

Modellversuche zur Bildung des Lignins

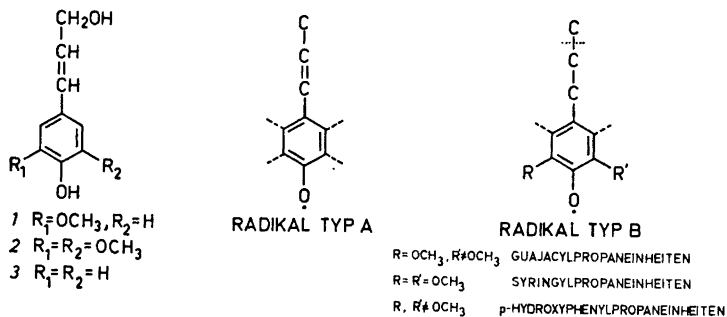
I. Enzymatische Dehydrierung von Zimtalkoholen in Gegenwart von 4-Alkyl-phenolen

MAGNUS ERICKSON und GERHARD E. MIKSCHÉ

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

Gemische von *p*-Hydroxy-zimtalkoholen und 4-(1-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-phenolen wurden mit Peroxydase/H₂O₂ in wässriger, etwa 20 % Aceton enthaltender Lösung dehydriert. Bei gleichzeitiger langsamer Zugabe äquimolarer Mengen von Zimtalkohol (1 oder 2) und H₂O₂ zu einer Peroxydase enthaltenden Lösung eines der Propylphenole 4 und 5 entstanden durch »gekreuzte« dehydrierende Kopplung *p*-Hydroxy-arylglycerin- β -[4-(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-aryl]-äther (14, 16, 19) als Hauptprodukte. Die Bedeutung dieser Modellversuche für das Verständnis der Ligninbildung wird diskutiert.

Lignin ist das Produkt der enzymatischen Dehydrierung von Gemischen der Zimtalkohole Coniferylalkohol (1), Sinapylalkohol (2) und *p*-Cumaralkohol (3); der Beitrag der einzelnen Zimtalkohole zum Aufbau verschiedener Lignine variiert innerhalb weiter Grenzen. Die bei der Ligninbildung auftretenden Phenoxyradikale können nach dem Typ ihres Resonanzsystems in zwei Gruppen aufgeteilt werden: (1) 4-Propenyl-phenoxye (Typ A; A₁, A₂ und A₃, der Index bezeichnet die dem Zimtalkohol mit der gleichen Zahl entsprechende Methoxylsubstitution), in der Hauptsache die Phenoxyradikale der Zimtalkohole 1, 2 und 3, und (2) 4-Propylphenoxye (Typ B; B₁, B₂, B₃), im wesentlichen die Phenoxyradikale der phenolischen Kerne des wachsenden Lignins (»Protolignins«). Die Phenoxyradikale A und B reagieren unter C-C und C-O Kopplung weiter. Als Dimerisierung im eigentlichen Sinn sind die Reaktionen $2 A_x \rightarrow (A_x)_2$ und $2 B_x \rightarrow (B_x)_2$ anzusprechen, während alle übrigen Kopplungsreaktionen als »gekreuzte« Kopplungsreaktionen bezeichnet werden sollen. Die mesomeren Phenoxyradikale der Typen A und B koppeln in Positionen des jeweiligen Resonanzsystems mit hoher Elektronendichte;¹ die Kopplung zweier Phenoxyradikale kann somit zu einer Anzahl von Kopplungsprodukten führen. Für die bei der Ligninbildung möglichen Kopplungsreaktionen ist eine abgekürzte Schreibweise vorgeschlagen worden.²

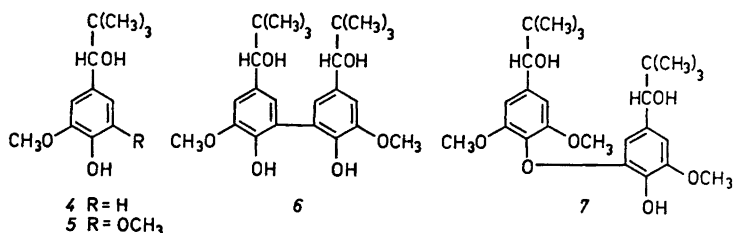


In einer vorangegangenen Mitteilung³ wurde die u.a. durch analytische Befunde am Lignin (siehe die dort zitierte Lit.) gestützte Ansicht vertreten, dass bei der Ligninbildung die Phenoxylradikale der Zimtalkohole (Typ A) vorwiegend mit den Phenoxylradikalen der Protolignins (Typ B), die in der Seitenkette abgesättigt sind, koppeln; dagegen sollte die Dimerisierung der Zimtalkohole von untergeordneter Bedeutung sein. Die Zurückdrängung der Dimerisierung $2 A_x \rightarrow (A_x)_2$ der Phenoxylradikale der Zimtalkohole wurde darauf zurückgeführt, dass letztere bei der Ligninbildung nur in geringer Konzentration vorliegen.³ Wenn man vom Beginn der Ligninbildung absieht, sollten somit die Zimtalkohole dem wachsenden Lignin durch enzymatische Dehydrierung angefügt werden.

Aufschlüsse über die Verknüpfung der Phenylpropaneinheiten im Lignin sind einerseits auf analytischem Wege, andererseits durch Dehydrierung geeigneter phenolischer Modellverbindungen und Ermittlung der Struktur der so erhaltenen niedermolekularen Kopplungsprodukte gewonnen worden; beide Methoden ergänzen einander. Modellversuche letztgenannter Art haben zu einem Überblick über die Kopplungsprodukte aus der Dimerisierung von Radikalen des Typs A_x ⁴ und des Typs B_x ⁵ geführt. Bei der enzymatischen Dehydrierung von Coniferylalkohol (1) wurden von Freudenberg und Mitarb. neben den »dimeren« Phenylpropankörpern 8, 10 und 13 eine Anzahl tri- und oligomerer Kopplungsprodukte isoliert, die durch gekreuzte Kopplung des Phenoxylradikals von 1 mit den Phenoxylradikalen dieser Dimeren und anderer Phenole entstanden waren.⁶ Gezielte Modellversuche zur »gekreuzten« Kopplung von Phenoxylradikalen der Typen A und B, die für die Verknüpfung der Phenylpropaneinheiten des Lignins von überragender Bedeutung ist, standen jedoch noch aus. Sie bilden den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Im Folgenden werden Versuche zur »gekreuzten« Kopplung der Phenoxylradikale der *trans*-Formen der Zimtalkohole 1 und 2 mit den Phenoxylradikalen der Phenole 4 und 5 beschrieben. Die *tert.*-Butyl-aryl-carbinole 4 und 5 sind Modelle für die in der Seitenkette abgesättigten Guajacylpropaneinheiten und Syringylpropaneinheiten des Lignins, denen sie durch die benzyliche Sauerstofffunktion sowie durch die raumerfüllende Substitution am C_β der Seitenkette gut entsprechen.

Da die Bedeutung des *p*-Cumaralkohols (3) für den Aufbau des Nadelholz-⁷ und Laubholzignins⁸ verhältnismässig gering ist, wurde in dieser Arbeit auf



die Untersuchung der gekreuzten Kopplung von Zimtalkohol 3 (sowie eines diesem entsprechenden Phenols vom Typ B₃) verzichtet.

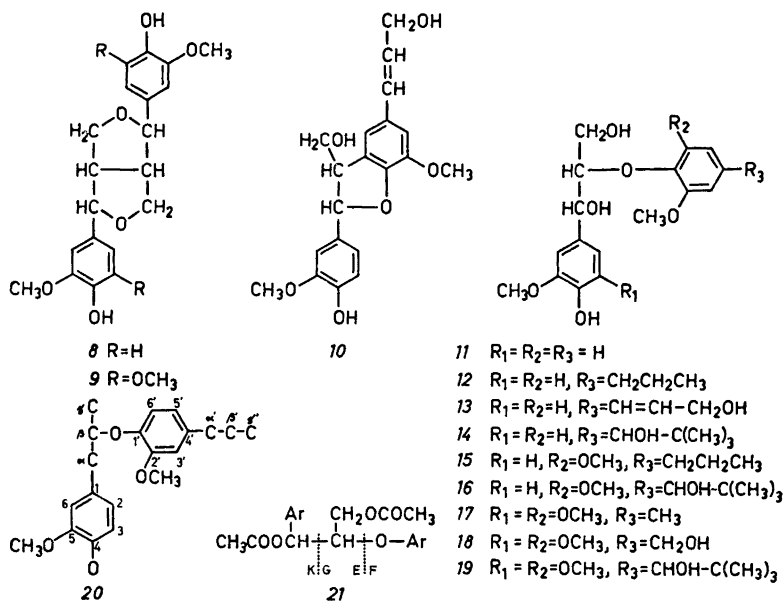
Diskontinuierliche Phenoldehydrierung. Die bei enzymatischen Phenoldehydrierungen übliche Vorgangsweise besteht darin, die Lösung des zu oxydierenden Phenols (oder Gemisches von Phenolen) nach Zugabe von Enzym mit einer Lösung des Oxydationsmittels zu versetzen, oder, falls Laccase als Enzym eingesetzt wird, Luft durch die Lösung von Phenol und Enzym zu leiten. Diese Arbeitsweise kann man als *diskontinuierlich* bezeichnen, da die Oxydation nach Verbrauch des vorgegebenen Phenols oder Gemisches von Phenolen abgeschlossen ist. Bei den folgenden Versuchen wurden Gemische der Phenole 1, 2, 4 und 5 mit Peroxydase/H₂O₂ in etwa 20 % Aceton enthaltender wässriger Lösung diskontinuierlich dehydriert. Um eine Überoxydation der zunächst entstandenen Kopplungsprodukte zu vermeiden, wurde die Dehydrierung nach Zugabe eines Unterschusses an Oxydationsmittel abgebrochen.

Die Dehydrierung eines Gemisches von 2 und 5 führte zum D,L-Syringaresinol (9). Aus 1 und 4 entstanden durch (β,β)-, (6,β)- und (O,β)-Kopplung zweier Phenoxyradikale von 1 als Hauptprodukte die Phenole 8, 10 und 13.* Beide Versuche lieferten somit als Hauptprodukte nicht «gekreuzte» Kopplungsprodukte, sondern Dimere der Phenoxyradikale der eingesetzten Zimtalkohole, die auch bei der diskontinuierlichen Dehydrierung der letzteren allein^{9,10} die Hauptprodukte darstellen. Dagegen wurde bei der Dehydrierung eines Gemisches von 1 und 5 in hoher Ausbeute das Produkt der «gekreuzten» Kopplung, der Arylglycerin-β-aryläther 16, gebildet.* Auch die diskontinuierliche Dehydrierung eines Gemisches von 4 und 5 führte neben dem durch (6,6)-Kopplung zweier Phenoxyradikale von 4 entstandenen Biphenyl 6 zu einem Produkt der «gekreuzten» Kopplung, nämlich dem Diaryläther 7.* Das Hauptprodukt der diskontinuierlichen Dehydrierung eines Gemisches von 1 und 2 ist Syringaresinol (9), das Dimere von 2.¹¹

Im Folgenden seien diese experimentellen Befunde zusammenfassend diskutiert.

Die Zusammensetzung der Oxydationsprodukte aus der enzymatischen Dehydrierung eines Gemisches zweier Phenole (z.B. AH und BH) sollte durch die Konzentrationen dieser Phenole und durch deren Redoxpotentiale (d.h. durch die Gleichgewichtslage der Reaktion, hier: AH + B ⇌ A + BH), sowie durch die Geschwindigkeitskonstanten der (im vorliegenden Falle als praktisch irreversibel zu betrachtenden) verschiedenen Kopplungsreaktionen bestimmt

* Über diese Versuche soll in einer späteren Mitteilung¹⁷ ausführlich berichtet werden.



werden. Von diesen drei Grössen sind hier nur die Anfangskonzentrationen der beiden Phenole bekannt. Die Oxydationspotentiale von Phenolen, deren Phenoxyradikale rasch (reversibel oder irreversibel) weiterreagieren, können nicht exakt gemessen, sondern nur abgeschätzt werden (z.B. «kritische Oxydationspotentiale», polarographisch ermittelte Halbstufenpotentiale; Übersicht siehe Lit. 12 und 13). Die kritischen Oxydationspotentiale einer Reihe von Ligninmodellverbindungen sind gemessen worden.¹⁴ Aus diesen Messungen, sowie aus den vorliegenden Versuchen, kann geschlossen werden, dass die thermodynamischen Redoxpotentiale in der Reihe 4, 1, 5, 2 abnehmen.

Aus der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte der diskontinuierlichen Dehydrierung von 1 und von 2 geht hervor, dass Kopplungsreaktionen, bei denen zumindest der eine Reaktionspartner über den β -Kohlenstoff der Seitenkette koppelt (gekennzeichnet durch eine hypothetische mittlere Geschwindigkeitskonst. k_1 ; β,β -, β,O -, $\beta,6$ -Kopplungsreaktionen), schneller verlaufen als Kopplungsreaktionen, in denen die Reaktionspartner über den Phenoxy-sauerstoff oder in *o*-Position zu diesem koppeln (Geschw. konst. k_2 ; 6,*O*- und 6,6-Kopplungsreaktionen). Die absolute Reaktionsgeschwindigkeit, in denen der eine Reaktionspartner in einer Kernposition koppelt, die bereits einen C- oder O-Kernsubstituenten trägt (z.B. 4,*O*-, 4,6- und 4, β -Kopplungsreaktionen; Geschw. konst. k_3) ist offenbar noch bedeutend kleiner als die der beiden anderen Gruppen von Kopplungsreaktionen (k_1 und k_2); dies gilt mit Sicherheit allerdings nur für Phenole mit sperrigen 4-Substituenten, wie dem 2,2-Dimethyl-1-hydroxypropylrest in den Phenolen 4 und 5 (und ebenso für die phenolischen Einheiten des Protolignins).

Die Aktivierungsenergien für die Kopplung von Phenoxyradikalen mit 2,4,6-trisubstituierten Phenoxyradikalen zu *p*-Chinoläthern betragen nur etwa

2 kcal/Mol;¹⁵ von gleicher Grösse dürfte auch die Aktivierungsenergie der »langsamsten« Kopplungsreaktion (Geschw.konst. k_3) sein. Die Kopplungsreaktionen der Phenoxyradikale der Phenole 1, 2, 4 und 5, und die entsprechender Radikale bei der Ligninbildung, verlaufen also sehr rasch (vergl. Lit. 15). Deshalb dürfte die Interpretation von ESR-Messungen am System Coniferylalkohol-Peroxydase/H₂O₂, aus denen auf eine »Halbwertszeit« von 45 Sek für das Phenoxyradikal von 1 geschlossen wurde,¹⁶ nicht zutreffen.

In den Versuchen 1+4 und 2+5 besitzen die Zimtalkohole 1 und 2 das jeweils relativ niedrigere Redoxpotential; unter Beachtung der hohen absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten der Kopplungsreaktionen (siehe oben) ist es verständlich, dass hier die Dimerisierungsprodukte der Phenoxyradikale von 1 und 2 gebildet wurden. Auch das Ergebnis der Dehydrierung eines Gemisches von 1 und 2 ist ohne weiteres verständlich. Anders liegt das relative Verhältnis der Redoxpotentiale bei der Dehydrierung von 1 und 5. Hier besitzt der Zimtalkohol das höhere Redoxpotential, es wäre also ein Dimeres von 5 als Hauptprodukt zu erwarten. Da jedoch die Geschwindigkeit (k_3) der Dimerisierung des 2,4,6-trisubstituierten Phenoxyradikals von 5 gering ist im Vergleich zu k_1 und k_2 , kommt es hier zur gekreuzten Kopplung unter Bildung von 16. Bei der Dehydrierung eines Gemisches von 4 und 5 liegen die Verhältnisse ähnlich ($E_4^\circ > E_5^\circ$, aber $k_2 \gg k_3$).

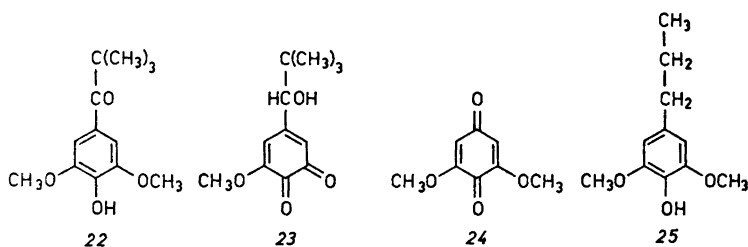
Aus dem oben Gesagten lässt sich folgern, dass eine gekreuzte Kopplung bei der Dehydrierung der Gemische 1+4 und 2+5 nur dann als Hauptreaktion zu erwarten ist, wenn die Konzentration des Phenols mit dem jeweils niedrigeren Oxydationspotential gering gehalten wird. Eben das dürfte, wie bereits eingangs erwähnt, bei der Ligninbildung der Fall sein.

Kontinuierliche Phenoldehydrierung. Aufgrund der vorangehenden Überlegungen wurde das Verfahren bei der Dehydrierung von Gemischen je eines der Phenole des Typs A und des Typs B nun derart abgeändert, dass die Konzentration des Zimtalkohols stets gering gehalten wurde. Dies geschah in der Weise, dass eine verdünnte Lösung des Zimtalkohols und eine äquimolare Lösung von Wasserstoffperoxyd (entsprechend zwei Sauerstoffäquivalenten) mit gleicher Geschwindigkeit zu einer Peroxydase enthaltenden Lösung der Phenole 4 oder 5 zugegeben wurde. Die bei diesem Zugabeverfahren sich einstellende *pseudo*-Gleichgewichtskonzentration des Zimtalkohols ist eine Funktion von Zugabegeschwindigkeit und Enzymkonzentration.¹⁷ Dieses Verfahren soll kurz als »kontinuierliche« Phenoldehydrierung bezeichnet werden; ein begrenzender Faktor *in vitro*, aber nicht *in vivo*, ist das mit der Zeit zunehmende Volumen der Reaktionslösung.

Auf diese Weise wurden Gemische der Phenole 1+4, 1+5 und 2+5 dehydriert, wobei die Phenole 4 und 5 im Überschuss angewendet wurden, um die abermalige Dehydrierung der Kopplungsprodukte gering zu halten. In allen Fällen erfolgte gekreuzte Kopplung, wobei die Arylglycerin- β -aryläther 14, 16 bzw. 19 als Hauptprodukte entstanden. Auf ihre Isolierung und Charakterisierung beschränken sich die in dieser Arbeit gemachten experimentellen Angaben. Eine vollständigere Untersuchung der Zusammensetzung des Gemisches der Kopplungsprodukte ist nach Umsetzung mit Bis-(trimethylsilyl)-trifluoracetamid in Pyridin möglich; die so erhaltenen Gemische von Tri-

methyl-silylthern können in einem Gaschromatograph-Massenspektrometer untersucht werden, worüber in einer kommenden Mitteilung berichtet werden soll.¹⁷

Im Gegensatz zu den Kopplungsversuchen *1+4* und *1+5* nahm die Reaktionslösung im Laufe der Dehydrierung von Sinapylalkohol (*2*) in Gegenwart von *5* eine braunrote Farbe an. Dies ist auf eine weitergehende Oxydation des Phenols *5* (und wohl auch des Reaktionsprodukts *13*) über die Oxydationsstufe der entsprechenden Phenoxyradikale hinaus zurückzuführen. Es wurden nachgewiesen: das Keton *22*, das violette 3-Methoxy-*o*-chinon *23* und das 2,6-Dimethoxy-*p*-chinon (*24*). Die Verbindungen *22–24* wurden auch als Produkte der enzymatischen Dehydrierung von *5* allein aufgefunden. Die enzymatische Dehydrierung von Disyringylmethan führt zu Oxydationsprodukten, die den aus *5* erhaltenen Verbindungen *22–24* entsprechen.¹⁸ In Gegenwart von Guajacylpropanverbindungen (Versuche *1+4* und *1+5*) wurde eine derartige Überoxydation nicht beobachtet; ein Überschuss an Oxydationsmittel wird durch Oxydation von Phenolen vom Guajacylpropanotyp (*4*, oder *16*) zu Phenoxyradikalen des Typs B, die vorwiegend unter (6,6)-Kopplung zu Biphenylstrukturen weiterreagieren, verbraucht. Man kann hier von einer Funktion der Guajacylkomponente als Oxydationspuffer sprechen; sie sollte in ähnlicher Weise auch für die Ligninbildung gelten.



Durch kontinuierliche Dehydrierung von *1* in Gegenwart von *25* wurde ferner der Arylglycerin- β -aryläther *15* dargestellt. Die Alkyl-aryläther *14*, *15*, *16* und *19* wurden durch Analyse der Protonenresonanzspektren und Massenspektren der aus ihnen erhaltenen Acetate charakterisiert. Aus den Kernresonanzspektron geht hervor, dass die Arylglycerin- β -aryläther als Gemische der *threo*- und *erythro*-Formen im Verhältnis von etwa 1:2 anfallen.

Analytische Befunde an Laubholz- und Nadelholzligninen haben die grosse Bedeutung der Arylglycerin- β -arylätherbindung für die Verknüpfung der Phenylpropaneinheiten des Lignins aufgezeigt.^{3,19} Der hohen Frequenz dieses Bindungstyps, wie auch der niedrigen Frequenz von (β,β)-Kopplungsstrukturen, werden die hier beschriebenen Modellversuche gerecht. Auf den Zusammenhang zwischen den relativen Konzentrationen der an der Ligninbildung beteiligten Phenole und der Struktur des Lignins ist kürzlich von Sarkanen²⁰ hingewiesen worden; dieser Autor hat auch die Relevanz der früher ausgeführten Modelldehydrierungen für das Problem der Ligninstruktur kritisch diskutiert.

Von den Ergebnissen der vorliegenden Modellversuche gehen die in einer kommenden Arbeit zu besprechenden Versuche zur Darstellung künstlicher Lignine aus. So wurden durch kontinuierliche Dehydrierung von Coniferylalkohol (*1*) ein künstliches Nadelholzlignin («Guajacyllignin»), durch kontinuierliche Dehydrierung eines Gemisches von Coniferylalkohol (*1*) und Sinapyl-

alkohol (2) ein künstliches Laubholzlignin dargestellt; dabei war es wesentlich, dass die angewendete Menge Oxydationsmittel mit dem für das entsprechende natürliche Lignin berechnete Wasserstoffdefizit (etwa 2 H per C₉ Einheit, siehe Lit. 3 und 4a, S. 113) übereinstimmte. Bei früheren Versuchen zur Darstellung künstlicher Lignine (Dehydrierungspolymerisate; Lit. 21 und in Lit. 4a, S. 82–85 zitierte Arbeiten) wurde dagegen durchwegs ein beträchtlicher Über-

Tab. 1. Kernresonanzspektren der Acetate von Arylglycerin- β -aryläthern.^d δ -Werte.

Acetat von Verbindung	H _{α}	H _{β}	H _{γ_1}	H _{γ_2}	H _{α'}	H _{β'}	H _{γ'}	H ₂	H ₅	H ₆	H _{3'}	H _{5'}	H _{6'}
<i>threo</i> - 14 ^a	6,10	ca.	3,8 – 4,8		5,40		0,92	ca.	6,9 – 7,15		ca.	6,65 – 6,9	
<i>erythro</i> - <i>threo</i> - 16 ^a	6,04 6,11	ca.	3,8 – 4,8		5,40 5,38		0,92 0,92	ca.	6,9 – 7,15		6,43	6,43	
<i>erythro</i> - <i>threo</i> - 19 ^a	6,07 6,08	ca.	3,8 – 4,8		5,38 5,38		0,92 0,92	6,68		6,68	6,43	6,43	6,44
<i>erythro</i> - <i>threo</i> - 15 ^a	6,04 6,17	ca.	3,8 – 4,8		5,38 2,51	1,55	0,92 0,92	6,63		6,63	6,44	6,44	6,38
<i>erythro</i> - <i>threo</i> - 17 ^b	6,11 6,10	ca.4,46	ca.	4,20	2,51 2,29	1,55	0,92	ca.	6,9 – 7,15		6,38	6,38	6,35
<i>erythro</i> - <i>threo</i> - 17 ^c	6,05 6,07	ca.4,58 4,55	ca.	4,36 4,27	2,28 2,26			6,62 6,80		6,62 6,80	6,32	6,32	6,46
<i>erythro</i> - 17 ^c	6,04	4,67	4,21	4,37	2,25			6,74		6,74	6,45	6,45	

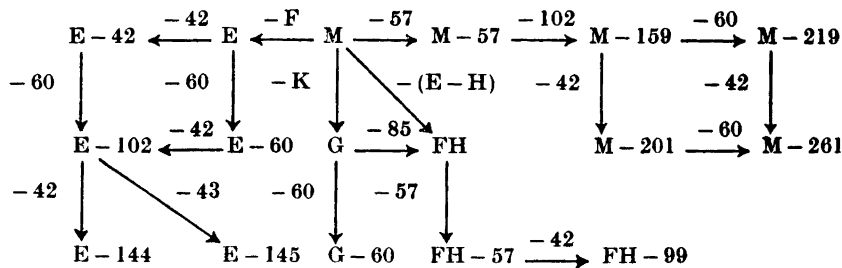
Acetat von Verbindung	OCH ₃	α -OCOCH ₃	γ -OCOCH ₃	α' -OCOCH ₃	4-OCOCH ₃	J _{$\alpha\beta$}	J _{$\beta\gamma_1$}	J _{$\beta\gamma_2$}	J _{$\gamma_1\gamma_2$}
<i>threo</i> - 14 ^a	3,75–3,81	1,96	–	2,08	2,08	6,4			
<i>erythro</i> - <i>threo</i> - 16 ^a	3,73–3,80	1,93	–	2,09	2,07	2,28	5,1		
<i>erythro</i> - <i>threo</i> - 19 ^a	3,73–3,79	1,93	–	2,10	2,07	2,26	6,0		
<i>erythro</i> - <i>threo</i> - 15 ^a	3,73–3,78	1,94	–	2,10	2,07	2,26	5,0		
<i>erythro</i> - <i>threo</i> - 17 ^b	3,75, 3,80	1,98	oder	2,01	2,07	2,27	5,8		
<i>erythro</i> - <i>threo</i> - 17 ^c	3,71, 3,75 3,75, 3,79	2,11 1,95		1,95	2,07	2,27	4,7		
<i>erythro</i> - 17 ^c	3,76, 3,79	2,10		1,85	2,24	2,24	5,8		
					2,29	4,7	6,1		
					2,28	4,8			
					2,20	6,6	4,5	4,3	12,0
					2,19	4,2	4,9	5,1	11,7

^a 20 % in CDCl₃, ^b 15 % in CDCl₃, ^c 15 % in CD₃COCD₃, ^d bezüglich der Bezeichnung der Protonen der Seitenketten siehe Formelbild 20.

schuss an Oxydationsmittel angewendet. Der experimentelle Vergleich dieser Ligninpräparate mit natürlichen Ligninen ist unvollständig geblieben. Durch die kürzlich entwickelte Methode des oxydativen Abbaus^{2,3} ist es möglich geworden, natürliche und künstliche Lignine hinsichtlich der Frequenz der wichtigsten Substrukturen genauer zu vergleichen.

Protonenresonanzspektren. Vor kurzem wurde über die Zuordnung der diastereomeren Formen von Phenylpropan- α,β -diaryläthermodellen der Guajacylpropanreihe aufgrund des Abschirmeffektes des aromatischen Ringes auf die C_γ -Protonen berichtet.²⁸ Auf gleiche Weise kann auch eine Zuordnung der beiden Formen des Arylglycerin- β -aryläthermodells 17¹¹ der Syringylpropanreihe vorgenommen werden (siehe Tab. 1). Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Gemischen der diastereomeren Formen der Äther 14, 15, 16 und 19 ist eine Analyse des Verhältnisses von *threo*- zu *erythro*-Form wegen der Überlagerung der Multipletts der C_γ -Protonen (und teilweise auch des C_β -Protons) schwer durchführbar. Das Verhältnis von *threo*- zu *erythro*-Form der acetylierten Verbindungen kann aber aus den Signalen der Protonen am C_α -Acetoxyrest abgeschätzt werden, die bei den *threo*-Formen zu höherem Feld verschoben sind (siehe Tab. 1). Durch das zusätzliche Asymmetriezentrum am C_x tritt eine Verbreiterung bzw. Aufspaltung der Linien auf. Auch die, allerdings geringfügigen, Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Protonen am C_α und die grösseren Kopplungskonstanten $J_{\alpha\beta}$ in den *threo*-Acetaten können hier zur Konfigurationsbestimmung herangezogen werden; letztere sind jedoch lösungsmittelabhängig.

Massenspektren. Die Grundzüge der Fragmentierung der Acetate von 14, 16 und 19 sind im Abbauschema (Schema 1) angeführt; die Abbauschritte



Schema 1. Massenspektroskopische Fragmentierung der Acetate der Arylglycerin- β -aryläther 14, 16 und 19. Bezüglich der Fragmente E, F, G und K siehe Formelbild 21.

wurden durch die Messung der diesen entsprechenden metastabilen Ionen gesichert. Der massenspektrometrische Abbau der Acetate von Arylglycerin- β -aryläthern von bekannter Struktur (11,²² 12,²³ 17¹¹ und 18¹¹) und des Triacetats des Dehydrierungsproduktes 15 stimmt weitgehend mit dem der Acetate von 14, 16 und 19 überein.

Bei allen untersuchten Verbindungen überwiegt die Spaltung der Arylglycerin- β -arylätherbindung zwischen Phenylpropanseitenkette und Äthersauerstoff (Formelbild 21). Bei Modellen der Guajacylpropanreihe entsteht das charakteristische Bruchstück E der Masse 323, bei Modellen der Syringyl-

propanreihe das Bruchstück E der Masse 353. Das Radikalion des β -Ätherrestes (FH) ist durch McLafferty-Umlagerung entstanden; es zerfällt wie das entsprechende Phenol. In geringem Ausmass entsteht auch das Phenoxoniumion F. In den Modellen der Guajacylpropanreihe wird weiters die Bindung zwischen dem C_α und C_β der Propanseitenkette gespaltet (Bruchstück G). Die Fragmentierungsprozesse der Acetate der *threo*- und der *erythro*-Reihe sind dieselben; die Massenspektren der diastereomeren Formen unterscheiden sich nur hinsichtlich der Häufigkeit einzelner charakteristischer Bruchstücke (vergl. die Massenspektren der *threo*- und *erythro*-Form von 11). Die massenspektroskopische Methode eignet sich, wie aus dem vorangehend Gesagten hervorgeht, vorzüglich für die Strukturbestimmung von Arylglycerin- β -aryläthermodellen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Synthesen

1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2,2-dimethyl-1-propanol (5). Wurde aus 4-Acetoxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyd und *tert.*-Butyl-magnesiumbromid in Äther dargestellt; das Produkt der Grignard-Reaktion wurde mit wässrig-alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur verseift. Farblose Nadeln vom Schmp. 146,5–148° (Essigester–Hexan). Aus 5 wurde mit Pyridin-Acetanhydrid ein Diacetat erhalten, das nach Umkristallisieren aus Essigester–Hexan bei 122–123° schmolz. Die Massenbestimmung am Molekülion des Diacetats von 5 ergab einen Wert von $M = 324, 1570$ (ber. für $C_{17}H_{24}O_6$: $M = 324, 1573$).

2,2'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-5,5'-bis-(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-biphenyl (6). Wurde durch Umsetzung von 5,5'-Dehydrodivanillin-diacetat mit *tert.*-Butyl-magnesiumbromid in Tetrahydrofuran erhalten. Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester–Hexan 229–232,5°. Die exakte Massenbestimmung am Molekülion des Tetraacetats von 6 (aus 6 mit Pyridin–Acetanhydrid) ergab einen Wert von $M = 586, 2751$ (ber. für $C_{32}H_{62}O_{10}$: $M = 586, 2777$).

Kontinuierliche Phenoldehydrierung

Allgemeine Arbeitsweise (genaue Mengenangaben siehe bei den einzelnen Versuchen). Eine Lösung von 1–2 mMol des Zimtalkohols (1 oder 2) in 150 ml Aceton– H_2O 1:4 und 150 ml einer wässrigen Lösung von H_2O_2 etwa derselben Molarität wurden mittels einer peristaltisch arbeitenden Schlauchpumpe (Typ 4912 A, LKB Produkter, Stockholm) zu einer Lösung von 5–8 mMol eines der Phenole 4 und 5 in 400 ml Aceton– H_2O 4:1, enthaltend 3 mg Peroxydase (aus Meerrettich, Boehringer, Mannheim), gegeben. Die Zugabegeschwindigkeit betrug 25 ml/Stunde. Nach Beendigung der Zugabe wurde eine halbe Stunde stehen gelassen und dann 3 \times mit je 200 ml $CHCl_3$ extrahiert. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende Öl weiter gereinigt.

Dehydrierung von 1 in Gegenwart von 4. (368 mg 1, 2,1 mMol H_2O_2 , 1,34 g 4²⁴; in diesem Falle wurde ausnahmsweise Aceton– H_2O 1:9 als Lösungsmittel verwendet.) Durch Chromatographie des Reaktionsgemisches auf einer Kieselgelsäule (Silicic acid, Mallinckrodt; Laufmittel Aceton–Cyclohexan 1:2, dann 2:1) wurde das Phenol 4 und der grösste Teil des Biphenyls 6 vom Arylglycerin- β -aryläther 14 und den übrigen, langsamer laufenden Reaktionsprodukten abgetrennt. Das so erhaltene Biphenyl 6 zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigester–Hexan einen Schmp. von 220–230° (wahrscheinlich Gemisch aus D,L- und *meso*-Form). Sein TMS-Derivat war jedoch gaschromatographisch identisch mit dem TMS-Derivat des oben beschriebenen synthetischen, mehrfach umkristallisierten Produktes vom Schmp. 229–232,5°.

Das Gemisch der langsamer laufenden Phenole wurde erneut einer Säulenchromatographie (Kieselgel, Gradienteluierung mit Benzol-Essigester von 2:1 zu 1:2) unterworfen. Das Hauptprodukt war *1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-[2-methoxy-4-(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-phenoxy]-1,3-propandiol* (**14**), ein chromatographisch (gaschromatographische Analyse des Tetrakis-trimethylsilyl-derivates von **14**¹⁷) einheitliches, farbloses Harz, gab mit Pyridin-Acetanhydrid bei 60° ein Tetraacetat. Farbloses Harz, Gemisch aus *threo*- und *erythro*-Form. Die Masse des Molekülions des Tetraacetats wurde zu 574,2452 bestimmt (ber. für C₃₆H₃₈O₁₁: M = 574,2414). Durch Gaschromatographie des mit Bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamid silylierten ursprünglichen Dehydrierungsgemisches wurde gezeigt, dass der Arylglycerin- β -aryläther **14** das Hauptprodukt der kontinuierlichen Dehydrierung von **1** in Gegenwart von **4** darstellt.¹⁷

Dehydrierung von 1 in Gegenwart von 5. (250 mg **1**, 1,4 mMol H₂O₂, 0,9 g **5**). Das Reaktionsprodukt wurde auf einer Kieselgelsäule von den Abmessungen 40 × 2,4 cm gereinigt; Laufmittel Aceton-Hexan 1:1. Von schneller laufendem Phenol **5** wurden so 373 mg reiner Arylglycerin- β -aryläther **16** abgetrennt. Aus dem *1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-[2,6-dimethoxy-4-(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-phenoxy]-1,3-propandiol* (**16**, farbloses Harz) wurde mit Pyridin-Acetanhydrid bei 60° ein Tetraacetat erhalten. (Exakte Massenbestimmung. Gef.: M = 604,2559. Ber. für C₃₁H₅₀O₁₂: M = 604,2520).

Dehydrierung von 1 in Gegenwart von 25. (360 mg **1**, 2,0 mMol H₂O₂, 1,1 g **25**²⁵). Das ölige Reaktionsprodukt wurde bei Raumtemperatur mit Pyridin-Acetanhydrid acetyliert und im Kugelrohr destilliert. Bei 180–190°/0,01 Torr gingen 247 mg des Tetraacetats des *1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2,6-dimethoxy-4-propyl-phenoxy)-1,3-propandiols* (**15**) über. Farbloses Harz. (Exakte Massenbestimmung. Gef.: M = 518,2103. Ber. für C₂₇H₃₄O₁₀: M = 518,2152).

Dehydrierung von 2 in Gegenwart von 5. (270 mg **2**, 1,3 mMol H₂O₂, 0,9 g **5**). Das rotbraune, ölige Reaktionsprodukt wurde auf einer Kieselgelsäule chromatographiert; Laufmittel Benzol-Essigester 2:1, dann 1:1 und 1:2. Eine Menge von 219 mg des *1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-[2,6-dimethoxy-4-(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-phenoxy]-1,3-propandiols* (**19**) wurden so in Form eines farblosen Harzes rein erhalten. Mit Pyridin-Acetanhydrid wurde aus **19** ein Tetraacetat erhalten, dessen Masse zu 634,2610 bestimmt wurde (ber. für C₃₂H₄₂O₁₃: M = 634,2625). Im Reaktionsprodukt wurden dünnschichtchromatographisch die Verbindungen **22**, **23** und **24** nachgewiesen.

Diskontinuierliche Phenoldehydrierung

Dehydrierung eines Gemisches von 2 und 5. Zu einer Lösung von 121 mg **2** und 0,4 g **5** in 100 ml Aceton-H₂O 4:1 wurden 3 mg Peroxydase und im Laufe von 3 Stunden 0,3 mMol H₂O₂ in 20 ml H₂O gegeben. Nach weiteren 30 Min wurde mit CHCl₃ ausgeschüttelt und das nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Öl auf einer Kieselgelsäule chromatographiert; Laufmittel Benzol-Essigester 1:1. Neben unverändertem Phenol **5** wurden 73 mg D,L-Syringaresinol (**9**)¹⁰ isoliert (Schmp. 174–176° aus Essigester-Hexan). Dünnschichtchromatographisch wurden **19**, **22**, **23** und **24** nachgewiesen. (Kieselgel G, Merck; Aceton-Hexan 1:1; Sprühreagens H₂SO₄-Formalin 9:1).

Dehydrierung von 5. Eine Lösung von 100 mg **5** und 2 mg Peroxydase in 100 ml Aceton-H₂O 4:1 wurde mit 0,38 mMol H₂O₂ in 20 ml H₂O im Laufe von 2 Stunden tropfenweise versetzt. Nach weiteren 30 Min wurde die Lösung mit CHCl₃ ausgeschüttelt und die Chloroformphase mit Na₂SO₄ getrocknet. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Öl wurde auf einer Kieselgelsäule chromatographiert. Anfangs wurde mit Aceton-Hexan 1:3, dann mit Aceton-Hexan 1:2 eluiert. Der Reihe nach wurden eluiert: 44 mg **22**, 39,5 mg eines aus **5** und **23** (Hauptmenge) bestehenden Gemisches, sowie 3,1 mg des 2,6-Dimethoxy-*p*-chinons (**24**).

Das *1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2,2-dimethyl-1-propanon* (**22**), ein farbloses Öl, lieferte bei der exakten Massenbestimmung einen Wert von M = 238,1178 (ber. für C₁₅H₁₈O₄: M = 238,1206. NMR (10 % in CDCl₃). δ -Werte: 1,39 (9) s, C(CH₃)₃; 3,90 (6) s, 2 OCH₃; 7,12 (2) s, H_{ar}.

Durch Kristallisation aus Essigester-Hexan wurde das *5-(1-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-3-methoxy-o-chinon* (**23**) vom begleitenden Phenol **5** abgetrennt. Violette Kristalle (27 mg), die nach zweimaligem Umkristallisieren bei 136–138° unter Zersetzung schmolzen. Das Chinon **23** entsteht auch durch Oxydation des Phenols **4** mit K-nitroso-

disulfonat.²⁶ NMR (10 % in CDCl₃). δ -Werte: 1,02 (9) s, C(CH₃)₃; 3,75 (3) s, OCH₃; 4,04 (1) m, CH; 5,92 (1) m, H₄ oder H₆; 6,10 (1) m, H₄ oder H₆. (Gef.: C 64,17; H 7,02. Ber. für C₁₂H₁₆O₄ (224,25): C 64,27; H 7,19).

Das 2,6-Dimethoxy-p-chinon (24) vom Schmp. 251–252° (Lit.²⁷ Schmp. 255°) wurde durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem von synthetisch erhaltenem Chinon 24 identifiziert.

Protonenresonanzspektren. Die Spektren wurden mit einem 60 MHz Varian A-60 Gerät mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

Massenspektren. Gerät: MS 902 der Fa. AEI, Manchester, England, mit einer Elektronenstoss-Ionenquelle. *Ionisationsenergie:* 70 eV. *Stromstärke:* 100 μ A. *Beschleunigungsspannung:* 8 kV. *Teilmassenspektren:* nur Ionen der Massenzahlen ≥ 40 wurden beachtet. Isotopenspitzen wurden nicht angegeben. Für jede Verbindung (s.u.) ist gesondert angegeben: Temperatur der Ionenquelle und relative Intensität der schwächsten noch beachteten Ionen (in einigen Fällen wurden auch für den Abbau wichtige Ionen geringerer Intensität angegeben). Bei einigen Verbindungen wies das Ion der Massenzahl 43 die grösste Intensität auf, es wurde jedoch nicht als Bezugsspitze gewählt.

Diacetat von 4. (90°, ≥ 2). *m/e*, rel. Int.: 294, 11; 252, 18; 238, 4; 237, 7; 195, 49; 193, 2; 181, 5; 153, 100; 152, 6; 151, 4; 137, 2; 93, 5; 65, 3; 57, 6; 43, 32; 41, 5.

Diacetat von 5. (90°, ≥ 2). *m/e*, rel. Int.: 324, 10; 282, 33; 267, 2; 225, 31; 223, 2; 183, 100; 182, 5; 181, 2; 155, 2; 123, 3; 69, 2; 57, 5; 43, 23; 41, 4.

Tetraacetat von 6. (135°, ≥ 5 , über 350 ≥ 2). *m/e*, rel. Int.: 586, 3; 544, 44; 502, 2; 484, 23; 462, 2; 442, 54; 441, 4; 427, 12; 426, 6; 425, 20; 424, 23; 339, 2; 387, 3; 386, 9; 385, 25; 384, 8; 383, 31; 382, 100; 381, 5; 368, 2; 367, 3; 365, 2; 345, 10; 344, 22; 343, 94; 342, 7; 303, 22; 275, 7; 215, 10; 183, 5; 69, 27; 57, 20; 43, 51; 41, 16.

Triacetat von threo-11. (105°, ≥ 5). *m/e*, rel. Int.: 446, 35; 323, 13; 281, 8; 265, 5; 263, 2; 238, 5; 222, 8; 221, 23; 209, 100; 195, 14; 180, 8; 179, 43; 178, 42; 167, 15; 166, 6; 163, 8; 153, 48; 152, 6; 151, 13; 150, 35; 149, 14; 146, 8; 137, 8; 131, 7; 124, 96; 123, 12; 121, 6; 119, 6; 109, 21; 95, 5; 93, 5; 91, 6; 81, 6; 77, 8; 65, 6; 60, 6; 45, 6; 43, 168; 42, 7.

Triacetat von erythro-11. (100°, ≥ 5). *m/e*, rel. Int.: 446, 32; 323, 36; 281, 9; 263, 6; 238, 3; 222, 10; 221, 47; 209, 84; 195, 12; 179, 65; 178, 46; 167, 16; 166, 5; 163, 5; 153, 54; 152, 7; 151, 17; 150, 30; 149, 17; 147, 14; 137, 9; 131, 5; 124, 100; 123, 14; 121, 7; 119, 6; 109, 23; 95, 6; 93, 7; 91, 7; 81, 7; 77, 12; 65, 8; 55, 5; 52, 5; 43, 135.

Triacetat von 12. (140°, ≥ 5). *m/e*, rel. Int.: 488, 28; 323, 21; 281, 11; 263, 3; 251, 25; 222, 12; 221, 51; 209, 9; 192, 7; 191, 6; 179, 49; 178, 12; 166, 100; 165, 19; 164, 5; 163, 8; 153, 12; 151, 13; 147, 9; 137, 74; 94, 9; 91, 5; 43, 113.

Tetraacetat von 14. (100°, ≥ 5). *m/e*, rel. Int.: 574, 36; 415, 20; 355, 25; 343, 6; 337, 5; 327, 5; 323, 25; 313, 27; 281, 11; 277, 24; 252, 10; 237, 7; 235, 6; 222, 19; 221, 33; 195, 5; 193, 9; 192, 8; 180, 9; 179, 50; 178, 22; 177, 6; 165, 5; 163, 5; 162, 6; 161, 6; 153, 100; 152, 13; 151, 19; 150, 6; 149, 7; 147, 11; 137, 20; 131, 8; 123, 5; 119, 7; 93, 11; 91, 7; 69, 14; 65, 6; 60, 6; 57, 21; 45, 9; 44, 9; 43, 176; 42, 6; 41, 14.

Triacetat von 15. (130°, ≥ 5). *m/e*, rel. Int.: 518, 12; 323, 48; 281, 14; 263, 3; 222, 10; 221, 53; 196, 100; 195, 31; 194, 5; 181, 5; 180, 7; 179, 42; 178, 8; 167, 43; 151, 5; 147, 7; 137, 5; 43, 63.

Tetraacetat von 16. (130°, ≥ 5). *m/e*, rel. Int.: 604, 19; 385, 5; 367, 3; 343, 5; 323, 100; 307, 13; 282, 39; 281, 19; 265, 5; 263, 5; 225, 44; 223, 10; 222, 44; 221, 87; 209, 7; 195, 5; 183, 97; 182, 16; 181, 31; 180, 10; 179, 63; 178, 15; 167, 7; 153, 15; 151, 10; 149, 5; 147, 14; 137, 7; 131, 6; 123, 9; 119, 6; 69, 13; 57, 20; 45, 5; 43, 145; 41, 12.

Triacetat von threo-17. (190°, ≥ 5). *m/e*, rel. Int.: 520, 4; 353, 23; 311, 16; 293, 6; 253, 6; 252, 6; 251, 31; 209, 33; 208, 10; 168, 100; 167, 28; 153, 8; 43, 53.

Tetraacetat von threo-18. (160°, ≥ 5). *m/e*, rel. Int.: 578, 11; 353, 51; 311, 32; 310, 5; 293, 9; 268, 6; 252, 22; 251, 75; 226, 100; 225, 10; 210, 12; 209, 69; 208, 46; 184, 17; 183, 22; 182, 7; 181, 12; 180, 9; 177, 9; 168, 6; 167, 39; 166, 5; 165, 6; 155, 8; 153, 5; 151, 11; 149, 7; 137, 5; 123, 11; 95, 6; 85, 5; 77, 5; 65, 5; 60, 6; 45, 7; 43, 159; 42, 5.

Tetraacetat von 19. (130°, ≥ 5). *m/e*, rel. Int.: 634, 22; 415, 10; 373, 3; 367, 4; 353, 82; 311, 45; 307, 15; 293, 15; 282, 40; 252, 25; 251, 62; 225, 43; 223, 11; 222, 16; 221, 9; 210, 9; 209, 50; 208, 28; 207, 6; 195, 5; 183, 100; 182, 15; 181, 26; 180, 6; 179, 7; 177, 8; 167, 10; 165, 5; 161, 7; 155, 5; 153, 6; 149, 7; 137, 6; 123, 11; 84, 5; 69, 14; 61, 5; 57, 18; 55, 5; 45, 5; 44, 7; 43, 123; 41, 11.

22 (85°, ≥ 1). *m/e*, rel. Int.: 238, 17; 181, 100; 153, 1,5; 138, 1; 123, 1,5; 108, 2; 101, 1; 93, 1; 67, 1,5; 65, 2; 57, 2; 43, 2; 41, 4.

Herrn Prof. Dr. E. Adler danken wir für wertvolle Diskussionen.

LITERATUR

1. Mårtensson, O. und Karlsson, G. *Arkiv Kemi* **31** (1969) 5.
2. Larsson, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 917.
3. Larsson, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **25** (1971) 647.
4. a. Übersicht: Freudenberg, K. In Freudenberg, K. und Neish, A. C. *Constitution and Biosynthesis of Lignin*, Springer, Berlin – Heidelberg 1968, S. 82 – 97; b. Connors, W. J., Chen, C. L. und Pew, J. C. *J. Org. Chem.* **35** (1970) 1920; c. Sarkanen, K. V. und Wallis, A. F. *Unveröffentlicht*. Zitiert in Lit. 20, S. 133 – 136.
5. a. Pew, J. C. und Connors, W. J. *J. Org. Chem.* **34** (1969) 585, und vorhergehende Arbeiten; b. Freudenberg, K. und Sakakibara, A. *Ann.* **623** (1959) 129.
6. Übersicht: Lit. 4a, S. 91, 92.
7. a. Creighton, R. H. J., Gibbs, R. D. und Hibbert, H. *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 32; b. Leopold, B. und Malmström, I. L. *Acta Chem. Scand.* **6** (1952) 49.
8. a. Creighton, R. H. J. und Hibbert, H. *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 37; b. Kawamura, L. und Higuchi, T. *Chimie et biochimie de la lignine, de la cellulose et des hémicelluloses*, Actes du symposium international de Grenoble 1964, Les impr. réunies de Chambéry 1965, S. 469.
9. Freudenberg, K. und Schlüter, H. *Chem. Ber.* **88** (1955) 617.
10. Freudenberg, K. und Dietrich, H. *Chem. Ber.* **86** (1953) 4.
11. Miksche, G. E. *Unveröffentlicht*.
12. Musso, H. In Taylor, W. I. und Battersby, A. R., Hrsg., *Oxydative Coupling of Phenols*, Marcel Dekker, New York 1968, S. 80.
13. Mihailovic, M. L. und Cekovic, Z. In Patai, S., Hrsg., *The Chemistry of the Hydroxyl Group*, Interscience, London 1971, S. 514.
14. Kratzl, K., Gratzl, J. und Claus, P. *Advan. Chem. Ser.* **59** (1966) 157; Kratzl, K., Gratzl, J., Claus, P. und Schäfer-Risnyovsky, E. *Abstr. XI Int. Bot. Congr.*, Seattle 1969; Kratzl, K. *Persönliche Mitteilung*.
15. Mahoney, L. R. und DaRooge, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 890.
16. Freudenberg, K., Chen, C. L., Harkin, J. und Nimz, H. *Chem. Commun.* **1965** 224; Harkin, H. *Unveröffentlicht*. Zitiert in Lit. 12, S. 269.
17. Erickson, M. und Miksche, G. E. *Unveröffentlicht*.
18. Connors, W. J., Ayers, J. S., Sarkanen, K. V. und Gratzl, J. S. *Tappi* **54** (1971) 1284.
19. Adler, E., Pepper, J. M. und Eriksoo, E. *Ind. Eng. Chem.* **49** (1957) 1397; Lundquist, K. *Acta Chem. Scand. Im Druck*; Gierer, J. und Lenz, D. *Svensk Papperstid.* **68** (1965) 334; Nimz, H., Das, K. und Minemura, N. *Chem. Ber.* **104** (1971) 1871, und vorangehende Arbeiten.
20. Sarkanen, K. V. In Sarkanen, K. V. und Ludwig, C. H., Hrsg., *Lignins*, Wiley-Interscience, New York 1971, S. 138 – 155.
21. Harkin, J. *Unveröffentlicht*. Zitiert in Lit. 12, S. 265 und in Lit. 4a, S. 84.
22. Adler, E. und Eriksoo, E. *Acta Chem. Scand.* **9** (1955) 341; Miksche, G. E., Gratzl, J. und Fried-Matzka, M. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 1038.
23. Fried-Matzka, M., Diss., Univ. Wien, Wien 1964.
24. Roberti, P. C., York, R. F. und Gregor, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 5760.
25. Asahina, Y. und Yasue, M. *Ber.* **68** (1935) 132.
26. Björk, A., Diss., Chalmers Technische Hochschule, Göteborg 1971.
27. Graebe, C. und Hess, H. *Ann.* **340** (1905) 232.
28. Johansson, B. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 289.

Eingegangen am 7. Januar 1972.