

Dimerer Zimtalkohol*

Von

Karl Freudenberg und Otto Ahlhaus

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem
Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide

(Eingelangt am 4. Januar 1956)

Die Stammsubstanzen des Lignins gehören der Gruppe der p-Hydroxyzimtalkohole an. Sie werden durch wäßrige Mineralsäure polymerisiert. Um das Wesen dieser Reaktion kennenzulernen, wurde der Zimtalkohol selbst in verdünnter wäßriger Lösung der Wirkung von Säure ausgesetzt. Er bildet ein Dimeres der Konstitution VIII, die durch Abbau und Synthese bewiesen wurde. Es ist anzunehmen, daß die Polymerisation der p-Hydroxyzimtalkohole nach einem Schema verläuft, von dem die Dimerisation des Zimtalkohols die erste Stufe ist.

Lignin ist ein polymeres Dehydrierungsprodukt von p-Hydroxyzimtalkoholen, unter denen der Coniferylalkohol I der wichtigste ist. Im Zusammenhang mit den Arbeiten über das Lignin mußten daher die p-Hydroxyzimtalkohole eingehend bearbeitet werden. Sie werden durch Säuren außerordentlich leicht in amorphe polymere Produkte verwandelt. Auch eines der Dehydrierungsprodukte des Coniferylalkohols, der Guajacylglycerin- β -coniferyläther II¹, polymerisiert sich leicht. Wir haben uns daher mit der Frage nach dem Polymerisationsprinzip dieser Substanzen beschäftigt. Es fällt auf, daß auch der 3,4-Dimethoxyzimtalkohol III unter der Einwirkung von Säure in ein amorphes Polymerisat übergeht. Durch Methylierung der paraständigen Hydroxylgruppe des Coniferylalkohols wird demnach die Polymerisationsfähigkeit nicht unterbunden. Anethol IV² geht unter der Einwirkung von Säuren

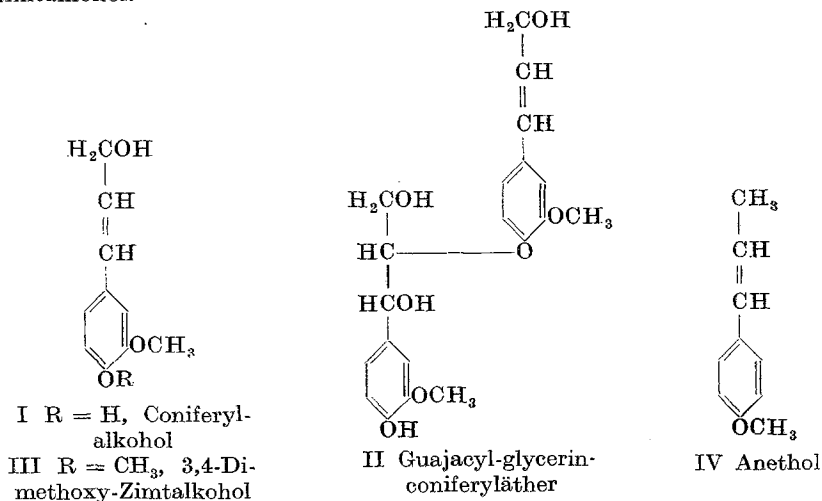
* Kollegen A. Wacek in alter Freundschaft zum 60. Geburtstag gewidmet. K. Freudenberg.

¹ K. Freudenberg und H. Schlüter, Chem. Ber. 88, 617 (1955).

² G. D. Goodall und R. D. Haworth, J. Chem. Soc. London 1930, 2482. — W. Baker und J. Enderby, ebenda 1940, 1094.

zunächst in das dimere, sogenannte Isoanethol V über, das durch weitere Säureeinwirkung ein Hydrindenderivat VI liefert. Isosafrol³ verhält sich wie Anethol. Isoeugenol⁴ und Ferulasäureester⁵ werden durch Säuren in Hydrindenderivate verwandelt. 1,3-Diphenylbuten-(1) (flüssiges Distyrol VII) entsteht aus Styrol bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure (D 1,12) auf 170°⁶, ferner aus Styrol bei längerem Stehen in der Lösung eines Volumens reiner Schwefelsäure und 9 Volumen Eisessig⁷.

Um uns einen Einblick in das Verhalten der substituierten Zimtalkohole gegenüber Säuren zu verschaffen, haben wir das einfachste Beispiel, den Zimtalkohol selbst der Einwirkung von Säure ausgesetzt. Eine Lösung von 0,5 bis 0,6 g Zimtalkohol in 100 ccm 0,1 n Salzsäure trübt sich bei 20° nach einigen Tagen und setzt im Laufe mehrerer Wochen Kristalle ab, die bei 57 bis 59° schmelzen. Das Molekulargewicht und die Zusammensetzung entsprechen einem Dimeren. Es enthält zwei Hydroxyle und eine Doppelbindung. Mit Kaliumpermanganat liefert der Dizimtalkohol, allerdings in schlechter Ausbeute, Phenylbernsteinsäure. Damit ist seine Konstitution im Sinne von VIII ermittelt. Nach Ersatz der Hydroxyle durch Brom kann der hydrierte Dizimtalkohol in das 2-Benzyl-3-phenyl-n-pentan IX verwandelt werden. Mit Ozon entsteht das Keton X nebst Benzaldehyd. Beim Erwärmen in Lösungen oder ohne Lösungsmittel (60 bis 80°) zerfällt der Dizimtalkohol in Zimtalkohol.



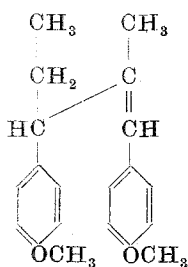
³ R. Horvarth, Dissertation Budapest (1944). — M. Pailer, Mh. Chem. 77, 45 (1947). — A. Müller, Acta Chim. Acad. Scient. Hung. 2, 249 (1952).

⁴ A. Müller und R. Horvarth, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 855 (1943).

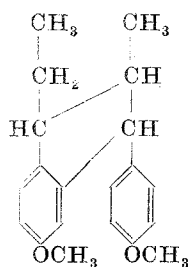
⁵ K. Freudenberg und G. Schuhmacher, Chem. Ber. 87, 1882 (1954).

⁶ E. Erlenmeyer, Ann. Chem. 135, 122 (1865).

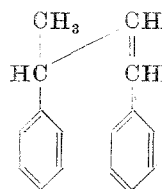
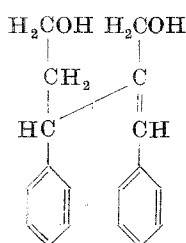
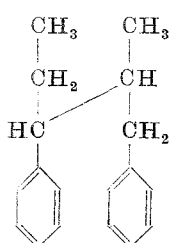
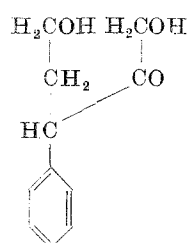
⁷ W. Koenigs und C. Mai, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2658 (1892).



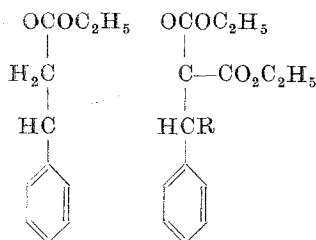
V Iso-anethol



VI Meta-Anethol

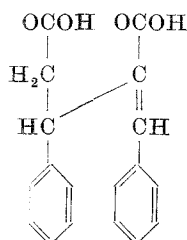
VII Flüssiges
DistyrolVIII Dizimt-
alkoholIX 2-Benzyl-
3-phenyl-n-pentan

X

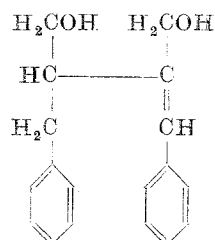


XI R = OH

XIII R = H



XII Dizimtsäure

XIV 2-Benzyl-
3-benzal-butan-
diol-1,4

Zur Synthese des Dizimtalkohols wird 3-Phenyl-4-carboxy-glutar-säure-triäthylester⁸ mit Benzaldehyd zum 3,5-Diphenyl-5-oxy-4,4-di-carboxy-n-valeriansäure-triäthylester XI kondensiert. Verseifung und Decarboxylierung führt zur 2-Benzal-3-phenyl-glutarsäure (Dizimt-säure) XII. Dieselbe Konstitution ist vermutet worden für eine auf anderem Wege hergestellte Dicarbonsäure gleicher Zusammensetzung, die *M. Reimers*⁹ beschrieben hat und den Schmp. 185° besitzt (Dimethyl-

⁸ *D. Vorländer* und *P. Herrmann*, Ann. Chem. **320**, 77, 81 (1902). — Vgl. *P. Herrmann* und *D. Vorländer*, Chem. Zbl. **99 I**, 730. — *C. K. Ingold* und *W. J. Powell*, J. Chem. Soc. London **119**, 1980 (1921).

⁹ *M. Reimers*, Amer. Chem. J. **45**, 420, 429 (1911).

ester 132°). Unsere Säure schmilzt bei 168°, ihr Dimethylester bei 58°. Dieser wird mit LiAlH_4 zum Dizimtalkohol VIII reduziert.

Die Synthese des Dihydro-dizimtalkohols (Hydrierungsprodukt von VIII) gelingt am besten durch Wechselwirkung von 3-Phenyl-4-carboxy-glutarsäure-triäthylester-natrium mit Benzyljodid. Aus dem Reaktionsprodukt XIII wird durch Verseifung, Decarboxylierung und Einwirkung von LiAlH_4 der Dihydro-dizimtalkohol gewonnen.

Der Dizimtalkohol (VIII) entspricht dem Isoanethol und dem flüssigen Distyrol. Eine para-ständige Hydroxyl- oder Methoxygruppe (I und III) aktiviert die Doppelbindung derart, daß die Oligomeren übersprungen werden. Wir glauben, daß die Polymerisation des Coniferylalkohols (I), seines Methyläthers (III) sowie des Guajacylglycerin-coniferyläthers (II) nach einem Schema abläuft, von dem der Dizimtalkohol (VIII) die erste Stufe ist. Der 2,4,6-Trimethoxyzimtalkohol, der zur Erweiterung unserer Kenntnisse der substituierten Zimtalkohole hergestellt wurde, wird wie der 3,4-Dimethoxyzimtalkohol (III) durch Säuren leicht in höhere Polymerisate verwandelt.

Ein anderes Dimeres des Zimtalkohols, das 2-Benzyl-3-benzal-butandiol-1,4 XIV wird durch partielle Hydrierung des Diphenylfulgensäureesters (Dibenzal-bernsteinsäureesters) zum 2-Benzyl-3-benzal-bernsteinsäureester und Behandlung mit LiAlH_4 gewonnen.

Experimenteller Teil

Zimtalkohol wird nach A. I. Hill und E. H. Nason¹⁰ über die Additionsverbindung mit Chlorcalcium gereinigt und bei 3 mm destilliert. Schmp. 34°.

Der *Benzoessäure-cinnamylester*, bisher als Öl beschrieben, wird folgendermaßen kristallinisch erhalten: Die Lösung von reinem Zimtalkohol in der gleichen Menge Pyridin wird bei 0° tropfenweise mit der gleichen Menge Benzoylchlorid versetzt. Nachdem die Mischung 5 Stdn. bei Zimmertemp. gestanden hat, wird sie 14 Stdn. bei 37° gehalten. Zur Zerstörung von Benzoessäureanhydrid wird Wasser bis zur bleibenden Trübung zutropft, 1 Std. aufbewahrt und dann in 150 ccm Eiswasser gegossen, wobei der Ester bisweilen kristallinisch ausfällt. Wenn er nicht kristallisiert, wird er in Äther aufgenommen, mit verd. Schwefelsäure, Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Äthers aus wenig Alkohol umkristallisiert. Große Prismen, Schmp. 38,5°. Die Ausbeute ist gut.

Der *Azobenzol-carbonsäureester des Zimtalkohols* wird entsprechend hergestellt¹¹. Schmp. 102° aus Alkohol.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ (342,38). Ber. C 77,17, H 5,30, N 8,18. Gef. C 77,12, H 5,33, N 8,28.

Die entsprechende Verbindung des *Hydrozimtalkohols* schmilzt bei 96,5°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ (344,40). Ber. N 8,13. Gef. N 8,29.

¹⁰ J. Amer. Chem. Soc. 46, 2245 (1924).

¹¹ K. Freudenberg und E. Plankenhorn, Chem. Ber. 73, 621 (1940).

Aus einem Präparat von *Dicinnamyläther*¹², das 18 Monate aufbewahrt war, wurden Kristalle in sehr geringer Menge abgeschieden, die aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert wurden und bei 103° schmolzen. Die Substanz enthält keine Hydroxylgruppen. Die Analyse (C 83,88, H 6,84) entspricht ungefähr 3 Molekülen Zimtalkohol minus 1 H₂O.

Dizimtalkohol (VIII). 55 g reiner Zimtalkohol werden mit 10 l Wasser bei 20° geschüttelt. Die Lösung wird mit Tierkohle geklärt und mit 100 ccm 10 n Salzsäure versetzt. Sie bleibt bei 20° im Dunkeln stehen. Nach 3 Wochen ist etwa ein Drittel des Zimtalkohols als Dimeres auskristallisiert. Im Laufe von vielen Wochen dimerisiert sich der größte Teil des Zimtalkohols. Das Produkt wird aus einem Gemisch von 4 Volumteilen Tetrachlorkohlenstoff und einem Volumteil Cyclohexan bei tiefer Temperatur umkristallisiert. Schmp. 57 bis 59°.

C₁₈H₂₀O₂ (268,36). Ber. C 80,56, H 7,51, OH 12,70.

Gef. C 80,54, H 7,55, OH¹³ 12,35, MG 229 (in Aceton),
295 (in Campher).

Bis-phenylurethan. Gleiche Mengen Dizimtalkohol und Phenyl-isocyanat werden kurz zum Sieden erhitzt und dann mehrere Stunden auf dem Wasserbad gehalten. Die Kristalle werden aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 141°.

C₃₂H₃₀O₄N₂ (506,58). Ber. C 75,87, H 5,97, N 5,53.

Gef. C 76,12, H 6,05, N 6,03.

Bis-azobenzol-carbonsäureester des Dizimtalkohols. Rotbraune Kristalle aus Alkohol. Schmp. 144°.

C₄₄H₃₆O₄N₄ (684,76). Ber. N 8,18. Gef. N 8,07.

Diacetat, flüssig.

C₂₂H₂₄O₄ (352,41). Ber. C 74,97, H 6,86. Gef. C 74,96, H 7,00.

Auch das Dibenzoat ist ein zähes Öl.

Dihydro-dizimtalkohol (2-Benzyl-3-phenyl-pentandiol-(1,5)). Prismen aus Cyclohexan. Schmp. 45°.

C₁₈H₂₂O₂ (270,36). Ber. C 79,96, H 8,20. Gef. C 79,69, H 8,04.

2-Benzyl-3-phenyl-n-pentan. Die Lösung von 6 g Dihydro-dizimtalkohol in 100 ccm Benzol wird mit 24 g PBr₃ 1½ Stdn. gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das rohe Dibromid in Eisessig mit verkupferten Zinkstaub erst kalt, dann in der Wärme behandelt. Der schwach viskose Kohlenwasserstoff wird aus einem Bad von 100° bei 0,05 mm destilliert.

C₁₈H₂₂ (238,36). Ber. C 90,70, H 9,30. Gef. C 90,28, H 8,92.

Bis-azobenzol-carbonsäureester des Dihydro-dizimtalkohols. Rotbraune Kristalle. Schmp. 148°.

C₄₄H₃₆O₄N₄ (686,78). Ber. N 8,16. Gef. N 8,39.

Phenylurethan. Weiße Kristalle. Schmp. 140°.

C₃₂H₃₂O₄N₂ (508,60). Ber. N 5,51. Gef. N 5,94.

¹² J. B. Senderens, C. r. acad. sci., Paris 182, 614 (1926). — J. Meisenheimer und J. Link, Ann. Chem. 479, 211 (1930).

¹³ Modifikation des Verfahrens von Verley und Boelsing. K. Freudenberg und H. Schlüter, Chem. Ber. 88, 618, Anm. 4 (1955).

Phenylbernsteinsäure. Dizimtalkohol wird in Acetonlösung mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Natriumbicarbonat unter Rühren 10 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert. Ausbeute 10%.

Keton X. Durch die Lösung von 10 g Dizimtalkohol in 30 ccm Eisessig wird bei 12 bis 14° ein Ozon-Sauerstoffgemisch (4 bis 5%) geleitet, bis Bromlösung eine Probe nicht mehr entfärbt. Zu der mit 150 ccm Äther verd. Lösung werden 20 g verkufterter Zinkstaub in Portionen gegeben. Durch gelegentliche Kühlung wird unter dem Siedepunkt gehalten. Wenn der Zinkstaub zugegeben ist, wird auf Siedetemperatur gebracht und tropfenweise Wasser zugegeben. Sobald KJ-Stärkepapier nicht mehr gefärbt wird, wird mit 100 ccm Äther verdünnt und filtriert. Die Ätherlösung wird vorsichtig mit kalter konz. Sodalösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Aus dem Ätherrückstand wird bei sehr vermindertem Druck Benzaldehyd abdestilliert. Der Rückstand liefert mit *Girard*-Reagens ein öliges Keton. Ausbeute 38%.

2,4-Dinitrophenyl-hydraxon des Ketons X. Schmp. 158 bis 160° aus Alkohol.

$C_{17}H_{15}O_6N_4$ (374,35). Ber. N 14,97. Gef. N 14,58.

2-Benzal-3-phenyl-glutarsäure (Dizimtsäure) XII. 16 g 3-Phenyl-4-carboxy-glutarsäure-triäthylester⁸ und 1,15 g sehr fein verteiltes Natrium werden kräftig gerührt und bei — 15° langsam mit 5,3 g Benzaldehyd vermischt. Das Rühren wird 8 Stdn. fortgesetzt, dann läßt man 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen. Schließlich wird 12 Stdn. auf 55° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Aus dem Äther kristallisiert das Natriumsalz einer Säure, die nach dem Ansäuern aus Alkohol-Wasser umkristallisiert wird und bei 96° schmilzt. Die Ausbeute beträgt nur 5 bis 6%. Die Analyse läßt auf die Zusammensetzung $C_{23}H_{24}O_6$ des Diäthylesters eines Lactons schließen.

$C_{23}H_{24}O_6$ (396,42). Ber. C 69,68, H 6,10, OC_2H_5 22,57.

Gef. C 69,79, H 6,10, OC_2H_5 22,34.

Die Hauptmenge des Kondensationsproduktes, der *Tricarbonsäureester XI*, wird nach Verdampfen des Äthers erhalten. Er wird nach der Destillation durch warme alkohol.-wäßr. Barytlauge verseift; die gewonnene Tricarbonsäure wird auf 135° erhitzt. Durch Kristallisation aus Wasser wird die 2-Benzal-3-phenyl-glutarsäure XII (Dizimtsäure) in schönen Prismen erhalten, die bei 168° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 25 bis 30% d. Th.

$C_{18}H_{16}O_4$ (296,31). Ber. C 72,96, H 5,44. Gef. C 72,19, H 5,63.

Dimethylester der Dizimtsäure XII (mit Diazomethan hergestellt). Schmp. 58°.

$C_{20}H_{20}O_4$ (324,36). Ber. OCH_3 19,28. Gef. OCH_3 19,81.

Dizimtalkohol. Der Dimethylester wird mit $LiAlH_4$ reduziert und das Rohprodukt mit Azobenzol-carbonsäure-chlorid umgesetzt. Die rotbraunen Kristalle schmelzen bei 144°. Mischprobe mit dem oben beschriebenen Produkt.

Ber. N 8,18. Gef. N 8,23.

2-Benzyl-3-phenyl-glutarsäure (Dihydroderivat von XII). 3-Phenyl-4-carboxy-glutarsäure-diäthylester (10 g) werden mit 0,75 g fein verteiltem Natrium umgesetzt. Nach Zugabe von 6,9 g Benzyljodid in Äther wird 8 Stdn. weitergerührt und 12 Stdn. stehengelassen. Äther und Benzyljodid

werden mit Wasserdampf abdestilliert, das Reaktionsprodukt (XIII) wird ausgeäthert und nach Verdampfen des Äthers mit alkohol. Natronlauge verseift. Die sirupöse Säure wird bei 140° im Vak. decarboxyliert, der Sirup erst mit Benzol ausgezogen und dann aus kochendem Wasser kristallisiert. Schmp. 164°, Ausbeute 25 bis 30%.

$C_{18}H_{18}O_4$ (298,32). Ber. C 72,46, H 6,08. Gef. C 72,19, H 5,92.

Der Dimethylester (Diazomethan) schmilzt bei 53°.

$C_{20}H_{22}O_4$ (326,38). Ber. OCH_3 19,01. Gef. OCH_3 19,63.

Mit $LiAlH_4$ wird der Dihydro-dizimtalkohol (2-Benzyl-3-phenyl-pentandiol-1,5, Hydrierungsprodukt von VIII) erhalten. Schmp. 45° (Mischprobe mit dem aus Zimtalkohol hergestellten Präparat).

Bis-azobenzol-carbonsäureester. Schmp. 148° (Mischprobe).

2-Benzyl-3-bernsteinsäure-dimethylester. Durch partielle Hydrierung von Diphenyl-fulgensäure-dimethylester (Schmp. 116°) mit Palladium auf Bariumsulfat in Essigester. Schmp. 84 bis 86°.

$C_{26}H_{20}O_4$ (324,36). Ber. C 74,05, H 6,22, OCH_3 19,12.
Gef. C 74,29, H 5,94, OCH_3 18,96.

Dieser Dimethylester ist gleichfalls nicht identisch mit dem von *M. Reimers*⁹ beschriebenen.

2-Benzyl-3-benzal-butandiol-(1,4) (XIII). Aus dem Dimethylester mit $LiAlH_4$. Schmp. 76°.

$C_{18}H_{26}O_2$ (268,34). Ber. C 80,56, H 7,51. Gef. C 80,85, H 7,49.

Bis-azobenzol-carbonsäureester. Schmp. 163°.

$C_{44}H_{36}O_4N_4$ (684). Ber. N 8,18. Gef. N 8,28.

2,3-Dibenzyl-bernsteinsäure-diäthylester. Diphenyl-fulgensäure-diäthylester (Schmp. 110 bis 111°) läßt sich in Äthanol mit Palladium-Bariumsulfat zur Dibenzylverbindung hydrieren. Schmp. 83°.

$C_{22}H_{26}O_4$ (354,43). Ber. OC_2H_5 25,43. Gef. OC_2H_5 25,49.

2,3-Dibenzylbutandiol-(1,4). Aus dem Ester mit $LiAlH_4$. Schmp. 70° aus Cyclohexan.

$C_{18}H_{22}O_2$ (270,36). Ber. OH 12,58. Gef. OH 12,11.

Bis-azobenzol-carbonsäureester. Schmp. 160° aus Alkohol.

$C_{44}H_{38}O_4N_4$ (686,78). Ber. N 8,16. Gef. N 8,27.

Trimethoxy-phloroglucinaldehyd¹⁴ gibt mit Malonsäuremonoäthylester den *2,4,6-Trimethoxy-zimtsäure-äthylester*, Schmp. 94°.

$C_{14}H_{18}O_5$ (266,28). Ber. C 63,14, H 6,81. Gef. C 63,21, H 6,95.

2,4,6-Trimethoxyzimtalkohol. Aus *2,4,6-Trimethoxy-zimtsäure-äthylester* (Schmp. 94°) mit $LiAlH_4$. Der Alkohol läßt sich zwar destillieren, kristallisiert aber nicht.

$C_{12}H_{16}O_4$ (224,25). Ber. C 64,27, H 7,19. Gef. C 64,09, H 6,93.

Bis-phenylurethan. Schmp. 158°.

$C_{19}H_{21}O_5N$ (343,37). Ber. C 66,46, H 6,16, N 4,08.
Gef. C 66,09, H 5,88, N 4,47.

¹⁴ *J. Herzig und F. Wenzel*, Mh. Chem. 24, 866 (1903).