

Horst Nimz und Kamalendu Das

Niedermolekulare Spaltprodukte des Lignins, 2¹⁾

Durch Abbau mit Thioessigsäure erhaltene dimere Abbauphenole des Buchenlignins

Aus dem Polymer-Institut der Universität Karlsruhe

(Eingegangen am 19. April 1971)

Durch Abbau des Buchenlignins mit Thioessigsäure werden zwanzig dimere Abbauphenole erhalten, die acht verschiedene Bindungstypen (A–H, S. 2371) im Buchenlignin anzeigen. Aus ihren Ausbeuten läßt sich das ungefähre prozentuale Vorkommen dieser Struktureinheiten im hochmolekularen Lignin abschätzen.

Low Molecular Weight Degradation Products of Lignin, 2¹⁾

Dimeric Phenolic Degradation Products Obtained by Degradation of Beech Lignin with Thioacetic Acid

By degradation of beech lignin with thioacetic acid twenty phenolic dimeric degradation products are obtained, indicating eight different types of structural units (A–H, p. 2371) in beech lignin. From their yields the approximate percentage of occurrence of these structural types in the lignin macromolecule can be estimated.

Bei dem früher beschriebenen¹⁾ Abbau des Buchenlignins mit Thioessigsäure werden neben etwa 50% monomeren 25% des Lignins in Form von dimeren Abbauphenolen erhalten. Da während des Abbaus Ätherbindungen an den Propan-Seitenketten der Phenylpropanbausteine gespalten werden²⁾, stammen diese dimeren Abbauphenole aus C₉-Einheiten des Lignins, die in anderer Weise, vornehmlich durch C–C-Bindungen, miteinander verknüpft sind. Sie sollten daher Auskunft über die Art dieser Verknüpfungen zwischen den C₉-Bausteinen im Buchenlignin geben.

Zur Isolierung der dimeren Abbauphenole wird die durch Gelfiltration aus dem Gesamtabbaugemisch erhaltene Dimerenfraktion D¹⁾ chromatographisch an Kieselgel getrennt. Da die Zahl der Abbauphenole mit ähnlicher Konstitution groß ist, erhält man nur in einzelnen Fällen einheitliche Verbindungen. Meistens erweist es sich dann als vorteilhaft, nach erfolgter Vortrennung die Acetate herzustellen und diese nochmals an Kieselgel zu reinigen.

Die Konstitutionsaufklärung der hier beschriebenen Verbindungen, von denen die Mehrzahl kristallisiert, gelingt mit Hilfe der NMR- und Massenspektren. Für die Auswertung dieser Spektren stand uns eine größere Zahl von Vergleichsspektren zur

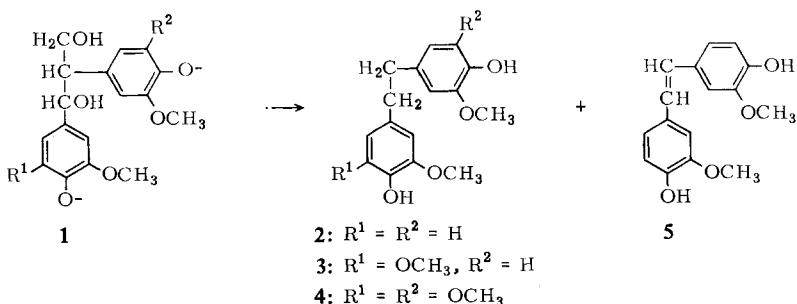
¹⁾ 1. Mitteil.: H. Nimz, K. Das und N. Minemura, Chem. Ber. **104**, 1871 (1971).

²⁾ H. Nimz, Chem. Ber. **102**, 3803 (1969).

Verfügung. Bis auf zwei Verbindungen, deren Konstitutionsaufklärung uns bisher nicht gelang, handelt es sich bei den hier beschriebenen zwanzig Verbindungen um die Gesamtzahl der mengenmäßig noch erfaßbaren dimeren Abbauphenole des Buchenlignins. Sie sind im folgenden nach ihren Strukturmerkmalen zusammengefaßt.

1. Dimere Abbauphenole aus 1.2-Diaryl-propandiol-(1.3)-Einheiten des Buchenlignins

1.2-Diaryl-propandiol-(1.3)-Struktureinheiten (**1**) des Lignins wurden von uns³⁾ zuerst im Buchenlignin und kurze Zeit darauf auch im Fichtenlignin⁴⁾ nachgewiesen. Im vorliegenden Falle erhält man als mengenmäßig wichtigste dimere Abbauphenole des Buchenlignins die zweiwertigen Phenole **2**–**5**, die sich unter den Abbaubedingungen aus **1** durch Abspaltung von Formaldehyd und Wasser und anschließende Hydrierung bilden.



Das freie Phenol **2** und sein Diacetat wurden an Hand synthetischer Präparate^{5,6)} identifiziert. Die Konstitutionsformeln der methoxylreicheren Verbindungen **3** und **4** ergeben sich aus einem Vergleich der NMR-Spektren ihrer kristallinen Diacetate mit dem des Diacetats von **2**. Weitere Strukturhinweise werden aus den Massenspektren und Elementaranalysen erhalten.

Beide Diacetate von **3** und **4** ergeben im 100-MHz-NMR-Spektrum je ein Singulett bei $\tau = 7.12$ für vier Äthylenprotonen. Das NMR-Spektrum des Diacetats von **4** besteht aus nur drei weiteren Linien mit den τ -Werten 3.65, 6.23 und 7.67, die sich vier aromatischen, zwölf Methoxyl- und sechs Acetoxyprotonen zuordnen lassen. Das Diacetat von **3** gibt dagegen bei $\tau = 6.23$ ein Singulett für nur neun Methoxylprotonen sowie zwei Singuletts bei $\tau = 7.69$ und 7.71 für zwei Acetoxygruppen. Zwei aromatische Protonen ergeben ein Singulett bei $\tau = 3.67$ und drei ein Multiplett bei $\tau = 3.03$ – 3.36 mit einer charakteristischen *o-o-m*-Kopplung.

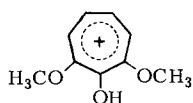
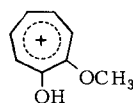
Im Massenspektrum von **4** finden sich oberhalb m/e 78 (7%) nur noch der Peak für das Molekül-Ion (m/e 334, 28%) und der Basispeak mit m/e 167, der sich dem Tropylium-Ion **6** zuordnen läßt.

³⁾ H. Nimz, Chem. Ber. **98**, 3160 (1965).

⁴⁾ H. Nimz, Chem. Ber. **99**, 469 (1966); K. Lundquist und G. E. Miksche, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2131.

⁵⁾ I. A. Pearl, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4593 (1952).

⁶⁾ H. Nimz, Chem. Ber. **102**, 799 (1969).

6 (m/e 167)7 (m/e 137)

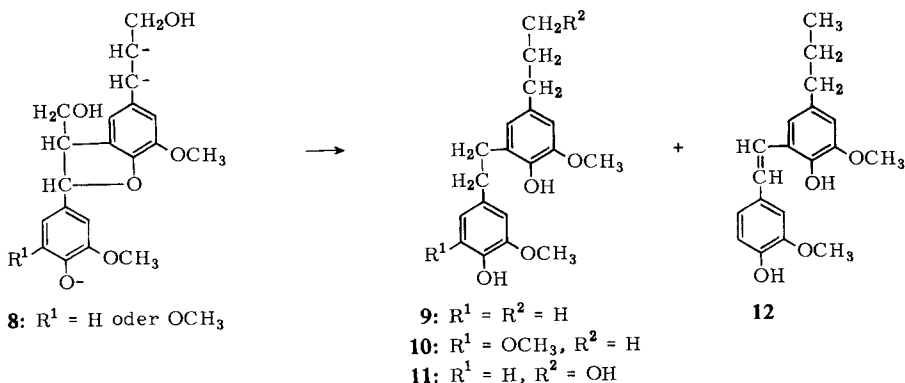
Auch im Massenspektrum des Diacetats von **3** bildet **6** den Basispeak. Daneben tritt als zweithäufigstes Ion das Tropylium-Ion **7** (m/e 137, 39%) auf. Die Bildung beider Bruchstück-Ionen läßt sich durch eine Spaltung der mittleren C—C-Bindung in der Äthylenbrücke von **3** und **4** erklären.

Die Identität von **5** wird durch die Übereinstimmung mit synthetischem 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-stilben⁷⁾ bewiesen.

Die Gesamtausbeute der vier Phenole **2–5** aus 200 g Buchenholz beträgt 1.332 g, das sind, auf einen Ligningehalt des Buchenholzes von 22% bezogen, 3%.

2. Dimere Abbauphenole aus Phenylcumaran-Einheiten

Phenylcumaran-Struktureinheiten (**8**) wurden schon sehr lange im Lignin vermutet⁸⁾. Eine Präzisierung dieser Vermutung brachten die Ergebnisse der Biosynthese von künstlichem Lignin durch *Freudenberg* und Mitarb.⁹⁾. Weitere Hinweise für das Vorkommen von Phenylcumaran-Einheiten im Lignin wurden durch die Isolierung von radioaktiver Isohemipinsäure beim oxydativen Abbau von Fichtenlignin, das aus [β -¹⁴C]Coniferylalkohol¹⁰⁾ oder aus [β -¹⁴C]Phenylalanin¹¹⁾ gewachsen war, erhalten. Dimere Abbauphenole, die sich aus Phenylcumaran-Einheiten des Fichtenlignins bilden, konnten erst in neuerer Zeit isoliert werden^{12,6)}. Dagegen sind im Buchenlignin bisher noch keine Phenylcumaran-Einheiten nachgewiesen worden.



⁷⁾ H. Richtzenhain und C. v. Hofe, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1890 (1939).

⁸⁾ Vgl. z. B. P. Klason, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 448 (1922); **56**, 300 (1923); K. Freudenberg, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss. **19**, 3 (1928); K. Freudenberg, H. Zocher und W. Dürr, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1814 (1929); H. Erdtman, Liebigs Ann. Chem. **503**, 283 (1933); Biochem. Z. **258**, 172, 177 (1933).

⁹⁾ K. Freudenberg und H. H. Hübner, Chem. Ber. **85**, 1181 (1952).

¹⁰⁾ K. Freudenberg und F. Niederkorn, Chem. Ber. **89**, 2168 (1956).

¹¹⁾ K. Freudenberg und B. Lehmann, Chem. Ber. **96**, 1850 (1963).

¹²⁾ K. Lundquist, Acta chem. scand. **18**, 1316 (1964).

Bei dem hier beschriebenen Abbau des Buchenlignins werden die Verbindungen **9–12** in Form ihrer kristallinen Acetate isoliert. Sie bilden sich unter den Abbaubedingungen aus Phenylcumaran-Einheiten (**8**) durch den Verlust von Formaldehyd und Wasser und nachfolgende Hydrierung.

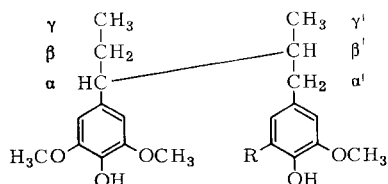
Das bereits früher als Sirup beschriebene⁶⁾ Diacetat von **9**, dessen Konstitution gesichert ist, kristallisierte nach längerem Aufbewahren. Es stimmt in allen Eigenschaften mit dem hier erhaltenen Diacetat von **9** überein. Entsprechendes gilt für das kristalline Triacetat von **11**, dessen Konstitution aufgrund seiner Bildung²⁾ aus Dihydro-dehydro-diconiferylalkohol bewiesen ist. Das ebenfalls kristalline Diacetat von **12** läßt sich durch katalytische Hydrierung in das Diacetat von **9** überführen, wodurch seine Konstitution ebenfalls gesichert ist. Die Konstitution des kristallinen Diacetats von **10** ergibt sich schließlich aus einem Vergleich seiner NMR- und Massenspektren mit denen der Diacetate von **9** und **11**. So unterscheiden sich die beiden NMR-Spektren der Diacetate von **9** und **10** im wesentlichen nur in den verschiedenen relativen Intensitäten ihrer Signale für die aromatischen Protonen und die Methoxylprotonen.

Im Massenspektrum des Diacetats von **10** treten neben dem Molekül-Ion (m/e 430, 9%) und den beiden hieraus durch Abspaltung von Keten aus den Acetylgruppen gebildeten Ionen (m/e 388, 34%, und 346, 56%) zwei Bruchstück-Ionen mit den Massenzahlen 179 (17%) und 167 (6, 100%) auf, die sich aus **10** (346) durch eine Spaltung der mittleren C—C-Bindung zwischen den beiden Äthylen-C-Atomen bilden.

Die Gesamtausbeute der acetylierten Phenole **9–12** aus 200 g Buchenholz beträgt 660 mg. Rechnet man die Acetylgruppen ab und bezieht auf den Ligningehalt, so erhält man eine Ausbeute an dimeren Abbauphenolen, die sich aus Phenylcumaran-Einheiten des Buchenlignins gebildet haben, von 1.2%.

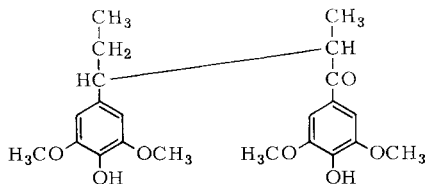
3. Dimere Abbauphenole mit einer C_α—C_β-Verknüpfung

Aus der Dimerenfraktion des aus Buchenlignin durch Abbau mit Thioessigsäure erhaltenen Phenolgemisches ließen sich drei Phenole (**13–15**) mit einer Verknüpfung

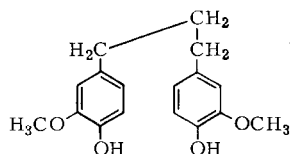


13: R = OCH₃

14: R = H



15



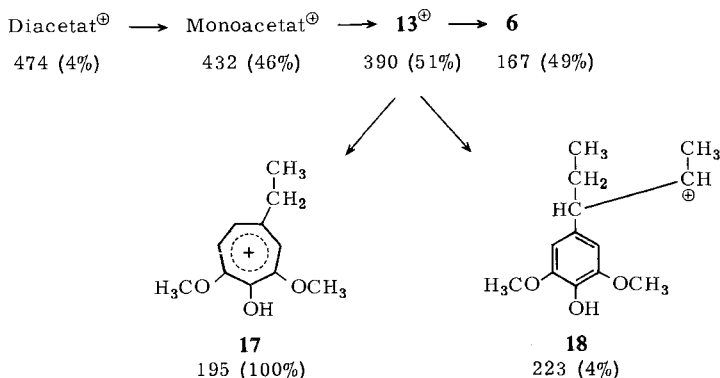
16

vom α -ständigen C-Atom der C_3 -Seitenkette des einen Phenylpropanrestes zum β' -ständigen C-Atom der C_3 -Seitenkette des zweiten Phenylpropanrestes isolieren. Ein viertes Phenol (**16**) kann man sich aus derselben Struktureinheit durch Abspaltung eines C_1 - und eines C_2 -Restes entstanden denken.

Die Konstitution dieser Verbindungen läßt sich aus den NMR- und Massenspektren ableiten.

Im 100-MHz-NMR-Spektrum des sirupösen Diacetats von **13** geben die γ -CH₃-Protonen ein Triplett bei $\tau = 9.22$ ($J = 7$ Hz) und die γ' -CH₃-Protonen ein Dublett bei $\tau = 9.07$ ($J = 6$ Hz). Ein weiteres Dublett ($J = 6$ Hz) bei $\tau = 7.44$ mit der relativen Intensität zwei läßt sich den α' -CH₂-Protonen zuordnen. Die Signale für das α -CH-Proton ($\tau = 7.3$ – 7.6), für die β -CH₂-Protonen und das β' -CH-Proton ($\tau = 8.0$ – 8.6) sind zu Multipletts aufgespalten und geben keine genaueren Strukturhinweise. Dagegen spricht die Aufspaltung der Signale für vier aromatische ($\tau = 3.70$ und 3.85), zwölf Methoxyl- ($\tau = 6.30$ und 6.35) und sechs Acetoxyl-Protonen ($\tau = 7.80$ und 7.82) in jeweils zwei Singulets für eine unterschiedliche Substitution an den beiden Benzolkernen.

Die mengenmäßig wichtigsten Bruchstück-Ionen im Massenspektrum des Diacetats von **13** sind dem nachfolgenden Fragmentierungsschema zu entnehmen.



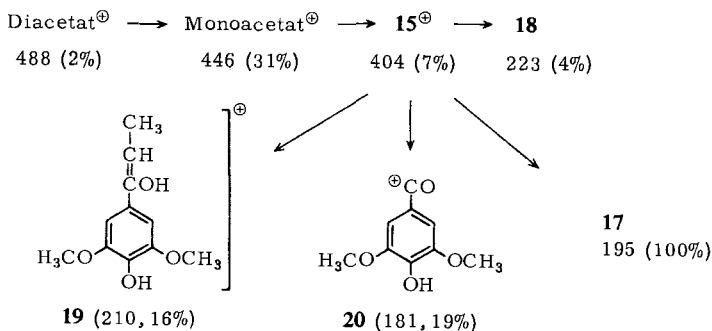
Die Konstitution von **14** stützt sich in entsprechender Weise auf die NMR- und Massenspektren seines Diacetats und auf den Vergleich dieser Spektren mit denen des Diacetats von **13**. So ergeben die beiden endständigen CH₃-Gruppen im NMR-Spektrum ebenfalls ein Triplett ($\tau = 9.25$, $J = 7$ Hz) bzw. ein Dublett ($\tau = 9.11$, $J = 6$ Hz), woraus die β' -Verknüpfung hervorgeht. Im Unterschied zum Diacetat von **13** werden jedoch nur neun Methoxylprotonen nachgewiesen, und für die aromatischen Protonen erhält man ein Multiplett mit der relativen Intensität fünf.

Im Massenspektrum des Diacetats von **14** finden sich neben dem Molekül-Ion (444, 1%) und den beiden durch Ketenabspaltung aus den Acetylgruppen entstandenen Ionen (402, 7% und 360, 4%) Bruchstück-Ionen mit den Massenzahlen 195 (19%, **17**), 165 (12%, **17** mit H anstelle einer OCH₃-Gruppe), 167 (14%, **6**) und 137 (8%, **7**). Aufgrund des Massen- und auch des NMR-Spektrums kann aller-

dings nicht entschieden werden, ob der Guajacyl- und der Dimethyl-pyrogallylrest in **14** miteinander vertauscht sind oder ob ein Gemisch dieser beiden isomeren Verbindungen vorliegt.

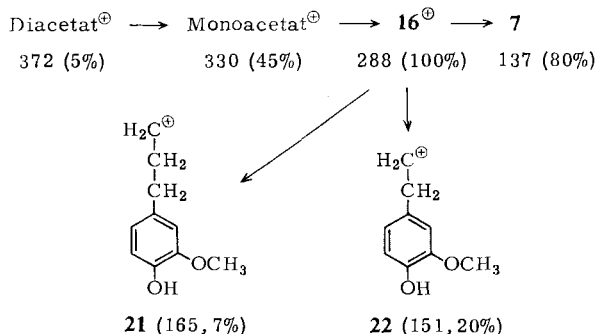
Das kristalline Diacetat von **15** gibt im NMR-Spektrum für die beiden endständigen CH_3 -Gruppen ebenfalls ein Triplett ($\tau = 9.22$, $J = 7 \text{ Hz}$) bzw. ein Dublett ($\tau = 8.75$, $J = 6.5 \text{ Hz}$). Letzteres ist jedoch gegenüber den entsprechenden Dubletts der Diacetate von **13** und **14** nach tieferem Feld verschoben. Im Vergleich zum Diacetat von **13** sind außerdem die Differenzen zwischen den chemischen Verschiebungen der jeweils zwei Singulets für die aromatischen Protonen ($\tau = 3.10$ und 3.70), die Methoxylprotonen ($\tau = 6.24$ und 6.37) und die Acetoxyprotonen ($\tau = 7.76$ und 7.80) deutlich vergrößert. Ferner erhält man Multipletts für nur ein benzylisches Proton ($\tau = 7.0$ bis 7.5) und für drei an den mittleren C-Atomen der C_3 -Seitenketten stehende Protonen ($\tau = 7.9$ – 8.6).

Auch das Massenspektrum des Diacetats von **15** läßt sich eindeutig der angenommenen Konstitution zuordnen, wie aus dem folgenden Fragmentierungsschema hervorgeht.



Die konjugierte Carbonylbande in **15** wird auch im IR-Spektrum durch eine intensive Bande bei $1685/\text{cm}$ angezeigt.

Im 100-MHz-NMR-Spektrum vom sirupösen Diacetat des 1.3-Diguajacyl-propans (**16**) geben vier benzyliche Protonen ein Triplett ($J = 7 \text{ Hz}$) bei $\tau = 7.40$ und die mittelständige CH_2 -Gruppe ein Quintett ($J = 7 \text{ Hz}$) bei $\tau = 8.08$. Zwei Singulets mit relativen Intensitäten von je sechs lassen sich je zwei Methoxy- ($\tau = 6.24$) und



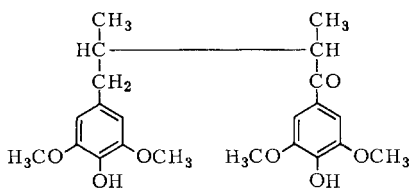
Acetoxygruppen ($\tau = 7.76$) zuordnen. Sechs aromatische Protonen ergeben ein Dublett ($J = 8$ Hz) bei $\tau = 3.16$, ein Dublett von Dubletts ($J = 8$ und 2 Hz) bei $\tau = 3.33$ und ein weiteres Dublett ($J = 2$ Hz) bei $\tau = 3.34$ mit relativen Intensitäten von je zwei.

Alle im Massenspektrum des Diacetats von **16** auftretenden Ionen mit einer Massenzahl über 91 werden durch das voranstehende Fragmentierungsschema wiedergegeben.

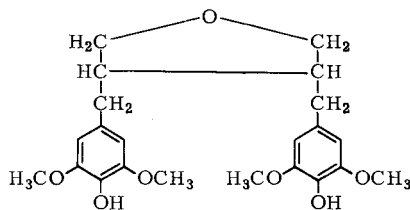
Die Gesamtausbeute der Diacetate von **13–16** aus 400 g Buchenholz beträgt 974 mg. Nach Abzug der Acetylgruppen sind das etwa 0.5% des Ligninanteils.

4. Dimere Abbauphenole mit einer $C_\beta-C_\beta$ -Verknüpfung

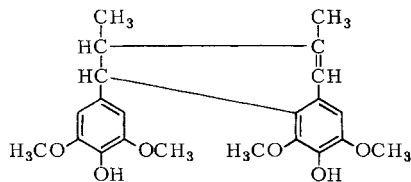
Von dimeren Abbauphenolen mit nur einer C—C-Bindung zwischen den mittelständigen C-Atomen der beiden C_3 -Seitenketten konnte bisher nur die Konstitution der diastereomeren Ketone **23a** und **23b** gesichert werden. Als weiteres Diacetat wurde wahrscheinlich auch der zugrunde liegende Kohlenwasserstoff (**23** mit CH_2 anstelle von CO) isoliert. Da seine Konstitution jedoch aufgrund der vorliegenden NMR- und Massenspektren nicht gesichert erscheint, wird er hier fortgelassen. — Zwei weitere dimere Abbauphenole (**24** und **25**) enthalten außer einer $C_\beta-C_\beta$ -Verknüpfung noch eine Ätherbindung bzw. eine zweite C—C-Bindung.



23a, b



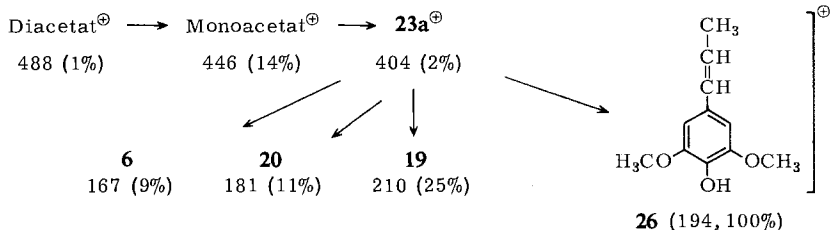
24



25

Das kristalline Diacetat von **23a** gibt im NMR-Spektrum für die endständigen CH_3 -Gruppen zwei Dubletts bei den τ -Werten 9.12 ($J = 6$ Hz) und 8.85 ($J = 6.5$ Hz). Die restlichen vier Protonen an den beiden Seitenketten geben ein breites Multipllett im Bereich $\tau = 7.4-8.1$, das von zwei Singulets ($\tau = 7.72$ und 7.70) für die beiden Acetoxygruppen überlappt wird. Während die vier aromatischen Protonen erwartungsgemäß zwei Singulets bei verschiedenen τ -Werten (3.04 und 3.63) ergeben, fallen die Signale für die zwölf Methoxylprotonen entgegen der Erwartung zu einem scheinbaren Singulett bei $\tau = 6.27$ zusammen.

Die im Massenspektrum des Diacetats von **23a** auftretenden mengenmäßig wichtigsten Ionen lassen sich dem nachstehenden Fragmentierungsschema entnehmen.



Ein wesentlicher Unterschied zum Massenspektrum des isomeren Diacetats von **15** besteht in der Verschiebung des Basispeaks von m/e 195 nach 194. Das bedeutet, daß bei einer Verknüpfung am α -C-Atom bevorzugt das Tropylium-Ion **17** und bei einer Verknüpfung am β -C-Atom ausschließlich das um ein H-Atom ärmere, ungesättigte Fragment-Ion **26** gebildet wird. Die Entstehung von **19** erklärt sich in beiden Fällen durch die Übertragung eines Wasserstoffs aus der benachbarten C_3 -Seitenkette auf den Carbonyl-Sauerstoff (McLafferty-Umlagerung).

Im IR-Spektrum des Diacetats von **23a** findet sich eine starke Bande bei $1675/\text{cm}$, die sich der CO-Valenzschwingung einer konjugierten Carbonylgruppe zuordnen läßt.

Das sirupöse Diacetat von **23b** gibt im NMR-Spektrum dieselben Signale wie das diastereomere Diacetat von **23a**, die sich lediglich in ihren chemischen Verschiebungen geringfügig unterscheiden. So ist der Abstand der beiden Singulets für die aromatischen ($\tau = 3.07$ und 3.92), die Methoxyl- ($\tau = 6.28$ und 6.45) und die Acetoxylprotonen ($\tau = 7.76$ und 7.81) beim Diacetat von **23b** größer, während die beiden Dubletts ($\tau = 8.79$ und 8.95) für die endständigen CH_3 -Gruppen näher aneinander-rücken.

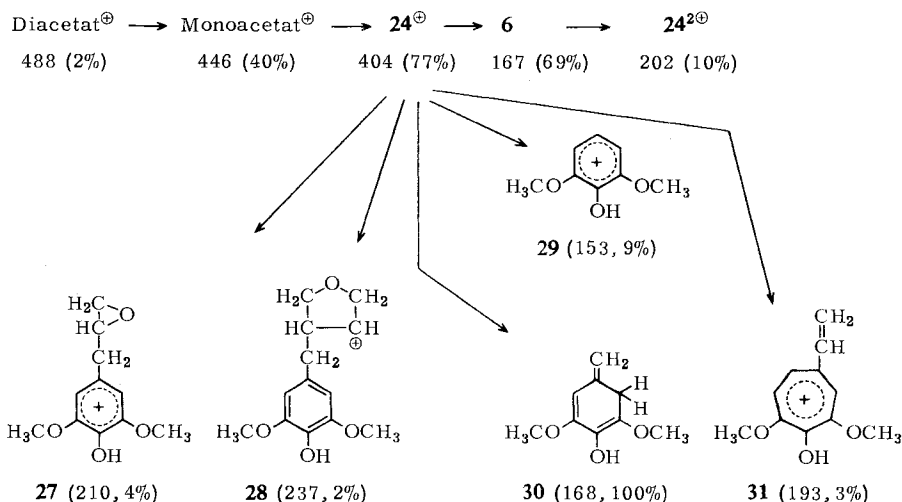
Im Massenspektrum des Diacetats von **23b** treten im wesentlichen dieselben Fragment-Ionen wie beim Diacetat von **23a** auf. Auch hier bildet **26** (m/e 194) den Basispeak, der neben den NMR-Parametern für die β -C-Verknüpfung spricht.

Ebenfalls wird im IR-Spektrum des Diacetats von **23b** die konjugierte Carbonylgruppe durch eine starke Bande bei $1670/\text{cm}$ angezeigt.

Das kristalline Diacetat des 3,4-Bis-[4-hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyl]-tetrahydrofurans (**24**) gibt im 100-MHz-NMR-Spektrum Signale mit charakteristischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für die Ringprotonen des Tetrahydrofuranringes. Als Vergleich stand uns das NMR-Spektrum vom Diacetat des 3,4-Diguajacyltetrahydrofurans¹³⁾ zur Verfügung. — Je zwei der vier Protonen an den C-Atomen 2 und 5 des Tetrahydrofuranringes geben ein Dublett von Dubletts bei $\tau = 6.10$ ($J = 9$ und 6 Hz) und 6.49 ($J = 9$ und 5 Hz), während 3-H und 4-H ein Multiplett bei $\tau = 7.7$ – 7.9 bilden. Für die vier benzyllischen Protonen erhält man ein Dublett bei $\tau = 7.43$. Die noch verbleibenden drei Singulets mit den τ -Werten 3.76 , 6.30 und 7.75 und den relativen Intensitäten $4:12:6$ lassen sich vier aromatischen Protonen, zwölf Methoxyl- und sechs Acetoxyl-Protonen zuordnen.

Die intensivsten Peaks im Massenspektrum des Diacetats von **24** lassen sich wie folgt zuordnen.

¹³⁾ S. A. H. Razvi, Dissertation, Univ. Heidelberg 1971.



Ein weiterer Peak bei m/e 235 (2%) läßt sich einem Ion zuordnen, das zwei Wasserstoffatome weniger besitzt als **28** und daher eine Doppelbindung anstelle einer Einfachbindung hat. Das Ion mit m/e 219 (3%) kann man sich ebenfalls aus **28** durch Abspaltung von Wasser entstanden denken. Die Bildung von **30** (100%) kommt offenbar durch die gleichzeitige Abspaltung eines 4-Hydroxy-3.5-dimethoxy-benzyl-Restes und eines am Fünfring benachbart stehenden Wasserstoffatoms zustande, wobei als Neutalmolekül ein 3-[4-Hydroxy-3.5-dimethoxy-benzyl]-dihydrofuran gebildet werden sollte^{13a)}.

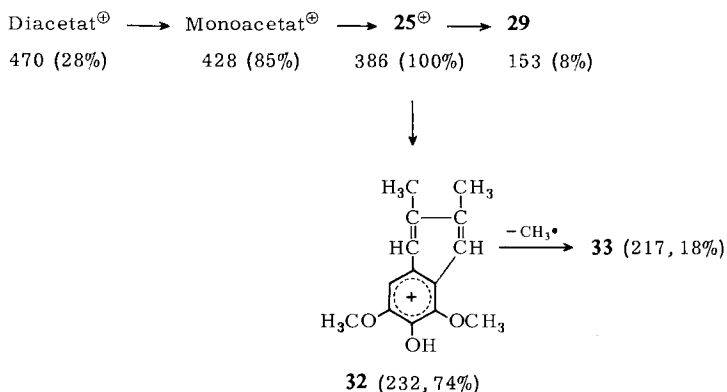
Das Dihydro-naphthalinderivat **25** bildet ein kristallines Diacetat, dessen C-CH₃-Gruppen im NMR-Spektrum ein Dublett ($\tau = 8.89$, $J = 7$ Hz) und ein Singulett ($\tau = 8.19$) ergeben. Die beiden aromatisch gebundenen Acetoxygruppen werden durch zwei Singulets bei $\tau = 7.79$ und 7.83 angezeigt. Von den drei Signalen für die vier Methoxygruppen läßt sich das mit der relativen Intensität sechs ($\tau = 6.39$) den beiden am beweglichen Phenylrest stehenden Methoxygruppen zuordnen. Von den beiden anderen Methoxyl-Singulets ($\tau = 6.24$ und 6.57) mit den relativen Intensitäten drei liegt das eine bei relativ hohem Feld. Wir führen dies auf die Nachbarschaft der zugehörigen Methoxygruppe zum *peri*-ständigen 4-Acetoxy-3.5-dimethoxy-phenylrest zurück, durch die die Methoxylprotonen im zeitlichen Mittel teilweise oberhalb dieser Benzolringebene zu stehen kommen. — Drei Singulets bei $\tau = 3.63$, 3.80 und 3.96 mit den relativen Intensitäten 1 : 2 : 1 lassen sich entsprechend Formel **25** einem aromatischen, zwei aromatischen und einem olefinischen Proton zuordnen. Die beiden restlichen Protonen an den gesättigten C-Atomen des Dihydro-naphthalin-Ringsystems ergeben ein scheinbares Singulett bei $\tau = 5.96$ und ein scheinbares Quadruplett bei $\tau = 7.60$.

Bei der katalytischen Hydrierung mit Pd/A-Kohle nimmt das Diacetat von **25** zwei Wasserstoffatome auf. Dadurch verschwindet im NMR-Spektrum das Singulett ($\tau = 3.96$) für das olefinische Proton, und an seine Stelle tritt ein Multiplett ($\tau =$

^{13a)} F. W. McLafferty, Mass Spectrometry of Organic Ions, S. 337, Academic Press, New York 1963.

7.2–7.8) für zwei benzyllische Protonen. Außerdem geht das C–CH₃-Singulett ($\tau = 8.19$) in ein Dublett über, das bei höherem Feld ($\tau = 8.93$) liegt. Die weitere Verschiebung des einen Methoxyl-Singulett nach noch höherem Feld ($\tau = 7.05$) führen wir wie oben auf einen Anisotropieeffekt des benachbarten Phenylrestes zurück.

Das Diacetat von **25** gibt ein verhältnismäßig linienarmes Massenspektrum, dessen wichtigste Bruchstück-Ionen dem nachstehenden Fragmentierungsschema zu entnehmen sind.

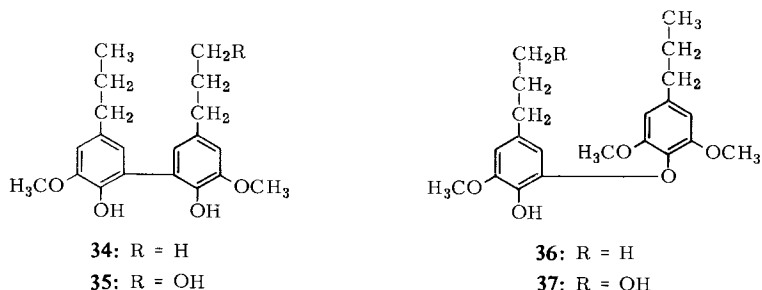


Im Massenspektrum des hydrierten Diacetats von **25** erhält man Peaks mit den um jeweils zwei höheren Massenzahlen, z. B. *m/e* 472 (19%), 430 (83%), 388 (100%) und 234 (39%).

Die Ausbeuten der Diacetate von **23a** und **23b** aus 400 g Buchenholz betrugen zusammen 370 mg (0.4%), des Diacetats von **24** 380 mg (0.4%) und von **25** 100 mg (0.1%), wobei sich die Prozentzahlen auf den Ligningehalt beziehen.

5. Dimere Abbauphenole mit Biphenyl- und Diphenylätherbindungen

Das Biphenylderivat **34** konnte durch Vergleich mit synthetischem **34**^{6,14)} identifiziert werden.



Ein weiteres Abbauphenol (**35**) mit einer Biphenylbindung enthält zusätzlich eine alkoholische Hydroxygruppe und bildet ein Triacetat. Seine Konstitution ergibt sich

¹⁴⁾ H. Erdtman, Biochem. Z. **258**, 172 (1933); F. Fichter und A. Christen, Helv. chim. Acta **8**, 332 (1925).

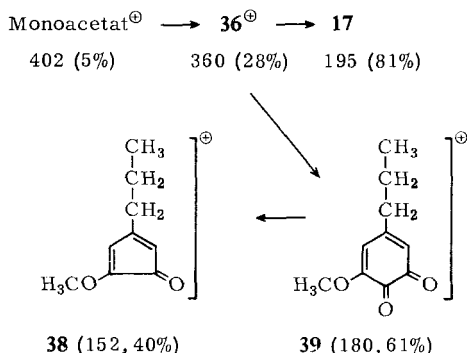
aus dem Vergleich des NMR-Spektrums seines Triacetats mit dem des Diacetats von **34**. Beide Acetate geben für die aromatischen Protonen zwei Dubletts mit übereinstimmenden chemischen Verschiebungen und für eine *m*-Kopplung charakteristischen Kopplungskonstanten ($J = 2$ Hz). Ebenfalls stimmen die chemischen Verschiebungen und relativen Intensitäten der Signale für je sechs Methoxylprotonen überein. Besonders auffällig ist das bei verhältnismäßig hohem Feld liegende Singulett ($\tau = 8.02$ bzw. 8.03) für die aromatisch gebundenen Acetoxygruppen in beiden Spektren, das auf die *o,o'*-Stellung dieser Acetoxygruppen zur Biphenylbindung zurückgeführt werden muß. Die Seitenkettenprotonen geben dagegen für beide Verbindungen unterschiedliche NMR-Signale. Das Diacetat von **34** ergibt ein Triplett ($J = 7$ Hz) bei $\tau = 7.43$ für die vier benzyllischen Protonen, ein Multiplett bei $\tau = 8.1-8.8$ für die beiden mittelständigen CH_2 -Gruppen und ein Triplett ($J = 7$ Hz) bei $\tau = 9.03$ für die beiden endständigen $\text{C}-\text{CH}_3$ -Gruppen. Im Gegensatz dazu besitzt das NMR-Spektrum des Triacetats von **35** bei $\tau = 9.02$ ein Triplett ($J = 6.5$ Hz) für nur eine endständige $\text{C}-\text{CH}_3$ -Gruppe, das Multiplett für zwei mittelständige CH_2 -Gruppen erscheint nach tieferem Feld verbreitert und für die vier benzyllischen Protonen werden zwei Triplets ($\tau = 7.30$ und 7.43) mit relativen Intensitäten von je zwei erhalten. Zusätzlich erscheinen im NMR-Spektrum des Triacetats von **35** ein Triplett ($J = 6.2$ Hz) bei $\tau = 5.95$ mit der relativen Intensität zwei, das sich der endständigen CH_2 -Gruppe, an die die Acetoxygruppe gebunden ist, zuordnen läßt und ein Singulett bei $\tau = 8.06$ für eine aliphatisch gebundene Acetoxygruppe.

Im Massenspektrum des Triacetats von **35** werden neben dem Molekül-Ion (472, 1%) Fragment-Ionen bei m/e 430 (29%), 388 (100%) und 346 (35^+ , 22%) erhalten, durch die drei Acetylgruppen angezeigt werden. Die weitere Fragmentierung erfolgt aus 35^+ durch Abspaltung von $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^\bullet$ (327, 7%), Äthyl $^\bullet$ (317, 5%), Hydroxyäthyl $^\bullet$ (301, 6%) und $\text{H}_2\text{O} + \text{Äthyl}^\bullet$ (299, 10%).

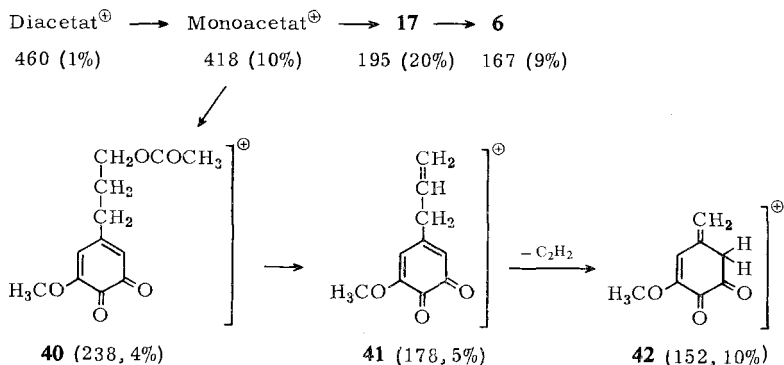
Die Konstitution der Diphenyläther **36** und **37** läßt sich aus den NMR-Spektren ihrer Acetate und, ähnlich wie bei **34** und **35**, aus deren Vergleich ableiten. Beide Acetate ergeben übereinstimmend für vier aromatische Protonen ein Singulett mit der relativen Intensität zwei und zwei Dubletts ($J =$ je 2 Hz) mit relativen Intensitäten von je eins, für neun Methoxylprotonen zwei Singuletts mit den relativen Intensitäten sechs und drei, und für eine aromatisch gebundene Acetoxygruppe ein Singulett. Die chemischen Verschiebungen dieser Signale in den beiden Spektren unterscheiden sich kaum voneinander. Unterschiede treten dagegen bei den Signalen für die Seitenkettenprotonen auf. Das Monoacetat von **36** gibt für zwei endständige $\text{C}-\text{CH}_3$ -Gruppen zwei Triplets bei $\tau = 9.03$ und 9.13 mit relativen Intensitäten von je drei, für zwei mittelständige CH_2 -Gruppen ein Multiplett bei $\tau = 8.0-8.6$ und für vier benzyllische Protonen zwei Triplets bei $\tau = 7.47$ und 7.58 . Dagegen besitzt das NMR-Spektrum des Diacetats von **37** nur ein Triplett bei $\tau = 9.12$ für eine endständige $\text{C}-\text{CH}_3$ -Gruppe, zusätzlich aber ein Triplett mit der relativen Intensität zwei bei sehr viel tieferem Feld ($\tau = 5.97$), das sich der endständigen CH_2 -Gruppe zuordnen läßt, die die Acetoxygruppe trägt. Für die beiden mittelständigen CH_2 -Gruppen findet man ein verbreitertes Multiplett bei $\tau = 7.8-8.7$.

und für vier benzyliche Protonen zwei Triplets bei $\tau = 7.40$ und 7.61 . Schließlich gibt von den beiden Acetaten nur das Diacetat von **37** ein Singulett bei $\tau = 8.03$ für eine aliphatisch gebundene Acetoxygruppe.

Die Bildung der mengenmäßig wichtigsten Ionen im Massenspektrum des Monoacetats von **36** wird durch das nachstehende Fragmentierungsschema erklärt (m/e 43 = 100%).



Das Massenspektrum des Diacetats von **37** ist wesentlich linienreicher als das des Monoacetats von **36**. Die wichtigsten Bruchstück-Ionen lassen sich dem folgenden Fragmentierungsschema entnehmen.



Aufgrund des Auftretens der Ionen **17**, **40** und **41** und des Fehlens von **39** im Massenspektrum des Diacetats von **37** ist anzunehmen, daß die Alkoholgruppe in **37** an dem Phenylpropanrest mit freier Phenolgruppe steht.

Die Ausbeuten an den beiden Biphenylderivaten **34** und **35** betragen zusammen 400 mg aus 400 g Buchenholz, das sind 0.45% des Ligninanteils, und an den acetylierten Diphenyläthern **36** und **37** 260 mg, entsprechend 0.3% des Ligninanteils.

6. Beziehungen zur Konstitution des Buchenlignins

Aufgrund früherer Modellversuche²⁾ werden unter den hier angewandten Abbaubedingungen Ätherbindungen an den C-Atomen α und β der Propan-Seitenketten im Lignin gespalten und durch Wasserstoff ersetzt, während endständige Hydroxy-

methylgruppen nur teilweise entweder zu Methylgruppen reduziert oder als Form-aldehyd abgespalten werden. Die früher^{6,1)} und in dieser Arbeit erhaltenen Abbauphenole erhärten diese Annahme. Aufgrund der Ausbeuten an monomeren bis tetrameren Abbauphenolen des Buchenlignins wurde der Anteil an Ätherbindungen pro C₉-Einheit, deren Spaltung zu einem Abbau führt, zu 67% berechnet¹⁾. Die restlichen 33% der Bindungen, die während des Abbaus erhalten bleiben, finden sich in den dimeren und oligomeren Abbauphenolen.

Durch die hier beschriebenen dimeren Abbauphenole werden insgesamt acht verschiedene Bindungstypen im Buchenlignin nachgewiesen, die nachstehend in der in Reihenfolge ihres mengenmäßigen Vorkommens zusammengestellt sind.

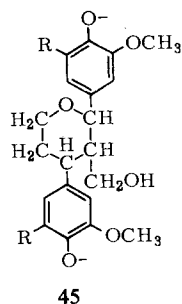
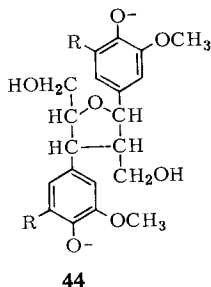
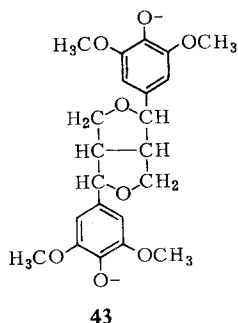
- A. 1.2-Diaryl-propandiol-(1.3)-Verknüpfungen (**1**), nachgewiesen durch **2–5**, Ausb. 3%.
- B. Phenylcumaran-Einheiten (**8**), nachgewiesen durch **9–12**, Ausb. 1.2%.
- C. C_α–C_β-Verknüpfungen, nachgewiesen durch **13–16**, Ausb. 0.5%.
- D. Biphenyl-Verknüpfungen, nachgewiesen durch **34** und **35**, Ausb. 0.45%.
- E. 3.4-Dibenzyl-tetrahydrofuran-Einheiten, nachgewiesen durch **24**, Ausb. 0.4%.
- F. C_β–C_β-Verknüpfungen, nachgewiesen durch **23a** und **23b**, Ausb. 0.4%.
- G. Diphenylätherbindungen, nachgewiesen durch **36** und **37**, Ausb. 0.3%.
- H. Tetralin-Einheiten, nachgewiesen durch **25**, Ausb. 0.1%.

Die Ausbeute an C_β–C_β-Verknüpfungen erhöht sich auf insgesamt 1%, wenn man den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff von **23** (CH₂ anstelle von CO), dessen Konstitution nicht gesichert ist, hinzurechnet. Damit beträgt die Gesamtausbeute an isolierten dimeren Abbauphenolen etwa 7% des Buchenlignins. Aus der nach der Sephadex-Trennung erhaltenen Dimerenfraktion¹⁾, die 25% des Ligninanteils ausmacht, werden demnach nur 28% in Form einheitlicher Einzelverbindungen wiedergefunden.

Die Differenz erklärt sich zum größten Teil aus Verlusten bei der Chromatographie und aus anfallenden Substanzgemischen, in denen die hier beschriebenen Produkte noch mitenthalten sind. Außerdem konnten noch weitere Abbauphenole isoliert werden, deren Menge für eine Konstitutionsaufklärung jedoch zu gering war. Wenn durch sie weitere Verknüpfungen im Buchenlignin nachgewiesen werden, so sollten diese mengenmäßig hinter den Bindungstypen A–H zurücktreten. — Wie aus den Massenspektren einiger dieser in geringer Menge isolierten Abbauphenole hervorgeht, handelt es sich hierbei bevorzugt um Verbindungen mit Äthyl- und γ-Hydroxypropyl-Seitenketten. Sie sollten daher in erster Linie zur Erhöhung der Ausbeuten an den hier beschriebenen Bindungstypen A–H beitragen.

Wie oben am Beispiel der Bildung von Abbauphenolen aus Phenylcumaran-Einheiten (**8**) des Lignins gezeigt wurde, werden cyclische Benzyläther während des Abbaus gespalten²⁾. Demnach könnten sich die Abbauphenole **23a** und **23b** mit einer C_β–C_β-Verknüpfung aus Syringaresinol-Einheiten (**43**) des Buchenlignins gebildet haben, die von uns bereits früher auf anderem Wege nachgewiesen worden waren¹⁵⁾.

¹⁵⁾ H. Nimz und H. Gaber, Chem. Ber. **98**, 538 (1965).



Entsprechendes gilt für die Verbindungen **13**–**16** mit einer C_α – C_β -Verknüpfung, die entweder aus 2,4-Diaryl-tetrahydrofuran- (**44**) oder aus 2,4-Diaryl-tetrahydropyran-Einheiten (**45**) des Buchenlignins entstehen können.

Im Gegensatz dazu bleibt unter den Abbaubedingungen die Ätherbindung im 3,4-Diaryl-tetrahydrofuran **24** erhalten, da sie von zwei γ -ständigen C-Atomen ausgeht, deren nachbarständige Kohlenstoffatome weder durch Aryl- noch Hydroxylgruppen substituiert sind. Dieser Bindungstyp wurde vor kurzem erstmals von *Lundquist*¹⁶⁾ im Fichtenlignin nachgewiesen. Die Bindungstypen **24** und **44** bzw. **45** nehmen hinsichtlich der gegenwärtigen Vorstellung über die Biosynthese des Fichtenlignins nach *Freudenberg*¹⁷⁾ eine Sonderstellung ein.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren sind wir den Herren *H. Domnick*, Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, und *U. Kuhnes*, Institut für Strahlenchemie im Kernforschungszentrum Karlsruhe, und für die Massenspektren Herrn Dr. *L. Stieglitz*, Institut für Heiße Chemie im Kernforschungszentrum Karlsruhe, sowie Herrn Dr. *U.-I. Zahorszky*, Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe, zu Dank verpflichtet. — Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Bereitstellung von Mitteln.

Beschreibung der Versuche

Chromatographie: Die R_F -Werte wurden auf Dünnschichtplatten mit Kieselgel H nach *Stahl* (E. Merck, Darmstadt) mit den folgenden Lösungsmittelgemischen erhalten:

a) Cyclohexan/Essigester (3 : 1); b) (2 : 1); c) (1 : 1); d) Petroläther (40–70°)/Äther (2 : 1); e) (1 : 1); f) (2 : 3); g) (1 : 3); h) Benzol/Äthanol (40 : 1); i) (30 : 1); k) Cyclohexan/Aceton (3 : 1); l) (1 : 1).

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Korngröße 0.05–0.2 mm (E. Merck, Darmstadt) verwendet.

Die NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit einem Varian-A60-Gerät und mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

Chromatographische Fraktionierung der Dimerenfraction: Die nach der Gelfiltration aus 100 g Buchenholz erhaltene Dimerenfraction D¹⁾ (8.03 g) wird durch eine Kieselgelsäule

¹⁶⁾ *K. Lundquist*, Acta chem. scand. **24**, 889 (1970); **18**, 1316 (1964). Siehe auch l. c.¹³⁾

¹⁷⁾ *K. Freudenberg* und *A. C. Neish*, Constitution and Biosynthesis of Lignin, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1968.

(4.5 × 138 cm) mit Cyclohexan/Aceton (4:1, ab Röhrchen 120 mit 3:1, ab 220 mit 2:1 und ab 340 mit 1:1) chromatographiert und das Eluat zu je etwa 40 ccm/Röhrchen aufgefangen. Nach dünnsschichtchromatographischer Prüfung jedes zweiten Röhrchens mit zwei Laufmitteln (Cyclohexan/Aceton, 2:1, und Petroläther(40–70°)/Äther, 1:1) wurde das Eluat in 14 Fraktionen (D1–D14) unterteilt: D1) Röhrchen 46–56, 477 mg; D2) 57–95, 502 mg; D3) 96–120, 455 mg; D4) 121–150, 677 mg; D5) 151–160, 279 mg; D6) 161 bis 190, 651 mg; D7) 191–224, 348 mg; D8) 225–262, 825 mg; D9) 263–285, 362 mg; D10) 286–322, 971 mg; D11) 323–352, 540 mg; D12) 353–373, 607 mg; D13) 374–400, 595 mg; D14) 401–480, 163 mg.

1.2-Bis-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]-äthan (2): Die Fraktion D5) (279 mg) wird durch eine Kieselgelsäule (2 × 78 cm) mit Petroläther(40–70°)/Äther (1:1) chromatographiert und in den Röhrchen (je etwa 15 ccm) 39–50 chromatographisch einheitliches **2** erhalten. Aus der filtrierten Lösung des Eindampfrückstandes in Essigester/Cyclohexan kristallisieren beim Stehenlassen im Kühlschrank 64 mg feine Nadeln, die nach nochmaligem Umkristallisieren bei 158° (Lit.⁵⁾: 161–162°) schmelzen. **2** stimmt im Misch-Schmp., in seinen R_F -Werten und im IR-Spektrum mit dem aus Fichtenlignin gewonnenen „Bivanillyl“⁶⁾ überein.

Diacetat von 2: Mit Pyridin/Acetanhydrid erhält man aus 50 mg **2** 44 mg (69%) farblose Nadeln (aus Äthanol/Wasser) vom Schmp. und Misch-Schmp.⁶⁾ 139–140°. R_F 0.43 (b).

1-[3-Methoxy-4-acetoxy-phenyl]-2-[3.5-dimethoxy-4-acetoxy-phenyl]-äthan (Diacetat von 3): Aus der Fraktion D6) (651 mg) erhält man mittels Chromatographie durch eine Kieselgelsäule (2 × 74 cm) mit Petroläther (40–70°)/Äther (3:4) in den Röhrchen (je etwa 20 ccm) 34–38 136 mg chromatographisch einheitliches **3**. Da der Sirup nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde er mit Pyridin/Acetanhydrid acetyliert. Das **Diacetat von 3** kristallisiert aus Äthanol/Wasser in farblosen Würfeln vom Schmp. 114°. Ausb. 128 mg (74%), R_F 0.40 (b).

IR (KBr): 3650–3150, 3005, 2940, 2845, 1768, 1605, 1508, 1458, 1417, 1365, 1330, 1280, 1262, 1200, 1148, 1130, 1035, 1010, 975, 904, 868, 829, 750/cm.

Massenspektrum: m/e 388 (16%), 346 (33%), 304 (21%), 167 (100%), 137 (39%), 122 (6%), 106 (4%), 94 (4%), 78 (8%), 58 (4%), 43 (24%), 28 (13%), 18 (6%); metastabile Ionen bei m/e 108 (1222/137), 267 (3042/346), 311 (3462/388).

100-MHz-NMR ($CDCl_3$): τ = 3.03–3.36 (3 arom. H, m); 3.67 (2 arom. H, s); 6.23 (9H, s, 3 $ArOCH_3$); 7.12 (4H, s, $ArCH_2CH_2Ar$); 7.69 und 7.71 (6H, 2 s, 2 $ArOCOCH_3$).

$C_{21}H_{24}O_7$ (388.4) Ber. C 64.93 H 5.97 3 OCH_3 23.97 2 $COCH_3$ 22.16

Gef. C 64.88 H 5.92 OCH_3 24.12 $COCH_3$ 22.07

1.2-Bis-[4-hydroxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-äthan (4): Die Fraktion D8) (825 mg) ergibt bei der Chromatographie durch eine Kieselgelsäule (2 × 50 cm) mit Petroläther (40–70°)/Äther (1:1) in den Röhrchen (je etwa 20 ccm) 33–47 chromatographisch einheitliches **4**, das aus Essigester/Cyclohexan in feinen Nadeln vom Schmp. 178° kristallisiert. Ausb. 392 mg, R_F 0.60 (l).

IR (KBr): 3400 (breit), 3055, 3005, 2982, 2953, 2936, 2919, 2855, 2835, 1612, 1518, 1465, 1443, 1427, 1419, 1365, 1332, 1282, 1266, 1242, 1200, 1138, 1110, 1035, 968, 900, 836, 818, 804, 731, 642/cm.

Massenspektrum: m/e 334 (28%), 167 (100%), 78 (7%), 56 (10%), 43 (31%), 29 (13%), 18 (14%); metastabiles Ion bei m/e 84 (1672/334).

$C_{18}H_{22}O_6$ (334.4) Ber. C 64.82 H 6.83 4 OCH_3 37.17

Gef. C 64.77 H 6.72 OCH_3 36.71

Diacetat von 4: 90 mg **4** ergeben mit *Pyridin/Acetanhydrid* 90 mg (79%) eines *Diacetats*, das aus Essigester/Cyclohexan kristallisiert. Schmp. 168°.

100-MHz-NMR (CDCl₃): $\tau = 3.65$ (4 arom. H, s); 6.23 (12H, s, 4 ArOCH₃); 7.12 (4H, s, ArCH₂CH₂Ar); 7.67 (6H, s, 2 ArOCOCH₃).

C₂₂H₂₆O₈ (418.4) Ber. C 63.14 H 6.26 4OCH₃ 29.67 2COCH₃ 20.55

Gef. C 62.98 H 6.24 OCH₃ 29.43 COCH₃ 20.77

4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-stilben (5): Bei der für die Darstellung des *Diacetats* von **3** (s. oben) beschriebenen Chromatographie der Fraktion D6) erhält man in den Röhrchen 25–31 74 mg einheitliches **5** vom Schmp. und Misch-Schmp. 212–213°, das auch in seinem IR-Spektrum mit synthet. **5**⁷⁾ übereinstimmt. *R_F* 0.31 (b).

IR (KBr): 3375 (breit), 3040–2990, 2940, 2845, 1600, 1510, 1459, 1428, 1417, 1365, 1321, 1273, 1252, 1218, 1150, 1112, 1025, 942, 867, 841, 810, 793, 721/cm.

Massenspektrum: *m/e* 272, 262, 239, 225, 211, 207, 202, 181, 169, 157, 152, 139, 136, 128, 115, 84, 63, 55, 51, 43, 28, 18.

1-[3-Methoxy-4-acetoxy-phenyl]-2-[3-methoxy-2-acetoxy-5-propyl-phenyl]-äthan (*Diacetat* von **9**): Durch nochmalige chromatographische Trennung der Fraktion D2) (502 mg) durch eine Kieselgelsäule (2 × 72 cm) mit Petroläther (40–70°)/Äther (2:1) werden in den Röhrchen (je etwa 25 ccm) 25–40 100 mg nicht ganz einheitliches sirupöses **9** erhalten, das mit *Pyridin/Acetanhydrid* acetyliert und anschließend durch eine Kieselgelsäule (1 × 57 cm) mit Cyclohexan/Essigester (10:1) chromatographiert wird. Man erhält in den Röhrchen (je etwa 10 ccm) 45–56 einheitliches *Diacetat* von **9**, das aus Äthanol/Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 83–84° kristallisiert. Ausb. 92.5 mg. *R_F* 0.43 (a), 0.73 (b), 0.45 (e), 0.73 (h). Das *Diacetat* stimmt in seinen *R_F*-Werten, im Schmp., Misch-Schmp. und NMR-Spektrum mit dem früher als Sirup beschriebenen⁶⁾ und inzwischen ebenfalls kristallin erhaltenen *Diacetat* von **9** überein.

1-[3,5-Dimethoxy-4-acetoxy-phenyl]-2-[3-methoxy-2-acetoxy-5-propyl-phenyl]-äthan (*Diacetat* von **10**): Nochmalige chromatographische Trennung von D3) (455 mg) durch eine Kieselgelsäule (2 × 65 cm) mit Petroläther/Äther (1:1) ergibt in den Röhrchen (je etwa 20 ccm) 67–94 155 mg chromatographisch nicht ganz einheitliches, sirupöses **10**, das mit *Acetanhydrid/Pyridin* acetyliert und danach durch eine Kieselgelsäule (1 × 62 cm) mit Cyclohexan/Essigester (10:1) chromatographiert wird. Man erhält in den Röhrchen (je etwa 10 ccm) 73–105 einheitliches *Diacetat* von **10**. Aus Äthanol/Wasser Kristalle vom Schmp. 141°, Ausb. 125 mg, *R_F* 0.61 (b), 0.53 (e), 0.68 (h).

Massenspektrum: *m/e* 430 (9%), 402 (2%), 388 (34%), 370 (1%), 360 (2%), 346 (56%), 332 (1%), 302 (1%), 237 (1%), 210 (1%), 195 (3%), 179 (17%), 173 (2%), 167 (100%), 149 (3%), 137 (2%), 123 (4%), 107 (2%), 91 (5%), 77 (4%), 55 (1%), 42 (26%).

NMR (CDCl₃): $\tau = 3.38$ (1 arom. H, d, *J* = 2 Hz); 3.48 (1 arom. H, d, *J* = 2 Hz); 3.65 (2 arom. H, s); 6.24 (3H, s, ArOCH₃); 6.27 (6H, s, 2ArOCH₃); 7.23 (4H, s, ArCH₂CH₂Ar); 7.50 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, ArCH₂–C–C–); 7.72 (6H, s, 2ArOCOCH₃); 8.1–8.85 (2H, m, Ar–C–CH₂–C); 9.08 (3H, t, *J* = 7 Hz, Ar–C–C–CH₃).

C₂₄H₃₀O₇ (430.5) Ber. C 66.95 H 7.03 3OCH₃ 21.63

Gef. C 67.15 H 7.04 OCH₃ 21.68

1-[3-Methoxy-4-acetoxy-phenyl]-2-[3-methoxy-2-acetoxy-5-(3-acetoxy-propyl)-phenyl]-äthan (*Triacetat* von **11**): Die Chromatographie der Fraktion D11) (540 mg) durch eine Kieselgelsäule (2 × 72 cm) mit Cyclohexan/Essigester (3:2) ergibt in den Röhrchen (je etwa 25 ccm) 86–100 135 mg chromatographisch nicht ganz einheitliches **11**, aus dem man

durch übliche Acetylierung und anschließende Chromatographie an Kieselgel (Säule: 1×65 cm) mit Cyclohexan/Essigester (4:1) in den Röhrchen (je etwa 12 ccm) 63–80 chromatographisch einheitliches *Triacetat* von **11** erhält. Aus Methanol/Wasser 57 mg farblose Spieße vom Schmp. und Misch-Schmp.²¹ 71–72°. R_F 0.40 (b), 0.20 (e).

Massenspektrum: m/e 458 (2%), 416 (35%), 374 (60%), 356 (5%), 314 (4%), 304 (2%), 237 (25%), 210 (3%), 194 (12%), 189 (4%), 181 (5%), 177 (7%), 163 (4%), 151 (6%), 149 (8%), 137 (100%), 122 (3%), 106 (3%), 93 (6%), 91 (4%), 77 (3%), 71 (1%), 69 (1%), 65 (1%), 57 (3%), 55 (2%), 43 (70%), 41 (5%), 28 (14%).

1-[3-Methoxy-4-acetoxy-phenyl]-2-[3-methoxy-2-acetoxy-5-propyl-phenyl]-äthylen (Diacetat von **12**): Bei der oben beschriebenen Isolierung des Diacetats von **10** werden durch Chromatographie der Fraktion D3) (455 mg) in den Röhrchen 28–39 90 mg eines Sirups erhalten, der zur Hauptsache aus **12** besteht. Das daraus mit *Pyridin/Acetanhydrid* erhaltene Rohacetat kristallisiert aus Äthanol/Wasser. Ausb. 55 mg, Schmp. 151–152°, R_F 0.48 (b).

NMR ($CCl_4/CDCl_3$): $\tau = 3.06$ (6H, s, 4 arom. und 2 olefin. H); 3.39 (1 arom. H, d, $J = 2$ Hz); 6.22 und 6.25 (6H, 2 s, 2 $ArOCH_3$); 7.43 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, $ArCH_2-$); 7.73 und 7.76 (6H, 2 s, 2 $ArOCOCH_3$); 8.1–8.7 (2H, m, $Ar-C-CH_2-C$); 9.03 (3H, t, $J = 7$ Hz, $Ar-C-C-CH_3$).

$C_{23}H_{26}O_6$ (398.5) Ber. C 69.33 H 6.58 $2OCH_3$ 15.58

Gef. C 69.56 H 6.65 OCH_3 15.72

Hydrierung des Diacetats von 12: Die Lösung von 55 mg des vorangehend beschriebenen *Diacetats* (Schmp. 151–152°) in 10 ccm Essigester wurde mit 50 mg *Pd/A-Kohle* (10proz.) 1 Stde. unter 1 at H_2 bei 22° geschüttelt. Die Lösung des Eindampfrückstands des Filtrats in Äthanol wurde mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach Zugabe von Impfkristallen erhielt man 42 mg (76%) farblose Nadeln. Schmp., Misch-Schmp., NMR-Spektrum und R_F -Werte stimmten mit denen des Diacetats von **9** überein.

3-[3,5-Dimethoxy-4-acetoxy-phenyl]-2-[3,5-dimethoxy-4-acetoxy-benzyl]-pentan (Diacetat von **13**): Bei der zur Darstellung des Diacetats von **3** (s. oben) beschriebenen Chromatographie der Fraktion D6) (651 mg) werden in den Röhrchen 59–81 99 mg chromatographisch uneinheitliches, sirupöses **13** erhalten. Das daraus mit *Pyridin/Acetanhydrid* hergestellte Rohacetat wird zweimal an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (8:1) und mit Petroläther/Äther (5:2) chromatographiert. Ausb. aus 4 Ansätzen (400 g Holz): 300 mg. Farbloser Sirup, R_F 0.23 (a), 0.49 (f).

Massenspektrum: m/e 474 (4%), 432 (46%), 418 (2%), 390 (51%), 376 (2%), 329 (1%), 265 (1%), 238 (5%), 223 (4%), 210 (4%), 195 (100%), 181 (5%), 167 (49%), 165 (6%), 163 (5%), 154 (4%), 151 (2%), 149 (2%), 137 (3%), 135 (4%), 107 (4%), 91 (5%), 79 (3%), 77 (3%), 69 (2%), 57 (2%), 55 (1%), 43 (37%), 41 (7%).

100-MHz-NMR ($CCl_4/CDCl_3$): $\tau = 3.70$ und 3.85 (je 2 arom. H, 2 s); 6.30 und 6.35 (2×6 H, 2 s, 4 $ArOCH_3$); 7.44 (2H, d, $J = 6$ Hz, $ArCH_2-$); 7.3–7.6 (1 H, m, $ArCH-$); 7.80 und 7.82 (2×3 H, 2 s, 2 $ArOCOCH_3$); 8.0–8.6 (3 H, m, $Ar-C-CH_2-C$ und $Ar-C-CH-C$); 9.07 (3H, d, $J = 6$ Hz, $Ar-C-C-CH_3$); 9.22 (3H, t, $J = 7$ Hz, $Ar-C-C-CH_3$).

$C_{26}H_{34}O_8$ (474.6) Ber. C 65.80 H 7.22 $4OCH_3$ 26.16

Gef. C 65.80 H 7.13 OCH_3 25.84

3-[3,5-Dimethoxy-4-acetoxy-phenyl]-2-[3-methoxy-4-acetoxy-benzyl]-pentan (Diacetat von **14**): Fraktion D4) (677 mg) wird durch eine Kieselgelsäule (2×74 cm) mit Petroläther/

Äther (2:1, ab Rührchen 120 mit 1:1) chromatographiert und in den Rührchen (je etwa 25 ccm) 105–142 370 mg eines schwach bräunlichen Sirups erhalten. Das daraus mit *Pyridin/Acetanhydrid* hergestellte Rohacetat chromatographiert man durch eine Kieselgelsäule (1 × 74 cm) mit Petroläther/Äther (3:1) und erhält in den Rührchen (je etwa 10 ccm) 41–55 230 mg chromatographisch einheitliches, sirupöses *Diacetat von 14*. R_F 0.38 (e), 0.49 (b).

Massenspektrum: m/e 444 (1%), 402 (7%), 360 (4%), 352 (2%), 346 (2%), 318 (3%), 254 (14%), 195 (19%), 167 (14%), 165 (12%), 151 (5%), 149 (6%), 137 (8%), 97 (9%), 95 (7%), 87 (10%), 73 (60%), 61 (33%), 59 (23%), 57 (22%), 55 (17%), 45 (89%), 43 (100%), 31 (65%), 29 (48%).

100-MHz-NMR (CCl_4): 3.2–3.87 (5 arom. H, m); 6.26 und 6.32 (9 H, 2 s, 3 $ArOCH_3$); 7.2–7.5 (3 H, m, $ArCH_2-$ und $ArCH-$); 7.77 (6 H, s, 2 $ArOCOCH_3$); 7.7–8.6 (3 H, m, $Ar-C-CH_2-C$ und $Ar-C-CH-C$); 9.11 (3 H, d, $J = 6$ Hz, $Ar-C-C-CH_3$); 9.25 (3 H, t, $J = 7$ Hz, $Ar-C-C-CH_3$).

$C_{25}H_{30}O_7$ (444.5) Ber. C 67.54 H 7.25 3 OCH_3 20.94

Gef. C 67.17 H 7.40 OCH_3 20.54

3-[3,5-Dimethoxy-4-acetoxy-phenyl]-2-[3,5-dimethoxy-4-acetoxy-benzoyl]-pentan (*Diacetat von 15*): Eine nochmalige Chromatographie der Fraktion D 10) (971 mg) durch eine Kieselgelsäule (3 × 73 cm) mit Petroläther/Äther (3:1, ab Rührchen 160 mit 2:1) ergibt in den Rührchen (je etwa 25 ccm) 179–250 chromatographisch einheitliches **15**, das acetyliert und anschließend durch eine Kieselgelsäule (1 × 66 cm) mit Cyclohexan/Essigester (5:1, ab Rührchen 80 mit 4:1) getrennt wird. Die Rührchen (je etwa 15 ccm) 96–115 enthalten das einheitliche *Diacetat von 15*, das aus Äthanol/Wasser kristallisiert. Schmp. 148°. Ausb. aus zwei gleichlaufenden Ansätzen (200 g Holz) 150 mg. R_F 0.61 (g), 0.28 (b).

IR (KBr): 2950, 1760, 1685, 1600, 1505, 1460, 1425, 1415, 1372, 1350, 1330, 1265, 1245, 1225, 1200 (breit), 1255, 1130 (breit), 1060, 1040, 1007, 909, 900, 872, 856, 850, 843, 833, 807, 794, 765/cm.

Massenspektrum: m/e 488 (2%), 446 (31%), 404 (7%), 223 (4%), 210 (16%), 195 (100%), 181 (19%), 167 (5%), 163 (3%), 153 (3%), 135 (2%), 123 (1%), 107 (2%), 91 (3%), 77 (1%), 65 (1%), 55 (2%), 43 (15%), 28 (5%).

100-MHz-NMR ($CCl_4/CDCl_3$): $\tau = 3.10$ und 3.70 (2 × 2 arom. H, 2 s); 6.24 und 6.37 (2 × 6 H, 2 s, 4 $ArOCH_3$); 7.0–7.5 (1 H, m, $ArCH-$); 7.76 und 7.80 (2 × 3 H, 2 s, 2 $ArOCOCH_3$); 7.9–8.6 (3 H, m, $Ar-C-CH_2-C$ und $Ar-C-CH-C$); 8.75 (3 H, d, $J = 6.5$ Hz, $Ar-C-C-CH_3$); 9.22 (3 H, t, $J = 7$ Hz, $Ar-C-C-CH_3$).

$C_{26}H_{32}O_9$ (488.6) Ber. C 63.92 H 6.60 4 OCH_3 25.41

Gef. C 63.73 H 6.67 OCH_3 25.54

1,3-Bis-[3-methoxy-4-acetoxy-phenyl]-propan (*Diacetat von 16*): Bei der für die Darstellung des *Diacetats von 14* beschriebenen Chromatographie der Fraktion D 4) (677 mg) werden in den Rührchen 56–72 aus vier gleichlaufenden Ansätzen insgesamt 172 mg uneinheitliches **16** erhalten, das acetyliert und anschließend durch eine Kieselgelsäule (1 × 54 cm) mit Petroläther/Äther (3:1) chromatographiert wird. Durch Eindampfen der Rührchen 38–42 i. Vak. erhält man 128 mg (aus 400 g Holz) chromatographisch einheitliches, sirupöses *Diacetat von 16*. R_F 0.46 (e).

Massenspektrum: m/e 372 (5%), 330 (45%), 288 (100%), 165 (7%), 151 (20%), 137 (80%), 91 (13%), 77 (9%), 57 (1%), 55 (4%), 43 (60%).

100-MHz-NMR (CCl_4): $\tau = 3.16$ (2 arom. H, d, $J = 8$ Hz); 3.33 (2 arom. H, d von d, $J = 8$ und 2 Hz); 3.34 (2 arom. H, d, $J = 2$ Hz); 6.24 (6 H, s, 2 $ArOCH_3$); 7.40 (4 H, t,

$J = 7$ Hz, 2 $\text{ArCH}_2\text{—}$); 7.76 (6 H, s, 2 ArOCOCH_3); 8.08 (2 H, Quintett, $J = 7$ Hz, $\text{Ar—C—CH}_2\text{—C—Ar}$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (372.4) Ber. C 67.73 H 6.50 2 OCH_3 16.66

Gef. C 67.55 H 6.50 OCH_3 16.18

2-[3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-benzyl]-3-[3.5-dimethoxy-4-acetoxy-benzoyl]-butan (Diacetat von **23a**): Aus der Fraktion D9) (362 mg) werden durch Chromatographie an Kieselgel (Säule: 2×72 cm) mit Cyclohexan/Essigester (3:2) in den Röhrchen (je etwa 30 ccm) 96—108 143 mg nicht ganz einheitliches, sirupöses **23a** erhalten. Weitere 218 mg eines chromatographisch uneinheitlichen Gemisches von **23a** und **23b** gewinnt man bei der Darstellung des Diacetats von **15** (s. oben) aus der Fraktion D10) (971 mg) in den durch Chromatographie erhaltenen Röhrchen 131—178. Die vereinigten sirupösen Gemische werden acetyliert und anschließend durch eine Kieselsäule (1×67 cm) mit Cyclohexan/Essigester (5:1) chromatographiert. Man erhält in den Röhrchen (je etwa 12 ccm) 77—90 chromatographisch einheitliches *Diacetat von 23a*, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser bei 164° schmilzt. Ausb. 60 mg, R_F 0.45 (b), 0.30 (e).

IR (KBr): 2950, 1760, 1675, 1598, 1500, 1460, 1412, 1370, 1335, 1322, 1245, 1200 (breit), 1160, 1130 (breit), 1052, 1007, 905, 872, 833, 809, 793, 743/cm.

Massenspektrum: m/e 488 (1%), 446 (14%), 404 (2%), 252 (3%), 230 (2%), 210 (25%), 194 (100%), 181 (11%), 167 (9%), 153 (2%), 123 (1%), 77 (1%), 65 (2%), 55 (2%), 43 (14%), 28 (39%).

NMR (CDCl_3): 3.04 (2 arom. H, s); 3.63 (2 arom. H, s); 6.27 (12 H, s, 4 ArOCH_3); 7.4—8.1 (4 H, m, $\text{ArCH}_2\text{CH—}$ und ArCOCH—); 7.70 und 7.72 (2×3 H, 2 s, 2 ArOCOCH_3); 8.85 (3 H, d, $J = 6.5$ Hz, ArCO—C—CH_3); 9.12 (3 H, d, $J = 6$ Hz, Ar—C—C—CH_3).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_9$ (488.6) Ber. C 63.92 H 6.60 4 OCH_3 25.41

Gef. C 63.70 H 6.55 OCH_3 25.29

Diacetat von 23b (Diastereomeres des Diacetats von **23a**): Bei der voranstehend beschriebenen Chromatographie des Diacetats von **23a** werden in den Röhrchen 91—114 55 mg chromatographisch nicht ganz einheitliches Diacetat von **23b** erhalten. Das aus vier gleichlaufenden Ansätzen (400 g Holz) gewonnene Rohacetat wird vereinigt und nochmals durch eine Kieselsäule (1×51 cm) mit Cyclohexan/Aceton (6:1) chromatographiert. Die Röhrchen (je etwa 5 ccm) 48—60 ergeben nach Einengen 130 mg chromatographisch einheitliches, sirupöses *Diacetat von 23b*. R_F 0.38 (b), 0.26 (e), 0.40 (i).

IR (CCl_4): 2960, 2935, 2870, 2835, 1760, 1670, 1590, 1495, 1455, 1409, 1360, 1325, 1275, 1192 (breit), 1155, 1127 (breit), 1040, 1002, 900, 860, 720/cm.

Massenspektrum: m/e 488 (1%), 460 (2%), 446 (35%), 432 (4%), 418 (2%), 404 (3%), 390 (5%), 376 (2%), 334 (2%), 252 (19%), 236 (14%), 210 (79%), 194 (100%), 193 (40%), 181 (45%), 168 (47%), 152 (19%), 43 (48%).

NMR (CCl_4): $\tau = 3.07$ (2 arom. H, s); 3.92 (2 arom. H, s); 6.28 und 6.45 (2×6 H, 2 s, 4 ArOCH_3); 7.3—7.9 (4 H, m, $\text{ArCH}_2\text{CH—}$ und ArCOCH—); 7.76 und 7.81 (2×3 H, 2 s, 2 ArOCOCH_3); 8.79 (3 H, d, $J = 7$ Hz, ArCO—C—CH_3); 8.95 (3 H, d, $J = 6$ Hz, Ar—C—C—CH_3).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_9$ (488.6) Ber. C 63.92 H 6.60 4 OCH_3 25.41

Gef. C 63.74 H 6.61 OCH_3 25.12

3.4-Bis-[3.5-dimethoxy-4-acetoxy-benzyl]-tetrahydrofuran (Diacetat von **24**): Bei der Darstellung des Triacetats von **11** werden durch Chromatographie der Fraktion D11) (540 mg) in den Röhrchen 139—160 128 mg chromatographisch nicht ganz einheitliches,

sirupöses **24** erhalten. Acetylierung und anschließende Chromatographie durch eine Kieselgelsäule (1 × 63 cm) mit Cyclohexan/Essigester (3:1, ab Röhrchen 60 mit 5:2) ergibt in den Röhrchen (je etwa 10 ccm) 108–170 einheitliches *Diacetat* von **24**. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser erhält man 95 mg Kristalle vom Schmp. 171°, R_F 0.36 (c).

IR (KBr): 2910, 2830, 1760, 1600, 1540, 1470, 1460, 1422, 1370, 1345, 1325, 1250, 1220, 1195 (breit), 1130 (breit), 1058, 1010, 970, 930, 905, 842, 813/cm.

Massenspektrum: m/e 488 (2%), 473 (1%), 456 (1%), 446 (40%), 404 (77%), 385 (1%), 343 (1%), 291 (1%), 249 (1%), 237 (2%), 235 (2%), 223 (2%), 219 (3%), 217 (2%), 210 (4%), 205 (3%), 202.5 (3%), 202 (10%), 193 (3%), 181 (3%), 179 (3%), 169 (11%), 168 (100%), 167 (69%), 165 (3%), 161 (2%), 154 (3%), 153 (9%), 151 (2%), 137 (6%), 136 (4%), 125 (4%), 123 (4%), 122 (4%), 115 (2%), 107 (4%), 106 (4%), 91 (4%), 81 (4%), 78 (4%), 69 (7%), 65 (2%), 55 (2%), 45 (1%), 43 (23%).

100-MHz-NMR ($CDCl_3$): τ = 3.76 (4 arom. H, s); 6.10 (2 H, d von d, J = 9 und 6 Hz, –CHOCH–); 6.30 (12 H, s, 4 $ArOCH_3$); 6.49 (2 H, d von d, J = 9 und 5 Hz, –CHOCH–); 7.43 (4 H, d, J = 7 Hz, 2 $ArCH_2$ –); 7.75 (6 H, s, 2 $ArOCOCH_3$); 7.7–7.9 (2 H, m 2 $Ar-C-CH$ –).

$C_{26}H_{32}O_9$ (488.6) Ber. C 63.92 H 6.60 4 OCH_3 25.41

Gef. C 63.81 H 6.60 OCH_3 25.65

7-Acetoxy-6,8-dimethoxy-2,3-dimethyl-1-[3,5-dimethoxy-4-acetoxy-phenyl]-1,2-dihydro-naphthalin (*Diacetat* von **25**): Bei der für die Darstellung des *Diacetats* von **3** beschriebenen Chromatographie der Fraktion D6 (651 mg) werden in den Röhrchen 40–47 32 mg chromatographisch einheitliches, sirupöses **25** erhalten. Das aus vier gleichen Ansätzen (400 g Holz) vereinigte Produkt wird acetyliert und anschließend durch eine Kieselgelsäule (1 × 77 cm) mit Petroläther/Äther (3:1) chromatographiert. Der Eindampfrückstand aus den Röhrchen (je etwa 10 ccm) 124–136 ergibt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser 100 mg farblose Kristalle vom Schmp. 169–170°.

Massenspektrum: m/e 470 (28%), 428 (85%), 386 (100%), 232 (74%), 217 (18%), 181 (15%), 167 (15%), 153 (8%), 43 (75%), 28 (21%).

100-MHz-NMR (CCl_4): τ = 3.63 (1 arom. H, s); 3.80 (2 arom. H, s); 3.96 (1 olefin. H, s); 5.96 (1 H, $ArCHAr$); 6.24 (3 H, s, $ArOCH_3$); 6.39 (6 H, s, 2 $ArOCH_3$); 6.57 (3 H, s, $ArOCH_3$); 7.60 (1 H, Quadruplett, J = 7 Hz, $Ar-C-CH$ –); 7.79 und 7.83 (2 × 3 H, 2 s, 2 $ArOCOCH_3$); 8.19 (3 H, s, $Ar-C=C-CH_3$); 8.89 (3 H, d, J = 7 Hz, $Ar-C-C-CH_3$).

$C_{26}H_{30}O_8$ (470.5) Ber. C 66.37 H 6.43 4 OCH_3 26.38

Gef. C 66.12 H 6.39 OCH_3 26.31

7-Acetoxy-6,8-dimethoxy-2,3-dimethyl-1-[3,5-dimethoxy-4-acetoxy-phenyl]-tetralin (Hydrierungsprodukt des *Diacetats* von **25**): Die Lösung von 30 mg des *Diacetats* von **25** (Schmp. 169–170°) in 50 ccm Essigester wurde 2 Stdn. unter 1 at H_2 bei 22° mit Pd/A-Kohle (10proz.) geschüttelt. Den Eindampfrückstand des Filtrats chromatographierte man durch eine Kieselgelsäule (1 × 20 cm) mit Cyclohexan/Essigester (8:1). Die Röhrchen (je etwa 10 ccm) 32–45 enthielten das einheitliche Hydrierungsprodukt. Aus Äthanol/Wasser 24 mg (80%) Kristalle vom Schmp. 183.5–184.5°. R_F 0.25 (a).

Massenspektrum: m/e 472 (19%), 430 (83%), 388 (100%), 301 (9%), 234 (39%), 181 (22%), 167 (24%), 111 (17%), 109 (13%), 97 (28%), 95 (18%), 85 (39%), 83 (33%), 81 (26%), 71 (52%), 69 (52%), 57 (91%), 55 (50%), 43 (92%), 41 (35%).

NMR (CCl_4): $\tau = 3.65$ (1 arom. H, s); 3.73 (2 arom. H, s); 6.25 (3 H, s, ArOCH_3); 6.31 (6 H, s, 2 ArOCH_3); etwa 6.27 (1 H, ArCHAr); 7.05 (3 H, s, ArOCH_3); 7.2–7.8 (2 H, m, ArCH_2 —); 7.80 und 7.84 (2×3 H, 2 s, 2 ArOCOCH_3); 8.1–8.6 (2 H, m, 2 $\text{Ar}-\text{C}-\text{CH}-$); 8.93 (6 H, 2 unsymm. d, $J = 5$ Hz, 2 $\text{Ar}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_8$ (472.5) Ber. C 66.09 H 6.82 4 OCH_3 26.27

Gef. C 66.20 H 7.10 OCH_3 26.23

2,2'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-5,5'-dipropyl-biphenyl (34): Chromatographie der Fraktion D1) (477 mg) durch eine Kieselgelsäule (2×67 cm) mit Cyclohexan/Aceton (12:1) ergibt in den Röhrchen (je etwa 35 ccm) 71–93 einheitliches **34**. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser erhält man 70 mg Blättchen vom Schmp. und Misch-Schmp. $149-150^\circ$. Das Produkt stimmt in seinen R_F -Werten und im IR-Spektrum⁶⁾ mit authent. *Tetrahydro-dehydro-dieugenol* überein.

Diacetat von 34: Mit *Pyridin-Acetanhydrid* in üblicher Weise hergestellt. Farbloser Sirup.

NMR (CCl_4): $\tau = 3.27$ und 3.41 (2×2 arom. H, 2 d, $J = 2$ Hz); 6.23 (6 H, s, 2 ArOCH_3); 7.43 (4 H, t, $J = 7$ Hz, 2 ArCH_2 —); 8.02 (6 H, s, 2 ArOCOCH_3); 8.1–8.8 (4 H, m, 2 $\text{Ar}-\text{C}-\text{CH}_2$ —); 9.03 (6 H, t, $J = 7$ Hz, 2 $\text{Ar}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$).

3,3'-Dimethoxy-2,2'-diacetoxy-5-propyl-5'-[3-acetoxy-propyl]-biphenyl (Triacetat von 35): Aus der Fraktion D9) (362 mg) werden chromatographisch, wie für die Darstellung des Diacetats von **23a** beschrieben, in den Röhrchen 119–170 106 mg eines chromatographisch uneinheitlichen Sirups mit **35** als Hauptprodukt erhalten. Der aus vier gleichlaufenden Ansätzen (400 g Holz) erhaltene Sirup wird gemeinsam acetyliert und das Rohacetat durch eine Kieselgelsäule (2×29 cm) mit Cyclohexan/Essigester (4:1) chromatographiert. Die Röhrchen (je etwa 12 ccm) 39–55 enthalten 120 mg chromatographisch einheitliches, sirupöses *Triacetat von 35*. R_F 0.30 (b).

Massenspektrum: m/e 472 (1%), 430 (29%), 418 (8%), 404 (4%), 388 (100%), 346 (22%), 327 (7%), 317 (5%), 301 (6%), 299 (10%), 238 (6%), 195 (23%), 181 (8%), 167 (6%), 165 (5%), 152 (12%), 87 (13%), 57 (9%), 55 (10%), 43 (93%), 41 (10%).

NMR (CCl_4): $\tau = 3.27$ und 3.41 (2×2 arom. H, 2 d, $J = 2$ Hz); 5.95 (2 H, t, $J = 6.2$ Hz, $-\text{CH}_2\text{OAc}$); 6.23 (6 H, s, 2 ArOCH_3); 7.30 (2 H, t, $J = 7$ Hz, ArCH_2 —); 7.43 (2 H, t, $J = 7$ Hz, ArCH_2 —); 8.03 (6 H, s, 2 ArOCOCH_3); 8.06 (3 H, s, ROCOCH_3); 7.9–8.8 (4 H, m, 2 $\text{Ar}-\text{C}-\text{CH}_2$ —); 9.02 (3 H, t, $J = 6.5$ Hz, $\text{Ar}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_8$ (472.5) Ber. C 66.09 H 6.82 2 OCH_3 13.14

Gef. C 65.97 H 7.05 OCH_3 13.53

2,6,3'-Trimethoxy-2'-acetoxy-4,5'-dipropyl-diphenyläther (Monoacetat von 36): Bei der für die Darstellung von **34** beschriebenen Chromatographie der Fraktion D1) (477 mg) werden in den Röhrchen 45–70 107 mg eines bräunlichen Sirups erhalten, der acetyliert und anschließend durch eine Kieselgelsäule (1×75 cm) mit Petroläther/Äther (5:1) chromatographiert wird. Die Röhrchen (je etwa 12 ccm) 31–43 enthalten nicht ganz einheitliches Monoacetat von **36**. Das in dieser Weise aus vier gleichlaufenden Ansätzen (400 g Holz) vereinigte Acetat wurde nochmals chromatographisch durch eine Kieselgelsäule (1×56 cm) mit Petroläther/Äther (7:1) gereinigt. Man erhielt in den Röhrchen (je etwa 15 ccm) 45–57 90 mg sirupöses, chromatographisch einheitliches *Monoacetat von 36*. R_F 0.38 (d).

Massenspektrum: m/e 402 (5%), 388 (1%), 372 (3%), 360 (28%), 346 (6%), 328 (3%), 322 (1%), 308 (2%), 294 (14%), 195 (81%), 180 (61%), 152 (40%), 57 (39%), 55 (30%), 43 (100%), 41 (34%).

100-MHz-NMR (CCl_4): $\tau = 3.67$ (2 arom. H, s); 3.70 und 4.12 (2×1 arom. H, 2 d, $J = \text{je } 2 \text{ Hz}$); 6.26 (3 H, s, ArOCH_3); 6.35 (6 H, s, 2 ArOCH_3); 7.47 und 7.58 (2×2 H, 2 t, $J = \text{je } 7 \text{ Hz}$, 2 ArCH_2-); 7.81 (3 H, s, 1 ArOCOCH_3); 8.0–8.6 (4 H, m, 2 $\text{Ar}-\text{C}-\text{CH}_2-$); 9.03 (3 H, t, $J = 6 \text{ Hz}$, $\text{Ar}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$); 9.13 (3 H, t, $J = 6 \text{ Hz}$, $\text{Ar}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (402.5) Ber. C 68.62 H 7.51 3OCH_3 23.13

Gef. C 68.52 H 7.51 OCH_3 23.28

2.6.3'-Trimethoxy-2'-acetoxy-4-propyl-5'-[3-acetoxy-propyl]-diphenyläther (Diacetat von **37**): Die Chromatographie der Fraktion D8) (825 mg) durch eine Kieselgelsäule ($3 \times 59 \text{ cm}$) mit Cyclohexan/Essigester (2:1, ab Röhrchen 95 mit 1:1) ergibt in den Röhrchen (je etwa 35 ccm) 155–212 135 mg chromatographisch uneinheitliches **37**, das acetyliert und anschließend durch eine Kieselgelsäule ($1 \times 72 \text{ cm}$) mit Cyclohexan/Essigester (5:1) chromatographiert wird. Die Röhrchen (je etwa 10 ccm) 88–110 enthalten 42.5 mg sirupöses, chromatographisch einheitliches *Diacetat von 37*. R_F 0.36 (b).

Massenspektrum: m/e 460 (1%), 430 (1%), 418 (10%), 388 (3%), 382 (3%), 380 (3%), 368 (1%), 338 (2%), 328 (2%), 254 (3%), 238 (4%), 205 (3%), 195 (20%), 181 (5%), 178 (5%), 167 (9%), 152 (10%), 106 (7%), 93 (12%), 87 (36%), 71 (6%), 69 (9%), 57 (10%), 55 (12%), 43 (100%).

100-MHz-NMR (CCl_4): $\tau = 3.62$ (2 arom. H, s); 3.70 und 4.12 (2×1 arom. H, 2 d, $J = \text{je } 2 \text{ Hz}$); 5.97 (2 H, t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2\text{OAc}$); 6.26 (3 H, s, ArOCH_3); 6.35 (6 H, s, 2 ArOCH_3); 7.40 und 7.61 (2×2 H, 2 t, $J = \text{je } 7 \text{ Hz}$, 2 ArCH_2-); 7.82 (3 H, s, ArOCOCH_3); 8.03 (3 H, s, ROCOCH_3); 7.8–8.7 (4 H, m, 2 $\text{Ar}-\text{C}-\text{CH}_2-$); 9.12 (3 H, t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, $\text{Ar}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$).

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_8$ (460.5) Ber. C 65.20 H 7.00 3OCH_3 20.22

Gef. C 64.94 H 7.15 OCH_3 20.03

[149/71]