

KARL FREUDENBERG und VLADAN JOVANOVIC \*

## Weitere Versuche mit deuteriertem Coniferylalkohol

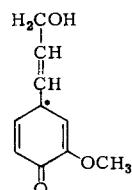
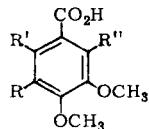
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut  
für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg

(Eingegangen am 21. März 1963)

6- und 2-Deutero-coniferylalkohol wurden enzymatisch zu künstlichem Lignin dehydriert. Dabei verliert die C<sub>9</sub>-Einheit des 6-Deutero-coniferylalkohols 8% ihres Deuteriums und die des 2-Deutero-coniferylalkohols 4%. Daß sich die C-Atome 6 und 2 an der Kondensation beteiligen, geht auch aus dem Vorkommen der methoxylierten *o*-Phthalsäuren unter den Abbausäuren des Lignins hervor.

Vor einiger Zeit haben wir festgestellt<sup>1)</sup>, daß 5-Deutero-coniferylalkohol bei der Dehydrierung zu künstlichem Lignin 45% seines Deuteriumgehaltes einbüßt. Was aus der Kondensationsstelle 5 wird, ist in großen Zügen bekannt: Sie nimmt an der Bildung des Dehydro-diconiferylalkohols teil, indem sie mit dem mittelständigen Kohlenstoffatom einer anderen Einheit reagiert; sie findet sich in den reichlich vertretenen Biphenylbindungen und zu einem geringen Teil in den neuerdings im Lignin gefundenen Diphenylätherbindungen<sup>2,3)</sup>.

Wir haben die gleiche Methodik nunmehr auf 6- und 2-Deutero-coniferylalkohol angewendet. Daß auch diese Stellen bei der Dehydrierung des Coniferylalkohols an Kondensationsreaktionen teilnehmen, wurde gewiß durch die Auffindung der methoxylierten *o*-Phthalsäuren unter den Abbausäuren des Lignins. Von 100 Einheiten des 6-Deutero-coniferylalkohols haben im Dehydrierungspolymerat im Mittel verschiedener Versuche 8 Einheiten das Deuterium verloren, bei 2-Deutero-coniferylalkohol beträgt der Verlust durchschnittlich 4%. Dem Verhältnis 45:8:4 der Reaktionsstellen 5, 6 und 2 entspricht ungefähr das Mengenverhältnis der Isohemipinsäure (I) zur Metahemipinsäure (II) zur Hemipinsäure (III) unter den Abbausäuren.



I: R = CO<sub>2</sub>H, R', R'' = H: Isohemipinsäure

II: R' = CO<sub>2</sub>H, R, R'' = H: Metahemipinsäure

III: R'' = CO<sub>2</sub>H, R, R' = H: Hemipinsäure

IV: R<sub>7</sub>

\* Der DEUTSCHEN GESELLSCHAFT FÜR HOLZFORSCHUNG danken wir für die Bereitstellung von Mitteln.

<sup>1)</sup> K. FREUDENBERG, V. JOVANOVIC und F. TOPFMEIER, Chem. Ber. **94**, 3227 [1961].

<sup>2)</sup> K. FREUDENBERG und K.-Ch. RENNER, unveröffentlicht.

<sup>3)</sup> K. FREUDENBERG, C.-L. CHEN und G. CARDINALE, Chem. Ber. **95**, 2825 [1962].

Die Frage, wie bei der Dehydrierung des Coniferylalkohols die Stellungen 6 und 2 in Reaktion treten, kann auf verschiedene Weise beantwortet werden. Wenn der dehydrierte Coniferylalkohol nach der mesomeren Grenzform R $\gamma$  (IV) reagiert, so kann eine nachfolgende Dienon-phenol-Umlagerung zu Reaktionen in 6 und 2 führen. Es ist aber zweifelhaft, ob die Bedingungen für diese Umlagerung bei der Ligninsynthese gegeben sind. Eine andere Erklärung, die sich an Mesomeriebetrachtungen der Phenoxylradikale von EUGEN MÜLLER und Mitarbb.<sup>4-6)</sup> anschließt, sind mesomere Radikale des dehydrierten Coniferylalkohols mit Radikalstellung in 6 und 2. Einfacher und für unseren Zweck ebenso brauchbar ist die Deutung, daß die Stellungen 6 und 2 in beschränktem Umfang am intermolekularen Radikalaustausch des dehydrierten Coniferylalkohols teilnehmen. Dabei läßt sich die Frage aufwerfen, ob der Austausch auch intramolekular sein kann. Wenn Radikalaustausch vorliegt, so verlieren die Zahlen 45, 8 und 4 als Ausdruck für Reaktionen an diesen Stellen an Genauigkeit.

Bekanntlich sind die Laubholzlignine Mischpolymerisate von etwa äquimolekularen Mengen Coniferyl- und Sinapinalkohol. Es interessierte die Frage, wie sich deuterierter Coniferylalkohol bei der gemeinsamen Dehydrierung mit Sinapinalkohol verhält. Es ergab sich, daß bei dem 5-Deutero-coniferylalkohol innerhalb der Fehlergrenzen die entsprechenden Verluste an Deuterium eintraten wie mit dem 5-Deutero-coniferylalkohol allein. Der Coniferylalkohol verhält sich demnach in diesem Copolymerisat bezüglich der Stellung 5 ebenso wie im Reinpolymerisat. Im Coniferenlignin, in dem er 80% der Einheiten bestreitet, wird das nicht anders sein. Schon früher wurde gefunden<sup>7)</sup>, daß die Bauprinzipien des Coniferen- und Laubholzlignins weitgehend übereinstimmen.

Zur Herstellung der Deuteroverbindungen wurden 6- und 2-Brom-vanillin in die Dimethylacetale übergeführt. Mit Butyllithium entstehen daraus die Lithiumsalze des 6- und 2-Lithium-vanillin-dimethylacetals. Umsetzung mit D<sub>2</sub>O und nachfolgende Verseifung führt zu 6- und 2-Deutero-vanillin, das in gewohnter Weise zum Coniferylalkohol aufgebaut wird.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**6-Brom-vanillin-dimethylacetal:** 30 g 6-Brom-vanillin<sup>8)</sup>, 30 g Methanol, 18 g Dimethylsulfit<sup>9)</sup> und 0.7 ccm einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Methanol werden 90 Min. unter Rückfluß gekocht. Hernach wird mit Natriummethylatlösung neutralisiert, i. Vak. eingedampft und mit Äther ausgekocht. Nach Verdampfen des Äthers wird aus Petroläther kristallisiert. Schmp. 67°, Ausb. 22 g (65%). Der Methoxylgehalt bleibt stets 2–3% hinter der Berechnung zurück.

**6-Deutero-vanillin:** Die Lösung von 10 g Acetal in 170 ccm Äther wird bei –50° tropfenweise mit 2.1 Äquiv. äther. Butyllithium-Lösung versetzt. Zuletzt wird die Temperatur 15 Min. bei 0° gehalten und das Gemisch mit 6 ccm 98-proz. Deuteriumoxid versetzt. Anschlie-

4) E. MÜLLER, A. SCHICK, R. MAYER und K. SCHEFFLER, Chem. Ber. **93**, 2649 [1960].

5) E. MÜLLER, R. MAYER, H. D. SPANAGEL und K. SCHEFFLER, Liebigs Ann. Chem. **645**, 53 [1961].

6) E. MÜLLER, A. RIEKER und K. SCHEFFLER, Liebigs Ann. Chem. **645**, 92 [1961].

7) K. FREUDENBERG und G. S. SIDHU, Holzforschung **15**, 33 [1961].

8) L. C. RAIFORD und W. C. STOESSER, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1079 [1927].

9) W. VOSS und E. BLANKE, Liebigs Ann. Chem. **485**, 272 [1931].

Bend wird 90 Min. unter Rückfluß gekocht, mit 150 ccm Wasser verdünnt und mit Kohlensäure gesättigt oder mit Salzsäure schwach angesäuert. Jetzt wird mit Äther ausgeschüttelt, eingedampft und der Rückstand einige Minuten mit 0.5*n* HCl erwärmt und erneut mit nicht zuviel Äther extrahiert. Nach der Trocknung mit Natriumsulfat wird Cyclohexan zugegeben und der Äther langsam abgedunstet. Das *6-Deutero-vanillin* wird aus Cyclohexan umkristallisiert, ist chromatographisch rein und frei von Halogenen. Ausb. 3.2 g (76%). Schmp. 79.5–80°. Im Mittel verschiedener Bestimmungen<sup>10)</sup> betrug der Deuteriumgehalt 0.95 D im Molekül. Eine Probe wurde in 100 Tln. Wasser gelöst und 2 Wochen bei 20° aufbewahrt. Nach der Aufbereitung und Reinigung war der Deuteriumgehalt unverändert.

Der *6-Deutero-coniferylalkohol* wurde nach dem üblichen Verfahren hergestellt und enthielt im Mittel 0.92 Atome Deuterium im Molekül. Zur Umwandlung in künstliches Lignin diente die Vorschrift von K. FREUDENBERG, K. JONES und H. RENNER<sup>11)</sup>.

*2-Deutero-vanillin:* 25 g *2-Amino-vanillin*<sup>12)</sup> aus 2-Nitro-vanillin<sup>13)</sup> werden in 160 ccm warmer *Bromwasserstoffäsäure* (24-proz.) aufgelöst und mit 155 ccm Eiswasser versetzt. Dazu wird bei 8–12° eine Lösung von 10.4 g *Natriumnitrit* in 40 ccm Wasser tropfenweise zugegeben, bis ein kleiner Überschuß an salpetriger Säure bestehen bleibt. Diese Lösung wird portionenweise zu einer Aufschwemmung von 37 g Kupfer(I)-bromid in 120 ccm Wasser gegeben, worauf unter gelegentlichem Schütteln 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt wird. Der Niederschlag wird aus 400 ccm Benzol umkristallisiert. Ausb. an *2-Brom-vanillin* 20 g (60%), Schmp. 153–154°.

Das *Dimethylacetal* wird in einer Ausbeute von 64% erhalten, Schmp. 80°. Die Methoxylwerte liegen um 2–3% hinter den berechneten zurück.

Das Produkt wird, wie oben beschrieben, mit *Butyllithium* und mit *Deuteriumoxid* umgesetzt. Ausb. an *2-Deutero-vanillin* 6.2 g, Schmp. 80°. Im Molekül befinden sich 0.62 Atome Deuterium. Will man den Deuteriumgehalt steigern, so muß man bei der Verkochung mehr Deuteriumoxid aufwenden.

Der daraus hergestellte *Ferulasäureester* enthält im Molekül 0.62 Atome Deuterium und der *Coniferylalkohol* 0.60 Atome.

Das 2-Deutero-vanillin wurde in wäßriger Lösung 3 Wochen bei 20° aufbewahrt. Der Deuteriumgehalt blieb unverändert.

*Dehydrierungspolymerisat:* Bei der Dehydrierung von 6-Deutero-coniferylalkohol wurden pro C<sub>9</sub>-Einheit verloren 8%, 5%, 7%, 13% Deuterium, Durchschnitt 8%. Als in D<sub>2</sub>O dehydriert wurde, betrug der Verlust nur 4%. Diese Zahl ist niedriger, weil während der Dehydrierung 5% Deuterium in die 5-Stellung eintreten<sup>1)</sup>. Bei 2-Deutero-coniferylalkohol betrug der Verlust 0%, 7%, 5%, Durchschnitt 4%. Als in Deuteriumoxid dehydriert wurde, betrug der Verlust 3%.

Ein äquimolekulares Gemisch aus 5-Deutero-coniferylalkohol (0.85 D im Molekül) und Sinapinalkohol ergab bei der Dehydrierung ein Lignin der Zusammensetzung C<sub>9</sub>H<sub>7.34</sub>D<sub>0.25</sub>O<sub>2.56</sub>[OCH<sub>3</sub>]<sub>1.41</sub>. Der Deuteriumverlust betrug 50%. Bei der Dehydrierung der gleichen Komponenten in 88-proz. D<sub>2</sub>O ergab sich C<sub>9</sub>H<sub>7.15</sub>D<sub>0.31</sub>O<sub>2.57</sub>[OCH<sub>3</sub>]<sub>1.43</sub>. Der Deuteriumverlust betrug 36%, denen 5% auf Rechnung des in 5-Stellung eintretenden Deuteriums zugezählt werden dürfen. Im Mittel der beiden Versuche beträgt der Verlust demnach 45.5%. Der

10) N. R. TRENNER und R. W. WALKER, Perkin Elmer Instr. News 4, Nr. 1 [1952].

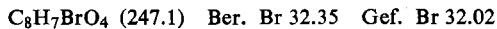
11) Chem. Ber. 96, 1844 [1963].

12) L. C. RAIFORD und W. C. STOESSER, J. Amer. chem. Soc. 50, 2561 [1928].

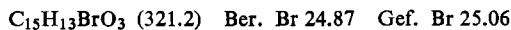
13) D. D. HEY und L. C. LOBO, J. chem. Soc. [London] 1954, 2249.

Coniferylalkohol verhält sich also in bezug auf die Kondensation in der 5-Stellung im Mischkondensat ebenso wie in dem Dehydrierungspolymerisat aus Coniferylalkohol allein.

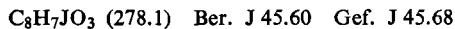
**6-Brom-vanillinsäure<sup>14)</sup>:** Aus dem *Acetat des 6-Brom-vanillins* (Schmp. 164–165°) durch Oxydation mit Permanganat und folgende Verseifung. Nadeln aus Wasser, Schmp. 193°.



**6-Brom-vanillin-benzyläther** wird durch Bromieren von Vanillin-benzyläther oder Benzylethen von 6-Brom-vanillin erhalten, Schmp. 93–94°.



**2-Jod-vanillin** wird aus **2-Amino-vanillin** hergestellt, Schmp. 155°.



---

<sup>14)</sup> Hergestellt von C.-L. CHEN.