

Zur Struktur des Lignins des Druckholzes von *Pinus mugo*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*

Aus Druckholz und «normalem» Holz von *Pinus mugo* Turra. gewonnene Sulfatlignine wurden methyliert und oxydativ abgebaut. Aus dem Druckholzlignin entstanden die sich ganz oder zum Teil von *p*-Hydroxyphenylpropaneinheiten ableitenden Abbausäuren 1, 4, 8, 10 und 11 in erheblich höherer Menge wie aus dem Lignin des Normalholzes. Dies zeigt, dass das Druckholzlignin von *Pinus mugo* ein Dehydrierungspolymerisat von Coniferylalkohol und *p*-Cumaralkohol darstellt. Die sich ebenfalls ganz oder zum Teil von *p*-Hydroxyphenylpropaneinheiten ableitenden Abbausäuren 13-17 wurden neu aufgefunden.

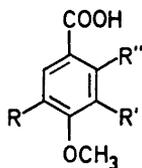
An der Unterseite von einseitig belasteten Stämmen oder Ästen von Coniferen wird Druckholz gebildet. Es weicht morphologisch – so durch die starke Lignifizierung der S2-Schicht der Sekundärwand von Längstracheiden (siehe z.B. Lit. 1a und 1b für das Druckholz von *Pinus taeda* bzw. *Pseudotsuga menziesii*) – vom «normalen» Holz der jeweiligen Pflanze ab. Charakteristisch ist der hohe Ligningehalt des Druckholzes;<sup>2,3</sup> Druckholzlignin enthält weniger Methoxyl als das Lignin des Normalholzes.<sup>2,4</sup> Dies wurde auf einen erhöhten Anteil von *p*-Hydroxyphenylpropaneinheiten am Aufbau des Druckholzlignins zurückgeführt, der auch durch vergleichsweise höhere Ausbeuten von *p*-Hydroxybenzaldehyd bei der Nitrobenzoloxydation<sup>2,4</sup> und von Äthanolyseprodukten<sup>4</sup> vom *p*-Hydroxyphenylpropanantyp angezeigt wird. Die IR- und UV-Spektren von Druckholzligninen und den entsprechenden Normalligninen unterscheiden sich jedoch – im Gegensatz zur Erwartung beim Vorliegen eines höheren Anteils der *p*-Hydroxyphenylpropankomponente in den ersteren – nur unwesentlich.<sup>5</sup> Zwei neuere Arbeiten über das Druckholzlignin von *Abies sachalinensis* haben nicht zur weiteren Klärung des Problems der Struktur von Druckholzligninen beigetragen.<sup>6</sup>

Eine eingehendere Charakterisierung eines Druckholzlignins erschien daher wünschenswert. In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe eines zweistufigen

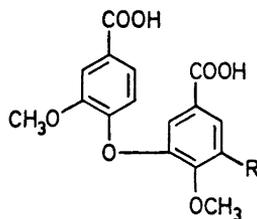
\* IX. Mitteilung in der Reihe: Gaschromatographische Analyse von Ligninoxydationsprodukten, VIII. Mitteilung siehe Lit. 7b.

Abbaus<sup>7a</sup> das Druckholzlignin und das Normalholzlignin der Bergkiefer (*Pinus mugo* Turra. = *P. montana* Mill.) miteinander verglichen.

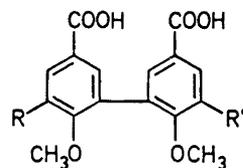
Die feingemahlene, vorextrahierten Holzmehle wurden durch Erhitzen mit natriumsulfidhaltiger Natronlauge aufgeschlossen und die so erhaltenen löslichen Sulfatlignine nach Methylierung oxydativ ( $\text{KMnO}_4 + \text{NaJO}_4$  in verd. Natronlauge, enthaltend *tert.*-Butanol;  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei pH 9–10) abgebaut. Die Gemische der aromatischen Abbausäuren wurden mit Diazomethan methyliert und die mengenmässig wichtigsten Abbausäuren (1–4, 6–12) als Methylester gaschromatographisch bestimmt (Tab. 1).



- 1 R, R', R'' = H  
 2 R = OCH<sub>3</sub>; R', R'' = H  
 3 R, R' = OCH<sub>3</sub>; R'' = H  
 4 R = COOH; R', R'' = H  
 5 R, R' = H; R'' = COOH  
 6 R = OCH<sub>3</sub>; R' = COOH; R'' = H  
 7 R = OCH<sub>3</sub>; R' = H; R'' = COOH



- 8 R = H  
 9 R = OCH<sub>3</sub>



- 10 R, R' = H  
 11 R = OCH<sub>3</sub>; R' = H  
 12 R, R' = OCH<sub>3</sub>

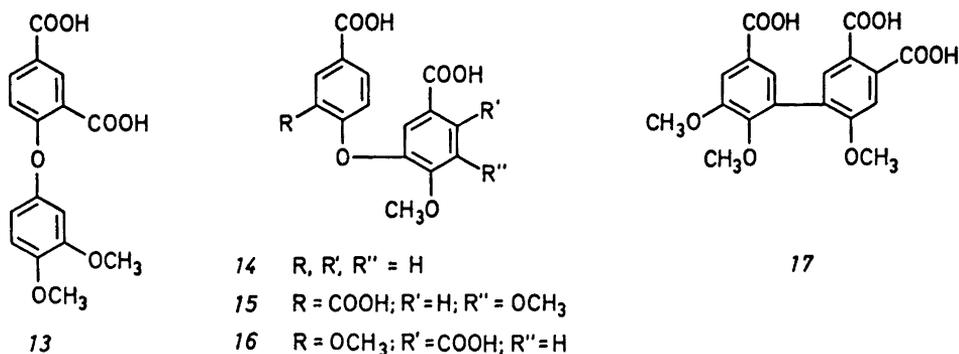
Tab. 1. Ausbeuten an Methylestern (in mg/g Holzmehl) beim oxydativen Abbau von Sulfatligninen von *Pinus mugo* Turra.

	Methylester der Abbausäuren										
	1	2	3 <sup>a</sup>	4	6	7	8	9	10	11	12
«Normales»											
Lignin	3,1	62,8	1,0	—	16,9	3,0	0,7	5,2	<0,2	0,75	13,0
Druckholzlignin	16,5	58,8	0,85	2,9	15,7	3,2	1,55	4,8	0,45	2,5	11,9

<sup>a</sup> Einschliesslich des Methylesters von 5.

Der gegenüber dem Normallignin stark erhöhte Anteil von Anissäure (1) und 4-Methoxy-isophthalsäure (4) sowie der zweikernigen Abbausäuren 8, 10 und 11, die sich ganz oder teilweise von *p*-Hydroxyphenylpropanstrukturen ableiten, zeigt die Bedeutung dieses Strukturtyps für den Aufbau den Druckholzlignins der Bergföhre. Demnach ist etwa jede fünfte Phenylpropaneinheit dieses Lignins vom *p*-Hydroxyphenylpropanotyp. Das Hervortreten der von «gekreuzten» Kopplungsstrukturen herrührenden Abbausäuren 8 und 11 ist besonders kennzeichnend, da sie einen direkten Nachweis der Copolymerisation der Guajacyl- und *p*-Hydroxyphenylpropankomponente liefern.

Unter den Spurenkomponenten des oxydativen Abbaus von methyliertem Björkman-Lignin von Fichte <sup>8a</sup> (*Picea abies*; das Lignin dieser Art ist aufgrund der Ergebnisse des oxydativen Abbaus dem von Normalholz von *Pinus mugo* weitgehend ähnlich) <sup>7b</sup> ist eine grössere Anzahl von Abbausäuren aufgefunden worden, die sich ganz oder teilweise von *p*-Hydroxyphenylpropaneinheiten ableiten. Diese Abbausäuren treten in dem aus Druckholz von *Pinus mugo* erhaltenen Säuregemisch stärker hervor. Weiters entstand im letzteren Fall eine Anzahl zweikerniger Abbausäuren unbekannter Konstitution, von denen fünf (13–17) durch massenspektrometrischen Vergleich der Methylester mit den entsprechenden, synthetisch gewonnenen Estern identifiziert werden konnten.



Die Abbausäure 13 leitet sich von einer durch (O<sub>c</sub>,4)-Kopplung \* zweier Phenoxyradikale (vom *p*-Hydroxyphenylpropan- bzw. vom Guajacylpropan- bzw. vom Guajacylpropan- bzw. vom Guajacylpropan- bzw. vom Guajacylpropan- typ) gebildeten Diarylätherstruktur ab. Die den Abbausäuren 14, 15 und 16 zugrundeliegenden Diarylätherstrukturen sind offenbar auf folgende Weise gebildet worden: (O<sub>c</sub>,2<sub>c</sub>)-, (O<sub>c</sub>,6)- bzw. (O,2<sub>c</sub>)-Kopplung. Bei den Vorstufen der Abbausäuren 13, 15 und 16 war die *p*-Hydroxyphenylpropan-komponente in einer der ursprünglich freien Kernpositionen C-kondensiert. Die Abbausäure 17 stammt von einer durch (2<sub>c</sub>,6)-Kopplung entstandenen Biphenylstruktur ab, in welcher der Kern vom *p*-Hydroxyphenylpropan- ebenfalls einen zusätzlichen C-Kernsubstituenten trug.

Da keiner der Vorläufer der Abbausäuren 13–17 beim Sulfataufschluss durch eine etwaige Lederer-Manasse-Reaktion oder durch C-Addition eines Phenolations an ein Chinonmethid entstanden sein kann, ist deren Vorkommen im Druckholzlignin der Bergkiefer als erwiesen anzusehen. Die Frequenz der diesen Spurenkomponenten entsprechenden Substrukturen des Lignins ist gering. Ihr Nachweis bedeutet nichtsdestoweniger eine weitere Stütze der bereits aus den quantitativen Ergebnissen (Tab. 1) gewonnenen Ansicht, dass das Lignin des Druckholzes von *Pinus mugo* ein echtes Misch-Dehydrierungs-polymerisat von Coniferylalkohol und *p*-Cumaralkohol darstellt. Es bleibt natürlich noch zu untersuchen, inwiefern es hinsichtlich der Zusammensetzung

\* Zur Bezeichnungsweise siehe Lit. 8b.

des Lignins Übergänge zwischen dem hier bearbeiteten, sehr deutlich ausgeprägten Druckholz und dem Normalholz dieser und anderer Coniferen gibt.

Mit der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methode des oxydativen Abbaus haben wir eine grössere Anzahl von Ligninen von Vertretern verschiedener Familien der Angiospermen und Gymnospermen, sowie der Bryophyten und Pteridophyten untersucht.<sup>9</sup> Bei diesen Untersuchungen wurden bisher keine Normallignine mit einem ähnlich hohen Anteil von *p*-Hydroxyphenylpropaneinheiten wie im Druckholzlignin von *Pinus mugo* aufgefunden. Die Ansicht, dass im Lignin primitiver Pflanzen die *p*-Hydroxyphenylpropankomponente überwiegt,<sup>10</sup> ist somit nicht zutreffend. Dass die Lignine von Gramineen, die beim oxydativen Abbau wechselnde Mengen von Anissäure (*I*) liefern, nur bedingt als Guajacyl-Syringyl-*p*-Hydroxyphenyl-Lignine anzusehen sind, ist bereits von Higuchi *et al.* festgestellt worden;<sup>11</sup> dies geht auch klar aus den Ergebnissen des oxydativen Abbaus einiger Vertreter dieser Familie hervor.<sup>9</sup>

### EXPERIMENTELLER TEIL

*Pflanzenmaterial.* Aus einem Stamm eines etwa 50-jährigen, sehr krumm gewachsenen Exemplars von *Pinus mugo* Turra. (Halland, Südschweden) wurden Holzmehle (40 mesh) aus dem sehr deutlich abgesetzten Druckholz sowie aus dem Normalholz hergestellt. Sie wurden extrahiert<sup>7a</sup> und über  $P_2O_5$  bei 100° im Vakuum getrocknet.

*Sulfatkochung. Methylierung und oxydativer Abbau. Gaschromatographische Bestimmung der wichtigsten Abbausäuren.* Siehe Lit. 7a. Nachweis der Abbausäuren 13–17. Das Gemisch der Methylester der Abbausäuren (aus 500 mg Holzmehl von Druckholz) wurde auf Dünnschichtplatten (5 × entwickelt) chromatographiert. Die durch Eluieren mit Aceton gewonnenen Fraktionen wurden gaschromatographisch untersucht. Von den in Kapillaren aufgefangenen Komponenten wurden Massenspektren aufgenommen und mit den Spektren synthetisch erhaltener Präparate verglichen.

Die Methylester der Tricarbonsäuren 15, 16 und 17 liefen im Chromatogramm langsamer als die Methylester sämtlicher «wichtiger» Abbausäuren. Der Dimethylester von 13 wurde in der selben Fraktion wie 12-Dimethylester aufgefunden, während der im Dünnschichtchromatogramm schnelllaufende Dimethylester von 14 bereits im nicht vortrennten Estergemisch aufgefunden worden war.

*Retentionszeiten* (relativ zum Dimethylester von 12,  $T = 240^\circ$ ):<sup>a,b</sup> 13, 0,63; 14, 0,48; 15, 1,37; 16, 1,42; 17, 1,74.

*Massenspektren.* Wurden teils mit einem MS 902, teils mit einem MS 20 Gerät der Fa. AEI, Manchester, aufgenommen.

*Protonenresonanzspektren.* 60 MHz; Tetramethylsilan als innerer Standard; in  $CDCl_3$ ;  $\delta$ -Werte.

*Dünnschichtchromatographie.* Kieselgel HF<sub>254</sub>, Merck; Benzol.

### Synthesen

*3',4'-Dimethoxy-diphenyläther-2,4-dicarbonsäure* (13). Durch Umsetzung von 6,5 g 4-Bromveratrol und 4,0 g des Kaliumsalzes von 2,4-Dimethylphenol in Gegenwart von 1,4 g Cu-Bronze (200°, 5 Stunden) wurde der 3',4'-Dimethoxy-2,4-dimethyl-diphenyläther erhalten; Kp. (Kugelrohr) 130–150°/0,01 Torr. Das Rohprodukt wurde mit  $KMnO_4$  in 1-proz. wässriger Sodalösung, enthaltend 25 % *tert.*-Butanol, oxydiert. Als Reaktionsprodukt wurde ein Gemisch von 13 und einer Monocarbonsäure, wahrscheinlich der 3',4'-Dimethoxy-2-methyl-diphenyläther-4-carbonsäure (Massenspektrum des Methylesters), erhalten. Die Ester (Diazomethan) wurden dünnschichtchromatographisch getrennt.

Der langsamere laufende Dimethylester von 13 fiel als farbloses, zähes Öl an. (Exakte Massenbestimmung am Molekülion. Gef.:  $M = 346,1035$ . Ber. für  $C_{18}H_{18}O_7$ :  $M = 346,1052$ .) NMR (5 %): 3,83 (3) s,  $OCH_3$ ; 3,87 (3) s,  $OCH_3$ ; 3,90 (6) s, 2  $OCH_3$ ; 6,60 (1) m,  $H_5'$ ; 6,63 (1) m,  $H_2'$ ; 6,80 (1) m,  $H_6'$ ; 6,82 (1) d,  $H_3$ ; 8,00 (1) dd,  $H_5$ ; 8,61 (1) d,  $H_3$ .  $J_{3,5} = 2,2$  Hz;  $J_{5,6} = 8,6$  Hz.  $J_{2',6'} \approx 2$  Hz;  $J_{5',6'} \approx 8$  Hz (ABC-Spektrum).

Säure 13; aus dem Dimethylester mit methanolischer KOH. Schmp. 258–260° (wässr. Methanol). (Gef.: C 60,31; H 4,40. Ber. für  $C_{16}H_{14}O_7$  (318,29): C 60,38; H 4,43.)

6-Methoxy-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure (14). Der Methylester von 14 wurde aus dem K-Salz von *p*-Hydroxybenzoesäure-methylester und 3-Brom-anissäure-methylester in Gegenwart von Cu-Bronze bei 240° (3 Stunden) erhalten. Er wurde zur Säure 14 verseift. Schmp. 309–313°; Lit.<sup>13a</sup> Schmp. 313–314°.

Der Dimethylester von 14 zeigte einen Schmp. von 77–78° (Essigester-Hexan) bzw. 77° (Methanol- $H_2O$ ). Die in der Literatur für diesen Ester angegebene Schmp. liegen durchwegs über 90° (90–92°;<sup>12b</sup> 94°;<sup>13c</sup> 94–96°;<sup>13d</sup> 97–98°<sup>13a</sup>). Das Massenspektrum sowie das Protonenresonanzspektrum stehen im Einklang mit der Struktur des Dimethylesters von 14. NMR (5 %): 3,83 (3) s,  $OCH_3$ ; 3,85 (3) s,  $OCH_3$ ; 3,87 (3) s,  $OCH_3$ ; 6,89 (2) m,  $H_2'$  und  $H_6'$ ; 7,02 (1) d,  $H_2$ ; 7,72 (1) d,  $H_2$ ; 7,89 (1) dd,  $H_4$ ; 7,94 (2) m,  $H_3'$  und  $H_5'$ .  $J_{2,4} = 2,0$  Hz,  $J_{4,5} = 8,5$  Hz. Die Protonen am disubstituierten Ring zeigen ein AA'XX'-Spektrum.

5,6-Dimethoxy-2',4'-dimethyl-diphenyläther-3-carbonsäure. Entstand durch Umsetzung von 5-Brom-*veratrum*säure-methylester<sup>12</sup> (5,5 g) und dem K-Salz von 2,4-Dimethyl-phenol (3,2 g) in Gegenwart von Cu-Bronze (1,3 g); 1-stünd. Erhitzen auf 180–220°. Die bei 180°/0,01 Torr übergehende Fraktion des Reaktionsproduktes bestand aus fast reinem Methylester der obigen Säure (0,84 g). NMR (15 %): 2,24 (3) s, Ar- $CH_3$ ; 2,28 (3) s, Ar- $CH_3$ ; 3,79 (3) s,  $OCH_3$ ; 3,89 (3) s,  $OCH_3$ ; 3,94 (3) s,  $OCH_3$ ; 6,73 (1) m,  $H_2'$ ; 6,90 (1) m,  $H_5$ ; 7,02 (1) m,  $H_3'$ ; 7,10 (1) d,  $H_2$ ; 7,35 (1) d,  $H_4$ .  $J_{2,4} = 2,0$  Hz.  $J_{3',5'} \approx 2$  Hz;  $J_{5',6'} \approx 8$  Hz. (ABC-Spektrum).

Die freie Monocarbonsäure zeigte einen Schmp. von 148–150° (wässr. Methanol). (Gef.: C 67,56; H 5,90. Ber. für  $C_{17}H_{18}O_8$  (302,33): C 67,54; H 6,00.)

5',6'-Dimethoxy-diphenyläther-2,3',4'-tricarbonsäure (15). Aus der voranstehend beschriebenen Monocarbonsäure mit  $KMnO_4$  in siedender 1-proz.  $Na_2CO_3$ . Es entstand ein aus 15 und einer Dicarbonsäure, wahrscheinlich der 5,6-Dimethoxy-2'-methyl-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure (Massenspektrum des Dimethylesters) bestehendes Gemisch. Dünnschichtchromatographische Trennung der Methylester (Diazomethan) führte zum reinen, langsamer laufenden Trimethylester von 15. Prismen aus Essigester-Hexan; Schmp. 112°. (Gef.: C 59,36; H 5,01. Ber. für  $C_{20}H_{20}O_9$  (404,38): C 59,40; H 4,99.) NMR (10 %): 3,87 (6) s, 2  $OCH_3$ ; 3,91 (6) s, 2  $OCH_3$ ; 3,95 (3) s,  $OCH_3$ ; 6,77 (1) d,  $H_6$ ; 7,35 (1) d,  $H_2'$  oder  $H_4'$ ; 7,46 (1) d,  $H_2'$  oder  $H_4'$ ; 8,01 (1) dd,  $H_5$ ; 8,68 (1) d,  $H_3$ .  $J_{3,5} = 2,2$  Hz;  $J_{5,6} = 8,6$  Hz.  $J_{2',4'} = 2,0$  Hz.

Die freie Säure 15 schmilzt bei 265–268° (Nadeln aus wässr. Methanol). (Gef.: C 56,35; H 3,86. Ber. für  $C_{17}H_{14}O_9$  (362,30): C 56,36; H 3,89.)

2,2'-Dimethoxy-4',5'-dimethyl-diphenyläther-4-carbonsäure. Der Methylester dieser Säure entstand durch Ullmann-Kopplung von 2-Brom-4,5-dimethyl-anisol<sup>14</sup> (4,3 g) mit dem K-Salz von Vanillinsäure-methylester (4,2 g) in Gegenwart von Cu-Bronze (1,3 g) bei 225–230° (4 Stunden). Die bei 150–190°/0,01 Torr übergehende Fraktion (2,1 g) der Kugelrohrdestillation des Reaktionsproduktes wurde verseift. Schmp. 180–182° (wässr. Methanol; 1,36 g). (Gef.: C 67,42; H 5,97. Ber. für  $C_{17}H_{18}O_5$  (302,33): C 67,54; H 6,00.)

2',6'-Dimethoxy-diphenyläther-3,4,4'-tricarbonsäure (16). Aus der voranstehend beschriebenen Monocarbonsäure (1,0 g) mit  $KMnO_4$  in siedender 1-proz.  $Na_2CO_3$ . Farblose Kristalle (0,43 g) aus wässr. Methanol; Schmp. 234–238°, Umwandlung bei ca. 210°. (Gef.: C 55,91; H 3,89. Ber. für  $C_{17}H_{14}O_9$  (362,30): C 56,36; H 3,89.)

Trimethylester von 16. Farbloses, zähes Öl. (Exakte Massenbestimmung am Molekülion. Gef.:  $M = 404,1092$ . Ber. für  $C_{20}H_{20}O_9$ :  $M = 404,1107$ .) NMR (15 %): 3,78 (3) s,  $OCH_3$ ; 3,86 (12) s, 4  $OCH_3$ ; 6,83 (1) m,  $H_2'$ ; 7,17 (1) s,  $H_2$  oder  $H_5$ ; 7,23 (1) s,  $H_2$  oder  $H_5$ ; 7,56 (1) m,  $H_3'$ ; 7,64 (1) m,  $H_5'$ .  $J_{2',3'} \approx 8$  Hz;  $J_{3',5'} \approx 2$  Hz (ABX-Spektrum).

2',5,6-Trimethoxy-4',5'-dimethyl-biphenyl-3-carbonsäure. Ein Gemisch, bestehend aus 3,2 g 5-Jod-*veratrum*säure-methylester,<sup>15</sup> 5,2 g 2-Jod-4,5-dimethyl-anisol<sup>16</sup> und 7,9 g Cu-Bronze wurde 30 Min auf 230° erhitzt. Die bei der Kugelrohrdestillation des Reaktionsproduktes bei 130–185°/0,01 Torr übergehende Fraktion (3,7 g) wurde verseift. Nach

Abtrennung der 5,5'-Dehydro-diveratrumsäure (Aceton) kristallisierten 1,05 g der Monocarbonsäure aus wässrigem Methanol; Schmp. 163–165°. (Gef.: C 68,59; H 6,36. Ber. für  $C_{18}H_{20}O_5$  (316,36): C 68,34; H 6,37.)

5',6,6'-Trimethoxy-biphenyl-3,3',4-tricarbonsäure (17). Aus voranstehender Monocarbonsäure (1,0 g) mit  $KMnO_4$  in 1-proz.  $Na_2CO_3$  bei 100°. Kristalle (0,72 g) aus Methanol- $H_2O$ ; Schmp. 274°, Umwandlung bei ca. 230°. (Gef.: C 57,37; H 4,44. Ber. für  $C_{18}H_{16}O_9$  (376,33): C 57,45; H 4,29.)

Trimethylester von 17. Kristalle aus Essigester-Hexan; Schmp. 126–127°. NMR (5 %): 3,69 (3) s,  $OCH_3$ ; 3,84 (3) s,  $OCH_3$ ; 3,86 (3) s,  $OCH_3$ ; 3,89 (3) s,  $OCH_3$ ; 3,95 (6) s, 2  $OCH_3$ ; 7,12 (1) s,  $H_2$ ; 7,51 (1) d,  $H_4'$ ; 7,60 (1) d,  $H_2'$ ; 7,69 (1) s,  $H_5$ . Signale von  $H_2$  und  $H_2'$  verbreitert im Vergleich zu den von  $H_5$  bzw.  $H_4'$ .  $J_{2',4'} = 2,0$  Hz. (Gef.: C 60,43; H 5,34. Ber. für  $C_{21}H_{22}O_9$  (418,41): C 60,28; H 5,30.)

Die Elementaranalysen wurden unter Leitung von Dr. J. Zak am Mikroanalytischen Laboratorium am Inst. für physik. Chemie der Univ. Wien ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. Adler danken wir für wertvolle Diskussionen. Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium (G. E. M.) von *Cellulosaindustriens Stiftelse för teknisk och skoglig forskning samt utbildning* unterstützt.

#### LITERATUR

1. a. Parham, R. A. und Coté, W. A. *Wood Sci. Technol.* **5** (1971) 49.  
b. Wood, J. R. und Goring, D. A. I. *Pulp Paper Mag. Can.* **72** [3] (1971) 61.
2. Bland, D. E. *Holzforschung* **15** (1961) 102.
3. Coté, W. A., Simon, B. W. und Timell, T. E. *Svensk Papperstid.* **69** (1966) 547; Coté, W. A., Timell, T. E. und Zabel, R. A. *Holz Roh-Werkstoff* **24** (1966) 432; Coté, W. A., Pickard, P. A. und Timell, T. E. *Tappi* **50** (1967) 350.
4. Latif, A. M. Diss., Univ. of Washington, Seattle 1968. Zitiert von Sarkanen, K. V. und Hergert, H. L., in Sarkanen, K. V. und Ludwig, C. H. *Lignins*, Wiley-Interscience, New York 1971, S. 60.
5. Lee, V. P. F. Diss., Univ. of Washington, Seattle 1968. Zitiert wie Lit. 4, S. 60.
6. Morohoshi, N. und Sakakibara, A. *J. Japan Wood Res. Soc.* **17** (1971) 393, 400.
7. a. Erickson, M., Larsson, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **27** (1973) 127.  
b. *Ibid.* **27** (1973) 903.
8. a. Larsson, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 3337. b. *Ibid.* **23** (1969) 917.
9. Erickson, M., Miksche, G. E. und Somfai, I. *Holzforschung* **27** (1973) 113.
10. Freudenberg, K. In Freudenberg, K. und Neish, A. C. *Constitution and Biosynthesis of Lignin*, Springer, Berlin 1968, S. 112–114.
11. Higuchi, T., Ito, Y. und Kawamura, I. *Tappi* **54** (1971) 72.
12. Whaley, W. M., Starker, L. und Meadow, M. *J. Org. Chem.* **18** (1955) 833.
13. a. Späth, E. und Pikel, J. *Ber.* **62** (1929) 2251. b. Tomita, M. und Kugo, T. *Yakugaku Zasshi* **77** (1957) 1057; zitiert in *Chem. Abstr.* **52** (1958) 5249. c. Knabe, J. *Chem. Ber.* **91** (1958) 1612. d. Grundon, M. F. und McGarvey, J. E. B. *J. Chem. Soc.* **1960** 2739. e. Yamasaki, T. und Higuchi, T. *J. Japan Wood Res. Soc.* **17** (1971) 117.
14. Tomita, M. *J. Pharm. Soc. Japan* **56** (1936) 814; zitiert in *Chem. Abstr.* **32** (1938) 8426.
15. Erdtman, H. *Svensk Kem. Tidskr.* **47** (1935) 223.
16. Carruthers, W. und Douglas, A. G. *J. Chem. Soc.* **1959** 2813.

Eingegangen am 22. Dezember 1972.