

**Zum alkalischen Abbau der *p*-Alkoxy-arylglycerin- $\beta$ -  
arylätherstrukturen des Lignins.\* Versuche mit  
*erythro*-Veratrylglycerin- $\beta$ -guajacyläther**

GERHARD E. MIKSCHÉ

*Institutionen för organisk kemi, Chalmers Tekniska Högskola och Göteborgs Universitet,  
Fack, S-402 20 Göteborg 5, Schweden*

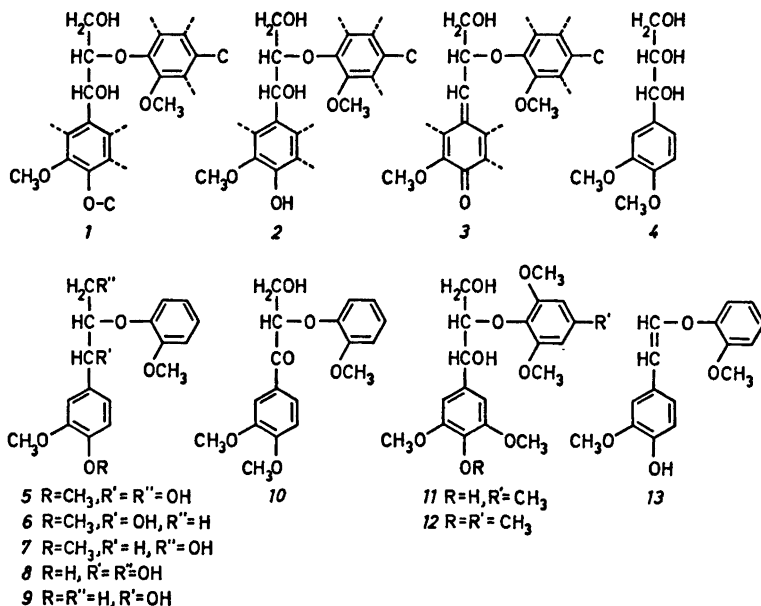
Die Bildung von Guajakol beim alkalischen Abbau des *erythro*-Veratrylglycerin- $\beta$ -guajacyläthers (*5a*), einem Modell für die *p*-Alkoxy- und *p*-Aryloxy-arylglycerin- $\beta$ -arylätherstrukturen (*1*) des Lignins, wurde gaschromatographisch verfolgt. Die Auswertung der Messergebnisse zeigte, dass der alkalische Abbau von *5a* eine Reaktion 1. Ordnung in bezug auf Substrat und Hydroxylion ist; die Aktivierungsenergie für diese Reaktion beträgt *ca.* 31 Kcal/Mol. Auf gleiche Weise wurde eine Reihe weiterer Modelle, die beim alkalischen Abbau Guajakol liefern, untersucht. Die Ergebnisse der Modellversuche werden hinsichtlich ihrer Bedeutung für das Verständnis des alkalischen Abbaus des Lignins diskutiert.

Die Alkyl-arylätherbindung in Arylglycerin- $\beta$ -arylätherstrukturen ist der wichtigste Verknüpfungstyp der Phenylpropaneinheiten des Nadelholz- und Laubholzlignins. Der Grossteil der Arylglycerin- $\beta$ -arylätherstrukturen liegt als *p*-Alkoxy- und *p*-Aryloxy-arylglycerin- $\beta$ -arylätherstrukturen (*1*), der Rest als *p*-Hydroxy-arylglycerin- $\beta$ -arylätherstrukturen (*2*) vor (etwa 75 % der phenolischen Hydroxylgruppen des Fichtenlignins<sup>1</sup> und etwa 80 % der des Birkenlignins<sup>2</sup> sind veräthert).

Die Spaltung von Strukturen des Typs *1* beim Erhitzen des Lignins unter alkalischen Bedingungen ist von wesentlicher Bedeutung für die dabei erfolgende Fragmentierung<sup>3</sup> des Lignins und damit für die Delignifizierung des Holzes bei den alkalischen Zellstoffprozessen (Soda- und Sulfatprozess).

Der Mechanismus der alkalischen Spaltung von «verätherten» Arylglycerin- $\beta$ -arylätherstrukturen (*1*) ist von Gierer und Norén<sup>4a,b,5</sup> durch Modellstudien aufgeklärt worden. Hiernach erfolgt die Spaltung solcher Strukturen (siehe Abbauschema für Verb. *5*, Abb. 1) in ein Phenylglycerin (Typ der Verb. *4*)

\* VII. Mitteilung in der Reihe: Über das Verhalten des Lignins bei der Alkalikochung. VI. Mitt. siehe Lit. 18.



und ein Phenol durch intramolekulare nucleophile Substitution des  $\beta$ -Aroylrests durch eines der Alkoxidionen der beiden zur Alkyl- $\beta$ -arylätherbindung  $\alpha$ -ständigen Hydroxylgruppen.<sup>4a,b,6</sup> Das zunächst gebildete Epoxid wird durch Angriff von OH<sup>-</sup> (oder anderen Nucleophilen) geöffnet. Als stabile Endprodukte entstehen vorwiegend (doppelte Walden-Umkehr) mit den eingesetzten Arylglycerin- $\beta$ -aryläthern konfigurativer identische Arylglycerine. Demnach überwiegt die Spaltung durch das Alkoxidion der benzyliischen Hydroxylgruppe zu einem « $\alpha,\beta$ -Epoxid».<sup>4a,b</sup> An einer Reihe von Modellen vom Typ 1 ist das beim Erhitzen mit 2 M NaOH (170°, 2 Stunden) gebildete Guajakol bestimmt worden.<sup>4c</sup> Über die Freilegung von phenolischem Hydroxyl durch eine entsprechende Behandlung von Björkman-Lignin (Fichte), die vorwiegend auf die Spaltung von Alkyl-arylätherbindungen in Strukturen vom Typ 1 zurückzuführen ist, wurde ebenfalls berichtet.<sup>4d</sup>

Neben der Bildung von Chinonmethidstrukturen (3)<sup>7</sup> aus Strukturen des Typs 2, die in einer kommenden Arbeit behandelt werden soll, ist die Spaltung der Strukturen vom Typ 1 der wichtigste geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den Abbau des Lignins unter alkalischen Bedingungen. Aus diesem Grunde erschien eine Untersuchung der Kinetik der Spaltungsreaktion von Strukturen des Typs 1 als wünschenswert.

Lösungen der *erythro*-Form des Veratrylglycerin- $\beta$ -guajacyläthers (5a)\* in 20-proz. Dioxan, das wechselnde Mengen NaOH enthielt, wurden unter Luftausschluss in Stahlautoklaven in einem thermostatierten Polyglykolbad erhitzt. Die Lösungen der Reaktionsprodukte wurden angesäuert, mit Chloro-

\* Verbindungen der *erythro*-Reihe sollen mit dem Zusatz «a», Verbindungen der *threo*-Reihe mit dem Zusatz «b» gekennzeichnet werden.

form ausgeschüttelt und das gebildete Guajakol gaschromatographisch bestimmt. Aus den gefundenen Guajakolmengen wurden die Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion 1. Ordnung berechnet. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt. Neben 5a wurden einige weitere Modelle für die Strukturtypen 1 und 2 auf gleiche Weise untersucht (s.u.).

Der alkalische Abbau von 5a ist, wie die Versuche in Natronlauge verschiedener Molarität zeigen, eine Reaktion erster Ordnung in bezug auf Substrat und Hydroxylion. Die Abhängigkeit der Spaltungsgeschwindigkeit von der Hydroxylionenkonzentration ist durch das Gleichgewicht  $R-OH + OH^- \rightleftharpoons R-O^- + H_2O$  gegeben.\* Da bei Verbindung 5a eine Spaltung über zwei Alkoxidionen, nämlich die der Hydroxylgruppen am C<sub>α</sub> und am C<sub>γ</sub>, möglich ist, bestehen zwei Gleichgewichte dieser Art (Abb. 1). Die gemessene Spaltungs-

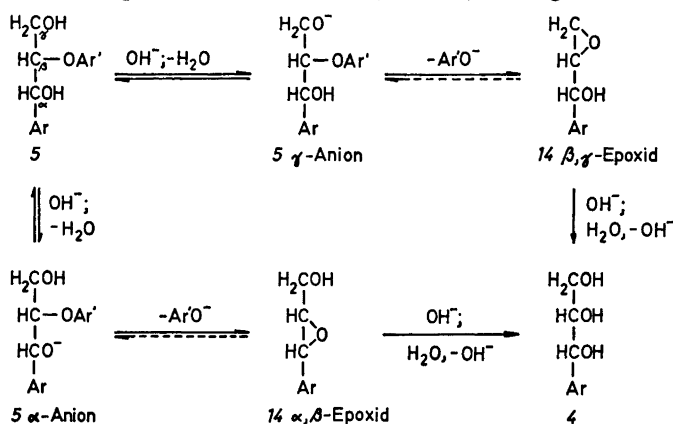


Abb. 1. Schema des alkalischen Abbaus von Verb. 5.

geschwindigkeit ist somit die Summe der Spaltungsgeschwindigkeiten über das C<sub>α</sub>- und das C<sub>γ</sub>-Alkoxidion. Wie eingangs erwähnt, überwiegt die erstere. Einen Hinweis darauf gibt auch der Vergleich der Spaltungsgeschwindigkeiten der erythro-Form von 6 und der Verbindung 7, bei denen jeweils nur ein Spaltungsweg möglich ist, und zwar über ein α,β-Epoxid (6a) und ein β,γ-Epoxid (7).

Die Bildung der Epoxide 14a und 14b ist umkehrbar (vergl. Lit. 8), im vorliegenden Fall aber ist die Rückreaktion aufgrund des stärker nucleophilen Charakters von OH<sup>-</sup> gegenüber ArO<sup>-</sup> sowie des angewandten Überschusses an Hydroxylion ohne Bedeutung. Die beiden möglichen Epoxidzwischenstufen 14a und 14b werden daher rasch in die Arylglycerine 4b und 4a übergeführt.

Die Arrhenius-Aktivierungsenergie für den Abbau von 5a ergibt sich aus den Werten in Tab. 1 zu etwa 31 Kcal/Mol; von etwa gleicher Grösse dürfte auch die Aktivierungsenergie für den Abbau von Strukturen des Typs 1 im Lignin sein.

Bedingt durch die Schwerlöslichkeit der Verb. 5a (und der meisten anderen untersuchten Modelle) in Wasser wurden die Abbauversuche in 20-proz.

\* Aufgrund der geringen Acidität der alkoholischen Hydroxylgruppen ist die Gleichgewichtskonzentration des Alkoxidions (5-Anion, Abb. 1) klein gegenüber der von 5.

Dioxan durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche dürften im Prinzip auch für den Abbau von Strukturen des Typs *I* in wässr. NaOH ohne Dioxanzusatz gelten; wie ein Versuch mit 30-proz. Dioxan (Tab. 1) zeigt, ist in diesem Kon-

Tab. 1. Bildung von Guajakol beim alkalischen Abbau von Modellen.

Verbindung	$c_{\text{NaOH}}$ (Mol/l)	$T$ (°C)	$t$ (Min)	Guajakol (% d. Th.)	$k \times 10^4$ (Min <sup>-1</sup> )	
<i>5a</i>	1	139,4	120	47,8	54,2	
			180	64,6	57,7	
			270	77,6	55,4	
	129,4		139,4	120	23,7	22,5
				150	27,6	21,5
				224	38,8	21,9
				240	41,1	22,1
				350	51,9	20,9
	119,4		139,4	300	20,5	7,65
				300	20,5	7,65
				488	32,3	7,99
				905	52,2	8,16
	109,4		139,4	890	22,4	2,85
				1800	40,4	2,88
	0,5		139,4	120	34,4	35,3
				125	34,2	33,5
				236 <sup>a</sup>	54,3	33,2
				245	55,3	32,6
245				56,5	34,0	
360				68,7	32,3	
365				68,5	31,7	
0,25		139,4	120	20,6	19,2	
			255	37,2	18,2	
			361	47,8	18,0	
0,1 <sup>a</sup>		139,4	465	31,0	7,98	
<i>5b</i>	1	139,4	136	18,5	15,0	
<i>6a</i> <sup>a</sup>	0,83	139,4	360	37,6	13,1	
<i>6b</i> <sup>a</sup>	0,83	139,4	360	26,3	8,48	
<i>7</i> <sup>a</sup>	0,83	139,4	360	10,5	3,08	
<i>8a</i> <sup>b</sup>	1	120,0	132	8,3		
			235	11,6		
			452	13,9		
<i>10</i> <sup>c</sup>	0,6	120,0	90	23,7		
			180	35,5		

<sup>a</sup> In 30-proz. Dioxan. <sup>b</sup> In H<sub>2</sub>O; in allen Versuchen wurde eine Fällung des Na-Salzes von *13* erhalten. <sup>c</sup> In 41-proz. Dioxan. <sup>d</sup> Volumen der Kochlauge 10 ml.

zentrationsbereich der Einfluss der Dioxankonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit gering.

Die Arylglycerin- $\beta$ -arylätherstrukturen (1,2) kommen im Lignin sowohl als *erythro*- wie als *threo*-Formen vor. Einen Hinweis hierauf gibt der Befund, dass bei der enzymatischen Dehydrierung von Zimtalkoholen in Gegenwart von 4-Alkylphenolen als Hauptprodukte Arylglycerin- $\beta$ -aryläther als Gemische der *threo*- und *erythro*-Formen im Verhältnis von etwa 1:2 erhalten werden.<sup>9</sup> Die *threo*-Form der Verbindung 5 wird erheblich langsamer gespalten als die *erythro*-Form 5a. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Konfiguration des Übergangszustands (ebene Anordnung von  $\text{ArO}-\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{O}^-$ ) bei der *erythro*-Form 5a gegenüber der *threo*-Form 5b energetisch begünstigt ist. Die *threo*-Form 6b des 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-propanols, bei dem nur eine Spaltung über ein  $\alpha,\beta$ -Epoxid möglich ist, wird ebenfalls langsamer gespalten als die entsprechende *erythro*-Form 6a (Tab. 1).

Im Laubholzlignin kommt der Arylglycerin- $\beta$ -arylätherstruktur eine mengenmässig noch grössere Bedeutung zu als im Nadelholzlignin;<sup>2</sup> der Grossteil der 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-phenylpropaneinheiten («Syringylpropaneinheiten») liegt veräthert als  $\beta$ -Aroxylrest in Strukturen des Typs 1 vor. Der *threo*-3,4,5-Trimethoxy-phenylglycerin- $\beta$ -(2,6-dimethoxy-4-methylphenyl)-äther (12), ein Modell für einen Teil der Strukturen des Typs 1 im Laubholzlignin, wird von 1 M NaOH in 20-proz. Dioxan mit etwa derselben Geschwindigkeit ( $k=1,2 \times 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$  bei  $139,4^\circ$ )<sup>10</sup> gespalten wie die *threo*-Form von 5.

Der alkalische Abbau von *p*-Hydroxy-arylglycerin- $\beta$ -arylätherstrukturen (2) führt, wie an Modellen gezeigt wurde, weitgehend zur Bildung von  $\omega$ -(4-Hydroxystyryl)-aryläthern.<sup>4b,11,12</sup> Eine Spaltung der Alkyl-arylätherbindung erfolgt bei Strukturen des Typs 2 in erheblich geringerem Ausmass als bei den Strukturen des Typs 1.<sup>4b,11</sup> Abbaubersuche am phenolischen Modell 8a bei niedrigerer Temperatur ( $120^\circ$  statt  $170^\circ$ ) bestätigen dies. Die Geschwindigkeit der Umsetzung von 8a beim Erhitzen in 1 M NaOH beträgt bei  $120^\circ$  ca.  $1 \times 10^{-2} \text{ Min}^{-1}$  (Reaktion 1. Ordnung).<sup>10,13</sup> Ein Vergleich dieser Umsetzungsgeschwindigkeit mit der von 5a (Tab. 1) zeigt, dass das aus 8a gebildete Guajakol über ein der Verb. 14 entsprechendes Epoxid entstanden sein kann. Beim Abbau von 8a wird Guajakol langsam auch nach vollständigem Verbrauch des Ausgangsmaterials weiter gebildet; dies ist darauf zurückzuführen, dass der aus 8a entstandene *p*-Hydroxystyryl-aryläther 13 beim Erhitzen mit Alkali einer, allerdings sehr langsamen, Spaltung unterliegt.<sup>11</sup> Dieser Abbau von 13 wird wahrscheinlich durch Hydratisierung der Vinylgruppierung eingeleitet. In höherem Ausmass als beim Modell 8a wird die Alkyl-arylätherbindung beim alkalischen Erhitzen des *erythro*-Isoeugenolglykol- $\beta$ -guajacyläthers (9) gespalten.<sup>14</sup>

Im Gegensatz zu *p*-Hydroxy-phenylglycerin- $\beta$ -(2-methoxyphenyl)-äthern wird beim alkalischen Abbau der Verbindung 11a, einem Modell für die in Strukturen des Typs 2 eingebaute Syringylkomponente des Laubholzlignins, die Alkyl-arylätherbindung weitgehend gespalten; die Reaktion verläuft aber nur in geringem Ausmass über eine Epoxid-Zwischenstufe.<sup>10</sup>

In kleineren Mengen kommen im Fichtenlignin wahrscheinlich auch Ketolstrukturen vom Typ der Verbindung 10 vor.<sup>15</sup> Sie sind Oxydations-

produkte des Strukturtyps 1. Beim alkalischen Abbau des Modells 10 wird zunächst das 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxy-phenoxy)-2-propen-1-on gebildet, das durch Carbanion-Anlagerung vom Typ der Michael-Addition zu höhermolekularen Produkten weiterreagiert.<sup>10</sup> Aus letzteren entsteht bei höheren Kochungstemperaturen Guajakol (siehe Tab. 1, vergl. Lit. 4b, 16). Analog werden die Ketolstrukturen vom Typ der Verbindung 10 des Lignins reagieren; dabei ist es bedeutungslos, ob die phenolische Hydroxylgruppe in diesen Strukturen frei oder veräthert ist.

Ein Teil der *p*-Alkoxy-arylglycerinstrukturen (Typ der Verb. 4), die beim alkalischen Erhitzen des Lignins aus Strukturen des Typs 1 entstehen, wird im weiteren Verlauf der Kochung in die entsprechenden *p*-Hydroxy-arylglycerinstrukturen umgewandelt; dies wird z.B. dann erfolgen, wenn das Arylglycerin in eine Substruktur vom Typ 1 als  $\beta$ -Aroxyrest eingebaut ist. Die so entstandene *p*-Hydroxy-arylglycerinstruktur ist alkalilabil und wird über das entsprechende Chinonmethid wahrscheinlich zum sehr alkalieempfindlichen Homovanillin und Formaldehyd abgebaut (vergl. Lit. 14). Dies ist einer der Gründe, weshalb die Frequenz von Arylglycerinstrukturen im Sodalignin (Fichte) nur zu 0,13 Einheiten per OCH<sub>3</sub><sup>17</sup> gefunden wurde. Dieser Wert gründet sich auf den Perjodatverbrauch des Sodalignins und ist die Differenz zwischen dem gefundenen Perjodatverbrauch und dem durch *o*-Methoxyphenolgruppen, berechnet aus dabei gebildetem CH<sub>3</sub>OH, verursachten. Dieser Wert ist wahrscheinlich noch zu hoch. Es wurde nämlich festgestellt, dass *o*,*p'*-Dihydroxystilbenstrukturen (max. 0,09 per C<sub>6</sub>-Einheit im Soda- und Sulfatlignin aus Fichte, vergl. Lit. 23, 24) nur 0,9 Mol Methanol anstelle der erwarteten 2 Mol liefern.<sup>18</sup> Bei der Umrechnung des bei der Perjodatoxydation von Sodalignin gefundenen Methanols auf Perjodatverbrauch von *o*-Methoxyphenolgruppierungen<sup>17</sup> wird daher ein zu niedriger Wert erhalten, was zu einem zu hohen Wert für Arylglycerinstrukturen (Typ der Verbindung 4) führt.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Modellverbindungen.* 5a;<sup>19,4a</sup> 5b wurde durch Methylierung von 8b<sup>20a</sup> mit Dimethylsulfat bei pH 11 und Raumtemperatur dargestellt, farbloses Harz;<sup>4a</sup> 6a;<sup>4a,21</sup> 6b;<sup>4a,21,22</sup> 7;<sup>22</sup> 8a;<sup>20a,b</sup> 10.<sup>19</sup>

*Alkalischer Abbau.* Eine Lösung von 15–25 mg der Modellverbindung (auf 0,01 mg genau eingewogen) in 2 ml 20-proz. Dioxan (Ausnahme: siehe Fussnoten zu Tab. 1), enthaltend NaOH der angegebenen Molarität, wurde in einem Autoklaven aus rostfreiem Stahl unter Stickstoff durch Eintauchen in ein thermostatisches Polyglykolbad (Temperaturkonstanz 0,1°) erhitzt. Der Autoklav wurde nach Beendigung der Kochung an der Luft abkühlen gelassen, der Inhalt in einen 10 ml Schütteltrichter mit Teflonhahn übergeführt (Nachwaschen mit 0,5 ml Wasser). Dann wurde mit 10-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf pH 7 gebracht und mit 2 ml einer 3,4-Dimethoxy-toluol (innerer Standard für die Gaschromatographie) enthaltenden CHCl<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt. Nach Phasentrennung wurde noch 2 × mit je 1 ml CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden mit wenig Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und davon 1  $\mu$ l zur gaschromatographischen Bestimmung von Guajakol entnommen.

*Gaschromatographie.* *Gerät:* Perkin-Elmer Modell 900. *Trennsäule:* aus rostfreiem Stahl, 2 m lang, 0,3 cm äusserer Durchmesser. *Trägermaterial:* Chromosorb G, gewaschen mit Säure, behandelt mit Dimethyl-dichlorsilan. *Stationäre Phase:* Castorwax, 5 Gew.-% des Trägermaterials. *Arbeitstemperaturen:* Injektor 230°; Trennsäule 170°. *Trägergas:* N<sub>2</sub>; Strömungsgeschw. 25 ml/Min. *Retentionszeiten* (Min): Guajakol 4,7; 3,4-Dimethoxy-toluol (innerer Standard) 6,5. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit Hilfe eines mechanischen Integrators (Disc-Integrator). Die in Tab. 1 angegebenen Guajakolwerte sind Mittelwerte von je 3 gaschromatographischen Bestimmungen: die Analysenwerte lagen innerhalb von  $\pm 2$  % vom angegebenen Mittelwert.

Herrn Prof. Dr. E. Adler sei für wertvolle Diskussionen, Ing. G. Karlsson für experimentelle Mitarbeit gedankt. Diese Arbeit wurde von der Westvaco Corp., New York, finanziell unterstützt.

## LITERATUR

1. Adler, E., Miksche, G. E. und Johansson, B. *Holzforschung* **22** (1968) 171.
2. Larsson, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **25** (1971) 647.
3. Adler, E. und Wesslén, B. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1314.
4. a. Gierer, J. und Norén, I. *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 1976; b. *Ibid.* 1713; c. Gierer, J., Lenz, B. und Wallin, N. H. *Ibid.* **18** (1964) 1469; d. *Tappi* **41** (1965) 402.
5. Gierer, J. *Svensk Papperstid.* **73** (1970) 571.
6. Gierer, J. und Kunze, I. *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 803.
7. Hästbacka, K. *Soc. Sci. Fennica Commentationes Phy. Math.* **26** [4] (1961).
8. Guss, C. O. *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 3460.
9. Erickson, M. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 3085.
10. Miksche, G. E. *Unveröffentlicht.*
11. Adler, E., Falkehag, I., Marton, J. und Halvarson, H. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1313.
12. Nimz, H. *Chem. Ber.* **99** (1966) 2638.
13. Halvarson, H., Diss., Göteborg 1969.
14. Johansson, B. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 924.
15. Adler, E. und Marton, J. *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 75.
16. Leopold, B. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 1523.
17. Gierer, J. und Lenz, B. *Svensk Papperstid.* **68** (1965) 334.
18. Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 3269.
19. Adler, E., Lindgren, B. O. und Saedén, U. *Svensk Papperstid.* **55** (1952) 245.
20. a. Miksche, G. E., Gratzl, J. und Fried-Matzka, M. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 1038; b. Adler, E. und Eriksoo, E. *Ibid.* **9** (1955) 341.
21. Adler, E., Becker, H.-D., Ishihara, T. und Stamvik, A. *Holzforschung* **20** (1966) 3.
22. Johansson, B. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 289.
23. Adler, E. und Lundquist, K. *Acta Chem. Scand.* **17** (1963) 13.
24. Adler, E., Marton, J. und Falkehag, I. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1311.

Eingegangen am 2. März 1972.