

HORST NIMZ

Dehydro-triconiferylalkohol, ein Zwischenprodukt der Ligninbildung *)

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

(Eingegangen am 3. August 1962)

Bei der Bildung des Lignins *in vitro* tritt als Zwischenprodukt der Dehydro-triconiferyl-alkohol (I) auf. Seine Isolierung und Strukturbestimmung werden beschrieben. Unter den Zwischenprodukten der Ligninbildung befinden sich Zimt-alkohole, die durch primäre Alkohole unter sehr milden Bedingungen veräthert werden. Der Monobutyläther (III) des Dehydro-diconiferylalkohols (II) wird beschrieben.

Der Abbau des Coniferenlignins und des künstlichen Lignins zu methylierten Phenolcarbonsäuren hat ergeben, daß beide Präparate grundsätzlich übereinstimmen^{1,2)}. Damit ist die ältere Aussage³⁾ bestätigt, daß die Zwischenprodukte, die bei der Bildung des künstlichen Lignins auftreten, Strukturelemente auch des natürlichen Lignins sind. Vor kurzem konnten zwei trimere Zwischenprodukte beschrieben werden⁴⁾. (Unter di- und trimer werden hier solche Substanzen verstanden, die zwei oder drei Einheiten des dehydrierten Coniferylalkohols enthalten.) Es handelte sich um den Guajacylglycerin- β -pinoresinoläther und die entsprechende Verbindung des Epipinoresinols. Nach der früher eingeführten Zählung⁵⁾ sind dies die Substanzen 16 und 15. Da es nicht gelingt, durch den Abbau des Lignins oligomere Produkte zu isolieren, ist die Ermittlung von Zwischenprodukten der Biosynthese zu einem sicheren Weg der Strukturbestimmung des polymolekularen Naturstoffs geworden.

Aus diesem Grunde wird die Suche nach Zwischenprodukten, deren mehr als 20 ermittelt und aufgeklärt sind, fortgesetzt. Hier wird die Isolierung der Substanz 17 beschrieben, die ein hartnäckiger Begleiter der erwähnten Substanz 16 ist. Sie hat sich als Dehydro-triconiferylalkohol (I) erwiesen. Ihre Isolierung wird auch dadurch erschwert, daß sie mengenmäßig stark hinter der Substanz 16 zurücktritt. Während sich der Anteil der Substanz 16 im Gemisch sämtlicher Zwischenprodukte auf etwa 2% schätzen läßt, dürfte die Menge der Substanz 17 nur ungefähr 1/6 davon betragen. Man erhält die Substanz 17 durch zweimalige Gegenstromverteilung und eine weitere Trennung auf einer Säule mit Kiesel säure in amorpher, chromatographisch einheit-

*) Herr Professor K. FREUDENBERG danke ich für seine Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge während ihrer Ausführung. *H. Nimz*

Dem WIRTSCHAFTSMINISTERIUM BADEN-WÜRTTEMBERG danke ich für die Gewährung von Mitteln. *K. Freudenberg*

¹⁾ K. FREUDENBERG, C.-L. CHEN und G. CARDINALE, *Chem. Ber.* **95**, 2814 [1962].

²⁾ K. FREUDENBERG, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* [Wien], herausgeg. v. L. ZECHMEISTER, Bd. XX, 41 [1962]; K. FREUDENBERG, *Pure and Applied Chemistry* **5**, 9 [1962].

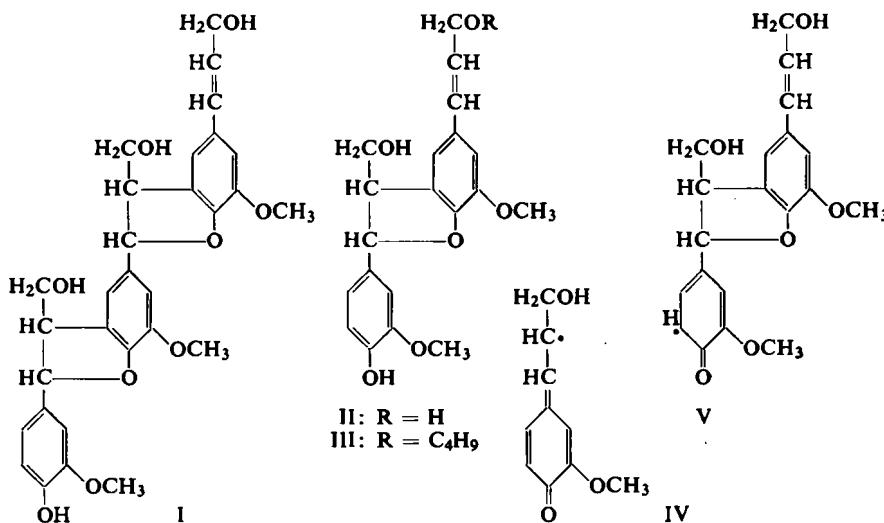
³⁾ K. FREUDENBERG, *J. prakt. Chem.* [4] **10**, 220 [1960].

⁴⁾ K. FREUDENBERG und H. NIMZ, *Chem. Ber.* **95**, 2057 [1962].

⁵⁾ K. FREUDENBERG und B. LEHMANN, *Chem. Ber.* **93**, 1354 [1960].

licher Form. Aus der Bestimmung des Molekulargewichtes geht hervor, daß Substanz 17 drei Einheiten des dehydrierten Coniferylalkohols enthält. Bei gleichem Molekulargewicht und sehr ähnlichen Löslichkeits- und Adsorptionseigenschaften, die bei der Gegenstromverteilung und Chromatographie zum Ausdruck kommen, sollte 17 auch die gleiche Anzahl freier Hydroxylgruppen wie 16 besitzen. Daß dies der Fall ist, ergibt sich aus der Bildung eines Tetraacetats und eines Tetrakis-*p*-brombenzoats. Bei der Umsetzung mit 2,4-Dinitro-fluorbenzol bildet sich ein Mono-dinitrophenyläther. Von den vier Hydroxylen ist demnach eines phenolisch. Mit diazotierter Sulfanilsäure bildet sich ein rotes Kupplungsprodukt. Daraus kann aus Erfahrungsgründen gefolgert werden, daß 17 keine freie Guajacylcarbinolgruppe besitzt.

In Gegenwart von Palladium auf Bariumsulfat nimmt die Substanz 1 Mol. H₂ auf. Demnach sind aus zwei Einheiten des ursprünglichen Coniferylalkohols die aliphatischen Doppelbindungen verschwunden. Zwei Coniferyleinheiten nehmen daher mit ihrer olefinischen Seitenkette an der Verknüpfung teil. Aus diesen Ergebnissen muß für 17 auf die Struktur I geschlossen werden. Wir nennen die Substanz Dehydro-triconiferylalkohol.



Diese Substanz muß sich stufenweise durch Anbau einer Einheit an ein schon vorhandenes Molekül des Dehydro-diconiferylalkohols (II) bilden. Um dies zu prüfen, wurde wie bei der Untersuchung der Substanzen 16 und 15 die dimere Komponente zusammen mit Coniferylalkohol im molekularen Verhältnis 1:1 dehydriert. Wenn dies mit Dehydro-diconiferylalkohol (II) und Coniferylalkohol geschieht, zeigen sich im Chromatogramm der üblichen Dehydrierungsprodukte zwei Substanzen in erhöhter Menge. Die überwiegende ist die Substanz 23, die bereits früher gefunden wurde⁶⁾. Daneben tritt im Chromatogramm, in der Menge gegen 23 stark zurücktretend, aber dennoch deutlich verstärkt, die Substanz 17 auf. Substanz 23 ist ohne Zweifel Guajacylglycerin- β -dehydro-diconiferyläther und entsteht durch

⁶⁾ K. FREUDENBERG und H. TAUSEND, unveröffentlicht. Vgl. I. c.⁴⁾.

Reaktion zwischen dem *p*-Chinonmethidradikal R_β des dehydrierten Coniferylalkohols (IV)²⁾ und dem Aroxyl-Radikal des dehydrierten Dehydro-diconiferylalkohols (II). Bei der Bildung der Substanz 17 (I) reagiert R_β (IV) mit dem Radikal V des dehydrierten Dehydro-diconiferylalkohols. Diese Radikalform ist demnach gegenüber der Aroxylform weniger begünstigt, wie dies auch bei den mesomeren Formen des dehydrierten Coniferylalkohols selbst der Fall ist. Bei dem Pinoresinol scheinen die Verhältnisse ebenso zu liegen. Bei der Bildung der Substanz 16 reagiert das dehydrierte Pinoresinol als Aroxyl; dieses scheint die bevorzugte Form zu sein, in der das Pinoresinol eingebaut wird. Die *ortho*-Chinonmethidform (entsprechend V) des dehydrierten Pinoresinols ist bisher nur in geringer Menge bei der Bildung des Dehydro-dipinoresinols aufgetreten⁷⁾.

Die Konstitution I der Substanz 17 kann auch aus der Lichtabsorption bestätigt werden. Im IR-Spektrum treten für 17 dieselben charakteristischen Banden wie für Dehydro-diconiferylalkohol (II) auf. Ferner haben E. ADLER, S. DELIN und K. LUNDQUIST⁸⁾ gezeigt, daß der hydrierte Dehydro-diconiferylalkohol durch heiße Säure in ein Cumaron-Derivat übergeführt wird, das eine charakteristische starke Absorptionsbande bei 310 m μ besitzt. Behandelt man die hydrierte Substanz 17 auf dieselbe Weise, so tritt diese Bande ebenfalls auf. Ihr Maximum liegt höher als bei dem mit Säure behandelten hydrierten Dehydro-diconiferylalkohol, aber weniger hoch, als zu erwarten war. Die Substanz 17 besitzt 4 asymmetrische C-Atome und müßte demnach in 8 Racematen auftreten. Aus wievielen dieser Racemate die Substanz 17 besteht und in welchem Mengenverhältnis diese vorliegen, kann nicht entschieden werden. Es verwundert daher nicht, daß 17 im allgemeinen nur in amorpher Form erhalten wird. In einem Fall ist es dennoch gelungen, etwa 10% der in Aceton und Cyclohexan gelösten amorphen Substanz 17 zur Kristallisation zu bringen. Der gut kristallisierende Dehydro-diconiferylalkohol (II) ist bisher nur in Gestalt eines der beiden möglichen Racemate beobachtet worden. Auch *cis-trans*-Isomere wurden noch nicht festgestellt.

Im Chromatogramm der Zwischenprodukte⁵⁾ ist die am schnellsten laufende Substanz mit der Ziffer 1 bezeichnet worden. Sie besteht aus einem schwer trennbaren Gemisch, dessen Hauptbestandteil die Konstitution III des Dehydro-diconiferylalkohol-*n*-butyläthers besitzt. Nach der leicht ausführbaren Hydrolyse mit Säure kann das Butanol gaschromatographisch nachgewiesen werden. Der Äther besitzt eine hydrierbare Doppelbindung und gibt mit diazotierter Sulfanilsäure eine rote Farbreaktion. III bildet sich sehr leicht aus II und *n*-Butanol in Gegenwart stark verdünnter Säure bei gewöhnlicher Temperatur. Das erhaltene sirupöse Produkt liefert ein kristallisiertes Bis-[*p*-brom-benzoat], das auch aus der Substanz 1 erhalten wird.

Demnach ist die Substanz 1 (III) kein echtes Zwischenprodukt der Ligninbildung, sondern sie entsteht erst während und nach der Extraktion des Zwischenproduktgemisches mit *n*-Butanol⁵⁾. Bei der Gewinnung der oligomeren Dehydrierungsprodukte aus dem Dehydrierungsgemisch des Coniferylalkohols wird kaltes *n*-Butanol

⁷⁾ K. FREUDENBERG und A. SAKAKIBARA, Liebigs Ann. Chem. 623, 129 [1959].

⁸⁾ Acta chem. scand. 13, 2149 [1959].

verwendet, um die löslichen oligomeren Bestandteile von den polymeren zu trennen. Offensichtlich genügt zur Verätherung die gelinde Wärme, die bei der Entfernung des Butanols bei der Vakuumdestillation angewendet wird im Verein mit Resten des Puffergemisches (pH 5.5) oder entstandener Vanillin- und Ferulasäure. Auch wird das Butanol zur Schonung der Zwischenprodukte niemals völlig verdampft, und oft bleiben Fraktionen, die aus verschiedenen Ansätzen gesammelt werden, lange Zeit in Berührung mit Resten des Butanols stehen. Außer II lassen sich auch andere Lignin-Zwischenprodukte, die eine Benzyl- oder Zimtalkoholgruppe besitzen, mit primären Alkoholen in Gegenwart katalytischer Mengen von Säure veräthern. Deshalb wird neuerdings das Butanol als Extraktionsmittel der Ligninzwischenprodukte vermieden und an seiner Stelle Essigester verwendet. Weil hierbei die Substanz 1 nicht mehr auftritt, kann auf die ausführliche Beschreibung ihrer komplizierten Abtrennung aus dem mit Butanol extrahierten Gemisch verzichtet werden. Da sich früher gezeigt hat⁴⁾, daß im Chromatogramm Ferulasäure-äthylester auftritt (Ausgangsprodukt für die Synthese des Coniferylalkohols; im Chromatogramm⁵⁾ als Substanz 3 bezeichnet), wird jetzt der für die Dehydrierung verwendete Coniferylalkohol aus Methylenchlorid umkristallisiert. Bei der chromatographischen Prüfung muß er sich frei erweisen von nicht umgesetztem Ferulasäure-äthylester sowie von Dihydro-coniferylalkohol, der als Nebenprodukt bei der Reduktion des Ferulasäure-äthylesters mit Lithiumaluminiumhydrid entsteht. Der hydrierte Coniferylalkohol läuft im Papierchromatogramm in den Gemischen I und II um ein geringes schneller als der Coniferylalkohol. Seine Kupplungsfarbe mit diazotierter Sulfanilsäure ist rot, während die des Coniferylalkohols violett ist.

Auch bei der Darstellung des Coniferylalkohols wurde eine Änderung vorgenommen. Nach der Reduktion des Ferulasäure-äthylesters mit Lithiumaluminiumhydrid und der Zerlegung der Salze mit CO_2 und Wasser wurde bisher anhaltend mit Äther extrahiert. Trotz Anwendung großer Mengen von Äther blieb die Extraktion unvollständig. Deshalb wird auch hier Essigester verwendet, von dem sehr viel geringere Mengen nötig sind. Die Lösung wird im Vakuum eingedampft. Die Ausbeute an Coniferylalkohol konnte hierdurch auf 85% gesteigert werden.

Aus der Neigung der Zimtalkohole und Benzylalkohole, sich mit anderen Alkoholen zu veräthern, erklärt sich die Eigenart des Lignins, Alkoholgruppen aufzunehmen. Schon seit langem wird empfohlen^{9, 2)}, bei der Isolierung und Behandlung von Ligninpräparaten Alkohole zu vermeiden¹⁰⁾.

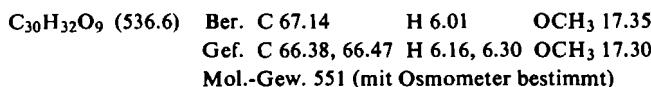
⁹⁾ K. FREUDENBERG: Tannin, Cellulose, Lignin, S. 121, Springer-Verlag, Berlin 1933; K. FREUDENBERG, Lignin, in: Moderne Methoden der Pflanzenanalysen, herausgeg. v. K. PAECH und M. V. TRACEY, S. 508, Springer-Verlag, Berlin 1955.

¹⁰⁾ Vgl. auch K. FREUDENBERG und J. TORRES-SERRES, Liebigs Ann. Chem. 654, 160 [1962].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Chromatographie werden 4 verschiedene Lösungsmittelgemische verwendet. Gemisch I und II wurden früher beschrieben⁵⁾. Die beiden anderen Gemische werden im Dünnschichtchromatogramm auf Silikagel verwendet, und zwar Cyclohexan und Aceton (1:1 Vol., Gemisch III) oder Benzol und Aceton (10:1, Gemisch IV). Als Sprühreagenz für Papier dient eine sehr verdünnte Lösung von diazotierter Sulfanilsäure in 2-proz. Natriumcarbonatlösung. Auf Silikagel lassen sich diese Substanzen durch Besprühen mit konz. Schwefelsäure und Formalinlösung (9:1) und anschließendes Erhitzen auf 120° sichtbar machen. Sämtliche Destillationen werden unter Stickstoff ausgeführt.

Isolierung der Substanz 17: Aus dem Gemisch der Ligninzwischenprodukte erhält man die Substanz zunächst in angereicherter Form durch 2 aufeinanderfolgende Gegenstromverteilungen, wie sie bereits früher für die Isolierung der Substanz 16 beschrieben wurden⁴⁾. Aus der zweiten Verteilung gewinnt man eine Lösung, die etwa gleiche Mengen von 17 und 16 neben geringen Mengen anderer Substanzen enthält. Sie wird bei 1 Torr und 35° Badtemperatur eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in 15 ccm Aceton wird mit 1.5 g Kiesel säure (Mallinckrodt, 100 mesh) und 0.3 g Celite 535 verrührt. Das Aceton wird i. Vak. abdestilliert und das zurückbleibende Pulver auf eine Säule (65 : 2 cm Füllraum), die mit Kiesel säure und Celite (5:1 Gew.) gefüllt ist, aufgetragen. Die Adsorptionsmittel werden vorher mit Cyclohexan und Aceton (2:1 Vol.) eingeschlämmt. Dieses Gemisch wird auch zur Eluierung verwendet. Die Fraktionen (je 5 ccm) 321–410 enthalten die reine Substanz 17. Sie werden filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Lösung des Rückstandes in 2 ccm Aceton wird mit 20 ccm Essigester versetzt und i. Vak. auf etwa 5 ccm eingeengt. Dabei fällt ein Teil von 17 in Gestalt amorpher Flocken aus. Durch Zugabe von 15 ccm Cyclohexan wird die Fällung vollständig. Die abzentrifugierte Substanz wird 3 Tage bei 1 Torr und 70° über P₂O₅ und Paraffin getrocknet. Aus 30 g Coniferylalkohol werden durchschnittlich 26 mg amorphe, chromatographisch einheitliche *Substanz 17* erhalten. *R_F* 0.08 (Gem. I); 0.06 (Gem. II); 0.20 (Gem. III).



Kristallisierter Anteil der Substanz 17: 20 mg amorphe Substanz werden in 1 ccm Aceton und 2 ccm Cyclohexan gelöst. Bei langsamem Eindunsten im offenen Glas kristallisieren 2 mg feine Nadeln aus. Bevor die Lösung verdampft ist, wird dekantiert und getrocknet. Die Kristalle sintern oberhalb von 200° unter Bräunung, sind aber bei 300° noch nicht vollständig geschmolzen. Chromatographisch unterscheiden sie sich nicht von der amorphen Substanz 17.

Hydrierung der amorphen Substanz 17: Die Lösung von 32 mg 17 in 20 ccm Methanol wird mit 25 mg Pd auf Bariumsulfat (10-proz.) versetzt und bei 23° unter 1 at hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ist nach 10 Min. beendet. Die Substanz wird, wie oben beschrieben, aus Aceton, Essigester und Cyclohexan umgefällt. Ausb. 29 mg amorphes Pulver.



In der Warburg-Apparatur unter gleichen Umständen hydriert, nehmen 4.14 mg *Substanz 17* innerhalb von 10 Min. 169 cmm auf. Danach ist die Wasserstoffaufnahme beendet. Ber. 173 cmm, wie der gefundene Wert auf 0° und 1 at umgerechnet.

2,4-Dinitro-phenyläther: Die Lösung von 22 mg *Substanz 17* in 2 ccm Dimethylformamid wird mit 22 mg 2,4-Dinitro-fluorbenzol und 15 mg Natriumhydrogencarbonat 20 Stdn. bei 20° geschüttelt. Danach lässt sich chromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr nach-

weisen. Das Filtrat wird bei 1 Torr und 35° Badtemperatur eingedampft, der Rückstand an Kieselsäure-Celite adsorbiert und auf einer Säule (30 : 1.3 cm), die dasselbe Adsorptionsmittel enthält, mit Cyclohexan/Aceton (2 : 1 Vol.) fraktioniert. Die Fraktionen (je 4 ccm) 112–140 enthalten den reinen Dinitrophenyläther. Sie werden filtriert und i. Vak. eingedampft. Zur Lösung des Rückstands in 1 ccm Essigester werden 6 ccm Cyclohexan gegeben. Die schwach gelben amorphen Flocken werden abzentrifugiert und bei 1 Torr und 50° 5 Tage über P_2O_5 und Paraffin getrocknet. Ausb. 15 mg, R_F 0.29 (Gem. III).

$C_{36}H_{34}N_2O_{13}$ (702.7) Ber. N 3.99 OCH₃ 13.25 Gef. N 4.10, 3.99 OCH₃ 12.84

Tetraacetat: Die Lösung von 27 mg *Substanz 17* in je 1 ccm Pyridin und *Acetanhydrid* wird nach 20 stdg. Stehenlassen bei 20° unter 1 Torr abdestilliert. Der Rückstand wird mehrere Tage i. Vak. über konz. Schwefelsäure und Ätzkali aufbewahrt. Die Lösung des glasigen Produkts in 4 ccm Aceton wird filtriert, mit 15 ccm Cyclohexan versetzt und bei Unterdruck auf etwa 4 ccm eingeengt. Das flockig ausfallende Acetat wird erneut auf die gleiche Weise umgefällt und 1 Woche i. Vak. über P_2O_5 und Paraffin getrocknet. Man erhält 25 mg (71% d. Th.) eines amorphen, chromatographisch einheitlichen Pulvers. R_F 0.56 (Gem. III).

$C_{38}H_{40}O_{13}$ (704.7) Ber. C 64.76 H 5.72 OCH₃ 13.21 COCH₃ 24.44

Gef. C 64.48 H 5.81 OCH₃ 13.50 COCH₃ 24.64

Tetrakis-[*p*-brombenzoyl]-dehydro-triconiferylalkohol: Die Lösung von 16 mg *Substanz 17* in 1 ccm Pyridin wird, mit 40 mg *p*-Brom-benzoylchlorid versetzt, 20 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Durch Zugabe einiger Tropfen Wasser bis zur beginnenden Trübung wird innerhalb von 3 Stdn. etwa gebildetes Säureanhydrid hydrolysiert. Mit 10 ccm Wasser wird ausgefällt und 15 Stdn. bei 3° aufbewahrt. Der dekantierte und getrocknete Rückstand wird auf einer Säule (45 : 1.3 cm) von Kieselsäure/Celite mit Cyclohexan/Aceton (6 : 1 Vol.) fraktioniert. Die Fraktionen mit reinem *p*-Brom-benzoat (R_F 0.73, Gem. III) werden filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 0.5 ccm Essigester gelöst, mit 5 ccm Cyclohexan versetzt, das farblose amorphe Produkt abzentrifugiert und 3 Tage bei 1 Torr und 50° über P_2O_5 und Paraffin getrocknet. Ausb. 22 mg (58% d. Th.).

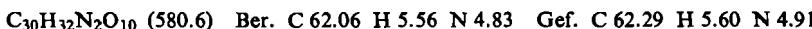
$C_{58}H_{44}Br_4O_{13}$ (1268.7) Ber. Br 25.20 OCH₃ 7.34 Gef. Br 24.98 OCH₃ 7.35

Gemeinsame Dehydrierung von Dehydro-diconiferylalkohol und Coniferylalkohol: Die Lösung von 36 mg *II* in 36 ccm Aceton/Wasser (1 : 1 Vol.) wird mit 0.2 ccm einer 0.02-proz. währ. Peroxydase-Lösung (kristallisierte Peroxydase, C. F. Boehringer) und 2 ccm Citratpuffer (nach SÖRENSEN, pH 5.5) versetzt. Unter Rühren werden aus 2 Tropftrichtern je 18 ccm einer 0.02-proz. währ. H₂O₂-Lösung und einer 0.1-proz. währ. Lösung von *Coniferylalkohol* tropfenweise zugegeben. Bei gleicher Tropfgeschwindigkeit dauert die Zugabe 4 Stdn. 2 Stdn. nach Beginn des Zutropfens werden weitere 0.2 ccm der Peroxydase-Lösung zugesetzt. Schließlich wird die Reaktionslösung mit Natriumchlorid gesättigt und mehrmals mit Essigester ausgeschüttelt, bis die währ. Phase keine Färbung mit diazotierter Sulfanilsäure mehr zeigt. Der Rückstand der eingedampften Essigesterlösung wird in wenigen ccm Aceton gelöst, von Natriumchlorid abfiltriert und mit Gemisch I und Gemisch II chromatographiert. Dabei machen sich, wie oben ausgeführt, die Substanzen 23 und 17 in verstärktem Maße bemerkbar.

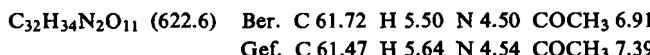
Absorption im Ultraviolet: Die Lösung von 10 mg hydriertem *Dehydro-diconiferylalkohol* in 1 l einer Lösung von Dioxan und Wasser (9 : 1 Vol.), die 7.3 g Chlorwasserstoff enthält (0.2n), zeigt im Ultraviolet ein Maximum bei 282 m μ . 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht, zeigt die Lösung jetzt ein Maximum bei 310 m μ . Zum Vergleich wurden 10 mg hydrierte *Substanz 17* in denselben Mengen des Lösungsmittels gelöst. Auch hier trat in der Kälte ein Maximum bei 282 m μ auf und nach dem Kochen das Maximum bei 310 m μ . Jetzt war die Extinktion höher als im ersten Fall.

Substanz 1 (III): Aus dem mit Butanol extrahierten Gemisch der Zwischenprodukte⁵⁾ erhält man die Substanz 1 als farblosen Sirup durch 2 aufeinanderfolgende Gegenstromverteilungen (Dimethylformamid/Wasser/Äther 1 : 4 : 5 und dann 4 : 1 : 5) mit anschließender Reinigung auf einer Säule mit Kieselsäure/Celite (Cyclohexan/Essigester 2 : 1). Aus 30 g Coniferylalkohol werden etwa 40 mg erhalten. R_F 0.61 (Gem. I); 0.86 (Gem. II); 0.13 (Gem. IV).

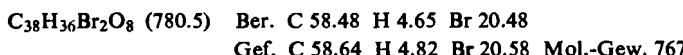
2,4-Dinitro-phenyläther: 21 mg der *Substanz 1* werden mit 19 mg *Dinitrofluorbenzol* und 13 mg Natriumhydrogencarbonat auf Diphenyläther verarbeitet, wie bei Substanz 17 beschrieben. Das Rohprodukt wird auf einer Säule von Kieselsäure/Celite (60 : 1.3 cm) mit Cyclohexan/Essigester (2 : 1 Vol.) gereinigt. Die Fraktionen, die den reinen Dinitrophenyläther enthalten, werden filtriert und i. Vak. eingedampft. Die Lösung des Rückstands in 2 ccm Aceton wird mit 15 ccm Cyclohexan versetzt, erneut auf 5 ccm eingeengt und der Niederschlag abzentrifugiert. Ausb. 22 mg (76% d. Th.), R_F 0.30 (Gem. IV). Zur Analyse wird 48 Stdn. bei 1 Torr und 50° über P_2O_5 und Paraffin getrocknet.



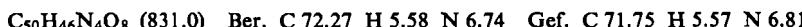
Acetat des Dinitrophenyläthers der Substanz 1: Nach Verdampfen des Acetylierungsgemisches wie oben wird in wenig Aceton gelöst und mit Wasser versetzt. Nach Zugabe eines Tropfens einer wässr. Ammoniumfluoridlösung wird die ausgeflockte Substanz abzentrifugiert, gewaschen, getrocknet und noch einmal umgefällt. Ausb. 61% d. Th. eines amorphen, chromatographisch einheitlichen Pulvers. R_F 0.79 (Gem. IV).



Bis-[*p*-brom-benzoat] der Substanz 1: 21 mg *Substanz 1* werden mit 33 mg *p*-Brom-benzoylchlorid in Pyridin umgesetzt, wie oben beschrieben. Nach Zugabe von 10 ccm Wasser scheidet sich aus der Reaktionslösung das Brombenzoat zunächst als Emulsion ab, die nach mehrstdg. Stehenlassen in der Kälte ausflockt und dekantiert wird. Der Rückstand kristallisiert aus einigen ccm Äthanol. Ausb. 20 mg farbloser Nadeln, Schmp. 118–119°, R_F 0.95 (Gem. IV).



Bis-[*p*-benzolazo-benzoat] der Substanz 1: Die Lösung von 21 mg der *Substanz 1* in 1 ccm Pyridin wird mit 37 mg *Azobenzol-carbonsäure-(4)-chlorid* 20 Stdn. aufbewahrt und bleibt nach Zugabe einiger Tropfen Wasser nochmals 3 Stdn. stehen. Das Pyridin wird an der Öl-pumpe abdestilliert und der Rückstand auf einer Säule von Kieselsäure/Celite (45 : 1.3 cm) mit Cyclohexan/Essigester (6 : 1) aufgetrennt. Die Fraktionen, die das gesuchte Produkt enthalten, werden filtriert und i. Vak. eingedampft; der Rückstand liefert, aus 12 ccm Äthanol umkristallisiert, 23 mg (55% d. Th.) gelbbraune Nadeln, Schmp. 143–144°, R_F 0.94 (Gem. IV).



Hydrolyse der Substanz 1: 2.5 mg der Substanz 1 werden in 2 ccm Aceton/Wasser (1 : 1) gelöst und mit 3.8 mg kristallisierte *p*-Toluolsulfonsäure · H_2O versetzt (0.01 n). Nach 24 Stdn. ist die Substanz 1 etwa zur Hälfte hydrolysiert. Im Chromatogramm tritt *Dehydro-diconiferyl-alkohol* auf und eine weitere gelb kuppelnde Verbindung unbekannter Natur. (R_F 0.16 in Gem. I und 0.05 in Gem. II.) Zum Nachweis des Butanols werden 15 mg Substanz 1 mit 10 ccm 30-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. auf 80° erwärmt. Das Butanol wird mit Wasserdampf abdestilliert, das Destillat (25 ccm) mit Natriumchlorid gesättigt und 3 mal mit je 3 ccm Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und durch vorsichtige Destillation bis auf 0.2 ccm eingeengt. Das *Butanol* wurde gaschromatographisch nachgewiesen (V_R 985 ccm Polypropylenglykol auf „Perkin-Elmer R“, 2 m, 90°, 80 ccm He/Min.).

Bereitung der Substanz I aus Dehydro-diconiferylalkohol (II) und n-Butanol: 200 mg II werden in 10 ccm einer Lösung von 19 mg kristallisierter Toluolsulfonsäure-H₂O in n-Butanol suspendiert und bei 20° geschüttelt. Nach 12 Stdn. ist eine klare Lösung entstanden. Nach weiteren 12 Stdn. ist II chromatographisch nicht mehr nachweisbar. Die Lösung wird mit wenig gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wird an einer Kiesel säure/Celite-Säule (70 : 2 cm) mit Cyclohexan/Essigester (2 : 1) aufgetrennt. Ausb. 96 mg sirupöse Substanz I, von richtigem *R*_F in Gemisch I, II und IV. Das *p*-Brom-benzoat stimmt mit dem oben beschriebenen der Substanz I in Schmp., Misch-Schmp. und *R*_F-Wert überein.
