

Über das Verhalten der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure im verholzenden Gewebe der Fichte

Von

K. Kratzl und G. Billek

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 9. Juni 1959)

In drei Versuchsreihen unter gleichen experimentellen Bedingungen wurde das verholzende Gewebe der Fichte mit Coniferin-(3-¹⁴C), 4-Hydroxybenzaldehyd-(carbonyl-¹⁴C) und 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3-¹⁴C) behandelt, wonach in jedem Fall ein annähernd gleich aktives Säurelignin erhalten werden konnte. Oxydation der Lignine hingegen lieferte Abbau-aldehyde sehr unterschiedlicher Aktivität. Im Gegensatz zu Coniferin wurden die beiden anderen Verbindungen in nur geringem Umfang in Guajacylderivate umgewandelt. Äthanolyse der Holzproben ergab aktive Phenylpropankörper ebenfalls sehr ungleicher Aktivität. Während Coniferin eine sehr hohe Einbaurate in äthanolysierbare Strukturelemente zeigte, war diese bei den anderen Verbindungen gering. Trotzdem konnte damit im Fall des 4-Hydroxybenzaldehyds der Aufbau einer Seitenkette, wenn auch in geringem Umfang, neuerlich sichergestellt werden.

Auf Grund der umfassenden Versuche *K. Freudenberg*¹ ist wohl nicht mehr zu bezweifeln, daß das Coniferenlignin durch einen Dehydrierungsvorgang aus Coniferylalkohol entsteht. Auch eigene Versuche mit markiertem Coniferin haben diese Ansicht weitgehend bestätigt^{2,3,4}. Durch das Auffinden einer unmittelbaren niedermolekularen Vorstufe des Lignins wurde das Problem seiner Biosynthese derart verschoben,

¹ *K. Freudenberg*, IV. Internat. Congr. Biochem., Vienna 1958, Symposium II, London: Pergamon Press, Seite 121 (1959).

² *K. Kratzl, G. Billek, E. Klein und K. Buchtela*, Mh. Chem. **88**, 721 (1957).

³ *K. Kratzl und G. Hofbauer*, Mh. Chem. **89**, 96 (1958).

⁴ *K. Kratzl und H. Faigle*, Mh. Chem. **89**, 708 (1958).

daß nun Fragen über die Bildung des Phenylpropankörpers und die Suche nach früheren Vorstufen in den Vordergrund des Interesses gerückt sind.

Die als Pflanzeninhaltsstoff weit verbreitete Shikimisäure wurde von *S. A. Brown* und *A. C. Neish*⁵ als Vorstufe des Ligninaromaten erkannt und in einer nicht eindeutig markierten Form für Versuche eingesetzt. *G. Eberhardt* und *W. J. Schubert*⁶ konnten mittels einer Shikimisäure-(2,6-¹⁴C) den unmittelbaren und ohne Aufspaltung des Kohlenstoffskeletts erfolgenden Übergang in Lignin nachweisen. Andererseits zeigte *B. D. Davis*⁷ bereits früher, daß die Shikimisäure bei niederen Organismen einen Vorläufer der aromatischen Aminosäuren mit Phenylpropanskelett darstellt, wobei als Zwischenstufen Phenylbrenztraubensäure und 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure angenommen werden. Nach diesen Ergebnissen erhebt sich die Frage, ob eine ähnliche Reaktionsfolge auch in höheren Pflanzen ablaufen und zur Bildung der Phenylpropankörper und deren Polymerer beitragen kann. In diesem Sinn haben bereits *F. F. Nord* und Mitarbeiter⁸ die 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure untersucht und als Ligninvorstufe bei Zuckerrohr wirksam gefunden.

Eine mittels Azlactonsynthese hergestellte carboxylmarkierte 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure wurde Zuckerrohrpflanzen verabreicht. Nach 15 Tagen wurde das Lignin als Schwefelsäurelignin isoliert, oxydiert und als Bariumcarbonat für die Aktivitätsmessung eingesetzt. Es ergab sich, daß tatsächlich der größte Teil der Aktivität im Lignin gefunden werden konnte. Alkali-Nitrobenzol-Oxydation lieferte — entsprechend der Markierung der eingesetzten Verbindung — inaktives Vanillin, während die Alkalischmelze eine Oxalsäure der erwarteten spezifischen Aktivität ergab.

F. F. Nord stellte fest, daß die 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure ohne vorhergehenden Abbau in das Lignin eingebaut wird und fernerhin, daß demnach diese Verbindung ein Zwischenprodukt auf dem Weg: Kohlehydrate → Shikimisäure → Lignin darstellen muß. Ob die experimentellen Befunde ausreichen, diese weitgehenden Schlußfolgerungen zu ziehen, soll an Hand eigener Versuche diskutiert werden. Es sei jedoch vorweggenommen, daß kein Grund bestand, den Ablauf obiger Reaktionsfolge zur Biosynthese des Aromaten höherer Pflanzen a priori zu bezweifeln, insbesondere als es *K. Freudenberg*⁹ jüngst gelang, den Übergang von *L*-Phenylalanin in Coniferin zu beweisen, der jedoch nicht unbedingt über die Stufe der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure verlaufen muß.

⁵ *S. A. Brown* und *A. C. Neish*, Nature [London] **175**, 688 (1955).

⁶ *G. Eberhardt* und *W. J. Schubert*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2835 (1956).

⁷ *U. Weiss*, *C. Gilwarg*, *E. S. Mingioli* und *B. D. Davis*, Science [New York] **119**, 774 (1954).

⁸ *S. N. Acerbo*, *W. J. Schubert* und *F. F. Nord*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1990 (1958).

⁹ *K. Freudenberg* und *F. Niedercorn*, Chem. Ber. **91**, 591 (1958).

In vorliegender Arbeit wurde eine kernnah markierte 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure verwendet, die nach einer neuen Synthese¹⁰ hergestellt wurde. Im Gegensatz zu *F. F. Nord*⁸ wurde nicht Zuckerrohr, ein Vertreter der Monocotyledonen, sondern die Fichte als Versuchsobjekt herangezogen, da das Gymnospermenlignin einheitlicher aufgebaut und besser untersucht ist.

Neben der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3-¹⁴C) wurde auch Coniferin-(3-¹⁴C) und 4-Hydroxybenzaldehyd-(carbonyl-¹⁴C) in parallelen Versuchen eingesetzt. Coniferin wurde als Vergleichssubstanz gewählt, da dessen Verhalten im verholzenden Gewebe der Fichte auf Grund früherer Arbeiten^{2,3,4} genau bekannt ist. 4-Hydroxy-benzaldehyd wurde

Tabelle 1

Infusion von	dpm/mg	Säurelignin	
		μC/mM	V. G.
Coniferin-(3- ¹⁴ C)	3130	0,260	823
4-Hydroxy-benzaldehyd-(carbonyl- ¹⁴ C)	2055	0,171	1250
4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3- ¹⁴ C)	1445	0,120	1780

als Modell einer strukturell wohl ähnlichen, aber durchaus unnatürlichen Verbindung herangezogen, die in der Fichte nie in freier Form aufgefunden wurde und der auch heute im Rahmen der Untersuchungen über die Biosynthese des Coniferenlignins wohl keine Bedeutung zukommt.

In drei Versuchsreihen ließen wir unter analogen experimentellen Bedingungen obige drei Verbindungen jeweils gleicher spezifischer Aktivität (214 μC/mM) von zweijährigen Seitentrieben der Fichte aufsaugen. Nach Beendigung der Infusion (48 Stdn.) wurden die Ästchen halbiert, entrindet und erschöpfend extrahiert. Die danach von den Asthälften angefertigten Autoradiogramme zeigten starke Spuren von Aktivität in der Cambium- und Rindenzone. Ein deutlich differenziertes, von der Art der Substanz abhängiges Verhalten konnte nicht beobachtet werden; lediglich 4-Hydroxybenzaldehyd scheint vorwiegend in der Rindenzone fixiert worden zu sein.

Aus einem Teil des Holzpulvers wurde das Lignin als Säurelignin¹¹ isoliert und dessen Aktivität gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die molaren spezifischen Aktivitäten wurden unter

¹⁰ G. Billek und E. F. Herrmann, Mh. Chem. **90**, 89 (1959).

¹¹ G. B. Ritter, R. L. Mitchell und R. M. Seborg, Ind. Engng. Chem. **24**, 1285 (1932).

Annahme eines Molekulargewichtes von 184,5 je Lignineinheit berechnet. Der Verdünnungsgrad¹² (V. G.) stellt das Verhältnis

$$\frac{\text{Spez. Aktiv. der eingesetzten Verbindung}}{\text{Spez. Aktiv. der isolierten Verbindung}}$$

dar. Demzufolge ist eine Substanz, die einen geringen Verdünnungsgrad ergibt, eine dem Lignin bzw. dem Hochpolymeren nahe Vorstufe. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß auch der Verdünnungsgrad nur Vergleiche von Einbauraten ermöglicht und keine Aussagen zuläßt, ob echte Ligninsynthese stattfand oder ob nur ein Mischpolymerisat mit der eingesetzten Verbindung gebildet worden war. Außerdem wer-

Tabelle 2

Infusion von	Aldehydgemisch			Vanillin		
	dpm/mg	$\mu\text{C}/\text{mM}$	V. G.	dpm/mg	$\mu\text{C}/\text{mM}$	V. G.
Coniferin-(3- ¹⁴ C)	4040	0,277	770	4130	0,283	755
4-Hydroxy-benzaldehyd-(carbonyl- ¹⁴ C)	1230	0,084	2540	320	0,022	9700
4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3- ¹⁴ C)	745	0,051	4200	117	0,008	27000

den bei der Isolierung eines Säurelignins auch ligninfremde Substanzen (Proteine, Humifikate von Kohlehydraten) erfaßt, die vor allem bei Anwendung markierter Verbindungen empfindlich stören können.

Ein Vergleich der Einbauraten läßt erkennen, daß alle drei Verbindungen, wenn auch in etwas unterschiedlichem Umfang, eingebaut worden waren. Trotzdem kann auf Grund des so ermittelten Verdünnungsgrades nichts über das Ausmaß echter Ligninbildung ausgesagt werden.

Deshalb wurde eine weitere Probe der drei Holzpulver einem oxydativen Abbau³ unterworfen, die phenolischen Aldehyde isoliert und als m-Nitro-benzhydrazone gefällt. Wie Tab. 2 zeigt, waren die Unterschiede bereits beträchtlicher; die molaren spezifischen Aktivitäten sanken gegenüber dem Versuch mit Coniferin bei 4-Hydroxybenzaldehyd auf $\frac{1}{3}$ und bei 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure auf etwa $\frac{1}{5}$. Diese beiden Verbindungen werden demnach derart eingebaut, daß ihre Aktivität bei einem Abbau des Lignins nur mehr teilweise in der Aldehydfraktion gefunden wird.

Außerdem tritt die Frage auf, ob überhaupt stets Vanillin, das vorwiegende Abbauprodukt des Coniferenlignins, gebildet worden war, da schließlich in dieser Fraktion auch 4-Hydroxybenzaldehyd erfaßt

¹² S. A. Brown und A. C. Neish, *Canad. J. Biochem. Physiol.* **33**, 948 (1955).

wird. Dieser muß zwangsläufig entstehen, falls nach der Infusion von 4-Hydroxy-phenyl-derivaten keine Methoxylierung in Stellung 3 der eingesetzten Verbindung in der Pflanze stattgefunden hat und lediglich ein unnatürliches Polymerisat gebildet worden war.

Aus diesem Grund wurden die m-Nitro-benzhydrazone wieder gespalten¹³ und die Aldehyde papierchromatographisch getrennt. Die Zone des Vanillins wurde jeweils extrahiert, das nun reine Vanillin neuerlich gefällt und dessen Aktivität bestimmt. Das starke Absinken der Aktivität zeigt, daß nach Infusion von 4-Hydroxybenzaldehyd und 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure das rohe Aldehydgemisch beträchtlich mit 4-Hydroxybenzaldehyd verunreinigt war und daß die Aktivität des ursprünglich isolierten Lignins und des rohen Aldehydgemisches nur zu einem Bruchteil von Guajacylkernen stammte. Damit ist aber auch der Beweis erbracht worden, daß bei Versuchen mit radioaktiven Verbindungen — auch wenn diese als Lignin-vorstufen möglich erscheinen — die alleinige Isolierung eines aktiven Lignins wenig Aussagewert besitzt. In vorliegender Arbeit erscheint 4-Hydroxybenzaldehyd als Ligninvorstufe wirksamer als die 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure, wie ein Vergleich der jeweiligen Verdünnungsgrade ergibt. Es liegt kein Grund vor, der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure eher eine Mitwirkung bei der Biosynthese des Coniferenlignins zuzuschreiben als dem 4-Hydroxybenzaldehyd. Beide Verbindungen wurden nie aus dem Cambium der Fichte isoliert. Für die Beteiligung der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure spricht lediglich die Tatsache, daß diese aus dem Kulturmedium eines holzerstörenden Pilzes (*Lentinus lepideus*) isoliert werden konnte und daß man Analogien mit der Biosynthese aromatischer Aminosäuren bei Mikroorganismen annehmen kann.

Zur selben Zeit, als diese Arbeit¹⁴ durchgeführt wurde, untersuchten S. A. Brown, D. Wright und A. C. Neish¹⁵ das Verhalten der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure im verholzenden Gewebe verschiedener Pflanzen.

Diese Autoren ließen eine kernnah markierte 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure auf Weizen (*Triticum vulgare*), Buchweizen (*Fagopyrum tataricum*) und Salbei (*Salvia splendens*) einwirken und isolierten danach 4-Hydroxybenzaldehyd, Vanillin und Syringaaldehyd. Nur bei dem Versuch mit Weizen, einem Vertreter der Monocotyledonen, besaßen Vanillin und Syringaaldehyd beträchtliche Aktivität, während die Dicotyledonen Buchweizen und Salbei die vorgegebene 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure nicht entsprechend umwandeln konnten.

¹³ H. Silbernagel, Mh. Chem. **86**, 256 (1955).

¹⁴ G. Billek, IV. Internat. Congr. Biochem., Vienna 1958, Symposium II, London: Pergamon Press, Seite 207 (1959).

¹⁵ S. A. Brown, D. Wright und A. C. Neish, Canad. J. Biochem. Physiol. **37**, 25 (1959).

A. C. Neish und Mitarb. vertreten die Ansicht, daß lediglich Gräser (*Monocotyledones*) 4-Hydroxy-phenylpropan-derivate als unmittelbare Ligninvorstufen verwerten können. Es wurde die Reaktionsfolge: 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure \rightarrow 4-Hydroxy-phenylmilchsäure \rightarrow p-Cumarsäure \rightarrow Kaffeesäure \rightarrow Ferulasäure \rightarrow Coniferylalkohol \rightarrow Lignin vorgeschlagen, wobei die Umwandlung der 4-Hydroxy-phenylmilchsäure in p-Cumarsäure nur in Gräsern stattfinden soll. Vorliegende Arbeit bestätigt diese Ansicht, da gefunden wurde, daß auch die Fichte (*Gymnospermae*) zu dieser Reaktion nicht im wesentlichen Umfang befähigt ist.

Unsere Versuche werden bei geänderten experimentellen Bedingungen sicher andere Werte ergeben; zweifellos wird man bei verlangsamter Infusion eine höhere Aufnahme dieser Verbindungen erzwingen können, vielleicht auch einen höheren Methoxyierungsgrad beim Einsatz von Verbindungen mit 4-Hydroxy-phenyl-Struktur. Ob aber die Isolierung eines aktiven Vanillins nach Anwendung eines markierten „precursors“ die Bildung eines echten Lignins beweist, ist sehr fraglich. Es wird damit lediglich jene Fähigkeit der pflanzlichen Zelle, vorgegebene Phenole in ortho-Stellung zu hydroxylieren und daraus den Methyläther zu bilden, sowie die vorher oder nachher erfolgende Umwandlung in unlösliche Polymere neuerlich experimentell sichergestellt, was allerdings längst bekannt ist.

Es sei schließlich darauf hingewiesen, daß auch die gute Übereinstimmung der Verdünnungsgrade bei dem Versuch mit Coniferin-(3-¹⁴C) — unabhängig von anderen schlüssigen Beweisen von dessen Rolle bei der Biosynthese des Lignins — darauf beruhen könnte, daß selbst bei einem unnatürlich verlaufenden Einbau dieser Verbindung bei der Oxydation nur Vanillin entstehen kann, da der Guajacylrest vorgebildet ist.

Der Nachweis der Bildung eines Polymeren mit sehr hoher Lignin-ähnlichkeit wird demnach nicht durch die Anwendung einer einzigen Abbaumethode zu erbringen sein, sondern nur durch eine Kombination möglichst vieler „Ligninkriterien“¹⁶.

Folglich wurden die oben beschriebenen Holzproben auch der Äthanololyse unterworfen und jeweils das Vanilloylacetyl (d. h. Gemisch der Arylpropandione) angereichert und als Nickelsalz des Dioxims isoliert, wie dies bereits in früheren Arbeiten eingehend beschrieben wurde^{2, 4}. Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Infolge der kleinen Substanzmengen war eine Trennung von einem möglicherweise vorhandenen 4-Hydroxy-benzoylacetyl (in den Reihen mit 4-Hydroxy-phenyl-Verbindungen) nicht durchgeführt worden, aber es muß dessen Anwesenheit in Betracht gezogen werden. Die Angaben in Tab. 3 sind jeweils auf Vanilloylacetyl berechnet. Im Gegensatz zu Coniferin, dessen Aktivität in beträchtlichem Umfang in die *Hibbertschen* Bausteine übergeht, sind die Einbauraten von 4-Hydroxybenzaldehyd und 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure nur gering.

¹⁶ K. Kratzl und G. Billek, *Holzforsch.* **10**, 161 (1956).

Das Verhalten der drei markierten Verbindungen im verholzenden Gewebe der Fichte kann nach Untersuchung von drei Ligninkriterien an jeweils demselben Präparat wie folgt zusammengefaßt werden:

Säurelignin: Alle Verbindungen werden in unlösliche Polymere übergeführt und in der Fraktion des Säurelignins wiedergefunden. Die Unterschiede der Einbauraten sind unbedeutend.

Oxydativer Abbau: Nur Coniferin wird derart eingebaut, daß dessen Aktivität mit geringer Verdünnung in reinem Vanillin aufscheint. 4-Hydroxybenzaldehyd wird, trotz guter Einbaurate in das Lignin, nur teilweise methoxiliert; das isolierte Vanillin besaß geringe Aktivität.

Tabelle 3

Infusion von	„Vanilloylacetyl“		
	dpm/mg	$\mu\text{C}/\text{mM}$	V. G.
Coniferin-(3- ^{14}C)	2684	0,235	910
4-Hydroxy-benzaldehyd-(carbonyl- ^{14}C)	114	0,010	21400
4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3- ^{14}C)	263	0,023	9300

4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure zeigte ähnliches Verhalten, wobei jedoch der Umwandlungsgrad in Guajacylderivate noch weitaus geringer war.

Äthanolyse: Der Übergang des Coniferins in ein äthanolisierbares Strukturelement des Lignins wurde durch die Isolierung eines aktiven Vanilloylacetyls der erwarteten spezifischen Aktivität neuerlich sichergestellt⁴. Auch die 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure erfuhr eine derartige Umwandlung der Seitenkette, so daß die Äthanolyse ein aktives Nickelsalz eines Diketondioxims ergab, wobei hier die Aktivität jedoch viel geringer war. In noch geringerem Umfang wurde auch aus 4-Hydroxy-benzaldehyd ein Phenylpropanskelett aufgebaut. Diese Fähigkeit der pflanzlichen Zelle war bereits früher durch Versuche mit Kreosol-(methyl- ^{14}C) beobachtet worden^{14, 17}.

Diese Versuche zeigen die vielen Möglichkeiten der Umwandlung vorgegebener und teilweise sehr „unnatürlicher“ Vorstufen und sollen bei der Deutung ähnlicher Versuche mit markierten „precursors“ zur Vorsicht mahnen.

¹⁷ K. Kratzl, W. Kisser, A. Graf und G. Hofbauer, Mh. Chem. 90, 526 (1959).

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterial: Je 20 mg Coniferin-(3-¹⁴C)¹⁸, 4-Hydroxybenzaldehyd-(carbonyl-¹⁴C)¹⁰ und 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3-¹⁴C)¹⁰ einer Aktivität von jeweils 214 μ C/mM wurden in 20 ml *Knopscher* Nährlösung aufgelöst. Für jede Versuchsreihe wurden sechs zweijährige Fichten-Ästchen unter Wasser abgeschnitten und einzeln in kleine Glasbecher gestellt, welche die entsprechenden Lösungen enthielten. Der Flüssigkeitsstand wurde durch Zugabe reiner *Knopscher* Nährlösung konstant gehalten. Nach 48 Stdn. wurde das Aufsaugen unterbrochen. Die Seitentriebe und Nadeln wurden entfernt, die Ästchen der Länge nach halbiert und je 6 Stdn. in Benzol/Aceton, Äthanol und Wasser extrahiert. Nach Anfertigung von Autoradiogrammen wurde die Rinde abgezogen. Für die nachfolgend beschriebenen Versuche wurde der in einer Schlagkreuzmühle (60 mesh) zerkleinerte Holzteil verwendet.

Säurelignin: Aus je 0,5 g des Holzpulvers wurde nach *G. J. Ritter* und Mitarb.¹¹ das Säurelignin hergestellt und in einer Ausbeute von 30—32% erhalten. Das Säurelignin wurde naß oxydiert und die Aktivität des anfallenden Bariumcarbonats in „unendlich dicker“ Schichte unter einem Endfensterzählrohr gemessen¹⁹.

Oxydativer Abbau: Je 0,5 g des Holzpulvers wurden, wie bereits in früheren Arbeiten eingehend beschrieben^{2,4}, mit Natrium-m-nitrobenzolsulfonat oxydiert und die phenolischen Aldehyde mit m-Nitro-benzhydrazid gefällt. Die Aktivität des rohen Aldehydgemisches wurde in „endlich dicker“ Schichte auf Aluminiumplättchen gemessen.

Danach wurden die m-Nitro-benzhydrazone nach *H. Silbernagel*¹³ mit Quecksilber(II)-chlorid gespalten und das Aldehydgemisch papierchromatographisch getrennt, wobei die Substanz als Strich auf einem Viertelbogen Schleicher & Schüll, 2043 b aufgetragen und aufsteigend mit Petroläther (65—70°)/Wasser entwickelt wurde. Nach Trocknen der Chromatogramme wurde die Entwicklung wiederholt, um eine bessere Trennung zu erzielen. Nach Anfärben der Randzonen wurde das Vanillin extrahiert, neuerlich als m-Nitro-benzhydrazon gefällt und die Aktivität gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben (Mittelwerte aus jeweils drei Messungen).

Äthanolyse: Das restliche Holzpulver (4—6 g) wurde nach bereits beschriebenen Verfahren^{2,4} der Äthanolyse unterworfen. Das Nickelsalz des Diketondioxims wurde zur Reinigung mit Schwefelsäure gespalten und neuerlich gefällt. Die Messung erfolgte in „endlicher“ Schichtdicke, die durch Sedimentation einer ätherischen Suspension auf Aluminiumplättchen erhalten wurde. Tab. 3 enthält die Mittelwerte mehrerer Bestimmungen.

Wir danken der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung für die großzügige Hilfe, die sie dieser Arbeit angedeihen ließ.

¹⁸ *K. Kratzl* und *G. Billek*, Mh. Chem. **84**, 406 (1953).

¹⁹ *H. Schmid* und *K. Schmid*, Helv. Chim. Acta **36**, 498 (1953).