

KARL FREUDENBERG und LEO KNOF

DIE LIGNANE DES FICHTENHOLZES

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

(Eingegangen am 30. September 1957)

Kaltes Aceton löst aus Fichtenholz etwa 0.5 % phenolfreie Stoffe, rund 0.6 % einer hauptsächlich Lignane enthaltenden Fraktion und etwa 0.5 % eines ligninartigen Anteils, der sich vom MW(milled wood)-Lignin nach A. BJÖRKMAN und dem biosynthetischen Lignin oder DHP (Dehydrierungspolymerisat) unter anderem durch einen höheren Oxydationsgrad¹⁾ unterscheidet. Unter den Lignanen sind 4 bekannte und 4—5 neue isoliert worden, deren Konstitution aufgeklärt wurde.

Vor Jahren hat F. E. BRAUNS gezeigt²⁾, daß Fichtenholz (*Picea mariana*, black spruce) an organische Lösungsmittel kleine Anteile abgibt, darunter einen ligninähnlichen. Er wurde „natives“, auch „lösliches“ Lignin genannt und hat lange als Vertreter des unlöslichen Hauptanteils des Lignins gegolten. Bei der Herstellung aus der europäischen Fichte (*Picea excelsa* = *P. abies*) mußten wir niedermolekulare Anteile entfernen. Dabei fand sich, daß im Fichtenholz neben phenolfreien Stoffen (0.5%) und dem ligninartigen Anteil (0.5%) etwa 0.6% Lignane vorkommen. Über ihre Untersuchung wird hier berichtet.

EXTRAKTION UND ERSTE AUFTEILUNG

Das Sägemehl wird mit Aceton perkoliert, das einschließlich des im Holz befindlichen Wassers 15 Vol. % Wasser enthält. Nach Entfernung von Aceton und Wasser wird durch Gegenstromverteilung aufgetrennt. Hierzu dienen Wasser/Formamid (3:1 Vol.-Tle.) und Äther. Der Ligninanteil bleibt in den vordersten Röhren. Über die Ligninfraktion wird später berichtet. Im Überlauf-Verfahren werden durch den Äther zunächst phenolfreie, methoxylarme Stoffe (0.5% des Holzes) entfernt.

Der phenolfreien Fraktion folgen Phenole, hauptsächlich Lignane (0.6% des Holzes). Zur Erkennung der Fraktionen, von denen Tropfen auf Papier gebracht werden, dient neben ultraviolettem Licht, in dem einige fluoreszieren, eine sodaalkalische Lösung von Diazobenzolsulfonsäure. Nach Durchgang von Substanzen, die eine rote (rosa, rot, braunrot, violettrot) Kuppelungsfarbe geben, wird abgebrochen. Jetzt folgen gelb kuppelnde Anteile, zunächst die Hydroxy-matairesinole (IV, IVa oder V) und in einem Abstand, leicht abtrennbar, Liovil (VIII). Zur papierchromatographischen Kennzeichnung dient Formamid als stationäre Phase.

*) Wir danken der RESEARCH CORPORATION NEW YORK für die Gewährung von Mitteln.

¹⁾ Festgestellt nach K. FREUDENBERG in Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] **XI**, 46 [1954].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **61**, 2124 [1939].

WEITERE FRAKTIONIERUNG DER LIGNANE UND PHENOLE

Nach einer im großen und ganzen brauchbaren Regel läßt sich aussagen, daß Guajacylverbindungen, die in *p*-Stellung zum Hydroxyl eine Carbinolgruppe enthalten, mit gelber Farbe kuppeln, während alle übrigen, in denen das Carbinol fehlt oder veräthert ist, eine rote Farbe zeigen. Die rotkuppelnde Lignanfraktion wird in Formamid/Wasser (1:1) durch Äther im Überlaufverfahren in feinere Fraktionen aufgeteilt. Wenn jetzt noch Gemische auftreten, wird mit Chloroform gegen Formamid/Wasser getrennt. Das Verhältnis von Formamid zu Wasser richtet sich nach der jeweiligen Fraktion.

Einzelne der zu trennenden Substanzen bilden in alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat kristalline Addukte³⁾, die durch kaltes Wasser zerlegt werden, zweckmäßig in Gegenwart von Methylenchlorid zur Aufnahme der phenolischen Komponente. Solche Addukte bilden Coniferylaldehyd, (+)- und (±)-Pinoresinol und (–)-Hydroxy-matairesinol, das im Mol.-Verhältnis 1:1 mit Kaliumacetat kristallisiert.

DIE EINZELNEN LIGNANE UND PHENOLE

Schon bei der Vakuumverdampfung der rotkuppelnden Gesamtfraction kristallisiert ein Teil des (–)- α -Conidendrins (I, Sulfitaugenlacton) aus der hinterbleibenden Formamidlösung aus. Im Überlauf des Äthers finden sich

3.4-Divanillyl-tetrahydrofuran (X) (0.1%)⁴⁾. Es ist bisher unbekannt; es kommt vielleicht auch im Lärchenharz vor. Die Anwesenheit im Fichtenholz ist nur chromatographisch belegt.

Coniferylaldehyd (0.5%); er kuppelt zitronengelb und fluoresziert.

Vanillin (0.1%).

(+)-Pinoresinol (II) (1.2%), das bisher nur aus dem Überwallungsharz der Fichte und anderer Coniferen bekannt war. Es scheint von wenig Racemat begleitet zu sein.

(–)-Matairesinol (III) (1%), bisher nicht in der Fichte angetroffen.

(–)- α -Conidendrin (I) (3%, zusammen mit dem vorher auskristallisierten Anteil).

(–)-Lariciresinol (VII) (1%), bisher aus Lärchenharz bekannt, jetzt im Holz und im Überwallungsharz der Fichte angetroffen.

(±)-Oxo-matairesinol (VI) (1%), kristallisierend, bisher unbekannt, wie die voranstehenden Lignane rot bis violett kuppelnd.

(–)-Hydroxy-matairesinol (IV oder IVa) (10%), bisher unbekannt, nicht kristallisierend, wie die folgenden gelb kuppelnd, gibt im Gegensatz zum nächsten ein kristallinisches Kaliumacetat-Addukt. Der Dimethyläther kristallisiert.

(–)-Allo-hydroxy-matairesinol (V oder IVa) (6%), bisher unbekannt, kristallisierend.

(–)-Liovil (VIII) (1.2%), kristallisierend, bisher unbekannt.

Anzeichen liegen vor für 2.5-Diguajacyl-3.4-dimethyl-tetrahydrofuran (XIII).

Die 11 erkannten und isolierten, oben angeführten Anteile der Phenolfraction machen etwa 25% des Acetonextraktes oder 0.4% des Holzes aus. Sie sind begleitet von 40–50 weiteren Phenolen ähnlicher Art, die zusammen rund 12% des Acetonextraktes

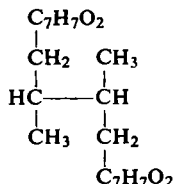
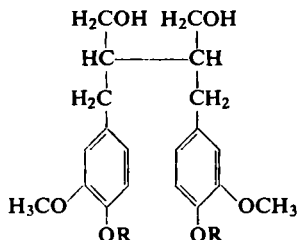
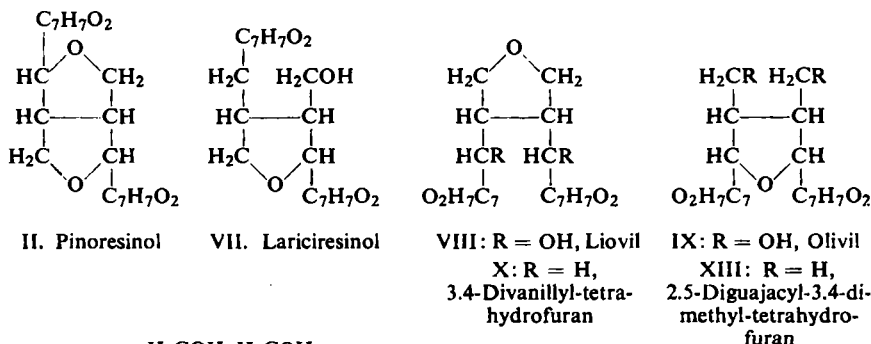
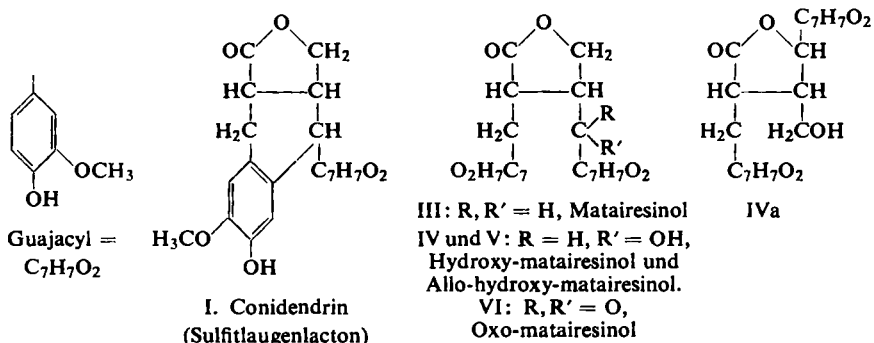
³⁾ A. G. PERKIN, J. chem. Soc. [London] 75, 433 [1899].

⁴⁾ Die Prozentangaben sind geschätzt und beziehen sich auf alles in Aceton Lösliche.

oder 0.2% des Holzes bilden. Die beiden Hydroxy-matairesinole IV und V oder IVa sind mengenmäßig weitaus die wichtigsten Lignane des Fichtenholzes, in dem sie zusammen in einem Betrag von 0.25% vorkommen.

KONSTITUTIONSERMITTLUNG DER LIGNANE

Das (–)-Hydroxy-matairesinol (IV oder IVa) ist bisher nicht kristallinisch, wohl aber chromatographisch rein erhalten worden. Das Verteilungsdiagramm bestätigt die Einheitlichkeit des (–)-Hydroxy-matairesinols. Dieses und das (–)-Allo-hydroxy-matairesinol sind entweder isomer im Sinne IV und IVa oder an der Carbinolgruppe epimer. Beide bilden mit kalter Ameisensäure (–)- α -Conidendrin (I) (dessen Vor-



stufe sie sind) und geben mit Wasserstoff und Palladium in neutraler Lösung (–)-Matairesinol (III). Für die Epimerie ist der Unterschied der Drehung zu gering.

Auch scheint das Hydroxy-matairesinol schon in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Kaliumacetat teilweise in die andere Form umgelagert zu werden. Wenn statt Epimerie eine Isomerie (Tautomerie) im Sinne von IV und IVa vorliegt, sollte IVa rot kupfeln, solange der Lactonring geschlossen ist. Wird er jedoch durch die alkalische Diazoniumlösung geöffnet, so ist gelbe Kupplungsfarbe zu erwarten. Wir müssen die Frage einstweilen offenlassen, ob Epimerie, Ring-Tautomerie oder ein anderes Isomerieverhältnis vorliegt. Vielleicht ist das Hydroxy-matairesinol ein Gemisch Isomerer.

(+)-Oxo-matairesinol (VI) kristallisiert. Im IR-Spektrum zeigt sich eine Carbonylbande. Bei vorsichtiger Hydrierung in Gegenwart von Palladium auf Kieselgur entstehen (–)-Hydroxy-matairesinol und (–)-Allo-hydroxy-matairesinol, hauptsächlich das erstere. Hydrierung in Gegenwart von Palladiummohr ergibt (–)-Matairesinol.

Demnach stimmen (–)- α -Conidendrin, (–)-Matairesinol, die beiden (–)-Hydroxy-matairesinole und (+)-Oxo-matairesinol in der sterischen Anordnung der beiden tertiären C-Atome des Lactonrings überein.

Die kristalline, linksdrehende Substanz, die in Anlehnung an das isomere Olivil⁵⁾ IX (–)-Liovil genannt wurde, gehört zur gelbkuppelnden Gruppe. Durch Hydrierung in Gegenwart von Palladiummohr wird das um 2 Hydroxyle ärmere 3,4-Divanillyltetrahydrofuran (X) erhalten. Daß diese Formel zutrifft, geht aus folgendem hervor: (+)-Pinoresinol und (+)-Lariciresinol VII lassen sich unter Öffnung der Ätherbindungen zu 2,3-Divanillyl-butandiol-(1,4) (XI) hydrieren. Aus diesem entsteht durch Wasserabspaltung mit Kaliumhydrogensulfat die linksdrehende Verbindung X.

(–)-Liovil (VIII) hat an den tertiären C-Atomen des Heterocyclus dieselbe Konfiguration wie (–)-Matairesinol, denn der Dimethyläther des (–)-Matairesinols wird durch Lithiumalanat in den linksdrehenden Dimethyläther XII übergeführt⁶⁾. Der gleiche Dimethyläther entsteht durch Hydrierung des (+)-Pinoresinol-dimethyläthers⁷⁾. Wie oben ausgeführt, läßt sich aus (+)-Pinoresinol das Diol XI gewinnen, das in die linksdrehende Form von X verwandelt werden kann. Ein Lignan der Formel XIII scheint im Fichtenholz vorzukommen. Drehung und Konfiguration sind noch nicht bestimmt.

Die angeführten optisch aktiven Lignane I–XII stimmen in der Konfiguration der beiden die C₆-Einheiten verbindenden mittelständigen C-Atome der Seitenkette überein. Auch die (–)-Dihydro-guajakharzsäure (Dihydro-guajaretsäure, XIV) besitzt diese sterische Anordnung. Ihre in Formel XIV wiedergegebene projizierende Schreibweise entspricht der absoluten Konfiguration⁸⁾. I–XIII sind nicht als Konfigurationsformeln geschrieben.

AUSBLICK

Die Menge der freien Lignane des Fichtenholzes beträgt etwa 2% des gesamten Fichtenlignins. Dieses Zahlenverhältnis sagt nichts darüber aus, ob sie zu den Bau-

⁵⁾ B. L. VANZETTI, *Mh. Chem.* **52**, 163 [1929]; *Reale Accad. Ital., Mem. Cl. Sci. fisiche, mat. natur.* **8**, 411 [1937]. Olivil wird aus dem sehr schwer zugänglichen Olivenharz gewonnen. Wir fanden, daß es in geringer Menge neben anderen Phenolen im Holz der angebauten Oliven vorkommt.

⁶⁾ R. D. HAWORTH und L. WILSON, *J. chem. Soc. [London]* **1950**, 71.

⁷⁾ R. D. HAWORTH und D. WOODCOCK, *J. chem. Soc. [London]* **1939**, 1054.

⁸⁾ A. W. SCHRECKER und J. L. HARTWELL, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 3827 [1957].

steinen des Fichtenlignins gehören oder nicht. Sie lassen wie dieses ihre Herkunft aus der Phenylpropanreihe erkennen. Der Hauptbestandteil, die Hydroxy-matairesinole, stehen auf der Oxydationsstufe¹⁾ Coniferylalkohol – 2H. Ein daraus durch erneute Dehydrierung entstehendes DHP wäre erheblich wasserstoffärmer als das durch degradierende Mahlung löslich gewordene MW-Lignin nach Björkman und das biosynthetische DHP aus Coniferylalkohol, die in diesem Punkte wie in allen übrigen geprüften Eigenschaften übereinstimmen und sich von dem löslichen, die Lignane begleitenden Ligninanteil („natives“ Lignin nach F. E. BRAUNS²⁾) unterscheiden. Er ist ärmer an Wasserstoff. Es ist möglich, daß er Anteile aus der Lignangruppe enthält.

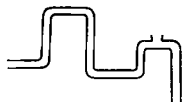
Es ist festgestellt, daß ein Vertreter der Phenylpropanreihe, radioaktiv markiertes Phenylalanin, in der Fichte zunächst isolierbares, radioaktiv markiertes Coniferin^{9,10)} bildet, das alsdann auf die Glucosidase sowie die Laccase und Peroxydase des Holzes¹⁰⁾ trifft und durch sie in Lignin verwandelt wird. Seither ist kein Zweifel mehr möglich, daß Coniferin das Durchgangsprodukt der Ligninbildung des Fichtenholzes ist. Die jetzt aufgefundenen Lignane treten bei diesem Prozeß nicht auf. Sie gehören einem andern, vielleicht dem Harzsystem zugeordneten Stoffwechsel an. Auch sind sie im Gegensatz zu den Ligninbausteinen optisch aktiv.

Über den Vergleich von DHP mit MW-Lignin und löslichem Lignin ist inzwischen vorläufig berichtet worden^{9,10)}.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Extraktion und erste Aufteilung

Eine ausgesuchte 20–30jährige Fichte wird in Stücke zersägt, sofort nach der Fällung entrindet und trocken aufbewahrt. Ast- und harzfreie Stücke werden vom Ende her mit der Kreissäge zu Sägemehl zerkleinert. 3 Perkolatoren mit je 16 l Inhalt werden mit je 4 kg lufttrockenem Holzmehl möglichst gleichmäßig gefüllt. Der Wassergehalt wird an einer Probe bestimmt. Durch die Füllung der Perkolatoren führt ein 10 mm weites Rohr bis unter die durchbohrte Siebplatte. Durch dieses Rohr wird tropfenweise eine Mischung von 85 Vol.-% Aceton und soviel Wasser (etwa 13 Vol.-%) eingefüllt, daß der Wassergehalt mit dem im Holz vorhandenen 15 Vol.-% beträgt. Die Perkolatoren werden durch kontinuierlich arbeitende Überlaufrohre (s. Abbild.) verbunden. Die ersten 20 l Perkolat enthalten 95% und mehr der löslichen Anteile des Holzes. Das beim Ablassen der Perkolatoren anfallende Lösungsmittelgemisch dient als Vorlauf für den nächsten Ansatz. Die Perkolation dauert etwa 10 Tage. Die 20 l Perkolat werden bei 40° i. Vak. eingedampft. Aus 40 kg Holz (wasserfrei berechnet) werden 637 g (1.6 %) einer klebrigen Masse gewonnen. Diese wird



in 400 ccm wasserfreies Aceton eingetragen. Dabei bilden sich 2 Flüssigkeitsschichten und ein geringer Bodensatz, von dem abzentrifugiert wird. Die beiden abgegossenen Schichten werden i. Vak. eingetrocknet. 100 g des jetzt festen Extraktes werden in 100 ccm einer Mischung von Formamid und Wasser (4:1 Vol.-%) gelöst. Die dreimal mit je 60 ccm Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit wird auf die ersten 20 Rohre einer Gegenstromverteilungs-Apparatur mit 200 Rohren zu je 50 ccm verteilt. Der Ätherauszug wird auf 250 ccm verdünnt und auf

⁹⁾ K. FREUDENBERG und F. NIEDERCORN, Heidelberger Akad. Wiss., vorgetragen am 13. 7. 1957; Chem. Ber. **91**, [1958], im Druck.

¹⁰⁾ K. FREUDENBERG, Festschrift RUZICKA, Croat. Chem. Acta **29**, 189 [1957]; Ind. Engng. Chem. **49**, 1384 [1957].

die Rohre 6–15 verteilt. Die weitere Füllung besteht für die Rohre 1–5 und 16–20 aus 25 ccm Äther, der mit Formamid/Wasser (1:3 Vol.-Tle.) gesättigt ist. Die Gläser 21–200 enthalten je 25 ccm einer Lösung von Formamid/Wasser (1:3 Vol.-Tle.), die mit Äther gesättigt ist. In die Rohre 1–20 werden je 10 ccm Wasser gegeben. Der Apparat ist mit einer automatischen Einrichtung zum Nachfüllen versehen, die bei jedem Kippvorgang 25 ccm Äther (mit Formamid/Wasser (1:3) gesättigt) einlaufen läßt. Der Äther tritt aus Glas 200 aus. Die Trennung wird beobachtet durch Tüpfeln auf Filtrierpapier, Prüfung unter der UV-Lampe und sparsames Besprühen mit diazotierter Sulfanilsäure in 2-proz. Natriumcarbonatlösung. Nach 2380 Schüttelvorgängen wurde abgestellt und die in dem Apparat verbliebene untere Phase geprüft. Tab. 1 zeigt eine Übersicht über den Trennungsverlauf. Nach 2380 Schüttelungen wurde der Apparat entleert.

Tab. 1.

Übersicht über den Trennungsverlauf der Gegenstromverteilung eines Fichtenholzextraktes

Bezeichnung d. Fraktion	Überführung Glas Nr.	Kuppl.- Farbe	%	Hauptbestandteile
A	bis 238	kaum	29.3	phenolfreie Stoffe
B	239–660	rot	9.5	Rotkuppelnde Lignane
C	661–1278	gelb	16.2	Hydroxy-matairesinole
D	1279–2100	gelb	3.6	Liovil
E	2101–2380 dazu Glas 120–200	gelb	2.5	Gelbkuppelnde Substanzen
F	Gl. 70–119	gelb	1.7	Gelbkuppelnde Subst.
G	Gl. 35–69	gelb	3.3	Gelbkuppelnde Subst.
H	Gl. 1–34	gelb	9.6	gelöster Ligninanteil
I	Gl. 1–34	gelb	20.3	ungelöster Ligninanteil
			96.0	

Aus den Fraktionen der Ätherphase hinterbleibt nach dem Verdampfen des Äthers wäßriges Formamid. Es wird mit Natriumchlorid gesättigt, mit gesätt. wäßriger Natriumchloridlösung verdünnt und mit Tetrahydrofuran ausgeschüttelt. Dieses wird mit Natriumchloridlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. verdampft. Durch Tüpfeln auf Papier und Prüfung mit Diazobenzolsulfonsäure überzeugt man sich, daß die Ausschüttelung vollständig ist. Auch die in der unteren Phase verbliebenen Fraktionen werden in Tetrahydrofuran übergeführt. Die Lösung wird auf 100 ccm eingeeengt, mit Natriumchloridlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Wie erwähnt, werden durch die Verteilung und Chromatographie etwa 50 Substanzen angezeigt. Weitere Aufteilung ist ohne Zweifel möglich. Im folgenden werden nur die Fraktionen A–D (Tab. 1) beschrieben. In B–D sind die Lignane enthalten.

Von der ungelösten Ligninfraktion wird die Formamid/Wasser-Lösung abgegossen. Der Abguß wird in Tetrahydrofuran übergeführt. Der ungelöste Teil des Lignins wird mit Wasser fest und kann abzentrifugiert und gewaschen werden.

Aufarbeitung der Fraktion A (Tab. 1)

Die phenolfreie Harzfraktion wurde in einem Gemisch von 2.7 l Dimethylformamid, 3 l Methanol, 5 l Cyclohexan und 4.5 l Petroläther (bis 40°) aufgeteilt. Die zum Teil kristallisierenden Substanzen wurden nicht untersucht.

Aus 60 g der Gesamtfraktion ließen sich bei 0.4 Torr und einer langsam auf 300° gestiegenen Temperatur (darüber trat Zersetzung ein) 35 g eines hellgelben Destillates gewinnen.

11) Schmelzpunktsapparat nach KOFLER.

Davon destillierten bei 0.01 Torr bis 180° 14 g, von 180–198° 15 g. Die erste dieser Fraktionen ergab nach der Hydrierung 4.5 g Stearinsäure.

Aufarbeitung der Fraktion B (Tab. 1)

4 Ansätze der rotkuppelnden Phenolfraktion werden vereinigt (37 g Trockengewicht). Bei der Aufarbeitung kristallisiert aus der Formamidlösung, die nach Abdestillieren des Äthers erhalten wird, bereits ein Teil des (–)- α -Conidendrins aus. Aus Ameisensäure und aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt es bei 238°¹¹⁾ und nach Wiedererstarren bei 256° (Mischprobe mit einem authent. Präparat). $[\alpha]_D^{25}$: –71.4° (4 % in Tetrahydrofuran), –54.5° (in Aceton). Unmittelbar aus Ameisensäure umkristallisiert, zeigt es entweder die angegebenen Schmelzpunkte oder es schmilzt bei 242–243°, erstarrt meistens wieder und schmilzt dann bei 262 bis 263°. Ausb. 5 g. In der Mutterlauge befindet sich weiteres Conidendrin neben anderen Lignanen. Sie werden in Tetrahydrofuran übergeführt, vom Lösungsmittel befreit (31 g) und in 80 ccm Formamid gelöst. Jeweils 10 ccm der Lösung werden in die ersten 10 Gläser der Verteilungsapparatur gebracht, mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit 30 ccm Äther überschichtet.⁹ Die übrigen der 200 Gläser werden mit je 25 ccm einer mit Äther gesättigten Mischung von Formamid und Wasser (1:1 Vol.-Tle.) versehen. Während die Schüttel-einrichtung in Gang gesetzt wird, fließt Äther durch eine automatische Einrichtung glasweise hinzu. Die Fraktionen werden, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. 9 Fraktionen (B 1–9) werden aufgefangen, sie sind in Tab. 2 gekennzeichnet. Die angegebenen Mengen beruhen weitgehend auf Schätzung.

Tab. 2. Übersicht über die weitere Auftrennung der Fraktion B aus Tab. 1

Fraktion Nr.	Verteil. Nr. Glas Nr.	% des Einsatz.	Kuppl.-Farbe (Fluoreszenz)	Hauptbestandteile
B 1	bis 347	6	kaum wahrnehmbar	phenolfreie Stoffe
2	348–447	7	zitronengelb (blau)	Coniferylaldehyd, wenig X, wenig Vanillin
3	448–687	21	rot	Pinoresinol, Matairesinol
4	688–1005	20	graurot	Conidendrin, wenig Matairesinol
5	1006–1349	14	rotviolett	Oxo-matairesinol, Conidendrin
6	1350–1728	9	rot	Lariciresinol, wenig Conidendrin
7	1729–1915 u. Glas 160–200	4	rot	Conidendrin, wenig Hydroxy-matairesinole
8	Glas 100–159	7	gelb	Hydroxy-matairesinole
9	1–99	2	gelb	

Um den *Coniferylaldehyd* abzuscheiden, wird die alkohol. Lösung der Fraktion B 2 mit der alkohol. Lösung von Kaliumacetat versetzt. Die Additionsverbindung kristallisiert aus; sie wird mit Wasser übergossen, das wenig Hydrochinon enthält. Der abgesaugte und getrocknete Aldehyd wird aus Benzol in Gegenwart von sehr wenig Hydrochinon umkristallisiert. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmilzt bei 266–269° (Mischprobe). Das alkohol. Filtrat des Adduktes wird eingedampft und der Rückstand mit Methylenchlorid und Wasser behandelt. Die Methylenchloridschicht wird eingedampft, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und mit einer warm bereiteten, erkalteten und filtrierten Lösung von 3 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 100 ccm Alkohol und 2 ccm konz. Salzsäure vereinigt. Das ausgefallene Hydrazon des *Vanillins* wird nach einigen Stdn. abfiltriert. Es wird mit wenig Tetrahydro-

furan ausgekocht und schmilzt gleichfalls bei 266–267° (Mischprobe; die Mischung mit dem vorigen Präparat schmilzt 20–30° tiefer).

$C_{14}H_{12}O_6N_4$ (332.3) Ber. N 16.85 Gef. N 16.89

Das in sehr geringer Menge vorhandene 3,4-Divanillyl-tetrahydrofuran (*X*) wurde lediglich durch chromatographischen Vergleich mit den aus (–)-Liovil (VIII), (+)-Lariciresinol (VII) und (+)-Pinoresinol (II) hergestellten Präparaten identifiziert, sein Vorkommen in der Fichte bedarf der Bestätigung (s. Tab. 4).

3.5 g der hauptsächlich Pinoresinol (II) und Matairesinol (III) enthaltenden Fraktion B 3 werden mit 6 ccm einer kalt gesätt. Lösung von Kaliumacetat in Alkohol verrieben. Der entstehende Kristallbrei wird nach 6 Stdn. abgesaugt und mit alkohol. Kaliumacetatlösung gewaschen. Nach der Zerlegung mit Wasser und Methylenchlorid werden aus letzterem 1.4 g rohes (+)-Pinoresinol (II) gewonnen, das chromatographisch, analytisch und IR-spektroskopisch einheitlich ist und, aus Alkohol umkristallisiert, bei 119–120° schmilzt (reines (+)-Pinoresinol 120–121°; Mischprobe). Die optische Drehung läßt darauf schließen, daß neben 87 % (+)-Pinoresinol 13 % (±)-Pinoresinol vorliegen. Tatsächlich konnte durch wiederholte Kristallisation die Drehung bis auf 94 % (+)-Pinoresinol gesteigert werden (reines (+)-Pinoresinol $[\alpha]_D^{25}$: +84.4°; 5 % in Aceton). Das Diacetat verhielt sich entsprechend.

4 g derselben Fraktion B 3 werden mit 2 g Rückstand von der Gewinnung des Pinoresinols vermischt und in 50 ccm Chloroform gelöst. Die Lösung wird in Glas 2 und 3 der auf Kreislauf geschalteten Gegenstromapparatur gefüllt und mit Formamid/Wasser (4:1 Vol.-Tle.) überschichtet. Die übrigen Gläser werden mit je 25 ccm unterer und oberer Phase des Gemisches von Formamid, Wasser und Chloroform (4:1:5.75 Vol.-Tle.) gefüllt.

Nach 200 Überführungen wird der Inhalt der Gläser 1–35 und 95–200 durch frisches Phasengemisch ersetzt. Nach 380 Überführungen ist die Trennung von Pinoresinol und Matairesinol vollständig. Man läßt jetzt aus Glas 77 die obere Phase kontinuierlich ablaufen. Nach 419 Überführungen wird der Inhalt der Gläser 77–119 und 120–139 abgenommen. Die erste Fraktion enthält Pinoresinol. Es hat dieselbe Drehung wie das über die Kaliumacetat-Verbindung gewonnene. Die Gläser 120–139 enthalten keine Substanz.

Nach 495 Überführungen enthalten die Gläser 142–192 das (–)-Matairesinol (III) (1.26 g Rohprodukt). Es wird aus sehr wenig Alkohol und aus 30-proz. Essigsäure umkristallisiert. Schmp. 116–118°; $[\alpha]_D^{25}$: –45.0° (Aceton, c = 4.2).

$C_{20}H_{22}O_6$ (358.4) Ber. C 67.02 H 6.19 OCH_3 17.32 Gef. C 67.34 H 6.42 OCH_3 17.28

Zum Vergleich diente eine freundlicherweise von Herrn R. D. HAWORTH überlassene Probe; Schmp. (Mischprobe) und IR-Spektren waren identisch. Dimethyläther: Schmp. 129–130° (Mischprobe); $[\alpha]_D^{25}$: –31.8° (Chloroform, c = 1.7). In der Literatur sind angegeben¹²⁾: Matairesinol Schmp. 117–118°, $[\alpha]_D^{25}$: –48.6° (Aceton, c = 2.4); Dimethyläther Schmp. 127–128°; $[\alpha]_D^{25}$: –35.6° (Chloroform, c = 3.7).

Matairesinol ist bisher nur aus dem Harz und Holz der neuseeländischen Conifere *Podocarpus spicatus* isoliert worden.

Die Fraktion B 4 (Tab. 2) wird mit wenig n-Pentanol verrieben und das nach 24 Stdn. kristallisierte (–)- α -Conidendrin (I) abgesaugt. Es wird, wie oben beschrieben, gereinigt und durch Chromatographie, Drehung, Schmelzpunkt (Mischprobe) sowie als Diacetat identifiziert.

4 g der Fraktion B 5 (Tab. 2) werden in 25 ccm Chloroform gelöst und in Glas 3 der mit Formamid, Wasser, Chloroform (3:2.5:6 Vol.-Tle.) gefüllten, auf Umlauf geschalteten Verteilungsapparatur gegeben. Nach 200 Überführungen wird der Inhalt der Gläser 170–190

¹²⁾ R. D. HAWORTH und T. RICHARDSON, J. chem. Soc. [London] 1935, 633.

und 107–130 durch frisches Phasengemisch ersetzt. Ab Überführung 201 wird die obere Phase aus Glas 2 kontinuierlich abgenommen. Nach 375 Überführungen werden erhalten: Aus Glas 80–118 2 g (+)-Oxo-matairesinol; 20–42 0.8 g (–)- α -Conidendrin.

Das (+)-Oxo-matairesinol (VI) kristallisiert beim Verreiben mit der 4fachen Menge Wasser. Es wird aus 500 ccm Wasser mit wenig Kohle umkristallisiert. Das IR-Spektrum hat eine Carbonylbande.

$C_{20}H_{20}O_7$ (372.4) Ber. C 64.50 H 5.41 OCH_3 16.65 Gef. C 64.37 H 5.70 OCH_3 16.62

Die Substanz schmilzt bei 70–72° zu einem zähen Harz. $[\alpha]_D^{25}$: +42.6° (Tetrahydrofuran $c = 4.0$). Das Diacetat wird mit Acetanhydrid/Pyridin (1:1 Mol.) bei 20° gewonnen und fällt bei Zugabe von Wasser als Harz, das nach der Trocknung kristallisiert. Farblose Nadeln aus Alkohol, Schmp. 122–123°.

$C_{24}H_{24}O_9$ (456.4) Ber. C 63.15 H 5.30 OCH_3 13.60 CH_3CO 18.86
Gef. C 62.97 H 5.43 OCH_3 13.56 CH_3CO 19.88

Mit Wasserstoff und Palladium(II)-chlorid entsteht in Essigester (–)-Matairesinol, Schmp. 116–117°, $[\alpha]_D^{25}$: –45.1° (Aceton, $c = 3$). Identifiziert durch Misch-Schmp., IR-Spektrum und Chromatographie.

Wird mit Palladium auf Kieselgur (5 %) in viel Essigester 2 Tage hydriert, so zeigt die chromatographische Prüfung in der Lösung neben Oxo-matairesinol und Matairesinol hauptsächlich Hydroxy-matairesinol und Allo-hydroxy-matairesinol im ungefähren Mengenverhältnis 3:1 an. Aus Kaliumacetat/Alkohol kristallisiert die Kaliumacetat-Verbindung des (–)-Hydroxy-matairesinols, Schmp. 120–122° (Mischprobe).

Die Fraktion B 6 (Tab. 2) enthält reichliche Mengen *Lariciresinol*, das mit einem authent. Präparat identifiziert wurde. Es kristallisiert zum großen Teil. Die Aufarbeitung der Fraktion B 6 und 7 (Tab. 2) lohnt sich nicht.

Aufarbeitung der Fraktion C (Tab. 1)

Mit dieser Fraktion wird B 8 (Tab. 2) vereinigt. Zur Trennung der beiden Hydroxy-matairesinole wurden 10 g des Gemischs in 15 ccm Formamid und 3 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird auf die Gläser 3–7 der Verteilungsapparatur verteilt. Dazu werden je 19 ccm Wasser und 25 ccm Chloroform gegeben. Die übrigen Gläser werden mit Formamid, Wasser und Chloroform (1:3.5:5 Vol.-Tle.) beschickt. Nach 2630 Überführungen enthalten die Gläser 10–59 (–)-Hydroxy-matairesinol, die Gläser 81–150 (–)-Allo-hydroxy-matairesinol. Nach der üblichen Aufarbeitung werden erhalten:

	Ausbeute	$[\alpha]_D^{25}$ Tetrahydrofuran $c = 4.0$	Alkohol $c = 4$
(–)-Hydroxy-matairesinol (amorph)	2.7 g	– 11.0°	– 6.3°
(–)-Allo-hydroxy-matairesinol (krist.)	4.0 g	– 9.8°	+ 4.9°

Obwohl Hydroxy-matairesinol zur Allo-Verbindung im Verhältnis 5–6:2 vorkommt, ist hier wegen der vorangegangenen Abtrennung des Hydroxy-matairesinols mit Kaliumacetat das Verhältnis umgekehrt.

(–)-Hydroxy-matairesinol bildet eine kristalline Additionsverbindung mit Kaliumacetat. 10 g des Gemisches der beiden Hydroxy-matairesinole werden mit 10 ccm einer gesättigten alkohol. Lösung von Kaliumacetat einen Tag bei 20° aufbewahrt. Die farblosen Prismen werden abgesaugt und mit wenig Propanol gewaschen. Ausb. 6.5 g. Schmp. nach Umkri-

stallisieren aus n-Butanol 126—127°. Die Analyse läßt auf eine Verbindung vom ungefähren Mol.-Verh. 1:1 schließen ($C_{20}H_{22}O_7 + C_2H_3O_2K$). Proben verschiedener Darstellung ergeben:

$C_{22}H_{25}O_9K$ (472.5)

Ber. C 55.95 H 5.33 OCH_3 13.13 CH_3CO 9.11 K 8.27

Gef. C 52.25, 57.64 H 6.49, 6.60 OCH_3 15.07, 15.21, 13.59 CH_3CO 8.99 K 7.60, 7.32

Mit n-Propanol, das mit Kaliumpropionat gesättigt ist, wird gleichfalls ein kristallines Addukt in guter Ausbeute erhalten.

6 g der Kaliumacetat-Verbindung werden in wenigen ccm einer Mischung von 4 Vol.-Tln. Aceton und 6 Vol.-Tln. Wasser gelöst. Dazu werden auf einmal 70 ccm Wasser und 75 ccm Methylenchlorid gegeben. Nach gutem Umschütteln wird das Methylenchlorid abgelassen und die wäßrige Schicht erneut mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die gewaschenen Auszüge werden eingedampft, zuletzt i. Vak. Ausb. 4.4 g einer farblosen Masse, die vor Licht geschützt werden muß. Wegen eines geringen, chromatographisch erkennbaren Gehaltes an Allo-Verbindung muß die Kristallisation wiederholt werden. Die sich rasch ausscheidenden Kristalle der Additionsverbindung dürfen nur wenige Stdn. mit der Kaliumacetatlösung in Berührung bleiben, weil bei längerem Stehenlassen die Allo-Verbindung wieder auftritt. Beim Erwärmen der Mischung verschwinden beide Hydroxy-matairesinole zugunsten einer offenbar höhermolekularen orangegelb kuppelnden Substanz. Die Hydroxy-matairesinole schmecken stark bitter.

$C_{20}H_{22}O_7$ (374.4) Ber. C 64.16 H 5.92 OCH_3 16.58 OH 13.63

Gef. C 63.50 H 6.12 OCH_3 16.50 OH 13.50

Zur Bestimmung der Lactongruppe wird in überschüssiger Natronlauge gelöst, kurz erwärmt, nach Abkühlung an einer Glaselektrode mit 2*N* Säure übertitriert und mit Natronlauge zurücktitriert. Äquivalent-Gew. gef. 381.

(-)-Hydroxy-matairesinolsaures Natrium bildet sich unter Öffnung des Lactonrings folgendermaßen: 1 g des Resinols wird in der Lösung von 1 g Natriumhydroxyd in 1 ccm Wasser bei 60° gelöst. Unter Eiskühlung wird mit 50-proz. Essigsäure genau neutralisiert. Die entsprechende harzige Abscheidung wird kristallinisch und kann nach kurzem Stehen auf Eis abgesaugt und mit natriumacetathaltigem Wasser gewaschen werden. Die Lösung des Salzes in 10 ccm Methanol wird mit 15 ccm Benzol versetzt. Ausb. 0.3 g farblose Prismen.

$NaC_{20}H_{23}O_8$ (414.3) Ber. Na 5.55 Gef. Na 5.37

Beim Ansäuern mit mäßig verd. Essigsäure entstehen Kristalle, die von einem Öl durchsetzt sind.

Die Bestimmung der Guajacylgruppen nach J. GIERER¹³⁾ führte nach Ausmessung der charakteristischen Bande bei 640 μ zu dem für eine Gruppe im Molekül der beiden Hydroxy-matairesinole berechneten Wert.

Die Umsetzung des (-)-Hydroxy-matairesinols mit Dinitrofluorbenzol ergab ein gelbes, amorphes Pulver. Es wurde der Gegenstromverteilung unterworfen, erst mit Methylenchlorid/Methanol/Wasser (5:3.5:1.5 Vol.-Tle.), dann, nach Entfernung von Beimengungen, mit Dimethylformamid/Benzol/Cyclohexan/Wasser (3:2:1:0.6). Schließlich wurde dieselbe Mischung im Verhältnis 5:4.5:1.5:1 angewendet.

$C_{32}H_{26}O_{15}N_4$ (706.6) Ber. C 54.39 H 3.71 N 7.93 OCH_3 8.79

Gef. C 54.61 H 4.00 N 7.69 OCH_3 8.82

Acetat: $C_{34}H_{28}O_{16}N_4$ (748.6) Ber. CH_3CO 5.75 Gef. CH_3CO 6.15, 5.01

¹³⁾ Acta chem. scand. 8, 1319 [1954].

Der Dinitrophenyläther und sein Acetat sind amorph, ebenso das Triacetat und der Trimethyläther des (–)-Hydroxy-matairesinols. Alle diese Substanzen geben richtige Analysenwerte.

Der mit Diazomethan hergestellte *Dimethyläther* kristallisiert dagegen. Schmp. 96–97° aus n-Pentanol. $[\alpha]_D^{25}$: +59.8° ($c = 2.0$, Tetrahydrofuran).

$C_{22}H_{26}O_7$ (402.4) Ber. C 65.66 H 6.51 OCH_3 30.85 Gef. C 65.68 H 6.44 OCH_3 31.01

(–)-*Allo-hydroxy-matairesinol* kristallisiert aus n-Butanol. Schmp. 147–148°. $[\alpha]_D^{25}$: –9.8° (Tetrahydrofuran, $c = 4$).

$C_{20}H_{22}O_7$ (374.4) Ber. C 64.16 H 5.92 OCH_3 16.58 Gef. C 64.10 H 6.27 OCH_3 16.64

(–)-*Matairesinol* aus (–)-*Hydroxy-matairesinol*: 0.5 g (–)-*Hydroxy-matairesinol* werden mit 0.2 g frisch vorbereitetem Palladium in Essigester hydriert. Nach 16 Stdn. ist das Ausgangsmaterial verschwunden. Der Rückstand der filtrierten und i. Vak. eingedampften Lösung wird aus Eisessig/Wasser (3:7) umkristallisiert. (–)-*Matairesinol* von richtiger Drehung und richtigem Schmp. (Mischprobe mit authent. Material) wird mit einer Ausbeute von 71% erhalten. Auch die IR-Spektren sind identisch, ebenso die der Dimethyläther, die gleichfalls richtig schmelzen (Mischprobe).

Auch (–)-*Allo-hydroxy-matairesinol* läßt sich zu (–)-*Matairesinol* hydrieren, wenn auch langsamer und mit weniger guter Ausbeute (50%).

(–)-*Conidendrin*: Die IR-Spektren der beiden Hydroxy-matairesinole zeigen keine Unterschiede. Aus ihrer Lösung in der dreifachen Menge Ameisensäure kristallisiert (–)- α -*Conidendrin* in guter Ausbeute aus. Der Dimethyläther des so gewonnenen Conidendrins gibt bei der Aromatisierung durch Bleitetraacetat das von R. D. HAWORTH und G. SHELDRICK¹⁴⁾ beschriebene Derivat des Phenylnaphthalins. Dieses schmilzt bei 216–217°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 225–227°.

Die Umwandlung des (–)-Hydroxy-matairesinols in (–)-Conidendrin läßt sich polarimetrisch verfolgen. 0.20 g (–)-Hydroxy-matairesinol werden in Meßkölbchen von 5 ccm in einer Mischung von 20 ccm reinem Tetrahydrofuran und 1 ccm konz. Salzsäure gelöst. Die Lösung ist 0.534 n .

Tab. 3. Polarimetrische Verfolgung der Umwandlung von (–)-Hydroxy-matairesinol in (–)-Conidendrin

Min.	10	35	105	260	290	1185	1415	2520	4140	5950	6000
$[\alpha]_D^{25}$	–6.1°	+1.4°	+11.7°	+19.0°	+19.4°	+3.1°	–1.7°	–21.6°	–42.4°	–56.8°	–58.0°

Die anfängliche Linksdrehung geht in eine Rechtsdrehung über, durchläuft nach etwa 300 Minuten ein Maximum, um dann wieder zur Linksdrehung überzugehen und bei der Drehung des (–)- α -Conidendrins auszulaufen. Offenbar entsteht zunächst unter Waldenscher Umkehrung ein rechtsdrehendes Chlorid vom Typus eines *p*-Hydroxy-benzylchlorids, das sich unter Wiederkkehr der Linksdrehung zum (–)- α -Conidendrin kondensiert. Vom Olivil¹⁵⁾ und Lariciresinol¹⁶⁾ sind entsprechende Umwandlungen bekannt.

Aufarbeitung der Fraktion D (Tab. 1)

(–)-*Liovil* (VIII): 3.5 g der Fraktion D werden mit 8 ccm n-Pentanol verrieben. Die Kristalle werden nach 18stdg. Aufbewahren im Eisschrank abgesaugt und aus Methanol/Wasser um-

¹⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1935, 635.

¹⁵⁾ B. L. VANZETTI, Mh. Chem. 52, 163 [1929].

¹⁶⁾ Vgl. H. ERDTMAN in K. PAECH und M. V. TRACEY, Moderne Methoden der Pflanzenanalyse III, Springer-Verlag, Berlin 1955.

kristallisiert. Ausb. 0.8 g (–)-*Liovil* (VIII). Farblose Prismen, Schmp. 173.5–174.5°. $[\alpha]_D^{25}$: –32.8° (Methanol, $c = 4.0$).

$C_{20}H_{24}O_7$ (376.4) Ber. C 63.82 H 6.42 OCH_3 16.49 Gef. C 63.25 H 6.29 OCH_3 16.57

Tetraacetat: Kristalle aus Alkohol. Schmp. 124–125°.

$C_{28}H_{32}O_{11}$ (544.5) Ber. C 61.76 H 5.92 OCH_3 11.39 CH_3CO 31.60
Gef. C 62.01 H 6.24 OCH_3 11.62 CH_3CO 30.96

Der in Pentanol lösliche Anteil der Fraktion D wird vom Lösungsmittel befreit und in 375 ccm Chloroform und 375 ccm Wasser warm gelöst. Mit dieser Mischung werden die Gläser 6–20 der Gegenstromapparatur gefüllt. Die übrigen Gläser der auf Kreislauf geschalteten Apparatur werden mit Chloroform/Wasser gefüllt. Nach 185 Überführungen lassen sich aus den Gläsern 90–125 noch 0.36 g kristallinisches *Liovil* gewinnen.

3,4-Divanillyl-tetrahydrofuran (X) aus (–)-*Liovil*: 0.25 g *Liovil* werden in Essigester in Gegenwart von 0.2 g frisch bereitetem Palladiummohr 2 Tage hydriert. Farblose Prismen aus tert.-Butanol. Schmp. 116–117°. $[\alpha]_D^{25}$: –52.2° ($c = 1.4$, Tetrahydrofuran).

$C_{20}H_{24}O_5$ (344.4) Ber. C 69.75 H 6.99 OCH_3 18.02 Gef. C 68.98 H 7.10 OCH_3 17.98

Wird (+)-*Pinoresinol* in Gegenwart von vorhydriertem Palladium(II)-chlorid in Essigester hydriert, bis 2 H_2 je Mol. aufgenommen sind (1½ Stdn.), so läßt sich papierchromatographisch neben *Pinoresinol*, *Lariciresinol* und *2,3-Divanillyl-butandiol-(1,4)* (XI) eine offenbar weiter hydrierte rotviolett kuppelnde Substanz vom R_F -Wert 0.85 (Formamid/Äther) nachweisen.

Das Gemisch wird in derselben Weise mit Kaliumhydrogensulfat zu *3,4-Divanillyl-tetrahydrofuran* (X) dehydratisiert, wie das R. D. HAWORTH und D. WOODCOCK¹⁷⁾ für den Dimethyläther XII beschrieben haben. Ausb. an X 35 %, bezogen auf *Pinoresinol*. Schmp. 116–117° (Mischprobe mit dem aus *Liovil* bereiteten Präparat). Die IR-Spektren, die Drehung und das Chromatogramm sind identisch.

An Stelle von (+)-*Pinoresinol* geht man besser von (+)-*Lariciresinol* aus. Die Hydrierung dauert 40 Min. Die Ausbeute an *3,4-Divanillyl-tetrahydrofuran* beträgt 70 %. Gef. C 69.66, H 7.01, OCH_3 17.96. $[\alpha]_D^{25}$: –51.8° ($c = 4.0$, Tetrahydrofuran).

Tab. 4. R_F -Werte und Laufzeiten von X und VII in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	mit Formamid gesättigt (g) oder halbgesättigt (h)	X R_F	Laufzeit Stdn.	VII R_F	Laufzeit Stdn.	
Äther	g	0.67	2 ³ / ₄	g	0.14	2 ³ / ₄
Chloroform	g	0.91	3	g	0.38	3
Acetaldehyd-dimethylacetal	h	0.68	3	h	0.43	3
Trichloräthylen	g	0.67	4 ¹ / ₄			
Chlorbenzol	g	0.66	4	g	0.04	4
Acetaldehyd-diäthylacetal	h	0.64	3 ¹ / ₂	h	0.18	3 ¹ / ₂
Benzol	g	0.61	4	g	0.03	4
Tetrachlorkohlenstoff	g	0.35	4 ¹ / ₂			
Cyclohexan	g	0.02	7			
Methylenchlorid				h	0.41	3
				g	0.34	

Zur Kennzeichnung der Substanz X, die wahrscheinlich im Fichtenholz vorkommt, seien die R_F -Werte mitgeteilt. Die des *Lariciresinols* (VII) sind beigelegt (Tab. 4). Die Chro-

¹⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1939, 1054.

matogramme wurden absteigend auf Formamid-Papier (s. unten) mit verschiedenen Lösungsmitteln entwickelt.

Papierchromatographie mit Formamid als stationärer Phase

Die Streifen (Schleicher & Schüll 2043 b Mgl) werden 10 Min. in eine frisch bereitete Lösung von Formamid in Essigester (1:4 Vol.-Tle.) eingetaucht. Man preßt zwischen Filtrierpapier ab und läßt den Essigester verdunsten. Als bewegliche, absteigende Phase wird ein mit Formamid nicht mischbares Lösungsmittel verwendet, das mit Formamid frisch gesättigt ist (Aceton/Formamid-Lösung ist nicht haltbar). Wenn die Gefahr einer Entmischung auf dem Papier besteht, wird mit Formamid nur halb gesättigt. Die Temperatur wird während der Chromatographie bei 25° konstant gehalten. Für Substanzen, die stärker hydrophob sind als α -Conidendrin, kann statt der in Tab. 4 angeführten Lösungsmittel Dibutyläther verwendet werden. Lösungsmittel von ähnlicher Wirkung wie Methylenchlorid sind Nitrobenzol und Anisol.

Mit Hilfe von R_F -Werten aus verschiedenen Lösungsmitteln können Substanzen mit einem hohen Grad von Sicherheit identifiziert werden, wenn authent. Vergleichssubstanzen vorliegen. Dies ist bei Lariciresinol und 3.4-Divanillyl-tetrahydrofuran aus Fichtenholz-extrakt geschehen.

Die R_F -Werte können nach der Formel $R_m = \log(1/R_F - 1)$ in R_m -Werte umgerechnet werden, die additiv sind. Bestimmten funktionellen Gruppen kommen daher bestimmte Teilbeträge der R_m -Werte zu¹⁸⁾ (Tab. 5).

Tab. 5. R_m -Werte und Gruppeninkremente verschiedener Verbindungen für das Phasensystem Acetaldehyd-diäthylacetal/Formamid

Verbindung	R_m	Differenz	Inkrement für die Gruppe
Dehydro-diisoeugenol	-0.85	1.76:2 = 0.88	OH (γ)
Dehydro-diconiferylalkohol	0.91		
Hydroxy-matairesinol	1.00	0.75	OH (α)
Matairesinol	0.25		
Liovil	1.28	1.53:2 = 0.76	OH (α)
3.4-Divanillyl-tetrahydrofuran	-0.25		
Oxo-matairesinol	0.63	0.38	α -Ketogruppe
Matairesinol	0.25		
α -Conidendrin	0.42	0.17	Ringschluß unter H_2 -Verlust
Matairesinol	0.25		

Aus derartigen R_m -Werten können mit einiger Wahrscheinlichkeit Voraussagen für R_F -Werte unbekannter Substanzen gemacht werden. Ersetzt man im Olivil (IX) die beiden γ -Hydroxyle durch H, so käme eine Substanz der Formel XIII, das 2.5-Diguajacyl-3.4-dimethyl-tetrahydrofuran, zustande. Der R_m -Wert des Olivils ist 1.69; das Inkrement für 2 γ -Hydroxyle ist 1.76; die Differenz -0.07 entspricht einem R_F -Wert von 0.54.

Eine amorphe Substanz von R_F 0.54-0.55 findet sich unter den rotkuppelnden Begleitern des Coniferylaldehyds in Fraktion B der Tab. 1 und B 2 der Tab. 2. Auch ihr sonstiges Verhalten läßt vermuten, daß ihr die Formel XIII zukommt.

¹⁸⁾ S. G. BROOKS, J. S. HUNT, A. G. LONG und B. MOONEY, J. chem. Soc. [London] 1957, 1157.