerin- $\beta$ -guajacyläthers konnten *E. Adler* und *S. Yllner*<sup>20</sup> eine  $\alpha$ -Sulfosäure isolieren, die er nicht analog spalten konnte. Es ist möglich, daß sowohl die Anwesenheit der freien phenolischen OH-Gruppe als auch die etwas anderen Versuchsbedingungen die Dehydratisierung des Guajacylglycerins nach Formelgruppe B bewirkt.

Die Struktur der Sulfosäure XV, die zu Vanillin XVII und Acetaldehyd XVI hydrolysiert wird, ist noch nicht aufgeklärt.

Es ist auch möglich, daß der Äther VI zuerst zur  $\alpha$ -Sulfosäure analog dem Veratrylglycerinderivat<sup>20</sup> sulfitiert und dann erst Wasser abgespalten wird. Auch eine direkte Aufspaltung der C<sub>3</sub>-Kette in C1 + C2 · C3 ist denkbar. Versuche über die Konstitution von XV und den Mechanismus sind in Arbeit. Die alkalische Hydrolyse des Äthers VI unter gleichen Bedingungen (also ohne vorhergehende Sulfitierung) lieferte keinen Acetaldehyd und kein Vanillin.

Wieder ist hier die Analogie zum Holzlignin sehr ausgeprägt, da Holz bzw. Lignin ja bei rein alkalischer Hydrolyse nur Spuren Vanillin + Acetaldehyd liefert (*Adler*), die den geringen Mengen der schon zu Coniferylaldehyd umgewandelten Gruppe (Ursache der Holzfarbreaktionen<sup>21</sup>)

<sup>17</sup> *L. Mitchell* und *H. Hibbert*, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 602 (1944); *J. A. F. Gardner*, *Canad. J. Chem.* **32**, 532 (1954).

<sup>18</sup> *K. Kratzl* (und *I. Khautz*), *Mh. Chem.* **78**, 392 (1948).

<sup>19</sup> *K. Kratzl*, *Mh. Chem.* **78**, 173 (1948); *K. Kratzl*, *Österr. Chem. Ztg.* **49**, 143 (1948); *K. Kratzl* und *F. Rettenbacher*, *Mh. Chem.* **80**, 622 (1949); *K. Kratzl* und *I. Keller*, *Mh. Chem.* **83**, 197 (1952); **83**, 205 (1952).

<sup>20</sup> *E. Adler* und *S. Yllner*, *Svensk Papperstidn.* **55**, 238 (1952).

<sup>21</sup> *E. Adler* und *L. Ellmer*, *Acta Chem. Scand.* **2**, 839 (1948).



des Lignins entsprechen. Durch die Sulfittierung werden die Voraussetzungen geschaffen, daß die nachfolgende Hydrolyse mit Alkali wesentlich höhere Ausbeuten an Vanillin und Acetaldehyd liefert<sup>19</sup>.

Somit ist in der Guajacylglycerin- bzw. deren  $\beta$ -Äthergruppierung VI ein Modell gefunden, das, wie bereits 1946 von uns<sup>18</sup> vorausgesagt, einerseits die Maskierung der *Hibbertschen* Bausteine darstellt, andererseits, wie jetzt an Hand des Modellversuches bewiesen wurde, auch für die Maskierung des Vanillin + Acetaldehyd liefernden Systems im Lignin verantwortlich ist. Es liegt somit eine Gruppierung vor, die bisher den wichtigsten Ligninkriterien Genüge leistet.

### Experimenteller Teil

#### *Guajacylpropanol-(2) (X)*

5 g Guajacylacetone werden in 100 ml Äthanol gelöst und nach Zusatz von 5 ml n/10 NaOH mit Pt-aktiviertem Raney-Ni-Katalysator hydriert. Katalysator: 2 ml Raneynickel (Schüttvolumen in absol. Alkohol) werden durch Dekantieren mit H<sub>2</sub>O in eine wäßrige Suspension übergeführt und mit 125 mg H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O (entsprechend ca. 50 mg Pt) in wenigen ml H<sub>2</sub>O versetzt. Nach Schütteln entfernt man die überschüssige Lösung, wäscht mit dest. H<sub>2</sub>O nach und führt den Katalysator in äthanol. Suspension über.

Nach 30 Min. ist die Aufnahme der äquimolaren Menge H<sub>2</sub> beendet, es wird abfiltriert und über einen Austauscher die NaOH entfernt. Hochvakuumdestillation (100°, 0,1 mm) liefert 95—97% X (farbloses Öl).

Das *Monophenylurethan* erhält man durch Stehenlassen bei 20° mit zweifachem Überschuß Phenylisocyanat. Schmp. 89—90° (aus Benzol).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub> (301,33). Ber. C 67,76, H 6,35, N 4,65.  
Gef. C 67,80, 67,89, H 6,53, 6,39, N 4,82, 4,78.

*Bisphenylurethan*, Schmp. 167—171°.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (420,45). Ber. C 68,55, H 5,75, N 6,66.  
Gef. C 68,52, 68,94, H 5,86, 5,86, N 6,67, 6,48.

#### *Synthese des Guajacylglycerin- $\beta$ -guajacyläthers (VI)*

Guajacolacetat<sup>22</sup>, Ausb. 95%; Acetoguaajacon I<sup>23</sup>, Ausb. 53%; Acetoguaajaconbenzyläther<sup>24</sup>, Ausb. 80%;  $\omega$ -Bromacetoguaajaconbenzyläther II<sup>24</sup>, Ausb. 61%.

#### *$\omega$ -(2-Methoxyphenoxy)-acetoguaajaconbenzyläther III*

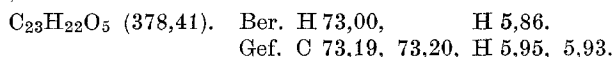
20 g II und 11 ml reines Guajacol werden in 200 ml Aceton gelöst. Unter Rühren werden 16 g gepulvertes K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingetragen und 1 Stde. am Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit ca. 700 ml H<sub>2</sub>O wird dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt und diese Lösung mit 2 n NaOH von überschüssigem

<sup>22</sup> G. Freyss, Bull. Soc. ind. Mulhouse 1899, 44. Chem. Zbl. 1899, 835.

<sup>23</sup> A. Ya. Berlin, S. M. Sherlin und T. A. Serebrinnikova, J. obschtsch. Chim. 19, 759 (1949).

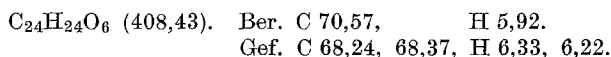
<sup>24</sup> B. Leopold, Acta Chem. Scand. 4, 1523 (1950).

Guajacol befreit. Nach Eindampfen im Vak. hinterbleibt ein gelbes Öl, das, in 100 ml heißem Alkohol gelöst, hellgelbe Kristalle gibt. Schmp. 103—104° (aus Alkohol). Ausb. 19 g (84% d. Th.).



*$\alpha$ -(2-Methoxyphenoxy)- $\beta$ -hydroxy-propioquajaconbenzyläther (IV)*

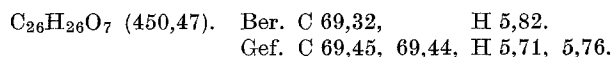
15 g (III) werden fein gepulvert unter Rühren in 120 ml Äthanol suspendiert. Dann werden 0,75 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 2 g Paraformaldehyd zugesetzt und 5 Stdn. bei 20° gerührt. Die Suspension wird mit 3 ml verd. Essigsäure (1:4) neutralisiert und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Alkohol und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und über KOH getrocknet. Schmp. 72—78° (Zers.). Ausb. 14 g (86% d. Th.).



Die Verbindung enthält noch etwas Wasser, bei Trocknen auf höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

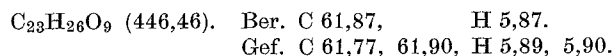
*$\alpha$ -(2-Methoxyphenoxy)- $\beta$ -acetoxy-propioquajaconbenzyläther (VIII)*

14 g (IV) werden in 50 ml Pyridin gelöst und mit 50 ml Essigsäureanhydrid 12 Stdn. stehen gelassen. Das Lösungsmittel wird im Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 84—86°. Ausb. 12,5 g (81% d. Th.).



*Triacetat von VI (VII)*

10 g (VIII) werden in ca. 150 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  suspendiert und nach Zusatz von 500 mg 20proz. Pd—C-Katalysator hydriert. Nach Aufnahme der ber.  $\text{H}_2$ -Menge (ca. 1110 ml) wird filtriert und zur Trockene gedampft. Das zähe Öl wird in 50 ml Pyridin gelöst und 12 Stdn. mit 50 ml Essigsäureanhydrid stehen gelassen. Der nach Eindampfen im Vak. verbleibende Rückstand wird in 50 ml Äthanol gelöst, filtriert und (ev. nach Zusatz eines Impfkristalls) kristallisieren gelassen. Nach 48 Stdn. Stehen im Kühlschrank wird abgesaugt und über KOH getrocknet. Schmp. 106—108°.



*Guajacylglycerin- $\beta$ -guajacyläther (VI)*

6 g (VII) werden in 150 ml trockenem  $\text{CHCl}_3$  gelöst, auf — 40° gekühlt und mit einer Lösung von 1,5 g Na in 60 ml absol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  versetzt. Man läßt im Verlauf von einer halben Stde. auf 0° erwärmen, setzt 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zu und säuert mit 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) an. Nach Abtrennen der organischen Phase mit  $\text{CHCl}_3$  ausschütteln, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  trocknen und im Vak. verdampfen; das schwach gelb gefärbte Produkt wird durch Kochen mit Aktivkohle in  $\text{CH}_3\text{OH}$  farblos. Glasig erstarrendes Öl. Ausb. über 95%.

Im aufsteigenden Papierchromatogramm (S&S 2043b) Äthanol-konz.  $\text{NH}_3$  (9:1) zwei Flecken  $R_F$  0,63 und 0,70. Entwickelt mit *Denis-Folin*-Reagens.

*Reduktion von IV mit NaBH(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*

10 g (IV) wurden in 100 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Bei 20° wird eine Lösung von NaBH(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in THF [hergestellt aus 2,5 g NaH, 8 ml B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und 90 ml THF <sup>25</sup>] unter N<sub>2</sub>-Strom zugetropft. Hierauf wird 1 Stde. gerührt und mit 200 ml H<sub>2</sub>O verdünnt. Nach Neutralisation mit verd. CH<sub>3</sub>COOH wird im Vak. auf die Hälfte eingengt und mit CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Das nach Trocknen und Abdampfen des CHCl<sub>3</sub> zurückbleibende Öl wird in CH<sub>3</sub>OH gelöst und nach Zusatz von 500 mg 20proz. Pd—C-Katalysator hydriert. Das so erhaltene Produkt wird, wie beschrieben, zum Triacetat (VII) acetyliert. Ausb. 5,1 g (42,5% d. Th.).

*Spaltung von VI mit Na in flüss. NH<sub>3</sub>*

1 g (VI) wird in 250 ml flüss. NH<sub>3</sub> gelöst (Edelstahlautoklav) und portionenweise mit 1,5 g Na versetzt. Nach 60stdg. Stehen bei Zimmertemp. wird der NH<sub>3</sub> durch das Ventil abgelassen, das NaNH<sub>2</sub> mit Alkohol zersetzt, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und mit Äther extrahiert.

Papierchromatogramm (S&S 2043b) Äthanol-konz. NH<sub>3</sub> (9:1) aufsteigend.  $R_F$  der Flecken 0,66, 0,85, 0,91.  $R_F$  von VI 0,63, 0,70.

*Spaltung des Fichtenholzes mit Na in flüss. NH<sub>3</sub>*

Extrahiertes (Benzol-Äther), fein gemahlenes und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknetes Holz (10 g) wird mit 300 ml flüss. NH<sub>3</sub> und 5 g Na wie oben versetzt. Der Autoklav wird 7 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen (gelegentliches Umschütteln). Aufarbeitung wie oben.

Der ölige phenolische Rückstand wurde im Hochvak. destilliert (0,05 Torr, 100—180°) und lieferte 291 mg Substanz. Papierchromatogramm:

|                                      |      |       |
|--------------------------------------|------|-------|
| $R_F$ in EtOH—NH <sub>3</sub> (9:1): | 0,84 | 0,90. |
| n-BuOH—Py—H <sub>2</sub> O (15:1:1): | 0,82 | 0,89. |

Die  $R_F$ -Werte von Guajacylpropanol-(2) (X) und Dihydroeugenol (XI) in den beiden Lösungsmitteln betragen 0,85 und 0,91 bzw. 0,83 und 0,90. Bei tiefer Temperatur (—30°, 60 Stdn.) wurden analoge Resultate erhalten. Die Ausb. an flüchtigen Substanzen war höher (4,5% der eingesetzten Holzmenge).

*Wäßrige Hydrolyse von VI*

36 mg (VI) wurden in 3 ccm H<sub>2</sub>O und 1 ccm Äthanol am H<sub>2</sub>O-Bad zur Lösung gebracht. Mit einigen Tropfen CH<sub>3</sub>COOH und NH<sub>3</sub> gekocht und 1 Stde. auf 175° im Edelstahlmikroautoklaven erwärmt. Nach Abkühlen mit 5 ml H<sub>2</sub>O versetzt, vom ausfallenden Niederschlag zentrifugiert, nach weiterer H<sub>2</sub>O-Zugabe fällt nochmals etwas aus (zentrifugiert). Dann wird mit NaHCO<sub>3</sub> auf pH 7 gestellt (Trübung zentrifugiert) und die klare hellgelbe Lösung mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, abgedampft, in Äthanol aufgenommen (2 ml) und filtriert.

S&S 2043b wurde am Start mit je 2—30 cmm dieser 1proz. alkohol. Lösung versetzt. Lösungsmittelgemisch Benzol-Benzin (Sdp. 110° C)—H<sub>2</sub>O—CH<sub>3</sub>OH (50:50:50:1) absteigend 4 Stdn. (45 cm Laufstrecke). Anfärbung mit *Denis-Folin* oder im Falle des Coniferylaldehyds auch mit Phloroglucin/HCl. Resultat siehe theoret. Teil.

<sup>25</sup> C. Brown und E. J. Mead, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6263 (1953); St. H. Webster und L. M. Dennis, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 3233 (1933); G. Chon, Pharm. Zbl. **52**, 480 (1911); J. Goubeau und U. Böhm, Z. anorg. allg. Chem. **266**, 168 (1951).

*Sulfittierung und alkalische Hydrolyse von Guajacylglycerin- $\beta$ -guajacyläther (VI) und dessen Triacetat (VII)*

500 mg (VI) wurden mit 0,7 g NaOH in 50 ml Wasser gelöst, 2,5 g SO<sub>2</sub> eingeleitet, wobei der Äther wieder unter Gelbfärbung als Öl ausfiel, die heterogene Mischung quantitativ in ein Bombenrohr gebracht und während 4 Stdn. bei 130—135° Luftbadtemp. unter Schütteln gelöst. Die schwach gelbe, klare Lösung wurde unter Durchleiten von reinem N<sub>2</sub> bei 80° unter Rückfluß vom überschüssigen SO<sub>2</sub> befreit, sodann 12 g NaOH zugefügt und nun unter Konstanthalten des Flüssigkeitsvolumens durch 8 Stdn. bei einer Badtemp. von 140° destilliert (N<sub>2</sub>-Strom). Bei konstanter Destillationsgeschwindigkeit wurden in 8 Stdn. 200 ml Destillat gesammelt. Nach 2, 4, 6 und 8 Stdn. wurde das jeweils vorhandene Destillat (50 ml) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt (2 g Hydrazin mit 50 ml Schwefelsäure in 1 l Wasser) und das erhaltene Hydrazon isoliert. Nach 2 Stdn. waren 69,8 mg, nach 4 Stdn. 112,2 mg, nach 6 Stdn. 149,6 mg und nach 8 Stdn. 169,9 mg Hydrazon ausgefallen, entsprechend einer Ausbeute an Acetaldehyd, von 19,9%, 32,1%, 42,7% und 48,5% der Theorie. Das so erhaltene Produkt wurde aus Äthanol umkristallisiert und durch Schmp. und Mischschmp. (168,5—169,5° unkor.) als 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetaldehyds identifiziert (Papierchromatogramm zur weiteren Identifizierung). Der alkalische Destillationsrückstand wurde neutralisiert und sodann mit Äther extrahiert, der zur Trockene eingedampfte Extrakt mit heißem Wasser aufgenommen, filtriert und mit *m*-Nitrobenzhydrazid in der Siedehitze bei pH 5 gefällt. Das kristallinische Fällungsprodukt (324,0 mg mit 9,00% CH<sub>3</sub>O, statt 9,83% CH<sub>3</sub>O des reinen Hydrazons) wurde aus Methanol umkristallisiert und durch Schmp. und Mischschmp. als Vanillin-*m*-nitrobenzhydrazon identifiziert: Somit betrug die molare Ausb. an Vanillin 60,2% d. Th. (berechnet auf Grund des Methoxygehaltes) und die Ausb. an Acetaldehyd etwa 48,5% d. Th.

Ein Versuch der alkalischen Hydrolyse von *nicht* sulfittiertem Triacetat (VII) ergab unter sonst gleichen Bedingungen keinen wasserdampfllüchtigen Aldehyd und auch keinen Phenolaldehyd. In allen Reaktionsprodukten konnte keine Substanz, die mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin reagierte, nachgewiesen werden. Somit war kein Vanillin und kein Acetaldehyd durch diese Hydrolyse entstanden. Das Triacetat VII wird unter den Bedingungen der alkal. Hydrolyse vermutlich quantitativ verseift, wie die Isolierung von mehr als 80% d. Th. an Essigsäure zeigte.

Der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.