

Reduktive Spaltung von Torffulvosäuren mit Natrium in Pyridin

Von

W. Wildenhain und G. Henseke

Aus dem Lehrstuhl für Organische Chemie der Sektion Chemie
an der Bergakademie Freiberg/Sachs.

(Eingegangen am 16. Oktober 1968)

Fraktionierte Torffulvosäuren geben bei der Ätherspaltung mit Natrium in Pyridin in Abhängigkeit von der Reaktionszeit 2,6-Dimethoxyphenol, o-Methoxybrenzcatechin und Diguajacylmethan, womit die strukturelle Verwandtschaft zum Lignin offensichtlich ist.

Reductive Cleavage of Peat Fulvic Acids by Sodium in Pyridine

Peat fulvic acids, obtained by fractionation on ion-exchangers, give 2,6-dimethoxyphenol, o-methoxycatechol and diguajacylmethane on ether cleavage with sodium in pyridine in dependence on the reaction time. The structural relationship to lignin, therefore, is obvious.

Aromatische Äther und Sauerstoffheterocyclen lassen sich mit Natrium in Pyridin spalten¹⁻³. Nach diesem Verfahren identifizierten *Haider* und *Martin*⁴ in den Spaltprodukten einer Huminsäure aus *Epicoccium nigrum* 2,5-Dimethylresorcin und 2,3,5-Trihydroxytoluol.

Mit Dimethylformamid (*DMF*) an Wofatit E fraktionierte Torffulvosäuren⁵ geben unter analogen Bedingungen lediglich Spuren phenolischer Substanzen. Wird die Reaktionsdauer auf 2 Stdn. verkürzt, so resultieren bei der dünnstichtchromatographischen Trennung [Kieselgel, Benzol/

¹ *V. Prey*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 156 (1943).

² *H. Musso*, *U. v. Gizycki*, *H. Krämer* und *H. Döpp*, Chem. Ber. **98**, 3952 (1965).

³ *J. Gripenberg* und *T. Hase*, Acta Chem. Scand. **20**, 1561 (1966).

⁴ *K. Haider* und *J. P. Martin*, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **31**, 766 (1967).

⁵ *W. Wildenhain* und *G. Henseke*, Z. Chem. **5**, 457 (1965).

Dioxan/Eisessig (90:25:4)] zwei auf phenolische Hydroxylgruppen positiv reagierende Substanzflecke mit R_F -Werten von 0,69 und 0,86. Beendet man die Ätherspaltung nach 3 Stdn., dann sind zwei phenolische Verbindungen mit R_F -Werten von 0,58 und 0,69 nachweisbar. Bei Verlängerung der Reaktionszeit auf 4 Stdn. lassen sich auf dem Chromatogramm keine Substanzflecke mehr lokalisieren und außerdem werden in erheblichem Umfang Harze gebildet. Infolge Schwanzbildung ist eine spektroskopische Charakterisierung der drei phenolischen Verbindungen nicht möglich. Durch kombinierte Anwendung verschiedener Sprühreagentien⁶ sind jedoch weitgehende Struktur-Informationen erhältlich (s. Tab. 1).

Tabelle 1

Substanzfleck	I	II	III
Reaktionszeit (Stdn.)	3	2 oder 3	2
R_F -Wert	0,58	0,69	0,86
p-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat	rotbraun +++	hellrot +++	braun ++
4-Aminoantipyrin + $K_3[Fe(CN)_6]$	dunkelbraun ++	++	++
4-Aminoantipyrin + Luftsauerstoff ⁷	++		
Tetracyanäthylen	violett +++	graublau ++	violett +++
Tetracyanäthylen + NaOH	dunkelgrün ++		rotbraun ++
2,6-Dibromchinonchlorimid + 0,01 <i>n</i> -NaOH	braun +	++	+++
Diphenylpikrylhydrazyl	+++		
$TiCl_3$ + Pyridin + CH_3OH	+++		
$TiCl_4$ + Pyridin + CH_3OH	++		
$TiCl_3$ + CH_3OH	rotbraun ++		
o-Dinitrobenzol	violett +++		
	(in der Kälte)		
Bromkresolgrün			
2,4-Dinitrophenylhydrazin			

+++ = stark positiv, ++ = positiv, + = schwach positiv.

⁶ W. Wildenhain und G. Henseke, Z. Anal. Chem. **229**, 271 (1967).

⁷ T. A. LaRue und E. R. Blakley, Anal. Chim. Acta **31**, 400 (1964).

III zeigt die für einwertige Phenole mit freier p-Position typischen Farbreaktionen. Tetracyanäthylen bildet einen violetten π -Komplex, der auf das Vorhandensein weiterer als Elektronendonator fungierender Substituenten hinweist. 2,6-Dimethoxyphenol zeigt ein damit übereinstimmendes chromatographisches Verhalten. Die Identität mit dieser Verbindung läßt sich dünnschichtchromatographisch und UV-spektroskopisch über den 2,4-Dinitrophenyläther belegen [$R_F = 0,78$ (Kieselgel, Cyclohexan/Cyclohexanon [1 : 1]), $\lambda_{\max} = 226, 246$ (Sch.) und 283 nm in Äthanol].

I wird aus III durch partielle Entmethylierung gebildet. R_F -Wert und UV-Spektrum des Bis-DNP-Äthers des o-Methoxybrenzcatechins bestätigen diesen Befund [$R_F = 0,60$ (Kieselgel, Cyclohexan/Cyclohexanon [1 : 1]), $\lambda_{\max} = 229, 243$ und 282 nm in Äthanol].

II spricht auf die für einwertige Phenole charakteristischen Reagenzien an. Die Wanderungsgeschwindigkeit stimmt etwa mit der des Vanillins überein. Auf Grund des graublauen Tetracyanäthylen- π -Komplexes kann jedoch ein ähnlich elektroaffiner Substituent wie die Carbonylgruppe nicht im Molekül vorhanden sein. Das Ausbleiben der Tricyanvinylphenolat-Bildung und die Farbreaktionen mit 4-Aminoantipyrin und 2,6-Dibromchinonchlorimid rechtfertigen die Annahme einer p-Methoxyphenol-Struktur. Dieser widerspricht jedoch der zu niedrige R_F -Wert. Möglicherweise ist die Adsorptionsaffinität durch einen dritten Substituenten erhöht worden. Wallenberger⁸ berichtete vor einiger Zeit, daß 4-Aminoantipyrin auch mit Derivaten des 2,2-Di-[p-hydroxyphenyl]propans einen positiven Farbttest ergibt. Wir beobachteten gleichfalls bei den entsprechenden Abkömmlingen des Diphenylmethans intensive Rotfärbungen. Analog reagiert 2,6-Dibromchinonchlorimid. Von diesen Strukturvarianten ist 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-diphenylmethan mit II identisch. Der Beweis wurde dünnschichtchromatographisch und UV-spektroskopisch über den Bis-DNP-Äther [$R_F = 0,91$ (Kieselgel, Cyclohexan/Cyclohexanon [1 : 1]), $\lambda_{\max} = 224$ und 285 nm in Äthanol] geführt. Alle drei Verbindungen lassen sich nach derselben Reaktionszeit auch dann nachweisen, wenn der DMF-Extrakt vorher erschöpfend mit Diazomethan methyliert wird. Es ist daher anzunehmen, daß die Hydroxylfunktionen im 2,6-Dimethoxyphenol und Diguaajacylmethan aus Diarylätherbindungen entstanden sind. Mit fortschreitender Versuchsdauer erfolgt in zunehmendem Maße eine Spaltung der Methoxygruppen, wobei die entstehenden Di- oder gegebenenfalls Triphenole vermutlich sekundär weiterreagieren. Da sich Diguaajacylmethan leicht dehydrieren läßt, ist neben bifunktionell ätherartig verknüpften Einheiten auch mit dem Vorliegen peripherer, monofunktionell über Sauerstoffbrücken

⁸ F. T. Wallenberger, Angew. Chem. 75, 247 (1963).

verbundener Chinonmethide in Torffulvosäuren zu rechnen, die erst durch Natrium in Gegenwart von Pyridin reduziert werden. Nach *Freudenberg* und *Harkin*^{9, 10} sind verwandte Strukturelemente auch im Lignin enthalten, womit der genetische Zusammenhang offensichtlich ist. Ebenso weist 2,6-Dimethoxyphenol auf Lignineinheiten der polymeren Torffulvosäuren hin.

Experimenteller Teil

2 g fraktionierte Torffulvosäuren werden mit 2 g Na in 10 ml absol., gereinigtem Pyridin 2 bzw. 3 Stdn. unter N₂ rückfließend erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. gibt man nacheinander 10 ml Pyridin, 10 ml Pyridin/Wasser (3 : 1), 10 ml Pyridin/Wasser (1 : 1) und 10 ml Wasser hinzu, säuert mit halbkonz. H₂SO₄ an und filtriert. Das Filtrat wird zweimal ausgeäthert und die Ätherphase eingedampft. Es lassen sich zwischen 60 und 80 mg Rückstand (\approx 3—4%) auswiegen.

Zur Dünnschichtchromatographie dient Kieselgel G „Merck“, das 30 Min. bei 120° C aktiviert wird.

Die Darstellung der *DNP*-Äther erfolgt nach der von *Zahn* und *Würz*¹¹ angegebenen Vorschrift.

Vergleichssubstanzen

1,3-Dimethoxy-2-[2,4-dinitrophenoxy]-benzol: Schmp. 162° (Alkohol), Lit.¹²: 167—168°.

C₁₄H₁₂N₂O₇. Ber. C 52,50, H 3,78, N 8,75.
Gef. C 52,71, H 3,72, N 8,80.

1,2-Dimethoxy-3-[2,4-dinitrophenoxy]-benzol, Schmp. 69—70° (*DMF*/Wasser).

C₁₄H₁₂N₂O₇. Ber. C 52,50, H 3,78, N 8,75.
Gef. C 52,54, H 3,76, N 8,89.

2,3-Bis-[2,4-dinitrophenoxy]-anisol, Schmp. 158—160° (Eisessig/Wasser).

C₁₉H₁₂N₄O₁₁. Ber. C 48,31, H 2,56, N 11,86.
Gef. C 48,14, H 2,48, N 12,13.

4,4'-Bis-[2,4-dinitrophenoxy]-3,3'-dimethoxy-diphenylmethan, Schmp. 175—176° (*DMF*/verd. Essigsäure).

C₂₇H₂₀N₄O₁₂. Ber. C 54,74, H 3,40, N 9,46.
Gef. C 54,71, H 3,37, N 9,25.

⁹ K. *Freudenberg* und J. M. *Harkin*, *Holzforsch.* **18**, 166 (1964).

¹⁰ J. M. *Harkin*, *Adv. Chem. Ser.* **59**, 65 (1966).

¹¹ H. *Zahn* und A. *Würz*, *Z. Anal. Chem.* **134**, 183 (1951/52).

¹² W. H. *Pirkle* und J. L. *Zabriskie*, *J. Org. Chem.* **29**, 3124 (1964).