

## Über das Verhalten des Lignins bei der Alkalkochung

### VIII.\* Isomerisierung der Phenolatanionen von *erythro*- und *threo*-Isoeugenolglykol- $\beta$ -(2-methoxyphenyl)-äther über ein Chinonmethid

GERHARD E. MIKSCHÉ

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

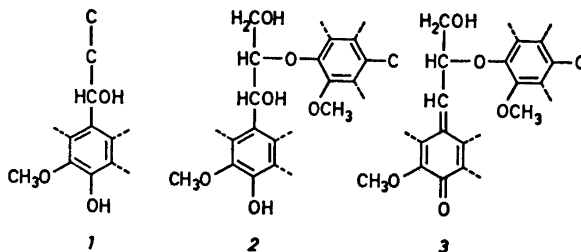
Die Geschwindigkeiten für die gegenseitige Umwandlung der *threo*- und der *erythro*-Form des Isoeugenolglykol- $\beta$ -(2-methoxyphenyl)-äthers (*4a* und *4b*) in 0,1 M NaOH wurden gemessen. Die Isomerisierung verläuft über ein Chinonmethid (*10*). Die Geschwindigkeit des Abbaus von *4a* und *4b* mit natriumsulfidhaltiger Natronlauge wurde ebenfalls gemessen; sie entspricht etwa der Bildungsgeschwindigkeit von *10* aus *4a* und *4b*. Die Bildung von Chinonmethidstrukturen (*3*) aus *p*-Hydroxy-arylglycerin- $\beta$ -arylätherstrukturen (*2*) des Lignins ist – wie die Bildung von *10* aus *4a* und *4b* – der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Abbau dieser Strukturen unter den Bedingungen des technischen Natron- und Sulfatcelluloseprozesses.

Beim Erhitzen des Holzes mit Natronlauge (Natroncelluloseprozess, Soda-kochung) oder natriumsulfidhaltiger Natronlauge (»Weisslauge«; Sulfatcelluloseprozess, Sulfatkochung) wird das Lignin aus dem Holzverband gelöst und gleichzeitig chemisch verändert. Die Reaktionen der wichtigsten Strukturtypen des Lignins bei diesen Abbauprozessen können durch Abbauprozesse an Modellen untersucht werden. Für eine Übertragung der bei den Modellversuchen erzielten Ergebnisse auf den Abbau des Lignins ist auch die Kenntnis des kinetischen Verlaufs der wichtigsten Abbaureaktionen notwendig. In allen Fällen, wo die Geschwindigkeit des alkalischen Abbaus von der Sulfidionenkonzentration unabhängig ist, wird die Kinetik für Soda- und Sulfatkochung die gleiche sein; schon jetzt kann gesagt werden, dass dies für den Abbau der wichtigsten Strukturtypen des Lignins der Fall ist.

In zwei vorangehenden Arbeiten dieser Reihe ist die Kinetik des alkalischen Abbaus zweier wichtiger Strukturtypen des Lignins, der *p*-Hydroxyphenylcumaranstrukturen<sup>1a</sup> sowie der *p*-Alkoxy- und *p*-Aryloxy-arylglycerin- $\beta$ -

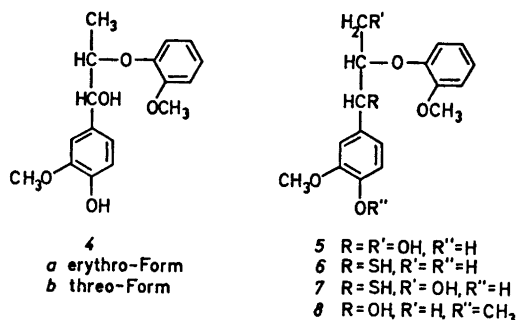
\* VII. Mitteilung siehe Lit. 1b.

arylätherstrukturen<sup>1b</sup> untersucht worden. Die vorliegende Mitteilung hat Modellversuche zum alkalischen Abbau der *p*-Hydroxy-benzylalkoholstrukturen (1), im besonderen der *p*-Hydroxyarylglycerin- $\beta$ -arylätherstrukturen (2) zum Gegenstand.



Die Mehrzahl der *p*-Hydroxy-benzylalkoholstrukturen (1) des Lignins liegt in Strukturen vom Typ 2 vor. Das Verhalten letzterer unter den Bedingungen des Natron- und Sulfatcelluloseprozesses ist anhand von Modellen mehrfach untersucht worden.<sup>2-5</sup> Die Ergebnisse dieser Versuche haben die bereits früher vertretene Auffassung<sup>6</sup> bestätigt, dass aus 2 zunächst die entsprechenden Chinonmethidstrukturen (3) entstehen. Diese Strukturen (3) geben in Abwesenheit von Sulfidion vorwiegend Vinyl-arylätherstrukturen;<sup>2,3</sup> in Gegenwart von Sulfidion überwiegt dessen Anlagerung an das Chinonmethid zu einem Benzylmercaptan;<sup>7</sup> zum weiteren Reaktionsverlauf siehe Lit. 5 und 7.

In einer früheren Arbeit wurde der *erythro*-Isoeugenolglykol- $\beta$ -(2-methoxyphenyl)-äther (4a), ein Modell für Strukturen des Typs 2, der Sodakochung unter verhältnismässig milden Bedingungen (1 M NaOH, 140°) unterworfen.<sup>4</sup> Dabei wurde festgestellt, dass ein Teil des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials zur *threo*-Form 4b isomerisiert worden war. Weiters war eine grössere Anzahl von phenolischen Abbauprodukten gebildet worden, deren Isolierung und Charakterisierung das eigentliche Ziel der erwähnten Mitteilung bildete. Die Untersuchung des alkalischen Abbaus von 4a wurde wiederaufgenommen und unter Bedingungen ausgeführt, bei denen die Hauptreaktion die teilweise Isomerisierung von 4a ist; auch die Isomerisierung der *threo*-Form 4b wurde nun untersucht.



Zur Isomerisierung wurden Lösungen von *4a* und *4b* in 0,1 M Natronlauge unter Stickstoff in Stahlautoklaven erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie von geringen Mengen von Verunreinigungen befreit und mit Pyridin-Acetanhydrid acetyliert. Das Isomerenverhältnis wurde aus dem 60 MHz Protonenresonanzspektrum durch Auswertung der  $\alpha$ -Acetoxyprotonensignale ermittelt. Die Protonen des Acetoxyrests am benzylicischen Kohlenstoff der *threo*-Form *4b* erscheinen durch den hier stärker wirksamen Abschirmeffekt des Arylrests bei höherem Feld ( $\delta$ -Wert: 2,01) als die der *erythro*-Form *4a* ( $\delta$ -Wert: 2,09). Aus dem Isomerenverhältnis wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Umwandlung *4a*  $\rightarrow$  *4b* (Isomerisierungsgeschwindigkeit der *erythro*-Form *4a*) und *4b*  $\rightarrow$  *4a* (Isomerisierungsgeschwindigkeit der *threo*-Form *4b*) für eine Gleichgewichtsreaktion erster Ordnung berechnet. Die so erhaltenen Werte sind in Tab. 1 angeführt.

Die Isomerisierung von *4a* und *4b* ist eine Reaktion erster Ordnung in bezug auf das Substrat. Sie ist, wie die Versuche mit 1 M NaOH anstelle von 0,1 M NaOH zeigen, im Bereich der vollständigen Ionisierung der phenolischen Hydroxylgruppen von *4a* und *4b* unabhängig von der Hydroxylionenkonzentration. Die Isomerisierung muss über das Chinonmethid  $10^8$  verlaufen, da die *erythro*- und die *threo*-Form des Methyläthers *8* unter den gleichen Be-

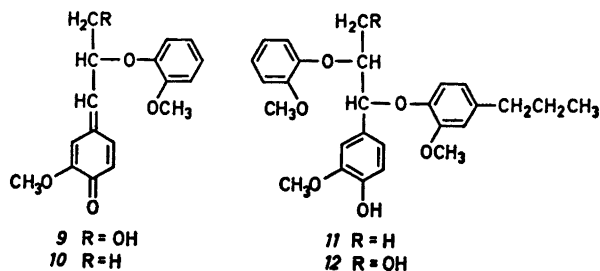
Tab. 1. Isomerisierung von *erythro*- (*4a*) und *threo*- (*4b*) Isoeugenolglykol- $\beta$ -(2-methoxyphenyl)-äther in 0,1 M Natronlauge.

Verb.	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (Min)	Nicht umge- setztes Ausgangs- material (Mol %)	<i>k</i> $\times 10^{-4}$ (Min <sup>-1</sup> )	<i>4b</i> im Gleichgewicht (Mol %)
<i>4a</i>	99,4	940	86,6	3,28	50,5
		1080	85,0	3,26	
	109,4	440	82,9	8,94	52,6
		478	81,8	8,89	
	119,4	119	86,3	24,5	54,1
		132	84,6	25,4	
		172	83,4	21,3	
		184	83,2	20,2	
		186	81,5	22,5	
		235	77,2	23,3	
		240	77,6	22,3	
		360	70,2	22,2	
107 <sup>a</sup>		89,9	19,3		
186 <sup>a</sup>		83,1	20,1		
<i>4b</i>	99,4	930	87,8	3,04	50,5
		1305	82,4	3,37	
	109,4	410	86,3	8,32	52,6
		410	87,0	7,82	
		480	84,9	7,99	
	119,4	210	84,4	19,2	54,1
		323	78,4	19,7	
		323	79,0	18,9	

<sup>a</sup> 1 M NaOH; Gleichgewichtsverhältnis wie in 0,1 M NaOH.

dingungen nicht isomerisiert werden (vergl. Lit. 1b). Die Annahme erscheint berechtigt, dass aus den im Lignin reichlich vorkommenden *p*-Hydroxyaryl-glycerin- $\beta$ -arylätherstrukturen (2) und ähnlichen *p*-Hydroxybenzylalkoholstrukturen (1), z. B. den 2-Aryl-*p*-hydroxyphenylpropan-1,3-diolstrukturen, die entsprechenden Chinonmethidstrukturen (Typ 3) mit ähnlicher Geschwindigkeit entstehen, wie 10 aus 4a und 4b.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ergibt sich eine Enthalpiedifferenz von 2,1 Kcal/Mol; um diesen Betrag ist die *erythro*-Form 4a stabiler als die *threo*-Form 4b. Im untersuchten Temperaturbereich (Gleichgewichtsverhältnis 4a : 4b etwa 1 : 1) ist der Entropieterm  $T\Delta S$  ( $S = 5,7 \text{ cal} \times \text{Grad}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$ ) etwa ebenso gross wie die Enthalpiedifferenz. Die Arrhenius-Aktivierungsenergie beträgt 28,3 Kcal/Mol für die Isomerisierung von 4a und 26 Kcal/Mol für die von 4b.



Die Aktivierungsenergie für die Bildung von 10 aus dem Phenolation des Benzyl-aryläthers 11 ist, verglichen mit der aus 4a oder 4b, gering; 11 zerfällt bereits bei Raumtemperatur in alkalischer Lösung rasch zu 10 und dem Phenoxidion von 4-Propyl-guajakol.<sup>10</sup> Auf diese Weise entstandenes Chinonmethid 10 reagiert mit Hydroxidion in kinetisch kontrollierter Reaktion vorwiegend unter Bildung der *erythro*-Form 4a. Der Unterschied zwischen den Bildungsgeschwindigkeiten des Chinonmethids 10 aus 4a und 4b sollte demnach erheblich grösser sein als der Unterschied zwischen den gemessenen Isomerisierungsgeschwindigkeiten. Dass dies der Fall ist, konnte auf folgende Weise gezeigt werden.

In Gegenwart von Hydroxidion und Sulfidion reagiert das Chinonmethid 10 vorwiegend mit letzterem zum Thiol 6. Beim Chinonmethid 9 ist diese Reaktion ausgehend vom Benzyl-aryläther 12 bei Raumtemperatur ausgeführt worden.<sup>5</sup> Das neben dem entsprechenden Sulfid (Hauptprodukt) isolierte Thiol 7 erwies sich als ein aus *erythro*- und *threo*-Form bestehendes Gemisch, in dem die erstere überwiegt; entsprechendes sollte für die Reaktion von 10 mit  $\text{Na}_2\text{S}$ -haltiger Natronlauge bei Raumtemperatur gelten.

Unter den Bedingungen der Sulfatkocheung aus 4a oder 4b über 10 entstandenes Thiol 6 reagiert rasch weiter, wobei unter Spaltung der Alkyl-arylätherbindung schliesslich Guajakol<sup>7</sup> und Isoeugenol<sup>5</sup> entstehen. Das abgespaltete Guajakol kann gaschromatographisch gemessen und so die Bildungsgeschwindigkeit von 10 aus 4a und 4b (allerdings nur angenähert, s.u.) direkt bestimmt werden. In Tab. 2 sind die über die Guajakolwerte berechneten

Tab. 2. Abbau von *erythro*- (*4a*) und *threo*- (*4b*) Isoeugenolglykol- $\beta$ -(2-methoxyphenyl)-äther in natriumsulfidhaltiger Natronlauge, enthaltend 0,2 Mol NaOH und 1 Mol Na<sub>2</sub>S per Liter.

Verb.	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (Min)	Guajakol (% d. Th.)	<i>k</i> × 10 <sup>-4</sup> (Min <sup>-1</sup> )
<i>4a</i>	99,5	122	5,7	4,8
		265	10,1	4,4
	109,4	62	7,9	13,3
		120	14,6	13,2
		225	25,6	13,1
		60	19,1	35,2
	119,4	120	34,8	35,6
281		56,4	29,2	
<i>4b</i>	109,4	158	8,6	5,7
		265	13,5	5,5
	119,4	60	10,1	17,8
		66	10,5	16,9
		122	18,0	16,3
		150	23,8	18,1
		225	30,5	16,2

Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von *4a* und *4b* nach einer Reaktion erster Ordnung angegeben.

Wie erwartet, ist die Bildungsgeschwindigkeit von *10* aus *4a* erheblich grösser als die Isomerisierungsgeschwindigkeit von *4a*. Dagegen sind für *4b* die Isomerisierungsgeschwindigkeit und die Abbaugeschwindigkeit in Weisslauge etwa gleich gross. Die Guajakolabspaltung verläuft möglicherweise nicht quantitativ. Nach einer Sulfatkochung von *4a* unter Bedingungen, bei denen das Ausgangsmaterial vollständig umgesetzt wird, wurden, nur 80 % d. Th. an Guajakol gefunden.<sup>7</sup>

Die Reaktion von Vanillylalkohol mit Natronlauge oder Weisslauge ist von Hästbacka untersucht worden.<sup>6</sup> Das im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildete Chinonmethid des Vanillylalkohols reagiert bei der Sodal- kochung mit einem weiteren Molekül Vanillylalkohol (Aktivierungsenergie 27 Kcal/Mol), bei der Sulfatkochung mit Sulfidion oder Thiovanillylalkohol (Aktivierungsenergie 29,3 Kcal/Mol). Aufgrund der sterisch kaum behinderten Benzylposition ist Vanillylalkohol allerdings nur ein unvollkommenes Modell für die *p*-Hydroxy-benzylalkoholstrukturen (*1*) des Lignins (vergl. Lit. 10).

Die Modelle *4a* und *4b* unterscheiden sich von den *p*-Hydroxyarylglycerin- $\beta$ -arylätherstrukturen des Lignins (*2*) durch den Ersatz der terminalen Hydroxymethylgruppe in *2* durch eine Methylgruppe. Die diastereomeren Formen des Modells Guajacylglycerin- $\beta$ -(2-methoxyphenyl)-äther (*5*) entsprechen den Strukturen des Lignins vom Typ *2* fast vollkommen. Die Bildung des Chinonmethids *9* aus *erythro*-*5* und *threo*-*5* in alkalischer Lösung verläuft etwa doppelt so rasch wie die Bildung von *10* aus *4a* und *4b*.<sup>11</sup> Allerdings reagieren *9* und die entsprechenden Chinonmethidstrukturen (*3*) des Lignins nicht mit Hydroxidion unter Rückbildung der *p*-Hydroxybenzylalkohole, sondern zerfallen in einer *retro*-Aldolreaktion zu Vinyl-aryläthern und Formaldehyd.<sup>2,3,11</sup>

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Isomerisierung.* Die Lösung von  $4a^8$  oder  $4b^8$  (je etwa 80–100 mg) in 10 ml 0,1 M NaOH (in zwei Versuchen wurde 1 M NaOH verwendet) wurde in einem Autoklaven aus nichtrostendem Stahl unter  $N_2$  im Polyglykolbad (Temperaturkonstanz  $\pm 0,1^\circ$ ) erhitzt. Nach Abkühlen an der Luft wurde der Inhalt des Autoklaven in einen 50 ml Schütteltrichter durch Nachwaschen mit 0,1 M NaOH übergeführt und mit  $CO_2$  neutralisiert. Die Lösung wurde dreimal mit je 15 ml  $CHCl_3$  ausgezogen und die vereinigten  $CHCl_3$ -Extrakte wurden mit  $Na_2SO_4$  getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur vertrieben und der Rückstand, gelöst in wenig Aceton, auf eine präparative Dünnschichtplatte (Kieselgel  $HF_{254}$ , Merck) aufgebracht und im System Aceton – Hexan 1 : 2 entwickelt;  $R_F$ -Werte siehe Lit. 10. Das Gemisch von  $4a$  und  $4b$  wurde durch Extrahieren des Adsorbens mit Aceton isoliert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 0,5 ml Acetanhydrid und 0,5 ml Pyridin zugesetzt und der Kolben verschlossen 24 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wurden 10 ml wasserfreies Methanol zugegeben und nach 30 Min das Lösungsmittel, zuerst im Wasserstrahlvakuum, dann an der Ölpumpe, vertrieben. Der Rückstand wurde mehrmals mit  $CCl_4$  und zuletzt mit  $CHCl_3$  abgedampft, bis der Geruch von Pyridin nicht mehr wahrnehmbar war. Zur kernresonanzspektroskopischen Untersuchung wurde die Probe in 0,4 ml  $CDCl_3$  gelöst.

*Kernresonanzspektroskopie.* Gerät: Varian A-60, 60 MHz. Temp.: ca.  $35^\circ$ . Chemische Verschiebung der Acetoxygruppen am benzylischen Kohlenstoff  $\delta$ -Werte (Tetramethylsilan als innerer Standard):  $4a$ , 2,09;  $4b$  2,01. Jede Spitze wurde acht- bis zehnmal integriert; die angegebenen Werte für die Zusammensetzung des Acetatgemisches wurden aus den arithmetischen Mitteln dieser Integrale erhalten.

*Reaktion von  $4a$  und  $4b$  mit natriumsulfidhaltiger Natronlauge.* Eine Lösung von 15–25 mg der Modellverbindung (auf 0,01 mg genau eingewogen) in 2 ml 0,2 M NaOH, die 1 Mol/l  $Na_2S$  enthielt, wurde in einem Autoklaven aus nichtrostendem Stahl mit Tefloneinsatz unter  $N_2$  durch Eintauchen in ein thermostatisiertes Polyglykolbad (Temperaturkonstanz  $\pm 0,1^\circ$ ) erhitzt. Nach Abkühlen an der Luft wurde der Autoklaveneinhalt durch Nachwaschen mit 0,5 ml  $H_2O$  vollständig in einen 10 ml Schütteltrichter mit Teflonhahn übergeführt. Dann wurde mit 10-proz.  $H_3PO_4$  neutralisiert und mit 2 ml einer abgewogenen Menge 3,4-Dimethoxytoluol (innerer Standard für die Gaschromatographie) enthaltenden  $CHCl_3$ -Lösung ausgeschüttelt. Hierauf wurde noch zweimal mit je 1 ml  $CHCl_3$  extrahiert. Die vereinigten  $CHCl_3$ -Extrakte wurden mit wenig  $Na_2SO_4$  getrocknet; zur gaschromatographischen Bestimmung von Guajakol wurde 1  $\mu$ l der Lösung verwendet.

*Gaschromatographische Bestimmung von Guajakol.* Siehe Lit. 1b.

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

## LITERATURZITATE

1. a. Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 3269. b. *Ibid.* **26** (1972) 3275.
2. a. Gierer, J. und Norén, I. *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 1713; b. Übersicht: Gierer, J. *Svensk Papperstid.* **73** (1970) 571.
3. Adler, E., Falkehag, I., Marton, J. und Halvarson, H. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1313.
5. Brunow, G. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 1444; **26** (1972) 1123.
6. Hästbacka, K. *Soc. Sci. Fennica Commentationes Phy. Math.* [4] **26** (1961).
7. Gierer, J., Lenz, B. und Wallin, N.-H. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1469.
8. Adler, E. und Stenemur, B. *Chem. Ber.* **89** (1956) 291.
9. Adler, E., Delin, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **18** (1966) 1035.
10. Johansson, B. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 289.
11. Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* In Vorbereitung.

Eingegangen am 14. Juni 1972.