

Untersuchung der Äthanolyseprodukte von Fichtenholzlignin mit Hilfe der Gaschromatographie

Kurze Mitteilung

Von

K. Kratzl und H. CzepeI

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. August 1964)

Die Äthanolyse von Holz bzw. verholzten Geweben ist eine der wichtigsten Abbaureaktionen zum qualitativen Nachweis von ligninartigen Substanzen und liefert auch wertvolle Aufschlüsse zu Strukturfragen des Lignins. *Hibbert*¹ isolierte aus dem nach der Äthanolyse von Fichten- und Ahornholz gewonnenen Öl (*Hibbertsches Rohöl*) nach vorhergehender Hochvakuumdestillation fünf monomere Guajacyl- bzw. Syringylderivate (s. Tab. 1). *Kratzl* und *Schweers*² gelang es, diese monomeren Äthanolyseprodukte papierchromatographisch zu trennen. Die im Hochvakuum nicht flüchtigen Anteile des *Hibbertschen Rohöls* sind noch wenig untersucht worden. *Gustavson*³ isolierte daraus eine Fraktion dimerer Äthanolyseprodukte, konnte aber keine Reinsubstanzen isolieren.

Mit Hilfe der Gaschromatographie gelang es uns, die destillierbaren monomeren Äthanolyseprodukte von Fichtenlignin zu trennen und im methylierten *Hibbertschen Rohöl* eine Fraktion oligomerer Äthanolyseprodukte nachzuweisen.

¹ *A. B. Cramer, M. J. Hunter und H. Hibbert*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 509 (1939); *L. Brickmann, W. L. Hawkins und H. Hibbert*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2140 (1940). S. auch *F. E. Brauns*, „The Chemistry of Lignin“, Acad. Press Inc., New York, 1952, S. 465—479.

² *K. Kratzl und W. Schweers*, Mh. Chem. **85**, 1046 (1954).

³ *C. Gustavson, K. Sarkkanen, S. Kahila und E. Niskasaari*, Paperi ja Puu **33B**, 74 (1951).

Tabelle 1. Retentionszeiten bzw. relative Retentionsvolumina der *Hibbertschen* Monomeren aus Fichtenholz

Reihenfolge der Eluierung	Substanz	Retentionszeit (min)	V_R^{re}
I	Vanillin	6,5	1,00
II	Guajacylacetone	9,6	1,53
III	Vanillyl-methylketone	11,4	1,83
IV	1-Äthoxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-propanone-(2)	15,1	2,46
V	α -Äthoxypropiovanillon od. 2-Äthoxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-propanone-(1)	18,0	2,95

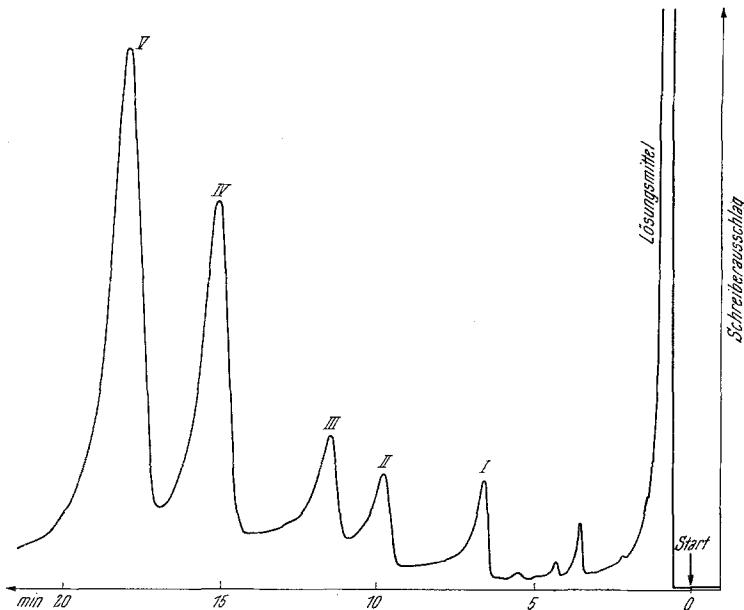


Abb. 1. Trennung der monomeren Äthanolyseprodukte aus Fichtenholz an Siliconfett auf Kieselgur (210°) (Bezeichnung siehe Tab. 1)

Die gaschromatographische Trennung des *Hibbertschen* destillierbaren Öls wurde bei 210° an einer 2 m × 4,65 mm-Säule, enthaltend 25% Siliconfett auf Celite 545 (60—100 mesh), ausgeführt. Als Trägergas diente Stickstoff (50 ml/min). Ferner wurde ein Flammenionisationsdetektor verwendet. Tab. 1 gibt die Retentionszeiten bzw. die relativen Retentionsvolumina (V_R^{rel} , bezogen auf Vanillin = 1,00) der *Hibbertschen* Monomeren aus Fichtenholz wieder.

Abb. 1 zeigt ein typisches Äthanolysefraktogramm. Der stark polare Charakter der durchwegs phenolischen *Hibbertschen* Monomeren be-

wirkt unsymmetrische Eluierungskurven (Schwanzbildung), wodurch die quantitative Auswertung der Fraktogramme erschwert wird. Die Schwanzbildung konnte durch Behandlung der Säule mit Hexamethyl-disilazan⁴ oder Trimethylsilylchlorid in situ kaum merklich verminder werden. Auch die Verwendung eines mit Hexamethyldisilazan vorbehandelten Trägers⁵ und Erhöhung des Gehaltes an Trennflüssigkeit auf 30% brachte keinen Erfolg.

α -Äthoxy-propiovanillon (V) und sein Isomeres (IV) entstehen bei der Äthanolyse im Makromäßstab immer als Hauptmenge, wobei ersteres überwiegt (Abb. 1). Frisch hergestelltes *Hibbertsches Öl* zeigte eine

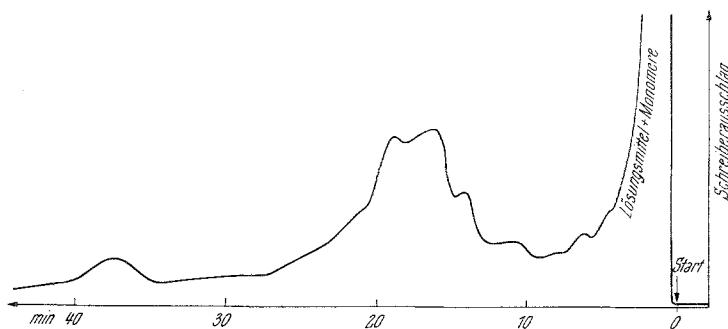


Abb. 2. Fraktogramm der methylierten höhermolekularen Äthanolyseprodukte aus Fichtenholz

zusätzliche Bande (Ret. Zeit = 7,9 min, zwischen Vanillin und Guajacylaceton); wegen ihrer Retentionszeit dürfte sie dem Isoeugenol zuzuschreiben sein.

Bei der Ausführung der Äthanolyse im Mikromäßstab² tritt häufig eine große Zahl neuer, nicht identifizierter Banden auf. α -Hydroxy-propiovanillon (Ret. Zeit = 16,5 min), welches bei der Makroäthanolyse nicht gefunden wurde, bildet sich dabei manchmal in Spuren. Außerdem unterliegen die Mengenverhältnisse der einzelnen Monomeren starken Schwankungen, was bei der Äthanolyse im Makromäßstab weniger stark zu bemerken ist.

Um weitere Anteile des *Hibbertschen Rohöls* destillierbar und damit der Gaschromatographie zugänglich zu machen, wurde dieses mit Dimethylsulfat und Alkali in Stickstoffatmosphäre methyliert und anschließend im Hochvakuum der Kugelrohrdestillation unterworfen. Nach Abdestillieren der Hauptmenge der monomeren Äthanolyseprodukte wurde zwischen 130 und 200°/10⁻³ mm eine zweite Fraktion erhalten. Diese wurde an einer 2 m × 4,65 mm-Säule, enthaltend 5% Siliconkautschuk SE 52 auf Celite 545

⁴ E. P. Atkinson und G. A. P. Tuey, Nature [London] **199**, 482 (1963).

⁵ J. Bohemen, S. H. Langer, R. H. Perrett und J. H. Purnell, J. Chem. Soc. [London] **1960**, 2444.

(60—100 mesh) gaschromatographisch untersucht (250° Säulentemperatur; N₂:80 ml/min.; FID). Neben größeren Mengen von Monomeren (Ret. Zeit ca. 2 min.) war eine Gruppe von Banden zwischen 14 und 20 min. und eine weitere Bande nach 37 min. zu bemerken (Abb. 2). Diese höhermolekularen, vermutlich dimeren Äthanolyseprodukte werden derzeit näher untersucht.

Nähere experimentelle Angaben siehe Dissertation *H. Czepel*, Universität Wien (1965).

Dem Österreichischen Forschungsrat sei für die Bereitstellung von Mitteln für diese Arbeit bestens gedankt.