

UBER DAS VORKOMMEN VON GLYCERALDEHYD-2-ARYLÄTHERSTRUKTUREN
IM LIGNIN

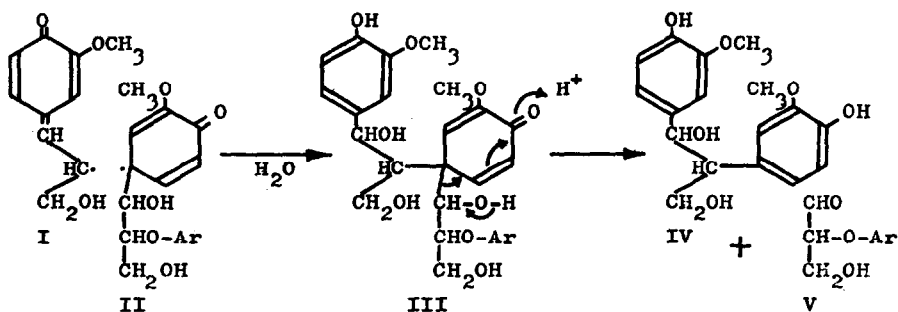
Knut Lundquist, Gerhard E. Miksche, Lennart Ericsson
und Lissela Berndtson

Institut für Organische Chemie, Chalmers Technische Hochschule
und Universität Göteborg, Göteborg, Schweden

(Received in UK 25 July 1967)

In einer früheren Mitteilung wurde über die Isolierung von Abbauprodukten aus der Acidolyse (0.2M HCl in Dioxan - Wasser 9:1, 4 Stunden am Rückfluss) von Björkmanlignin berichtet¹, durch die auf das Vorkommen der Strukturtyps IV und/oder dessen Vorstufe III im Lignin geschlossen werden konnte. Etwa gleichzeitig wurden von H.Nimz² Verbindungen des Strukturtyps IV bei der milden Hydrolyse von Buchen- und Fichtenholz erhalten.

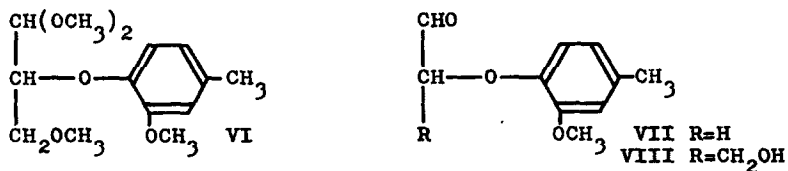
Abb. 1



Für die Entstehung der 1,2-Diarylpropanstruktur wurde angenommen^{1,3}(siehe auch⁴), dass im Verlauf der Biogenese des Lignins ein Phenoxyradikal (II), welches eine benzylalkoholische Hydroxylgruppe besitzt, mit einem durch Dehydrierung von Coniferylalkohol gebildeten Radikal (I) kuppelt. Phenoxyradikale vom Typ II sollten in der Hauptsache durch Dehydrierung von vorgebildeten p-Hydroxyaryl-glycerin- β -arylätherstrukturen entstehen. Das in der (4, β)-Radikalkupplungsreaktion gebildete Cyclohexadienon III sollte, wie in Formel III angegeben, in einer protonenkatalysierten Reaktion zerfallen. Wenn diese Auffassung zutrifft, sollten neben Gruppierungen der Struktur IV Glycerinaldehyd-2-arylätherstrukturen (V) entweder als solche im Lignin vorkommen oder bei der Acidolyse des Lignins aus III gebildet werden.

Zur Untersuchung des Verhaltens von Gruppierungen des Strukturtyps V wurden geeignete Modelle dargestellt. Es sind dies die Verbindungen VI und VII.

Abb. 2

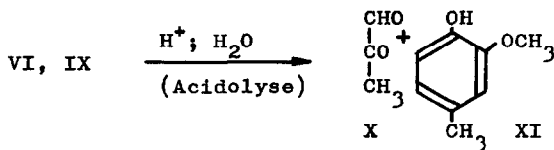


Das Dimethylacetal des 2-(2-Methoxy-4-methyl-phenoxy)-3-methoxy-propanal (VI) gab bei der Acidolyse unter obigen Bedingungen Methylglyoxal (X) und Kreosol (XI). Dagegen ist die

Modellverbindung VII, der die Methoxymethylgruppe fehlt, bei der Acidolyse stabil.⁴

Es gelang uns nicht, das 2-(2-Methoxy-4-methyl-phenoxy)-3-hydroxypropanal (VIII) durch basenkatalysierte Aldolkondensation von VII mit Formaldehyd darzustellen. Aus dem Reaktionsgemisch konnte jedoch durch Säulenchromatographie eine Verbindung (IX) isoliert werden, die bei der Acidolyse Methylglyoxal und Kreosol liefert. Das IR-Spektrum von IX weist keine Carbonylbande auf; vermutlich handelt es sich bei Verbindung IX um eine cyclische Dimerform von VIII. Darauf deutet auch das osmometrisch ermittelte Molekulargewicht (421, ber. 420.4) hin.

Abb. 3



Diese Versuche zeigen, dass Glycerinaldehyd-2-arylätherstrukturen (V) bei der Acidolyse in Methylglyoxal und die entsprechende Phenolkomponente gespalten werden. Bei Vorliegen dieses Strukturtyps im Lignin sollte also bei der Acidolyse Methylglyoxal gebildet werden; tatsächlich liess sich Methylglyoxal unter den Abbauprodukten aus der Acidolyse von Björkmanlignin nachweisen.

Neutralisiert man nach der Acidolyse des Ligninpräparates mit Bikarbonatlösung und schüttelt mit Chloroform aus, so findet man die aromatischen Abbauprodukte fast quantitativ in der organischen Phase. Die wässrige Phase enthält die Hauptmenge des gebildeten Methylglyoxals. Die Gegenwart dieser Verbindung liess sich durch Dünnschichtchromatographie⁵ nachweisen. Als Sprüh-

reagens diente 2-Methylindol in wässrig-alkoholischer HCl ⁶.

Aus dem Gemisch der aus der wässrigen Phase erhältlichen 2,4-Dinitrophenylhydrazone liess sich das Bis-dinitrophenylhydrazon des Methylglyoxals vom Schmp. 302° (Lit.⁷ Schmp. 303°) durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel CHCl_3) rein darstellen.

Zur Ermittlung der Menge des gebildeten Methylglyoxals wurde das Gemisch der Dinitrophenylhydrazone auf Kieselgelplatten mit CHCl_3 als Laufmittel aufgetrennt und das Bis-dinitrophenylhydrazon des Methylglyoxals nach Eluieren mit dem gleichen Lösungsmittel spektrophotometrisch bestimmt.

Nach dieser Bestimmungsmethode gab Björkmanlignin aus Fichte bzw. Birke etwa 0.3 Gew.-% Methylglyoxal. Aus der Modellverbindung VI wurde unter gleichen Bedingungen etwa 50% der berechneten Menge Methylglyoxal erhalten. Holzmehl (Fichte) und Lignin-Kohlenhydratkomplex⁸ (Fichte) gaben, auf den Ligningehalt bezogen, etwa dieselbe Ausbeute an Methylglyoxal wie das Björkmanlignin.

Die Bildung des Methylglyoxals aus der Modellverbindung VI bzw. aus dem Lignin verläuft mit annähernd derselben Geschwindigkeit.

Mit den vorliegenden Ergebnissen ist unseres Erachtens der Nachweis erbracht, dass im Lignin Glyceraldehyd-2-arylätherstrukturen (V) entweder als solche vorkommen, oder in Form der Vorstufe III, aus welcher bei der Acidolyse Strukturen vom Typ V - neben der Diarylpropandiolstruktur IV - gebildet werden.

Adler⁹ fand Methylglyoxal als Komponente der Sulfitablaue. Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass sowohl Fichtenholz wie auch Björkmanlignin (Fichte) bei der Sulfitkochung etwa 0.3 % Methylglyoxal liefern¹⁰. Diese Ergebnisse zeigen, dass auch das in der Sulfitablaue gefundene Methylglyoxal aus dem Lignin stammt.

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

Cellulosaindustrins stiftelse för teknisk och skoglig forskning samt utbildning sei für die Gewährung eines Forschungsbeitrages bestens gedankt.

Literaturzitate

- 1) K.Lundquist und G.E.Miksche, Tetrahedron Letters 1965, 2131
- 2) H.Nimz, Chem.Ber. 98, 3160 (1965); 99, 469 (1966)
- 3) E.Adler, K.Lundquist und G.E.Miksche, Advan. Chem.Ser. 59, 22 (1966)
- 4) E.McNelis, J.Am.Chem.Soc. 88, 1074 (1966)
- 5) E.Bancher, H.Scherz und K.Kaindl, Mikrochim.Acta 1964, 1043
- 6) Z.Dische und S.S.Robbins, Biochem.Zeitschr. 271, 304 (1934)
- 7) J.C.Underwood und H.G.Lento, Anal.Chem. 32, 1656 (1960)
- 8) A.Björkman, Svensk Papperstidn. 60, 243 (1957)
- 9) E.Adler, Svensk Papperstidn. 50, 9 (1947)
- 10) S.Christofferson, K.Lundquist und G.E.Miksche, unveröffentlicht.