

NACHWEIS EINES NEUEN VERKNÜPFUNGSPRINZIPS VON
GUAJACYLPROPANEINHEITEN IM FICHTENLIGNIN

Knut Lundquist und Gerhard E. Miksche

Institut für Organische Chemie

Chalmers Technische Hochschule, GÖteborg

(Received 3 May 1965)

Björkman-Lignin lässt sich durch Acidolyse mit 0,2 M HCl in Dioxan - Wasser 9 : 1 (4 Stdn. bei 96°) abbauen¹. Hierbei werden in der Hauptsache Ätherbindungen gelöst.

Nach Chromatographie auf Kieselgel im System Benzol - Dioxan 3 : 1 zur Abtrennung der höhermolekularen nicht wandernden Anteile, Auftrennung in Fraktionen von "monomeren", "dimeren" und oligomeren Bruchstücken mit Sephadex G 25 in Dioxan : Wasser 1 : 1², sowie Feinfraktionierung der Dimerfraktion aus der Gelfiltrierung auf Kieselgel in Benzol : Essigester (Gradienteluierung mit zunehmendem Gehalt an Essigester), wurden neben dem Cumaron I² das ebenfalls schon früher isolierte² 4,4'-Hydroxy-3,3'-methoxy-stilben (II), das bisher unbekannte 1,2-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-propanon (III) und eine phenolische Fraktion mit nicht konjugiertem Carbonyl (IV) erhalten.

Die Struktur des Diguajacylpropanon III konnte durch Synthese bestätigt werden. Benzylvanillin gibt mit KCN in siedendem wässrigem Äthanol das ölige Benzoin V, das von unverändertem Ausgangs-

material auf einer kurzen Kieselgelsäule in Benzol - Essigester 4 : 1 getrennt wird. Acetat von V, Fp. 131°. Durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig gelangt man zum Desoxybenzoin VI, Fp. 146,5-147,5°. Dessen Umsetzung mit Methyljodid und Kalium-tert.-butylat in abs. Dimethylsulfoxyd liefert das 1,2-Bis-(4-benzyloxy-3-methoxyphenyl)-1-propanon (VII), Fp. 107-108°. Durch selektive hydrogenolytische Abspaltung der Benzylgruppen in abs. Äthanol - Essigester 1 : 1 mit 10% Pd auf Aktivkohle als Katalysator wurde das 1,2-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-propanon (III) in groben, durchsichtigen Drusen vom Fp. 118-119° (Essigester - Hexan) erhalten, es sublimiert bei 110°/0,001 mm.

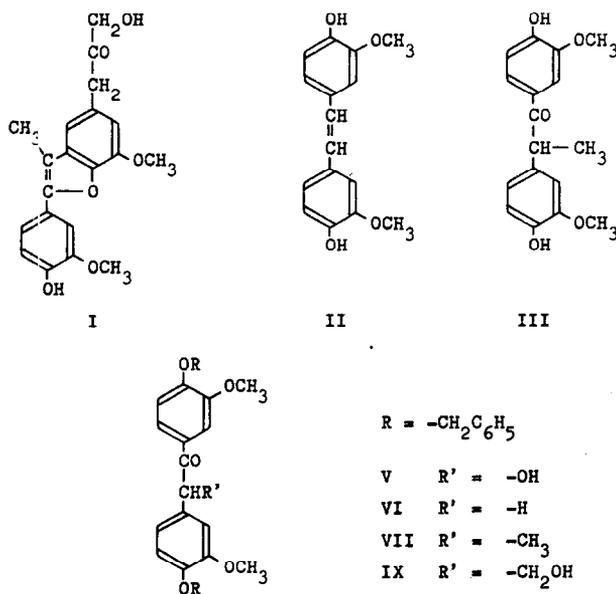


Abb. 1

Die Isolierung zweier Bruchstücke aus dem acidolytischen Abbau von Björkman-Lignin, von denen das eine (II) die Struktur eines Stilbens besitzt, das andere (III) wohl zwei aromatische Ringe, aber nur eine C₃-Kette aufweist, wirft die Frage auf, wie diese Verbindungen aus Phenylpropaneinheiten bei der Acidolyse gebildet werden.

Als Arbeitshypothese wurde angenommen, dass Struktureinheiten vom Typ des 1,2-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-propan-1,3-diol (VIII) bei der Acidolyse II und III geben könnten. Tatsächlich konnten wir nachweisen, dass die Modells substanz VIII, die wir zu diesem Zwecke darstellten, bei der Acidolyse (unter gleichen Bedingungen wie oben beschrieben) die Spaltprodukte II, III und IV liefert, die aus der "Dimerfraktion" der Acidolyse des Björkman-Lignins neben I isoliert wurden. Das Formelschema in Abb. 2 zeigt, wie wir uns diesen Reaktionsweg vorstellen. Das Diguajacylstilben II entsteht aus dem Benzyliumkation X durch Abspaltung eines Protons und eines Moleküls Formaldehyd. Dass bei der Behandlung von Lignin mit Mineralsäure Formaldehyd in Freiheit gesetzt wird, ist bekannt³. Das konjugierte Keton III entsteht aus dem gleichen Kation X durch die in Abb. 2 formulierte Umlagerung; die bisher noch nicht näher untersuchte Fraktion IV mit nicht konjugiertem Carbonyl wird wahrscheinlich durch Wagner-Meerwein-Umlagerung der Benzyliumkationen X und XV gebildet.

Die Synthese des Diols VIII geht vom Dibenzyldeoxyvanilloin VI aus, dessen Methylolverbindung IX vom Fp. 125-126° durch Umsetzung mit CH₂O in Dimethylsulfoxyd mit K₂CO₃ als Katalysator erhalten wurde. Hydrierung von IX in abs. Äthanol mit Pd/Aktivkohle ergab VIII als farblosen Schaum. Reinigung durch präparative Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel im System Aceton - Hexan 1 : 1. Das Tetra-

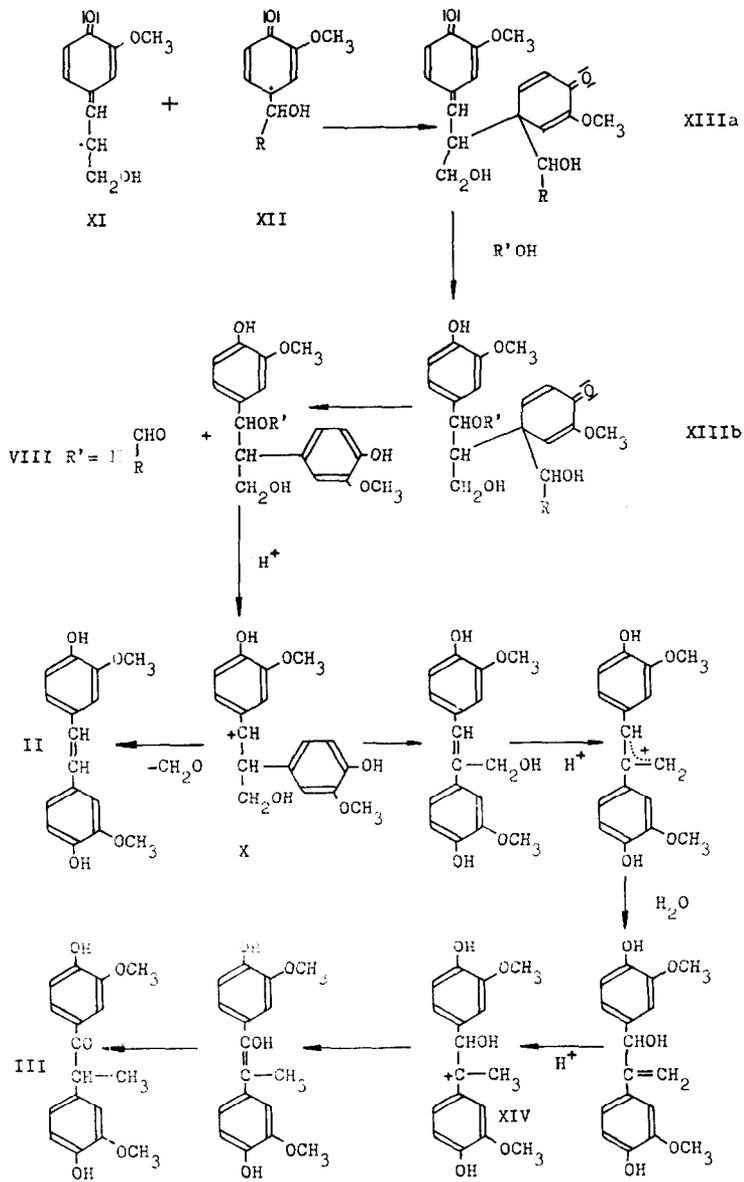


Abb. 2

acetat von VIII kann am Kühlfinger destilliert werden, Kp. 170-175°/0,001 mm. Bei VIII und dessen Tetraacetat dürfte es sich um Gemische der threo- und erythro-Formen handeln.

Die Frage, ob 1,2-Diguajacylpropan-1,3-diol - Strukturen, die auch teilweise veräthert sein können, als solche im Lignin vorkommen oder erst bei der Acidolyse als Zwischenstufen gebildet werden, ist derzeit noch offen. Augenscheinlich ist, dass Strukturen wie VIII durch Umwandlung von primär aus den Radikalen XI und XII über XIIIa gebildeten Cyklohexadienoneinheiten XIIIb unter Eliminierung einer Seitenkette (als Aldehyd R-CHO) hervorgehen können. Von den beiden Radikalen ist das erstere die "β-Resonanzform" des dehydrierten Coniferylalkoholradikals, das zweite die "4-Resonanzform" eines durch Dehydrierung eines Phenols mit abgesättigter Seitenkette erhaltenen Radikals.

Ob die Umwandlung XIII → VIII schon in der Pflanze oder erst im Laufe der Acidolyse vor sich geht, kann jetzt noch nicht gesagt werden. Da aber Cyklohexadienone mit NaBH₄ zu den entsprechenden Cyklohexadienolen reduziert werden, die bei der Acidolyse nicht mehr Strukturen wie VIII geben können, wird der acidolytische Abbau von mit NaBH₄ reduziertem Björkman-Lignin Aufschluss darüber geben, ob im Lignin die 1,2-Diguajacylpropan-1,3-diol-einheiten schon als solche vorliegen.

Die Möglichkeit einer β - 4 Radikalpaarung bei der Dehydrierung des Coniferylalkohols in der Pflanze wurde von Freudenberg und Lehmann⁴ in Erwägung gezogen, um das Entstehen von vier teilweise aktiven o-Phthalsäuren beim oxydativen Abbau eines Ligninpräparates, das in Gegenwart von am β-Kohlenstoffatom markiertem Phenylalanin

gewachsen war, zu erklären. Die genannten Verfasser nehmen an, dass im schwach sauren Milieu des Pflanzensaftes einer der beiden Alkylreste der Cyklohexadienongruppierung in eine der benachbarten Ringpositionen wandert und dass die entstehenden dialkylsubstituierten Phenole nach Methylierung und Oxydation die entsprechenden Phthal-säuren geben.

Herrn Prof. Dr. E. Adler danken wir für wertvolle Diskussionen und freundliche Anteilnahme an dieser Arbeit.

Literaturzitate

- 1) E.Adler, J.M.Pepper und E.Eriksoo, Ind.Eng.Chem. 49, 1397 (1957)
E.Adler, Paper and Timber (Finland) 43, 634 (1961)
- 2) K.Lundquist, Acta Chem.Scand. 18, 1316 (1964)
- 3) K.Freudenberg, K.Dall und B.Lehmann, unveröffentlicht. Zitiert in :
K.Freudenberg, J.prakt.Chem. 10, 220 (1960)
- 4) K.Freudenberg und B.Lehmann, unveröffentlicht. Zitiert in :
K.Freudenberg, Chen-Loung Chen und G.Cardinale, Chem.Ber. 95, 2822 (1962)
K.Freudenberg in : Fortschr.Chem.org.Naturstoffe (Wien), hrsg. von L.Zechmeister, Bd.XX, 41 (1962)