

HORST NIMZ

Über die milde Hydrolyse des Buchenlignins, II¹⁾

Isolierung eines 1.2-Diaryl-propan-Derivates und seine Überführung in ein Hydroxystilben

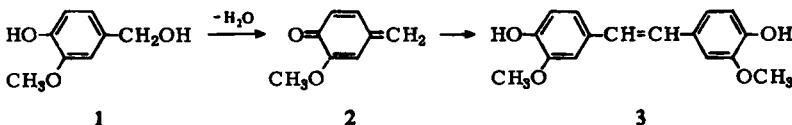
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg

(Eingegangen am 27. März 1965)

Aus dem durch Perkolation von Buchenholz mit Wasser bei 100° erhaltenen Hydrolysat wird 1.2-Bis-[4-hydroxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-propan-1,3 (4) isoliert. Seine Struktur wird bewiesen. 4 ergibt bei der Alkalibehandlung 4,4'-Dihydroxy-3.3'.5'-tetramethoxy-stilben (5). Damit werden erstmals 1.2-Diaryl-propan-Einheiten im Buchenlignin nachgewiesen. Aus dem bekannten Befund, daß bei der Alkalibehandlung von Fichtenlignin ebenfalls ein Hydroxystilben entsteht, wird auf das Vorkommen derselben Struktureinheiten im Fichtenlignin geschlossen. Die Bildung von Lignineinheiten mit 1.2-Diaryl-propan-Struktur nach dem Mechanismus von Freudenberg wird erörtert.

1939 haben *Richtzenhain* und *v. Hofe*²⁾ aus alkalisch behandelter Sulfitalauge 4,4'-Dihydroxy-3.3'-dimethoxy-stilben (3) erhalten, das später auch durch direkte Behandlung von Fichten-, Kiefern- und Buchenholz mit heißer Alkalilauge isoliert werden konnte^{3,4)}. Dagegen gab lösliches Lignin nach Brauns aus Fichtenholz kein Stilben⁴⁾. In neuester Zeit hat *Lundquist*⁵⁾ das Hydroxystilben 3 ebenfalls unter den Acidolyseprodukten von Björkman-Lignin aus Fichte nachgewiesen.

Da das Lignin im Holz weder freie noch gebundene Stilbeneinheiten enthält^{2,4)}, nahm *Hägglund* an⁶⁾, daß sich 3 beim alkalischen Ligninabbau aus Vanillylalkohol (1), einem Hydrierungsprodukt des reichlich auftretenden Vanillins, über das Chinonmethid 2 bildet:



Dieser Bildungsmechanismus kann nicht mehr aufrecht erhalten werden, nachdem *Sohn* und *Munder*⁴⁾ aus einer Sulfitalauge, die mit Dimethylsulfat methyliert worden

1) I. Mitteil.: *H. Nimz*, Chem. Ber. **98**, 3153 (1965), vorstehend.

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

3) Zellstoff-Fabrik Waldhof (Erf. *A. W. Sohn*), Dtsch. Bundes-Pat. 1002753 und 1003206 (1957), C. A. **53**, 18484 (1959); *J. Tanaka* und *T. Kondo*, Mokuzai Gakkaishi **5**, 105 (1959), C. A. **53**, 22919 (1959); *Parupu Kami Kogyo Zasshi* **11**, Nr. 2, 29 (1957), C. A. **52**, 6784 (1958).

4) *A. W. Sohn* und *H. Munder*, Holzforschung **9**, 161 (1955).

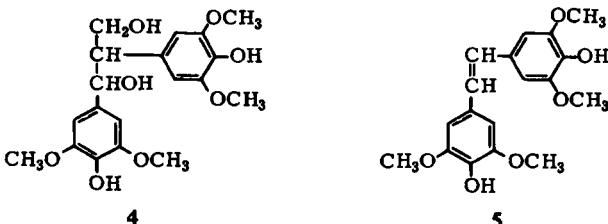
5) *K. Lundquist*, Acta chem. scand. **18**, 1316 (1964).

6) *E. Hägglund*, Chemistry of Wood, S. 235, Academic Press Inc. Publ., New York 1951.

war, durch Alkalibehandlung ausschließlich Tetramethoxystilben (Dimethyläther von 3) erhalten haben. Auch Vanillin und andere monomere Ligninspaltprodukte ergaben unter den angewandten Bedingungen kein Stilben^{2,4)}. Es ist daher anzunehmen, daß das Kohlenstoffgerüst des Hydroxystilbens bereits im Lignin vorliegt und ein neues, bisher nicht erkanntes Bauelement des Lignins darstellt. Dies wird im folgenden für das Buchenlignin bewiesen.

Wird Buchenholz mit Wasser bei 100° perkoliert und das Hydrolysat einer Gegenstromverteilung unterworfen¹⁾, so findet sich in der Fraktion C¹⁾ ein mit diazotierter Sulfanilsäure intensiv rot kupplendes Phenol (Phenol 2 in Tab. 2¹⁾). Etwa ein Drittel dieses durch Chromatographie gereinigten Produktes kristallisiert aus wäßrigem Äthanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 161°. Der Rest (zwei Drittel) wird beim Einengen der Mutterlauge als farbloser Sirup erhalten, der noch etwas kristalline Verbindung gelöst enthält. Kristalle und Sirup besitzen die gleichen R_F-Werte, geben die gleiche Kupplungsfarbe mit diazotierter Sulfanilsäure und unterscheiden sich nicht in den Analysenwerten ihrer Derivate. Dagegen besitzen die kristallinen Derivate unterschiedliche Schmelzpunkte. Wie auch aus den unten zu besprechenden Ergebnissen hervorgeht, handelt es sich um zwei diastereomere Verbindungen. Die Ausbeute an beiden Produkten beträgt zusammen etwa 0.3% des Buchenholzes oder 1.5% des Buchenlignins.

Aus den Analysenwerten einer Reihe kristalliner Derivate und der Molekulargewichtsbestimmung ergibt sich die Bruttoformel C₁₉H₂₄O₈ für die Stammsubstanz. Sie besitzt vier Methoxygruppen, zwei phenolische und zwei alkoholische Hydroxygruppen. Hieraus und aus den sterischen Eigenschaften kann auf die Struktur 4 geschlossen werden:



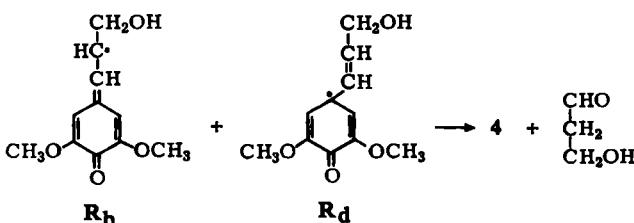
Mit dieser Struktur stimmen das IR- und das NMR-Spektrum überein. Ferner zeigt das Massenspektrum des Acetats das zu erwartende Signal für das Molekulargewicht bei 548. Im Massenspektrum der freien Verbindung (4) vom Schmp. 161° fehlte dagegen das Molekelsignal bei 380 Masseneinheiten. Dafür traten drei starke Signale bei den Massenzahlen 362, 344 und 332 auf. Das stärkste Signal bei 332 Masseneinheiten entspricht einem Hydroxystilben der Struktur 5, das sich aus 4 durch Wasser- und Formaldehydabspaltung bildet. Da außerdem 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetramethoxy-stilben (5) beschrieben ist^{7,8)}, wurde versucht, es auch auf chemischem Wege aus 4 zu erhalten. Dies gelang durch Kochen mit 2n NaOH unter Stickstoff. Das erhaltene Produkt stimmt in seinen Eigenschaften (Schmp., Rotfärbung an der Luft und Kristall-

⁷⁾ H. Richtzenhain, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 409 (1944).

⁸⁾ I. A. Pearl, J. org. Chemistry 22, 1229 (1957).

form) mit der von *Richtzenhain*⁷⁾ beschriebenen Verbindung **5** gut überein. Damit dürfte die Struktur **4** für das unter milden Hydrolysebedingungen aus Buchenholz erhaltenes Phenol als gesichert gelten, obwohl seine Synthese bisher noch aussteht.

4 darf als ein Bauelement des Buchenlignins angesehen werden und stellt meines Wissens den ersten Nachweis einer 1,2-Diaryl-propan-Verknüpfung im Lignin dar. Die oben beschriebene Bildung des Stilbens **3** aus Fichtenlignin läßt ferner den Schluß zu, daß diese Verknüpfung auch im Fichtenlignin vorkommt. Der Beweis müßte allerdings noch durch die Isolierung der entsprechenden Vorstufe erbracht werden. Ferner wäre zu prüfen, ob die seit langem bekannte⁹⁾ Formaldehydbildung aus Fichtenlignin auf diesen Strukturtyp zurückgeführt werden kann.



Der Bildungsmechanismus des Lignins nach *Freudenberg*¹⁰⁾ läßt das Entstehen von 1,2-Diaryl-propan-Verknüpfungen ebenfalls zu. Von *Freudenberg* wurde die Beteiligung eines Radikals **R_d**¹¹⁾ gefordert, obwohl hierfür bisher noch keine experimentellen Beweise vorlagen^{12,13)}. Bei der Umsetzung von **R_d** mit einem zweiten Radikal (Grenzstruktur **R_b**¹¹⁾) entsteht ein dimeres Phenol der Struktur **4**. Gleichzeitig erfolgt die Abspaltung einer C₃-Seitenkette als β-Hydroxy-propionaldehyd oder einer entsprechenden Verbindung der gleichen Oxydationsstufe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1,2-Bis-[4-hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl]-propandiol-(1,3) (**4**)

a) Die milde Hydrolyse von 150 g (Trockengewicht) Buchenholz mit Wasser bei 100° und die Gegenstromverteilung des Hydrolysates lieferten 6 Fraktionen (A–F)¹⁾. Frakt. C wird von Lösungsmitteln i. Vak. befreit und der Rückstand (1.85 g) an einer mit Dimethylformamid vorgesättigten Cellulosesäule (3 cm × 88 cm) mit Xylool/Dimethylformamid (4:1 Vol.) chromatographiert. Die Ermittlung der Fraktionen, die das einheitliche Phenol **4** enthalten, erfolgt durch Tüpfeln und Papierchromatographie. Der sirupöse Eindampfrückstand (475 mg) wird in etwa 10 ccm Äthanol/Wasser (9:1) in der Hitze gelöst. Aus dem Filtrat kristallisiert

9) *K. Freudenberg*, Chem. Ber. **80**, 149 (1947).

10) *K. Freudenberg*, Fortschr. d. Chemie Organ. Naturstoffe (Zechmeister) **20**, 41 (1962).

11) Nach einem neueren Vorschlag werden die früheren Bezeichnungen R_α, R_β usw. ersetzt durch R_d, R_b usw., da die griechischen Buchstaben α–δ bereits zur Unterscheidung der Seitenketten-C-Atome dienen (*K. Freudenberg*, Science [Washington], im Druck).

12) Nach einer persönlichen Mitteilung von Herrn Prof. *K. Freudenberg* liefert das Dehydrierungsprodukt (DHP) von [β-¹⁴C]Coniferylalkohol nach Behandlung mit Alkali, Methyllierung und Oxydation Veratrumsäure von sehr geringer Aktivität. Sie kann aus einem Guajacylderivat stammen, das analog **4** gebaut und entstanden ist.

13) Nach *K. Freudenberg* und *B. Lehmann*, Chem. Ber. **96**, 1850 (1963), liefert Lignin, das in Gegenwart von mittelständig markiertem Phenylalanin gewachsen ist, gleichfalls eine schwach radioaktive Veratrumsäure.

im Eisschrank 161 mg feine Nadeln, die nach zweimaligem Umkristallisieren bei 161° schmelzen. Die Kristalle sind in reinem Zustand farblos, oft aber in kompakter Form schwach rosa gefärbt. Sie sind schwerlöslich in Äthanol, Aceton oder Wasser, löslich jedoch in Gemischen von Äthanol oder Aceton mit Wasser.

IR-Spektrum (KBr): 3200—3500, 2920, 1610, 1515, 1460, 1430, 1330, 1220, 1120 und 840/cm.

$C_{19}H_{24}O_8$ (380.4) Ber. C 59.99 H 6.36 4 OCH₃ 32.63 Gef. C 60.27 H 6.34 OCH₃ 32.72

b) Die Mutterlauge des unter a) beschriebenen Kristallisates ergibt beim Einengen 310 mg eines farblosen Sirups, der sich chromatographisch von den unter a) erhaltenen Kristallen nicht unterscheidet. Das Produkt ist nicht analysenrein, da es noch Spuren von Dimethylformamid sehr fest hält.

Tetraacetat des Phenols 4

a) 50 mg kristallines Phenol 4 vom Schmp. 161° ergeben mit Pyridin/Acetanhydrid 55 mg (76%) Tetraacetat. Prismen aus Äthanol/Wasser. Schmp. 169—170°. Das NMR-Spektrum, aufgenommen mit dem Varian-A60-Gerät der Firma Varian Associates in CHCl₃ mit Trimethylsilan als innerem Standard, zeigt Signale bei $\delta =$ 6.35, 6.05 (Dublett), 4.3 (Triplet), 3.73, 3.33 (wahrscheinlich Quadruplett), 2.29 und 1.99 ppm in den relativen Intensitäten 4 (aromat. Protonen): 1: 2:12 (4 OCH₃): 1: 6 (2 COCH₃): 6 (2 COCH₃).

$C_{27}H_{32}O_{12}$ (548.6) Ber. C 59.11 H 5.88 4 OCH₃ 22.63 4 COCH₃ 31.39

a) Gef. C 59.19 H 6.06 OCH₃ 22.53 COCH₃ 31.67

b) Gef. C 59.01 H 6.09 OCH₃ 22.74 COCH₃ 31.54

Mol.-Gew. gef. b) 564 (osmometr. in Aceton)

b) Auf dieselbe Weise aus 160 mg sirupösem Phenol 4 hergestelltes Tetraacetat schmilzt bei 110—112°. Rhomboeder aus Essigester/Petroläther (Sdp. < 40°). Ausb. 134 mg (58%).

Bis-dinitrophenyläther des Phenols 4

a) Die Lösung von 38 mg des kristallinen Phenols 4 in 2 ccm Dimethylformamid wird mit 50 mg 2,4-Dinitro-fluorbenzol und 35 mg Natriumhydrogencarbonat 20 Stdn. bei 20° geschüttelt. Danach wird der Eindampfrückstand des Filtrats an einer Kieselgelsäule (1.2 cm × 35 cm) mit Benzol/Aceton (3:1 Vol.) chromatographiert. Die Fraktionen (je etwa 12 ccm) 11—16 enthalten den einheitlichen Dinitrophenyläther und die Fraktionen 19—21 sehr geringe Mengen der diastereomeren Verbindung (s. unter b). Der Äther wird zweimal aus Essigester/Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 48 mg (67%); feine, blaßgelbe Spieße vom Schmp. 244 bis 245°.

$C_{31}H_{23}N_4O_{16}$ (712.6) Ber. C 52.25 H 3.97 N 7.86 4 OCH₃ 17.42

a) Gef. C 52.54 H 4.15 N 7.77 OCH₃ 17.17

b) Gef. C 52.32 H 4.14 N 7.87 OCH₃ 17.15

b) Aus 105 mg sirupösem Phenol 4 werden auf dem unter a) beschriebenen Wege 7 mg Bis-dinitrophenyläther vom Schmp. 244—245° und 100 mg (51%) Bis-dinitrophenyläther vom Schmp. 145—148° erhalten. Blaßgelbe, lange Nadeln aus Methanol/Wasser.

Diacetate der Bis-dinitrophenyläther des Phenols 4

a) 54 mg des Dinitrophenyläthers vom Schmp. 244—245° ergeben mit Pyridin/Acetanhydrid 52 mg (86%) feine Nadeln, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther (Sdp. < 40°) bei 218—219° schmelzen.

$C_{35}H_{32}N_4O_{18}$ (796.7) Ber. C 52.76 H 4.05 N 7.02 4 OCH₃ 15.58 2 COCH₃ 10.80

a) Gef. C 52.92 H 4.26 N 6.96 OCH₃ 15.55 COCH₃ 11.04

b) Gef. C 52.98 H 4.27 N 7.01 OCH₃ 15.79 COCH₃ 11.08

b) Aus 56 mg *Bis-dinitrophenyläther* vom Schmp. 145–148° (s. oben) werden 56 mg (90%) *Diacetat* erhalten. Feine Nadeln vom Schmp. 129–130° aus Essigester/Petroläther (Sdp. < 40°).

4.4'-Dihydroxy-3.5.3'.5'-tetramethoxy-stilben (5): Die Lösung von 400 mg Phenol 4 (kristallin oder sirupös) in 20 ccm 2*n* NaOH wird 6 Stdn. unter Stickstoff rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit 2*n* H₂SO₄ schwach angesäuert, der blaßrote Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator unter Stickstoff getrocknet. Das Produkt wird zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Rhomboeder, die sich an der Luft rosa färben. Ausb. 110 mg (31%), Schmp. 243–244° (Lit.⁷⁾: 242°). In den meisten organischen Lösungsmitteln außer Eisessig tritt schnelle Zersetzung ein. *R_F* 0.49 (Dünnschicht mit Kieselgel G, Merck, und Benzol/Aceton, 3:1).

Diacetat des Stilbens 5: Aus 95 mg 5 werden mit *Acetanhydrid*/Pyridin 107 mg (90%) des *Diacetats* erhalten. Schmp. 235° (Lit.⁷⁾: 224–226°!). Prismen aus Eisessig.

C₂₂H₂₄O₈ (416.4) Ber. C 63.45 H 5.81 4 OCH₃ 29.81 2 COCH₃ 20.67
Gef. C 63.26 H 5.64 OCH₃ 29.52 COCH₃ 21.05

[154/65]