

Gaschromatographische Analyse von Ligninoxydations- produkten

III.* Oxydativer Abbau von methyliertem Björkman-Lignin (Fichte)

SAM LARSSON und GERHARDE E. MIKSCHÉ

*Institutionen för organisk kemi, Chalmers Tekniska Högskola och Göteborgs Universitet,
Fack, S402 20 Göteborg 5, Schweden*

Methyliertes Björkman-Lignin aus Fichtenholz wurde in zwei Stufen (KMnO_4 bei pH 11–12 und H_2O_2 bei pH 9–10) oxydativ abgebaut. Das resultierende Gemisch von Carbonsäuren wurde mit Diazomethan verestert und die Methylester wurden in einem Gaschromatograph-Massenspektrometer analysiert. Die Methylester von 35 aromatischen Carbonsäuren konnten identifiziert werden. Von diesen waren 18 schon früher als Produkte der Permanganatoxydation von Holz und Ligninpräparaten mit Sicherheit nachgewiesen worden;^{1-3,8} zwei weitere wurden in einer vorangehenden Mitteilung⁵ beschrieben. Die erhaltenen Ergebnisse stehen im Einklang mit der Auffassung, dass Lignin durch dehydrierende Polymerisation von *p*-Hydroxymethylalkoholen gebildet wird.

Die Oxydation von methylierten Ligninpräparaten mit Permanganat führt zu einem Gemisch aromatischer und aliphatischer Abbausäuren.^{1,2} Freudenberg und Mitarb. haben eine weitgehende Auftrennung des Gemisches durch Chromatographie in der flüssigen Phase erzielt und eine grössere Zahl von Abbausäuren identifiziert (Übersicht siehe Lit. 3). Die Struktur der aromatischen Carbonsäuren lieferte wertvolle Aufschlüsse über die Art der Verknüpfung der aromatischen Kerne im Lignin.

In der Absicht, durch quantitative Bestimmung charakteristischer Abbausäuren einen Einblick in die unter verschiedenen Bedingungen erfolgenden Kondensationsreaktionen des Lignins zu gewinnen, suchten wir die Oxydationsmethode reproduzierbar zu gestalten und die Analyse des Produktgemisches zu vereinfachen.⁴ Hierbei wurde eine Reihe neuer aromatischer Abbausäuren aufgefunden, von denen zwei bereits in der vorhergehenden Mitteilung⁵ behandelt worden sind. In der vorliegenden Arbeit sollen weitere

* II. Mitteilung siehe Lit. 5.

Ergebnisse des oxydativen Abbaus von methyliertem Björkman-Lignin (Fichte) beschrieben werden.

Bei der von uns modifizierten Methode^{4,5} wird das methylierte Ligninpräparat zuerst bei pH 11–12 mit Permanganat und hierauf bei pH 9–10 mit Wasserstoffperoxyd behandelt.

Wie aus Tab. 4 (exp. Teil) hervorgeht, gibt dieses Verfahren wesentlich höhere Ausbeuten an aromatischen Carbonsäuren als eine in der Nähe des Neutralpunkts ausgeführte einstufige Oxydation. Dies beruht teils auf dem für die Permanganatoxydation gewählten höheren pH-Wert, teils auf dem Abbau der reichlich gebildeten Veratroylameisensäure und anderer Arylglyoxylsäuren zu den entsprechenden aromatischen Carbonsäuren bei der nachfolgenden Behandlung mit Wasserstoffperoxyd.

Das mit Diazomethan veresterte Säuregemisch wird einer Chromatographie mit Phasenumkehr unterworfen, worauf die erhaltenen Eluatfraktionen in einem Gaschromatograph-Massenspektrometer analysiert werden. Die Identifizierung der Komponenten erfolgt durch Vergleich mit den Massenspektren der entsprechenden synthetisch erhaltenen Verbindungen.

Tabelle 1. Methylester von einkernigen Abbausäuren.^a

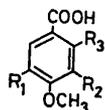
Methylester der Abbausäure	Relative Retentionszeit ^b	Fraktion d. Säulen-chromat. ⁵	Lit.-zitat, falls als Abbausäure bereits früher nachgewiesen
1 Anissäure	0,14		7
2 4-Methoxy-isophthalsäure	0,65	7–11	7
3 4-Methoxy-phthalsäure	0,51	14–20	7
4 Methoxy-trimesinsäure ^c	1,73		7
5 Veratrumsäure	0,31	8–17	7
6 Isohemipinsäure	1,00	20–28	7
7 Metahemipinsäure	1,14	6–8	2, 7
8 Hemipinsäure	0,90	6	7
9 4,5-Dimethoxybenzol-1,2,3-tricarbonsäure	2,69	6	
10 4-Carboxy-2-methoxy-phenoxyessigsäure	1,16	8–9	
11 <i>o</i> -Veratrumsäure	0,20	9–11	7
12 Trimethylgallussäure	0,52	13–20	7
13 2,3,4-Trimethoxybenzoessäure	0,41	8	3
14 3,4,5-Trimethoxy-phthalsäure	1,35	9–11	7
15 Trimellithsäure	0,84	17–19	
16 Trimesinsäure	1,13	32	
17 Pyromellithsäure	2,81	19–20	7, 8
18 Benzolpentacarbonsäure	0,33 ^d	28	7, 8

^a alle Carboxylgruppen verestert.

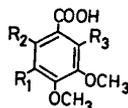
^b relativ zu Isohemipinsäure-dimethylester (6a).

^c nur im Oxydationsgemisch von mit Alkali aufgeschlossenem und dann methyliertem Lignin (vergl. S. 3341).

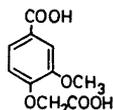
^d relativ zu 5,5'-Dehydro-diveratrumsäure-dimethylester (21a).



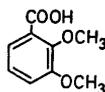
- 1 $R_1=R_2=R_3=H$
- 2 $R_1=COOH, R_2=R_3=H$
- 3 $R_1=R_2=H, R_3=COOH$
- 4 $R_1=R_2=COOH, R_3=H$



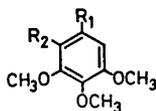
- 5 $R_1=R_2=R_3=H$
- 6 $R_1=COOH, R_2=R_3=H$
- 7 $R_1=R_3=H, R_2=COOH$
- 8 $R_1=R_2=H, R_3=COOH$
- 9 $R_1=R_2=COOH, R_3=H$



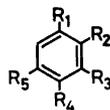
10



11



- 12 $R_1=COOH, R_2=H$
- 13 $R_1=H, R_2=COOH$
- 14 $R_1=R_2=COOH$



- 15 $R_1=R_2=R_3=COOH, R_4=R_5=H$
- 16 $R_1=R_3=R_5=COOH, R_2=R_4=H$
- 17 $R_1=R_2=R_4=R_5=COOH, R_3=H$
- 18 $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=COOH$

Auf diese Weise konnten insgesamt 35 aromatische Abbausäuren nachgewiesen und ihre Ausbeuten ermittelt werden. Die Trennung und quantitative Bestimmung der mengenmäßig hervortretenden Methylester liess sich auch durch Gaschromatographie ohne vorgeschaltete Säulenchromatographie erzielen.⁴

Beim oxydativen Abbau von Björkman-Lignin (Fichte), das mit Dimethylsulfat methyliert worden war,⁵ können methoxylierte aromatische Carbonsäuren natürlich nur aus solchen Arylpropaneinheiten entstehen, die im Lignin eine phenolische (methylierbare) Hydroxylgruppe tragen, d.h. nur aus etwas mehr als jeder vierten Einheit.⁶

Über Ergebnisse mit Lignin, das vor der Methylierung und Oxydation der von Freudenberg *et al.*^{1,7} angewandten Ätherspaltung mit heissem Alkali oder anderen Vorbehandlungen unterzogen worden war,⁴ soll später berichtet werden.

1. Einkernige Säuren

In Tab. 1 sind die von uns als Methylester * nachgewiesenen einkernigen Abbausäuren (1–18) angegeben.

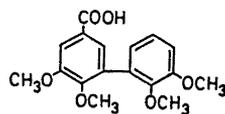
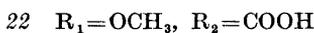
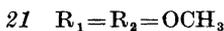
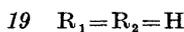
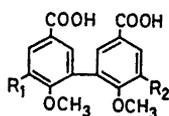
Der Anissäuremethylester (1a) ist mit Wasserdampf flüchtig und geht bei der Aufarbeitung der Fraktionen aus der Verteilungschromatographie

* Die den Carbonsäuren entsprechenden Methylester erhalten die Nummern der Säuren mit dem Zusatz "a".

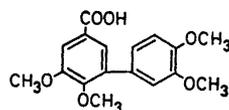
Tabelle 2. Methylester von zweikernigen Abbausäuren.^a

Methylester der Abbausäure	Relative Retentionszeit ^b	Fraktion d. Säulen-chromat. ⁵	Lit.-zitat, falls als Abbausäure bereits früher nachgewiesen
19 3,3'-Dehydro-dianis-säure	0,57	37—39	c
20 5,6,6'-Trimethoxy-biphenyl-3,3'-dicarbon-säure	0,77	40—41	c
21 5,5'-Dehydro-diveratrumsäure	1,00	46—50	7
22 5',6,6'-Trimethoxybi-phenyl-3,3',5-tricarbon-säure	1,59	49	
23 2',3',5,6-Tetramethoxy-biphenyl-3-carbonsäure	0,31	39—40	
24 3',4',5,6-Tetramethoxy-biphenyl-3-carbonsäure	0,52	35—37	
25 4,5,5',6'-Tetramethoxy-biphenyl-2,3'-dicarbon-säure	0,87	31	12
26 5,6-Dimethoxy-diphenyl-äther-3,4'-dicarbon-säure	0,63	50	a
27 2',6-Dimethoxy-diphe-nyläther-3,4'-dicarbon-säure	0,65	36—38	
28 2',5,6-Trimethoxy-diphenyläther-3,4'-dicarbon-säure	0,93	41—48	7
29 2',5,6,6'-Tetramethoxy-diphenyläther-3,4'-dicarbon-säure	1,17	38	
30 2,2'-Dimethoxy-diphe-nyläther-3,4',5-tricar-bonsäure	1,37	40	
31 5',6,6'-Trimethoxy-di-phenyläther-2,3',4-tri-carbonsäure	1,55	35—38	
32 2,3',4'-Trimethoxy-di-phenyläther-4-carbon-säure	0,38	35—36	12
33 2',4-Dimethoxy-diphe-nyläther-3,4'-dicarbon-säure	0,64	33	
34 2',4,5-Trimethoxy-di-phenyläther-3,4'-dicar-bonsäure	0,86	40	12
35 6-Veratroyl-veratrum-säure	1,00	9—10	
36 5-Benzoyl-veratrum-säure	0,28	39—40	

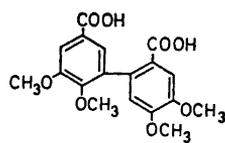
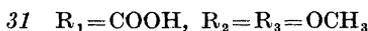
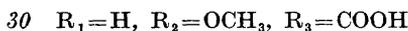
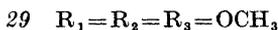
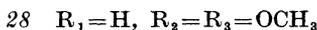
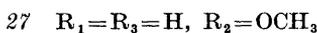
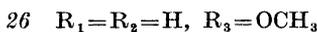
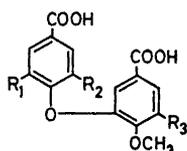
^a alle Carboxylgruppen verestert.^b relativ zu 5,5'-Dehydro-diveratrumsäure (21a).^c s. Seite 3342.^d s. Seite 3343.



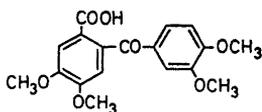
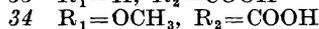
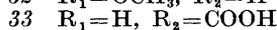
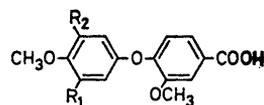
23



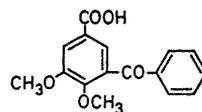
24



25



35



36

verloren.* Er wird jedoch leicht aufgefunden, wenn man auf die Vortrennung verzichtet und das Gemisch der Methylester direkt einer gaschromatographischen Trennung unterwirft.

Hemipinsäure (8) kommt nur in äusserst geringen Mengen unter den Abbau-säuren vor. Die Methoxy-trimesinsäure (4) (=2-Methoxybenzol-1,3,5-tricarbonsäure), die unter den Oxydationsprodukten von methyliertem, mit Alkali behandeltem und wieder methyliertem Fichtenholz aufgefunden worden war,⁷ konnte hier nicht nachgewiesen werden; wir haben sie jedoch nach Abbau eines 3 Stunden mit 2 M NaOH bei 170° aufgeschlossenen Holzmehls

* Das gleiche dürfte für den Methylester der 2-Methoxybenzoesäure⁷ gelten.

(Fichte) erhalten. Diese Säure dürfte in der Hauptsache das Oxydationsprodukt eines durch alkalische Kondensation sekundär gebildeten Strukturtyps darstellen.

Die 4-Carboxy-2-methoxy-phenoxyessigsäure (10) ist möglicherweise durch unvollständigen Abbau der Seitenkette in einer Alkyl- β -arylätherstruktur entstanden. Sie ist, ebenso wie die 4,5-Dimethoxybenzol-1,2,3-tricarbonsäure (9), in geringer Menge hier erstmals unter den Abbausäuren von methyliertem Fichtenlignin nachgewiesen worden.

Die methoxylfreien Benzolcarbonsäuren 15, 16, 17 und 18, von denen die zwei erstgenannten neu aufgefunden wurden, entstehen ebenfalls nur in sehr geringen Mengen. Die Benzolpentacarbonsäure (18) ist als Oxydationsprodukt von Cyclolignanstrukturen anzusehen.^{8,9} Für die Beantwortung der Frage, ob die Pyromellithsäure 17, sowie die Tricarbonsäuren 15 und 16 in ähnlicher Weise gebildet werden, gibt es keine Anhaltspunkte.

2. Zweikernige Säuren

Von den als Oxydationsprodukte des methylierten Fichtenlignins gaschromatographisch-massenspektrometrisch nachgewiesenen dimeren Säuren 19–34 besitzen sieben das Gerüst eines Biphenyls und neun das eines Diphenyläthers; hierzu kommen noch zwei Diphenylketocarbonsäuren (35, 36); s. Tab. 2.

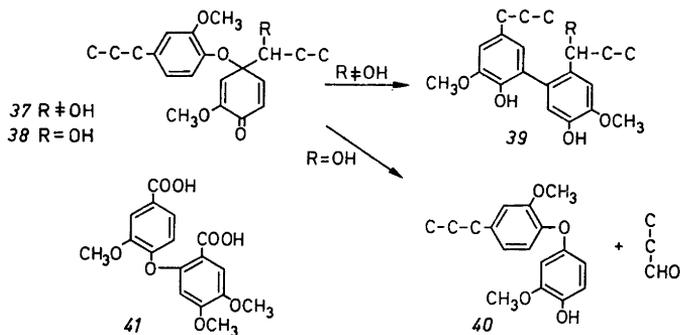
a. *Biphenylcarbonsäuren.* Die Bildung der 3,3'-Dehydro-dianissäure (19) und der 5,6,6'-Trimethoxy-biphenyl-3,3'-dicarbonsäure (20) konnte nunmehr sichergestellt werden. Freudenberg *et al.*⁷ geben für den Dimethylester eines als 3,3'-Dehydro-dianissäure betrachteten Abbauprodukts, das allerdings in einer späteren Übersicht³ nicht angeführt wird, einen Schmp. von 102–103° an. Wir fanden indessen für das synthetische Produkt, dessen Massenspektrum mit dem der entsprechenden gaschromatographisch beobachteten Abbaukomponente übereinstimmte, im Einklang mit Literaturangaben^{10,11} einen Schmp. von 174–175°. Für eine unreine, als Abbauprodukt erhaltene 5,6,6'-Trimethoxy-biphenyl-3,3'-dicarbonsäure (20) geben Freudenberg *et al.*⁷ einen Schmp. "gegen 270°" an. Wir erhielten nun das synthetische Vergleichspräparat für den Ester 20a in reinem Zustand (Schmp. 106–107°) und verseiften es zur reinen Säure 20, Schmp. 298–300°.

Eine weitere, neu aufgefundene Biphenylcarbonsäure, die 5',6,6'-Trimethoxy-biphenyl-3,3',5-tricarbonsäure (22), zeigt eine Ausgangsstruktur mit einer kondensierten *p*-Hydroxyphenylkomponente an. Der entsprechende Trimethylester 22a wurde zum Vergleich synthetisiert.

Freudenberg und Chen¹² berichten über den Nachweis einer geringen Menge der mit der 5,5'-Dehydro-diveratrumsäure (21) isomeren Dicarbonsäure 25. Wir fanden in Fraktion 31 ein Isomeres von 21a (mit einem Moleküllion der Massenzahl 390), dessen Retentionszeit mit der von synthetischem 25a¹² übereinstimmte; das Massenspektrum der Abbaukomponente war jedoch von zu geringer Intensität, um eine eindeutige Aussage zu ermöglichen. Für die Bildung von Verknüpfungsstrukturen im Lignin, aus denen die Säure 25 bei der Oxydation entstehen könnte, sind die direkte (5,6)-Kopplung* von 4-

* Zur Bezeichnungsweise siehe Lit. 5, S. 918.

substituierten Guajacylradikalen oder die Dienon-Phenol-Umlagerung eines durch (4,6)-Kopplung entstandenen Cyclohexadienons⁵ vorgeschlagen worden (Lit. 3, S. 102). Eine weitere Möglichkeit wäre die Dienon-Phenol-Umlagerung eines durch (4,O)-Kopplung gebildeten Cyclohexadienons **37** zum Biphenyl **39**; eine analoge Umlagerung wurde von Adler und Magnusson¹³ beschrieben. Dieser Umlagerungstyp dürfte besonders für **37** gelten, während bei Strukturtyp **38** die Eliminierung der alkoholischen Seitenkette als Aldehyd^{14a,b} unter gleichzeitiger Bildung eines *p*-Hydroxy-diaryläthers (**40**) eintritt.^{14c}



Gegen eine Dienon-Phenol-Umlagerung von **37** unter Bildung einer Diphenylätherstruktur — sowie gegen eine (5,O)-Radikalkopplung — spricht der Umstand, dass die Diphenyläthersäure **41** nicht unter den Abbausäuren nachgewiesen werden konnte.

Die Auffindung der beiden isomeren Biphenyl-monocarbonsäuren **23** und **24** ist bereits in einer vorangehenden Mitteilung⁵ beschrieben worden. Als Ursache für die Abwesenheit der einen Carboxylgruppe in **23** lässt sich vielleicht eine im Lignin langsam vorsichgehende Abspaltung einer benzylalkoholischen Seitenkette (Umkehrung der Lederer-Manasse-Reaktion) in Betracht ziehen. Eine solche Reaktion könnte auch das Auftreten der Säuren **11** und **13**, sowie der 2-Methoxybenzoesäure⁷ erklären.

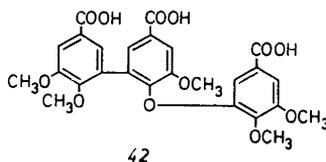
Die Monocarbonsäure **24** ist das Oxydationsprodukt einer Biphenylstruktur, die durch (4,6)-Radikalkopplung und Eliminierung eines alkoholischen Substituenten aus dem primär gebildeten Cyclohexadienonsystem entstanden ist.⁵

b. Diphenyläthercarbonsäuren. Neben der früher^{4,7} als Oxydationsprodukt beschriebenen *o*-Methoxy-diphenyläthersäure **28** wurden nun die analog gebauten Säuren **27**, **29**, **30** und **31** aufgefunden. Auch die von Freudenberg *et al.*⁷ als ungewiss bezeichnete und später³ nicht mehr erwähnte, zu **27** isomere Diphenyläthersäure **26** konnte jetzt sichergestellt werden. Diese beiden Säuren lassen sich von *o*-Hydroxydiphenylätherstrukturen ableiten, die durch (O,6)- bzw. (O,2)-Radikalkopplung entstanden sind.

Die Diphenyläthersäure **28** fanden wir in einer Ausbeute von 1,0 Gewichtsprozent des methylierten Lignins, d. i. etwa 60 % der Ausbeute an 5,5'-Dehydrodiveratrumsäure (**21**), der am stärksten hervortretenden zweikernigen Säure. Die *o*-Hydroxy-diphenylätherstruktur ist demnach im Lignin von beachtens-

werter Frequenz.⁴ Die Äthersäure 27 fand sich in einer Ausbeute von 0,1 % des methylierten Lignins; die Säuren 26 sowie 29—31 treten nur in Spuren auf.

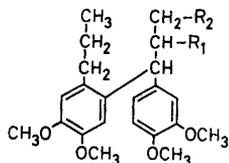
In den Säuren 30 und 31 hat der eine der beiden Ringe Isophthalsäurestruktur. Die nicht von der ursprünglichen Propanseitenkette herrührende Carboxylgruppe dieser Ringe könnte sehr wohl dem Kohlenstoffatom eines biphenylartig ankondensierten dritten Ringes entsprechen, dessen phenolische Hydroxylgruppe im Lignin veräthert war. Solche Ringe werden bei der Oxydation von der Alkyl-aryläthergruppe her aufoxydiert. Ist dieser dritte Ring dagegen ein phenolischer Guajacylring, so wäre nach Methylierung und Oxydation eine dreikernige Säure mit Biphenyl-phenylätherstruktur zu erwarten. In der Tat wurde unter den Methylestern eine Komponente aufgefunden, die wahrscheinlich der Trimethylester von 42 ist.



Ausser den früher¹² erhaltenen *p*-Hydroxy-diphenyläthersäuren 32 und 34 wurde nun auch die analoge Säure 33 aufgefunden. Diese drei Säuren sind auf Dimerstrukturen vom Typ 40 zurückzuführen, die durch (O,4)-Radikal-kopplung zu Cyclohexadienonen vom Typ 38 und Eliminierung der ursprünglich benzylalkoholischen Seitenkette^{14a,b} entstanden waren. Sie gehören zu den Spurenkomponten des Oxydationsgemisches.

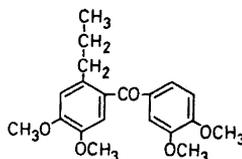
c. *Diphenylketon-carbonsäuren*. Die 6-Veratroyl-veratrumsäure (35) kann aus entsprechenden Diarylmethanstrukturen im Lignin gebildet werden. Es ist bekannt,¹⁵ dass Vanillylalkohol mit Kreosol in Gegenwart von Säure vorzugsweise unter Bildung von 5-Vanillylkreosol reagiert. Ähnlich verläuft die saure Kondensation von Guajacylglycerin- β -(2-methoxyphenyl)-äther mit 4-Propylguajacol;¹⁶ der Dimethyläther des Reaktionsproduktes (43) liefert bei der Oxydation mit KMnO_4 geringe Mengen von 6-Veratroyl-veratrumsäure (35) neben den Hauptprodukten Veratrumsäure und Metahemipinsäure. Die gleichen Ergebnisse werden bei der Oxydation des Diarylmethans 44 erhalten. Aus dem Diarylketon 45 entsteht hingegen die 6-Veratroyl-veratrumsäure (35) als mengenmässig überwiegendes Abbauprodukt. Diese Versuche illustrieren die Möglichkeit, dass beim Aufbau oder während der Alterung des Lignins Diarylmethanstrukturen vom Typ 43—44 in gewissem Ausmass gebildet werden, und dass die 6-Veratroyl-veratrumsäure aus derartigen Strukturen stammt. Da diese Säure früher bei der Oxydation des methylierten Conidendrins, eines Cyclolignans, erhalten wurde,¹⁷ kann sie aber auch von Cyclolignanstrukturen im Lignin herrühren; für das Vorkommen solcher Strukturen spricht auch die aufgefundene Benzolpentacarbonsäure (18),^{7,8} die ebenfalls als Oxydationsprodukt von Cyclolignanen auftritt.⁹

Die in Spuren nachgewiesene 5-Benzoyl-veratrumsäure (36) ist ein Artefakt. Sie entsteht durch Oxydation eines Strukturtyps, der bei der Feinmahlung



43 $R_1=2\text{-Methoxy-phenoxy}$, $R_2=\text{OH}$

44 $R_1=R_2=\text{H}$



45

des in Toluol suspendierten Holzmehls in der Vibrationskugelmühle gebildet wurde; darüber soll noch ausführlicher berichtet werden. Mit Ausnahme dieser Säure (36) wurden sämtliche Abbausäuren auch unter den Oxydationsprodukten von mit Alkali aufgeschlossenem Holz aufgefunden.

3. Die dominierenden Abbausäuren

Die mengenmässig hervortretenden Abbausäuren sind in Tab. 3 in der Reihenfolge ihrer Ausbeuten zusammengestellt.

Tabelle 3. Die mengenmässig dominierenden Abbausäuren.

Methylester von	Ausbeute in Gew.-% des methylierten Lignins
Veratrumsäure (5)	8,3
Isohemipinsäure (6)	2,0
5,5'-Dehydro-diveratrumsäure (21)	1,7
2',5,6-Trimethoxy-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure (28)	1,0
Metahemipinsäure (7)	0,8
Anissäure (1)	0,5
Trimethylgallussäure (12)	0,2
4-Methoxy-isophthalsäure (2)	0,1
4-Methoxy-phthalsäure (3)	0,1
5,6,6'-Trimethoxy-biphenyl-3,3'-dicarbonsäure (20)	0,1
2',6-Dimethoxy-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure (27)	0,1
(jede der übrigen Abbausäuren)	<0,1)

Die Gesamtausbeute der in Tab. 3 angegebenen Ester beträgt 14,9 Gew.-% des Ligninpräparates. Nimmt man für die Phenylpropaneinheit des methylierten Björkman-Lignins ein mittleres Molekulargewicht von 187 an und berücksichtigt man, dass nur 26 % sämtlicher Einheiten ursprünglich phenolisch waren,⁶ so entspricht die Ausbeute an den genannten Estern etwa 50 % der berechneten Menge. Ähnliche Ausbeuten werden bei der Oxydation von Modellsubstanzen unter den von uns angewandten Bedingungen erhalten.

Wurde Björkman-Lignin vor der Methylierung und Oxydation mit Alkali aufgeschlossen, so erhöhte sich die Ausbeute an den 11 dominierenden aromatischen Carbonsäureestern von 14,9 auf etwa 36 % vom Gewicht des Lignins. Auch hierüber soll noch näher berichtet werden.

Tabelle 4. Oxydativer Abbau von methyliertem Björkman-Lignin unter verschiedenen Bedingungen.

Methylester von	Ausbeute in Gew.-% des methylierten Lignins		
	KMnO ₄ pH 7–8 100°	KMnO ₄ pH 9–10 100°	1. KMnO ₄ , pH 11–12, 100° 2. H ₂ O ₂ , pH 9–10, 50°
Veratrumsäure (5)	3,8	3,9	8,3
Veratroyl-ameisensäure	0,8	2,1	0
Isohemipinsäure (6)	0,8	0,4	2,0
Metahemipinsäure (7)	0,5	0,3	0,8
5,5'-Dehydrodiveratrumsäure (21)	0,8	0,6	1,7
2',5,6-Trimethoxydiphenyläther- 3,4'-dicarbonsäure (28)	0,5	0,3	1,0

EXPERIMENTELLER TEIL

Oxydativer Abbau, Auftrennung des Gemisches der Methylester der Abbausäuren, Massenspektrometrie: siehe exp. Teil der vorhergehenden Mitteilung.⁵ Der ausbeutesteigernde Effekt der für den oxydativen Abbau gewählten Versuchsbedingungen, verglichen mit Permanganatoxydation bei pH 7–8, bzw. bei pH 9–10, geht aus Tab. 4 hervor.

Bestimmung der relativen Retentionszeiten. Für die einkernigen Ester wurde Isohemipinsäure-dimethylester ($t_R' = 8,5$ Min bei einer Säulentemperatur von 180°, übrige Bedingungen wie Lit. 5) als Bezugssubstanz gewählt. Die Retentionszeiten der Methylester der zweikernigen Säuren und des Benzolpentacarbonsäure-pentamethylesters wurden auf 5,5'-Dehydro-diveratrumsäure-dimethylester (Bedingungen siehe Lit. 5) bezogen.

Vergleichssubstanzen. Die Methylester wurden im allgemeinen durch Diazomethan-Methylierung der entsprechenden Carbonsäuren in Äther-Methanol gewonnen und waren gaschromatographisch rein. Folgende Methylester wurden nach Angaben in der Literatur hergestellt (die Literaturhinweise beziehen sich auf die Schmelzpunktsangaben):

4-Methoxy-isophthalsäure-dimethylester (2a) 95–96°, Lit.¹⁸ 95°. 4-Methoxy-phthalsäure-dimethylester (3a) Öl, Lit.¹⁹ Öl. Methoxytrimesinsäure-trimethylester (4a) 84–85°, Lit.²⁰ 86°. Isohemipinsäuredimethylester (6a) 60–61°, Lit.²¹ 58°. Metahemipinsäure-dimethylester (7a) 85–86°, Lit.²² 84–85°. Hemipinsäure-dimethylester (8a) 60–60,5°, Lit.²³ 61–62°. *o*-Veratrumsäure-methylester (11a) 47–48°, Lit.²⁴ 46–48°. 2,3,4-Trimethoxy-benzoesäure-methylester (13a) Öl, Lit.²⁵ Öl. 3,4,5-Trimethoxy-phthalsäure-dimethylester (14a) 64–65°, Lit.²⁴ 62–65°. 5,5'-Dehydro-diveratrumsäure-dimethylester (21a) 130–131°, Lit.²⁶ 130–132°. 2',3',5,6-Tetramethoxy-biphenyl-3-carbonsäure-methylester (23a) Lit.⁶ 85–86°. 3',4',5,6-Tetramethoxy-biphenyl-3-carbonsäuremethylester (24a) Lit.⁵ 81–82°. 4,5,5',6'-Tetramethoxy-biphenyl-2,3'-dicarbonsäure-dimethylester (25a) 152–154°, Lit.¹² 153–154°. 5,6-Dimethoxy-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure-dimethylester (26a) Öl, Lit.²⁷ Öl. 2',6-Dimethoxy-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure-dimethylester (27a) 96–97°, Lit.²⁸ 95–96°. 2',5,6-Trimethoxy-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure-dimethylester (28a) 112–113°, Lit.²⁹ 113–114°. 2',5,6,6'-Tetramethoxy-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure-dimethylester (29a) 100–102°, Lit.³⁰ 101°. 2,3',4'-Trimethoxy-diphenyl-

äther-4-carbonsäuremethylester (32a) Öl, Lit.¹² 76—77°. 2',4,5-Trimethoxy-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure-dimethylester (34a) 88—89°, Lit.¹² 90—91°. 6-Veratroyl-veratrumsäure-methylester (35a) 160—161°, Lit.²¹ 161,5°.

Im folgenden werden Synthesen weiterer Vergleichssubstanzen beschrieben.

Synthesen

4,5-Dimethoxybenzol-1,2,3-tricarbonsäure-trimethylester (9a). 2-Hydroxy-3-methoxy-5-propyl-benzylalkohol³² (5,1 g) wurde mit Dimethylsulfat methyliert. Der so erhaltene rohe 2,3-Dimethoxy-5-propyl-benzylalkohol wurde ohne weitere Reinigung in 150 ml tert.-Butanol + 100 ml 0,2 M NaOH mit KMnO_4 bei Zimmertemperatur zur 2,3-Dimethoxy-5-propyl-benzoesäure oxydiert. Die Oxydationsprodukte wurden in Äther aufgenommen; aus der ätherischen Lösung kristallisierten 0,4 g eines Nebenprodukts. Nach Einengen der Mutterlauge blieb ein helles Öl zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Eine Probe davon wurde mit Diazomethan methyliert und erwies sich als gaschromatographisch einheitlich.

Die ölige 2,3-Dimethoxy-5-propyl-benzoesäure (4,0 g) wurde mit 16 ml 37-proz. Formalinlösung und 15 ml HCl conc., sowie 15 ml Dioxan 6 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt und die Lösung mit Benzol ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Bicarbonatlösung gewaschen und getrocknet. Das nach Vertreiben des Lösungsmittels zurückbleibende Öl kristallisierte aus 50-proz. Essigsäure. Nach Umkristallisieren aus wässr. Äthanol wurden 2,7 g des 6,7-Dimethoxy-4-propyl-phthalids vom Schmp. 59—61° erhalten. (Gef.: C 66,11; H 6,89; OCH_3 26,21. Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (236,27): C 66,09; H 6,83; OCH_3 26,27).

Unter Erwärmen wurde 1,0 g des Phthalids in 250 ml 0,1 M NaOH gelöst und hierauf KMnO_4 portionsweise zugegeben. Die Oxydation war nach 6 Stunden beendet. Nach Abfiltrieren des MnO_2 wurde die Lösung eingeengt, auf pH 9—10 gebracht und mit 10 ml 30-proz. H_2O_2 versetzt. Der Überschuss an Peroxyd wurde mit KMnO_4 zerstört, es wurde kurz SO_2 eingeleitet und dann die Lösung zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde dreimal mit siedendem Aceton ausgezogen. Die vereinigten Acetonauszüge wurden eingeengt; nach Zusatz von Essigester kristallisierten 150 mg der Tricarbonsäure 9, Schmp. 174—175°. Sie wurde durch Behandlung mit Diazomethan in Äther-Methanol in den 4,5-Dimethoxybenzol-1,2,3-tricarbonsäure-trimethylester (9a) übergeführt. Prismen vom Schmp. 85,5—86,5° (Lit.³³ 86—87°) aus Äther-Petroläther.

4-Carbomethoxy-2-methoxy-phenoxyessigsäure-methylester (10a). Aus der Carbonsäure 10³⁴ durch Behandlung mit Diazomethan in Äther-Methanol. Lange Nadeln aus Methanol, Schmp. 93,5—94,5°. (Gef.: OCH_3 36,62. Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (254,24): OCH_3 36,62).

3,3'-Dehydro-dianissäure-dimethylester (19a) und 5,6,6'-Trimethoxybiphenyl-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester (20a). Ein Gemisch aus 3,2 g 5-Jodveratrumsäure-methylester²⁶ und 3-Jodanisssäure-methylester³⁵ sowie 10 g Cu-Pulver wurde 30 Min auf 220—230° erwärmt. Nach Abkühlen wurde mit Essigester extrahiert und der Verdampfungsrückstand der Essigester auszüge im Kugelrohr fraktioniert. Die bei 130—190°/0,01 Torr übergehende Fraktion enthielt die Ester 19a, 20a und 21a.

Aus Essigester kristallisierte zuerst der 5,5'-Dehydrodiveratrumsäure-dimethylester (21a),²⁶ nach Einengen der 3,3'-Dehydro-dianissäure-dimethylester (19a), der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel bei 174—175° schmolz (Lit.¹¹ 173—174°; Lit.¹² 174—175°).

Nach Zusatz von Hexan kristallisierte aus der Mutterlauge der 5,6,6'-Trimethoxybiphenyl-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester (20a) in farblosen Prismen. Der Ester 20a konnte nur durch wiederholtes Umkristallisieren von begleitendem 3,3'-Dehydro-dianissäure-dimethylester (19a) befreit werden. Schmp. 106—107° (Essigester-Hexan). (Gef.: C 63,45; H 5,56; OCH_3 42,95. Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_7$ (360,37): C 63,33; H 5,59; OCH_3 43,06).

Aus dem Ester 20a wurde durch Verseifen mit methanolischer Kalilauge die Säure 20 dargestellt. Farblose Kristalle aus Dimethylformamid- H_2O vom Schmp. 298—300°. (Gef.: C 61,34; H 4,66; OCH_3 27,97. Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7$ (332,32): C 61,44; H 4,85; OCH_3 28,02).

5',6,6'-Trimethoxybiphenyl-3,3',5-tricarbonsäure-trimethylester (22a). 2-Jod-4,6-dimethyl-anisol³⁶ (10,9 g), 5-Jodveratrumsäure-methylester (3,2 g) und Kupferpulver (20 g) wurden 30 Min auf 220—230° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Essigester

ausgezogen und das nach Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende braune Öl im Kugelrohr destilliert. Die bei 120–160°/0,01 Torr übergende Fraktion wurde mit methanolischer Kalilauge verseift. Die so erhaltene 2',5,6-Trimethoxy-3',5'-dimethylbiphenyl-3-carbonsäure konnte unschwer von der gleichfalls gebildeten schwerlöslichen 5,5'-Dehydro-diveratrumsäure (21) abgetrennt werden. Prismen vom Schmp. 183–184,5° aus wässr. Methanol. (Gef.: OCH₃ 29,34. Ber. für C₁₈H₂₀O₅ (316,36): OCH₃ 29,43).

Die eben beschriebene Biphenyl-monocarbonsäure (700 mg) wurde in 75 ml 1-proz. Na₂CO₃ mit Permanganat erschöpfend oxydiert. Die Säure 22 (0,6 g) kristallisierte beim Einengen aus der wässr. Lösung und schmolz nach Umkristallisieren aus Dioxan-H₂O bei 282–285°. (Gef.: C 57,36; H 4,39; OCH₃ 24,67. Ber. für C₁₈H₁₆O₉ (376,33): C 57,45; H 4,29; OCH₃ 24,74).

Mit Diazomethan in Methanol entstand der Trimethylester 22a. Kugelförmige Kristalldrusen aus Essigester-Hexan, die bei 123–124° schmelzen. (Gef.: C 60,38; H 5,32; OCH₃ 44,40. Ber. für C₂₁H₂₂O₉ (418,41): C 60,28; H 5,30; OCH₃ 44,50).

2,2'-Dimethoxy-diphenyläther-3,4',5'-tricarbonsäure-trimethylester (30a). 4,4 g des Kaliumsalzes von Vanillinsäure-methylester, 4,3 g 6-Brom-2,4-dimethyl-anisol³⁸ und 1,27 g Kupferbronze wurden innig vermischt und 4 Stunden auf 230–240° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Essigester ausgezogen und das nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Öl im Kugelrohr destilliert. Nach Verseifen mit methanolischer Kalilauge wurden 1,2 g der 2,2'-Dimethoxy-3',5'-dimethyl-diphenyläther-4-carbonsäure erhalten. Schmp. 140–142° aus wässr. Methanol. (Gef.: C 67,59; H 6,12; OCH₃ 20,55. Ber. für C₁₇H₁₈O₅ (302,33): C 67,54; H 6,00; OCH₃ 20,53).

Die vorangehend beschriebene Säure (1 g) wurde in 75 ml 1-proz. Na₂CO₃ mit KMnO₄ zur Tricarbonsäure 30 oxydiert. Aus wässr. Methanol kristallisierten 0,7 g feine Nadeln vom Schmp. 253–255°. (Gef.: C 56,32; H 3,86; OCH₃ 17,18. Ber. für C₁₇H₁₄O₉ (362,30): C 56,36; H 3,89; OCH₃ 17,13).

Der Trimethylester 30a wurde aus der Säure 30 durch Methylierung mit Diazomethan erhalten. Farblose lange Nadeln, die bei 51,5–55,5° schmolzen (Äther-Hexan). Nach Umkristallisieren aus Methanol zeigte die Verbindung einen Schmp. von 77–79°. (Gef.: C 59,58; H 5,02; OCH₃ 38,48. Ber. für C₂₀H₂₀O₉ (404,38): C 59,40; H 4,99; OCH₃ 38,37).

5',6,6'-Trimethoxy-diphenyläther-2,3',4'-tricarbonsäure-trimethylester (31a). Das als Ausgangsmaterial benötigte 4,6-Dimethyl-guajacol wurde durch Hydrierung des 5-Methyl-o-vanillins (s.u.) mit Pd/C in Äthanol dargestellt. Nach Destillation bei 80–90°/0,1 Torr wurde ein farbloses Öl erhalten, das bald erstarrte. Schmp. 32–33° (Lit.³⁷ 32–33°).

3,9 g des Kaliumsalzes von 4,6-Dimethylguajacol, 5,5 g 5-Bromveratrumsäure-methylester³⁸ und 1,27 g Kupferbronze wurden 6 Stunden auf 150–160° erhitzt. Nach Extraktion mit Essigester wurde Toluol zugesetzt und mit NaOH gewaschen. Die Kugelrohrdestillation bei 160–180°/0,01 Torr gab 0,65 g eines zähen Öls, das langsam kristallisierte. Es wurde mit methanolischer Kalilauge zur 2',5,6-Trimethoxy-4',6'-dimethyl-diphenyläther-3-carbonsäure verseift. Prismen aus Methanol-H₂O vom Schmp. 178–179°. (Gef.: OCH₃ 28,30. Ber. für C₁₈H₂₀O₆ (332,16): OCH₃ 28,03).

Die 2',5,6-Trimethoxy-4',6'-dimethyl-diphenyläther-3-carbonsäure liess sich nur mit Schwierigkeit vollständig zur Tricarbonsäure 31 oxydieren. Nach 9-stündigem Erhitzen mit KMnO₄ in Sodalösung wurde als Hauptprodukt die 2',5,6-Trimethoxy-6'-methyl-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure erhalten, die durch Kristallisation aus Methanol zum grössten Teil von der Säure 31 abgetrennt werden konnte. Weisses, mikrokristallines Pulver vom Schmp. 272–274°. (Gef.: C 59,49; H 5,03; OCH₃ 25,79. Ber. für C₁₈H₁₈O₈ (362,34): C 59,67; H 5,00; OCH₃ 25,79).

Aus der Mutterlauge kristallisierte nach Einengen die Tricarbonsäure 31, die nach Umkristallisieren aus Aceton-CHCl₃ in prismatischen Blättchen vom Schmp. 245–252° anfiel. Sie enthielt noch Spuren der Dicarbonsäure. (Gef.: C 54,95; H 4,31; OCH₃ 23,89. Ber. für C₁₈H₁₆O₁₀ (392,33): C 55,11; H 4,11; OCH₃ 23,73).

Mit Diazomethan wurde aus 31 der Trimethylester 31a erhalten. Farblose Kristalle aus Äther-Hexan, Schmp. 127–128°. (Gef.: C 58,32; H 5,04; OCH₃ 42,98. Ber. für C₂₁H₂₂O₁₀ (434,41): C 58,06; H 5,11; OCH₃ 42,86).

2',4-Dimethoxy-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure-dimethylester (33a). Ein Gemisch bestehend aus 2,0 g des Kaliumsalzes von Vanillinsäuremethylester, 2,2 g 5-Brom-o-anissäure-methylester³⁹ und 0,57 g Kupferbronze wurde 6 Stunden auf 180° erwärmt. Nach Extrahieren mit Essigester wurde eingengt, Äther zugegeben und von einer grauschwarzen Fällung abfiltriert. Der Ester 33a kristallisierte aus der ätherischen Lösung.

Nach Umkristallisieren aus Essigester-Hexan Stäbchen vom Schmp. 100–101°. (Gef.: C 62,19; H 5,06; OCH₃ 35,72. Ber. für C₁₈H₁₈O₇ (346,34): C 62,42; H 5,24; OCH₃ 35,84).

Verseifen des Esters *33a* führte zur Säure *33* vom Schmp. 239–241° (wässr. Methanol). (Gef.: C 60,38; H 4,34; OCH₃ 19,60. Ber. für C₁₆H₁₄O₇ (318,29): C 60,38; H 4,43; OCH₃ 19,50).

5-Benzoyl-veratrumssäure-methylester (36a). 5-Methyl-*o*-vanillin wurde nach der von Liggett und Diehl⁴⁰ angegebenen Modifikation der Duff'schen Reaktion ausgehend von Kreosol dargestellt. Der über das Bisulfitaddukt isolierte Aldehyd schmilzt bei 73–74° (Stäbchen aus wässr. Äthanol); er war bisher nur als Öl erhalten worden.⁴¹ Methylierung mit Dimethylsulfat gab *5-Methyl-*o*-veratrumaldehyd*. Die Verbindung war gaschromatographisch einheitlich, konnte jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmilzt bei 231–232°. (Gef.: C 53,15; H 4,59; N 15,50. Ber. für C₁₆H₁₆O₆N₄ (360,32): C 53,33; H 4,48; N 15,55).

Zu der aus 3,4 g Brombenzol und 0,60 g Mg bereiteten Grignardverbindung in 40 ml Äther wurde tropfenweise eine Lösung von 3,6 g 5-Methyl-*o*-veratrumaldehyd in 40 ml Äther zugegeben. Dann wurde mit gesättigter Ammonchlorid-Lösung versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Phase wurde mit NaHSO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Eine Probe (100 mg) des so gewonnenen *2,3-Dimethoxy-5-methyldiphenylcarbinols*, das noch ein wenig Ausgangsmaterial enthielt, wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (Aceton-Hexan 1:2, Kieselgel HF 254, Merck) gereinigt. Das Produkt (73 mg) wurde mit Pyridin-Acetanhydrid acetyliert und das ölige *2,3-Dimethoxy-5-methyldiphenylcarbinolacetat* im Kugelrohr destilliert; Sdp. 190°/0,05 Torr. NMR-Spektrum (60 MHz) in CDCl₃ mit TMS als innerer Standard: δ = 2,12 (3 H, s, COCH₃); 2,27 (3 H, s, Ar-CH₃); 3,72 (3 H, s, OCH₃); 3,79 (3 H, s, OCH₃); 6,62 (1 H, d, arom. H); 6,74 (1 H, d, arom. H); 7,07–7,46 (6 H, m, 5 arom. H, 1 *tert.* H).

Das rohe *2,3-Dimethoxy-5-methyl-diphenylcarbinol* (4,65 g) wurde in 30 ml Aceton und 25 ml Wasser zusammen mit 0,55 g Na₂CO₃ gelöst und zu der siedenden Lösung KMnO₄ bis zur bestehenden Rotfärbung zugegeben. Nach Absaugen des MnO₂ wurde mit CHCl₃ ausgezogen. Die wässr. Phase wurde nach Ansäuern erneut mit CHCl₃ extrahiert und so die 5-Benzoylveratrumssäure (*36*) erhalten, die nach Umkristallisieren aus Essigester-Hexan bei 171–174° schmolz. (Gef.: C 66,96; H 4,76; OCH₃ 21,90. Ber. für C₁₆H₁₄O₈ (286,29): C 67,15; H 4,93; OCH₃ 21,68).

Durch Behandeln der Säure *36* mit einer Lösung von Diazomethan in Methanol-Äther wurde der Methylester *36a* gewonnen. Schmp. 86° (Essigester-Hexan). (Gef.: C 68,10; H 5,40. Ber. für C₁₇H₁₆O₈ (300,32): C 67,99; H 5,37).

2',4,5-Trimethoxy-diphenyläther-2,4'-dicarbonsäure-dimethylester (41a). Ein Gemisch aus 4,4 g des Kaliumsalzes von Vanillinsäure-methylester und 6-Bromveratrumssäure-methylester⁴² sowie 1,27 g Kupferbronze wurde 6 Stunden auf 180° erwärmt. Nach Extrahieren mit Essigester wurde im Kugelrohr destilliert. Aus der bei 160–210°/0,01 Torr übergelassenen Fraktion kristallisierten aus Essigester-Hexan 3,9 g des Esters *41a* in Form unregelmässiger Blättchen vom Schmp. 135–136°. (Gef.: C 60,53; H 5,26; OCH₃ 41,20. Ber. für C₁₉H₂₀O₈ (376,37): C 60,63; H 5,36; OCH₃ 41,23).

Die Säure *41* wurde aus dem Ester *41a* durch Verseifung mit methanolischer Kalilauge erhalten; Prismen vom Schmp. 241–243° aus Methanol-Aceton-H₂O. (Gef.: C 58,50; H 4,84; OCH₃ 25,91. Ber. für C₁₇H₁₆O₈ (348,32): C 58,62; H 4,63; OCH₃ 26,73).

1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-(3,4-dimethoxy-6-propylphenyl)-propan (44). Eine Lösung von 15 g Vanillinsäure und 60 g 4-Propylguajacol in 20 ml Benzol wurde bei –5 bis 0° mit BF₃ gesättigt. Dann wurde auf 70° erwärmt und die Lösung eine Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen wurde in 1 l Eiswasser gegossen, das 70 g Natriumacetat enthielt. Nach Extrahieren mit Äther wurde mit NaHCO₃ gewaschen und der grösste Teil des überschüssigen 4-Propyl-guajacols durch Wasserdampfdestillation nach Vertreiben des Lösungsmittels entfernt. Der Rückstand gab bei der Kugelrohrdestillation (150–160°/0,05 Torr) 12 g des *3,4'-Dihydroxy-3',4'-dimethoxy-6-propylbenzophenons*, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. (Gef.: C 68,24; H 6,42; OCH₃ 19,47. Ber. für C₁₉H₂₀O₅ (316,36): C 68,34; H 6,37; OCH₃ 19,62).

Durch Methylierung mit Dimethylsulfat wurde aus dem vorangehend beschriebenen Phenol das *3,3',4,4'-Tetramethoxy-6-propylbenzophenon (45)* erhalten. Schmp. 86–87° aus Essigester-Hexan.

Eine Lösung des Benzophenons *45* (600 mg) in 10 ml Äther wurde zu einer aus 100 mg Mg und 700 mg Äthyljodid bereiteten Lösung von Äthylmagnesiumjodid in 25 ml Äther

getropft. Nach einer Stunde wurde Ammonchloridlösung zugegeben und nach einer weiteren Stunde mit CHCl_3 ausgeschüttelt. Aus Äther kristallisierten 190 mg farblose Prismen vom Schmp. 126–136°; nach zweimaliger Umkristallisation aus dem gleichen Lösungsmittel erhöhte sich der Schmp. des 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-(3,4-dimethoxy-6-propylphenyl)-1-propanols auf 134–136°. (Gef.: C 70,75; H 8,15. Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (374,48): C 70,56; H 8,06).

Das 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-(3,4-dimethoxy-6-propylphenyl)-propan (44) wurde durch Hydrierung des eben beschriebenen Carbinols mit 10 % Pd/C in abs. Äthanol erhalten. Farblose Kristalle aus Äther-Hexan vom Schmp. 48–51°. (Gef.: C 73,67; H 8,44; OCH_3 34,62. Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (358,48): C 73,71; H 8,44; OCH_3 34,63).

Oxydation der Modelle 43, 44 und 45. Bedingungen wie bei der Oxydation des methylierten Björkman-Lignins.⁵ Die Modelle 43 und 44 gaben neben Veratrumsäure (5) und Metahemipinsäure (7) nur geringe Mengen von 6-Veratroyl-veratrumsäure (35). Bei der Oxydation des Benzophenons 45 entstanden die Säuren 5, 7 und 35 im Verhältnis 1:1,4:3,9 (gaschromatographisch bestimmt). Nach Methylierung des Säuregemisches mit Diazomethan kristallisierte der 6-Veratroyl-veratrumsäure-methylester (35a) aus CHCl_3 nach Zusatz von Hexan. Schmp. 160–161°, Lit.³¹ 161,5°.

Die Analysen wurden unter Leitung von Dr. J. Zak am Mikroanalytischen Laboratorium am Inst. f. physik. Chemie d. Univ. Wien ausgeführt. Herr Ing. J. Gaarder hat eine Anzahl der in dieser Arbeit beschriebenen synthetischen Zwischenprodukte dargestellt.

Herrn Prof. Dr. E. Adler danken wir für freundliche Anteilnahme an dieser Arbeit sowie für wertvolle Diskussionen. Für die Ermöglichung der massenspektrometrischen Analyse sind wir Herrn Prof. Dr. E. von Sydow zu Dank verpflichtet.

Diese Arbeit wurde von der Westvaco Corp., New York, und von Statens Tekniska Forskningsråd finanziell unterstützt.

LITERATUR

1. Freudenberg, K., Engler, K., Flickinger, E., Sobek, A. und Klink, F. *Ber.* **71** (1938) 1810.
2. Richtzenhain, H. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 589.
3. Freudenberg, K. In Freudenberg, K. und Neish, A. C. *Constitution and Biosynthesis of Lignin*, Springer, Berlin-Heidelberg 1968.
4. Larsson, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 1970.
5. Larsson, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 917.
6. Adler, E., Miksche, G. E. und Johansson, B. *Holzforschung* **22** (1968) 171.
7. Freudenberg, K., Chen, C.-L. und Cardinale, G. *Chem. Ber.* **95** (1962) 2814.
8. Read, D. E. und Purves, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 120.
9. Brunow, G. *Soc. Sci. Fennica Commentationes Phy. Math.* **33** (9) (1967).
10. Gilman, H., Swiss, J. und Cheney, L. C. *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1966.
11. Runeberg, J. *Acta Chem. Scand.* **12** (1958) 188.
12. Freudenberg, K. und Chen, C.-L. *Chem. Ber.* **100** (1967) 3683.
13. Adler, E. und Magnusson, R. *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 505.
14. a) Lundquist, K. und Miksche, G. E. *Tetrahedron Letters* **1965** 2131; b) Lundquist, K., Miksche, G. E., Ericsson, L. und Berndtson, L. *Ibid.* **1967** 4587; c) Adler, E. *Svensk Kem. Tidskr.* **80** (1968) 279.
15. Harkin, J. M. *Advan. Chem. Ser.* **59** (1966) 65.
16. Johansson, B. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand. In Vorbereitung.*
17. Erdtman, H. *Ann.* **513** (1934) 229.
18. Hunt, S. E., James, J. I. und Lindsay, A. S. *J. Chem. Soc.* **1956** 3099.
19. Bentley, W. H. und Weizmann, C. *J. Chem. Soc.* **1907** 98.
20. Seebach, F. *Ber.* **73** (1940) 1338.
21. Freudenberg, K., Janson, A., Knopf, E. und Haag, A. *Ber.* **69** (1936) 1415.
22. Ahl, A. J. und Reichstein, T. *Helv. Chim. Acta* **27** (1944) 366.
23. Wegscheider, R. *Monatsh.* **16** (1895) 91.
24. Herzog, J. *Ann.* **421** (1920) 283.

25. Will, W. *Ber.* **21** (1888) 2020.
26. Erdtman, H. *Svensk Kem. Tidskr.* **47** (1935) 223.
27. Faltis, F. und Troller, A. *Ber.* **61** (1928) 345.
28. Proskurnina, N. F. *J. Gen. Chem. (USSR)* **16** (1946) 129; *Chem. Abstr.* **41** (1947) 460.
29. Freudenberg, K. und Renner, K.-C. *Chem. Ber.* **98** (1965) 1879.
30. Inubushi, Y. und Amano, T. *J. Pharm. Soc. Japan* **72** (1952) 1459.
31. Vanzetti, B. L. und Dreyfuss, P. *Gazz. Chim. Ital.* **64** (1934) 381.
32. Marton, J., Marton, T., Falkehag, S. I. und Adler, E. *Advan. Chem. Ser.* **59** (1966) 125.
33. Faltis, F. und Kloiber, F. *Ber.* **62** (1929) 1041.
34. Elkan, T. B. *Ber.* **19** (1886) 3054.
35. Baddar, F. G., El-Assal, L. S. und Baghos, V. B. *J. Chem. Soc.* **1955** 1714.
36. Heicken, K. *Angew. Chem.* **52** (1939) 263.
37. Cosgrove, S. L. und Waters, W. A. *J. Chem. Soc.* **1949** 3189.
38. Whaley, W. M., Starker, L. und Meadow, M. *J. Org. Chem.* **18** (1955) 833.
39. Meldrum, A. N. und Shah, N. S. *J. Chem. Soc.* **1923** 1986.
40. Liggett, M. und Diehl, H. *Proc. Iowa Acad. Sci.* **52** (1945) 191; *Chem. Abstr.* **41** (1947) 110.
41. Tiemann, F. und Koppe, P. *Ber.* **14** (1881) 2015.
42. Head, T., Jones, G. H. J. und Robinson, R. *J. Chem. Soc.* **1927** 2021.

Eingegangen am 23. Mai 1969.