

Über den Abbau des Lignins bei der Sulfatkochung

III.* Zur Bildung von Coniferylalkohol aus Guajacylglycerin- β -arylätherstrukturen

GÖSTA BRUNOW^a und GERHARDE E. MIKSCHÉ^b

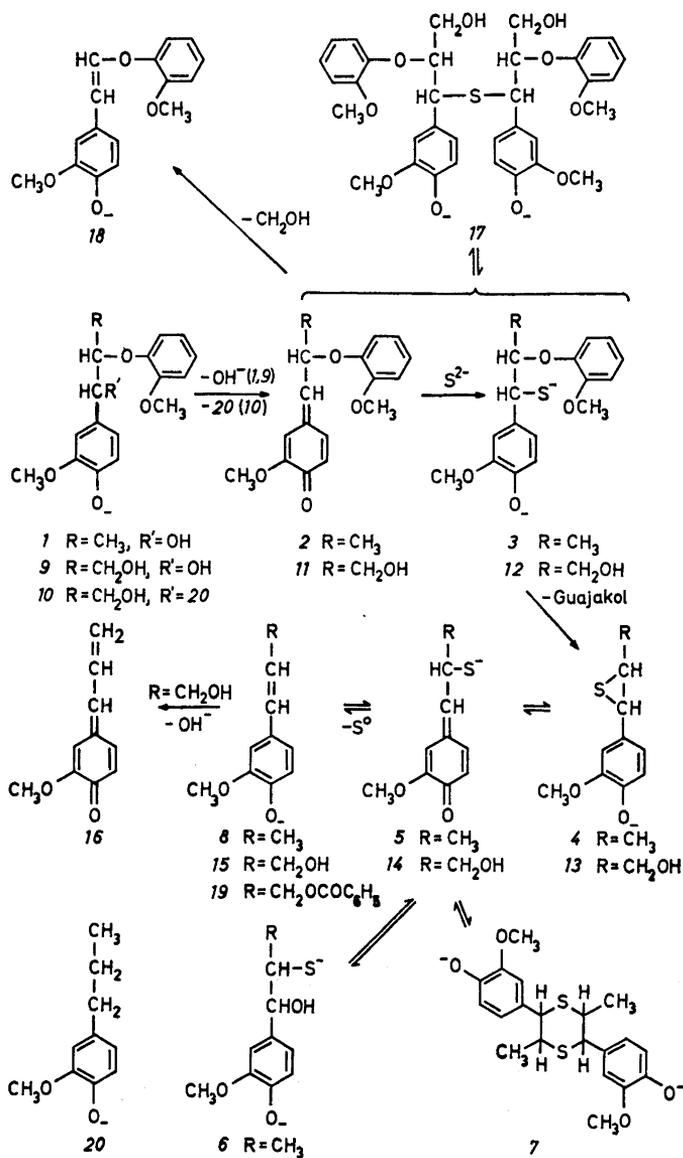
^aKemiska Institutionen, Helsingfors Universitet, S. Hesperiaq. 4, Helsingfors 10, Finnland, und ^bInstitutionen för organisk kemi, Chalmers Tekniska Högskola och Göteborgs Universitet, Fack, S-402 20 Göteborg 5, Schweden

Der Abbau der Guajacylglycerin- β -arylätherstrukturen des Lignins (Typ der Modellverbindung *9*) unter den Bedingungen des technischen Sulfatcelluloseprozesses führt zum Coniferylalkohol (*15*). Letzterer ist jedoch unter den genannten Reaktionsbedingungen nicht stabil, sondern gibt, wahrscheinlich über das vinyloge Chinonmethid *16*, ein Gemisch phenolischer Umwandlungsprodukte. Durch Einsatz des als Zwischenstufe des Abbaus von *9* bereits gesicherten Thiols *12* konnte der Abbau unter Bedingungen durchgeführt werden, die eine Isolierung von Coniferylalkohol (*15*) ermöglichten. Der Coniferylalkohol (*15*) entsteht durch eine Disproportionierungsreaktion der Thiol-Zwischenstufe *14*.

In einer vorangehenden Mitteilung wurde berichtet, dass der Isoeugenolglykol- β -guajacyläther (*1*) – ein Modell für die im Lignin zahlreich vertretenen Arylglycerin- β -arylätherstrukturen – unter den Bedingungen des technischen Sulfatcelluloseprozesses (Erhitzen mit natriumsulfidhaltiger Natronlauge) zu Isoeugenol (*8*) und Guajakol abgebaut wird;¹ die Bildung von Guajakol bei der Sulfatkochung von *1* war bereits bekannt.² Der Abbau von *1* sollte, in Analogie zum Abbau des 4-Hydroxy-3-methoxy-phenylglykol- β -guajacyläthers (*1*, R=H),³ über die Zwischenstufen *2*–*5* verlaufen. Der Nachweis für den Schritt *4* \rightarrow *5* ist durch Isolierung des Dithians *7* nach Erwärmen einer Lösung von *4* in Natronlauge erbracht worden; das Dithian *7* entstand durch Dimerisierung von *5*.⁴

Die Abspaltung des Mercaptosubstituenten der Chinonmethidzwischenstufe *5* kann als eine intramolekulare Redoxreaktion aufgefasst werden.^{1,5} Das Oxydationsprodukt, formell nullwertiger Schwefel, liegt zunächst als Disulfid vor.¹ Disulfid disproportioniert zu Sulfid sowie Tetra- und Penta-

* II. Mitteilung, siehe Lit. 5.



sulfid; Tetrasulfid und höhere Sulfide zerfallen in Gegenwart von überschüssigem Alkali bei höheren Temperaturen in Sulfid und Thiosulfat.⁶ In Umkehrung des Schrittes 5 → 8 wurde nun Isoeugenol (8) durch Erhitzen mit wässriger Natriumpolysulfidlösung bei 100° zum Teil in das Dithian 7 übergeführt. Daneben entstand ein Gemisch nicht näher untersuchter phenolischer Umwandlungsprodukte von 8.

Aus den schwefelhaltigen, mit dem Chinonmethid **5** im Gleichgewicht stehenden Verbindungen **6** und **7** wurde in einer vorangehenden Arbeit mit Natronlauge auch in Abwesenheit von Sulfidion Isoeugenol (**8**) erhalten.¹ Die Abspaltung des Schwefels ist dort als ein Angriff eines Hydroxylions auf **5** formuliert worden, der zu dem (unbekannten) Sulfinoxydion, SOH^- , führt, das weiter zu Schwefel und OH^- disproportioniert.¹ Der gebildete Schwefel zerfällt in alkalischer Lösung bei höheren Temperaturen nach der Gleichung: $4 \text{S} + 6 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{S}^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$ in Sulfid und Thiosulfat.⁷ Das bei der Alkalibehandlung („Sodakochung“) von **6**, der Benzylalkohol-Vorstufe des Chinonmethids **5**, gebildete Sulfidion wurde durch potentiometrische Titration gemessen und so die Abspaltung des Schwefels quantitativ verfolgt.⁵

Der Isoeugenolglykol- β -guajacyläther (**1**) ist als Modell für die Arylglycerin- β -arylätherstrukturen des Lignins nur unvollkommen, da die terminale Hydroxymethylgruppe dieser Strukturen in **1** durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Der Guajacylglycerin- β -guajacyläther **9** ist in dieser Hinsicht ein besseres Modell. Dessen Sulfataufschluss sollte, in Analogie zur Bildung von Isoeugenol aus **1**, Coniferylalkohol (**15**) neben dem bereits nachgewiesenen² Guajakol liefern.¹ Anders als das unter den Bedingungen des technischen Sulfataufschlusses weitgehend stabile Isoeugenol (**8**) wird Coniferylalkohol (**15**) in ein Gemisch höhermolekularer phenolischer Verbindungen übergeführt,⁸ seinem Nachweis als Abbauprodukt von **9** sind daher Grenzen gezogen.

Nach Erhitzen einer verdünnten Lösung von **9** in Weisslauge (natriumsulfidhaltige NaOH) auf 100° konnten gaschromatographisch Spuren von Coniferylalkohol (**15**) als Bis-trimethylsilylderivat nachgewiesen werden. Die Beweiskraft des eben beschriebenen Versuches für den Mechanismus des Abbaus von **9** beim Erhitzen mit Weisslauge erschien in quantitativer Hinsicht ungenügend; eine Isolierung greifbarer Mengen von **15** beim Sulfataufschluss von **9** bzw. bei der Sulfat- oder Sodakochung einer der Zwischenstufen der Reaktionsfolge $9 \rightarrow 15$ stand noch aus.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Abbaus von **9** unter den Bedingungen der Soda- und Sulfatkochung ist die Bildung des Chinonmethids **11**; die Abbaugeschwindigkeit von **9** (Reaktion 1. Ordnung) konnte durch gaschromatographische Messung von **9** als Acetat oder als Trimethylsilyläther abgeschätzt werden; sie beträgt in 1 M NaOH bei 120° $1 \times 10^{-2} \text{ Min}^{-1}$.⁹ Der langsam verlaufende Schritt $9 \rightarrow 11$ wurde nun umgangen, indem anstelle des *p*-Hydroxybenzylalkohols **9** der *p*-Hydroxybenzyl-aryläther **10** eingesetzt wurde, der schon bei Raumtemperatur in alkalischer Lösung rasch in das Chinonmethid **11**¹⁰ und in 4-Propyl-guajakol (**20**) gespalten wird.¹¹ In Weisslauge lagert **11** Sulfidion unter Bildung des Thiols **12**³ an; letzteres setzt sich zum Teil mit weiterem Chinonmethid **11** zum Dibenzylsulfid **17** um. Die schwefelhaltigen Verbindungen **12** und **17** wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie getrennt; die Protonenresonanz- und Massenspektren der Acetate von **12** und **17** bestätigen die für diese Verbindungen angegebenen Strukturen (siehe exp. Teil). Die Verbindungen **12** und **17** wurden nun gesondert durch Erhitzen in Natronlauge abgebaut.

Das Thiol **12** lieferte nach 15 Min in 0,01 M NaOH bei 90° Guajakol und 30 % d. Th. an Coniferylalkohol (**15**). Aus dem Sulfid **17** entstanden neben Coniferylalkohol (**15**) und Guajakol die *cis*- und die *trans*-Form des Vinyl-

aryläthers *18* sowie der Benzylalkohol *9*; die Auftrennung des Gemisches erfolgte durch Gaschromatographie des silylierten Reaktionsproduktes. Beim Erhitzen des Benzyl-aryläthers *10* in Weisslauge auf 90° ohne Isolierung der Zwischenprodukte *12* und *17* wurden erwartungsgemäss Guajakol und Coniferylalkohol (*15*) gebildet.

Wie bereits eingangs erwähnt wurde, ist Coniferylalkohol (*15*) unter den Bedingungen des Sulfatcelluloseprozesses nicht stabil. Beim Erwärmen in verdünnter Natronlauge oder in verdünnter natriumsulfidhaltiger Natronlauge geht *15* allmählich in ein Substanzgemisch komplizierter Zusammensetzung über, in dem höhermolekulare Anteile überwiegen.⁸ Das Protonenresonanzspektrum der acetylierten Reaktionsprodukte zeigt, dass die phenolische Hydroxylgruppe unverändert vorliegt, während die aliphatische Hydroxylfunktion verschwunden ist. Die zu dem Gemisch von phenolischen Abbauprodukten von *15* führenden Reaktionen werden wahrscheinlich durch die Bildung des vinylogenen Chinonmethids *16*^{10,12} eingeleitet.¹

Bei Versuchen zur Darstellung von Coniferylalkohol aus dem aus Siambenzoe isolierten Benzoat *19* des Coniferylalkohols fanden Freudenberg und Bittner,¹³ dass letzteres sich nicht direkt mit Lauge zum Coniferylalkohol verseifen lässt. Erst nach Tosylierung der phenolischen Hydroxylgruppe von *19* führte die Verseifung zum Erfolg. Aus *19* sollte mit Alkali das vinyloge Chinonmethid *16* ähnlich leicht wie das Chinonmethid *11* aus dem Benzyl-aryläther *10* entstehen. *16* addiert in wässrigem Alkali offensichtlich nicht Hydroxylion am terminalen Kohlenstoff, sondern gibt höhermolekulare Produkte, deren Struktur noch weiter untersucht werden soll.

Die Bildung von Coniferylalkohol (*15*) aus den Arylglycerin- β -arylätherstrukturen des Lignins beim Holzaufschluss mit Weisslauge ist, ebenso wie dessen weitere Reaktionen, von grosser Bedeutung für die Struktur des Sulfatlignins.

EXPERIMENTELLER TEIL

Dithian 7 aus Isoeugenol (*8*) in wässrigem Natriumpolysulfid. Isoeugenol (*8*, 1,0 g, Gemisch aus *cis*- und *trans*-Form) wurde in 15 ml einer 0,40 g S und 4,0 g $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ enthaltenden 0,7 M NaOH gelöst. Die Lösung wurde in einer Ampulle 4 Tage unter Stickstoff auf 100° erwärmt. Nach Abkühlen wurde das ausgefallene Na-Salz des Dithians *7* abfiltriert (161 mg). Aus Eisessig kristallisierten 115 mg der höherschmelzenden Form des Dithians *7* in farblosen, rhombischen Prismen vom Schmp. $259-260^\circ$.

Die vom Na-Salz *7* abfiltrierte Lösung wurde durch Einleiten von CO_2 auf pH 8,5–9 gebracht und mit CHCl_3 ausgeschüttelt. Das nach Vertreiben des Lösungsmittels verbleibende zähe, hellgelbe Öl (760 mg) erwies sich als ein Substanzgemisch komplexer Zusammensetzung. Durch Gaschromatographie nach Silylierung mit Bis-trimethylsilyl-trifluoacetamid (BSTFA, Pierce Chem. Co.) wurde gezeigt, dass es nur wenig Isoeugenol (*8*) und nur Spuren der nieder- und der höherschmelzenden Form von *7* enthält.

Die wässrige Phase wurde mit H_3PO_4 auf pH 2 angesäuert und nochmals mit CHCl_3 ausgezogen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verblieben 92 mg Schwefel.

Das von Gierer und Smedman⁴ beschriebene Dithian *7* ist ein Isomerengemisch (Schmp. $183-186^\circ$ oder $185-187^\circ$),⁴ aus dem durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig eine schwerer lösliche, höherschmelzende Form vom Schmp. $259-260^\circ$, identisch mit dem aus Isoeugenol im obigen Versuch erhaltenen Produkt, und eine niederschmelzende Form vom Schmp. $192-193^\circ$ isoliert wurden; letztere dürfte mit der von Nimz¹⁸ beschriebenen Form vom Schmp. $192-194^\circ$ identisch sein. Die beiden Isomeren von *7* liefern übereinstimmende Massenspektren (s.u.), ein Gemisch der beiden Formen zeigt Schmelzpunktsdepression.

Abbau von 10 mit wässrigem Na_2S bei 25°. Die Lösung von 505 mg erythro-2-(2-Methoxyphenoxy)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(2-methoxy-4-propylphenoxy)propanol (10)¹¹ in 30 ml Dimethylglyköl wurde zu einer Lösung von 2,5 g $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 30 ml H_2O gegossen. Nach 3 Min wurde CO_2 bis zur Sättigung eingeleitet und die Lösung dreimal mit je 70 ml CHCl_3 ausgeschüttelt. Aus den vereinigten CHCl_3 -Auszügen wurde nach Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels ein helles Öl erhalten, das durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel HF_{254} , Merck) in Aceton-Hexan 1 : 1 in 4 Fraktionen (A–D) aufgetrennt wurde.

Fraktion A. R_F 0,54, bestand aus Coerulignol (20).

Fraktion B. Farbloses Öl (20 mg, R_F 0,46), das sich bei der Aufbewahrung zersetzte; nicht weiter untersucht.

Fraktion C. 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-3-hydroxypropylthiol (12),⁹ farbloses Harz (55 mg, R_F 0,35). Das Thiol ist ein Gemisch aus threo- und erythro-Form 4:1 (NMR). Die exakte Massenbestimmung gab für das Molekölion des Triacetats von 12 (aus 12 mit Pyridin-Acetanhydrid, farbloses Harz) einen Wert von 462,1348 (ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{S}$: 462,1359). Protonenresonanzspektrum des Triacetats von 12 (60 MHz, 15 % in CDCl_3 , Tetramethylsilan als innerer Standard) δ -Werte: 1,96, 2,04 (3) C–OCOCH₃; 2,30 (6) Ar–OCOCH₃ und C–SCOCH₃; 3,75–3,83 (6) OCH₃; ca. 3,9–5,1 (4) H_α, H_β, H_γ; 6,75–7,18 (7) H_{ar}.

Fraktion D (295 mg, R_F 0,16), Bis-[1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-3-hydroxypropyl]sulfid (17); farbloses Harz, Stereoisomerenmischung. (Gef.: S 4,65, 4,70. Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_{10}\text{S}$ (638,62): S 5,01.) Aus Pyridin-Acetanhydrid wurde das Tetraacetat von 17 erhalten. NMR (60 MHz, 20 % in CDCl_3 , TMS als innerer Standard) δ -Werte: 1,84–1,98 (6) C–OCOCH₃; 2,26, 2,29 (6) Ar–OCOCH₃; 3,56–3,83 (12) OCH₃; ca. 4,0–4,9 (8) H_α, H_β, H_γ; 6,57–7,17 (14) H_{ar}.

Abbau von 10 mit wässrigem Na_2S bei 90°. Eine Lösung von 13,3 mg 10 in 0,2 ml Dioxan wurde zu einer Lösung von 0,2 g $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 2 ml H_2O gegeben. Unter Stickstoff wurde 15 Min auf 90° erwärmt. Nach Ansäuern mit KH_2PO_4 auf pH 5 wurde mit CHCl_3 ausgezogen. Eine Probe des nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Öls wurde mit BSTFA-Pyridin versetzt und eine Stunde auf 100° erwärmt. Bei der gaschromatographischen Analyse wurden Guajakol, 4-Propylguajakol (20) und Coniferylalkohol (15) aufgefunden.

Abbau von 12 mit wässriger NaOH bei 90°. Der Abbau von 18,0 mg 12 wurde, wie voranstehend beschrieben, jedoch in 1 ml Dioxan + 1 ml 0,01 M NaOH, vorgenommen. Das anfallende Öl wurde auf einer Dünnschichtplatte aufgetrennt (Kieselgel HF_{254} , Aceton–Hexan 1 : 1). Neben Guajakol (R_F 0,52) wurden 2,9 mg trans-Coniferylalkohol (R_F 0,28) isoliert. Das nach Acetylierung des Coniferylalkohols mit Pyridin-Acetanhydrid erhaltene Diacetat lieferte ein Massenspektrum, das mit dem Spektrum eines synthetisch erhaltenen Präparates¹⁴ vollkommen übereinstimmte.

Abbau von 17 mit wässriger NaOH bei 90°. Der auf gleiche Weise durchgeführte Abbau von 4,4 mg 17 in 0,01 M NaOH–Dioxan 10:1 ergab ein öliges Reaktionsprodukt, das aus Guajakol, 4-Propylguajakol (20), der cis- und der trans-Form von 18,¹⁵ 9 und 15 bestand. Identifizierung durch Gaschromatographie des mit BSTFA-Pyridin silylierten Gemisches.

Abbau von 9 mit wässrigem Na_2S bei 100°. erythro-Guajacylglycerin-β-guajacyläther¹⁶ (20,3 mg) wurde in 2 ml 0,2 g $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ enthaltender 0,1 M NaOH 1,5 Stunden auf 100° erhitzt. Nach Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt silyliert. Gaschromatographisch wurden Guajakol, Ausgangsmaterial und Spuren Mengen von 15 nachgewiesen.

Gaschromatographie. Gerät: Perkin-Elmer 900. Trennsäule: aus rostfreiem Stahl, 1 m lang, 0,3 cm äußerer Durchmesser. Trägermaterial: Chromosorb G, gewaschen mit Säure, behandelt mit Dimethyl-dichlorsilan. Stationäre Phase: Silikonelastomer SE-30, 5 Gew.-% des Trägermaterials. Arbeitstemperaturen: Injektor 280°; Trennsäule 150°, 170°, 230° oder 270°. Trägergas: N₂; Strömungsgeschw. 25 ml/Min. Retentionszeiten der Trimethylsilylderivate (Min): 7, niederschmelzende Form (270°) 15,0; 7, höherschmelzende Form (270°) 13,1; cis-8 (150°) 4,0; trans-8 (150°) 4,9; erythro- und threo-9 (230°) 7,0; (230°) 8,3; trans-15 (170°) 10,6; cis-18 (230°) 4,9; trans-18 (230°) 5,9. Gaschromatographischer Nachweis von Guajakol und 20: siehe Lit.¹¹

Massenspektren. Gerät: AEI MS 902. Elektronenenergie: 70 eV.

Diacetat der trans-Form von 15. Teilmassenspektrum, nur Ionen mit einer relativen Intensität ≥ 7 und einer Masse ≥ 40 sind angegeben. Ionenquellentemperatur: 150°.

m/e, rel. Int.: 264, 17; 222, 100; 180, 23; 179, 35; 164, 8; 163, 12; 151, 10; 147, 9; 137, 7; 131, 26; 124, 9; 119, 11; 109, 7; 91, 8; 43, 45. *Metastabile Ionen* (*m/e*, *m/e* ber., für Übergang): 186,5, 186,6, 264 → 222; 146,0, 145,9, 222 → 180; 144,5, 144,3, 222 → 179; 127,5, 127,4, 179 → 151; 119,5, 119,7, 222 → 163; 105,5, 105,3, 163 → 131; 93,8, 93,8, 151 → 119.

Diacetat von 10 die *erythro*- und die *threo*-Form liefern übereinstimmende Massenspektren. Teilmassenspektrum, nur Ionen mit einer rel. Int. von ≥ 5 bei Massenzahlen über 200 und ≥ 10 bei Massenzahlen unter 200 sind angegeben; nur Ionen mit einer Masse ≥ 40 wurden beachtet. *Ionenquellentemperatur*: 120°. *m/e*, rel. Int.: 552, 3,5; 387, 79; 344, 6; 327, 100; 301, 9; 285, 62; 284, 17; 253, 22; 222, 20; 221, 13; 204, 17; 203, 36; 179, 39; 166, 33; 165, 22; 162, 13; 161, 36; 151, 9; 137, 69; 131, 10; 124, 17; 123, 69; 121, 23; 119, 12; 109, 10; 95, 15; 91, 13; 84, 10; 77, 14; 43, 121. *Metastabile Ionen* (*m/e*, *m/e* ber., für Übergang): 305,5, 305,8, 387 → 344; 276,5, 276,3, 387 → 327; 271,0, 271,3, 552 → 387; 248,5, 248,4, 327 → 285; 224,5, 224,6, 285 → 253; 145,0, 144,3, 221 → 179; 127,5, 127,7, 203 → 161 oder 127,3, 387 → 222; 126,0, 126,6, 387 → 221 oder 126,0, 327 → 203; 113,0, 113,1, 166 → 137.

Triacetat von 12. Teilmassenspektrum, nur Ionen mit einer rel. Int. von ≥ 5 bei Massenzahlen über 200 und ≥ 10 bei Massenzahlen zwischen 40 und 200 sind angegeben. *Ionenquellentemperatur*: 115°. *m/e*, rel. Int.: 462, 28; 387, 4; 339, 24; 327, 5; 291, 5; 285, 5; 279, 10; 254, 6; 253, 6; 237, 100; 222, 14; 209, 53; 195, 38; 194, 15; 179, 19; 169, 15; 167, 13; 163, 27; 161, 36; 149, 13; 137, 18; 131, 12; 124, 45; 123, 18; 109, 17; 43, 237. *Metastabile Ionen* (*m/e*, *m/e* ber., für Übergang): 276,5, 276,3, 387 → 327; 249,0, 248,4, 327 → 285 oder 248,7, 462 → 339; 230,0, 229,6, 339 → 279; 201,0, 201,3, 279 → 237; 160,0, 160,4, 237 → 195; 136,0, 136,3, 195 → 163; 133,5, 133,4, 209 → 167 oder 132,9, 167 → 149; 109,5, 109,4, 237 → 161; 106,5, 106,7, 462 → 222.

Tetraacetat von 17. Teilmassenspektrum, nur Ionen mit einer rel. Intensität ≥ 3 bei Massenzahlen über 300, ≥ 5 bei Massenzahlen zwischen 200 und 300 und ≥ 10 bei Massenzahlen zwischen 100 und 200 sind angegeben. *Ionenquellentemperatur*: 150°. *m/e*, rel. Int.: 806, 0,4; 623, 10; 559, 7; 499, 3; 446, 4; 439, 3; 434, 3; 420, 4; 396, 5; 387, 9; 358, 4; 344, 8; 339, 4; 327, 41; 323, 7; 316, 18; 315, 8; 301, 24; 297, 7; 285, 24; 281, 4; 279, 3; 265, 6; 264, 6; 254, 14; 253, 17; 239, 6; 237, 18; 225, 6; 223, 16; 222, 49; 221, 16; 212, 13; 211, 17; 209, 41; 207, 7; 205, 8; 203, 19; 197, 32; 195, 19; 194, 11; 180, 20; 179, 53; 178, 17; 176, 23; 165, 10; 163, 27; 161, 34; 153, 16; 151, 22; 150, 20; 149, 33; 147, 20; 137, 32; 131, 37; 124, 100; 123, 33; 121, 18; 119, 20; 109, 71; 105, 27; 103, 24. Zwischen den Massenzahlen 623 und 806 keine Spitzen mit einer rel. Int. $\geq 0,05$.

Dithian 7, höherschmelzende Form. Teilmassenspektrum, nur Ionen mit einer rel. Int. ≥ 1 bei Massenzahlen ≥ 163 sind angegeben; bei Massenzahlen unter *m/e* 163 stimmt das Spektrum mit dem des Isoeugenols (8)¹⁷ überein. *Ionenquellentemperatur*: 170°. *m/e*, rel. Int.: 392; 12, 227, 1; 196, 1,5; 195, 1; 168, 10; 167, 1,5; 164, 100; 163, 3.

Bemerkungen zu den Massenspektren

Triacetat von 12. Die Fragmentierung des Moleküliions (*m/e* 462) erfolgt überwiegend unter Spaltung der Bindung zwischen dem C_β der Propanseitenkette und dem Phenoxyisauerstoff des β -Ätherrestes (Ionen bei *m/e* 339, 124 und 123 samt Folgeionen). Das Bruchstück der Masse 222 dürfte durch Zerfall des Moleküliions in einer doppelten McLafferty-Umlagerung (-60 , -180) entstanden und mit dem Ion der gleichen Masse im Spektrum des Diacetats von 15 identisch sein. Weiters zerfällt das Moleküliion des Triacetats von 12 durch Spaltung der Bindung zwischen C_α und C_β (Bruchstücke bei *m/e* 254, 253 und 209 sowie Folgeionen). In geringem Masse wird der Thioacetylrest abgespalten (462–387 und Folgeionen); beim Diacetat des Benzyl-aryläthers 10 ist die Bildung des Bruchstücks der Masse 387 durch Spaltung der Benzyl-arylätherbindung zwischen C_α und Äthersauerstoff im Moleküliion (*m/e* 552) der vorherrschende Abbauprozess.

Tetraacetat von 17. Das Ion *m/e* 623 ist aus dem Moleküliion durch Abspaltung eines *o*-Methoxy-phenoxyradikals und Essigsäure entstanden, das Ion bei der Massenzahl 559 ebenfalls aus dem Moleküliion durch Abspaltung des Radikals der Masse 123 und des entsprechenden neutralen Bruchstücks der Masse 124. Die Bruchstücke im niederen Massenbereich werden vorwiegend durch Abbaureaktionen gebildet, die der Bruchstückbildung des Triacetats von 12 entsprechen. So sind beispielsweise die Bruchstücke der Masse 420 und 387 durch Spaltung der einen C–S Bindung im Moleküliion entstanden.

Dithian 7. Aus dem Molekülion (*m/e* 392) entsteht vorwiegend das Bruchstück der Masse 164, das mit dem Molekülion von Isoeugenol identisch ist. Das Fragment bei *m/e* 168 sollte die Struktur des Thiovanillins besitzen.

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

LITERATUR

1. Brunow, G. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 1444.
2. Gierer, J., Lenz, B. und Wallin, N.-H. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1469.
3. Gierer, J. und Smedman, L.-Å. *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 1103.
4. Gierer, J. und Smedman, L.-Å. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 1767.
5. Brunow, G., Ilus, T. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 1117.
6. Kogan, F. M. *J. Appl. Chem. USSR* **25** (1952) 1349.
7. Tartar, H. V. und Draves, C. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **46** (1924) 574.
8. Brunow, G. und Miksche, G. E. *Unveröffentlicht.*
9. Halvarsson, H. und Miksche, G. E. *Unveröffentlicht.*
10. Adler, E. und Stenemar, B. *Chem. Ber.* **89** (1956) 291.
11. Johansson, B. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 289.
12. Pew, J. C., Connors, W. J. und Kunishi, A. *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. 229.
13. Freudenberg, K. und Bittner, F. *Chem. Ber.* **83** (1950) 600.
14. Freudenberg, K. und Kempermann, T. *Ann.* **602** (1957) 184.
15. Gierer, J. und Norén, I. *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 1713; Adler, E., Falkehag, I., Marton, J. und Halvarson, H. *Ibid.* **18** (1964) 1313.
16. Miksche, G. E., Gratzl, J. und Fried-Matzka, M. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 1038.
17. Kovacik, V. und Skamla, J. *Chem. Ber.* **102** (1969) 3623.
18. Nimz, H. *Chem. Ber.* **102** (1969) 3803.

Eingegangen am 1. Juli 1971.