

## Über das Verhalten des Lignins bei der Alkalikochung

### VI.\* Zum Abbau von *p*-Hydroxy-phenylcumaranstrukturen durch Alkali

GERHARD E. MIKSCHÉ

*Institutionen för organisk kemi, Chalmers Tekniska Högskola och Göteborgs Universitet, Fack, S-402 20 Göteborg 5, Schweden*

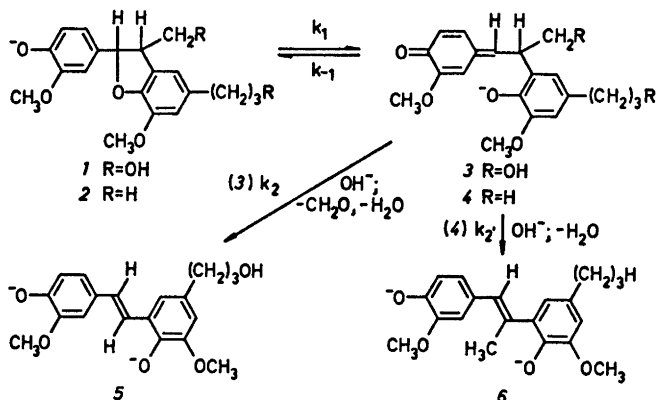
Die Kinetik des alkalischen Abbaus von Dihydro-dehydro-diconiferylalkohol (*1*), einem Modell für die *p*-Hydroxyphenylcumaranstrukturen des Lignins, wurde untersucht. Der Abbau von *1* ist eine Reaktion erster Ordnung in bezug auf Substrat und Hydroxylion und verläuft schon bei Raumtemperatur mit messbarer Geschwindigkeit.

Phenylcumaranstrukturen sind im Fichtenlignin (Björkman-Lignin aus *Picea abies*) nachgewiesen und ihre Frequenz ist zu 9 per 100 Phenylpropaneinheiten bestimmt worden;<sup>1,2</sup> im Lignin der Birke (*Betula verrucosa*) beträgt sie 5 per 100 C<sub>9</sub>-Einheiten.<sup>3</sup> Die Phenylcumaranstruktur gehört demnach zu den quantitativ bedeutendsten Substrukturen des Nadel- und Laubholzlignins. Ihr Verhalten beim Abbau des Lignins unter alkalischen Bedingungen (Soda- und Sulfatcelluloseprozess) ist an Hand von Modellen untersucht worden.<sup>4-6</sup> Die vorliegende Mitteilung soll einen weiteren Beitrag zum Verständnis des alkalischen Abbaus von *p*-Hydroxy-phenylcumaranstrukturen (Strukturen des Typs der Verbindung *1* mit nicht verätherter phenolischer Hydroxylgruppe) liefern.

In einer früheren Mitteilung dieser Reihe wurde gezeigt, dass der Dihydro-dehydro-diconiferylalkohol (*1*), ein Modell für die *p*-Hydroxy-phenylcumaranstrukturen des Lignins, unter den Bedingungen der technischen Sulfatkochung (Erhitzen mit natriumsulfidhaltiger, wässriger NaOH auf 170°) zum *o,p'*-Dihydroxystilben *5* abgebaut wird.<sup>6</sup> Auch beim Abbau des Dihydro-dehydro-diisoeugenols (*2*) unter alkalischen Bedingungen wird ein *o,p'*-Dihydroxystilben (*6*) gebildet.<sup>4</sup> Dagegen sind die Methyläther der Verbindungen *1* und *2* (Modelle für Phenylcumaranstrukturen vom Typ *1* mit verätherter phenolischer Hydroxylgruppe) alkalistabil.<sup>4,6</sup>

Der Verlauf des alkalischen Abbaus des Modells *1* wurde nun durch gaschromatographische Bestimmung des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials

\* V. Mitteilung siehe Lit. 17.



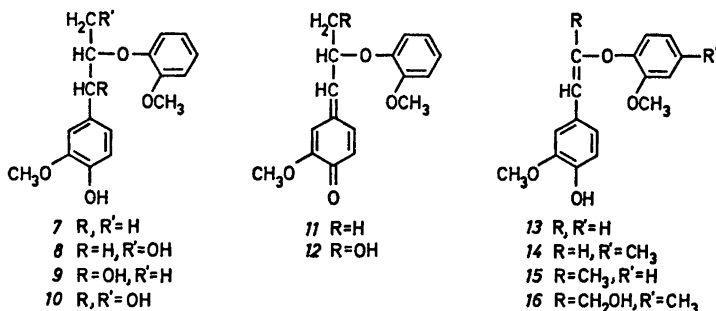
Tab. 1. Alkalischer Abbau von Dihydro-dehydro-diconiferylalkohol (1).

$T$ (°C)	$t$ (Min)	$c_{\text{NaOH}}$ (Mol $\times$ l <sup>-1</sup> )	Ausgangsmaterial (1, in %)	Geschw.konst. $\times 10^{-4}$ (Min <sup>-1</sup> )
19,1	475	1	70,1	7,48
19,1	934	1	48,1	7,84
30,0	252	0,5	73,1	12,4
30,0	461	0,5	58,3	11,7
30,0	118	1	74,1	25,3
30,0	118	1	76,7	22,4
30,0	198	1	60,9	25,0
30,0	247	1	54,9	24,2
30,0	330	1	47,5	22,5
30,0	72	2	69,0	51,4
30,0	210	2	38,2	45,9
39,4	70	1	65,3	60,9
39,4	120	1	47,7	61,7

(als Tris-(trimethylsilyl)-derivat) verfolgt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 1 zusammengefasst. Der Abbau von 1 verläuft schon bei Zimmertemperatur mit messbarer Geschwindigkeit. Er ist eine Reaktion erster Ordnung in bezug auf Substrat und Hydroxylion; die Arrhenius-Aktivierungsenergie für diese Reaktion beträgt etwa 18,5 Kcal/Mol. Das mit dem Phenolat-1 im Gleichgewicht stehende Chinonmethid 3 zerfällt in einer retro-Aldolkondensation zum Anion des Stilbens 5 und Formaldehyd. Die Gleichgewichtskonzentration des Chinonmethids 3 ist sicher sehr gering. Darauf weist der Befund hin, dass das  $\Delta_\epsilon$ -Ionisationsspektrum von 1, ebenso wie das mit diesem nahezu identische  $\Delta_\epsilon$ -Ionisationsspektrum von 2,<sup>7</sup> das eines 2-Methoxy-4-alkylphenols ist. Die Rückreaktion von 3 zum Anion 1 ( $k_{-1}$ ) verläuft somit bedeutend rascher als der eigentliche bimolekulare Abbauschritt ( $k_2$ ).

Anstelle von 1 ist früher auch das Phenylcumaran 2 als Modell für die *p*-Hydroxy-phenylcumaranstrukturen des Lignins verwendet worden.<sup>4,5</sup> Wie

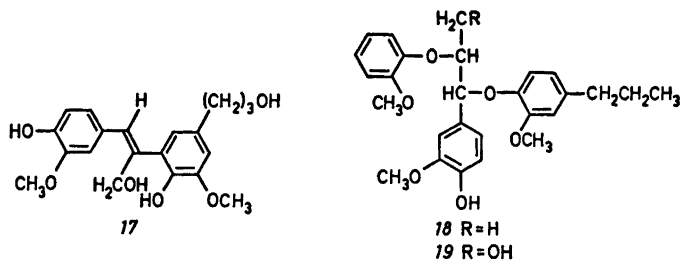
bereits erwähnt, wird **2** unter den energischen Bedingungen des alkalischen Zellstoffprozesses zum *o,p'*-Dihydroxystilben **6** geöffnet. Das Stilben **6** ist offenbar durch Abstraktion des Protons am  $C_\beta$  der Chinonmethidzwischenstufe **4** entstanden. Bei Raumtemperatur ist das Phenylcumaran **2** in 1 M NaOH, im Gegensatz zu **1**, vollkommen beständig. Erst bei etwa um 100° höherer Temperatur erfolgt die Reaktion **2**→**6** mit einer Geschwindigkeit, die mit der



Abbaugeschwindigkeit von **1** bei Zimmertemperatur vergleichbar ist. Da anzunehmen ist, dass die Werte für  $k_1$  und  $k_{-1}$  bei den Reaktionen der Phenolat anionen **1** und **2** von etwa derselben Grösse sind, muss die vergleichsweise langsam verlaufende alkalische Umwandlung von **2** in das Stilben **6** darauf beruhen, dass die Geschwindigkeit der Protonenabstraktion am  $C_\beta$  von **4** ( $k_2'$ ) um ein vielfaches niedriger ist als die der *retro*-Aldolkondensation von **3** ( $k_2$ ). Diese Verhältnisse werden auch durch folgende Befunde in der Reihe der Arylpropan- $\beta$ -aryläther illustriert. Die wechselseitige sterische Isomerisierung (reversible Chinonmethidbildung) der *threo*- und *erythro*-Formen des Isoeugenolglykol- $\beta$ -guajacyläthers (**9**) in verdünnter wässriger NaOH verläuft bedeutend schneller als deren Abbau zu einem Gemisch der *cis*- und *trans*-Formen des  $\beta$ -Methylstyryl-aryläthers **15**, die durch  $H_\beta$ -Abstraktion der dem Chinonmethid **4** entsprechenden Zwischenstufe **11** entstehen.<sup>8</sup> Dagegen ist die Geschwindigkeit des Abbaus des Guajacylglycerin- $\beta$ -guajacyläthers (**10**) zum Styryl-aryläther **13** (*retro*-Aldolkondensation der dem Chinonmethid **3** entsprechenden Zwischenstufe **12**) von etwa derselben Grösse wie die aus den Isomerisierungsgeschwindigkeiten der *threo*- und *erythro*-Formen des Modells **9** ermittelte Bildungsgeschwindigkeit des Chinonmethids **11**.<sup>8</sup>

Auch die Ergebnisse des alkalischen Abbaus der nicht-cyclischen *p*-Hydroxybenzyl-aryläther **18** und **19** fügen sich in das hier gegebene Bild ein: das Modell **18** gibt schon bei Raumtemperatur über das Chinonmethid **11** durch Addition von  $OH^-$  den Arylpropan diol- $\beta$ -aryläther **9**, während das Modell **19** über das Chinonmethid **12** in den  $\omega$ -Styryl-aryläther **13** und Formaldehyd zerfällt.<sup>9</sup> Bei den Chinonmethiden **11** und **12** ist die Geschwindigkeit der  $OH^-$ -Addition grösser als die der  $H_\beta$ -Abstraktion, aber (bei **12**) bedeutend kleiner als die der *retro*-Aldolkondensation.

Durch die Fixierung des Phenolations in den Chinonmethiden **3** und **4** ist der Angriff eines externen Nucleophilen, wie  $OH^-$ , auf die Chinonmethid-



struktur erschwert. Während die aus *18* und *19* in alkalischer Lösung gebildeten Chinonmethide *11* und *12* bei gleichzeitiger Anwesenheit von Borhydrid zu den Arylpropanen *7* und *8* reduziert werden,<sup>9</sup> reagiert das Chinonmethid des Phenylcumarans *1* auch in Gegenwart von Borhydrid nur unter *retro*-Aldolkondensation (Bildung des Stilbens *5*). Als Alternative zur Bildung von *5* aus *1* durch *retro*-Aldolkondensation des Chinonmethids *3* war früher die Möglichkeit in Betracht gezogen worden, dass *3* durch  $\text{H}_\beta$ -Abstraktion das entsprechende Hydroxymethylstilben *17* bildet und dass letzteres in einer *retro*-Lederer-Manasse-Reaktion Formaldehyd verliert. Diese Möglichkeit kann nun ausgeschlossen werden. Das Hydroxymethylstilben *17* sollte nämlich, in Analogie zum Verhalten von *trans*-Coniferylalkohol<sup>10</sup> und der *trans*-Form des  $\beta$ -Hydroxymethylstyryl-aryläthers *16*, die von 1 M NaOH bei Zimmertemperatur kaum angegriffen werden, unter den nun angewandten milden Reaktionsbedingungen nachzuweisen sein; dies war jedoch nicht der Fall. Auch liess sich nach Erhitzen einer Lösung von *16* in wässriger Natronlauge der als Produkt einer *retro*-Lederer-Manasse-Reaktion von *16* zu erwartende Styryl-aryläther *14* nicht im Reaktionsgemisch nachweisen.<sup>8</sup>

Vor einiger Zeit wurde über die Frequenz von nicht-cyclischen Benzyl-arylätherstrukturen im Fichtenlignin (Björkman-Lignin aus *Picea abies*) berichtet.<sup>11</sup> Für *p*-Hydroxybenzyl-arylätherstrukturen (Typ der Verb. *19*) wurde ein Frequenzintervall von 0,00–0,02 per Phenylpropaneinheit angegeben. Diese Angabe gründet sich auf die Messung des Zuwachses an phenolischem Hydroxyl bei der Behandlung von Lignin mit Borhydrid in alkalischer Lösung, bei welcher die schon bei Raumtemperatur rasch verlaufende Spaltung der Benzyl-arylätherbindung in Strukturen vom Typ der Verbindung *19* zur Freilegung von phenolischem Hydroxyl führen müsste. Die Bestimmung des phenolischen Hydroxyls erfolgte durch gaschromatographische Messung des durch Perjodat aus *o*-Methoxyphenolgruppierungen freigelegten Methanols. Der in der vorliegenden Arbeit beschriebene Befund, dass phenolische Phenylcumaranstrukturen (Typ *1*) durch Natronlauge bei Zimmertemperatur zu *o,p'*-Dihydroxystilbenstrukturen (Typ *5*) abgebaut werden, schien im Widerspruch zu der früher gefundenen, äusserst geringfügigen Freilegung von phenolischem Hydroxyl beim Behandeln von Lignin mit alkalischer Borhydridlösung zu stehen. Es zeigte sich jedoch nun, dass das *o,p'*-Dihydroxystilben *5* bei der Perjodatoxydation nur etwa die Hälfte des zu erwartenden Methanols liefert (0,9 Mol MeOH per Mol *5*). Die Ursache für das anormale Verhalten des Stilbens *5* bei der Perjodatoxydation ist möglicherweise in einem oxydativen Ringschluss zu suchen.

Mit Hilfe der Perjodatmethode ist der Gehalt an Phenol-OH von Ligninpräparaten gemessen worden, die durch Soda- und Sulfatkochung von Björkman-Lignin (Fichte) erhalten worden waren.<sup>12</sup> Aufgrund des anomalen Verhaltens der *o,p'*-Dihydroxystilbenstrukturen bei der Perjodatoxydation kann angenommen werden, dass die dabei erhaltenen Werte für Phenol-OH um maximal 9 Phenol-OH per 100 Phenylpropaneinheiten zu niedrig sind.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*trans-2,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-5-(3-hydroxypropyl)-stilben (5)*. Eine Lösung von 211 mg **1**<sup>13</sup> in 10 ml 1 M NaOH wurde eine Woche unter N<sub>2</sub> bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Ansäuern mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf pH 5 wurde mit CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Das nach Trocknen und Abdampfen verbleibende rohe Stilben **5** wurde aus Essigester-Hexan umkristallisiert; 171 mg farblose Kristalle vom Schmp. 144–145°. Früher wurde ein Schmp. von 113,5–114° gefunden;<sup>9</sup> durch massenspektroskopischen Vergleich wurde der Nachweis für die Identität der beiden Präparate mit verschiedenen Schmelzpunkten erbracht.

*Abbau von 1 in Gegenwart von Borhydrid*. Eine Lösung von 8,9 mg **1** und 24 mg NaBH<sub>4</sub> in 3 ml 0,3 M NaOH wurde unter Stickstoff in einer Glasampulle 108 Stdn bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wurde wie im vorhergehenden Versuch aufgearbeitet. Im rohen Reaktionsprodukt wurden dünnschichtchromatographisch nur das Stilben **5** und Spuren von Ausgangsmaterial **1** aufgefunden (Kieselgel HF<sub>254</sub>, Merck; Aceton-Hexan 1:1; Sprühreagens diazotierte Sulfanilsäure oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Formalin 9:1; R<sub>F</sub>-Werte: **1**, 0,09; **5**, 0,14). Nach Behandeln des Reaktionsproduktes mit BSTFA (s.u.) in Pyridin wurden gaschromatographisch nur **5** und Spuren von **1** aufgefunden. Das Stilben **5** wurde in einem ebenso ausgeführten Versuch nicht verändert.

*Alkalischer Abbau von 2*. Eine Lösung von 11,3 mg **2**<sup>14</sup> in 10 ml 1 M NaOH wurde bei Raumtemperatur 30 Tage unter N<sub>2</sub> aufbewahrt. Nach Ansäuern mit verd. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und Aufarbeitung wie in den vorhergehenden Versuchen wurde **2** unverändert zurückerhalten. In einem weiteren Versuch wurden 16,1 mg **2** in 5 ml 1 M NaOH 2 Stunden auf 140° erhitzt (Stahlautoklav mit Teflonauskleidung); Aufarbeitung wie oben. Nach Silylierung mit BSTFA-Pyridin wurde das Reaktionsgemisch gaschromatographisch untersucht. Das Hauptprodukt der Reaktion war das *trans*-Stilben **6**,<sup>4</sup> daneben wurden Guajakol und Ausgangsmaterial (**2**), sowie mehrere nicht identifizierte Komponenten aufgefunden.

*Alkalischer Abbau von 16*. Eine Lösung von 15,1 mg des Hydrats von **13**<sup>15</sup> in 5 ml 1 M NaOH wurde 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Aufarbeitung, wie oben beschrieben, gab unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

*Kinetische Messungen*. Eine Lösung von etwa 20 mg **1** (auf 0,01 mg genau eingewogen) in 2 ml NaOH wurde sofort nach Bereitung und Verschliessen der Ampulle unter N<sub>2</sub> in das auf ±0,1° thermostatisierte Wasserbad eingebracht. Nach Beendigung der Reaktion wurde in einer Kältemischung abgekühlt, der Ampulleninhalt in einen Schütteltrichter übergeführt (Nachwaschen mit 2 × 0,5 ml H<sub>2</sub>O) und sofort mit 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf pH 5 angesäuert. Dann wurde mit 1 ml einer 2,00 mg **2** (innerer Standard) enthaltenden CHCl<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt. Die Extraktion wurde mit 1 ml CHCl<sub>3</sub> wiederholt. Die vereinigten CHCl<sub>3</sub>-Auszüge wurden mit wenig Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Rückstand wurde in 150 µl CHCl<sub>3</sub> gelöst und 5 µl der Lösung wurden zusammen mit 10 µl Bis-(trimethylsilyl)-trifluoracetamid (BSTFA, Pierce) und 10 µl Pyridin in ein Schmelzpunktröhrchen eingeschmolzen und 5 Min auf 120° erhitzt. Zur gaschromatographischen Bestimmung wurde 1 µl dieser Lösung injiziert.

*Gaschromatographie*. *Gerät*: Perkin-Elmer Modell 900. *Trennsäule*: aus rostfreiem Stahl, 1 m lang, 0,3 cm äusserer Durchmesser. *Trägermaterial*: Chromosorb G, 80–100 mesh, gewaschen mit Säure, behandelt mit Dimethyldichlorsilan. *Stationäre Phase*: Silikonelastomer OV-1 (2 Gew.-% des Trägermaterials), *Arbeitstemperaturen*: Injektor 300°, Trennsäule 3 Min 220°, dann 220–250°/10° per Min, dann 250° isotherm. Zur Bestimmung der Retentionszeiten wurde isotherm bei 240° chromatographiert. *Trägergas*: N<sub>2</sub>, *Strömungsgeschw.* 25 ml/Min. *Retentionszeiten der Trimethyl-silyläther* (Min): **1**, 12,5; **2**, 3,5; **5**, 15,9; **6**, 2,7; **16**, 3,3.

*Perjodatoxydation von 5*. Ausführung siehe Lit. 9, gaschromatographische Methanolbestimmung siehe Lit. 16 (Methode B). Die Methanolbildung war nach 30 Min abgeschlossen. In zwei Versuchen mit 12,80 mg **5** (0,0389 mMol) und 20,65 mg **5** (0,0627 mMol) wurden 0,0362 mMol (93,1 Mol-%) und 0,0562 mMol (89,6 Mol-%) Methanol erhalten (Mittelwerte von je 3 Injektionen; Streuung der Messwerte: innerhalb von ±2 % vom angegebenen Mittelwert).

Herrn Prof. Dr. E. Adler sei für wertvolle Diskussionen, Ing. G. Karlsson für experimentelle Mitarbeit gedankt. Diese Arbeit wurde von der Westvaco Corp., New York, finanziell unterstützt.

## LITERATUR

1. Adler, E., Delin, S. und Lundquist, K. *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 2149; Adler, E. und Lundquist, K. *Ibid.* **17** (1963) 13.
2. Lundquist, K. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1316; **24** (1970) 889.
3. Larsson, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **25** (1971) 647.
4. Gierer, J. und Norén, I. *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 1713.
5. Turunen, J. *Soc. Sci. Fennica Commentationes Phy. Math.* **28** (1963) Nr. 9.
6. Adler, E., Marton, J. und Falkehag, I. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1311.
7. Aulin-Erdtman, G. *Svensk Papperstid.* **56** (1953) 287; **57** (1954) 745.
8. Miksche, G. E. *Unveröffentlicht.*
9. Johansson, B. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 289.
10. Brunow, G. und Miksche, G. E. *Unveröffentlicht.*
11. Adler, E., Miksche, G. E. und Johansson, B. *Holzforschung* **22** (1968) 171.
12. Gierer, J., Lenz, B., Norén, I. und Söderberg, S. *Tappi* **47** (1964) 233; Gierer, J., Lenz, B. und Wallin, N. H. *Ibid.* **48** (1965) 402.
13. Freudenberg, K. und Hübner, H. H. *Chem. Ber.* **85** (1952) 1181.
14. Aulin-Erdtman, G. *Svensk Kem. Tidskr.* **54** (1942) 168.
15. Freudenberg, K. und Müller, H. G. *Ann.* **584** (1953) 40; Lundquist, K. *In Vorbereitung.*
16. Lundquist, K. und Ericsson, L. *Acta Chem. Scand.* **25** (1971) 756.
17. Brunow, G. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 1444.

Eingegangen am 2. März 1972.