

Über den Abbau von Lignin und Ligninmodellsubstanzen mit Hypochlorit. III. Mitteilung

HERMANN RICHTZENHAIN und BO ALFREDSSON

Holzchemische Abteilung der Schwedischen Holzforschungsanstalt, Stockholm, Schweden

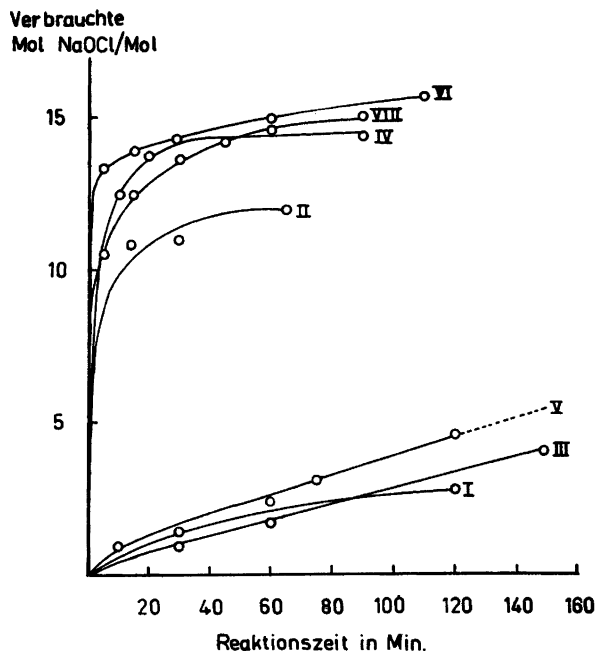
Die Einwirkung von Hypochlorit auf β -Guajacyläther von Guajacylpropaneinheiten wurde kinetisch untersucht. Das Verhalten dieser Modellsubstanzen dürfte die Auffassung stützen, dass im Lignin entsprechende Gruppierungen in grösserer Menge vorkommen.

Die Synthese einiger Modellsubstanzen wird beschrieben.

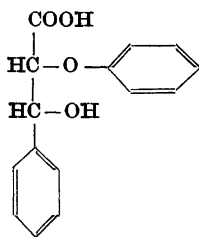
In zwei vorangehenden Mitteilungen^{1,2} wurde über das Verhalten von Lignin bzw. von einer grösseren Anzahl von Ligninmodellsubstanzen gegen Hypochlorit berichtet. Diese Modellsubstanzen unterschieden sich im wesentlichen dadurch, dass sie einen Guajacolrest phenolätherartig an das α -, β - oder γ -Kohlenstoffatom einer 4-Propylguajacol- bzw. einer 4-Propylveratroleinheit gebunden enthielten. Unter diesen Modellsubstanzen zeigten einige mit einem in α -Stellung gebundenen Guajacolrest — insbesondere der von K. Freudenberg und Hübner³ dargestellte Dehydrodiconiferylalkohol — insofern eine recht gute Übereinstimmung mit dem Verhalten des Lignins, als nicht nur der phenolische Rest, sondern auch ein Teil des phenolätherartig gebundenen Guajacolrestes durch Hypochlorit oxydiert wurde. Während in der Gruppe der β -Äther bisher nur solche von Propylveratroleinheiten auf ihr Verhalten gegen Hypochlorit geprüft wurden, wird in der vorliegenden Mitteilung nun auch der Abbau von β -Äthern von Guajacylpropanderivaten beschrieben.

Die Gruppe der β -Äther gewann in den letzten Jahren gesteigertes Interesse, nachdem Adler und Yllner⁴ die Ähnlichkeit solcher Verbindungen mit dem Lignin in Bezug auf Sulfittierung und Alkoholyse erkannt und nach dem Freudenberg und Mitarbeiter⁵ bei der enzymatischen Dehydrierung von Coniferylalkohol den β -Äther VII isoliert und als wichtiges Zwischenprodukt bei der Bildung der ligninähnlichen Dehydrierungspolymerisate des Coniferylalkohols erkannt hatten.

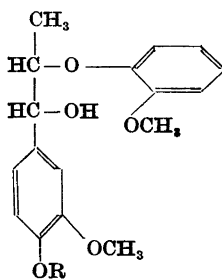
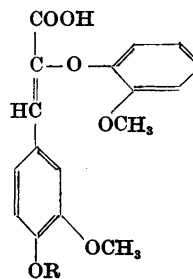
Von den untersuchten Verbindungen erwies sich die nach Stoermer und Kippe⁶ dargestellte Verbindung I als ziemlich stabil gegen Hypochlorit bei 90°. Wie aus der folgenden Figur hervorgeht, ist der Hypochloritverbrauch von I so gering, dass der Ätherrest in β -Stellung sicher nur sehr langsam abge-



spalten werden kann. Immerhin konnte beim Abbau eine geringe Menge Benzoesäure nachgewiesen werden. Ein Vergleich des Verhaltens der phenolischen Verbindung II und ihres Methyläthers III, welche beide von Adler und Delin ⁷ dargestellt wurden, zeigt, dass III analog zu I nur relativ wenig Hypochlorit verbraucht. Dagegen ist bei II der Verbrauch mit 11 Mol Hypochlorit pro Mol innerhalb von 40 Min. so gross, dass bei II ausser dem phenolischen Rest auch schon der ätherartig gebundene Guajacolrest in gewissem Umfang oxydiert werden muss.

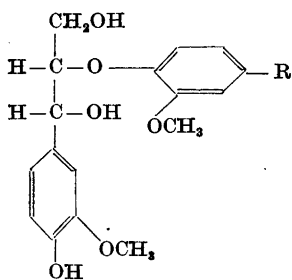


I

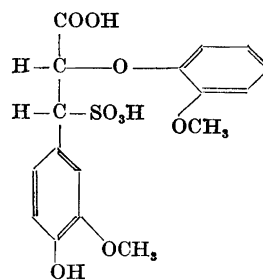

 II: R = H
 III: R = CH₃

 IV: R = H
 V: R = CH₃

In der Verbindung IV, welche durch Kondensation von Vanillinacetat mit 2-Methoxyphenoxyessigsäure dargestellt wurde, werden beide Kerne bei einem Verbrauch von etwa 14 Mol Hypochlorit innerhalb von 20 Min. rasch abgebaut. Dass tatsächlich beide Kerne angegriffen werden, geht aus der Bestimmung der abgespaltenen Methanolmenge hervor. Aus einem Ansatz von 14 Mol Hypochlorit pro Mol IV lassen sich 1,7—1,8 Mol Methanol abdestillieren. Die IV entsprechende, methylierte Verbindung V — durch Kondensation von Veratrumaldehyd mit dem Natriumsalz der 2-Methoxyphenoxyessigsäure dargestellt — verbraucht im Verlauf von 60 Min. weniger als 3 Mol Hypochlorit. Es findet demnach nur ein langsamer Abbau des ätherartig gebundenen Guajacolrestes statt, wobei eine geringe Menge Veratrumsäure gebildet wird.

Ganz analog werden beim β -Guajacyläther des Guajacylglycerins (VI) beide Kerne rasch abgebaut. Auch in der Sulfosäure VIII werden die beiden Kerne rasch abgebaut. Nach einem Hypochloritverbrauch von etwa 14 Mol im Verlauf von 30 Min. erhält man 1,5—1,6 Mol Methanol. Die Sulfosäure lässt sich durch Erhitzen von IV mit neutraler Sulfitlösung auf 135° herstellen und wurde als Bariumsalz isoliert. Auch V lässt sich in gleicher Weise sulfatieren. Das UV-Absorptionsspektrum des Bariumsalzes von VIII zeigt Maxima bei 225 und 277 $m\mu$ sowie ein Minimum bei 253 $m\mu$. Die Sulfosäure VIII zeigt keine Tendenz, beim Kochen ihrer wässrigen Lösung Guajacol abzuspalten.



VI: R = H
 VII: R = CH : CH · CH₂OH



VIII

Aus den Kurven des Hypochloritverbrauchs geht klar hervor, dass in den Verbindungen IV, VI und VIII die ätherartig gebundenen Guajacolreste rasch und ziemlich vollständig abgebaut werden. Diese Modellversuche stehen demnach in gutem Einklang mit der Vermutung, dass ein wesentlicher Teil der Lignineinheiten durch derartige Ätherbindungen an der β -Stellung der Guajacylpropanseitenkette miteinander verknüpft sind.

Herrn Prof. E. Adler danken wir für die freundliche Überlassung einiger Präparate. Frau S. Safwat danken wir für die Ausführung der Methanolbestimmungen.

EXPERIMENTELLER TEIL

α -(2-Methoxyphenoxy)-ferulasäure (IV). 9,7 g Vanillinacetat, 10,2 g gut getrocknetes Natriumsalz der 2-Methoxyphenoxyessigsäure und 50 ml Essigsäureanhydrid werden unter Rühren 24 Stunden auf 105—110° erwärmt. Nach dieser Zeit wird ein Teil des

Essigsäureanhydrids im Vacuum abdestilliert und der Rückstand in Wasser gegossen. Das sich zuerst ölig ausscheidende Reaktionsprodukt erstarrt allmählich und wird abgenutscht. Nun wird das Rohprodukt mehrmals mit Äther ausgezogen, wobei das Acetat von IV in Lösung geht, während die Hauptmenge der als Nebenprodukt gebildeten Acetylferulasäure ungelöst zurückbleibt. Der Ätherlösung wird das Acetat von IV durch Ausschütteln mit Sodalösung entzogen, welche in verdünnte Salzsäure gegossen wird. Das kristallin ausfallende Produkt wird durch Umkristallisieren aus Benzol rein erhalten. Schmp. 164–166°. Ausbeute 1,6 g. (Gef. C 63,76; H 5,57; OCH₃ 16,82. Ber. für C₁₁H₁₈O₇ (358,3): C 63,69; H 5,06; OCH₃ 17,30.)

Nach dreistündigem Erwärmen des Acetats mit N Natronlauge erhält man beim Ansäuern IV, welches nach Umkristallisieren aus Benzol bei 152–153° schmilzt. (Gef. C 64,50; H 5,30; OCH₃ 19,13. Ber. für C₁₇H₁₈O₆ (316,3): C 64,55; H 5,10; OCH₃ 19,60.)

Sulfiterung von IV. 2,04 g IV werden mit 40 ml neutraler Natriumsulfitlösung (10 % Schwefeldioxyd, pH 6,4) 25 Stunden auf 135° erhitzt. Aus der Reaktionslösung wird eine kleine Menge öli-ger Substanz mit Äther ausgeschüttelt. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der wässrigen Lösung 0,68 g des Natriumsalzes der gebildeten Sulfosäure ab, welches in das Bariumsalz übergeführt wurde. Aus der Mutterlauge wurde nach Katjonenaustausch, Entfernung der schwefligen Säure und Neutralisation mit Bariumcarbonat eine weitere Menge Bariumsalz erhalten. Die Ausbeute an reinem Bariumsalz betrug 1,49 g (44 % der Theorie). (Gef. S 6,18; OCH₃ 11,24. Ber. für C₁₇H₁₈O₆SBa (533,7): S 6,01; OCH₃ 11,63.)

α-(Methoxyphenoxy)-3,4-dimethoxyzimtsäure (V). Wird analog der bei IV beschriebenen Kondensation aus Veratrumaldehyd und dem Natriumsalz der 2-Methoxyphenoxyessigsäure erhalten. Schmilzt nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 199–201°. (Gef. OCH₃ 28,41. Ber. für C₁₈H₁₈O₆ (330,3): OCH₃ 28,19.)

LITERATUR

1. Richtzenhain, H. und Alfredsson, B. *Acta Chem. Scand.* 7 (1953) 1177.
2. Richtzenhain, H. und Alfredsson, B. *Acta Chem. Scand.* 8 (1954) 1519.
3. Freudenberg, K. und Hübner, H. *Chem. Ber.* 85 (1952) 1181.
4. Adler, E. und Yllner, S. *Acta Chem. Scand.* 7 (1953) 570; *Svensk Papperstidn.* 57 (1954) 78.
5. Freudenberg, K., Schlüter, H. und Eisenhut, W. *Naturwiss.* 41 (1954) 576.
Freudenberg, K. und Schlüter, H. *Chem. Ber.* 88 (1955) 617.
6. Stoermer, R. und Kippe, O. *Ber.* 38 (1905) 1955.
7. Adler, E. und Delin, S. (*unveröffentlicht*).

Eingegangen am 24. Januar 1956.