

Gaschromatographische Analyse von Ligninoxydationsprodukten. VII.* Ein verbessertes Verfahren zur Charakterisierung von Ligninen durch Methylierung und oxydativen Abbau

MAGNUS ERICKSON, SAM LARSSON und GERHARD E. MIKSCHÉ

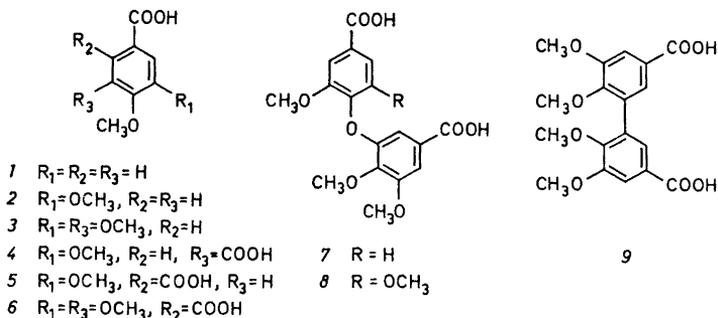
Institutionen för organisk kemi, Chalmers Tekniska Högskola och Göteborgs Universitet, Fack, S-402 20 Göteborg 5, Schweden

Ein verbessertes Verfahren zur strukturellen Charakterisierung von Ligninen durch Methylierung und oxydativen Abbau wird beschrieben. Die Methylierung der phenolischen Hydroxylgruppen wird mit Dimethylsulfat-KOH in Dimethoxyäthan-Methanol-H₂O (35:35:30) bei pH 11 durchgeführt. Das methylierte Lignin wird zuerst bei 82° mit KMnO₄-NaJO₄ in verdünnter Natronlauge, die 15 % *tert.*-Butanol enthält, dann mit H₂O₂ bei pH 9-10 (50°) abgebaut. Die so erhaltenen aromatischen Carbonsäuren werden mit Diazomethan methyliert und die Hauptkomponenten des Estergemisches auf gaschromatographischem Wege quantitativ bestimmt. Die Ausbeuten an diesen Estern sind für die Struktur des Lignins charakteristisch. Beispiele für den oxydativen Abbau von Ligninen, die mit natriumsulfidhaltiger Natronlauge aufgeschlossen worden waren («Sulfatlignine»), und von Ligninmodellen werden angegeben.

In einer vorangehenden Arbeit dieser Reihe ist ein zweistufiger Abbau von methylierten Ligninpräparaten beschrieben worden.^{1b} Zunächst wurde das Lignin mit KMnO₄ bei pH 11-12 oxydiert; dabei entstand ein Gemisch von Arylcarbonsäuren und Arylglyoxylsäuren. In einem zweiten Oxydationsschritt wurden letztere mit H₂O₂ bei pH 9-10 in die entsprechenden Arylcarbonsäuren übergeführt. Die mit Diazomethan erhaltenen Methylester dieser Abbau-säuren wurden gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch identifiziert (Kombination Gaschromatograph-Massenspektrometer). Die wichtigsten Abbausäuren (1-9) konnten auch quantitativ bestimmt werden.^{1c}

Das hier skizzierte Abbauverfahren ist in der Chemie des Lignins und verwandter Naturstoffe vielseitig anwendbar. Eine dieser Anwendungsmöglichkeiten ist der chemotaxonomische Vergleich von Ligninen verschiedenen Ursprungs. Hierfür wird zunächst das Lignin zweckmässig durch Erhitzen des Pflanzenmaterials mit natriumsulfidhaltiger Natronlauge («Sulfatauf-

* VI. Mitteilung siehe Lit. 1a.



schluss^a) herausgelöst. Methylierung und oxydativer Abbau des so erhaltenen Sulfatlignins, gefolgt von einer quantitativen Bestimmung der Methylester der wichtigsten Abbausäuren, führt zu einem für das betreffende Lignin charakteristischen Ausbeutenverhältnis der Methylester (vergl. Tab. 2). Dieses Ausbeutenverhältnis spiegelt die Anteile der Guajacyl-, Syringyl- und *p*-Hydroxyphenylpropanstrukturen am Aufbau des betreffenden Lignins wider.^{1c} Das zur gleichen Aussage früher herangezogene Verfahren der Nitrobenzolyoxydation von Ligninen (für eine kritische Übersicht siehe Lit. 2) ist dem zweistufigen oxydativen Abbau unter anderem darin unterlegen, dass es nur die nicht-kondensierten Arylpropaneinheiten berücksichtigt.

Beim Vergleich der an Ligninen verschiedener Herkunft erhaltenen Ergebnisse ist eine gute Reproduzierbarkeit der quantitativen Bestimmung der Abbausäuren von wesentlicher Bedeutung. Um diese zu gewährleisten, wurden die Versuchsbedingungen für die Methylierung und für den oxydativen Abbau weiter ausgearbeitet. Die Beschreibung der nun eingeführten Verbesserungen, sowie die Anwendung des Verfahrens auf einige Sulfatlignine und eine Anzahl von Ligninmodellen, bildet den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung.

Methylierung

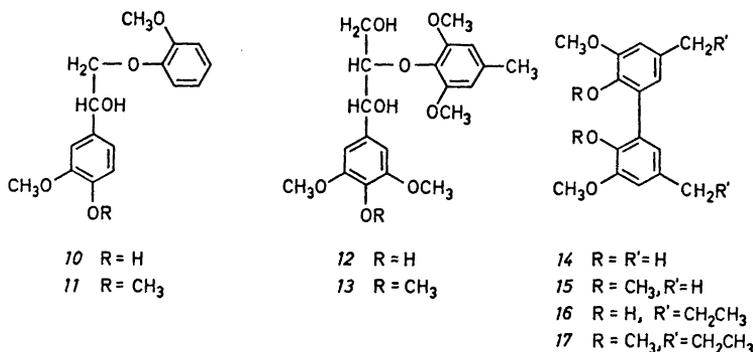
Bisher wurde die Methylierung der phenolischen Hydroxylgruppen des Lignins in der üblichen Weise, nämlich durch wechselweise Zugabe von Dimethylsulfat und Natronlauge zu einer Lösung des Ligninpräparats in wässrigem Dioxan, durchgeführt.^{1b} Der Wirkungsgrad dieses Verfahrens ist – im Hinblick auf die dabei verbrauchten erheblichen Mengen von Dimethylsulfat und Lauge – gering. Durch den zeitweilig grossen Überschuss an Hydroxylion wird die unerwünschte Hydrolyse des Dimethylsulfats begünstigt; die wechselweise Zugabe von Lauge und Dimethylsulfat ist ausserdem nur mit grösserem Arbeitsaufwand reproduzierbar zu gestalten. Es erschien daher wünschenswert, die Methylierung unter optimalen Bedingungen, d.h. bei möglichst vollständiger Ionisierung der phenolischen Hydroxylgruppen und möglichst geringer Konzentration an Hydroxylionen, durchzuführen. Diese Bedingungen sind dann gegeben, wenn der pH-Wert bei der Methylierung in der Grössenordnung des *pK*-Wertes (etwa 10) der phenolischen Hydroxylgruppen des Lignins liegt.

Die Konstanthaltung des pH-Wertes bei der Methylierung wurde durch Laugenzugabe mittels eines Magnetventils erzielt, das durch eine mit einem pH-Kontrollgerät gekoppelte Glas-Kalomel-Kombinationselektrode gesteuert wird. Das gesamte Dimethylsulfat wird am Beginn der Methylierung zugegeben und der pH-Wert bei 11 gehalten. Als Lösungsmittel für die Methylierung von Ligninpräparaten und Modellen erwies sich ein Gemisch aus Dimethoxyäthan – Methanol – Wasser (35:35:30) als geeignet. Die Methylierung ist bei 25° nach etwa 24 Stunden beendet.

Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber dem früher angewendeten liegt auch in den sehr milden Bedingungen der Methylierung phenolischer Hydroxylgruppen. Die Vollständigkeit der Methylierung wurde durch Methylierung von Modellverbindungen nachgeprüft.

Modellversuche zur Methylierung

Die phenolischen Modelle 10, 12 und 14 wurden, wie eben für Lignin beschrieben, bei Zimmertemperatur und pH 11 methyliert. Die erwarteten Methyläther 11, 13 und 15 wurden in hohen Ausbeuten isoliert. Die einzige Nebenreaktion dürfte die Methylierung eines geringen Teils der alkoholischen Hydroxylgruppen der Modelle 10 und 12 sein; in den Reaktionsprodukten der Methylierung von 12 und 14 konnten nur Spuren von Ausgangsmaterial ($\leq 0,5\%$) nachgewiesen werden (Gaschromatographie und Dünnschichtchromatographie), bei dem Produkt aus der Methylierung von 10 lag die Menge von vorhandenem Ausgangsmaterial unter der Nachweisgrenze. Die vollständige Methylierung der beiden *o,o*-disubstituierten Modelle 12 und 14 unter diesen schonenden Bedingungen ist bemerkenswert. Das Verfahren besitzt auch präparativen Wert für die Darstellung von Methyläthern empfindlicher Phenole. Mit einem etwas abgeänderten Verfahren können phenolische Hydroxylgruppen auch mit Carbonsäureanhydriden acyliert und Carboxylgruppen mit Dimethylsulfat verestert werden.³



Oxydativer Abbau

Früher wurde der erste Schritt des oxydativen Abbaus so durchgeführt, dass eine verdünnte Lösung von Permanganat langsam zur Suspension des

methylierten Lignins in 1-proz. Sodalösung getropft wurde (Reaktionstemperatur für Gymnospermenlignine 100° ,^{1b} für Angiospermenlignine 80° ^{1c}).^{1b} Eine 10 Min nach der letzten Zugabe von KMnO_4 bestehende Violettfärbung zeigte das Ende der Oxydation an. Bei diesem Verfahren mussten die Zutropfgeschwindigkeit und die Reaktionsdauer (etwa 6 Stunden) dem Verbrauch von Permanganat durch das Ligninpräparat angepasst werden, was eine fortlaufende Überwachung der Oxydation erforderte. Die Reproduzierbarkeit dieses Reaktionsschrittes wird beeinträchtigt durch die Schwierigkeit, den jeweils in der Lösung vorhandenen Überschuss an KMnO_4 und damit die optimale Zutropfgeschwindigkeit zu beurteilen. Auch können die bei der Reaktion entstehenden grösseren Mengen MnO_2 unter Umständen nicht gelöstes Lignin adsorbieren oder einschliessen.

Eine Standardisierung des Zugabeverfahrens von KMnO_4 erschien daher, ebenso wie die Vermeidung der Bildung grösserer Mengen von MnO_2 , als wünschenswert. Beides wurde durch die nachfolgend beschriebene Abänderung des Abbaufahrens erzielt. Der zweite Abbauschritt mit H_2O_2 in schwach alkalischer Lösung wurde unverändert beibehalten.

In alkalischer Lösung oxydiert JO_4^- Manganat (V) oder (VI) zu MnO_4^- . Auf diese Reaktion gründet sich das Verfahren von Lemieux und von Rudloff, mit einer schwach alkalischen Lösung von NaJO_4 in Gegenwart katalytischer Mengen von KMnO_4 olefinische Doppelbindungen oxydativ zu spalten.⁴ Das Lemieux-von Rudloff'sche Verfahren hat inzwischen Verwendung für die selektive Oxydation von Doppelbindungen gefunden.

Wir haben nun die Permanganatoxydation im ersten Schritt des oxydativen Abbaus durch eine Behandlung des methylierten Lignins mit KMnO_4 - NaJO_4 in verdünnter Natronlauge bei 82° ersetzt. Dadurch konnte die Ausführung dieses Abbauschrittes erheblich vereinfacht und die Bildung von MnO_2 während der Oxydation verhindert werden; die Permanganatkonzentration ist nun während der gesamten Reaktionszeit konstant. Eine Voraussetzung für das Gelingen des oxydativen Abbaus mit Permanganat-Perjodat ist die Verwendung von *tert.*-Butanol (15 %) als Lösungsmittelzusatz. Unterbleibt dieser Zusatz, so werden stark verminderte Ausbeuten (allerdings schlecht reproduzierbar) an sämtlichen Abbausäuren erhalten. In Versuchen über die Einwirkung von KMnO_4 und/oder NaJO_4 auf einige Abbausäuren wurde gezeigt, dass diese in Abwesenheit von *tert.*-Butanol abgebaut werden (Tab. 1). In Gegenwart von *tert.*-Butanol sind sie hingegen weitgehend stabil; nach einer Reaktionsdauer von 6 Stunden wurde ein messbarer Angriff nur bei Trimethylgallussäure (3) und Metahemipinsäure (5) festgestellt.

Die Ursache für die Stabilisierung der Abbausäuren in Gegenwart von *tert.*-Butanol ist vielleicht darin zu suchen, dass der Alkohol als Abfangmittel für Hydroxylradikale oder andere stark oxydierende Zwischenprodukte wirkt. Hydroxylradikale wurden als Produkte der Oxydation von Hydroxyllion durch MnO_4^- postuliert.⁵ Nach anderen Autoren ist für die Reduktion von MnO_4^- in Natronlauge die Gegenwart von Übergangsmetallkationen (Co^{2+} , Ni^{2+} , hier wahrscheinlich in Spuren vorhanden) erforderlich.⁶ In deren Abwesenheit ist Permanganat auch in stark alkalischer Lösung stabil.^{6,7}

Ein weiterer Vorteil der Verwendung von *tert.*-Butanol als Lösungsmittelzusatz⁸ ist die erhöhte Löslichkeit des zu oxydierenden Ligninpräparats in

Tab. 1. Stabilität der Abbausäuren unter den Bedingungen des oxydativen Abbaus (6 Stunden bei 82°).

KMnO ₄ (mMol/l)	CNaJO ₄ (mMol/l)	Ctert.-Butanol (Vol-%)	cAlkali (Mol/l)	wiedergewonnene Abbausäuren ^a (in % d. Th.)					
				2	3	4	5	7	9
3	30	0	0,1 ^b	0	0	30	—	—	—
0	30	0	0,1 ^b	31	30	—	—	—	—
0	30	0	0,14 ^c	30	28	59	—	—	—
3	30	0	0,1 ^c	38	31	70	—	—	—
3 ^d	0	0	0,1 ^c	83	61	97	—	—	—
3	30	15	0,1 ^c	96	86	103	—	95	95
3	30	15	0,1 ^c	98	86	99	83	93	95

^a Gaschromatographisch als Methylester bestimmt. ^b Na₂CO₃. ^c NaOH. ^d Niederschlag von MnO₂ während der Oxydation.

dem erhaltenen Gemisch; in den meisten beobachteten Fällen war die Oxydationslösung schon von Beginn der Oxydation an oder nach kurzer Oxydationsdauer homogen.

Die mit dem neuen Verfahren bei einer Reaktionstemperatur von 82° und einer Reaktionszeit von 6 Stunden erhaltenen Gesamtausbeuten an den wichtigsten aromatischen Abbausäuren liegen etwas über den mit dem früheren

Tab. 2. Oxydativer Abbau einiger Sulfatlignine.

Lignin	Ester der Abbausäuren (mg Ester per 100 mg Björkman-Lignin oder 400 mg Holzmehl)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>Picea abies</i> (Björkman-Lignin)	0,5	21,4	0,15	6,1	0,55	—	1,75	—	3,6
	0,5	20,6	0,15	6,0	0,55	—	1,75	—	3,9
	0,5	21,1	0,15	5,8	0,55	—	1,6	—	4,0
<i>Picea abies</i> (Holzmehl)	0,5	21,3	0,45	5,9	0,6	—	1,65	—	3,4
<i>Torreya nucifera</i> (Holzmehl)	0,7	23,6	—	6,8	0,7	—	2,9	—	5,9
	0,7	23,1	—	6,7	0,5	—	2,6	—	5,9
<i>Taxus baccata</i> (Holzmehl)	0,6	20,1	—	5,9	0,6	—	2,4	—	5,8
	0,5	21,0	—	6,2	0,5	—	2,5	—	5,9
<i>Quercus robur</i> (Holzmehl)	—	5,8	15,8	1,0	0,2	0,25	0,25	0,95	0,45
<i>Syringa vulgaris</i> (Holzmehl)	—	5,7	11,6	1,2	0,15	0,15	0,3	1,4	0,75

Falls die Ausbeute nicht angegeben wurde, bedeutet dies, dass sie unter der Bestimmungsgrenze (0,1 mg per 100 mg Björkman-Lignin oder 400 mg Holzmehl) liegt. Ausbeuten unter 2 mg per 100 mg Björkman-Lignin wurden auf 0,05 mg genau, Ausbeuten über 2 mg per 100 mg Björkman-Lignin auf 0,1 mg genau angegeben; entsprechendes gilt für die Ausbeuten aus Holzmehl (per 400 mg).

Verfahren^{1b} erhaltenen. In hier nicht weiter beschriebenen Abbaubersuchen an methyliertem Sulfatlignin von Birke (*Betula verrucosa*), erhalten durch Sulfatkochung von Björkman-Lignin, wurde gefunden, dass der oxydative Abbau dieses Lignins im wesentlichen schon nach einer Reaktionsdauer von 4 Stunden abgeschlossen ist; bei verlängerter Reaktionszeit – 5 und 6 Stunden – erhöhten sich die Ausbeuten an Abbausäuren nur unwesentlich.

In Tab. 2 sind einige Ergebnisse des oxydativen Abbaus von Sulfatligninen, die mit dem verbesserten Methylierungs- und Abbaufahren erhalten wurden, angeführt. Die Sulfatlignine wurden durch Sulfatkochung von Björkman-Lignin (Fichte) und von dem extrahierten Holzmehl (s. exp. Teil) einiger Gymnospermen und Angiospermen erhalten. In einigen Fällen wurden Doppel- und Dreifachbestimmungen durchgeführt; aus diesen Versuchen geht die Reproduzierbarkeit der mit diesem Abbaufahren erhaltenen Ergebnisse hervor.

Modellversuche zum oxydativen Abbau

Um das Verhalten der wichtigsten Strukturtypen des Lignins genauer kennenzulernen, wurde eine Reihe von Modellverbindungen, die für diese Strukturen repräsentativ sind, dem oxydativen Abbau mit alkalischem $\text{KMnO}_4\text{-NaJO}_4$, gefolgt von der Behandlung mit H_2O_2 , unterworfen. Modelle mit freien phenolischen Hydroxylgruppen wurden, mit Ausnahme von Modell 26, vor dem Abbau mit Dimethylsulfat bei pH 11 methyliert. Die gaschromatographisch bestimmten Ausbeuten an den Methylestern der Abbausäuren 2, 3, 4 und 9 sind in Tab. 3 angegeben.

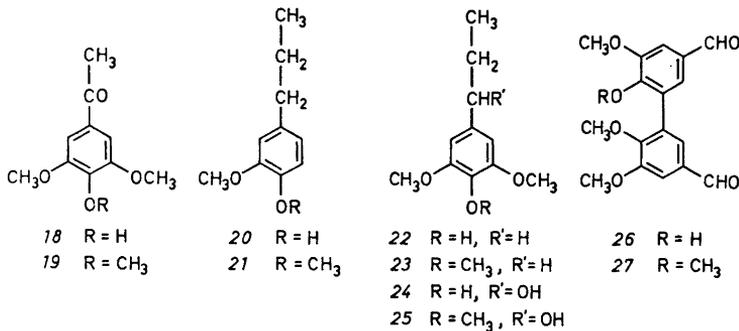
Modelle vom Guajacylpropanotyp gaben durchschnittlich etwas höhere Ausbeuten als solche vom Syringylpropanotyp. Dies dürfte, wie schon erwähnt, auf den langsamen Abbau von Trimethylgallussäure (3) beim oxydativen

Tab. 3. Oxydativer Abbau von Ligninmodellen. Ausbeuten (in % d. Th.) an den Methylestern der Abbausäuren 2, 3, 4 und 9 (gaschromatographisch bestimmt).

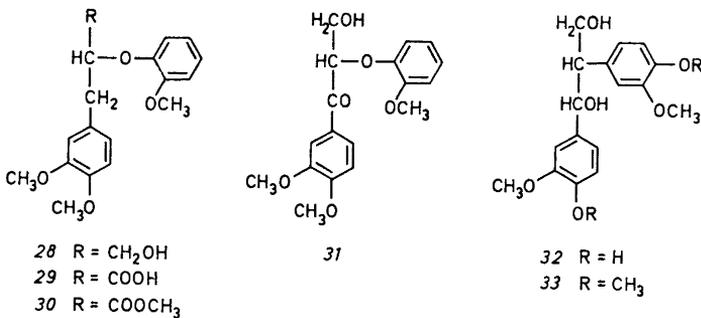
Modell		13	17	19	21	23	23	25
Abbausäure		3	9	4	3	2	3	3
Ausbeute an Methylester		74	66	2	78	65	68	70
Modell		26	28	31	33	35	37	39
Abbausäure		4	9 ^a	2	2	2	2	4
Ausbeute an Methylester		70	2	60	86	86	91	89

^a wahrscheinlich gebildet aus einer Verunreinigung von 26 durch 5,5'-Dehydro-diveratrumaldehyd (27).

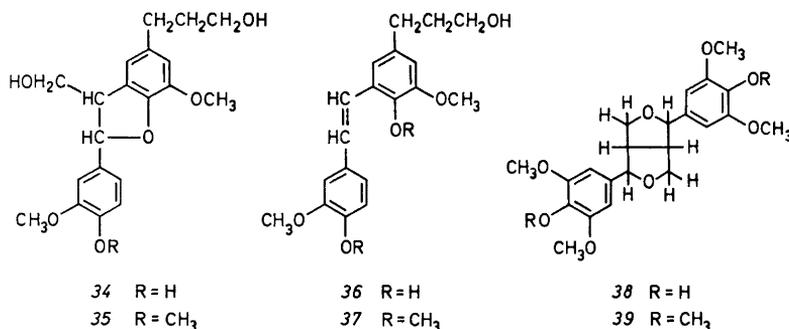
Abbau zurückzuführen sein. Modelle mit benzylicher Sauerstofffunktion oder kernkonjugierter Doppelbindung (13, 19, 25, 26, 31, 33, 35, 37 und 39) wurden in sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert. Modelle ohne benzyliche Sauerstofffunktion (CH_2 -Gruppe), die Verbindungen 17, 21, 23 und 28, gaben die erwarteten Abbausäuren in geringeren, aber ebenfalls noch als gut zu bezeichnenden Ausbeuten.



Im 5,5'-Dehydro-divanillin-monomethyläther (26) wurde der unverätherte Ring vollständig afoxydiert; das gleiche sollte bei Kernen des Lignins der Fall sein, deren phenolische Hydroxylgruppe als Aroxylrest in Arylglycerin- β -arylätherstrukturen (Typ des Modells 12) veräthert vorliegt.



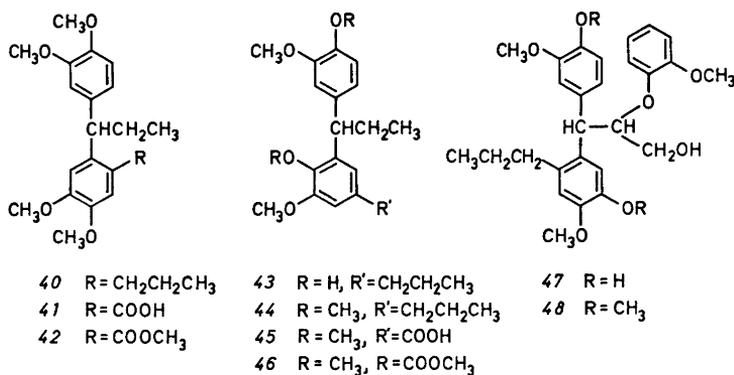
Während die C_2 -Brücke im Diphenyläthan 33 und im Stilben 37 beim oxydativen Abbau gespalten wird, wobei die entsprechenden Abbausäuren in guten Ausbeuten erhalten wurden, ist die C_1 -Brücke in Diphenylmethanstrukturen – sofern die phenolischen Hydroxylgruppen in den beiden Kernen als Methyläther vorliegen – unter den Bedingungen des oxydativen Abbaus weitgehend stabil. Die Ligninmodelle mit Diphenylmethanstruktur (40, 44, 48 und 54) lieferten die Abbausäuren 2 und 4, beziehungsweise 2 und 5, nur in geringen Mengen (Tab. 4). Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Abbausäuren nur durch vollständigen oxydativen Abbau eines der beiden Kerne gebildet werden können.



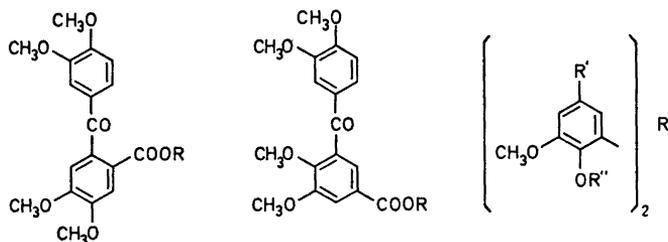
Tab. 4. Oxydativer Abbau von Ligninmodellen mit Diphenylmethanstruktur. Ausbeuten (in % d. Th.) an den Methylestern der Abbausäuren 2, 4 und 5 (gaschromatographisch bestimmt).

Modell	40		44		48		54
Abbausäure	2	5	2	4	2	5	4
Ausbeute an Methylester	8	4,5	10	13	7	10	6,5

Das Gemisch der Abbauprodukte der Modelle 40 und 44 zeigte nach Methylierung mit Diazomethan im Gaschromatogramm neben geringen Mengen der Methylester der Abbausäuren 2, 4 und 5 mehrere schwerer flüchtige Komponenten, unter denen jeweils eine (42, Ausbeute ca. 30 %; 46, Ausbeute ca. 60 %) überwog. Es sind dies die Methylester der Monocarbonsäuren 41 und 45, die durch den Abbau der Propylseitenketten in 40 und 44 entstanden waren; in beiden Fällen blieb der Äthylrest am Brückenkohlenstoff intakt. Weiters wurden 6-Veratroyl-veratrumssäure (49, aus 40; Ausbeute ca. 5 %), das Lacton 59 (aus 40; Ausbeute etwa 10 %) und 5-Veratroyl-veratrumssäure



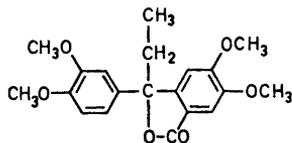
(51, aus 44; Ausbeute ca. 5 %) aufgefunden; daneben waren in beiden Fällen noch mehrere, nicht identifizierte Abbausäuren in kleineren Mengen gebildet worden. Auch aus dem durch Methylierung des Modells 47 erhaltenen rohen Dimethyläther 48 entstanden neben den Methylestern von 2, 5 und 49 mehrere, schwerer flüchtige Abbauprodukte, die aber nicht weiter untersucht wurden.



49 R = H

50 R = CH₃

51 R = H

52 R = CH₃53 R = CH₂, R' = CH₂CH₂CH₃, R'' = H54 R = CH₂, R' = CH₂CH₂CH₃, R'' = CH₃55 R = CH₂, R' = COOH, R'' = CH₃56 R = CH₂, R' = COOCH₃, R'' = CH₃57 R = CO, R' = COOH, R'' = CH₃58 R = CO, R' = COOCH₃, R'' = CH₃

59

Die Verbindung 53 ist ein Modell für die beim alkalischen Abbau des Lignins durch Kondensation von Guajacylpropanstrukturen mit Formaldehyd gebildeten Diphenylmethanstrukturen. Sein Methyläther 54 gab die erwartete Isohemipinsäure (4) in geringer Ausbeute, unter den Abbauprodukten überwogen die unvollständig abgebauten Säuren 55 und 57 (Hauptprodukt).

Es ist anzunehmen, dass zumindestens ein Teil der Iso- (4) und im besonderen der Metahemipinsäure (5), sowie der hier nicht weiter behandelten 3,4,5-Trimethoxy-phthalsäure (6) liefernden Einheiten des Lignins als Strukturen von Typ der Verbindungen 40 und 44 vorliegen. Aus diesem Grund sind die über diese Abbausäuren berechneten Werte für die entsprechend kondensierten Strukturen im Lignin als untere Grenzwerte anzusehen (vergl. Lit. 1c).

Beim oxydativen Abbau des Modells 28 wurde neben Veratrumsäure (2, s. Tab. 3) die Carbonsäure 29 in einer Ausbeute von etwa 25 % gebildet. In Verbindung mit dem oben angeführten Nachweis der Bildung der Säuren 41, 45 und 55 aus den Modellen 40, 44 und 54 weist dieser Befund darauf hin, dass der oxydative Abbau der aliphatischen Seitenketten in Modellen und auch im Lignin gegebenenfalls einer sterischen Hinderung unterliegt. Die Propylseitenketten in den Modellen 21 und 23, die dem Angriff des Oxydationsmittels frei zugänglich sind, wurden vollständig abgebaut. Der Abbau von abgesättigten Alkylresten setzt wahrscheinlich durch Hydroxylierung des

benzylischen C-Atomen durch MnO_4^- ein (vergl. Lit. 7); dieser Abbauweg wird durch den massenspektrometrischen Nachweis des Lactons 59 als Abbauprodukt von 40 gestützt.

Die Struktur der Abbausäuren 29, 41, 45, 49, 51, 55 und 57 wurde aus den Massenspektren der entsprechenden Methylester (30, 42, 46, 50, 52, 56 und 58) abgeleitet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Methylierung

Aufbereitung des Pflanzenmaterials. Sulfatkochung. Das getrocknete, grob zerkleinerte Pflanzenmaterial wurde, suspendiert in Toluol, in einer Kleinschwingmühle der Fa. McCrone, Research Associates, London, feingemahlen. Mahldauer 30 Min bei Raumtemperatur, Mahlkörper aus Sinterkorund, Mahlgefäß aus Polypropylen. Das Mahlgut wurde im Soxhlet je 24 Stunden mit Benzol-Äthanol 2:1 und mit 95-proz. Äthanol extrahiert. Dann wurde es ausgesiebt; nur ein geringer Teil wurde von einem 45-mesh Sieb zurückgehalten. Die feingemahlene Hauptmenge wurde zum Sulfataufschluss verwendet. Sulfataufschluss siehe Lit. 1c.

Methylierung. Die Methylierung wird in einem Gefäß aus Pyrex-Glas vorgenommen, dessen unterer Teil so geformt ist, dass bei einer Flüssigkeitsmenge von 10 ml der Elektrodenkopf ausreichend in die mittels eines Magnetstäbchens (Teflon) durchmischte Flüssigkeit eintaucht. Die Kombinationselektrode (Glas-Kalomelektrode Nr. GK 2302 der Fa. Radiometer, Kopenhagen) wird durch ein seitlich schräg angesetztes Rohr eingeführt, für die anderen Einlässe sorgt ein aufgesetzter Flanschdeckel mit 4 Durchführungen, und zwar für Inertgas (N_2), Laugenzufluss, Dimethylsulfatzugabe und Druckausgleich. Die Laugenzugabe erfolgt mittels eines Magnetventils (MNV 1, Radiometer), das durch ein mit der Elektrode gekoppeltes pH-Kontrollgerät (TTT 1 oder TTT 2, Radiometer) gesteuert wird. Die Schlauchzuführungen für die Lauge, die sich in einer 50 ml Messbürette befindet, sind aus Teflon (Innendurchmesser 1 mm), mit Ausnahme eines kurzen Schlauchstücks aus Naturgummi für das Magnetventil. Die Austrittsöffnung für die Lauge muss unter der Flüssigkeitsoberfläche nahe am Elektrodenkopf liegen, um eine geringe pH-Bandbreite bei einem unteren pH-Grenzwert von 11 zu gewährleisten.

In die mit Stickstoff gefüllte Apparatur wird die Lösung von 80 mg Björkman-Lignin (bzw. Sulfatlignin aus 50 mg Björkman-Lignin oder 200 mg Holzmehl, 25 mg der Modellverbindungen, im Falle des Modells 47 10 mg; alle Einwaagen, mit Ausnahme der Einwaage des Holzmehls, auf 0,01 mg genau) in 8 ml eines Gemisches von 1,2-Dimethoxyäthan – Methanol – H_2O (35:35:30, «Methylierungsgemisch») eingebracht; Nachwaschen mit 3×1 ml desselben Gemisches. Nach Einschalten des Magnetrührers wird die Laugenzufuhr in Gang gesetzt und 1 ml Dimethylsulfat mittels einer Pipette zugegeben. Als Lauge wird eine etwa 15-proz. Lösung von KOH im Methylierungsgemisch verwendet. Der Laugenverbrauch kommt nach 18–24 Stunden zum Stillstand. Darauf wird die Laugenzufuhr unterbrochen und die Lösung mit 2 M H_3PO_4 auf pH 4 angesäuert. Dann wird der Gefäßinhalt in einen Scheidetrichter übergeführt; Nachwaschen mit insgesamt 35 ml Aceton – H_2O 6:1. Nach Zugabe von 30 ml CHCl_3 wird durchgeschüttelt und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 60 ml Aceton – CHCl_3 1:1 ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden mit 5 ml H_2O gewaschen und bei Raumtemperatur in dem später für den oxydativen Abbau verwendeten 250 ml Dreihals-Rundkolben zur Trockene gebracht. Dann werden 10 ml *tert.*-Butanol zugesetzt und das Lösungsmittel wird nochmals abgedampft. Der Rückstand wird, wie unten beschrieben, oxydativ abgebaut. Für das Gelingen der Oxydation ist die vollständige Entfernung von Acetonresten Voraussetzung.

1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxy-phenoxy)-äthanol (11). Aus 200 mg 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxy-phenoxy)-äthanol⁹ (10) wurden nach Methylierung bei pH 11 aus Essigester – Hexan 173 mg 11 vom Schmp. 130–131° erhalten (Lit.⁹ Schmp. 133–134°). Die Mutterlauge enthielt in der Hauptsache Verbindung 11 (Dünnschicht auf Kieselgel HF₂₅₄, Merck; Laufmittel Aceton – Hexan 1:3, zweimal entwickelt).

2,2',3,3'-Tetramethoxy-5,5'-dimethyl-biphenyl (15). Durch Methylierung von 200 mg *2,2'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-5,5'-dimethyl-biphenyl*¹⁰ (*14*) bei pH 11 und Kristallisation aus Essigester–Hexan wurde *15* in farblosen Kristallen vom Schmp. 103–105° erhalten, Ausbeute 183 mg. Die Verbindung *15* ist in der Literatur als Öl beschrieben.¹⁰

Gaschromatographische Untersuchung des Reaktionsprodukts aus dem voranstehenden Versuch. Bedingungen: siehe quantitative Bestimmung der Methylester der Abbausäuren. *Silylierung des Reaktionsprodukts*: 5 μ l einer etwa 10-proz. Lösung des Reaktionsprodukts in CHCl₃ wurde mit 5 μ l Bis-(trimethylsilyl)-trifluoracetamid (BSTFA, Pierce) und 5 μ l Pyridin in einer Kapillare 5 Min auf 120° erhitzt. 1 μ l dieser Lösung wurde für die gaschromatographische Untersuchung verwendet. *Retentionszeiten* (Min): Bis-(trimethylsilyl)-äther von *14*, 7,0; *15*, 11,8. Das Produkt (*15*) war gaschromatographisch rein; Ausgangsmaterial konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

threo-3,4,5-Trimethoxy-phenylglycerin- β -(2,6-dimethoxy-4-methylphenyl)-äther (13). Aus 102 mg *threo-3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-phenylglycerin- β -(2,6-dimethoxy-4-methylphenyl)-äther (12)*²⁵ wurden durch Methylierung bei pH 11 91 mg der Verbindung *13* nach einer Umkristallisation rein erhalten; Schmp. 79–81° (Essigester–Hexan). Die dünn-schichtchromatographische Untersuchung des Reaktionsprodukts (Kieselgel G, Merck; Aceton–Hexan 1:1, Sprühreagens H₂SO₄–Formalin 9:1) zeigte neben *12* nur Spuren von schneller laufendem, wahrscheinlich durch Methylierung der alkoholischen Hydroxylgruppen entstandenem Material an.

Gaschromatographische Untersuchung des Reaktionsprodukts aus dem voranstehenden Versuch. Gerät: Perkin-Elmer Modell 900. *Trennsäule*: aus nichtrostendem Stahl, 1 m lang, äusserer Durchmesser 0,3 cm. *Trägermaterial*: Chromosorb G, 80–100 mesh, gewaschen mit Säure, behandelt mit Dimethyl-dichlorsilan. *Stationäre Phase*: Silikonelastomer SE-30 (5 Gew.-% des Trägermaterials). *Arbeitstemperaturen*: Injektor 270°, Trennsäule 230°. *Trägergas*: N₂; Strömungsgeschw. 30 ml per Min. *Retentionszeiten* (Min): Bis-(trimethylsilyl)-äther von *13*, 12,0; Tris-(trimethylsilyl)-äther von *12*, 13,8. Nach Silylierung der Mutterlauge mit BSTFA–Pyridin (siehe oben) konnten gaschromatographisch nur Spuren von Ausgangsmaterial nachgewiesen werden.

Oxydativer Abbau

Ausführung. Zu der in 40 ml *tert*.-Butanol–H₂O 3:1 (Merck, *p.a.*) gelösten, methylierten Probe werden 40 ml 0,5 M NaOH zugegeben, weiters (in dieser Reihenfolge) 100 ml 0,06 M NaJO₄ und 20 ml 0,03 M KMnO₄. Der Kolben wird unter gutem Rühren im thermostatierten Wasserbad auf 82° erwärmt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dann werden 5 ml Äthanol zugesetzt und nach 10 Min wird das gebildete MnO₂ durch eine Schicht von Kieselgur abgesaugt und der Rückstand mit wenig 1-proz. Natriumcarbonatlösung gewaschen. Nach Abkühlen wird 2× mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherauszüge werden mit 15 ml 1-proz. Sodalösung gewaschen; letztere wird mit der wässrigen Phase vereinigt.

Die wässrige Lösung wird mit 1 M H₂SO₄ neutralisiert und auf 30 ml eingengt. Zu dieser Lösung werden 0,9 g Na₂CO₃ (wasserfrei) und 5 ml 30–35-proz. H₂O₂ zugesetzt. Der Kolbeninhalt wird 10 Min auf 50° erwärmt. Dann werden 100 mg aktives MnO₂ zugegeben und nach Aufhören der Gasentwicklung (Kontrolle durch nochmaligen Zusatz von wenig MnO₂) wird der Braunstein abfiltriert. Mit 10 ml H₂O wird nachgewaschen. Das Filtrat wird mit konz. H₃PO₄ auf pH 2 angesäuert und 3× mit dem 1,5-fachen Volumen Aceton–CHCl₃ (1:1) ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird abgedampft. Dann wird in 10 ml Methanol aufgenommen und das gleiche Volumen einer etwa 2-proz. ätherischen Lösung von Diazomethan zugegeben. Nach 30 Min wird das Lösungsmittel abermals vertrieben und der Rückstand in 1 ml einer 5,00 mg per ml Pyromellitsäure-tetramethylester (innerer Standard für die Gaschromatographie) enthaltenden CHCl₃-Lösung zugesetzt. Zur gaschromatographischen Bestimmung der Methylester wird 1 μ l dieser Lösung verwendet.

Gaschromatographische Bestimmung der Methylester. Gerät: Perkin-Elmer Modell 900 mit doppeltem Flammenionisationsdetektor. *Trennsäule*: aus nichtrostendem Stahl, 1,75 m lang, äusserer Durchmesser 0,3 cm. *Trägermaterial*: Chromosorb G, 80–100 mesh, gewaschen mit Säure, behandelt mit Dimethyl-dichlorsilan. *Stationäre Phase*: Silikon-

lastomer OV-17 (1,5 Gew.-% des Trägermaterials). *Arbeitstemperaturen*: Injektor 300°, Trennsäule 160–255°, 5°/Min, dann isotherm. *Trägergas*: N₂; Strömungsgeschw. 25 ml per Min. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte auf graphischem Weg (Spitzenhöhe × Spitzenbreite in halber Spitzenhöhe). Die angegebenen Ausbeuten sind Mittelwerte von in der Regel drei gaschromatographischen Bestimmungen. Die durch Analyse von Estergemischen bekannter Zusammensetzung ermittelten Korrekturfaktoren für die einzelnen Ester sind häufig nachzuprüfen. Es ist weiters notwendig, die Trennsäule von Zeit zu Zeit durch Injektion von 1 µl Polyglykol (mittleres Molekulargewicht 300) und Durchlauf unter obigen Bedingungen aufzufrischen.

Oxydativer Abbau von Modellverbindungen. Literaturhinweise für die Darstellung der Modelle: 2,2'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-5,5'-dipropyl-biphenyl¹⁰ (16); 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-acetophenon¹¹ (18); 2,6-Dimethoxy-4-propyl-phenol¹² (22); 1-(3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenyl)-1-propanol¹³ (24); 6-Hydroxy-5,5',6'-trimethoxy-biphenyl-3,3'-dicarbaldehyd¹⁴ (26); 1-(2-Methoxy-phenoxy)-2-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-propanol¹⁵ (28); 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-3-hydroxy-1-propanon¹⁶ (31); *erythro*-1,2-Bis[4-hydroxy-3-methoxyphenyl]-1,3-propanediol¹⁷ (32); Dihydro-dehydro-diconiferylalkohol¹⁸ (34); *trans*-2,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-5-(3-hydroxypropyl)-stilben¹⁹ (36); D,L-Syringaresinol²⁰ (38); 2-(2-Methoxy-phenoxy)-3-(5-hydroxy-4-methoxy-2-propylphenyl)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-propanol¹⁵ (47).

Die Modellverbindungen mit freien phenolischen Hydroxylgruppen wurden, mit Ausnahme des 5,5'-Dehydro-divanillin-monomethyläthers (26), vor dem oxydativen Abbau methyliert. Die so erhaltenen Methyläther wurden ohne weitere Reinigung oxydativ abgebaut. Beim Abbau der Methyläther 21 und 23 wurde die Neutralfraktion der Abbauprodukte gaschromatographisch untersucht; sie wog in beiden Fällen ca. 1 mg. Ausgangsmaterial (21 und 23) konnte nur in Spuren aufgefunden werden.

Die Methyl ester aus dem Abbau der Modelle 28, 40, 44 und 54 wurden in Mikrogrammen gaschromatographisch getrennt und in Kapillaren aufgefangen. Zu diesem Zweck wurde ein Perkin-Elmer Modell 880 Gaschromatograph verwendet.

Gaschromatographie: Bedingungen siehe Untersuchung der Methylierung von 12. Strömungsgeschw. des Trägergases 25 ml/Min. *Retentionszeiten* (relativ zu 5,5'-Dehydrodivertrumsäure-dimethylester, *t* = 19,8 Min): 30, 0,41; 40, 0,43; 42, 0,65; 44, 0,40; 46, 0,67; 50, 1,00; 52, 1,01; 54, 0,46; 56, 1,32; 58, 1,86; 59, 1,14.

Massenspektren. Gerät: AEI MS 902. *Elektronenenergie*: 70 eV. *Ionenquellentemperatur*: 170°. Teilmassenspektren; nur Ionen der Massenzahlen > 100 wurden beachtet.

2-(2-Methoxy-phenoxy)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-propionsäure-methylester (30). *m/e*, relative Intensität (≥ 10 %): 346, 59; 223, 98; 222, 12; 191, 16; 181, 26; 164, 19; 163, 40; 151, 100; 149, 14. Die Masse des Moleküliions wurde zu 346, 1416 bestimmt. (ber. für C₁₉H₂₂O₆: 346,1416).

1-(2-Carbomethoxy-4,5-dimethoxyphenyl)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-propan (42). *m/e*, rel. Int. (≥ 5 %): 374, 42; 345, 100; 341, 19; 327, 11; 314, 8; 313, 16; 299, 7. (Masse des Moleküliions. Gef.: 374,1741. Ber. für C₂₁H₂₆O₆: 374,1729.)

1-(3-Carbomethoxy-5,6-dimethoxyphenyl)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-propan (46). *m/e*, rel. Int. (≥ 5 %): 374, 50; 345, 83; 157, 8; 151, 100. (Masse des Moleküliions. Gef.: 374,1712. Ber. für C₂₁H₂₆O₆: 374,1729.)

3',4,4',5-Tetramethoxy-benzophenon-2-carbonsäuremethylester (50). Synthetisch erhaltenes Präparat.²¹ *m/e*, rel. Int. (≥ 10 %): 360, 100; 329, 10; 223, 61; 165, 83.

3',4',5,6-Tetramethoxy-benzophenon-3-carbonsäuremethylester (52). *m/e*, rel. Int. (≥ 10 %): 360, 100; 345, 14; 343, 21; 329, 24; 223, 31; 209, 93; 165, 74; 151, 46; 137, 14. (Masse des Moleküliions. Gef.: 360,1215. Ber. für C₁₉H₂₀O₇: 360,1209.)

5,5',6,6'-Tetramethoxy-diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester (56). Die Verbindung kristallisierte beim Auffangen in der Glaskapillare; Schmp. 102–103°. *m/e*, rel. Int. (< 10 %): 404, 100; 373, 41; 372, 37; 344, 27; 341, 19; 313, 21; 312, 12; 209, 45; 195, 31; 179, 18; 171, 13; 163, 11; 151, 19; 149, 10. (Masse des Moleküliions. Gef.: 404,1486. Ber. für C₂₁H₂₄O₈: 404,1471.)

5,5',6,6'-Tetramethoxy-benzophenon-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester (58). *m/e*, rel. Int. (≥ 10 %): 418, 100; 387, 44; 369, 13; 358, 15; 357, 10; 223, 88; 209, 90; 180, 14; 178, 17; 149, 15; 135, 10. (Masse des Moleküliions. Gef.: 418,1256. Ber. für C₂₁H₂₂O₉: 418,1264.)

3-Athyl-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-5,6-dimethoxy-phthalid (59). *m/e*, rel. Int. (≥ 5 %): 358, 18; 329, 100; 165, 6; 164,5, 5. (Masse des Moleküliions. Gef.: 358,1397. Ber. für C₂₀H₂₂O₆: 358,1416.)

Synthesen

1-(2-Hydroxy-3-methoxy-5-propylphenyl)-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-propan (43). Eine Lösung von 2,0 g 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-propanol²² und 8 g 4-Propylguajakol (20) in 30 ml 10-proz. NaOH wurde in einem Stahlautoklaven unter Stickstoff 2 Stunden auf 140° erhitzt. Nach Ansäuern auf pH 2 wurde die wässrige Lösung mit CHCl₃ ausgeschüttelt und der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei 0,01 Torr/140–150° gingen 1,41 g eines farblosen, zähen Öls über, das in 50 ml abs. Äthanol aufgenommen und nach Zusatz von 150 mg 10 % Pd/C bei Normaldruck hydriert wurde; es nahm nur wenig H₂ auf. Die Verbindung 43 konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. (Gef.: C 72,37, H 8,02. Ber. für C₂₀H₂₆O₄ (330,43): C 72,70; H 7,93.)

1-(2,3-Dimethoxy-5-propylphenyl)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-propan (44). Wurde durch Methylierung von 43 mit Dimethylsulfat–KOH erhalten. Farbloses Öl, Kp. 135–140°/0,01 Torr (Kugelrohr). (Gef.: C 73,67; H 8,44. Ber. für C₂₂H₃₀O₄ (358,48): C 73,71; H 8,44). NMR (60 MHz, 10 % in CDCl₃, Tetramethylsilan als innerer Standard). δ -Werte: 0,89 (3) t, C-CH₃; 0,92 (3) t, C-CH₃; 1,62 (2) m, CH₂-CH₂-CH₃; 1,99 (2) m, CH-CH₂-CH₃; 2,61 (2) t, Ar-CH₂; 3,61 (3) s, OCH₃; 3,78 (9) s, 3 OCH₃; 4,20 (1) t, Ar-CH; 6,54 (1) d, H₄ oder H₆; 6,64 (1) d, H₄ oder H₆; 7,20 (3) m, Protonen am trisubstituierten Ring. $J_{4,6} = 2,0$ Hz; $J_{\text{CHCH}_3} = 7,8$ Hz. Bei den Multipletts der Protonen der Propylseitenketten wurden die Mittelpunkte (nicht Schwerpunkte) angegeben.

2,2'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-5,5'-dipropyl-diphenylmethan (53). Eine Lösung von 1,0 g 2-Methoxy-4-propylphenol (20), 980 mg 2-Hydroxy-3-methoxy-5-propylbenzylalkohol²³ und 0,5 g NaOH in 14 ml Äthylenglykol-monomethyläther wurden in einem Stahlautoklaven unter N₂ 3 Stunden auf 170° erhitzt. Aus Äther–Hexan wurden nach Aufarbeitung in üblicher Weise 0,8 g 53 in Form farbloser sechseckiger Blättchen vom Schmp. 100–101° erhalten. Für 53 ist in der Lit. ein Schmp. von 76–77° angegeben.²⁴ (Gef.: C 73,11; H 8,05. Ber. für C₂₁H₂₈O₄ (344,45): C 73,23; H 8,19.)

2,2',3,3'-Tetramethoxy-5,5'-dipropyl-diphenylmethan (54). Aus 53 mit Dimethylsulfat–NaOH. Farbloses Öl, gaschromatographisch einheitlich. NMR (60 MHz, 10 % in CDCl₃, Tetramethylsilan als innerer Standard). δ -Werte: 0,88 (6) t, 2 C-CH₃; 1,57 (4) m, 2 C-CH₂-C; 2,47 (4) t, 2 Ar-CH₂-C; 3,70 (6) s, 2 OCH₃; 3,80 (6) s, 2 OCH₃; 3,95 (2) s, Ar-CH₂-Ar; 6,48 (2) d, 2 H₄ oder H₆; 6,55 (2) d, 2 H₄ oder H₆. $J_{4,6} = 2,0$ Hz. Bei den Multipletts der Protonen der Propylseitenketten wurden die Mittelpunkte (nicht Schwerpunkte) angegeben.

Herrn Prof. Dr. E. Adler sind wir für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet. Frau Ing. I. Somfai danken wir für experimentelle Mitarbeit.

Diese Arbeit wurde von der Westvaco Corp., New York, unterstützt.

LITERATUR

1. a. Larsson, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 2031; b. *Ibid.* **23** (1969) 917; c. *Ibid.* **25** (1971) 647; d. *Ibid.* **23** (1969) 3337.
2. Sarkanen, K. V. und Hergert, H. L. In Sarkanen, K. V. und Ludwig, C. H. *Lignins*, Wiley-Interscience, New York 1971, S. 54–89; Chang, H.-M. und Allan, G. G. *Ibid.* S. 434–444.
3. Miksche, G. E. *Unveröffentlicht*.
4. Lemieux, R. V. und von Rudloff, E. *Can. J. Chem.* **33** (1955) 1701; **33** (1955) 1710.
5. Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc.* **1953** 3956; Landsberg, R. und Heckner, K. H. *Z. physik. Chem. (Leipzig)* **221** (1962) 211; **230** (1965) 63; Landsberg, R., Heckner, K. H. und Dalchau, S. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72** (1968) 649.
6. Veprek-Siska, J. und Ettel, V. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31** (1969) 789; Veprek-Siska, J., Ettel, V. und Regner, A. *Ibid.* **26** (1964) 1476.
7. Brauman, J. I. und Pandell, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 329.
8. von Rudloff, E. *Can. J. Chem.* **34** (1956) 1413; Gunstone, F. D. und Morris, L. J. *J. Chem. Soc.* **1959** 2127.
9. Gierer, J. und Norén, I. *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 1713.
10. Richtzenhain, H. *Chem. Ber.* **82** (1949) 447.

11. Mauthner, F. *J. prakt. Chem.* **121** (1929) 255.
12. Mauthner, F. *J. prakt. Chem.* **102** (1921) 36.
13. Richtzenhain, H. *Chem. Ber.* **81** (1948) 260.
14. Galland, J. M. und Hopton, G. U. *J. Chem. Soc.* **1932** 439.
15. Johansson, B. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 289.
16. Adler, E., Lindgren, B. O. und Saedén, U. *Svensk Papperstid.* **55** (1952) 563.
17. Lundquist, K. und Miksche, G. E. *Tetrahedron Letters* **1965** 2131.
18. Freudenberg, G. und Hübner, H. H. *Chem. Ber.* **85** (1952) 1181.
19. Adler, E., Marton, J. und Falkehag, I. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1311; Miksche, G. E. *Ibid.* **26** (1972) 3269.
20. Freudenberg, K., Kraft, R. und Heimberger, W. *Chem. Ber.* **84** (1951) 472.
21. Vanzetti, B. L. und Dreyfuss, P. *Gazz. chim. Ital.* **64** (1934) 381.
22. Roberti, P. C., York, R. F. und MacGregor W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 5760.
23. Marton, J., Marton, T., Falkehag, I. und Adler, E. *Advan. Chem. Ser.* **59** (1966) 125.
24. Pala, G., Crescenzi, E. und Sekules, G. *Farmaco, Ed. Sci.* **18** (1963) 169, zitiert in *Chem. Abstr.* **59** (1963) 12681.
25. Miksche, G.E. *Acta Chem. Scand.* **27** (1973). *Im Druck.*

Eingegangen am 3. Juli 1972.