

Gaschromatographische Analyse von Ligninoxydationsprodukten

IV.* Zur Struktur des Lignins der Birke

SAM LARSSON und GERHARD E. MIKSCHÉ

Institutionen för Organisk Kemi, Chalmers Tekniska Högskola och Göteborgs Universitet, Fack, S-402 20 Göteborg 5, Schweden

Björkman-Lignin aus Birkenholz wurde methyliert und in zwei Stufen (KMnO_4 bei pH 11–12 und H_2O_2 bei pH 9–10) oxydativ abgebaut. Ebenso wurde mit einem Björkman-Lignin (Birke) verfahren, das vor dem oxydativen Abbau mit NaOH-CuO aufgeschlossen worden war. Die resultierenden Gemische an Carbonsäuren wurden mit Diazomethan verestert; die Methylester der acht wichtigsten Abbausäuren konnten gaschromatographisch getrennt und quantitativ bestimmt werden. Aus den Ausbeuten an diesen Estern in den beiden Abbaubersuchen wurde die Frequenz der wichtigsten Verknüpfungstypen von Phenylpropaneinheiten im Birkenlignin ermittelt.

Durch einen in zwei Stufen (KMnO_4 bei pH 11–12 und H_2O_2 bei pH 9–10) erfolgenden Abbau von methylierten Ligninpräparaten (Fichte) wurden Gemische aromatischer Carbonsäuren erhalten,^{1a-c} deren Hauptkomponenten gaschromatographisch als Methylester aufgetrennt und quantitativ bestimmt werden konnten. Daneben wurde eine Anzahl von in kleinen Mengen auftretenden Carbonsäuren identifiziert. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Abbaumethode auf ein Laubholzlignin (Birke, *Betula verrucosa*) angewendet. Aus den Ausbeuten an den Methylestern der Abbausäuren konnte die Frequenz der wichtigsten Verknüpfungstypen von Phenylpropaneinheiten im Birkenlignin ermittelt werden.

Beim oxydativen Abbau eines nach Björkman² dargestellten »milled wood lignin« (Björkman-Lignin) aus Birke, das vor der Oxydation methyliert worden war, entstanden als Hauptprodukte die Säuren I–VIII; sie wurden als Methylester (Ia–VIIIa) gaschromatographisch getrennt und quantitativ bestimmt (Tab. 1, Versuch 1). Diese Säuren stammen aus solchen Einheiten, deren phenolische Hydroxylgruppe im Lignin nicht veräthert und somit der Me-

* III. Mitteilung siehe Lit. 1c.

thylierung zugänglich war. Die mengenmässig dominierende Abbausäure war die Veratrumsäure (I); an zweiter Stelle folgte die Trimethylgallussäure (II). Diese beiden Abbauprodukte entsprechen den phenolischen Guajacyl- (IX, R=H) bzw. Syringylpropaneinheiten* (X, R=H) in den «nicht kondensierten» Strukturtypen Ib und IIb des unbehandelten Lignins. Anissäure wurde nur in Spuren aufgefunden (vergl. auch Lit. 3). Aus den «C-kondensierten» phenolischen (R=H) Strukturen IIIb, IVb, Vb und VIIIb entstanden Isohemipinsäure (III), Metahemipinsäure (IV), 3,4,5-Trimethoxy-phthalsäure (V) sowie 5,5'-Dehydro-diveratrumsäure (VIII), und aus den «O-kondensierten» *o*-Hydroxy-diarylätherstrukturen (R=H) VIb und VIIb die Dicarbonsäuren VI und VII.

Tabelle 1. Ausbeuten an Methylestern (in mg/100 mg Lignin) beim oxydativen Abbau von methyliertem Birkenlignin.

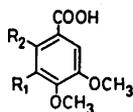
Versuch	Ligninpräparat ^a (Birke)	Methylester								
		Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	Ia—VIIIa
1	Björkman-Lignin	3,2	2,2	0,4	0,3	0,2	0,2	0,8	0,3	7,6
2	Björkman-Lignin nach Sulfatkochung	6,8	14,9	1,5	0,4	0,4	0,4	1,6	1,1	27,1
3	Björkman-Lignin nach Acidolyse	6,0	14,7	0,5	0,4	1,0	0,2	1,0	0,2	24,0
4	Björkman-Lignin nach Sodakochung in Gegenwart von CuO	10,2	20,9	1,4	0,3	0,2	0,4	2,1	1,7	37,2
5	Holzmehl, in der Kugelschwingmühle gemahlen ^b	2,2	2,2	0,2	0,05	0,05	0,1	0,3	0,2	5,3
6	Lignin aus der Sulfatkochung von grobgemahlenem Holzmehl	5,8	15,1	0,9	0,3	0,3	0,2	1,6	0,9	25,1

^a Alle Präparate wurden vor der Oxydation mit Dimethylsulfat methyliert.

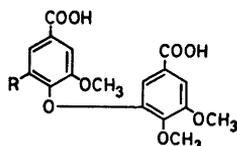
^b Die Ausbeuten wurden auf einen angenommenen Ligningehalt von 22 % bezogen.

Wurde das Björkman-Lignin vor der Methylierung einem alkalischen Aufschluss unter den Bedingungen der Sulfatkochung (Versuch 2) oder einer Acidolyse (4 Stunden Rückfluss in Dioxan-H₂O 9:1, 0,2 M HCl; Versuch 3) unterworfen, so erhöhte sich infolge der Freilegung von ursprünglich veräther-

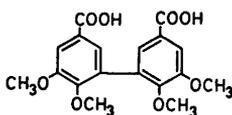
* Die 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-phenylpropaneinheiten (X, R=H), die am phenolischen Hydroxyl auch veräthert sein können (R=Alkyl oder Aryl), sollen — wie in der Ligninchemie vielfach gebräuchlich — im folgenden als Syringylpropaneinheiten bezeichnet werden.



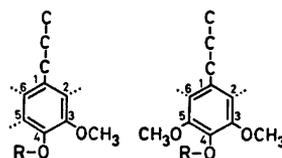
- I $R_1=R_2=H$
 II $R_1=OCH_3; R_2=H$
 III $R_1=COOH; R_2=H$
 IV $R_1=H; R_2=COOH$
 V $R_1=OCH_3; R_2=COOH$



- VI $R=H$
 VII $R=OCH_3$



VIII

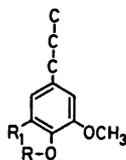


IX

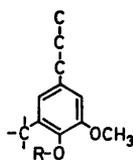
X

R=H oder C

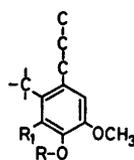
(die gestrichelten Linien in IX und X geben mögliche Substituenten in "kondensierten Einheiten" an)



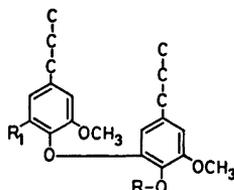
- I b $R_1=H$
 II b $R_1=OCH_3$



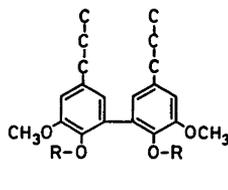
III b



- IV b $R_1=H$
 V b $R_1=OCH_3$



- VI b $R_1=H$
 VII b $R_1=OCH_3$



VIII b

In I b - VIII b ist R=H oder das mittlere bzw. das Benzyl-C-Atom einer Propanseitenkette.

ten phenolischen Hydroxylgruppen die Gesamtausbeute an aromatischen Abbausäuren auf etwa das Dreifache. Durch einen Aufschluss mit 2 M NaOH in Gegenwart von CuO (Versuch 4) wurde eine noch grössere Ausbeutensteigerung – auf nahezu das Fünffache – erzielt. Die Erhöhung der Ausbeuten an den einzelnen Abbausäuren wies jedoch beträchtliche Unterschiede

auf. Während die Ausbeute an Veratrumsäure-methylester (Ia) je nach Aufschlussmethode auf das Zwei- bis Dreifache anstieg, wuchs die von Trimethylgallussäure-methylester (IIa) auf das Sechs- bis Neunfache der durch Oxydation von methyliertem, unbehandeltem Björkman-Lignin erhaltenen an; jetzt war die Trimethylgallussäure zum Hauptprodukt geworden, an zweiter Stelle folgte die Veratrumsäure.

Im Anschluss an diese Versuche mit Björkman-Lignin haben wir auch Holzmehl von Birke, das in der Kugelschwingmühle feingemahlen worden war, und ferner das durch Sulfatkochung von grobgemahlenem Holzmehl erhaltene Sulfatlignin methyliert und oxydativ abgebaut. Das in der Kugelschwingmühle gemahlene und methylierte Holzmehl gab die Ester der Abbausäuren in einer Gesamtausbeute von nur 5,3 % (Versuch 5), verglichen mit einer Gesamtausbeute von 7,6 % beim Abbau von methyliertem Björkman-Lignin (Versuch 1). Dies mag auf Schwierigkeiten bei der Methylierung des in Methylcellosolve-H₂O suspendierten Holzmehls zurückzuführen sein. Dagegen zeigten die beim oxydativen Abbau von methyliertem Lignin aus der Sulfatkochung von Björkman-Lignin bzw. grobgemahlenem Holzmehl (Versuche 2 und 6) erhaltenen Ausbeuten an den Estern der wichtigsten Abbausäuren gute Übereinstimmung.

Das Verhältnis der in Versuch 1 erhaltenen Ausbeuten an Veratrumsäure-methylester (Ia) und Trimethylgallussäure-methylester (IIa) zeigt, dass unter den phenolischen, nicht kondensierten Einheiten des Birkenlignins (Strukturtypen Ib und IIb) die Guajacylpropaneinheiten (IX, R = H) gegenüber den Syringylpropaneinheiten (X, R = H) überwiegen. Aus den nach Phenolätherspaltung (Versuche 2,3,4) erhaltenen Ausbeuten an den Estern Ia und IIa dagegen ergibt sich, dass unter den gesamten nicht kondensierten Einheiten des Lignins die Syringylpropaneinheiten (X, R = H oder C) stark dominieren. Die besonders starke Erhöhung der Ausbeuten an Trimethylgallussäure-methylester (IIa) nach Ätherspaltung bedeutet, dass der grössere Teil der Syringylpropaneinheiten in nicht kondensierten Strukturen vom Typ IIb über den Phenoxylsauerstoff in das Lignin eingebaut ist. Zu dieser Schlussfolgerung gelangung kürzlich auch Kirk und Adler⁴ für das Lignin von Sweetgum (*Liquidambar styraciflua*).

Im folgenden sollen die quantitativen Aspekte der Abbauresultate näher diskutiert werden und es soll ein Versuch unternommen werden, ausgehend von den Ausbeuten an den Estern Ia-VIIIa Schlüsse auf die Frequenz der diesen entsprechenden Strukturtypen Ib-VIIIb im Lignin zu ziehen.

DIE FREQUENZ DER IN DEN STRUKTURTYPEN IB-VIIIb VORLIEGENDEN PHENYLPROPANEINHEITEN

Wie schon eingangs erwähnt wurde, liefert der oxydative Abbau von methyliertem Björkman-Lignin aromatische Abbausäuren nur aus solchen Strukturen, deren phenolische Hydroxylgruppe im Lignin nicht veräthert war. Aus den Ausbeuten in Versuch 1 lassen sich daher nur Schlüsse auf die Frequenzen der Strukturen mit freier phenolischer Hydroxylgruppe ziehen. Für die Ermittlung der Häufigkeit der wichtigsten Strukturtypen im Gesamt-lignin erscheint der oxydative Abbau von mit NaOH - CuO aufgeschlossenem Björkman-Lignin (Versuch 4) am geeignetsten. Als Grundlage für die folgenden Überlegungen wurden daher die Ausbeuten an den Estern Ia-VIIIa in den Versuchen 1 und 4 herangezogen.

Das beim Aufschluss mit NaOH-CuO (Versuch 4) im Vergleich zu den Versuchen 2 und 3 wesentlich höhere Ausbeuten an der Mehrzahl der Abbausäuren erzielt wurden, beruht nicht auf einer vollständigeren Spaltung der Alkyl-arylätherbindungen des Lignins. Der von Pearl^{5a} eingeführte Aufschluss mit in NaOH suspendiertem CuO bei höheren Temperaturen führt, ähnlich wie die Nitrobenzolyoxydation, bereits zu einer weitgehenden Oxydation der Seitenketten bis zu den aromatischen Carbonyl- und Carboxylgruppen.^{5b} Der weitere Abbau ersterer mit Permanganat und H₂O₂ erfolgt dann verhältnismässig leicht. In Abbauversuchen an Modellen, deren Seitenketten keine Sauerstofffunktion besitzen, wurde eine erheblich verringerte Angreifbarkeit durch alkalisches Permanganat beobachtet.⁶

Neben den acht wichtigsten Estern (Ia-VIIIa) entsteht beim oxydativen Abbau von Ligninpräparaten aus Birke auch eine grössere Anzahl weiterer Abbausäuren.⁷ In quantitativer Hinsicht ist deren Bedeutung gering; die Ausbeute per Komponente übersteigt in Versuch 1 in keinem Fall 0.1 %. Die Gesamtausbeute an diesen Spurenkomponenten kann nur geschätzt werden, sie liegt in den Versuchen 1 und 4 bei 3–5 % vom Gewicht der Ester Ia–VIIIa.

Aus dem Verhältnis der Ausbeuten an den Estern Ia–VIIIa kann die Häufigkeit der entsprechenden Phenylpropaneinheiten in den Strukturtypen Ib–VIIIb nur dann berechnet werden, wenn die Bildung der Abbausäuren quantitativ oder in gleichen prozentuellen Ausbeuten erfolgt. Die Ausbeuten beim oxydativen Abbau sind jedoch keineswegs quantitativ; auch eine im gleichen prozentuellen Ausmass erfolgende Bildung der Säuren ist wenig wahrscheinlich. Somit ist für die Ermittlung der Frequenz der den Abbausäuren I–VIII entsprechenden Strukturtypen Ib–VIIIb eine Berechnung der theoretischen Ausbeuten der Ester Ia–VIIIa erforderlich.

Der oxydative Abbau der methylierten Ligninpräparate besteht im wesentlichen in einer Oxydation der C-Kernsubstituenten bis zu den aromatisch gebundenen Carboxylgruppen. Bei der Bildung der Säuren I und II muss ein Kernsubstituent, bei der Bildung der übrigen Säuren (III–VIII) müssen zwei Kernsubstituenten abgebaut werden. Der Abbau der einzelnen C-Kernsubstituenten (in der Hauptsache C₃-Seitenketten) sollte unabhängig voneinander verlaufen. Man wird annehmen dürfen, dass die Seitenketten verschiedener Strukturen in etwa den gleichen Ausbeuten abgebaut werden. Diese Annahme wurde der Berechnung der Frequenzen der in den Strukturtypen Ib–VIIIb vorliegenden Phenylpropaneinheiten, ausgehend von den tatsächlich erhaltenen Ausbeuten der Ester Ia–VIIIa, zugrunde gelegt.

Der Wert für die wirkliche Oxydationsausbeute per C-Substituent, ausgedrückt in % d. Th., ist zunächst unbekannt. Er muss der Forderung genügen, dass die mit seiner Hilfe über die theoretischen Ausbeuten berechneten Gewichtsanteile der Phenylpropaneinheiten der Strukturtypen Ib–VIIIb zuzüglich der Gewichtsanteile der den Spurenkomponenten entsprechenden Phenylpropaneinheiten im Gesamtlignin (Versuch 4) in der Summe 100% ergeben. Diese Forderung wird erfüllt, wenn man für den oxydativen Abbau eines C-Substituenten zur aromatischen Carboxylgruppe eine Ausbeute von 48% wählt. Die theoretischen Ausbeuten der Ester Ia–VIIIa (Tab. 2) in Versuch 1 wurden ebenfalls unter der Annahme einer 48-prozentigen Ausbeute per C-Substituent berechnet. Diese Annahme erscheint berechtigt, da das Björkman-Lignin (Versuch 1) ebenso wie das mit NaOH–CuO aufgeschlos-

Tabelle 2. Theoretische Ausbeuten an Methylestern (mg/100 mg Lignin).^a

Versuch	Ligninpräparat	Methylester								
		Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	Ia–VIIIa
1	Björkman-Lignin	6,7	4,6	1,7	1,3	0,9	0,9	3,5	1,3	20,7
4	Björkman-Lignin nach Sodakochung in Gegenwart von CuO	21,2	43,5	6,1	1,3	0,9	1,7	9,1	7,4	91,2

^a Berechnet aus den Werten in Tab. 1 bei einer angenommenen Ausbeute von 48% per C-Substituent. Umrechnungsfaktoren: Ester mit einer Carboxymethylgruppe: $100/48 = 2,08$; Ester mit zwei Carboxymethylgruppen: $(100/48)^2 = 4,34$.

sene Lignin (Versuch 4) in der Mehrzahl der Seitenketten benzyliche Sauerstofffunktionen bzw. kernkonjugierte Doppelbindungen enthält, welche den oxydativen Abbau erleichtern.

Als Grundlage für die Berechnung der Gewichtsanteile der in die Strukturen der Typen Ib–VIIIb eingehenden Phenylpropaneinheiten (Tab. 3) aus den theoretischen Ausbeuten in Tab. 2 dienten nicht die durchschnittlichen Molekulargewichte der Phenylpropaneinheiten vom Typ IX ($M \approx 187$; berechnet aus der Ligninformel auf Seite 656 für einen Methoxygehalt von 1 OCH_3 per C_9 -Einheit, der Wert für den Wasserstoff muss entsprechend korrigiert werden) bzw. vom Typ X ($M \approx 187 + 30 \approx 217$), sondern die nur wenig höheren Molekulargewichte der Methylester Ia ($M = 196,2$) bzw. IIa ($M = 226,2$). Die hierdurch verursachten Abweichungen werden durch den Kohlehydratanteil des Björkman-Lignins von Birke (ca. 7,5%²) weitgehend kompensiert.

Aus Tab. 3 ergibt sich ein gewichtsmässiger Anteil der Phenylpropaneinheiten der Strukturtypen Ib–VIIIb von 90,0% am Gesamtlignin. Dieser Wert trägt der relativ geringen Bedeutung der Spurenkomponenten Rechnung; eine Unsicherheit im Wert für die Ausbeute an den Spurenkomponenten – und damit in der Wahl des Wertes für die Ausbeute per C-Substituent – bleibt wegen des geringen Anteiles der Spurenkomponenten ohne nennenswer-

Tabelle 3. Gewichtsanteile der den Strukturtypen Ib–VIIIb angehörenden Phenylpropaneinheiten des Birkenlignins.

Versuch		Phenylpropaneinheiten in den Strukturtypen (Gew.-% des Lignins)								
		Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	Ib–VIIIb
1	Strukturen mit freier phenol. OH-Gruppe	6,7	4,6	1,3	1,0	0,7	0,9	3,6	1,3	20,2
4	Gesamtes Lignin	21,2	43,5	4,7	1,0	0,7	1,8	9,5	7,6	90,0

ten Einfluss auf die folgende Berechnung der Frequenzen der Phenylpropaneinheiten, die den Strukturtypen Ib – VIIIb angehören (Tab. 4).

Diese Frequenzwerte wurden erhalten, indem man die theoretischen Ausbeuten in Versuch 4 (Tab. 2) durch die Molekulargewichte der entsprechenden Ester dividierte und die so erhaltenen (hier nicht angeführten) Relativwerte auf Mol-% umrechnete. Die den Spurenkomponenten entsprechenden Phenylpropaneinheiten wurden dabei vernachlässigt, sodass die Summe der Frequenzen der Phenylpropaneinheiten in den Strukturtypen Ib – VIIIb im Gesamtlignin (Versuch 4) 100 Mol-% beträgt. Die Frequenzwerte der Phenylpropaneinheiten mit freier phenolischer Hydroxylgruppe (Versuch 1) wurden mit dem bei der Berechnung der Frequenzen in Versuch 4 ermittelten Umrechnungsfaktor aus den Relativwerten (diese aus den theoretischen Ausbeuten) erhalten. Die Frequenzwerte für die phenolischen Einheiten sowie für das Gesamtlignin sind, nach Guajacylpropaneinheiten (IX) und Syringylpropaneinheiten (X) aufgeteilt, in Tab. 4 wiedergegeben.

Aus den Werten in Tab. 4 ergibt sich, dass im Björkman-Lignin aus Birke jede fünfte Phenylpropaneinheit eine freie phenolische Hydroxylgruppe trägt (0,20 phenol. OH per C₉-Einheit). Hierbei wurde beachtet, dass eine der beiden Phenylpropaneinheiten in den *o*-Hydroxy-diphenylätherstrukturen VIb und VIIb keine phenolische Hydroxylgruppe trägt. Aus dem Kernresonanzspektrum des selektiv an den phenolischen Hydroxylgruppen acetylierten Björkman-Lignins (Birke) lässt sich der Wert für freies phenolisches Hydroxyl mit Ausnahme des phenolischen Hydroxyls in Biphenylstrukturen ermitteln. Dieser Wert (0,17 Phenol-OH per C₉-Einheit⁸) stimmt gut mit dem aus Tab. 4 erhaltenen Wert abzüglich Phenol-OH in Biphenylstrukturen (0,18 Phenol-OH per C₉-Einheit) überein. Während das Verhältnis von Guajacylpropaneinheiten (IX) zu Syringylpropaneinheiten (X) nach Tab. 4 im Gesamtlignin 1:1,05 beträgt, überwiegen unter den Einheiten mit freier phenolischer Hydroxylgruppe Guajacylpropaneinheiten (IX; Verhältnis 1:0,36 unter Berücksichtigung der verätherten Phenylpropankomponente in den Diarylätherstrukturen

Tabelle 4. Frequenz der den Strukturtypen Ib-VIIIb angehörenden Phenylpropaneinheiten des Birkenlignins.^a

Versuch			Phenylpropaneinheiten in den Strukturtypen (Mol-%)								
			Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	Ib-VIIIb
1	Einheiten mit freier phenolischer OH-Gruppe	Guajacylpropaneinh.	8,0		1,6	1,2		1,1	2,0	1,6	15,5
		Syringylpropaneinh.		4,8			0,7		2,0		7,5
4	Gesamtes Lignin	Guajacylpropaneinh.	25,5		5,6	1,2		2,2	5,3	8,9	48,7
		Syringylpropaneinh.		45,3			0,7		5,3		51,3

^a Berechnet aus den theoretischen Ausbeuten in Tab. 2 unter Vernachlässigung des Anteils der Spurenkomponenten.

VIb und VIIb). Der verschiedenartige Einbau der Guajacylpropaneinheiten bzw. der Syringylpropaneinheiten in das Birkenlignin liess sich bereits aus dem Vergleich der Mengen der Abbauprodukte Ia und IIa in den Versuchen 1 und 2–4 (Tab. 1) erkennen. Durch Einbeziehung der den »kondensierten« Strukturen entstammenden Abbausäuren III–VIII wurde dies noch deutlicher; für eine Erklärung des Sachverhalts muss auf die Bildungsweise des Birkenlignins näher eingegangen werden.

ZUR BILDUNG DES BIRKENLIGNINS

Das Birkenlignin ist ein durch enzymatische Dehydrierung eines etwa äquimolaren Gemisches von Coniferylalkohol und Sinapylalkohol gebildetes Dehydrierungspolymerisat. Die Dehydrierung von Sinapylalkohol *in vitro* führt in ausgezeichneter Ausbeute zum (\pm) Syringaresinol.⁹ Diese Reaktion zeigt die grosse Tendenz des Phenoxyradikals des Sinapylalkohols, über das β -Kohlenstoffatom der Seitenkette zu koppeln. Bei der Ligninbildung in der Pflanze sind jedoch Dimerisierungsreaktionen des Sinapylalkohols aufgrund der sehr geringen Konzentration desselben zurückgedrängt. Diese Auffassung wird durch analytische Befunde an Laubholzligninen¹⁰ sowie durch Modellversuche⁸ gestützt. Die Kopplung der Phenoxyradikale des Sinapylalkohols erfolgt bei der Ligninbildung überwiegend mit solchen Phenoxyradikalen, die in der Seitenkette bereits abgesättigt sind.

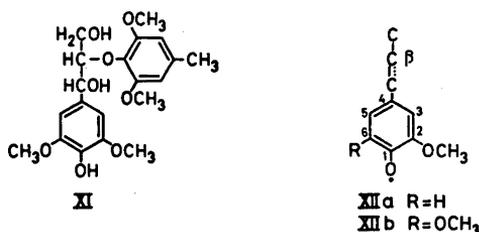
Ähnliches gilt für das vom Coniferylalkohol abgeleitete Phenoxyradikal, das ebenfalls vorwiegend über den β -Kohlenstoff der Seitenkette koppelt. Ein experimenteller Hinweis hierauf ist u.a. der geringe Anteil von in das Fichtenlignin eingebauten Coniferylalkoholgruppen (0,03 per C_9 -Einheit)^{11,12} und von Coniferylaldehydstrukturen (0,03 per C_9 -Einheit).¹³

Die Dehydrierung eines Zimtalkohols, gefolgt von Kopplungsreaktionen am β -Kohlenstoffatom, führt zu einer Absättigung seiner Seitenkette. Dieser Schritt wird zweckmässig als »erster Dehydrierungsschritt« bezeichnet. Er führt zu einem Wasserstoffdefizit von 1 H per C_9 -Einheit. Im Mittel werden nach Analysen von Freudenberg *et al.*¹⁴ den Zimtalkoholen bei der dehydrierenden Polymerisation *in vivo* und auch *in vitro* zwei Wasserstoffatome per C_9 -Einheit entzogen. Dem ersten Dehydrierungsschritt folgt also ein zweiter, bei dem der Grossteil der in der Seitenkette bereits abgesättigten Phenole nochmals dehydriert wird. Aus dem oben Gesagten geht hervor, dass die beiden Dehydrierungsschritte weitgehend parallel verlaufen. Die folgenden Überlegungen beschränken sich auf den zweiten Dehydrierungsschritt.

Aus Berechnungen der Elektronendichte¹⁵ in Phenoxyradikalen lässt sich eine Kopplungsbereitschaft in 2-, 4- und 6-Position zum Phenoxyisauerstoff* sowie am Phenoxyisauerstoff ableiten, unter der Voraussetzung, dass die Seitenkette bereits abgesättigt ist. Da für die Kopplung eines 2-Methoxy-substituierten Phenoxyradikals über das die Methoxygruppe tragende Ringkohlenstoffatom bisher nur indirekte Hinweise vorliegen,^{16a,b} die auf eine sehr geringe Frequenz der zu erwartenden Strukturen hindeuten,^{16a} fällt für Phenoxyradikale vom Guajacyltyp (XIIa) die Kopplungsmöglichkeit

* Zur Bezifferung der Phenoxyradikale siehe Formelbild XII.^{1b}

in 2-Stellung, für Phenoxyradikale vom Syringyltyp (XIIb) die Kopplungsmöglichkeit in 2- und 6-Stellung nicht ins Gewicht. Über die Häufigkeit der Kopplung in 4-Stellung, die in beiden Fällen primär zu einer Cyklohexadienonstruktur führt, kann derzeit keine genaue Aussage gemacht werden. Es steht jedoch fest, dass diese nicht sehr gross und überdies für beide Strukturtypen annähernd dieselbe ist. Einen Hinweis darauf gibt die Menge des aus Björkman-Lignin von Birke und Fichte nach Acidolyse erhaltenen Methylglyoxals (in beiden Fällen 0,3 Gew. % des Lignins).¹⁷ Bei Phenoxyradikalen vom Syringyltyp (XIIb) ist aufgrund der doppelten Methoxy substitution eine Kopplung über den Phenoxy sauerstoff statistisch bevorzugt und somit ein erhöhter Einbau dieses Strukturtyps als Arylätherkomponente in Arylglycerin- β -arylätherstrukturen und Diarylätherstrukturen zu erwarten.



Aus der Frequenz der verschiedenen Guajacylpropan- (IX) bzw. Syringylpropaneinheiten (X) in den Strukturtypen Ib-VIIIb (Tab. 4) lässt sich eine

Tabelle 5. Wasserstoffdefizit des Birkenlignins durch Dehydrierung im zweiten Dehydrierungsschritt (Mol-%).

Strukturtyp	H-Defizit in	
	Guajacylpropaneinheiten	Syringylpropaneinheiten
Ib	(25,5 - 8,0)	= 17,5
IIb		(45,3 - 4,8) = 40,5
IIIb	5,6 ^a	
IVb	0 ^b	
Vb		0 ^b
VIb	$(2,2 + \frac{2,2 - 1,1}{2})$	= 2,9
VIIb	(5,3 + 5,3 - 2,0)	= 8,6
VIIIb	(8,9 + 8,9 - 1,6 - 1,6)	= 14,6
Σ Ib - VIIIb	49,2	45,8

^a Die in Versuch 1 aufgefundene Isohemipinsäure stammt zum überwiegenden Teil aus Biphenylstrukturen, von denen nur der eine Kern eine freie phenolische Hydroxylgruppe besass. Die ebenfalls III liefernden, durch »postmortale« Alkyl-aryl kondensation in 5-Stellung entstandenen Strukturen konnten hier vernachlässigt werden (s.u.).

^b Die Strukturen IVb und Vb wurden durch »postmortale« Kondensation gebildet und sind daher keine Dehydrierungsprodukte im eigentlichen Sinne.

Übersicht über das durch den zweiten Dehydrierungsschritt bewirkte Wasserstoffdefizit des Birkenlignins gewinnen (Tab. 5). Aus den Werten der Tab. 5 für das Wasserstoffdefizit im zweiten Dehydrierungsschritt in Einheiten vom Typ IX (49,2 Mol-%) und vom Typ X (45,8 Mol-%), sowie aus den Werten der Tab. 4 für die Frequenz der entsprechenden Typen von Phenylpropaneinheiten im Gesamtlignin (48,7 bzw. 51,3 Mol-%) ergibt sich ein Gesamt-Wasserstoffdefizit von 2,01 H per C₉-Einheit für Guajacylpropaneinheiten und von 1,89 H per C₉-Einheit für Syringylpropaneinheiten. Für das gesamte Lignin beträgt das Wasserstoffdefizit demnach 1,95 H per C₉-Einheit.

Bei dieser Berechnung konnte nicht auf Abweichungen in der Oxydationsstufe der Seitenkette Rücksicht genommen werden. Phenylpropaneinheiten mit Zimtalkoholstruktur (im Fichtenlignin 0,03 per C₉-Einheit)¹² sowie nicht-cyclische Benzyl-aryläther (etwa 0,06 per C₉-Einheit) führen zu einer Erniedrigung des Gesamt-Wasserstoffdefizits. Dem entgegen wirken die Oxydation der Seitenketten zu Zimtaldehydstrukturen (im Fichtenlignin 0,03 per C₉-Einheit)¹³ und zu Carboxylgruppen, weiters die Anwesenheit von Glycerinaldehyd-2-arylätherstrukturen¹⁷ und anderer Strukturen mit konjugiertem und nicht konjugiertem Carbonyl. Auch das oben erwähnte Gemisch der Spurenkomponenten dürfte durch oxydativen Abbau von Strukturen entstanden sein, die sich durch einen höheren mittleren Dehydrierungsgrad als der des übrigen Lignins auszeichnen. In quantitativer Hinsicht sind die hier nicht erfassbaren Abweichungen im Oxydationsgrad der Seitenketten von verhältnismässig geringer Bedeutung; sie kompensieren einander überdies zum Teil. Man wird jedoch in der Annahme nicht fehlgehen, dass das tatsächliche Wasserstoffdefizit des Birkenlignins den gefundenen Wert von 1,95 H per C₉-Einheit etwas überschreitet.

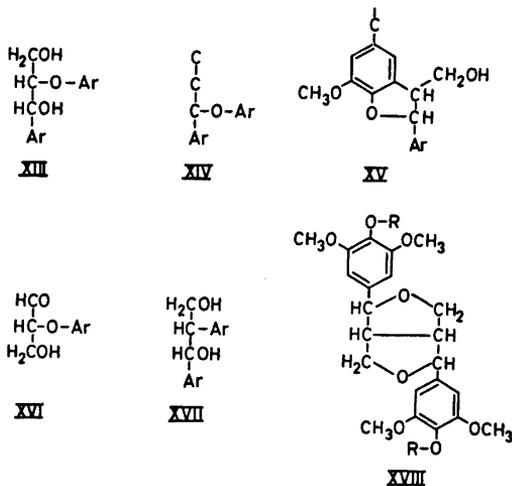
Die Zusammensetzung des Birkenlignins sollte sich in der von Freudenberg bevorzugten Schreibweise¹⁴ aufgrund der Werte für das Verhältnis von Guajacylpropaneinheiten zu Syringylpropaneinheiten (Tab. 4) und für den Dehydrierungsgrad (Tab. 5) angenähert durch die Formel C₉H_{6,5}O₂(H₂O)_{0,55}(OCH₃)_{1,51} wiedergeben lassen, wenn man für formal geschriebenes H₂O den Wert 0,55 einsetzt (Buche: 0,53¹⁴). Der dieser Formel entsprechende Methoxylgehalt beträgt 23,0%.

Der an Björkman-Lignin (Birke) analytisch für Methoxyl gefundene Wert liegt im Durchschnitt bei 21,4% (vergl. auch Lit. 2). Korrigiert man diesen Wert für den von Björkman² angegebenen Kohlehydratanteil des Björkman-Lignins aus Birke (etwa 7,5%), so ergibt sich ein Methoxylgehalt des Ligninanteils von 23,1%, in guter Übereinstimmung mit dem oben berechneten Wert (23,2% OCH₃).

ALKYL-ARYLÄTHERSTRUKTUREN IM BIRKENLIGNIN. FREILEGUNG VON PHENOLISCHEM HYDROXYL IN DEN VERSUCHEN 2-4

Das bei den angewandten Aufschlussverfahren (Versuche 2-4) freigelegte phenolische Hydroxyl hat im Lignin in veräthert Form vorgelegen. Für das Fichtenlignin ist bereits gezeigt worden, dass durch Acidolyse¹⁸ eine bedeutende Freilegung von phenolischem Hydroxyl durch Spaltung von Arylglycerin-β-arylätherstrukturen (XIII) stattfindet. Auch bezüglich der Soda- und Sulfatkochung des Nadelholzlignins ist eine weitgehende Spaltung der Arylglycerin-β-arylätherbindung durch Versuche an Modellen und am Lignin gesichert.¹⁹ Es ist somit anzunehmen, dass auch im Laubholzlignin, wie z.B.

in dem hier untersuchten Lignin der Birke, eine Freilegung von phenolischem Hydroxyl bei der Acidolyse (Versuch 3) bzw. bei den alkalischen Aufschlussverfahren (Versuche 2 und 4) in hohem Masse durch Spaltung von Arylglycerin- β -arylätherstrukturen erfolgt. Durch Versuche an dem aus Syringylbausteinen aufgebauten 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-phenylglycerin- β -(2,6-dimethoxy-4-methylphenyl)-äther⁸ (XI) konnte nachgewiesen werden, dass dessen Arylglycerin- β -arylätherbindung unter den Bedingungen der Acidolyse¹⁰ und der Sulfatkochung⁸ nahezu quantitativ gespalten wird.



Das Coniferenlignin enthält geringe Mengen (0,06 – 0,08 per C_9 -Einheit)^{20a,b} an leicht mit Säure hydrolysierbaren Phenolätherstrukturen, wahrscheinlich in der Hauptsache nicht-cyclische Benzyl-arylätherstrukturen (XIV). Durch eine milde Behandlung mit Säure (»milde Acidolyse«; Dioxan- H_2O 9:1, 0,2 M HCl, 50°, 24 Stunden) können diese hydrolysiert werden, ohne dass eine nennenswerte Spaltung der Arylglycerin- β -arylätherbindungen eintritt.^{20a} Björkman-Lignin von Birke wird durch diese »milde Acidolyse« etwa in demselben Masse abgebaut wie das entsprechende Präparat aus Fichte; dies ergab sich durch Vergleich der mittels Gelfiltrierung an Sephadex G 50 F in Dimethylsulfoxid bestimmten Molekulargewichtsverteilung. Somit liegt auch im Birkenlignin nur ein kleiner Teil des verätherten phenolischen Hydroxyls in Form nicht-cyclischer Benzyl-aryläther vor (ca. 0,06 per C_9 -Einheit).

Neben den nicht-cyclischen Benzyl-arylätherstrukturen (XIV) sind im Fichtenlignin auch cyclische Benzyl-arylätherstrukturen (Phenylcumaranstrukturen, XV) aufgefunden^{10,18} und bestimmt²¹ worden. Sie werden unter den Bedingungen der Soda- und Sulfatkochung zu *o*-Hydroxy-stilbenstrukturen abgebaut,^{22a,b} deren phenolisches Hydroxyl nunmehr der Methylierung zugänglich ist. Ein auf diese Freilegung und Methylierung folgender oxydativer Abbau führt zur Isohemipinsäure (III). Während die in Versuch 1 gebildete Isohemipinsäure überwiegend aus einseitig verätherten Biarylstrukturen

stammt, ist die in Versuch 4 aufgefundene überwiegend aus alkalisch abgebauten Phenylcumaranstrukturen entstanden.

Im Gegensatz zu den Ausbeuten an allen übrigen Estern erhöhten sich die Ausbeuten an den Estern IVa und Va nach Aufschluss des Lignins nicht (siehe Tab. 1). Phenylpropaneinheiten in den Strukturtypen IVb und Vb mit veräthertem Phenolhydroxyl fehlen also im Lignin. Das bedeutet, dass diese Strukturtypen ($R=H$) nach Abschluss der Ligninbildung in der toten Zelle entstanden sein müssen; erst zu diesem Zeitpunkt war eine Verätherung des phenolischen Hydroxyls in den Strukturen IVb und Vb durch enzymatische Dehydrierung und Kopplung mit anderen Phenoxyradikalen nicht mehr möglich. Die Bildung des Strukturtyps IVb im Lignin ist auf eine Umlagerung von nicht-cyclischen Benzyl-aryläthern zurückgeführt worden.¹⁴ Durch Versuche an Modellen kann eine solche Umlagerungsreaktion ausgeschlossen werden.^{10a} Hingegen ist eine im schwach sauren Zellsaft langsam vorsichgehende Kondensation von benzyllischen Carbinolen (oder deren Äthern) mit aromatischen Ringen für die Entstehung der Strukturtypen IVb und Vb in Betracht zu ziehen. Auch die früher vorgeschlagene Dienon-Phenol-Umlagerung^{14,23} von primär gebildeten 4,4-Dialkyl-2,5-cyclohexadienonstrukturen, die ebenfalls zu den Strukturtypen IVb und Vb führen kann, sollte »postmortal« erfolgen. Weiters ist eine ($\beta,5$)-Kopplung von Phenoxyradikalen im Laufe der Ligninbildung (also nicht »postmortal«) unter Bildung des Strukturtyps IVb postuliert worden.¹⁴ Dem entgegen steht, dass, wie oben angeführt, der Strukturtyp IVb nicht über die phenolische Hydroxylgruppe in das Lignin eingebaut ist. Die Abwesenheit der 2',4,5-Trimethoxy-diphenyläther-2,4'-dicarbonsäure unter den Produkten des oxydativen Abbaus von methyliertem Björkman-Lignin (Fichte)^{1c} spricht ebenfalls gegen eine durch Radikalkopplungsreaktionen verursachte Substitution am 6-C-Atom der Guajacylpropaneinheiten (IX).

DIE FREQUENZ DER VERKNÜPFUNGSTYPEN VON PHENYLPROPANEINHEITEN IM BIRKENLIGNIN

Das beim Abbau mit NaOH-CuO freigelegte phenolische Hydroxyl hat im Lignin in Arylglycerin- β -arylätherstrukturen (XIII, Hauptmenge), sowie in cyclischen (XV) und nicht-cyclischen (XIV) Benzyl-arylätherstrukturen vorgelegen. Aus dem Frequenzzuwachs der Phenylpropaneinheiten in den Strukturen Ib-VIIIb in Versuch 4, verglichen mit Versuch 1 (Tab. 4) kann die Frequenz der nicht-cyclischen Alkyl-arylätherstrukturen XIII und XIV abgeschätzt werden; die Frequenz der Phenylcumaranstruktur (XV) wird aus der Frequenz der Guajacylpropaneinheiten im Strukturtyp IIIb in Versuch 4 erhalten. Aus der Gelchromatographie von »mild acidolysiertem« Birkenlignin ist durch Vergleich mit einem entsprechenden Präparat aus Fichte ein Wert für nicht-cyclische Benzyl-arylätherstrukturen (XIV; ca. 0,06 per C_9 -Einheit, siehe oben) erhalten worden.

Tab. 6 gibt einen Überblick über die aus den voranstehenden Ergebnissen und Überlegungen hergeleiteten Frequenzen der wichtigsten Verknüpfungsstrukturen im Birkenlignin.

Im Vergleich zum Fichtenlignin⁷ zeigt Birkenlignin eine erhöhte Frequenz der Arylglycerin- β -arylätherbindung sowie der Diarylätherbindung, während Phenylcumaranstrukturen und Biphenylstrukturen an Bedeutung zurücktreten. Dies führt zu einem weitergehenden Abbau bei Aufschlussverfahren, die unter Spaltung von Ätherbindungen erfolgen. So wird Björkman-Lignin aus Birke unter den Bedingungen der Sulfatkochung stärker fragmentiert als Björkman-Lignin aus Fichte.⁸ Auch ein neues, mehrstufiges Abbauprodukt,

Tabelle 6. Frequenz der wichtigsten Verknüpfungstypen von Phenylpropaneinheiten im Birkenlignin.

Verknüpfungstyp	Frequenz per 100 C ₉ -Einheiten			Berechnet aus
	Guajacyl- typ	Syringyl- typ	gesamt	
Arylglycerin- β -arylätherstrukturen (XIII) ^a	22–28	34–40	62	Freilegung von phenol. Hydroxyl
nicht-cyclische Benzyl-arylätherstrukturen (XIV)			6	Gelfiltrierung
Phenylcumaranstrukturen (XV)	5		5	IIIa (Vers. 4) ^c
in 2- bzw. 6-Stellung kondensierte Strukturen (IVb und Vb)	1–1,5	0,5–1	1,5–2,5 ^b	IVa und Va (Vers. 4)
in 5-Stellung kondensierte Strukturen (IIIb)	1		1 ^b	^c
Biphenylstrukturen (VIIIb)	4,5		4,5	VIIIa (Vers. 4)
Diphenylätherstrukturen (VIb und VIIb)	1	5,5	6,5	VIa und VIIa (Vers. 4)
Glyceraldehyd-2-arylätherstrukturen (XVI)			2 ^d	Lit. 17
1,2-Diarylpropan-1,3-diolstrukturen (XVII)			2 ^d	Lit. 17
Syringaresinolstrukturen (XVIII)			3–5	Lit. 10

^a Einschliesslich der Glyceraldehyd-2-arylätherstrukturen (XVI) sowie der 2-Aryloxy-3-hydroxy-1-arylpropanonstrukturen von geringer Frequenz.

^b Unterer Grenzwert, da zum Teil wahrscheinlich Diarylmethanstrukturen.

^c Im Fichtenlignin ist die Frequenz der in 5-Stellung kondensierten Einheiten (es soll beachtet werden, dass hier die Diphenylstrukturen und Phenylcumaranstrukturen gesondert gezählt werden) etwa ebenso gross wie die der in 6-Stellung kondensierten.⁷ Auf das Birkenlignin bezogen führt dies zu einem Wert von 1 per 100 C₉-Einheiten für die in 5-Stellung kondensierten Strukturen von Typ IIIb. Um diesen Wert erniedrigt sich der für die Phenylcumaranstruktur (6 per 100 C₉-Einheiten) gefundene Wert.

^d Unterer Grenzwert.

bei dem die Ätherbindungen des Lignins in hohem Ausmass gespalten werden, führt bei einem Laubholzlignin (Buche) zu einer stärkeren Fragmentierung als bei einem Nadelholzlignin (Fichte).²⁴

Die Tabellenwerte für die in 2-, 5- und 6-Stellung C-kernkondensierten Strukturen IIIb-Vb sind als untere Grenzwerte anzusehen. Die entsprechenden Strukturen sind wahrscheinlich durch »postmortale« Benzyl-arylkondensation gebildet worden. Bei der Oxydation einer Diarylmethanstruktur mit ungleichen Ringen werden zwei verschiedene Abbausäuren gebildet;^{1c} der oxydative Abbau solcher Diarylmethanstrukturen sollte ausserdem weniger leicht erfolgen als der von Seitenketten mit einer benzylicischen Sauerstofffunktion. Auch die Tabellenwerte für die Glycerinaldehyd-2-arylätherstrukturen (XVI) und für die 1,2-Diarylpropan-1,3-diolstrukturen (XVII) sind untere Grenzwerte.

Lignin ist ein verzweigtes Makromolekül. Wenn von der Möglichkeit einer Ringbildung (Vernetzung) im Makromolekül abgesehen wird, sollte mit zunehmendem Molekulargewicht die Zahl der Bindungen zwischen den Phenylpropaneinheiten sich der Zahl der letzteren nähern. In guter Übereinstimmung mit dieser Forderung ergibt sich aus Tab. 6 als Gesamtfrequenz aller dort angeführten Verknüpfungstypen ein Wert von 95 Bindungen per 100 Phenylpropaneinheiten. Dabei muss beachtet werden, dass die in der Tab. 6 angeführten Werte für die Bindungstypen in den Strukturen IIIb, IVb, Vb sowie XVI und XVII untere Grenzwerte darstellen.

Zusammenfassend soll betont werden, dass es sich bei dieser Arbeit um einen Versuch handelt, ausgehend von den Ausbeuten an Abbausäuren aus dem oxydativen Abbau zweier methylierter Ligninpräparate — davon eines mit weitgehend gespalteten Alkyl-arylätherbindungen — mit Hilfe einiger vereinfachender Annahmen zu einem Überblick über die Frequenz der wichtigsten Verknüpfungstypen des Birkenlignins zu gelangen. Da zum Aufbau des Birkenlignins (und anderer Laubholzlignine) zu etwa gleichen Teilen von Coniferylalkohol und Sinapylalkohol abgeleitete Phenylpropaneinheiten (Typ IX und X) beitragen, sind bisher einer Charakterisierung des Laubholzlignins grössere Schwierigkeiten entgegengestanden als der des Nadelholzlignins. Das hat dazu geführt, dass die Konstitution des Lignins von Laubhölzern weit weniger eingehend untersucht worden ist als die des Lignins der Nadelhölzer. Eine gute Stütze für die Gültigkeit des hier für das Birkenlignin ermittelten Strukturbildes ist eine mittels der gleichen Methode am Fichtenlignin durchgeführte Untersuchung.⁷ Letztere liefert Werte für die Frequenz der wichtigsten Strukturtypen des Fichtenlignins, die mit den Resultaten zahlreicher Autoren gut übereinstimmen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Feingemahlene Holzmehl aus Birke. Grobgemahlene Holzmehl (extrahiert) aus Birke wurde in der Kugelschwingmühle 48 Stunden in Toluol als Suspendierungsmittel gemahlen.

Acidolyse. Das Björkman-Lignin (200 mg) wurde mit 0,2 M HCl in Dioxan-H₂O 9:1 (20 ml) 4 Stunden am Rückfluss erhitzt.

Sulfatkochung. Eine Lösung von 200 mg Björkman-Lignin in 20 ml Weisslauge (Lösung von 3,5 g NaOH und 3,1 g Na₂S · 9H₂O in 100 ml H₂O) wurde in einem Stahllautoklaven unter N₂ 3 Stunden auf 170° erhitzt. Zur Sulfatkochung des Holzmehls wurde dieses (600 mg) in 20 ml Weisslauge suspendiert und in einem Autoklaven mit magnetischer Rührung 2 Stunden auf 170° erhitzt (Aufheizperiode 30 Min). Nach Erkalten wurde vom Rückstand abfiltriert.

Die erhaltenen Lösungen wurden mit HCl bis pH 2–3 angesäuert, mit NaCl gesättigt und mit Aceton-CHCl₃ 2:1 ausgezogen. Der Verdampfungsrückstand der organischen Phase wurde in Methylcellosolve gelöst und mit Dimethylsulfat methyliert (siehe Lit. 1b).

Aufschluss mit NaOH—CuO. Eine Lösung von 200 mg Björkman-Lignin in 20 ml 2 M NaOH wurde nach Zusatz von 1 g CuO (May and Baker Ltd., England) unter N₂ in einem Stahlautoklaven mit magnetischer Rührung zwei Stunden auf 170° erhitzt (Aufheizperiode 30 Min). Nach Erkalten wurde vom Kupferoxyd abfiltriert und das Filtrat wie im vorhergehenden Versuch aufgearbeitet.

Milde Acidolyse und Gelfiltrierung. Je 20 mg von Björkman-Lignin von Birke (*Betula verrucosa*) und Fichte (*Picea abies*) wurden in je 2 ml Dioxan-H₂O 9:1 (0,2 M HCl) 24 Stunden auf 50° erhitzt. Mit K₂HPO₄-Lösung wurde auf pH 3–4 gebracht und die Lösung hierauf mit CHCl₃-Dioxan 1:2 ausgezogen. Der Verdampfungsrückstand der organischen Phase wurde, in 150 µl DMSO gelöst, auf eine Säule von Sephadex G 50 F (60 × 1,5 cm) aufgebracht und mit DMSO eluiert. Die Transmission des Eluats bei 280 nm (LKB-Uvicord) wurde kontinuierlich registriert. Die Auswertung der Molekulargewichtsverteilungskurven gab für das »mild acidolysierte« Björkman-Lignin aus Birke ein \bar{M}_w von 4700, für das entsprechende Präparat aus Fichte ein solches von 4400. Die Molekulargewichtsverteilungskurven der unbehandelten Ligninpräparate nach Björkman waren nahezu identisch. Die Säule wurde mit oligomeren Benzyl-aryläthermodellen kalibriert.⁸

Methylierung und oxydativer Abbau. Siehe Lit. 1b. Um Verlusten an Trimethylgallussäure (II), die bei 100° von Permanganat merklich angegriffen wird, vorzubeugen, wurde die Permanganatoxydation bei 80° durchgeführt.

Gaschromatographie. Gerät: Perkin-Elmer Modell 880. **Trennsäule:** aus rostfreiem Stahl, 2 m lang, 0,3 cm äusserer Durchmesser. **Trägermaterial:** Chromosorb G, 80–100 mesh, gewaschen mit Säure, behandelt mit Dimethylchlorsilan. **Stationäre Phase:** General Electric Silikonelastomer SE-30 (5 Gew.-% des Trägermaterials). **Arbeitstemperaturen:** Injektor 300°; Trennsäule 160–250°, 5°/Min, dann isotherm. **Trägergas:** N₂; **Strömungsgeschw.** 25 ml/Min. **Vergleichssubstanzen:** Relative Retentionszeiten, Schmelzpunkte sowie Literaturhinweise sind in Lit. 1b angeführt.

Herrn Prof. Dr. E. Adler danken wir für wertvolle Diskussionen. Diese Arbeit wurde von der Westvaco Corp., New York, unterstützt.

LITERATUR

1. a) Larsson, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 1970; b) *Ibid.* **23** (1969) 917; c) *Ibid.* **23** (1969) 3337.
2. Björkman, A. *Svensk Papperstid.* **60** (1957) 158.
3. Leopold, B. *Acta Chem. Scand.* **6** (1952) 49.
4. Kirk, K. und Adler, E. *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 3379.
5. a) Pearl, I. A. *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 1429. b) Pearl, I. A. *The Chemistry of Lignin*, Marcel Dekker, New York 1967, S. 205–207.
6. Larsson, S. und Miksche, G. E. *Unveröffentlicht.*
7. Larsson, S. und Miksche, G. E. *In Vorbereitung.*
8. Miksche, G. E. *In Vorbereitung.*
9. Freudenberg, K. und Bittner, F. *Chem. Ber.* **83** (1950) 600; Freudenberg, K., Kraft, R. und Heimberger, W. *Ibid.* **84** (1951) 472.
10. Lundquist, K. *In Vorbereitung.*
11. Lindgren, B. O. und Mikawa, *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 826.
12. Marton, J. und Adler, E. *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 370.
13. Adler, E. und Marton, J. *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 75.
14. Freudenberg, K. In Freudenberg, K. und Neish, A. C. *Constitution and Biosynthesis of Lignin*, Springer, Berlin-Heidelberg 1968.
15. Mårtensson, O. und Karlsson, G. *Arkiv Kemi* **31** (1969) 5.
16. a) Lundquist, K. und Ericsson, L. *Acta Chem. Scand.* **25** (1971). Im Druck. Ericsson, L., Vortrag am 13. Nordischen Chemikertreffen, Kopenhagen, August 1968; b) Pew, J. C. und Connors, W. J. *J. Org. Chem.* **34** (1969) 580.
17. Lundquist, K., Miksche, G. E., Ericsson, L. und Berndtson, L. *Tetrahedron Letters* **1967** 4587.
18. Adler, E., Pepper, J. M. und Eriksoo, E. *Ind. Eng. Chem.* **49** (1957) 1397; Adler, E., Lundquist, K. und Miksche, G. E. *Advan. Chem. Ser.* **59** (1966) 22.

19. Gierer, J. und Smedman, L. Å. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 1769, und vorangehende Arbeiten.
20. a) Adler, E., Miksche, G. E. und Johansson, B. *Holzforschung* **22** (1968) 171; b) Freudenberg, K., Harkin, J. M. und Werner H.-K. *Chem. Ber.* **97** (1964) 909; Freudenberg, K. *Holzforschung* **22** (1968) 65.
21. Adler, E., Delin, S. und Lundquist, K. *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 2149; Adler, E. und Lundquist, K. *Ibid.* **17** (1963) 13.
22. a) Adler, E., Marton, J. und Falkehag, I. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1311; b) Gierer, J. und Norén, I. *Ibid.* **16** (1962) 1713.
23. Adler, E. *Svensk Kem. Tidskr.* **80** (1968) 279.
24. Nimz, H. *Chem. Ber.* **102** (1969) 3803.

Eingegangen am 27. Juni 1970.