

HORST NIMZ und HEINRICH GABER

Isolierung von DL-Syringaresinol aus Buchenholz¹⁾

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

(Eingegangen am 8. August 1964)

Bei der Perkolation von Buchenholz mit 2-proz. Essigsäure in der Hitze geht das Buchenlignin teilweise in Lösung. Unter den im Extrakt vorkommenden niedermolekularen Phenolen findet sich DL-Syringaresinol.

Vorstehend wird mitgeteilt²⁾, daß vorextrahiertes Fichtenholz bei der Perkolation mit 2-proz. Essigsäure bei 100° geringe Mengen „dimerer“ Phenole abspaltet, von denen der Guajacylglycerin- β -coniferyläther identifiziert werden konnte. Diese Phenole stammen ausschließlich aus peripheren Gruppen des Fichtenlignins, da der Hauptanteil des Fichtenholzes (etwa 90%) unangegriffen bleibt.

Wir haben nun diese Methode auf das Buchenholz übertragen in der Hoffnung, ebenfalls zu dimeren Abbauprodukten zu gelangen. Die Hydrolyse des Buchenholzes erfolgt unter diesen Bedingungen sehr langsam. Zum Unterschied vom Fichtenholz bleibt sie aber nach einer Woche nicht stehen, sondern geht weiter, bis nach 3–4 Wochen etwa 40% des Buchenholzes in Lösung gegangen sind. Im eingeeengten Extrakt lassen sich chromatographisch mehrere Phenole nachweisen, deren Isolierung und Strukturauflärung noch nicht abgeschlossen sind. Unter ihnen findet sich das DL-Syringaresinol. Es läßt sich leicht durch Gegenstromverteilung und Säulenchromatographie abtrennen und kristallisiert aus Methanol in feinen Nadeln. Schmp. und Misch-Schmp. stimmen mit DL-Syringaresinol, das durch enzymatische Dehydrierung von Sinapinalkohol erhalten wurde³⁾, überein. Auch der Misch-Schmp. des kristallinen Diacetates⁴⁾, die R_F -Werte und IR-Spektren beweisen die Identität mit den synthetischen Produkten. Die Ausbeute an DL-Syringaresinol, bezogen auf Buchenholz, beträgt 0,2% und 1%, bezogen auf das Lignin.

DL-Syringaresinol, das bisher in der Natur nicht gefunden wurde, stellt unseres Wissens das erste identifizierte „dimere“ Abbauprodukt des Buchenlignins dar. Es entsteht nicht nur in den Anfangsstadien der Extraktion, sondern läßt sich auch noch nach dreiwöchiger Perkolation, wenn ein großer Teil des Lignins bereits herausgelöst ist, im Extrakt nachweisen. Dieser Befund sowie die relativ hohe Ausbeute an Syringaresinol und die Tatsache, daß 40% des Holzes in Lösung gehen, lassen vermuten, daß nicht allein eine Hydrolyse von peripheren Ligninanteilen stattfindet. Das DL-Syringaresinol ist in jedem Falle als ein Strukturbestandteil des Buchenlignins aufzufassen.

¹⁾ Herrn Prof. K. FREUDENBERG möchten wir für seine Unterstützung während der Ausführung dieser Arbeit herzlich danken.

²⁾ H. NIMZ, Chem. Ber. **98**, 533 [1965], vorstehend,

³⁾ K. FREUDENBERG und H. DIETRICH, Chem. Ber. **86**, 4 [1953], geben den Schmp. 174° an. Das von uns verwendete synthetische Produkt schmolz jedoch bei 170–171°.

⁴⁾ K. FREUDENBERG und H. SCHRAUBE, Chem. Ber. **88**, 16 [1955].

Seine Bindung im Buchenlignin muß zwangsweise über die Phenolsauerstoffatome erfolgen und leicht hydrolysierbar sein.

Das Vorkommen von Syringaresinoleinheiten im Buchenlignin konnte bisher durch Abbaumethoden oder physikalische Meßmethoden nicht festgestellt werden. Es wurde ausschließlich auf Grund der Vorstellungen von K. FREUDENBERG⁵⁾, nach denen das Lignin als ein Dehydrierungspolymerisat von *p*-Hydroxy-zimtalkoholen aufzufassen ist, vermutet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

DL-Syringaresinol: 100 g lufttrockenes Buchenholzmehl (*Fagus sylvatica*) (88 g Trocken-gewicht), das erschöpfend mit Aceton/Wasser (9:1), zuletzt einen Tag bei 50°, extrahiert worden war, wird in einer geeigneten Apparatur mit 2-proz. wäßriger Essigsäure bei 100° 4 Wochen perkoliert²⁾. Der Extrakt (etwa 70 l) wird in einem Rotationsverdampfer i. Vak. bei 35° Badtemperatur bis auf etwa 1 l eingeengt und zusammen mit ausgefallenen, festen Anteilen mehrfach mit *n*-Butanol ausgeschüttelt, bis die wäßrige Phase mit einer sodaalkalischen Diazobenzolsulfonsäurelösung keine Farbreaktion mehr gibt. Die vereinigten Butanol-extrakte werden i. Vak. möglichst weitgehend vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird durch Gegenstromverteilung in einer 100stufigen Verteilungsbatterie zu je 10 ccm Inhalt fraktioniert. Als Phasengemisch dient Dimethylformamid/Wasser/Essigester (2:3:5 Vol.). Das Syringaresinol findet sich in der ersten aus der Verteilungsapparatur austretenden Phenol-fraktion, wenn im Durchlaufverfahren gearbeitet wird. Diese Fraktion (90–200 Überführungen) wird i. Vak., zuletzt an der Ölpumpe, unter N₂ vom Lösungsmittel befreit und an einer Kieselgelsäule (70 cm × 2 cm) mit Cyclohexan/Aceton (2:1 Vol.) chromatographisch auf-getrennt. Die Fraktionen, die das Syringaresinol enthalten, werden dünnschichtchromato-graphisch ermittelt, i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 170 mg feine Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. mit synthetischem Produkt³⁾ 170–171°. Die Chloroformlösung der Kristalle verhält sich optisch inaktiv. Das IR-Spektrum stimmt mit dem der synthetisch dargestellten Verbindung überein.

DL-Syringaresinol-diacetat: Die Lösung von 20 mg *DL-Syringaresinol* aus Buchenholz in 2 ccm Pyridin/*Acetanhydrid* (1:1) wird nach 16stdg. Stehenlassen bei etwa 22° in Eiswasser gegossen. Nachdem sich überschüss. *Acetanhydrid* zersetzt hat, saugt man die Kristalle ab und kristallisiert aus Äthanol/Wasser um. Die farblosen, stäbchenförmigen Kristalle schmelzen bei 181–182° und zeigen keine Schmelzpunktsdepression mit synthetischem⁴⁾ Produkt. Ausb. 14 mg (58%).

⁵⁾ *Holzforschung* 18, 3 [1964].