

리그닌 모델 化合物의 合成*¹

— β -O-4 結合 化合物 —

李賢鍾*², 黃炳浩*²

Synthesis of Lignin Model Compounds*¹

— β -O-4 Linkage Compounds —

Hyun Jong Lee*², Byung Ho Hwang*²

SUMMARY

This experiment was carried out to contribute to the synthetic methods of ligin model compounds. The ligin model compounds of arylglycerol- β -arylether structure were synthesized in high yield through three or four reaction steps. The starting compound was commercial 3, 4, 5-trimethoxyacetophenone and the final compounds were 1-(2-methoxyphenoxy)-2-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl)-ethanol(IV), 1-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-propandiol-1, 3 (VI), 1-(2, 6-dimethoxyphenoxy)-2-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl)-ethanol (VIII), and 1-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl)-2-(2, 6-dimethoxyphenoxy)-propandiol-1, 3 (X). The structures of synthetic compounds were identified by IR, ¹H-NMR spectroscopy and Mass spectrometry.

1. 緒 論

리그닌을 研究하는 目的은 化學構造를 究明함과 同時에 木材化學工業과 관련하여 各種의 反應을 보다 잘 理解하여 各 工程의 改善을 도모하며, 또 한 리그닌의 利用 開發을 促進시키는 데 있다.

리그닌에 대한 研究는 1930年代 以後에 本格的으로 進行되어 많은 研究가 이루어져 아직까지는 리그닌의 化學構造에 대한 最終 結論을 내릴 수는 없으나, 리그닌의 主要 骨格이 어떠한,

構造가 어느 정도 存在하는가 등에 대하여서는 具體的으로 論議되어 왔다. 이것은 여러 研究者들이 各種 方法으로 리그닌을 分解하여 그 化學構造를 밝혀서 綜合的으로 리그닌의 化學構造 研究를 하였고, 아울러 리그닌 모델 化合物을 併用하여 리그닌의 反應性, 分解反應, 生合成등을 研究한 結果에 기인한다.

리그닌의 各種 모델 化合物중에서 arylglycerol- β -arylether 構造의 化合物은 리그닌內의 가장

*1. 接受 1989年 5月 20日 Received March 20, 1989.

本 論文은 1989年度 韓國木材工學會 定期總會(1989. 2. 11 林業研究院)에서 發表한 것임.

*2. 江原大學校 林科大學 College of Forestry Kangweon National University, Chuncheon 200-701, Korea.

重要한 phenylpropane結合 樣式을 가진 構造로서 이러한 β-O-4結合이 리그닌 전체 phenylpropane unit의 約 30~50%를 占有하고 있다.^{7),20)}

이렇게 arylglycerol-β-arylether構造의 化合物은 리그닌 phenylpropane단위의 結合 樣式으로서 量的으로 많고, 비교적 反應性이 豊富한 β-ether結合을 含有하고 있기 때문에 pulp 製造過程 및 漂白에 있어서 리그닌의 反應性 또는 리그닌의 構造 解澤을 各種의 分解反應을 통하여 詳細하게 檢討하기 위한 基礎的인 모델 化合物로서 오랫동안 많은 研究者들에 의하여 合成되어 使用되어져 왔다.

앞으로도 arylglycerol-β-arylether構造의 化合物은 리그닌의 各種의 反應性을 理解하는데 最適의 모델 化合物로서 重要한 役割을 할 것으로 생각된다.

이에 따라 本 實驗에서는 여러가지 合成法을 併行하고 改善하여 複雜한 過程을 줄이면서 高收率로 arylglycerol-β-arylether構造 化合物의 合成을 시도하였다.

2. 研究 史

리그닌 모델 化合物에 대한 研究는 리그닌의 化學構造 및 多樣한 反應性을 調查하기 위하여 많은 研究者들에 의하여 行해졌다.

그 中 가장 重要한 모델 化合物로서 利用되는 arylglycerol-β-aryl ether構造의 化合物에 대한 研究는 1952年 Adler¹⁾등에 의하여 "The β-guaiacyl ether of α-veratrylglycerol as a lignin model"의 題目으로 論文이 發表되면서 부터 시작된 것으로 1955년에는 Freudenberg⁵⁾에 의하여 guaiacylglycerin-β-coniferyl ether가 合成되었으며, Adler²⁾등에 의하여 guaiacylglycerol-β-guaiacyl ether의 合成法이 發表되었다.

1959年 Kratzl¹⁰⁾등이 Freudenberg法을 改善한 方法으로 guaiacylglycerin-β-guaiacyl ether를 合成하였으며, 1962年 Pearl¹⁹⁾등에 의하여도 phenylglycerol-β-ether構造의 化合物들이 合成되었다.

1966年 Miksche¹³⁾등이 새로운 方法으로 guaiacylglycerol-β-guaiacyl ether를 合成하였

고, β-hydroxy ester化合物의 erythro와 threo兩異性體를 分別結晶化하였으며, Adler³⁾등은 propioguaiacone을 出發物質로 하여 bromination을 거친 後 guaiacol을 添加하여 isoeugenolglycol-β-(2-methoxyphenyl)-ether를 合成하였으며, 이 化合物의 erythro와 threo 兩異性體를 分別結晶化하였다.

1975年 Nakatsubo¹⁴⁾등은 Miksche의 方法을 改善하여 ethylchloroacetate와 vanillin을 出發物質로 하는 종래의 方法보다 合成段階가 적은 簡便한 方法으로 guaiacylglycerol-β-guaiacyl ether를 合成하여 發表하였고, Lundquist¹²⁾등은 veratraldehyde와 2-methoxyphenoxy acetic acid를 出發物質로 하여 Perkin reaction과 Claisen reaction을 利用하여 α-aryloxycinnamic acid를 合成하고 hydroboration에 의하여 2-(2-methoxyphenoxy)-1-(3, 4-dimethoxyphenoxy)-1-3-propanediol을 合成하는 새로운 arylglycerol-β-arylether構造 化合物의 合成法을 發表하였다.

1980年 Hosoya⁸⁾등이 Adler등의 方法을 改善하여 acetoguaiacone을 出發物質로 하여, phenolic水酸基를 置換시키지 않고 反應을 進行시키는 簡便하고 高收率의 guaiacylglycerol-β-guaiacyl ether의 合成法을 發表하였으며, 그 合成化合物의 erythro와 threo 兩異性體를 分別結晶化하였다.

1981年 Landucci¹¹⁾등에 의해 ¹⁴C labeled 3-methoxy-4-hydroxy-α-(2-methoxyphenoxy)-β-hydroxypropiophenone의 合成, Ralph¹⁷⁾등에 의해 threo-guaiacylglycerol-β-guaiacylether 및 threo-veratrylglycerol-β-guaiacylether의 合成에 관한 論文이 發表되었으며, 1983年 Ahvonen¹⁾, 1986年 Hauteville⁶⁾등에 의하여도 arylglycerol-β-arylether構造 化合物의 새로운 合成法이 發表되었다.

또한 Nakatsubo¹⁵⁾, Kamaya⁹⁾, Ralph¹⁸⁾등에 의하여 β-O-4 結合을 갖는 3量體 리그닌모델 化合物의 合成에 관한 論文이 發表되는 등 많은 研究者들에 의하여 arylglycerol-β-arylether構造의 化合物의 合成에 관한 研究 發表가 있었다.

3. 材料 및 方法

3.1. 分析器機

合成 化合物의 一次的인 同定을 위하여 TLC aluminium sheets sailicagel 60F를, 展開溶媒는 hexan: ethylacetate(2:1 v/v)의 混液을 使用하였다. 融點은 Yanagimoto社의 micro melting point apparatus로 測定하였다.

IR spectrum은 philips社의 Infrared spectrophotometer(SP 3-300)으로 測定하였으며, $^1\text{H-NMR}$ spectrum은 varian model FT-80A NMR spectrometer와 Bruker WM-250FT NMR spectro-

meter를 使用하였으며, Mass spectrum은 Hewlett Packard社의 Mass spectrometer(HP 5985 B GC/MS)를 使用하여 分子量을 測定하였다.

3.2. 리그닌 모델化合物의 合成

本 實驗에 있어서 리그닌 모델化合物은 Fig.1의 經路를 거쳐서 合成하였다.

(1) α -Bromo-3, 4, 5-trimethoxyacetophenone(II)의 合成

市販의 3, 4, 5-trimethoxyacetophenone 5 g (0.024 moles)을 chloroform 180ml에 溶解하고 여기에 브롬 2 g (0.024 moles)을 N_2 gas下에

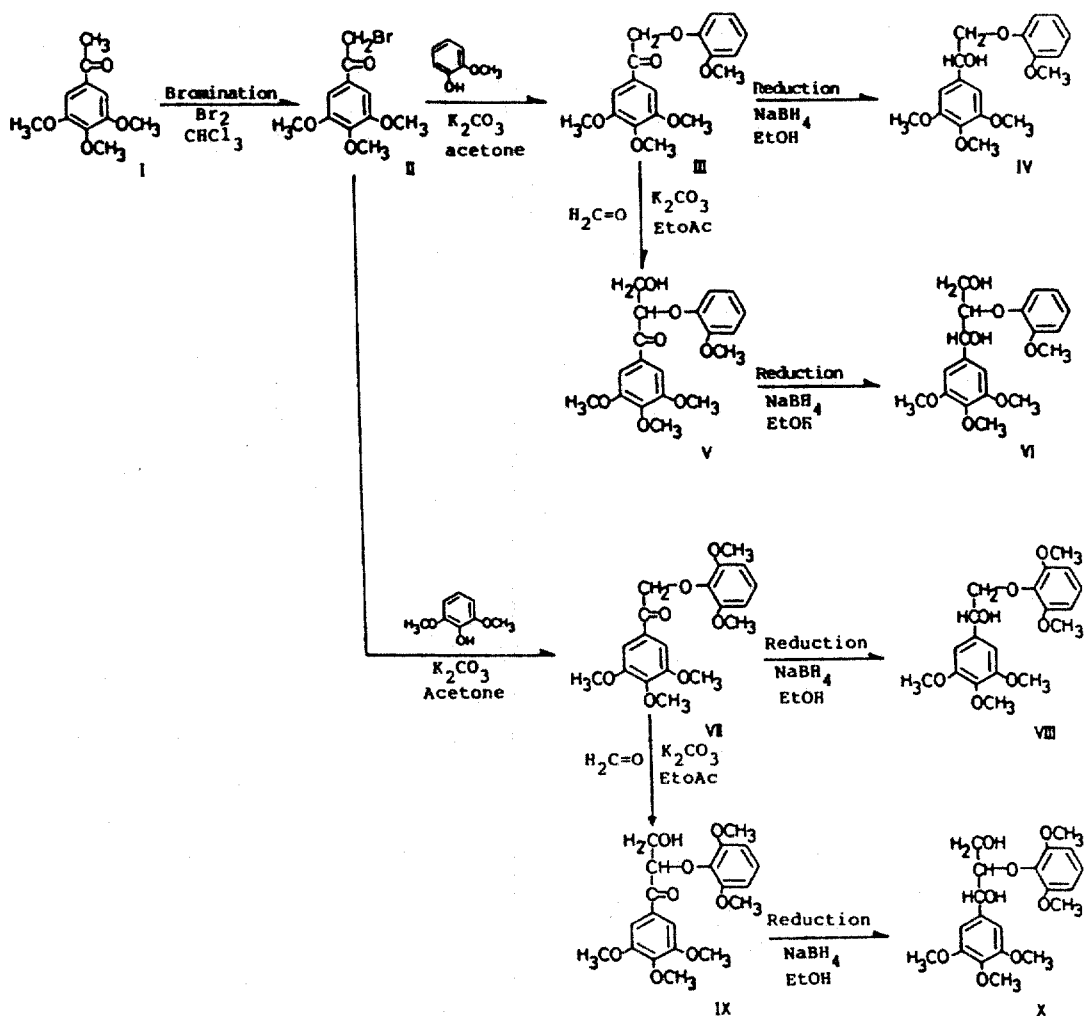


Fig. 1. Synthesis of Lignin Model Compounds of the Arylglycerol- β -arylether type (III - X)

서서히 適下하면서 攪拌 反應시켰다. 反應 終了後 反應液을 蒸溜수로 洗淨(100ml×3회)하였다. 다시 5% NaHCO₃로 洗淨한 後, 蒸溜수 洗淨을 反復했다. MgSO₄로 水分을 除去한 後 減壓下에 溶媒를 除去하였다. 그후 ethanol을 加하여 結晶化하였다.

(2) α -(2-Methoxyphenoxy)-3, 4, 5-trimethoxyacetophenone [III]의 合成

α -bromo-3, 4, 5-trimethoxyacetophenone [II] 5 g (0.017 moles), K₂CO₃ 2.4 g (0.017 moles)을 acetone 200ml에 溶解한 後, guaiacol 2.15 g (0.017 moles)를 加하여 약 4時間 가량 還流시켰다. 反應 終了後 殘餘의 K₂CO₃를 濾過하였다. 減壓下에 溶媒를 除去한 後 chloroform 150ml를 加하여 溶解시켰다. 이 溶液을 0.1N NaOH溶液으로 洗淨(120ml×3회)한 後 다시 蒸溜수로 洗淨하였다. MgSO₄를 使用하여 乾燥한 後 減壓下에 溶媒를 除去하고, ethanol을 加하여 結晶化하였다.

(3) 1-(2-Methoxyphenoxy)-2-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl)-ethanol [IV]의 合成

α -(2-methoxyphenoxy)-3, 4, 5-trimethoxyacetophenone [III] 1 g (0.003 moles)을 95% ethanol 150ml에 溶解한 後, NaBH₄ 0.23 g (0.006 moles)를 加하여 室溫에서 약 72時間 攪拌 反應시켰다. 反應 終了後 5% acetic acid溶液으로 酸性化시켜 pH 4~5가 되도록 調節하였다. 잔사를 濾過한 後, 減壓下에 溶媒를 완전히 除去하였다. chloroform 150ml를 加하여 溶解시키고, 蒸溜수 120ml로 3회 反復 洗淨하였다. MgSO₄를 使用하여 乾燥하고 減壓下에 溶媒를 완전히 除去하였다. ethanol을 加하여 結晶化하였다.

(4) 3, 4, 5-Trimethoxy- α -(2-methoxyphenoxy)- β -hydroxypropiophenone [V]의 合成

α -(2-methoxyphenoxy)-3, 4, 5-trimethoxyacetophenone [III] 2 g (0.006 moles),

K₂CO₃ 0.82 g (0.006 moles)를 ethylacetate 50ml에 溶解한 後 formaldehyde 1.2ml(37% solution)을 加하여 30±0.5°C에서 약 4時間 가량 攪拌 反應시켰다. 反應 終了後 蒸溜수로 洗淨(30ml×3회)하였다. MgSO₄를 使用하여 乾燥하고 減壓下에 溶媒를 완전히 除去하였다. ethanol을 加하여 結晶化하였다.

(5) 1-(3, 4, 5-Trimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-propandiol-1, 3 [VI]의 合成

3, 4, 5-trimethoxy- α -(2-methoxyphenoxy)- β -hydroxypropiophenone [V] 1 g (0.028 moles)을 95% ethanol 150ml에 溶解하고 이 溶液에 NaBH₄ 0.2 g (0.006 moles)을 加한 後 室溫에서 약 72時間 攪拌 反應시켰다. 反應 終了後 5% acetic acid로 酸性化시켜 pH 4~5가 되도록 調節하였다. 殘餘物을 濾過한 後 減壓下에 溶媒를 除去하고 chloroform 150ml를 加하여 溶解시켰다. 이 溶液을 蒸溜수로 洗淨(120ml×3회)하고 MgSO₄를 使用하여 乾燥하였다. 減壓下에 溶媒를 완전히 除去한 後 ethanol을 加하여 結晶化하였다.

(6) α -(2, 6-Dimethoxyphenoxy)-3, 4, 5-trimethoxyacetophenone [VII]의 合成

α -bromo-3, 4, 5-trimethoxyacetophenone [II] 5 g (0.017 moles), K₂CO₃ 2.4 g (0.017 moles)을 acetone 200ml에 溶解한 後 2, 6-dimethoxyphenol 2.7 g (0.017 moles)를 加하여 약 4時間 가량 還流시켰다. 反應 終了後 殘餘의 K₂CO₃를 濾過하였다. 減壓下에 溶媒를 除去한 後 chloroform 150ml를 加하여 溶解하였다. 이 溶液을 0.1N NaOH溶液으로 洗淨(120ml×3회)하고, 다시 蒸溜수로 洗淨하였다. MgSO₄로 乾燥하고 減壓下에 溶媒를 除去하였다. ethanol을 加하여 結晶化하였다.

(7) 1-(2, 6-Dimethoxyphenoxy)-2-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl)-ethanol [VIII]의 合成
 α -(2, 6-dimethoxyphenoxy)-3, 4, 5-tri-

methoxyacetophenone[VI] 1 g (0.028 moles)을 95% ethanol 150ml에 溶解하고 여기에 NaBH_4 0.21 g (0.006 moles)을 加하여 室温에서 약 72時間 가량 攪拌 反應시켰다. 反應 종료 後 5% acetic acid로 酸性化시켜 pH 4~5가 되도록 調節하였다. 殘餘物을 濾過하고 減壓下에 溶媒를 除去하였다. chloroform 150ml를 加하여 溶解시킨 後 蒸溜水로 洗淨(120ml×3회)하였다. MgSO_4 를 使用하여 乾燥하고 減壓下에 溶媒를 완전히 除去하였다. ethanol을 加하여 結晶化하였다.

(8) 3, 4, 5-Trimethoxy- α -(2, 6-dimethoxyphenoxy)- β -hydroxypropiophenone [IX]의 合成

α -(2, 6-dimethoxyphenoxy)-3, 4, 5-trimethoxyacetophenone [VI] 2 g (0.0055 moles), K_2CO_3 0.76 g (0.0055 moles)를 ethylacetate 50ml에 溶解한 後 formaldehyde 1ml (37% solution)을 加하여 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 약 4時間 가량 攪拌 反應시킨다. 反應 終了 後 蒸溜水로 洗淨(30ml×3회)하고 MgSO_4 를 使用하여 乾燥하였다. 減壓下에 溶媒를 완전히 除去한 後 ethanol을 加하여 結晶化하였다.

(9) 1-(3, 4, 5-Trimethoxyphenyl)-2-(2, 6-dimethoxyphenoxy)-propandiol-1, 3 [X]의 合成

3, 4, 5-trimethoxy- α -(2, 6-dimethoxyphenoxy)- β -hydroxypropiophenone [IX] 1 g (0.0026 moles)을 95% ethanol 150ml에 溶解한 後 NaBH_4 0.2 g (0.0052 moles)을 加하여 室温에서 약 72時間 가량 攪拌 反應시켰다. 反應 終了 後 5% acetic acid로 酸性化하여 pH 4~5가 되도록 調節하였다. 殘餘物을 濾過한 後 減壓下에 溶媒를 除去하였다. chloroform 150ml을 加하여 溶解하고 蒸溜水로 洗淨(120ml×3회)하였다. MgSO_4 를 使用하여 乾燥한 後 減壓下에 溶媒를 완전히 除去하였다. ethanol을 加하여 結晶化하였다.

4. 結果 및 考察

4.1. α -Bromo-3, 4, 5-trimethoxyacetophenone [II]의 合成

compound [I]을 bromo化 시켜 compound [II]를 合成하였다. 브롬의 適下는 매우 천천히 하였으며, 反應의 경과를 TLC로 체크하면서 副反應의 여부와 反應의 終末點을 찾았다. 브롬의 量이 많거나, 溫度가 높거나, 適下 速度가 빠르면 R_f 값이 조금 높은 dibromo 化合物도 많이 生成되었다.

收率은 80%였으며, 融點은 $60 \sim 62^\circ\text{C}$ 였다.

化合物 [II]의 IR spectrum에서 2810cm^{-1} , 2720cm^{-1} 와 2620cm^{-1} 에서 methyl 또는 methylene 基의 吸收가 나타났으며, 1685cm^{-1} 에 carbonyl 基 (ketone)의 伸縮振動의 吸收가 보였으며 1580cm^{-1} , 1460cm^{-1} 와 1410cm^{-1} 에서 芳香核의 骨格振動의 吸收가 나타났다. 또한 1320cm^{-1} 와 1120cm^{-1} 의 吸收는 syringyl核과 관련한 C-O의 伸縮振動의 吸收이며, 830cm^{-1} 에서 芳香核 C-H의 面外 變角 振動의 吸收가 나타났다. 특히 지문영역인 600cm^{-1} 에서 特徵적인 C-Br의 吸收가 나타나 브롬化 된 것을 確認하였다.

또한 化合物 [II]의 Mass spectrum에서 分子 ion peak는 M^+ 228(12%)이고 base ion은 m/e 195 (100%)로 나타났으며, 그 외 重要한 peak는 m/e 66.0(7%), 92.8(6.5%), 182.1(12%)로 나타나 化合物 [II]의 化學構造를 確認하였다.

4.2. α -(2-Methoxyphenoxy)-3, 4, 5-trimethoxyacetophenone [III]의 合成

化合物 [II]를 guaiacol과 反應시켜 化合物 [III]을 合成하였다.

收率은 88%였으며, 融點은 $128 \sim 132^\circ\text{C}$ 였다.

化合物 [III]의 IR spectrum에서 芳香核의 骨格振動 吸收는 1580cm^{-1} , 1500cm^{-1} , 1410cm^{-1} 에서 强하게 나타났으며, 735cm^{-1} 에서 ortho 二置換된 벤젠고리의 4개의 隣接水素의 吸收가 나타났다.

Fig.2의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 δ : 3.9(d, 12H, OCH_3), 5.2(s, 2H, CH_2), 6.9(m, 2H, Ar),

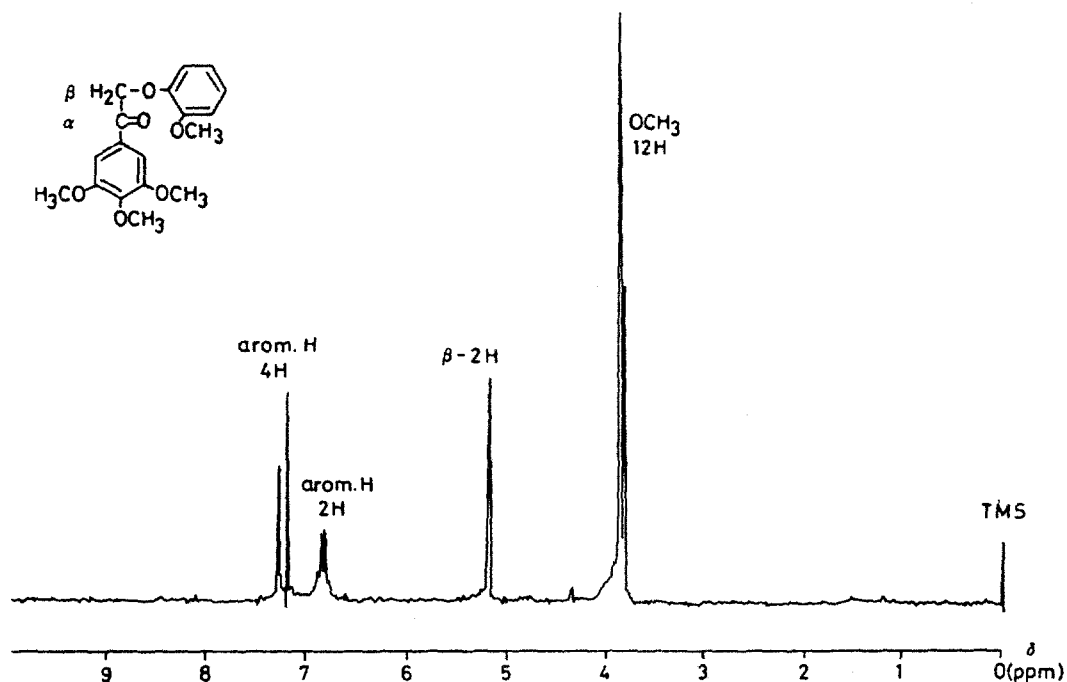


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of α-(2-methoxyphenoxy)-3, 4, 5-trimethoxyacetophenone (compound III)

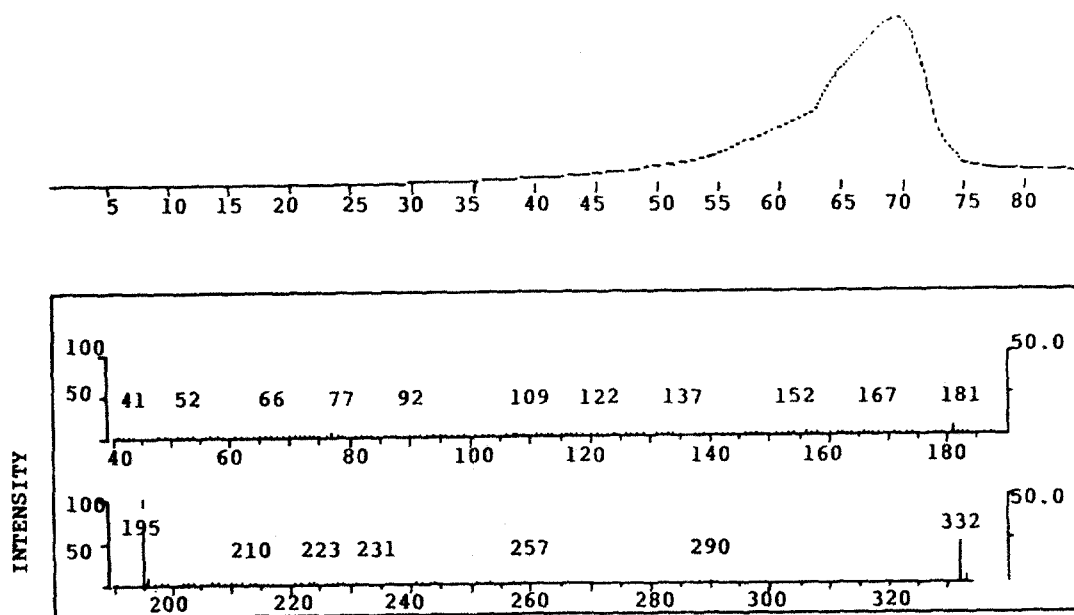


Fig. 3. Mass spectrum of α-(2-methoxyphenoxy)-3, 4, 5-trimethoxyacetophenone (compound III)

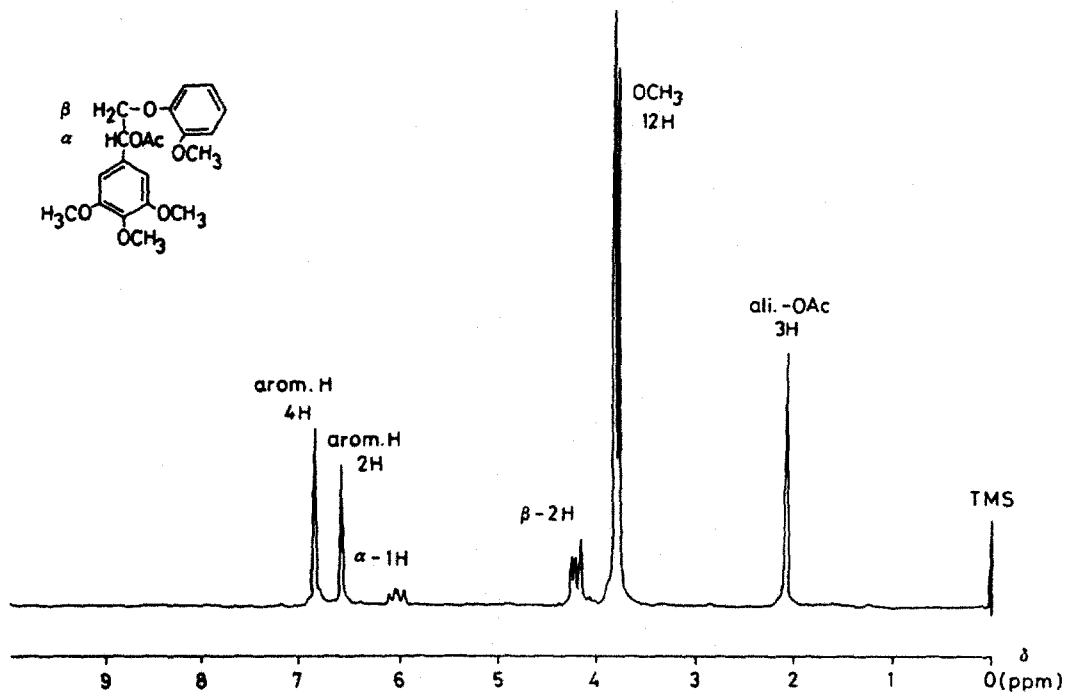


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum 1-(2-methoxyphenoxy)-2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-ethanol (compound IV) acetate

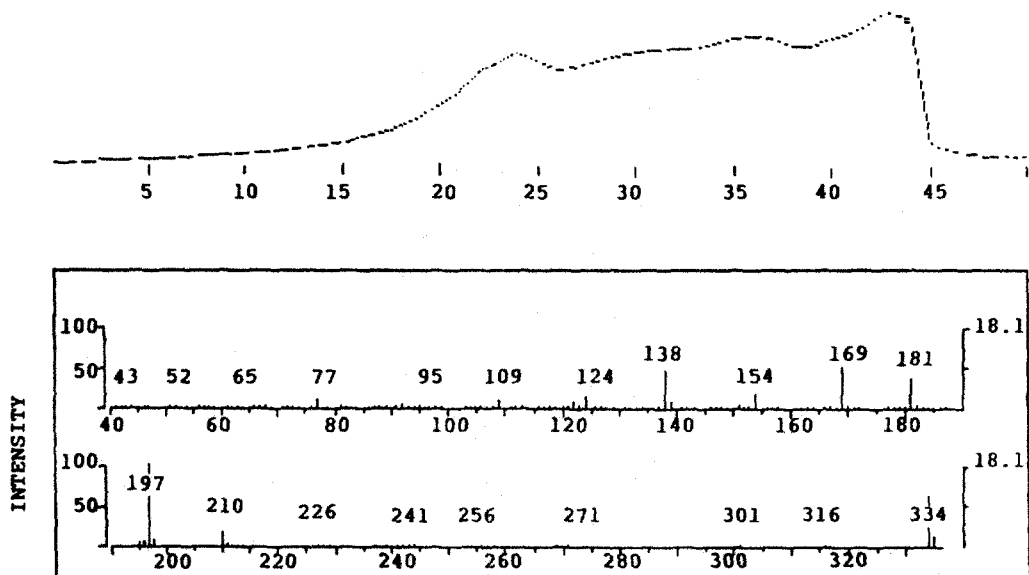


Fig. 5. Mass spectrum of 1-(2-methoxyphenoxy)-2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-ethanol (compound IV)

7.2, 7.3(s, 4H, Ar)와 같이 chemical shifts가 나타났다.

Fig.3은 化合物(III)의 Mass spectrum으로서 分子 ion peak는 M^+ 332(4.3%)였고, base ion peak는 195(100%)였으며, 그의 重要的 peak는 m/e 137(3.2%), 152(2.9%), 167(2.8%), 181(7.3%)로 나타나 化合物(III)의 合成을 同定하였다.

4.3. 1-(2-Methoxyphenoxy)-2-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl)-ethanol (IV)의 合成

化合物(III)을 $NaBH_4$ 로 還元시켜 化合物(IV)를 合成하였다.

收率은 87%였으며, 融點은 $70\sim 72^\circ C$ 였다.

化合物(IV)의 IR spectrum에서 $1680cm^{-1}$ 附近에 나타났던 ketone基의 吸收가 사라지고 $3500cm^{-1}$ 에 水酸基의 吸收가 强하게 나타나 ketone基의 水酸基로의 還元을 確認할 수 있었다.

Fig. 4는 化合物(IV)를 acetyl化하여 測定한 1H

-NMR spectrum으로서 各各의 signal은 δ : 2.6 (s, 3H, ali-OAc), 3.9(d, 12H, OCH_3), 4.2(m, 2H, CH_2), 6.0 (t, 1H, CH), 6.7, 6.9(s, 6H, Ar)와 같이 歸屬되었다.

Fig 5의 Mass spectrum에서 分子 ion peak는 M^+ 334(61%)였고 base ion peak는 m/e 197(100%)로 나타났으며, 그 外의 重要的 peak는 m/e 124(15.7%), 138(47.9%), 154(21.1%), 169(54.8%), 181(39.8%), 210(17.4%)와 같이 나타나 化合物(IV)의 化學構造를 確認하였다.

4.4. 3, 4, 5-Trimethoxy- α -(2-methoxyphenoxy)- β -hydroxypropiophenone (V)의 合成

化合物(III)에 formaldehyde를 添加하여 化合物(V)를 合成하였다.

收率은 78%로 조금 낮았으며, 融點은 $90\sim 94^\circ C$

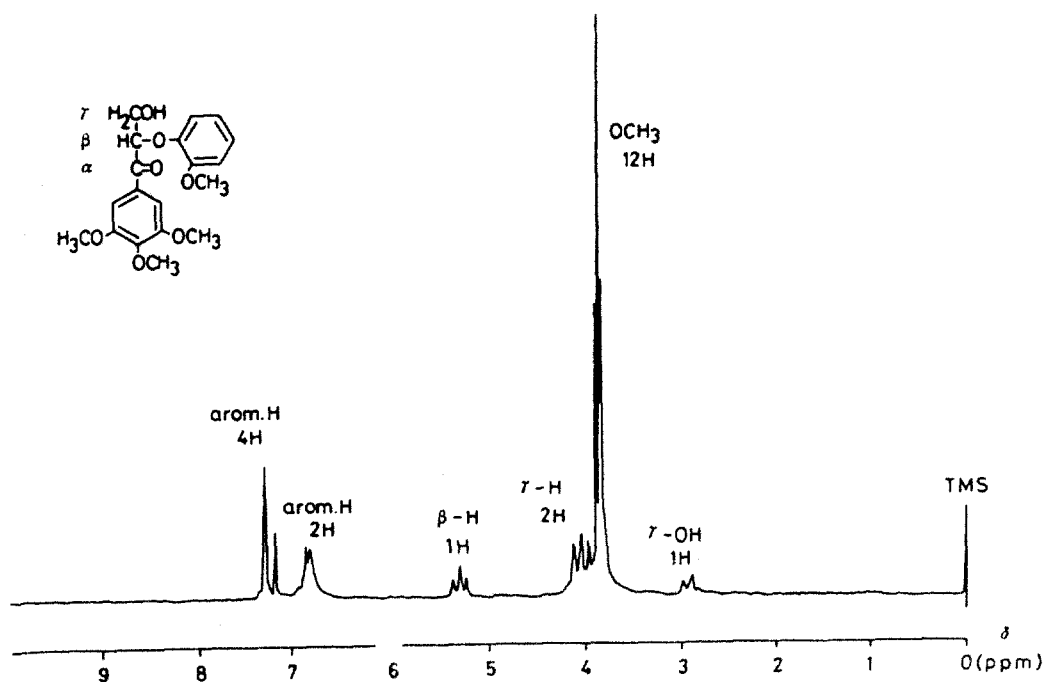


Fig. 6. 1H -NMR spectrum of 3, 4, 5-trimethoxy- α -(2-methoxyphenoxy)- β -hydroxypropiophenone (compound V)

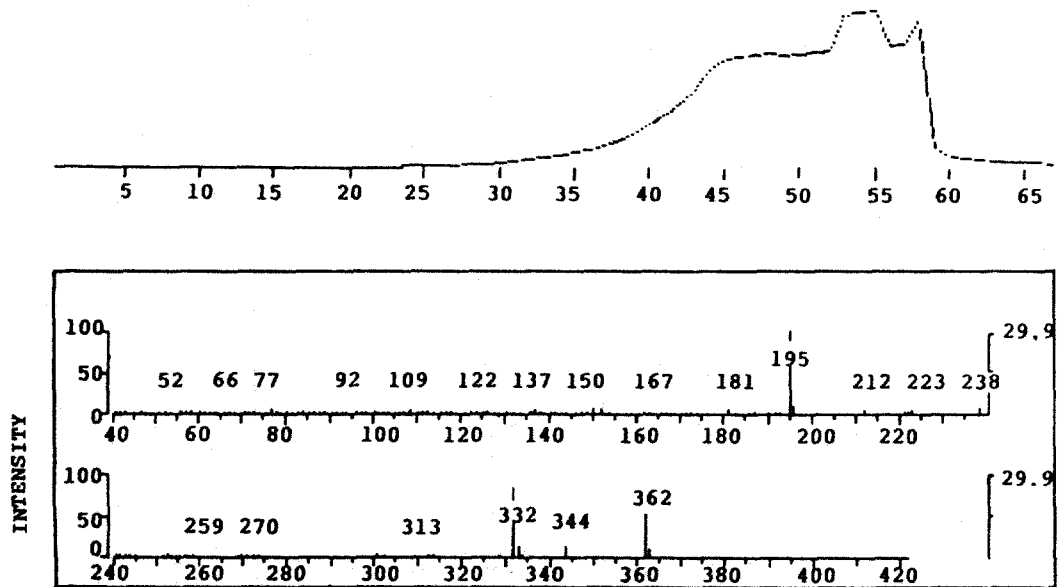


Fig. 7. Mass spectrum of 3,4,5-trimethoxy- α -(2-methoxyphenoxy)- β -hydroxypropiophenone (compound V)

였다.

化合物[V]의 IR spectrum에서 3500cm^{-1} 에 수산기의伸縮振動이 강하게 보이고, 1680cm^{-1} 에서 carbonyl(ketone)기의伸縮振動이吸收가 나타나 formaldehyde가添加된 것을 確認하였다.

Fig. 6의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 各各의 signal은 다음과 같이 歸屬시킬 수 있다. δ : 2.9(m, H, γ -OH), 3.85(m, 12H, OCH_3), 4.0(m, 2H, γ -H), 5.34(m, 1H, β -H), 6.9(m, 2H, Ar), 7.25, 7.36(s, 4H, Ar)와 같이 確認하였다.

Fig. 7는 化合物[V]의 Mass spectrum으로서 分子 ion peak M^+ 362(1.7%)였고, base ion은 m/e 195(100%)였으며 그 外의 重要한 peak m/e 137(5%), 150(7.0%), 167(4.1%), 181(5.9%), 332(2.6%)로 나타나 化合物[V]의 化學構造를 同定하였다.

4.5. 1-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-propandiol-1,3 [VI]의 合成

化合物[V]를 NaBH_4 로 還元시켜 化合物[VI]을

合成하였다.

化合物[VI]을 結晶化되지 않고 syrup狀의 物質로 얻어졌다. 收率은 84%였다.

化合物[VI]의 IR spectrum에서 1680cm^{-1} 附近에 나타났던 ketone기의吸收가 사라지고 3450cm^{-1} 에 상당히 큰 수산기伸縮振動의吸收가 보여져 ketone기가 수산기로 還元된 것을 確認할 수 있었다.

Fig. 8은 化合物[VI]의 acetate $^1\text{H-NMR}$ spectrum으로서 各各의 signal은 δ : 2.0(d, 6H, ali-OAc), 3.75(d, 12H, OCH_3), 4.27(m, 2H, γ -H), 4.65(m, 1H, β -H), 5.95(d, 1H, α -H), 6.64(d, 2H, Ar), 6.8(d, 4H, Ar)와 같이 歸屬되었다.

Fig. 9의 Mass spectrum에서 分子 ion peak는 M^+ 364(4.9%)였고, base ion peak는 m/e 196(100%)로 나타났으며, 그 外의 重要한 peak는 m/e 124(11.9%), 138(15.9%), 150(87.6%), 154(13.4%), 169(28.3%), 181(15.1%)와 같이 나타나 合成 化合物의 化學構造를 確認하였다.

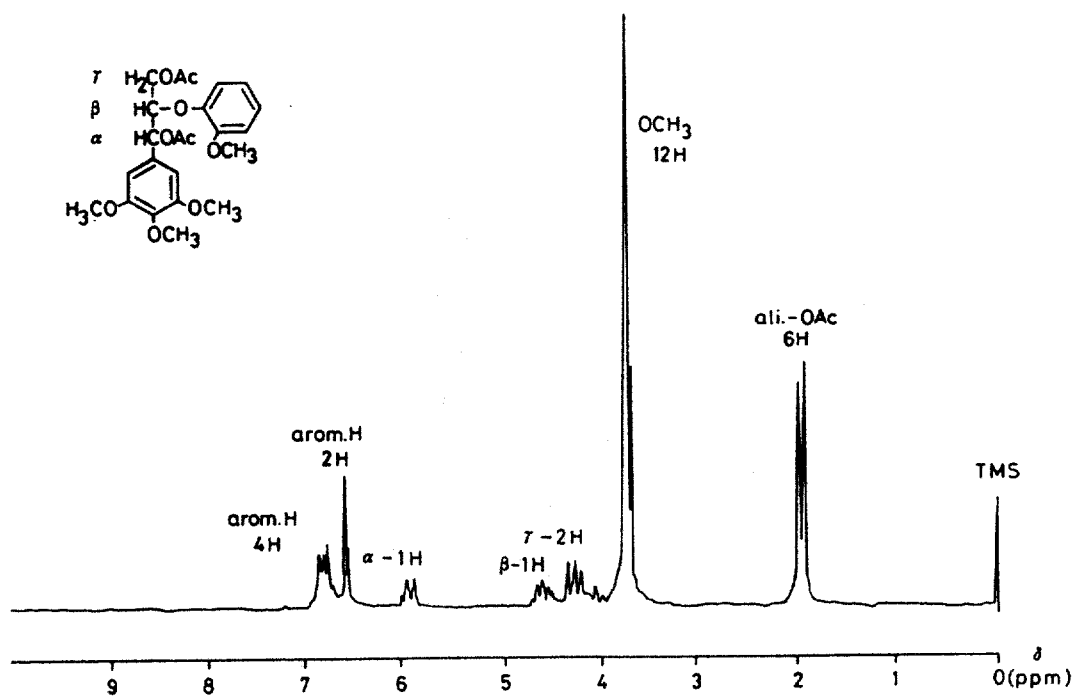


Fig. 8. ¹H-NMR spectrum of 1-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-propandiol-1, 3 (compound VI) diacetate

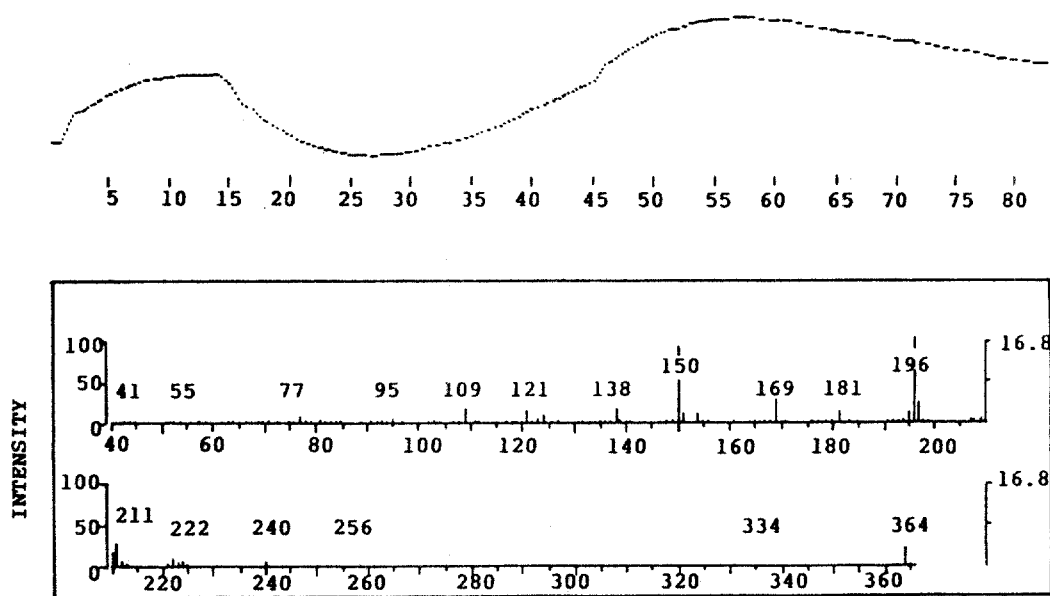


Fig. 9. Mass spectrum of 1-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-propandiol-1, 3 (compound VI)

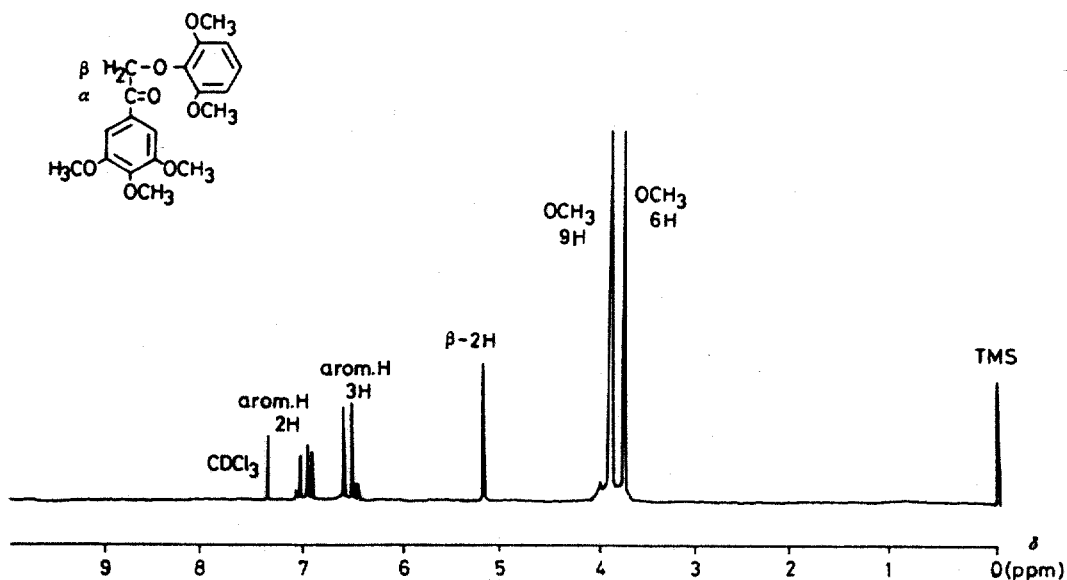


Fig. 10 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of α -(2,6-dimethoxyphenoxy)-3,4,5-trimethoxyacetophenone (compound VII)

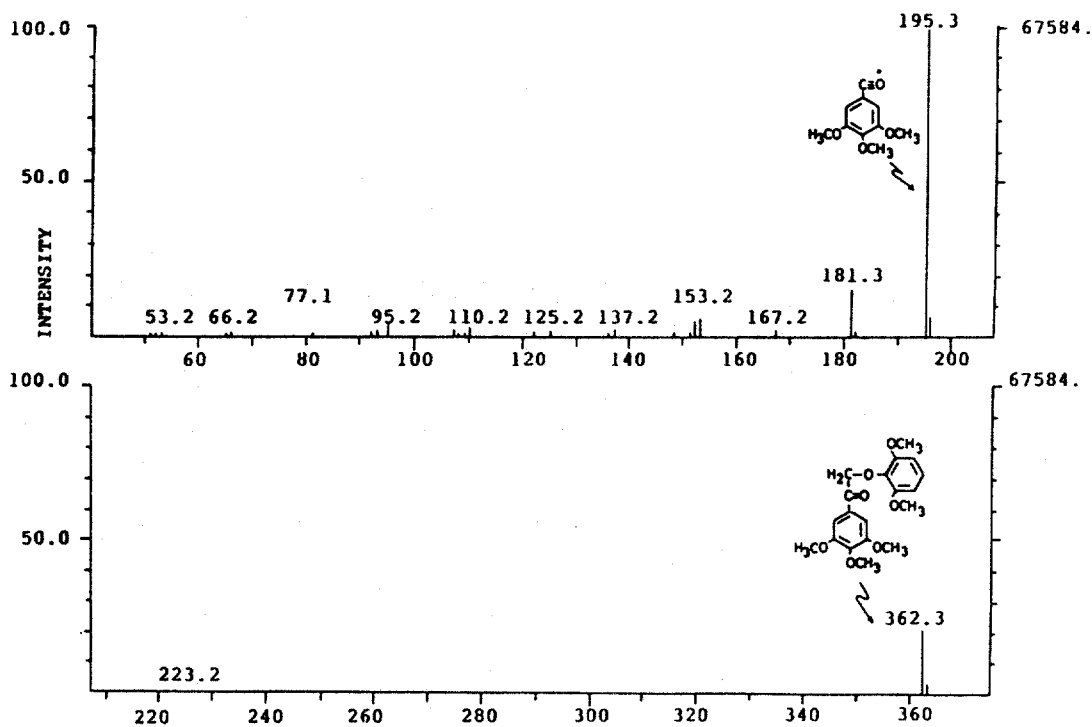


Fig. 11. Mass spectrum of α -(2,6-dimethoxyphenoxy)-3,4,5-trimethoxyacetophenone (compound VII)

4.6. α -2, 6-Dimethoxyphenoxy)-3, 4, 5-trimethoxyacetophenone (VII)의 合成

化合物(II)에 2, 6-dimethoxyphenol을 反應시켜 化合物(VII)을 合成하였다.

收率は 87.5%였으며, 融點은 116~118°C 였다.

化合物(VII)의 IR spectrum에서 1680cm^{-1} 에 carbonyl(ketone)基의 吸收가 나타났으며, 1585cm^{-1} 와 1475cm^{-1} 에 芳香核의 骨格振動에 관한 吸收가 强하게 보였으며, 600cm^{-1} 에 나타났던 C-Br의 吸收가 사라지고, 720cm^{-1} 와 770cm^{-1} 에 三置換된 벤젠고리의 세개의 隣接水素에 關聯된 吸收가 나타났다.

Fig. 10의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 δ : 3.8(s, 6H, OCH_3), 3.9(s, 9H, OCH_3), 5.1(s, 2H, CH_2), 6.6(m, 3H, Ar), 7.0(m, 2H, Ar)와 같이 chemical shifts가 나타났다.

Fig. 11의 Mass spectrum에서 分子 ion peak는 $M^+ 362(21\%)$ 였고, base ion peak는 $m/e 195(100\%)$

였으며, 그 外의 重要한 peak는 $m/e 137(4.0\%)$, $153(8.1\%)$, $181(17.0\%)$ 로 나타나 化合物(VII)의 化學構造를 同定하였다.

4.7 1-(2, 6-Dimethoxyphenoxy)-2-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl)-ethanol (VIII)의 合成

化合物(VII)을 NaBH_4 로 還元시켜 化合物(VIII)을 合成하였다.

收率は 87%였으며, 融點은 88~90°C 였다.

化合物(VIII)의 IR spectrum에서 1680cm^{-1} 附近에 나타났던 ketone基의 吸收가 사라지고 3500cm^{-1} 에 水酸基 伸縮振動的 吸收가 强하게 보여져 ketone基가 水酸基로 還元된 것을 確認하였다.

Fig. 12의 $^1\text{H NMR}$ spectrum에서 各各의 signal 은 δ : 2.05(s, 3H, ali-OAc), 3.8(d, 15H, OCH_3), 4.2(m, 2H, β -H), 5.9(m, 1H, α -H), 6.59(m, 3H, Ar), 6.9(m, 2H, Ar)로 歸屬되었다.

Fig. 13의 Mass spectrum에서 分子 ion peak는 $M^+ 364(7\%)$ 였고, base ion peak는 $m/e 154$

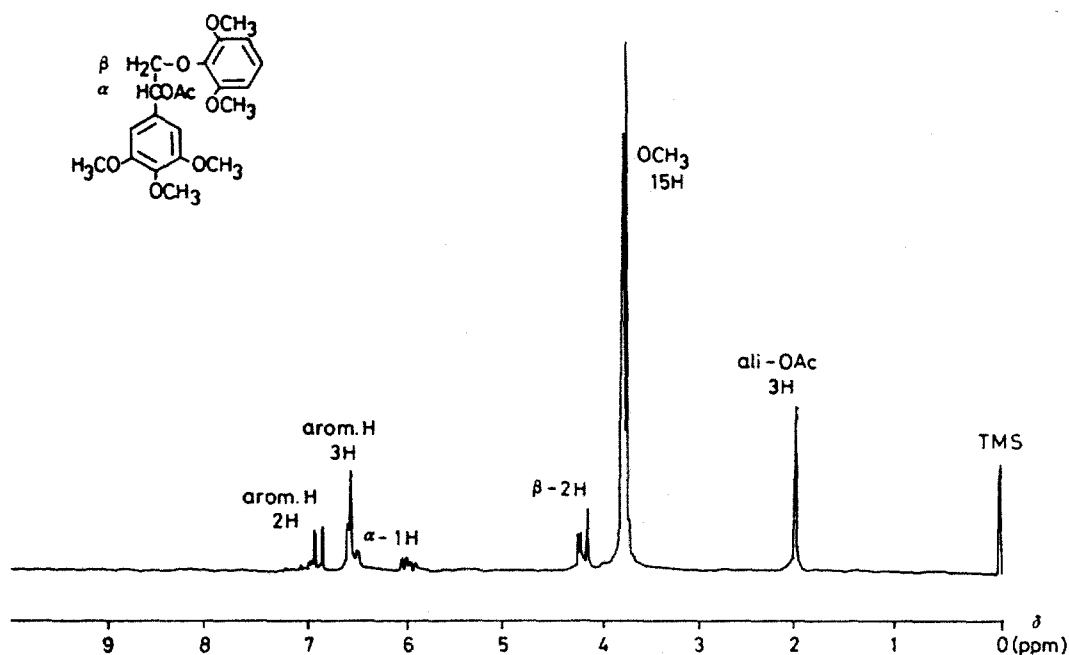


Fig. 12. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 1-(2, 6-dimethoxyphenoxy)-2-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl)-ethanol (compound VIII) acetate

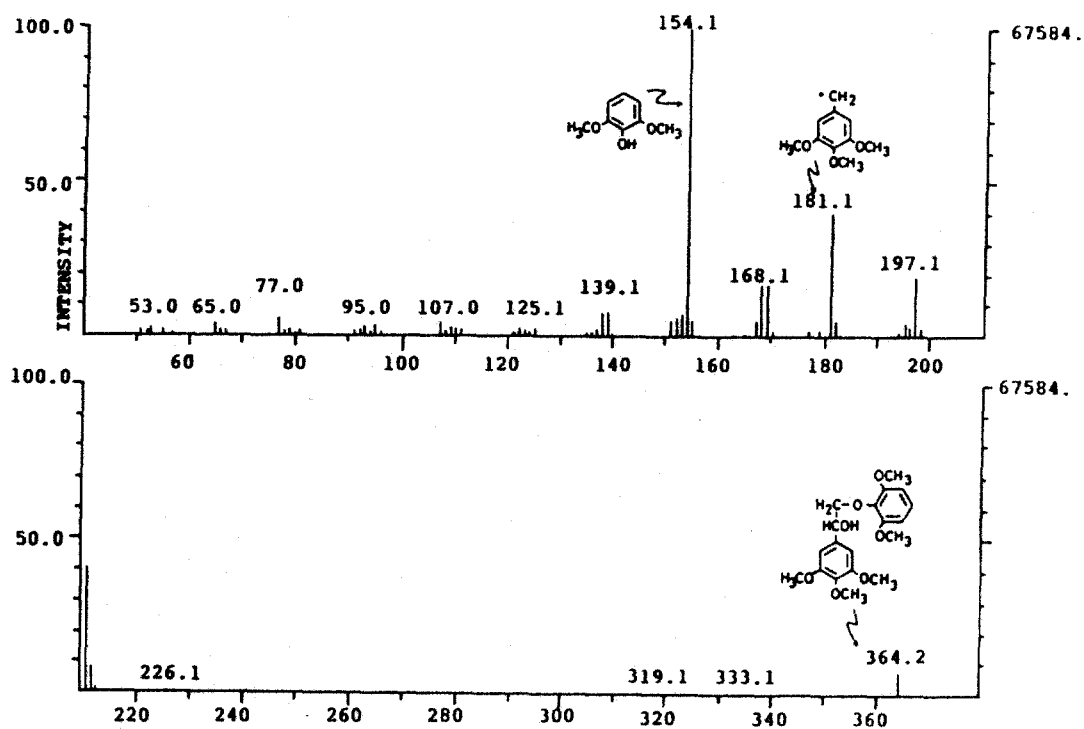


Fig. 13. Mass spectrum of 1-(2,6-dimethoxyphenoxy)-2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-ethanol (compound VIII)

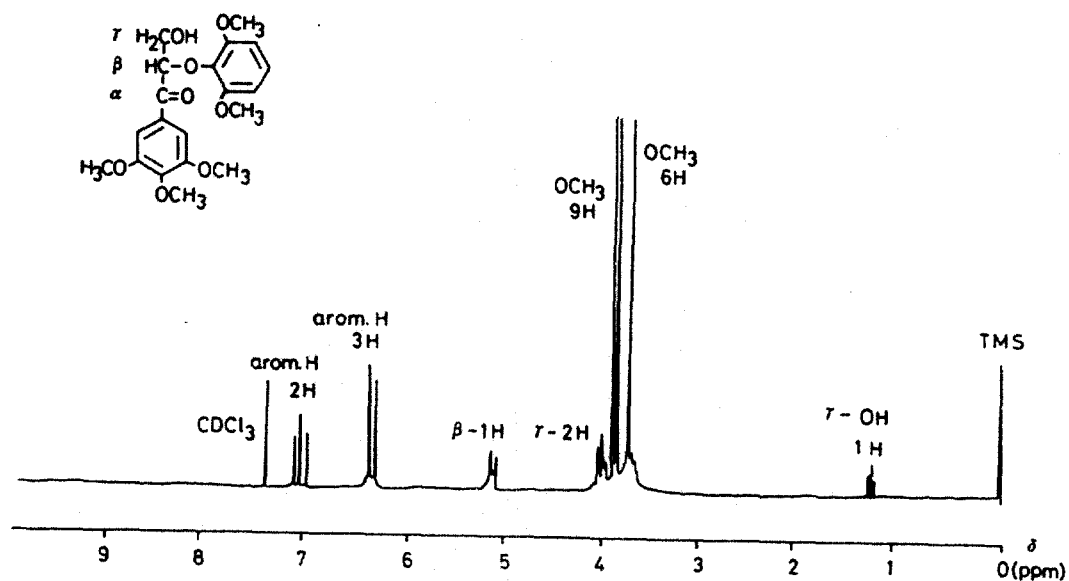


Fig. 14. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 3,4,5-trimethoxy- α -(2,6-dimethoxyphenoxy)- β -hydroxypropiophenone (compound IX)

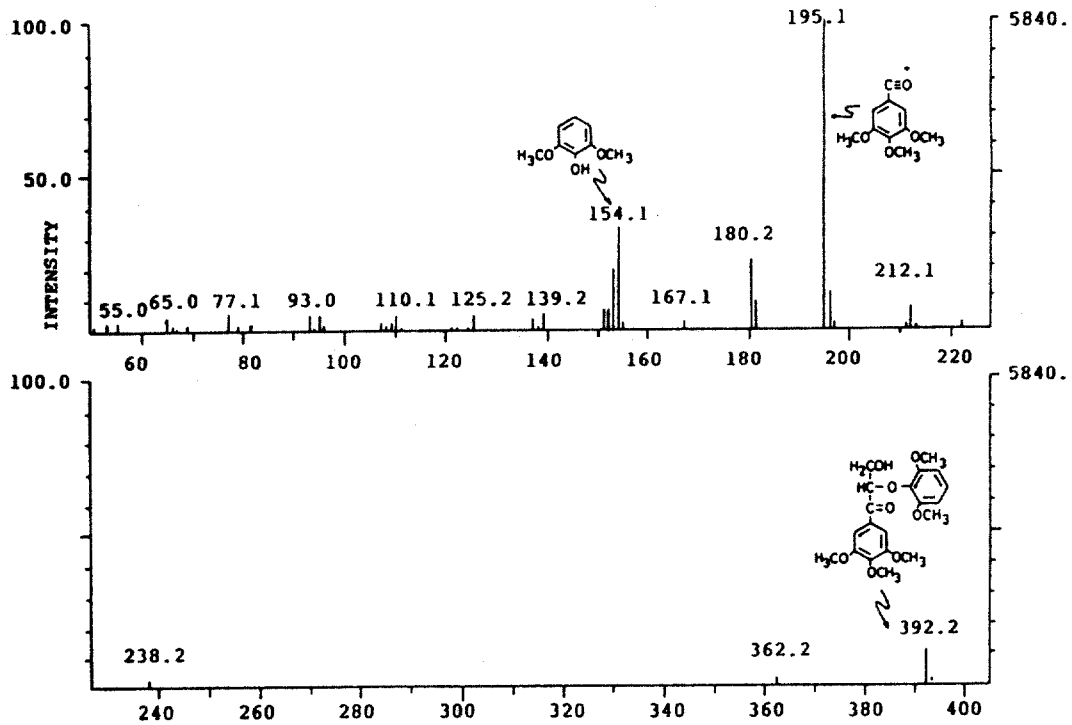


Fig. 15. Mass spectrum of 3,4,5-trimethoxy- α -(2,6-dimethoxyphenoxy)- β -hydroxypropiophenone (compound IX)

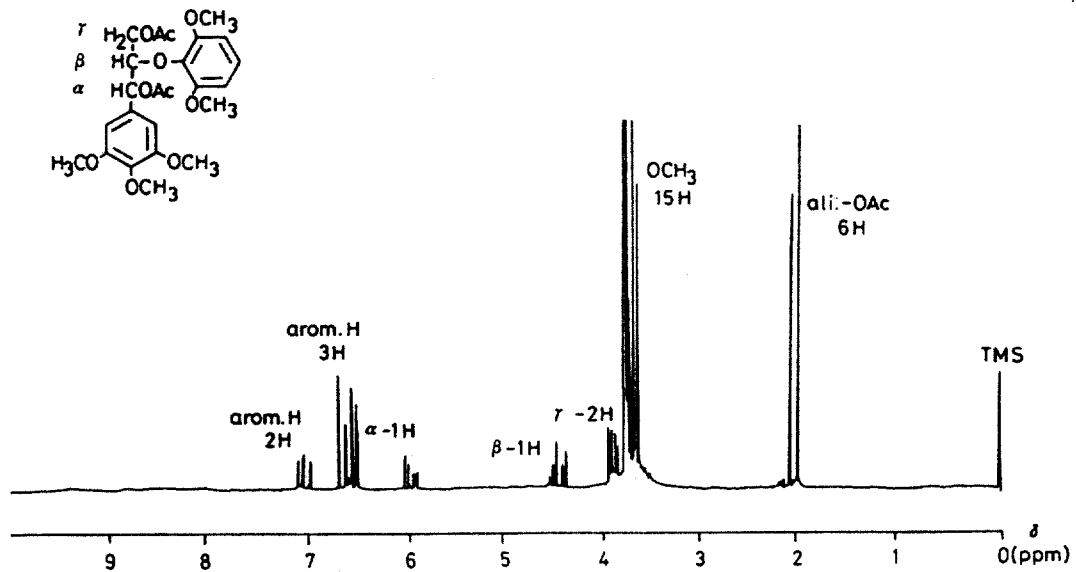


Fig. 16. ^1H -NMR spectrum of 1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-(2,6-dimethoxyphenoxy)-propandol-1,3 (compound X) diacetate

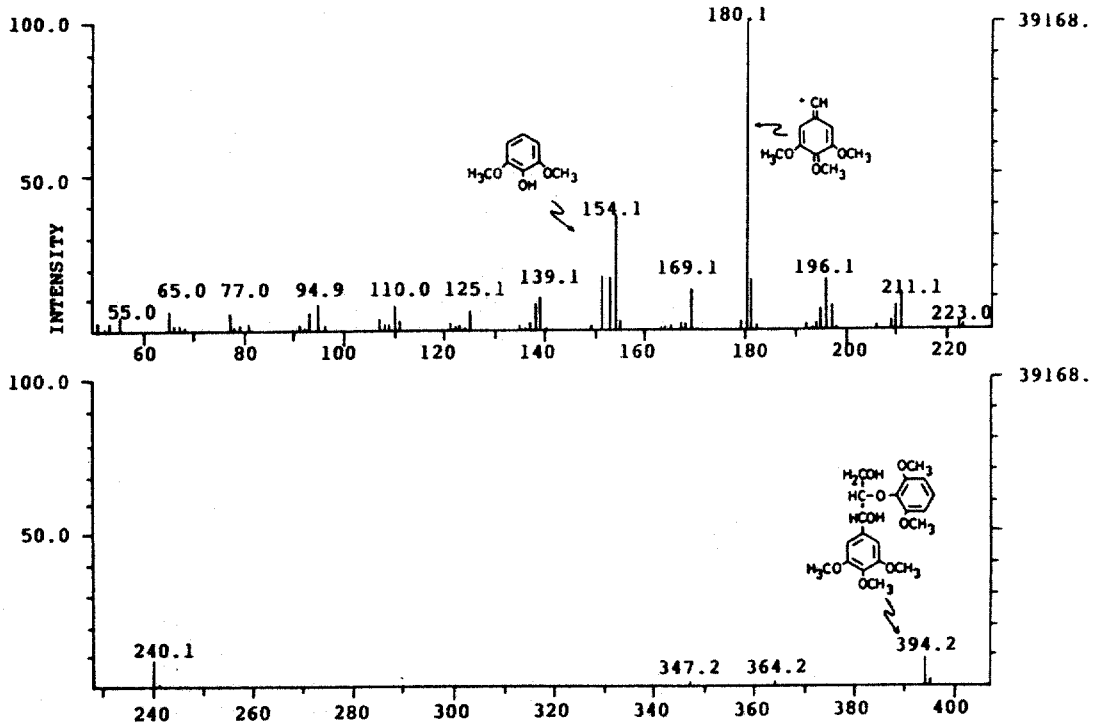


Fig. 17. Mass spectrum of 1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-(2,6-dimethoxyphenoxy)-propanediol-1,3 (compound X)

(100%)로 나타났고, 그 외의 중요한 peak로는 139 (95%), 168(18.3%), 181(39%), 197(20%), 210 (40.5%)와 같이 나타나 化合物(VIII)의 化學構造를 確認하였다.

4.8. 3,4,5-Trimethoxy- α -(2,6-trimethoxyphenoxy)- β -hydroxypropiofenon [IX]의 合成

化合物(VII)에 formaldehyde를 添加하여 化合物 [IX]을 合成하였다.

收率は 83%였으며, 融點은 74~75°C 였다.

化合物 [IX]의 IR spectrum에서 1680 cm^{-1} 에 ketone基 伸縮振動의 吸收가, 3500 cm^{-1} 에서 水酸基 伸縮振動의 吸收가 强하게 나타나 formaldehyde가 添加된 것을 確認할 수 있었다.

Fig. 14의 ^1H NMR spectrum에서는 δ : 1.3(m, 1H, γ -H), 3.7(s, 6H, OCH_3), 3.85(d, 9H, OCH_3),

4.0(m, 2H, γ - CH_2), 5.1(d, 1H, β -H), 6.6(d, 3H, Ar), 7.0(m, 2H, Ar)와 같이 chemical shifts가 나타났다.

Fig. 15의 Mass spectrum에서 分子 ion peak는 M^+ 392(11%)였고, base ion peak는 m/e 195 (100%)였으며, 그 외의 중요한 peak로는 m/e 154 (33%), 180(22%), 212(8.3%)와 같이 나타나 化合物 [IX]의 合成을 同定하였다.

4.9 1-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-2-(2,6-dimethoxyphenoxy)-propanediol-1,3 [X]의 合成

化合物 [IX]을 NaBH_4 로 還元시켜 化合物 [X]을 合成하였다.

化合物 [X]은 結晶化되지 않고 syrup狀의 物質로 얻어졌으며, 收率は 85%였다.

化合物 [X]의 IR spectrum에서 1680 cm^{-1} 附近에 나타났던 ketone基 伸縮振動의 吸收가 없어지고

3500cm⁻¹에 水酸基 伸縮振動의 吸收가 상당히 크게 나타나 ketone基가 水酸基로 還元된 것을 確認할 수 있었다.

Fig. 16은 化合物[X]을 acetyl化하여 測定한 ¹H NMR spectrum으로서 各各의 signal은 δ : 2.0(d, 6H, ali-OAc), 3.8(m, 15H, OCH₃), 3.9(m, 2H, γ-CH₂), 4.5(m, 1H, β-CH), 6.1(m, 1H, α-CH), 6.6(m, 3H, Ar), 7.0(m, 2H, Ar)로 歸屬되었다.

Fig. 17은 化合物[X]의 Mass spectrum으로서 分子 ion peak는 M⁺ 394(10%)였으며, base ion peak는 m/e 180(100%)로 나타났고, 그 外의 重要한 peak는 m/e 139(12%), 154(39%), 169(13%), 196(18%), 211(12%), 240(9%)로 나타나 化合物[X]의 化學構造를 確認하였다.

5. 結 論

리그닌 모델 化合物중 重要한 arylglycerol-β-arylether構造의 二量體 化合物(Ⅲ~X)를 3,4,5-trimethoxyacetophenone [I]을 出發物質로 하여 3段階 또는 4段階를 거쳐서 合成하여 IR, ¹H-NMR, Mass spectrum에 의하여 그 化學構造를 確認하였다.

本 研究에서의 리그닌 모델 化合物의 合成은 순수 리그닌 化學 側面에서의 合成研究의 重要性뿐만 아니라, 合成 化合物[IV], [VI], [VIII], [X]은 리그닌의 微生物 分解(biodegradation), 水素化 分解(hydrogenolysis), 熱分解(pyrolysis), 酸化 分解(oxidation), 藍素化 分解(chlorination), 펄프의 漂白實驗(pulp bleaching)등 여러가지 研究分解의 基礎 試料로서 活用될 것이며, 中間 生成物인 化合物(Ⅲ), [V], [VII], [IX] 또한 리그닌의 光化學 反應이나 펄프 漂白時의 리그닌의 反應을 調査하기에 有用한 모델 化合物로서 活用될 것이다.

參 考 文 獻

- Adler, E., B. O. Lindgren and U. Saden, 1954. The beta-guaiacyl ether of alpha-veratrylglycerol as a lignin model, Svensk. Papperstid, 15: 245-254.
- Adler, E. and E. Eriksoo, 1955. Guaiacylglycerol and its β-guaiacyl ether, Acta Chem. Scand., 9: 341-342.
- Adler, E., S. Delin and G. E. Miksche, 1955. Synthesis of isoeugenolglykol-β-(2-me-thoxyphenyl)-äthers, Acta Chem. Scand., 20: 1035-1037.
- Ahvonon, T., C. Brunow., P. Kristersson and K. Lundquist, 1983. Stereoseletive synthesis of lignin model compounds of β-O-4 and β-1 types, Acta Chem. Scand., 37: 845-849.
- Freudenberg, K. and W. Eisenhut, 1955. Synthese des guajacylglycerin-β-coniferyl-äther und weitere versuche in zusammenhang mit dem lignin. Chem. Ber., 88: 626-633.
- Hauteville, P. M. and M. C. Duclos-Jordan, 1986. Synthese d'oligolignols de type β-O-4, Holzforschung, 40(5): 293-298.
- Higuchi, T., M. Tanahashi and F. Nakatsubo, 1973. Acidolysis of bamboo lignin III. Estimation of arylglycerol-β-arylether group, Wood Research, 54: 9-18.
- Hosoya, S., K. Kanazawa, H. Kaneko and J. Nakano, 1980. Synthesis of guaiacylglycerol-β-guaiacyl ether. Mokuzai Gakkaishi, 26(2): 118-121.
- Kamaya, Y., F. Nakatsubo and T. Higuchi, 1980. Synthesis of a trimeric lignin model compound composed of β-O-4 and syringaresinol substructure, Mokuzai Gakkaishi, 26(7): 471-475.
- Kratzl, K., W. Kisser, J. Gratzl and H. Silbernagal, 1959. Der β-guaiacylather des guajacylglycerins, seine umwandlung in coniferylaldehyde und verschiedene andere aryl propan-derivate, Monatsh. Chem., 90: 771-782.

1. Adler, E., B. O. Lindgren and U. Saden, 1954. The beta-guaiacyl ether of alpha-veratrylglycerol

11. Landucci, L. L., S. A. Gaddes and T. K. Kirk, 1981, Synthesis of ^{14}C Labeled 3-methoxy-4-hydroxy- α -(2-methoxyphenoxy)- β -hydroxypropiophene, a lignin model compound, *Holzforchung*, 35: 67-70.
12. Lundquist, K., and S. Remmerth, 1975. New synthesis routes to lignin model compounds of the arylglycerol- β -arylether type, *Acta Chem., Scand.*, B29.
13. Miksche, G. E., J. Gratzl and M. Fried-Matzka, 1966. Zur synthese der beiden diastomeren formen des guajacylcerin- β -(2-methoxyphenyl)-äthers und des guajacylglycerins, *Acta Chem. Scand.*, 20: 1038-1043.
14. Nakatsubo, F., K. Sato and T. Higuchi, 1975. Synthesis of guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether, *Holzforchung*, 29(5): 165-168.
15. Nakatsubo, F. and T. Higuchi, 1980. Synthesis of trimeric lignin model compounds composed of phenylcoumaran and β -O-4-structures. *Mokuzai Gakkaishi*, 26(1): 31-36.
16. Namba, J., F. Nakatsubo and T. Higuchi, 1980. Synthesis of trimeric lignin model compound composed of β -O-4- and β -1 structures *Mokuzai Gakkaishi*, 26(6): 426-431.
17. Ralph, T. and R. A. Young, 1981. Synthesis of the lignin model compounds threo-guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether and threo-*over* atrylglycerol- β -guaiacylether, *Holzforchung*, 35(1): 39-41.
18. Ralph, J., 1986. Synthesis of trimeric lignin model compounds composed of β -aryl ether and phenylcoumaran structures, *Holzforchung*, 40 (1): 23-30.
19. Pearl, I. A. and J. Gratzl, 1962. Studies on lignin and related products. XVI. Synthesis of liginin model compounds of the phenylglycerol β - ether and related series, *J. Org. Chem.*, 27: 2111-2114.
20. Sarkanen, K. V. and C. H. Ludwig, 1971. *Lignins*, John Wiley Sons, Inc., New York.