

Über die Isolierung definierter Guajacylpropanketone aus Fichtensulfitablauge.

Von
K. Kratzl und E. Klein.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 13. Juli 1955.)

Nachdem auf papierchromatographischem Wege aus technischer Fichtensulfitablauge die durch Äthanolyse entstandenen Guajacylpropanketone („*Hibbertsche Bausteine*“) nachgewiesen wurden, gelang die *präparative* Isolierung und Identifizierung von α -Äthoxypyropioguajakon, Vanillylacetyl und Guajacylacetin neben Vanillin. Diese stellen unseres Wissens die ersten definierten Phenylpropankörper dar, die aus der Ligninsulfosäure erhalten wurden. Die Mengen sind wesentlich geringer als bei Holz und betragen, berechnet auf Klasonlignin mit 15,3% Methoxyl, etwa 10 bis 15% der bei der Äthanolyse des Fichtenholzes anfallenden Guajacylpropanketone.

Als Modellsubstanz wurde die Guajacylacetin- α -sulfosäure äthanoliert. Sie ergab Guajacylacetin und etwas Vanillylacetyl. Die Sulfogruppe wird hier leicht abgespalten im Gegensatz zur isomeren Propioguajakon- α -sulfosäure. Ein analoges Verhalten wurde unter ähnlichen Bedingungen schon früher beobachtet⁷. Die von *E. Adler*¹ dargestellte Guajacylglycerin- α -sulfosäure gab unter diesen milden Bedingungen keine Entsulfitierung und daher auch nicht die definierten Guajacylpropanketone. Zur Abspaltung dieser Sulfogruppe sind höhere Salzsäurekonzentrationen notwendig.

Die Fichtenligninsulfosäure ist wie das Lignin ein polymeres Guajacylpropanderivat. Die Sulfogruppe dürfte nach den Arbeiten der schwedischen Autoren *E. Adler* und *B. O. Lindgren*¹ in α -Stellung zum Phenyl-

¹ *E. Adler* und *S. Yllner*, Svensk Papperstidn. **57**, 78 (1954). — *E. Adler*, *B. O. Lindgren* und *U. Saedén*, ibid. **55**, 245 (1952). — *E. Adler* und *S. Yllner*, Acta Chem. Scand. **7**, 570 (1953). — *B. O. Lindgren*, ibid. **3**, 1011 (1949); Svensk Papperstidn. **55**, 78 (1952).

kern stehen. Definierte Phenylpropanderivate aus Ligninsulfosäure sind unseres Wissens bisher nicht isoliert worden, wohl aber Spaltprodukte, die einen Schluß auf das Vorhandensein solcher Gruppierungen zulassen.

Durch die alkalische Spaltung z. B. konnte Vanillin und Acetaldehyd isoliert werden², wobei die Struktur der Seitenkette einer Coniferylaldehydhydrosulfosäure festgelegt wurde, die allerdings mengenmäßig von untergeordneter Bedeutung ist. Auch durch das Studium der Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion nach alkalischer Spaltung von Sulfit wurde das Vorhandensein einer Coniferylaldehydhydrosulfosäurestruktur nachgewiesen³. Daneben gibt es auch polymere Anteile, die diese beiden Spaltprodukte ergeben².

Die Äthanolyse des Holzes und Lignins liefert etwa 10% definierte Phenylpropankörper⁴. Ligninsulfosäure wurde nur in wenigen Versuchen der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure unterworfen⁵, wobei eine starke Zunahme des Alkoxyls festgestellt wurde. Ein Teil des aufgenommenen Alkoxyls kann durch verdünnte Säure wieder abgespalten werden⁵. Phenylpropankörper wurden bisher auf diese Art nicht aufgefunden.

Da wir nach Ausarbeitung einer papierchromatographischen Methode⁶ zum Nachweis der definierten Guajacylpropanketone („Hibbertsche Bausteine“) auch in Ligninsulfosäurepräparaten diese nachweisen konnten und so einen qualitativen Nachweis geführt hatten, war es notwendig, diese auch präparativ zu isolieren und ihre Mengen in Form kristallisierter Verbindungen (Derivate) zu bestimmen.

Schon bei der papierchromatographischen Aufarbeitung war uns aufgefallen, daß verschieden hergestellte Trockenpräparate aus technischen Sulfitablaugen verschieden starke Flecke zeigten. Es wurden deshalb mehrere Isolierungs- und Reinigungsmethoden mit papierchromatographischen Methoden überprüft.

Die Resultate der Äthanolyse sind in Tabelle 1 enthalten:

² K. Kratzl, Exper. 2, 469 (1946); Mh. Chem. 78, 173, 392 (1947). — K. Kratzl und F. Rettenbacher, Mh. Chem. 80, 622 (1949).

³ E. Adler und L. Ellmer, Acta Chem. Scand. 2, 839 (1948). — E. Adler, K. J. Björkquist und S. Häggroth, ibid. 2, 931 (1948).

⁴ A. B. Cramer, M. J. Hunter und H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc. 61, 509 (1939). — L. Brickmann, W. L. Hawkins und H. Hibbert, ibid. 62, 2149 (1940). — E. West, A. S. MacInnes und H. Hibbert, ibid. 65, 1187 (1943). — Siehe auch F. E. Brauns, The Chemistry of Lignin, S. 465—479. New York: Academic Press.

⁵ E. G. King, F. E. Brauns und H. Hibbert, Canad. J. Res., Sect. B 13, 88 (1935). — C. Kullgren, Svensk Kem. Tidskr. 44, 15 (1932); 49, 65 (1937).

⁶ K. Kratzl und W. Schweers, Mh. Chem. 85, 1046, 1166 (1954); Chem. Ber., im Druck.

Tabelle 1.

Material	Menge Äthanolyseöl am γ-Start	I	II	III	IV
Ablauge roh	200	+	+	+	++
Ablauge dialysiert	200	+	++	+	+++
Ablauge entkalkt mit Na_2CO_3	200	+	+	+	++
Ablauge entkalkt mit Na_2CO_3 und dialysiert	200	+	++	++	++
Ablauge entkalkt mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	200	+	+	+	+
Ablauge entkalkt mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und dialysiert	200	+	+	+	++
Ablauge chinolingefällt	200	+	++	+	+++
Ablauge chinolingefällt und dialysiert	200	+	++	+	+++
Ablauge entsalzt mit Ionen austauscher	200	+	+	+	+
I Vanillin,		+ schwach,			
II α -Äthoxypropio guajakon		++ mittel,			
III Vanilloylacetyl,		+++ stark.			
IV Guajacylaceton.					

Es zeigte sich, daß die mit Natriumkarbonat entkalkte und dialysierte Ablauge für die präparative Äthanolyse besonders geeignet erscheint. Hierbei werden sicher schon beim Entkalken (Adsorption), aber auch durch die anschließende Dialyse beträchtliche Anteile entfernt. Neben Zuckern, Uronsäuren und anorganischen Ionen sind es auch niedermolekulare Ligninsulfosäuren.

Aus 36 l technischer Sulfitablaue konnten so nur 1615 g Trockenrückstand gewonnenen werden, es war somit über die Hälfte der Trockensubstanz durch diese Reinigungsmethode verloren gegangen. Die Analysenwerte dieses Trockenrückstandes waren: 8,3% Asche, 6,0% S, 10,3% OCH_3 .

1580 g wurden mit 10,5 l einer 4,5%igen absolut-alkohol. Salzsäure 48 Stdn. im CO_2 -Strom gekocht. Es bleibt ein Rückstand, der folgende Analysenwerte zeigt: Asche 9,2%; S 5,57%; OCH_3 14,2%. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog der Vorschrift H. Hibberts⁴. Nach Einengen und Ausgießen in Wasser fiel ein Niederschlag aus, dessen Analysenwerte waren: Asche 0%; S 4,57%; OCH_3 15,63%. Die wäßrige Lösung wurde mit Benzol extrahiert und der Extrakt im Vakuum (CO_2) eingedampft. Es hinterblieb 19,8 g rotes Öl (A). Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt ein weiterer Niederschlag aus, der folgende Analysenwerte ergab: Asche 0%; S 2,35%; OCH_3 17%.

Die Niederschläge zeigen also hohen Alkoxy Gehalt. (Das Alkoxy wurde auf OCH_3 berechnet, und kann teilweise auch aus Äthoxygruppen stammen.) In Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen⁵ dürfte somit auch hier eine Alkylierung der Sulfosäure bei der Alkoholyse eingetreten sein.

Nach Umfällen des aus dem Benzolextrakt gewonnenen Öles (A) aus Aceton-Petroläther wurde es von Harzanteilen abgetrennt und im

Hochvakuum destilliert. Das Destillat wurde in Benzol gelöst und mit Natriumbisulfit, Natriumbikarbonat und Natronlauge extrahiert. Beim Ansäuern der in Alkali löslichen Fraktion fiel ein Öl an, das *Hibbert* nicht beobachtete und das auch bei einem analogen Versuch an Holz nicht gefunden wurde.

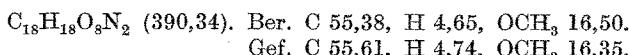
Tabelle

I	Destilliertes Öl		Bisulfitfraktion		Bikarbonatfraktion	
	g	%	g	%	g	%
II Fichtenligninsulfosäure	9,5		2,0		0,09	
1580 g entsprechen 1065 g ,,Klasonlignin“*		0,9		0,19		0,008
III Fichtenholzmehl	19,3		3,0		0,26	
450 g entsprechen 129 g Klasonlignin		15,0		2,31		0,21
IV Fichtenholz nach <i>Hibbert</i> ⁴ ...	33,8		3,9		0,35	
828 g entsprechen 237 g Klasonlignin		14,2		1,64		0,15

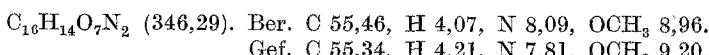
* Der scheinbare Klasonligningehalt wurde als reine Vergleichszahl aus dem Methoxylgehalt berechnet (Klasonlignin 15,3% Methoxyl); wobei hier wie üblich etwa 10% Fehler anzunehmen ist, da auch methoxylhaltige Kohlehydrate anwesend sein können.

Aus der Bisulfitfraktion wurde das Vanillylacetyl nach Hochvakuumdestillation und Umkristallisieren in einer Menge von 0,9 g gewonnen. Weiters wurden aus dieser Fraktion 0,16 g kristallisiertes Vanillin erhalten, sowie 0,09 g Guajacylacetone gewonnen, das als Thiosemicarbazone identifiziert wurde.

Aus der alkalischen Fraktion wurden 1,17 g α -Äthoxypropioguajakon erhalten. Dieses stellt ein Öl dar und wurde mit 2,4-Dinitrofluorbenzol in den entsprechenden kristallinen Diphenylläther übergeführt, der bei 102° schmilzt.



Der analoge Diphenylläther des Propioguajakons hatte den Schmp. 146 bis 147°.

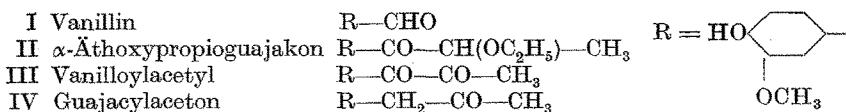


Alle aufgefundenen Körper wurden durch Mischschmelzpunktsproben mit den synthetisch gewonnenen Reinsubstanzen identifiziert sowie auch noch durch den R_f -Wert gekennzeichnet. Aus der alkalischen Fraktion konnte außer α -Äthoxypropioguajakon durch Hochvakuumdestillation (100 bis 130°/0,005 Torr) ein gelbes Öl erhalten werden, das teilweise kristallisierte und dessen Zuordnung noch aussteht.

In der Tabelle 2 sind die Ausbeuten der definierten Körper, die so aus Fichtenligninsulfosäure erhalten wurden, den von uns aus einer analogen Aufarbeitung von 450 g entharztem Fichtenholzmehl gewonnenen Mengen gegenübergestellt. Sie wurden außerdem in Zeile 4 mit den von *E. West, A. S. MacInnes und H. Hibbert*⁴ erhaltenen Ergebnissen verglichen.

2.

Alkali-fraktion		Neutral-fraktion		I		II		III		IV	
g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
3,7		0,88		0,16		1,17		0,87		0,09	
	0,35		0,08		0,015		0,11		0,08		0,008
6,6		1,4		0,17		1,5		0,27		0,13	
	5,1		1,8		0,13		1,1		0,21		0,10
12,9		1,8		0,29		2,98		0,46		0,25	
	5,5		0,76		0,12		1,26		0,19		0,11



Trotz der verlustreichen Aufarbeitung zeigte die von uns durchgeführte Äthanolyse des Fichtenholzes eine gute Übereinstimmung in quantitativer Hinsicht mit den Resultaten *H. Hibberts* und Mitarb.⁴. Berechnet auf Klasonlignin mit 15,3% OCH₃ liefert die Ligninsulfosäure allerdings wesentlich geringere Ausbeuten an definierten Stoffen. Statt 1,57% werden nur 0,21% erhalten; jedoch ist hier die Aufarbeitung noch verlustreicher, da von bisher an Holz nicht erhaltenen Fraktionen getrennt werden mußte. Dies war uns schon bei der papierchromatographischen Trennung aufgefallen⁶.

Eine weitere Frage ist, ob die *Hibbertschen* Bausteine aus sulfitierten oder nichtsulfitierten Einheiten stammen. Um dieser Frage modellmäßig näher zu kommen, haben wir einige Modellsubstanzen den analogen Äthanolysebedingungen unterworfen und papierchromatographisch aufgearbeitet. Weitere Modellsubstanzen sind in Arbeit.

Befindet sich die Sulfogruppe in α -Stellung zum Kern und einer Carbonylgruppe (b), wird sie bei der Äthanolyse abgespalten. Das Hauptprodukt ist das entsprechende Phenylacetonderivat, im Falle der Guajacylacetone- α -sulfosäure das Guajacylacetone. In früheren Versuchen wurden von *A. v. Wacek* und *K. Kratzl* bei der Phenylacetone- α -sulfosäure eine

Tabelle 3.

	I	II	III	IV
a) Propioguajakon- α -sulfosäure	—	—	—	—
b) Guajacylaceton- α -sulfosäure	+ ?	—	++	++++
c) Guajacylglycerin- α -sulfosäure	—	—	—	—
mit 3%iger alkohol. HCl	—	—	—	—
mit 9%iger alkohol. HCl	+ ?	+	+	—
mit 25%iger alkohol. HCl	+ ?	+++	+++	+++

analoge Abspaltung festgestellt⁷. Allerdings wurde in dieser Arbeit nicht bei den milden Bedingungen der *Hibbertschen Äthanolyse* gearbeitet. Ist die Stellung von Sulfogruppe und Carbonylgruppe vertauscht (a), tritt so keine Ent sulfitierung und Bildung der *Hibbertschen Bausteine* ein. Diese beiden Modellsubstanzen haben konstitutionschemisch untergeordnete Bedeutung. Heute wichtig erscheint Modellsubstanz (c), da *E. Adler* und Mitarb.¹ gezeigt haben, daß Guajacylglycerin bei Sulfitierungsbedingungen in (c) übergeht. Guajacylglycerin gibt nach den Untersuchungen *E. Adlers*¹ bei der Äthanolyse die *Hibbertschen Ketole*. Die Guajacylglycerin- α -sulfosäure wird bei der Äthanolyse mit 3%iger absol.-alkohol. Salzsäure nicht in diese übergeführt. Schon mit 9%iger, aber in noch viel ausgeprägterem Maße mit 25%iger absol.-alkohol. Salzsäure findet eine Ent sulfitierung und Überführung in die *Hibbertschen Bausteine* statt.

Es muß weiteren Arbeiten überlassen bleiben, zu entscheiden, ob die *Hibbertschen Bausteine* aus der Ligninsulfosäure aus sulfonierte oder nichtsulfonierte Anteilen des Lignins stammen. Eine Abspaltung der Sulfogruppe aus der Seitenkette fettaromatischer Sulfosäuren ist aber, wie die Modellversuche zeigten, prinzipiell möglich.

Nähtere experimentelle Angaben finden sich in der Dissertation *E. Klein*, Universität Wien 1956.

Der Österr. Ges. für Holzforschung sei für die Bereitstellung der Mittel auch an dieser Stelle bestens gedankt.

⁷ A. v. Wacek und K. Kratzl, Cellulosechem. 20, 110 (1942).