

*Horst Nimz, Kamalendu Das und Nobuya Minemura*

Niedermolekulare Spaltprodukte des Lignins, I

## Der Abbau des Buchenlignins mit Thioessigsäure

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

(Eingegangen am 10. März 1971)

Durch Einwirkung von Thioessigsäure/BF<sub>3</sub> auf Buchenholzmehl, anschließende alkalische Verseifung und Reduktion mit Raney-Nickel lassen sich 91% des Lignins unter milden Bedingungen zu monomeren bis tetrameren Phenolen abbauen. Aus der Fraktion der monomeren Abbauphenole erhält man als Hauptprodukte 1-[4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl]-propan (**1**) (24% des Lignins), 1-[4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl]-propan (**2**) (7%), Brenzcatechin (**3**) (3%), 3-[4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl]-propanol-(1) (**4**) (2%) und 3-[4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl]-propanol-(1) (**5**) (1,4%).

### Low Molecular Weight Degradation Products of Lignin, I

#### The Degradation of Beech Lignin with Thioacetic Acid

The reaction of ground beech wood with thioacetic acid and boron trifluoride, followed by alkaline hydrolysis and reduction with Raney-nickel degrades 91% of the lignin to monomeric to tetrameric products under mild conditions. From the monomeric fraction (50% of the lignin) 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propane (**1**) (24% of the lignin), 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propane (**2**) (7%), pyrocatechol (**3**) (3%), 3-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propan-1-ol (**4**) (2%), and 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propan-1-ol (**5**) (1,4%) are obtained as the main products.

Niedermolekulare Abbauphenole des Lignins, die unter milden Bedingungen erhalten werden, sollten Rückschlüsse auf die Konstitution dieses hochmolekularen Naturstoffes zulassen. Da heute feststeht, daß das Lignin aus Phenylpropan-Bausteinen aufgebaut ist, geben vor allem dimere Abbauphenole Auskunft über die Verknüpfung dieser C<sub>6</sub>-Bausteine im Lignin. Monomere Abbauphenole lassen nur dann Rückschlüsse auf die Ligninstruktur zu, wenn ihr Bildungsmechanismus aus dem Lignin bekannt ist und während des Abbaus nur ganz bestimmte Bindungen im Lignin gespalten werden. — Wir haben das vor kurzem von uns<sup>1)</sup> am Fichtenlignin entwickelte Abbauproduktverfahren auf das Buchenlignin übertragen mit dem Ziel, aus den erhaltenen Abbauprodukten Hinweise auf die Konstitution des bisher wenig bekannten Buchenlignins zu erhalten.

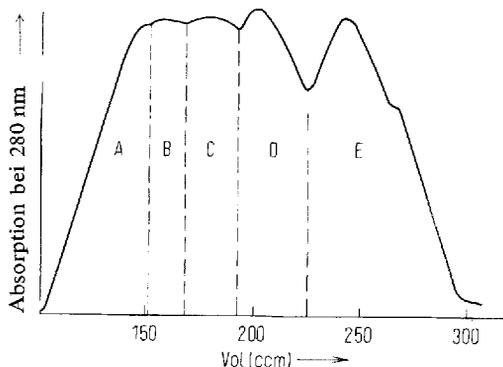
<sup>1)</sup> H. Nimz, Chem. Ber. **102**, 799 (1969).

Wird wasserfreies Buchenholzmehl eine Woche bei etwa 22° mit Thioessigsäure und katalytischen Mengen Bortrifluorid-ätherat geschüttelt, so werden, wie in Modellversuchen<sup>2)</sup> nachgewiesen wurde, Benzylalkohol- und Benzyläthergruppen des Lignins in *S*-Benzyl-thioacetate übergeführt, während primäre alkoholische Hydroxygruppen die entsprechenden *O*-Acetate ergeben. Nach Entfernung der überschüssigen Thioessigsäure und des Borfluorids gehen bei der Verseifung mit 2*n* NaOH in wäßrigem Glykol durchschnittlich 95% des Buchenlignins in Lösung<sup>3)</sup>. Die alkalische Lösung wird mit Raney-Nickel gekocht, danach angesäuert und mit Essigester ausgeschüttelt. Man erhält eine nur schwach gefärbte, klare wäßrige Lösung, die die Hemicellulosen enthält, und eine ebenfalls nur schwach gefärbte, klare Essigesterlösung der phenolischen Abbauprodukte des Lignins. Unlösliche Rückstände sind nicht vorhanden.

Wie früher<sup>1, 2)</sup> gezeigt wurde, werden während der alkalischen Verseifung „ $\beta$ -Aryläther“, die den häufigsten Bindungstyp im Lignin darstellen, durch einen Nachbargruppeneffekt des an der Benzylgruppe gebundenen Mercaptidschwefels gespalten. Die sich hierbei zunächst bildenden Dialkylsulfide lassen sich mit Raney-Nickel zu niedermolekularen Phenolen entschwefeln. Im Endergebnis werden also Ätherbindungen an den C-Atomen 1 und 2 der C<sub>3</sub>-Seitenketten im Lignin durch Wasserstoff ersetzt. Da hierbei gleichzeitig die Chiralitätszentren an diesen Kohlenstoffatomen beseitigt werden, erhält man meistens kristalline, verhältnismäßig leicht zu trennende Abbauprodukte.

### Fraktionierung der Abbauphenole nach Molekulargewichten

Der essigesterlösliche Anteil der Abbauprodukte des Buchenholzes läßt sich durch Gelfiltration mit Sephadex LH-20 in fünf Fraktionen unterschiedlichen Molekulargewichts zerlegen. Die Unterteilung des Eluats erfolgt gemäß dem in der Abbildung gezeigten Uvicord-Diagramm in oligomere (A), tetramere (B), trimere (C), dimere (D) und monomere Phenole (E). Da der Unterschied im Molekulargewicht zweier auf-



Abbild. Uvicord-Diagramm einer Gelfiltration der Lignin-Spaltprodukte mit Sephadex LH-20. Größe der Säule: 2 × 108 cm. Fließmittel: Dimethylformamid. Substanzprobe: Etwa 50 mg

<sup>2)</sup> H. Nimz, Chem. Ber. **102**, 3803 (1969).

<sup>3)</sup> Die Ligninbestimmung<sup>4)</sup> des Holzrückstandes ergab einen Wert von durchschnittlich 1.1 %.

<sup>4)</sup> K. Freudenberg und Th. Ploetz, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 757 (1940).

einanderfolgender Fraktionen durchschnittlich etwa 165 beträgt, ist die Überlappung der Fraktionen gering, und man kommt in der Regel mit einer einmaligen Gelfiltration aus.

Aus den in der Tabelle zusammengestellten Gewichtsmengen der Fraktionen A--E ergibt sich, daß etwa 91% der Abbauphenole monomer bis tetramer und daher strukturell zugänglich sind. Ferner zeigt der Kurvenverlauf für die in der Fraktion A befindlichen restlichen 9% oligomeren Abbauphenole mit zunehmendem Molekulargewicht einen steilen Abfall. Hieraus läßt sich abschätzen, daß der Anteil der Abbauphenole mit einem Molekulargewicht von mehr als 2000 nur etwa 1% betragen dürfte.

Tab. Ausbeuten der nach der Gelfiltration aus 100 g Buchenholz erhaltenen Fraktionen A--E

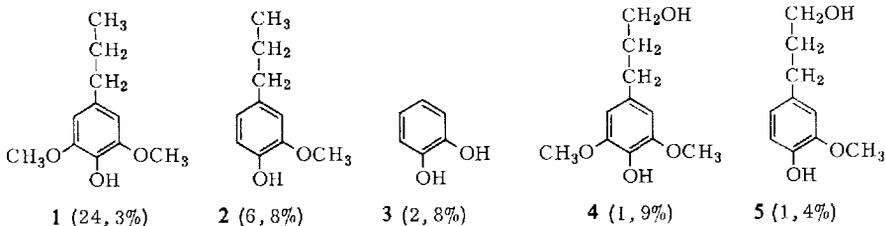
Fraktion	A oligomer	B tetramer	C trimer	D dimer	E monomer
Ausb. in g	2.91	1.71	3.49	8.03	15.94
% der Gesamtausb.	9.1	5.3	10.9	25.0	49.7

Da während des Abbaus nur Ätherbindungen gespalten werden<sup>2)</sup>, die von den C<sub>3</sub>-Seitenketten der Phenylpropanbausteine im Lignin ausgehen, bedeutet ein 50proz. Gewichtsanteil an monomeren Abbauphenolen (E, s. Tab.), daß die Hälfte aller Phenylpropanbausteine im Buchenlignin ausschließlich über Ätherbindungen dieses Typs miteinander verbunden ist. Weitere 25% der C<sub>9</sub>-Einheiten, die als dimere Abbauphenole (D, s. Tab.) erhalten werden, müssen zur Hälfte an solchen Ätherbindungen beteiligt sein. Rechnet man die Anteile an trimeren (C) und tetrameren (B) Abbauphenolen mit jeweils  $1/3 \times 10\%$  und  $1/4 \times 5\%$  hinzu, so erhält man 67% der genannten Ätherbindungen. Das bedeutet, daß etwa 2/3 aller Bindungen zwischen den Phenylpropanbausteinen des Buchenlignins Ätherbindungen sind, die von den Propanseitenketten ausgehen. Das restliche Drittel dürften vor allem C--C- und, in geringerer Menge, Diarylätherbindungen sein, die im einzelnen durch die in den Fraktionen A--D vorkommenden Abbauphenole nachgewiesen werden.

Es fällt auf, daß die Gesamtmenge der aus 100 g Buchenholz erhaltenen Abbauphenole mit 32 g wesentlich höher liegt als der nach *Klason* gefundene Wert<sup>4)</sup> von 22% für den Ligningehalt des Buchenholzes. Ein geringer Anteil dieser Erhöhung läßt sich sicher auf noch anhaftendes Dimethylformamid und auf mitgeführte, abgewandelte Kohlenhydrate zurückführen. Da wir bei der Aufarbeitung der Fraktionen D und E, das sind 75% der insgesamt erhaltenen Abbauphenole, kein einziges Produkt isolieren konnten, das nicht aus dem Lignin stammt, ist die Annahme berechtigt, daß der Ligningehalt des Buchenholzes höher liegt als 22%.

### Monomere Abbauphenole

Aus der bei der Gelfiltration erhaltenen Fraktion E lassen sich durch einmalige Chromatographie an Kieselgel als mengenmäßig wichtigste monomere Abbauphenole 1-[4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl]-propan (1), 1-[4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl]-propan (2), Brenzcatechin (3), 3-[4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl]-propanol-(1) (4) und 3-[4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl]-propanol-(1) (5) erhalten.



Die unter den Formeln angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf einen Ligningehalt von 22%. Danach würde also die Ausbeute an isolierten monomeren Abbauphenolen 37% des Buchenlignins betragen. Diese Ausbeute erhöht sich auf mindestens 40%, wenn man den bei der Chromatographie auftretenden Ausbeuteverlust hinzu-rechnet. — Chromatographisch lassen sich neben den Phenolen 1—5 noch weitere monomere Abbauphenole nachweisen, deren Menge aber gering ist.

Herrn Prof. Dr. K. Freudenberg möchten wir für seine Bemühungen um die Ermöglichung eines einjährigen Studienaufenthaltes des einen von uns (N.M.) sehr herzlich danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

### Beschreibung der Versuche

**Chromatographie:** Die  $R_F$ -Werte wurden mit den folgenden Lösungsmittelgemischen erhalten: a) Cyclohexan/Aceton (2:1), b) Petroläther (40—60°)/Äther (3:2), c) Cyclohexan/Essigester (2:1), d) Xylol/Dimethylformamid (9:2) und e) Xylol/Methyläthylketon/Formamid (25:25:1). Für a), b) und c) wurden Dünnschichtplatten mit Kieselgel H nach E. Stahl (E. Merck, Darmstadt) und für d) und e) vorgetränktes Papier<sup>5)</sup> nach Schleicher & Schüll 2043 b Mgl verwendet.

**Gewinnung und Fraktionierung des Rohextraktes:** Gemahlenes und gesiebtes (Korngröße <0.1 mm) Buchenholz (*Fagus sylvatica*) wird zuerst zwei Wochen mit Aceton/Wasser (9:1) bei 50° perkoliert, dann eine Woche an der Luft und anschließend zehn Tage bei 1 Torr und 20° über  $P_2O_5$  und Ätzkali getrocknet. Die Umsetzung des so vorbereiteten Holzes mit Thioessigsäure, seine anschließende Verseifung mit 2n NaOH und Reduktion mit Raney-Nickel erfolgen in der für den Abbau des Fichtenlignins beschriebenen<sup>1)</sup> Weise. Man erhält aus 100 g Buchenholz durchschnittlich 32 g eines hellbraunen Sirups, der sich in Essigester und Dimethylformamid (DMF) vollständig löst.

Der nach der Verseifung durch Abzentrifugieren erhaltene nichtlösliche Holzrückstand wiegt nach dem Trocknen 43.8 g und besitzt einen durchschnittlichen Ligningehalt<sup>4)</sup> von 1.1%. — Man erhält außerdem nach der Reduktion mit Raney-Nickel, Ansäuern mit Salzsäure und Extrahieren mit Essigester eine blaßgelbe wäbr. Phase, die die mehr oder weniger abgewandelten Hemicellulosen enthält. Sie wurde hier nicht näher untersucht.

Die filtrierte Lösung (100 ccm) des durch Eindampfen des Essigesterextraktes erhaltenen Sirups (32 g) in DMF wird in Anteilen von je 10 ccm durch eine Säule (7.5 × 140 cm) mit Sephadex LH-20 und mit DMF als Fließmittel chromatographiert. Die Unterteilung des Eluats erfolgt gemäß seiner Absorption bei 280 nm (s. Abbild. S. 1872) in die Fraktionen A—E, deren Gewichtsmengen aus der Tab. S. 1873 hervorgehen.

<sup>5)</sup> K. Freudenberg und B. Lehmann, Chem. Ber. **93**, 1354 (1960).

*Chromatographische Trennung der durch Gelfiltration erhaltenen Monomerenfraktion:* 3.19 g des in der Fraktion E (s. Tab. S. 1873) erhaltenen Sirups werden durch eine Kieselgelsäule ( $3 \times 70$  cm) mit Cyclohexan/Aceton (8:1, ab Frakt. 85 mit 6:1 und ab Frakt. 133 mit 3:1) chromatographiert. Das Eluat wird mittels eines Fraktionensammlers in Fraktionen zu je 30 ccm aufgefangen. Nach dünn-schichtchromatographischer Prüfung werden durch Zusammengeben der folgenden Fraktionen und Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. 13 Sammel-Fraktionen erhalten. 22–34 (298 mg), 35–44 (78 mg), 45–68 (1.072 mg), 69–75 (48 mg), 76–94 (99 mg), 95–106 (70 mg), 107–119 (115 mg), 120–144 (146 mg), 145–153 (121 mg), 154–167 (76 mg), 168–182 (60 mg), 183–197 (38 mg) und 198–218 (82 mg). Von den auf die Säule aufgegebenen 3.19 g werden also insgesamt 2.303 g (72%) im Eluat wiedergewonnen.

*1-[4-Hydroxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-propan (1):* Die Fraktionen 45–68 ergeben nach dem Eindampfen i. Vak. und Trocknen bei 1 Torr und  $20^\circ$  über  $P_2O_5$ , Ätzkali und Paraffinschnitzeln 1.072 g eines chromatographisch einheitlichen farblosen, beweglichen Öls, das chromatographisch mit synthet. *1-[4-Hydroxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-propan*<sup>6)</sup> (1) übereinstimmt.  $R_F$  0.45 (a), 0.54 (b), 0.80 (d) und 0.79 (e).

*2.4-Dinitro-phenyläther von 1:* 500 mg **1** werden mit 750 mg *2.4-Dinitro-fluorbenzol*, 500 mg Natriumhydrogencarbonat und 3 ccm DMF 20 Stdn. bei etwa  $22^\circ$  geschüttelt. Danach zieht man das DMF bei  $40^\circ$  Badtemperatur an der Ölpumpe ab und digeriert den Rückstand kurze Zeit mit Methanol. Aus dem Filtrat kristallisieren bei  $20^\circ$  blaßgelbe Nadeln, die noch zweimal aus Methanol umkristallisiert werden. Schmp.  $131-132^\circ$ . Ausb. 404 mg (43%). Aus den Mutterlaugen sind durch Sättigen mit Wasser weitere 420 mg (46%) schmelzpunktsreine Substanz erhältlich.  $R_F$  0.55 (a) und 0.73 (c).

IR (KBr): 3500–3280, 3100, 3082, 3007, 2999, 2958, 2940, 2863, 2838, 1606, 1535, 1515, 1472, 1458, 1422, 1415, 1340, 1311, 1260, 1242, 1187, 1133, 1082, 1061, 1032, 970, 921, 912, 850, 831, 819, 740, 697, 662/cm.

IR-Spektrum,  $R_F$ -Werte, Schmp. und Misch-Schmp. stimmen überein mit den Werten eines aus synthet. **1**<sup>6)</sup> erhaltenen Dinitrophenyläthers.

$C_{17}H_{18}N_2O_7$  (362.4) Ber. C 56.35 H 5.01 N 7.73  $2OCH_3$  17.13  
Gef. C 56.38 H 5.13 N 7.66  $OCH_3$  17.23

*Dihydroeugenol (2):* Bei der oben beschriebenen Chromatographie der Fraktion E an Kieselgel werden in den Fraktionen 22–34 298 mg eines chromatographisch einheitlichen, beweglichen Öles erhalten.  $R_F$  0.57 (a), 0.95 (b), 0.76 (d) und 0.80 (e), in Übereinstimmung mit hydriertem Eugenol.

*Acetat von 2:* Das mit Pyridin/*Acetanhydrid* aus **2** erhaltene sirupöse Acetat stimmt chromatographisch ( $R_F$  0.70 (c)) und in seinem NMR-Spektrum<sup>1)</sup> mit synthet. *3-Methoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol*<sup>7)</sup> überein.

*Brenzcatechin (3):* Die Fraktionen 145–153 (s. oben) ergeben 121 mg eines einheitlichen, hellbraunen Sirups, der chromatographisch mit *Brenzcatechin* übereinstimmt.  $R_F$  0.36 (a), 0.55 (b), 0.48 (d) und 0.33 (e).

*Diacetat von 3:* Das mit Pyridin/*Acetanhydrid* aus **3** erhaltene Diacetat stimmt in Schmp. ( $64^\circ$ ), Misch-Schmp.,  $R_F$ -Werten und in seinem NMR-Spektrum mit synthet. *Diacetat des Brenzcatechins* überein.  $R_F$  0.65 (b) und 0.57 (c).

NMR<sup>8)</sup> ( $CCl_4$ ):  $\tau$  2.87 (4 arom. H, s); 7.82 (6H, s,  $2ArOCOCH_3$ ).

<sup>6)</sup> F. Mauthner, J. prakt. Chem. **102**, 36 (1921).

<sup>7)</sup> P. Pastrovich, Mh. Chem. **4**, 188 (1883).

<sup>8)</sup> Aufgenommen mit einem Varian-A 60-Gerät und Tetramethylsilan als innerem Standard.

*Dihydrosinapinalkohol (4)*: Die Chromatographie der Fraktion E an Kieselgel (s. oben) ergibt in den Fraktionen 198–218 82 mg **4** vom Schmp. und Misch-Schmp.<sup>9)</sup> 75.5–76.5°, der auch chromatographisch mit synthet. *Dihydro-sinapinalkohol* übereinstimmt.  $R_F$  0.21 (a), 0.06 (b), 0.35 (d) und 0.14 (e).

*Diacetat von 4*: Mit Pyridin/*Acetanhydrid* ergibt **4** in 78proz. Ausb. ein sirupöses Diacetat.  $R_F$  0.47 (c), in Übereinstimmung mit dem aus synthet. *Dihydrosinapinalkohol*<sup>9)</sup> hergestellten *Diacetat*.

NMR<sup>8)</sup> (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  3.69 (2 arom. H, s); 5.99 (2H, t,  $J = 6.1$  Hz,  $-\text{CH}_2-\text{OAc}$ ); 6.30 (6H, s, 2 OCH<sub>3</sub>); 7.42 (2H, unsymm. t, Ar-CH<sub>2</sub>-); 7.81 (3H, s, ArOCOCH<sub>3</sub>); 8.05 (3H, s, ROCOCH<sub>3</sub>); 7.8–8.3 (2H, m, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-).

*Dihydroconiferylalkohol (5)*: Durch Einengen i. Vak. und Trocknen des in den Fraktionen 168–182 erhaltenen Eluats (s. oben) gewinnt man 60 mg **5** vom Schmp. und Misch-Schmp.<sup>10)</sup> 63°.  $R_F$  0.25 (a), 0.10 (b), 0.39 (d) und 0.26 (e), in Übereinstimmung mit synthet. *Dihydroconiferylalkohol*<sup>10)</sup>.

*Diacetat von 5*: **5** ergibt mit Pyridin/*Acetanhydrid* ein sirupöses Diacetat, das in seinen  $R_F$ -Werten und im NMR-Spektrum mit synthet. *Dihydroconiferylalkohol-diacetat*<sup>1)</sup> übereinstimmt.

<sup>9)</sup> C. P. Brewer, L. M. Cooke und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **70**, 57 (1948).

<sup>10)</sup> H. Nomura und S. Hotta, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **17**, 693, C. **1928**, 11, 1325; A. F. Semeckina und N. N. Shorigina, Zhur. Obshei Khim. **28**, 3265 (1958), C. A. **53**, 10747 (1959).