

Horst Nimz

Über die milde Hydrolyse des Buchenlignins, III<sup>1)</sup>

## Isolierung von zwei weiteren Abbauphenolen mit einer 1.2-Diaryl-propan-Struktur

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

(Eingegangen am 29. Juli 1965)

Bei der milden Hydrolyse des Buchenholzes werden die Phenole **1** und **2** als weitere Abbauprodukte des Lignins in kristalliner Form erhalten. Die Struktur von **1** ergibt sich aus seiner Überführbarkeit in das Hydroxystilben **3** und die von **2** aus seinem NMR-Spektrum. Das Phenol **1** wird unter gleichen Hydrolysebedingungen auch aus Fichtenholz erhalten. Die beiden Abbauphenole stellen einen weiteren Beweis für den vor kurzem<sup>1)</sup> aufgefundenen neuen Bindungstyp im Lignin dar.

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde die Isolierung eines 1.2-Diaryl-propan-diols-(1.3), das 4 Methoxygruppen besitzt, aus Buchenholz beschrieben. Dieses ergab bei der Behandlung mit heißer Natronlauge ein Dihydroxy-tetramethoxy-stilben. Da unter ähnlichen Bedingungen aus Fichtenholz das Dihydroxy-dimethoxy-stilben **3** erhalten wird<sup>2)</sup>, wurde erstmals auf das Vorkommen von 1.2-Diaryl-propan-Verknüpfungen im Buchen- und im Fichtenlignin<sup>2a)</sup> geschlossen. Die Isolierung der Vorstufe für das Stilben **3** stand jedoch bisher noch aus.

Die Perkolation des Buchenholzes mit Wasser bei 100° ergibt ein Hydrolysat, das durch Gegenstromverteilung in sechs Fraktionen (A–F) unterteilt wird<sup>3)</sup>. Aus der Fraktion E erhält man durch Chromatographie an Kieselgel das Gemisch zweier Phenole, die sich chromatographisch sehr ähnlich verhalten (Phenole **6** und **7** in Tab. 2<sup>3)</sup>), sich jedoch durch Umlaufchromatographie an Polyamidpulver trennen lassen. Aus der konzentrierten wäßr. Lösung des aus der Säule zuerst austretenden Phenols (**6** in Tab. 2<sup>3)</sup>) kristallisieren farblose Stäbchen vom Schmp. 143.5°. Diese geben ein kristallines Tetraacetat und einen kristallinen Bis-dinitrophenyläther. Das Phenol besitzt zwei Methoxygruppen, zwei phenolische und zwei alkoholische Hydroxygrup-

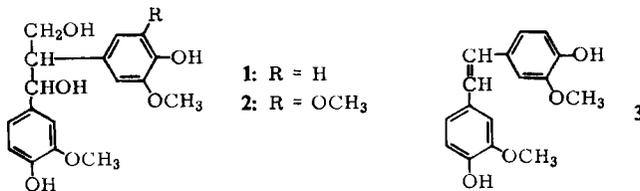
<sup>1)</sup> II. Mittel.: *H. Nimz*, Chem. Ber. **98**, 3160 (1965).

<sup>2)</sup> *H. Richtzenhain* und *C. v. Hofe*, Ber. deutsch. chem. Ges. **72**, 1890 (1939).

<sup>2a)</sup> Zusatz b. d. *Korr.* (12. 11. 65): Inzwischen haben *K. Lundquist* und *G. E. Miksche*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2131, aus synthetischem Phenol **1** durch Säurebehandlung das Stilben **3** erhalten, das unter gleichen Bedingungen auch aus Fichtenlignin entsteht<sup>5)</sup>. Die Autoren schließen daraus ebenfalls auf das Vorkommen von 1.2-Diaryl-propan-Einheiten im Fichtenlignin.

<sup>3)</sup> *H. Nimz*, Chem. Ber. **98**, 3153 (1965).

pen. Mit heißer Natronlauge bildet es 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-stilben (3)<sup>2)</sup>. Hieraus und aus der Summenformel  $C_{17}H_{20}O_6$  folgt die Struktur 1 des 1,2-Bis-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]-propandiols-(1.3).



Die durch Gegenstromverteilung erhaltene Fraktion D<sup>3)</sup> ergibt nach Chromatographie an Kieselgel und Polyamid-Pulver das Gemisch zweier weiterer Phenole (4 und 5 in Tab. 2<sup>3)</sup>). Aus der konzentrierten wäbr. Lösung des Gemisches kristallisiert das einheitliche Phenol 2 (4 in Tab. 2<sup>3)</sup>) in farblosen Nadeln vom Schmp. 192 bis 193°. 2 bildet ein kristallines Tetraacetat, einen kristallinen Bis-dinitrophenyläther und dessen kristallines Diacetat. Es besitzt drei Methoxygruppen, zwei phenolische und zwei alkoholische Hydroxygruppen und hat die Bruttoformel  $C_{18}H_{22}O_7$ .

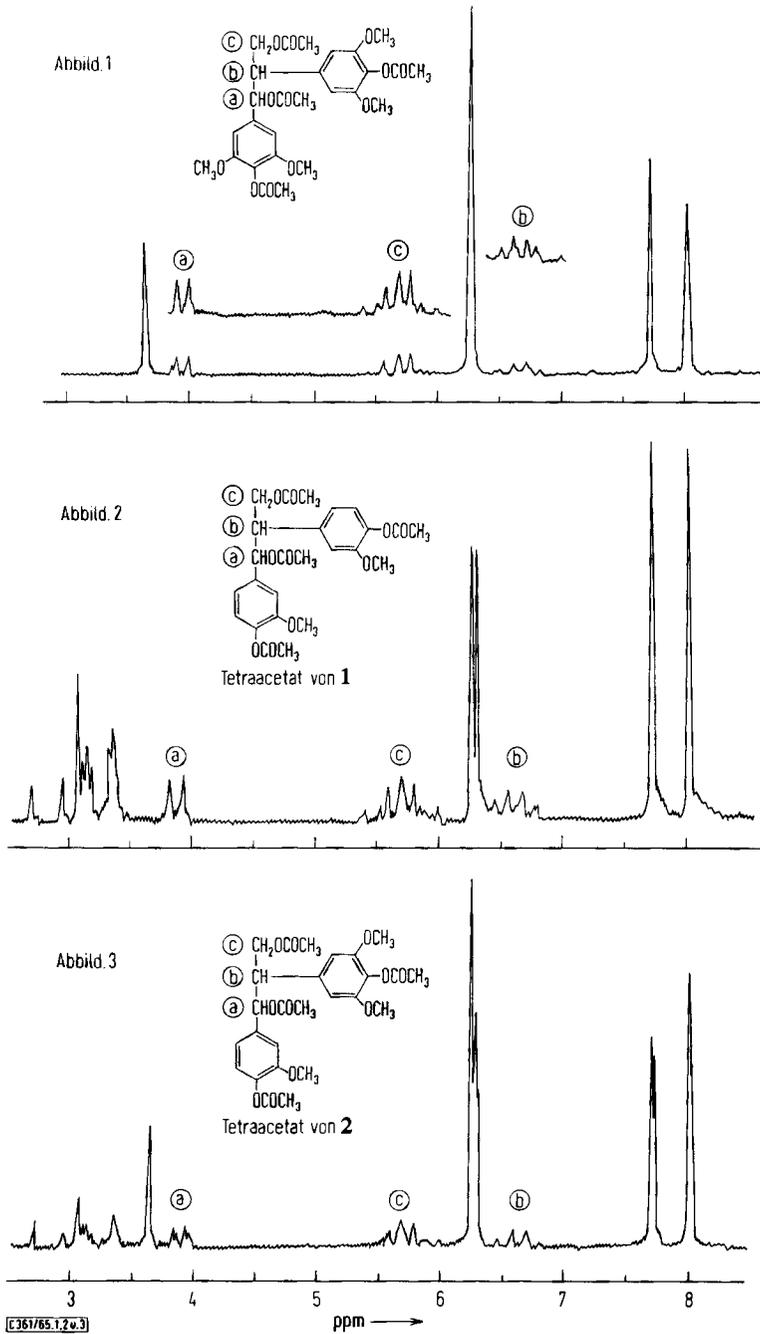
Die Struktur des Phenols 2 ergibt sich aus einem Vergleich des NMR-Spektrums seines Tetraacetats (Abbild. 3) mit den NMR-Spektren der in Abbild. 1 und 2 angegebenen Tetraacetate bekannter Struktur.

Die 4 arom. Protonen des Tetramethyläthers<sup>1)</sup> in Abbild. 1 ergeben ein Singulett bei 3.65 ppm, während das Absorptionssignal der 6 arom. Protonen des Dimethyläthers in Abbild. 2 (Tetraacetat von 1) durch Spin-Spin-Kopplung zu einem Multiplett bei 2.90–3.40 ppm aufgespalten ist. Das Acetat des Phenols 2 (Abbild. 3) zeigt sowohl das Singulett bei 3.65 ppm (2 Protonen) als auch das charakteristische Multiplett mit derselben Feinststruktur wie in Abbild. 2 bei 2.90–3.40 ppm (3 Protonen). Phenol 2 besitzt daher einen 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl- und einen 4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl-Rest.

Die Zuordnung der Seitenketten-Protonen ergibt sich aus den Abbild. 1–3. Die Signale stimmen in ihren  $\tau$ -Werten und in ihrer Feinststruktur ( $J = 6\text{ Hz}$  für alle drei Signale) für alle drei Verbindungen gut überein. Hieraus folgt für Phenol 2 eine 1,2-Diaryl-propandiol-(1.3)-Struktur. — Die geringen Unterschiede in den  $\tau$ -Werten (Tab.) erlauben ferner die Zuordnung der verschiedenen substituierten Phenylreste: Die  $\tau$ -Werte vom Tetraacetat des Phenols 2 (Abbild. 3) stimmen für das a-Proton mit dem Dimethyläther (Abbild. 2) und für das b-Proton mit dem Tetramethyläther (Abbild. 1) überein. Im anderen Falle betragen die Unterschiede zwar nur 0.07 und 0.04 ppm, sie weisen aber in dieselbe Richtung. Phenol 2 besitzt daher die Struktur des 1-[4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl]-2-[4-hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl]-propandiols-(1.3).

$\tau$ -Werte in ppm für die Seitenketten-Protonen in den Abbild. 1–3

	a	b	c
Tetramethyläther, Abbild. 1	3.95	6.66	5.70
Dimethyläther, Abbild. 2	3.88	6.61	5.70
Trimethyläther, Abbild. 3	3.88	6.65	5.70



Abbild. 1–3. NMR-Spektren in  $\tau$ -Einheiten mit Tetramethylsilan als innerem Standard, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  mit einem Varian-A 60-Gerät

Nach einer früheren Mitteilung<sup>4)</sup> wurde Fichtenholz mit 2-proz. Essigsäure bei 100° perkoliert und aus dem Perkolat durch Gegenstromverteilung und Chromatographie an Kieselgel ein Gemisch der beiden Phenole Ph<sub>1</sub> und Ph<sub>2</sub> erhalten, die nicht getrennt werden konnten. Inzwischen wurde gefunden, daß eine Trennung dieser beiden Phenole durch Umlaufchromatographie an Polyamid-Pulver gelingt. Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des Phenols Ph<sub>2</sub> kristallisieren farblose Stäbchen vom Schmp. 143.5°, die mit der oben beschriebenen Verbindung **1** aus Buchenholz identisch sind.

Die Isolierung des 1.2-Diguajacyl-propandiols-(1.3) (**1**) aus Buchen- und Fichtenholz erklärt die früher<sup>2,5)</sup> gefundene Bildung des Stilbens **3** aus diesen Holzarten. Der von Hägglund<sup>6)</sup> angenommene Bildungsmechanismus für **3** kann damit nicht mehr aufrechterhalten werden. Die Verbindungen **1** und **2** liefern einen weiteren Beweis für das Vorkommen von 1.2-Diaryl-propan-Verknüpfungen im Lignin.

Herrn Prof. Dr. K. Freudenberg danke ich für das der Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse.

## Beschreibung der Versuche

1.2-Bis-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]-propandiol-(1.3) (**1**): Buchenholzmehl wird mit Wasser bei 100° perkoliert und das Perkolat durch Gegenstromverteilung in 6 Fraktionen (A - F) unterteilt<sup>3)</sup>. Anschließend wird die Fraktion E mit Benzol/Aceton (5:3) an Kieselgel chromatographiert. Hierbei werden aus 1.5 kg Holz 1.45 g eines schwach gefärbten Sirups erhalten, der aus einem Gemisch zweier Phenole besteht. Eine Trennung dieser beiden Phenole gelingt durch Umlaufchromatographie an Polyamid-Pulver mit Wasser als Eluierungsmittel. Aus dem Filtrat der auf etwa 5 ccm eingeeengten wäßr. Lösung, die das einheitliche oder stark angereicherte Phenol **1** enthält, kristallisieren im Kühlschrank 383 mg farblose Stäbchen. Zur Umkristallisation wird in 20 ccm Äthanol/Wasser (1:1) gelöst und das Filtrat i. Vak. auf 5 ccm eingeeengt. Nach dreimaligem Umkristallisieren liegt der konstante Schmp. bei 143.5°.

*IR (KBr)*: 3400 (breit), 2900, 1605, 1515, 1450, 1430, 1380 (breit), 1270, 1230 (breit), 1150, 1120, 1067, 1030, 855, 820 (breit) und 795/cm.

*Massenspektrum (MZ)*: 302, 272, 254, 237, 153, 150, 137, 135, 93.

Zur Analyse wurde 3 Tage bei 65°/1 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (320.4) Ber. C 63.72 H 6.29 2 OCH<sub>3</sub> 19.38 Gef. C 64.02 H 6.32 OCH<sub>3</sub> 19.32

*Tetraacetat des Phenols 1*: 100 mg **1** ergeben mit Pyridin/Acetanhydrid 129 mg (87%) Kristalle vom Schmp. 132–133° (aus Methanol/Wasser). *R<sub>F</sub>* 0.65 (Dünnschicht mit Kieselgel G (Merck) und Cyclohexan/Essigester 1:1). NMR-Spektrum s. Abbild. 2.

C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub> (488.5) Ber. C 61.47 H 5.78 2 OCH<sub>3</sub> 12.71 4 COCH<sub>3</sub> 35.25  
Gef. C 61.44 H 5.76 OCH<sub>3</sub> 12.72 COCH<sub>3</sub> 35.29

<sup>4)</sup> H. Nimz, Chem. Ber. **98**, 533 (1965).

<sup>5)</sup> A. W. Sohn und H. Munder, Holzforschung **9**, 161 (1955); K. Lundquist, Acta chem. scand. **18**, 1316 (1964); 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).

<sup>6)</sup> E. Hägglund, Chemistry of Wood, S. 235, Academic Press Inc. Publ., New York 1951.

*Bis-dinitrophenyläther des Phenols 1*: 80 mg **1** werden zusammen mit 150 mg 2,4-Dinitrofluorbenzol, 100 mg Natriumhydrogencarbonat und 2 ccm Dimethylformamid 15 Stdn. bei 20° geschüttelt. Dann wird das Dimethylformamid an der Ölpumpe abdestilliert und der Rückstand auf eine Säule (2 cm × 51 cm) mit Kieselgel gegeben. Als Eluierungsmittel dient Benzol/Aceton (9:2). Die Fraktionen (je etwa 25 ccm) 30–45 enthalten den einheitlichen *Dinitrophenyläther*. Aus Methanol/Wasser blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 189–190°. Ausb. 101 mg (62%).

$C_{29}H_{24}N_4O_{14}$  (652.5) Ber. C 53.38 H 3.71 N 8.59 2 OCH<sub>3</sub> 9.52  
Gef. C 53.40 H 3.79 N 8.53 OCH<sub>3</sub> 9.42

*4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-stilben (3)*: Die Lösung von 90 mg Phenol **1** in 5 ccm 2*n* NaOH wird 6 Stdn. unter Stickstoff rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schwach angesäuert, das ausgefallene, blaßrosa gefärbte Produkt abgesaugt, getrocknet und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 32 mg (42%) farblose Blättchen vom Schmp. 211–212° (Lit.<sup>2)</sup>: 212–213°.  $R_F$  0.65 (Dünnschicht mit Kieselgel G (Merck) und Benzol/Aceton 3:1).

UV (Äthanol):  $\lambda_{max}$  332 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.45).

Die Mutterlauge der ersten Fällung enthält ein Nebenprodukt mit  $R_F$  = 0.18.

*1-[4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl]-2-[4-hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl]-propandiol-(1.3) (2)*: Die durch Gegenstromverteilung erhaltene Fraktion D<sup>3)</sup> wird zuerst an Kieselgel mit Benzol/Aceton (10:7) und anschließend an Polyamidpulver mit Wasser chromatographiert. Aus 1.5 kg Buchenholz erhält man 1.19 g eines schwach gefärbten Sirups, der aus einem Gemisch zweier Phenole (4 und 5 in Tab. 2<sup>3)</sup>) besteht. Das einheitliche Phenol **2** kristallisiert aus dem Filtrat der Lösung des Sirups in etwa 3 ccm Wasser beim Stehenlassen im Kühlschrank. Ausb. 340 mg. Zur Umkristallisation wird in 20 ccm Methanol/Wasser (1:1) gelöst und die Lösung i. Vak. auf etwa 3 ccm eingengt. Das Kristallisat hat zu Anfang das Aussehen eines Gels. Nach mehrmaligem Umkristallisieren werden jedoch farblose Nadeln vom Schmp. 192 bis 193° erhalten.

*Massenspektrum (MZ)*: 350, 332, 314, 302, 256, 198, 180, 167, 153, 150.

$C_{18}H_{22}O_7$  (350.4) Ber. C 61.70 H 6.33 3 OCH<sub>3</sub> 26.57 Gef. C 61.42 H 6.34 OCH<sub>3</sub> 26.37

*Tetraacetat des Phenols 2*: 125 mg **2** ergeben mit *Acetanhydrid*/Pyridin 138 mg (75%) Tetraacetat. Aus Methanol/Wasser rechteckige Tafeln vom Schmp. 130–133°.  $R_F$  0.45 (Dünnschicht mit Kieselgel G (Merck) und Cyclohexan/Essigester 1:1). Das NMR-Spektrum zeigt Abbild. 3.

$C_{26}H_{30}O_{11}$  (518.5) Ber. C 60.23 H 5.83 3 OCH<sub>3</sub> 17.96 4 COCH<sub>3</sub> 33.21  
Gef. C 60.17 H 5.97 OCH<sub>3</sub> 18.15 COCH<sub>3</sub> 32.72

*Bis-dinitrophenyläther des Phenols 2*: 96 mg **2**, 150 mg 2,4-Dinitrofluorbenzol, 100 mg Natriumhydrogencarbonat und 2 ccm Dimethylformamid werden 15 Stdn. bei 20° geschüttelt. Der Eindampfdruckstand wird an Kieselgel mit Benzol/Aceton (5:1) chromatographiert. Aus Methanol/Wasser 115 mg (62%) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 188–189°.  $R_F$  0.45 (Dünnschicht mit Kieselgel G (Merck) und Benzol/Aceton 2:1).

$C_{30}H_{26}N_4O_{15}$  (682.6) Ber. C 52.78 H 3.84 N 8.21 3 OCH<sub>3</sub> 13.64  
Gef. C 52.55 H 4.07 N 8.22 OCH<sub>3</sub> 13.44

*Diacetat des Bis-dinitrophenyläthers von Phenol 2*: 54 mg des *Bis-dinitrophenyläthers von Phenol 2* vom Schmp. 188–189° ergeben mit *Acetanhydrid*/Pyridin 53 mg (87%) Kristalle

aus Essigester/Petroläther) vom Schmp. 135–136°.  $R_F$  0.58 (Dünnschicht mit Kieselgel G (Merck) und Cyclohexan/Essigester 1:1).

$C_{34}H_{30}N_4O_{17}$  (766.6) Ber. C 53.27 H 3.94 N 7.31 3 OCH<sub>3</sub> 12.15 2 COCH<sub>3</sub> 11.23  
Gef. C 53.37 H 4.14 N 7.42 OCH<sub>3</sub> 12.01 COCH<sub>3</sub> 11.20

**Phenol 1 aus Fichtenholz:** Fichtenholz wird mit Wasser oder mit 2-proz. Essigsäure bei 100° perkoliert und aus dem Perkolat durch Gegenstromverteilung und Chromatographie an Kieselgel das Gemisch der beiden Phenole Ph<sub>1</sub> und Ph<sub>2</sub> erhalten<sup>4)</sup>. Die Trennung der beiden Phenole erfolgt durch Umlaufchromatographie an Polyamidpulver mit Wasser als Eluierungsmittel. Aus dem Filtrat der auf etwa 5 ccm eingeeengten wäbr. Lösung, die das einheitliche Phenol Ph<sub>2</sub> enthält, kristallisieren feine Stäbchen vom Schmp. und Misch-Schmp. mit Phenol 1 143.5°. Ausb. 365 mg (aus 1.5 kg Fichtenholz). Die Kristalle stimmen in ihren  $R_F$ -Werten und ihrem IR-Spektrum mit dem aus Buchenholz isolierten Phenol 1 überein.

[361/65]