

## Gaschromatographische Analyse von Ligninoxydationsprodukten. VIII.\* Zur Struktur des Lignins der Fichte

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*

Björkman-Lignin aus Fichtenholz (*Picea abies*) wurde methyliert und in zwei Stufen ( $\text{KMnO}_4$ - $\text{NaJO}_4$  in verdünnter NaOH und  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei pH 9–10) oxydativ abgebaut. Ebenso wurde mit einem Björkman-Lignin verfahren, das vor der Methylierung mit CuO-NaOH aufgeschlossen worden war. Die resultierenden Gemische an Carbonsäuren wurden mit Diazomethan verestert. Die Methylester der 7 wichtigsten Abbausäuren (1–7) konnten gaschromatographisch getrennt und quantitativ bestimmt werden. Aus den Ausbeuten an diesen Estern in den beiden Abbauprobungen wurde die Frequenz der wichtigsten Verknüpfungstypen von Phenylpropaneinheiten im Fichtenlignin ermittelt. Weiters werden Ergebnisse von Versuchen mitgeteilt, die den Vergleich des Björkman-Lignins mit dem gesamten Lignin des Fichtenholzes zum Gegenstand haben.

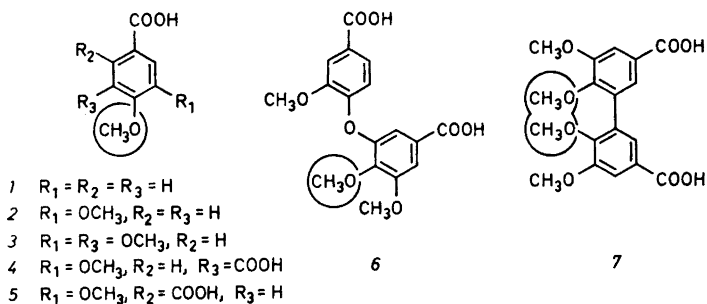
In einer vorangehenden Mitteilung wurde über die Frequenz der wichtigsten Verknüpfungstypen von Phenylpropaneinheiten im Birkenlignin berichtet.<sup>1a</sup> Der Frequenzbestimmung liegen die Ergebnisse des zweistufigen Abbaus ( $\text{KMnO}_4$  bei pH 11–12 und  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei pH 9–10)<sup>1b</sup> von methyliertem Björkman-Lignin und von Björkman-Lignin, das vor der Methylierung mit CuO-NaOH aufgeschlossen worden war, zugrunde. Inzwischen ist der oxydative Abbau weiter verbessert worden; der Abbauschritt mit  $\text{KMnO}_4$  wurde durch eine Behandlung mit  $\text{KMnO}_4$ - $\text{NaJO}_4$  in 15 % *tert.*-Butanol enthaltender, verdünnter Natronlauge ersetzt.<sup>2</sup> Auch die Methylierung der phenolischen Hydroxylgruppen des Lignins mit Dimethylsulfat wurde weiter entwickelt.<sup>2</sup>

In der vorliegenden Arbeit soll über die Bestimmung der Frequenz der wichtigsten Verknüpfungstypen von Phenylpropaneinheiten im Fichtenlignin (*Picea abies* (L.) Karst.) unter Verwendung des verbesserten Abbauprozesses<sup>2</sup> berichtet werden. Ausserdem sollen Versuche mitgeteilt werden, die den Vergleich des nach Björkman<sup>3b</sup> erhaltenen Ligninpräparates mit dem Lignin der Fichte zum Gegenstand haben.

\* VII. Mitteilung siehe Lit. 2.

## FREQUENZ DER IN DEN STRUKTURTYPEN 1b-7b VORLIEGENDEN PHENYLPROPANEINHEITEN

Bisher sind insgesamt 40 Abbausäuren aus methyliertem Björkman-Lignin der Fichte nachgewiesen worden.<sup>1b-e</sup> Die Mehrzahl dieser Säuren wurde nur in sehr geringen Mengen erhalten; den ihnen entsprechenden Strukturtypen des Fichtenlignins kommt daher in quantitativer Hinsicht geringe Bedeutung zu. Es überwogen die Abbausäuren 1-7 («wichtigste Abbausäuren»)<sup>1c</sup>. Sie konnten als Methylester (1a-7a) gaschromatographisch getrennt und quantitativ bestimmt werden; ihre Ausbeuten liegen der Frequenzbestimmung der wichtigsten Strukturtypen zugrunde. Das gleiche gilt für die Abbausäuren von Björkman-Lignin, das vor der Methylierung und dem oxydativen Abbau unter alkalischen Bedingungen aufgeschlossen wurde (s.u.). Die Abbausäuren 1-3 sind aus den «nicht kondensierten» Substrukturen vom Typ 1b-3b, die übrigen Säuren (4-7, sowie die Mehrzahl der Spurenkomponenten) aus «C-kondensierten» und «O-kondensierten» Substrukturen (Typ 4b-7b, die Spurenkomponenten aus entsprechenden Substrukturen) entstanden.



1a-7a Methylester der Abbausäuren 1-7

1b-7b den Abbausäuren 1-7 entsprechende Strukturtypen des Lignins; Carboxylgruppen sind durch die ursprünglichen Seitenketten, durch Kreise hervorgehobene Methoxylgruppen durch OH oder OR zu ersetzen

Die beim Abbau von methyliertem Björkman-Lignin erhaltenen Säuren stammen aus Einheiten, deren phenolische Hydroxylgruppe im Lignin nicht veräthert war (Versuche 1-3, Tab. 1).

Im Björkman-Lignin der Fichte enthält allerdings nur etwa ein Viertel der aromatischen Ringe unveräthertes Phenolhydroxyl (0,26 Phenol-OH per  $OCH_3$ ),<sup>4</sup> der Rest liegt in der Hauptsache in Form von Aroxyresten in Arylglycerin- $\beta$ -arylätherstrukturen und in Arylglycerin- $\alpha, \beta$ -diarylätherstrukturen, sowie in cyclischen Benzyl-arylätherstrukturen (Phenylcumaranstrukturen) vor. Dieses verätherte Phenolhydroxyl kann durch eine entsprechende Behandlung des Ligninpräparats freigelegt werden. Dafür im vorliegenden Fall am besten geeignet ist der Aufschluss mit  $CuO-NaOH$ ,<sup>5</sup> bei dem gleichzeitig die Seitenketten des Lignins bereits «voroxydiert» und so dem späteren oxydativen Abbau leichter zugänglich gemacht werden. Die nach Aufschluss mit

Tab. 1. Ausbeuten an Methylestern (in mg per 100 mg Lignin) beim oxydativen Abbau von methyliertem Fichtenlignin.<sup>a</sup>

Versuch	Ligninpräparat <sup>b</sup>	Methylester						
		1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a
	<i>Björkman-Lignin</i>							
1	Lignin A	0,7	11,2	0,25	2,0	0,75	1,1	1,55
2	»	0,65	10,7	0,25	2,0	0,85	1,1	1,55
3	Lignin B	0,55	9,8	0,2	1,7	0,65	1,1	1,5
	<i>Björkman-Lignin nach Sulfatkochung</i>							
4	Lignin A	0,5	21,4	0,15	6,1	0,55	1,75	3,6
5	»	0,5	20,6	0,15	6,0	0,55	1,75	3,9
6	»	0,5	21,1	0,15	5,8	0,55	1,6	4,0
7	Lignin B	0,45	21,4	0,3	5,8	0,7	1,65	4,6
8	Lignin C	0,45	19,4	0,15	5,8	0,6	1,6	4,5
9	Lignin D	0,4	20,3	0,1	5,6	0,7	1,45	3,5
10	<i>Holzmehl (40–60 mesh) nach Sul- fatkochung<sup>c</sup></i>	0,5	21,3	0,45	5,9	0,6	1,65	3,4
	<i>Björkman-Lignin nach Sodakochung in Gegenwart von CuO</i>							
11	Lignin A	0,7	29,8	0,5	5,0	1,1	2,1	6,0
12	Lignin E	0,7	29,3	0,6	5,0	0,9	1,9	6,7

<sup>a</sup> Methylierung und Abbaufverfahren siehe Lit. 2.

<sup>b</sup> Methoxylgehalt der Björkman-Ligninpräparate (in %), Mittelwerte aus 2 Bestimmungen: A 15,73; B 15,23; C 15,27; D 15,38; E 15,31.

<sup>c</sup> mg Ester per 400 mg Holzmehl.

CuO-NaOH, Methylierung und Oxydation erhaltenen Abbausäuren stammen also sowohl aus den ursprünglich phenolischen wie aus den ursprünglich verätherten Einheiten des Lignins (Versuche 11 und 12, Tab. 1).

Auch beim sogenannten Sulfataufschluss des Lignins (Erhitzen mit natriumsulfidhaltiger Natronlauge) wird das verätherte Phenolhydroxyl freigelegt. Die Ausbeuten an den wichtigsten Abbausäuren blieben allerdings hinter denen eines Lignins, das mit CuO-NaOH aufgeschlossen wurde, zurück (Versuche 4–10, Tab. 1). Dies ist in der Hauptsache auf die erschwerte Angreifbarkeit der Seitenketten eines Sulfatlignins beim oxydativen Abbau zurückzuführen (siehe auch die Modellversuche in Lit. 2); sie ist das Ergebnis von Kondensationsreaktionen beim Sulfataufschluss des Lignins. Nichtsdestoweniger ist der Sulfataufschluss in Verbindung mit dem oxydativen Abbau zur Charakterisierung von Ligninen vorzüglich geeignet, da sich hierbei eine Isolierung des Lignins als Björkman-Lignin erübrigt.<sup>2</sup>

Die Vorgangsweise bei der Berechnung der Frequenz der den Strukturtypen 1b–7b angehörenden Phenylpropaneinheiten (Tab. 2) aus den Ausbeuten an den Methylestern der Abbausäuren wurde in einer vorangehenden Arbeit aus-

führlich erläutert.<sup>1a</sup> Sie geht von der Annahme aus, dass die Seitenketten der verschiedenen Substrukturen eines Ligninpräparats in etwa den gleichen Ausbeuten zu aromatischen Carboxylgruppen abgebaut werden.

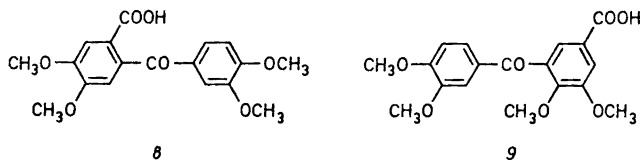
Tab. 2. Frequenz der den Strukturtypen 1b–7b angehörenden Phenylpropaneinheiten des Fichtenlignins.

	Frequenz (Mol-%)							
	1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b	1b–7b
Gesamtes Lignin <sup>a</sup>	1,55	56,6	0,85	12,2	2,7	6,9	19,1	99,9
Strukturtypen mit freier phenolischer Hydroxylgruppe <sup>b</sup>	1,25	16,7	0,35	3,1	1,25	2,3	3,2	28,2

<sup>a</sup> Versuch 11, Tab. 1. Berechnet für eine 60-proz. Ausbeute per C-Substituent. Der Anteil der Spurenkomponenten der Abbausäuren wurde auf 3–5 % geschätzt.

<sup>b</sup> Mittelwerte aus Versuch 1 und 2, Tab. 1. Der analytisch gefundene Wert für Phenol-OH (0,26 per C<sub>6</sub>-Einheit) <sup>4</sup> diente als Kriterium für die Wahl der Ausbeute per C-Substituent (75 %) beim Abbau des methylierten Björkman-Lignins. Aus den tabellierten Frequenzwerten ergibt sich ein Wert von 0,27 Phenol-OH per C<sub>6</sub>-Einheit, wenn man berücksichtigt, dass in Diarylätherstrukturen (6b) nur der eine Kern eine phenolische Hydroxylgruppe trägt.

Eine Ausnahme von dieser Regel bildet die C<sub>1</sub>-Kernverknüpfung in Diphenylmethanstrukturen; sie kann nur durch oxydativen Abbau eines der beiden aromatischen Kerne gespalten werden.<sup>2</sup> Experimentelle Befunde weisen jedoch darauf hin, dass die Frequenz von Diphenylmethanstrukturen im Fichtenlignin gering sein dürfte. Beim Abbau von Modellverbindungen dieses Strukturtyps wurden nämlich die erwarteten Abbausäuren 2 und 4 bzw. 2 und 5 in ähnlichen Ausbeuten (zwischen 4,5 und 13 % d. Th.) und ausserdem die Benzophenoncarbonsäuren 8 und 9 (Ausbeute je ca. 5 % d. Th.) erhalten. Unter den Produkten des oxydativen Abbaus von methyliertem Björkman-Lignin (Fichte) wurde die Ketsäure 8 nur in Spuren (Ausbeute < 0,01 % vom Gewicht des Lignins), Metahemipinsäure (5) hingegen in einer Ausbeute von 0,8 % vom Gewicht des Lignins aufgefunden;<sup>1c</sup> 5-Veratroyl-veratrumsäure (9) konnte nicht nachgewiesen werden.



#### ZUR BILDUNG DES FICHTENLIGNINS

Die früher über die Bildung des Birkenlignins gemachten Aussagen gelten sinngemäss auch für das Fichtenlignin. Inzwischen wurden Modellversuche über die gekreuzte Kopplung der Phenoxyradikale von Coniferyl und Sinapylalkohol mit Phenoxyradikalen von in der Seitenkette abgesättigten Phenolen vom Guajacyl- und Syringylpropanantyp mitgeteilt.<sup>6</sup> Sie bilden, zusammen mit noch zu veröfentlichenden Versuchen an künstlichen Dehydrierungspolymerisaten, eine wesentliche Stütze für die Auffassung, dass die Bildung des Fichten-

lignins ein vorwiegend «kontinuierlicher» Dehydrierungsprozess<sup>6</sup> ist. Der sehr geringe Gehalt des Fichtenlignins an Zimtalkoholgruppierungen (0,03 per C<sub>9</sub>-Einheit)<sup>7</sup> ist ebenfalls ein wichtiger Hinweis auf die Art des Dehydrierungsvorgangs.<sup>1a,8a</sup>

Das Wasserstoffdefizit des Fichtenlignins beträgt im ersten Dehydrierungsschritt<sup>1a</sup> 1,0. Das aus den Frequenzwerten in Tab. 2 für den zweiten Dehydrierungsschritt<sup>1a</sup> berechnete Wasserstoffdefizit (Tab. 3) ergab sich zu 0,95 per C<sub>9</sub>-Einheit, das Gesamtwasserstoffdefizit beträgt demnach 1,95 per C<sub>9</sub>-Einheit. Die hier nicht berücksichtigten Spurenkomponenten sind vorwiegend aus Strukturen hervorgegangen, deren Dehydrierungsgrad über dem des Gesamtlignins lag. Auch andere Faktoren<sup>1a</sup> üben einen Einfluss auf das Wasserstoffdefizit aus; die hierdurch verursachte Abweichung des gefundenen Wertes für das H-Defizit vom wirklichen Wert dürfte allerdings gering sein.<sup>1a</sup> In guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert (1,95 per C<sub>9</sub>-Einheit) ist das von Freudenberg aus Elementar- und Methoxylanalysen von Björkman-Lignin (Fichte) berechnete Wasserstoffdefizit von 1,96;<sup>9a</sup> die von Björkman angegebenen Werte für H aus Elementaranalysen von Björkman-Lignin (Fichte)<sup>3a</sup> dürften demnach zu hoch sein.

Tab. 3. Wasserstoffdefizit des Fichtenlignins als Folge des zweiten Dehydrierungsschritts (Mol-%).

Strukturtyp	H-Defizit	
<i>1b</i>	(1,55 – 1,25)	0,3
<i>2b</i>	(56,6 – 16,7)	39,9
<i>3b</i>	(0,85 – 0,35)	0,5
<i>4b</i>	12,2 <sup>a</sup>	12,2
<i>5b</i>	(2,7 – 1,25)	1,45
<i>6b</i>	$\left(6,9 + \frac{6,9 - 2,3}{2}\right)$	9,2
<i>7b</i>	(19,1 + 19,1 – 3,2 – 3,2)	31,8
$\sum 1b - 7b$		95,35

<sup>a</sup> Die beim Abbau von methyliertem Björkman-Lignin (Tab. 1) aufgefundene Isohemipin-säure (4) stammt zum überwiegenden Teil aus Biphenylstrukturen, von denen nur der eine Kern eine freie phenolische Hydroxylgruppe besass. Etwa vorhandene, ebenfalls 4 liefernde Strukturen, die durch «postmortale» Alkyl-aryl-kondensation in 5-Stellung entstanden sind, wurden hier vernachlässigt (siehe auch Tab. 4).

Am untersuchten Björkman-Lignin (Präparat A) wurde bei der Methoxylbestimmung ein Wert für 15,7 % OCH<sub>3</sub> erhalten. Für ein ausschliesslich aus Guajacylpropaneinheiten bestehendes, fiktives Fichtenlignin der Zusammensetzung C<sub>9</sub>H<sub>7,05</sub>O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0,40</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>1,0</sub> (der Wert für formal geschriebenes Wasser nach Freudenberg)<sup>9a</sup> berechnet sich der Methoxylwert zu 16,7 %. Diese Differenz ist zum Teil auf den Kohlehydratgehalt von Björkman-Lignin (Fichte)<sup>3a</sup> zurückzuführen. Weiters ist zu beachten, dass das Fichtenlignin neben Guajacylpropaneinheiten geringe Anteile von *p*-Hydroxyphenylpropaneinheiten und

Syringylpropaneinheiten enthält. Berücksichtigt man die Zusammensetzung der Spurenkomponenten des oxydativen Abbaus,<sup>1b-e</sup> so findet man, dass das Fichtenlignin etwa 5 % *p*-Hydroxyphenylpropaneinheiten und 1 % Syringylpropaneinheiten enthält. Diese Werte sind erheblich niedriger als die von Freudenberg angenommenen.<sup>9c</sup>

FREQUENZ DER WICHTIGSTEN VERKNÜPFUNGSTYPEN VON  
PHENYLPROPANEINHEITEN IM FICHTENLIGNIN

Auf gleiche Weise wie in der Mitteilung über Birkenlignin<sup>1a</sup> wurde nun aus den Frequenzwerten in der Tab. 2 unter Zuhilfenahme anderer gesicherter Befunde über die Struktur des Lignins die Frequenz der wichtigsten Verknüpfungstypen der Phenylpropaneinheiten des Fichtenlignins hergeleitet (Tab. 4).

Tab. 4. Frequenz der wichtigsten Verknüpfungstypen von Phenylpropaneinheiten im Fichtenlignin.

Verknüpfungstyp	Frequenz per 100 C <sub>9</sub> -Einheiten	Berechnet aus
Arylpropan- $\beta$ -arylätherstrukturen <sup>a</sup> (A)	49 – 51	Freilegung von phenolischem Hydroxyl <sup>b</sup> abzüglich nicht cyclischer Benzyl-arylätherstrukturen
Nicht-cyclische Benzyl-arylätherstrukturen (B)	6 – 8	Lit. 4
Phenylcumaranstrukturen (C)	9 – 12	Oberer Grenzwert aus 4 (Tab. 2), unterer Grenzwert Lit. 16
In 2- oder 6-Stellung kondensierte Strukturen (D)	2,5 – 3 <sup>c</sup>	5 (Tab. 2); Hemipinsäure wird nur in Spuren gebildet; <sup>1c</sup> oberer Grenzwert durch Einbeziehung der Spurenkomponenten geschätzt
In 5-Stellung kondensierte Strukturen (E)	0 – 3	Differenz zwischen oberem und unterem Grenzwert für Phenylcumaranstrukturen
Biphenylstrukturen (F)	9,5 – 11	Unterer Grenzwert aus 7 (Tab. 2), oberer Grenzwert durch Einbeziehung der Spurenkomponenten geschätzt
Diphenylätherstrukturen (G)	3,5 – 4	Unterer Grenzwert aus 6 (Tab. 2), oberer Grenzwert durch Einbeziehung der Spurenkomponenten geschätzt
1,2-Diarylpropanstrukturen (H) <sup>d</sup>	2	Unterer Grenzwert, Lit. 17
$\beta,\beta$ -Verknüpfte Strukturen (J)	2	<sup>e</sup>
Chinonketalstrukturen (K)	Spuren	Lit. 1e

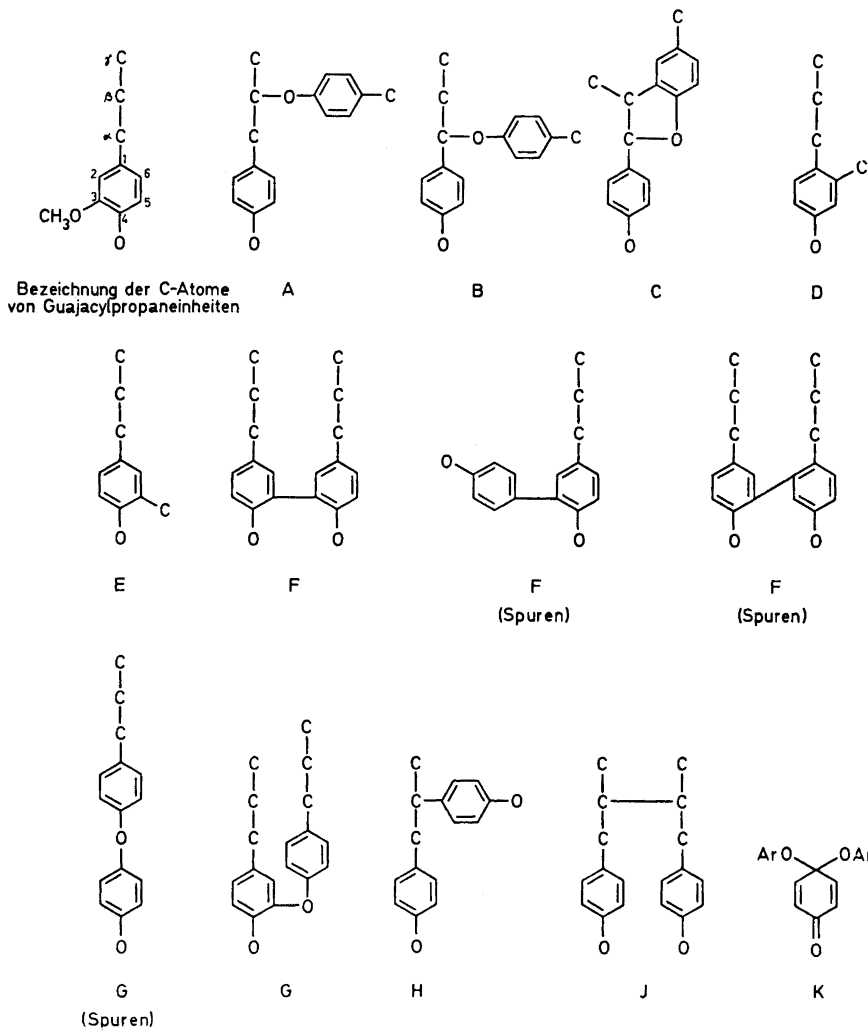
<sup>a</sup> Einschliesslich Glycerinaldehyd-2-arylätherstrukturen.

<sup>b</sup> Vergleiche Lit. 1a.

<sup>c</sup> Oberer Grenzwert unsicher, da zum Teil Diphenylmethanstrukturen.

<sup>d</sup> Entsprechend einer ebenso hohen Frequenz von Glycerinaldehyd-2-arylätherstrukturen.

<sup>e</sup> Aus Ergebnissen der Acidolyse von Björkman-Lignin (Fichte).<sup>18</sup> Pinoresinol wurde nicht aufgefunden, hingegen aber das  $\beta,\beta$ -verknüpfte ( $\pm$ )-3,4-Bis-vanillyl-tetrahydrofuran, dessen Entstehung noch nicht geklärt ist.



Die meisten in Tab. 4 angegebenen Frequenzwerte zeigen gute Übereinstimmung mit entsprechenden Werten einer neueren Übersicht,<sup>8c</sup> die zum Teil auf einem von Freudenberg angegebenen Strukturschema<sup>9b</sup> fusst. Diese beiden Zusammenfassungen sind durch kritische Wertung und Einordnung einer grösseren Anzahl von analytischen Befunden am Fichtenlignin zustande gekommen; hinsichtlich der Frequenz einiger wichtiger Verknüpfungstypen von Phenylpropaneinheiten (Biphenyl- und Diphenylätherstrukturen) war jedoch nur eine grobe Schätzung möglich gewesen.

Die hier beschriebene Methode ermöglicht in Verbindung mit einer Bestimmung des Phenolhydroxyls eine verhältnismässig einfache Ermittlung der wichtigsten Verknüpfungstypen von Phenylpropaneinheiten in Ligninen

verschiedenen Ursprungs. Sie ist auf alle Pflanzenmaterialien anwendbar, aus denen ein lösliches Lignin nach dem Verfahren von Björkman dargestellt werden kann.

#### LIGNIN IM HOLZ UND BJÖRKMAN-LIGNIN (FICHTE). EINWIRKUNG DES MAHLVORGANGS AUF DIE STRUKTUR DES LIGNINS

Das nach Björkman<sup>3b</sup> durch Feinmahlung von in Toluol suspendiertem, grobgemahlenem Fichtenholzmehl in einer Kugelschwingmühle, Extraktion des erhaltenen Mahlguts und Umfällung des so gewonnenen Lignins dargestellte Björkman-Lignin ist das heute wohl am häufigsten für ligninchemische Studien verwendete lösliche Ligninpräparat. Wir ziehen diese Bezeichnung der vom Autor vorgeschlagenen «Lignin aus feingemahlenem Holz» (engl. Bezeichnung «milled wood lignin») vor, da so eine Verwechslung von Björkman-Lignin mit ähnlichen, nach Arbeitsvorschriften anderer Autoren dargestellten, Ligninpräparaten vermieden wird. Da mittels dieses Verfahrens maximal 50 % des Fichtenlignins löslich gemacht werden können, ist wiederholt die Frage aufgeworfen worden, in welchem Grad das Björkman-Lignin für das gesamte Lignin des Fichtenholzes repräsentativ sei. Wir haben unsere Untersuchungen vorwiegend an Björkman-Lignin ausgeführt; es war also naheliegend, unter Heranziehung des oxydativen Abbaus dieses mit dem Gesamtlignin der Fichte zu vergleichen.

Die weitgehende strukturelle Übereinstimmung des Björkman-Lignins aus Fichtenholz mit dem gesamten Lignin desselben Holzes (28,3 % Klason-Lignin) geht schon aus dem Befund hervor, dass beim oxydativen Abbau der durch Sulfatkochung von Björkman-Lignin und von grobgemahlenem Fichtenholzmehl erhaltenen Sulfatlignine die wichtigsten Abbausäuren (1–7) in etwa den gleichen Ausbeuten entstehen (Tab. 1, Versuche 4–9 und 10). Entsprechende Ergebnisse wurden bereits früher beim oxydativen Abbau der aus Björkman-Lignin von Birke (*Betula verrucosa*) und Birkenholzmehl dargestellten Sulfatlignine erhalten.<sup>1a</sup>

In weiteren Versuchen wurde nun die Einwirkung der Dauer der Feinmahlung auf die Ausbeuten an Abbausäuren aus methyliertem Fichtenholz untersucht (Tab. 5). Bei diesen und den in Tab. 6 (s.u.) angeführten Versuchen wurde noch das in der 2. Mitteilung dieser Reihe<sup>1b</sup> beschriebene Abbauverfahren verwendet; die mit diesem bei einer Reaktionstemperatur von 100° im ersten Abbauschritt erzielten Ausbeuten liegen durchwegs etwas niedriger als die mit dem verbesserten Verfahren<sup>1a</sup> erhaltenen.

Die Summe der aus methyliertem, grobgemahlenem Holzmehl erhaltenen Ausbeuten an den Methylestern der Abbausäuren 2, 4, 5, 6 und 7 (die Abbausäuren 1 und 3 wurden nicht beachtet) war etwa halb so gross (Versuche 1 und 2, Tab. 5) wie die aus methyliertem Björkman-Lignin (Versuche 6 und 7, Tab. 5). Mit Zunahme der Mahldauer in der Kugelschwingmühle stieg die Gesamtausbeute an, bis sie nach sehr langer Mahldauer (336 Stunden) der durch Abbau von methyliertem Björkman-Lignin erhaltenen nahekam (Versuche 3, 4 und 5, Tab. 5). Der Mahleffekt von Kugelschwingmühlen verschiedener Fabrikate kann sehr unterschiedlich sein; die hier erhaltenen Ergebnisse sind bezüglich Mahldauer nur innerhalb der Versuchsreihe ver-



Tab. 5. Ausbeuten an Methylestern (in mg per 100 mg Lignin) beim oxydativen Abbau von methyliertem Fichtenholz.<sup>a</sup>

Versuch	Präparat	methyliert mit	Methylester					Gesamt
			2a	4a	5a	6a	7a	
1	<i>Holzmehl</i> <sup>b</sup> 100–200 mesh	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	4,3	0,4	0,3	0,1	0,2	5,3
2	»	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>c</sup>	4,8	1,0	0,3	0,2	0,2	6,5
3	Kugelmühle 6 Stunden	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,4	1,1	0,4	0,3	0,4	7,6
4	Kugelmühle 48 Stunden	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,7	1,8	0,6	0,7	1,0	11,8
5	Kugelmühle 336 Stunden	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,6	2,2	0,5	1,0	1,3	12,6
6	<i>Björkman- Lignin</i>	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	8,3	1,6	0,9	1,2	1,5	13,5
7	»	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,3	2,0	0,8	1,0	1,4	13,5
8	<i>Lignin-Kohle- hydrat- komplex</i> <sup>d</sup>	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,3	2,2	0,9	1,1	1,4	13,9
9	<i>Extraktions- rückstand</i>	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,1	2,2	0,8	0,7	1,1	11,9

<sup>a</sup> Methylierung und Abbauverfahren siehe Lit. 1b. <sup>b</sup> Ligningehalt 28,3 % (Klason-Lignin).  
<sup>c</sup> Dimethylsulfat. <sup>d</sup> Ligningehalt 32,2 %. <sup>e</sup> Ligningehalt 20 %, Rückstand der Gewinnung  
des Lignin-Kohlehydratkomplexes.

gleichbar. Die Steigerung der Ausbeuten durch den Mahlvorgang dürfte vorwiegend auf eine erhöhte Zugänglichkeit des Lignins für die Methylierung zurückzuführen sein; daneben ist vielleicht eine bei der Feinmahlung in geringem Ausmass erfolgende Spaltung von Alkyl-arylätherbindungen inbetracht zu ziehen.<sup>10</sup>

Die Ausbeuten an den Methylestern der Abbausäuren 2 und 4–7 aus Björkman-Lignin und aus grobgemahlenem Fichtenholz, die mit Diazomethan, bzw. mit Dimethylsulfat methyliert worden waren, unterscheiden sich nur wenig (Versuche 1, 2 und 6, 7; Tab. 5). Der grösste Unterschied besteht hinsichtlich der Isohemipinsäure (4), die aus mit Dimethylsulfat methylierten Proben in höherer Ausbeute entstand. Dies ist auf eine teilweise Öffnung von *p*-Hydroxy-phenylcumaranstrukturen in der alkalischen Methylierungslösung zurückzuführen (vergl. Lit. 11). Mit dem neuen Methylierungsverfahren<sup>2</sup> wird diese Ringöffnung vermieden.

Aus dem nach der Extraktion des Lignins aus feingemahlenem Holz verbleibenden Rückstand stellte Björkman<sup>3c</sup> einen Lignin-Kohlehydratkomplex her. Dieser gab beim oxydativen Abbau die in Tab. 5 angeführten Abbausäuren in ähnlichen Mengen (Versuch 8, bezogen auf den Ligningehalt des Komplexes) wie das Björkman-Lignin. Der oxydative Abbau des methylier-

ten Extraktionsrückstands aus der Darstellung des Lignin-Kohlehydratkomplexes gab die Abbausäuren in etwa denselben Ausbeuten (Versuch 9, Tab. 5) wie Fichtenholz, das längere Zeit in der Kugelschwingmühle gemahlt worden war (Versuche 4 und 5, Tab. 5).

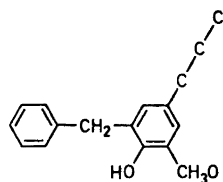
Auch die Ergebnisse der Sodakochung von grob gemahlenem Holzmehl, von in der Kugelmühle 3 Stunden gemahlenem Holzmehl und von Björkman-Lignin (Versuche 1–3, Tab. 6) bestätigen die bereits durch die voranstehend beschriebenen Versuche sowie durch die Ergebnisse des oxydativen Abbaus von Sulfatligninen (s.o.) gewonnene Ansicht, dass Björkman-Lignin mit dem gesamten Lignin des Fichtenholzes weitgehend übereinstimmt. Der Vergleich von Björkman-Lignin und von Cellulase-Lignin aus Fichte führt zum gleichen Ergebnis.<sup>10</sup>

Tab. 6. Ausbeuten an Methylestern (in mg per 100 mg Lignin) beim oxydativen Abbau von methyliertem, durch Erhitzen mit Natronlauge aufgeschlossenem Fichtenlignin.<sup>a</sup>

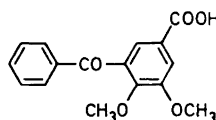
Versuch	Sodalignin aus	Methylester					Gesamt
		2a	4a	5a	6a	7a	
1	Holzmehl, 60–100 mesh	19,1	5,4	0,6	1,6	2,7	29,4
2	Holzmehl, 3 Stunden in der Kugelmühle gemahlen	19,1	4,8	0,8	1,9	3,5	30,1
3	Björkman-Lignin	22,1	6,2	0,7	2,0	3,7	34,7

<sup>a</sup> Aufschluss: 3-stündiges Erhitzen in 2 M NaOH auf 170° (1-proz. Lösung von Björkman-Lignin oder 3-proz. Suspension von Holzmehl. Methylierung und Abbaufverfahren siehe Lit. 1b. Ligningehalt des Holzmehls 28,3 % (Klason-Lignin).

Die eben beschriebenen Versuche haben zwar eine weitgehende Übereinstimmung von Björkman-Lignin (Fichte) mit dem Lignin des Fichtenholzes ergeben, diese ist aber nicht vollkommen. Das zeigt der Nachweis von Spuren Mengen von 5-Benzoyl-veratrumssäure (11) unter den Produkten des oxydativen Abbaus von Björkman-Lignin.<sup>1c</sup> Der 5-Benzoylrest von 11 kann nicht aus den aromatischen Kernen des Lignins hervorgegangen sein, er dürfte vielmehr aus dem bei der Feinmahlung des Holzmehls in der Kugelschwingmühle als Suspensionsmittel verwendeten Toluol stammen. Ein Versuch zur Erklärung der Bildung von 11 soll anschliessend gegeben werden.



10

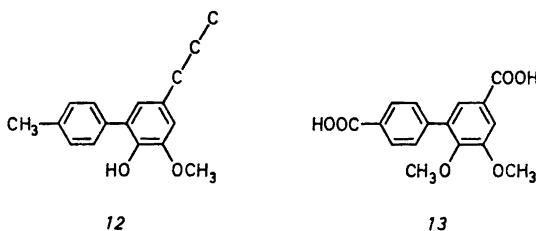


11

Die Fragmentierung des Holzes beim Mahlvorgang in der Schwingmühle ist von einer homolytischen Spaltung von C-C und C-O Bindungen im Lignin und im Kohlehydratanteil<sup>12</sup> des Holzes begleitet (zur Theorie des Mahlvorgangs siehe Lit. 8b). Die Konzentration von Radikalen im Holzmehl, das durch Feinmahlung in einer Kugelmühle erhalten worden war, ist nach ESR-Messungen bedeutend höher als der sehr geringe Radikalgehalt des Holzes.<sup>13</sup> Es ist allerdings fraglich, ob dies das Ergebnis des Mahlvorgangs ist (vergl. Lit. 14).

Die an der Oberfläche der Fragmente fixierten Radikale reagieren zunächst unter H-Abstraktion mit Toluol zu Benzylradikalen. Letztere geben in einer weiteren H-Übertragungsreaktion mit phenolischen Kernen an der Oberfläche der Teilchen Phenoxyradikale unter Rückbildung von Toluol; durch die Fixierung dieser Phenoxyradikale in der festen Phase ist deren Dimerisierung ausgeschlossen. Ihre Stabilisierung erfolgt durch Kopplung mit Benzylradikalen. Beim hier aufgefundenen Kopplungstyp koppelt das Benzylradikal über das C<sub>α</sub>, das Phenoxyradikal über das C-Atom in *o*-Stellung zum Phenoxy-sauerstoff. Der so gebildete Strukturtyp 10 kommt mit geringer Frequenz im Björkman-Lignin vor; beim oxidativen Abbau von methylierten Strukturen des Typs 10 wird 5-Benzoyl-veratrumsäure gebildet.

Eine analoge Kopplungsreaktion, bei der ein Benzylradikal in 4-Stellung koppelt, sollte zum Strukturtyp 12 führen; die aus diesem nach Methylierung und oxydativem Abbau zu erwartende Säure 13 wurde jedoch nicht unter den Abbauprodukten von methyliertem Björkman-Lignin (Fichte) aufgefunden.



Es war naheliegend, auch nach Produkten der Dimerisierung von Benzylradikalen zu suchen. Tatsächlich wurden im Destillationsrückstand des bei der Mahlung in der Kugelschwingmühle verwendeten Toluols geringe Mengen von Bibenzyl und 4-Methyldiphenylmethan aufgefunden. Eine nachträgliche Kontrolle des käuflichen Produktes zeigte jedoch, dass auch in diesem Spuren der beiden Verbindungen vorhanden waren.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Methylierung und oxydativer Abbau.* Siehe Literaturangaben bei den entsprechenden Tabellen.

*Sulfatkochung.* Siehe Lit. 1a.

*Sodakochung.* Ausführung wie bei Sulfatkochung, aber in 2 M NaOH anstelle von Weisssäure. Bei Kochungen von Holzmehl wurde der Autoklaveneinhalt durch Pendelbewegung des Autoklavens durchgemischt.

*Feinmahlung.* Siehe Lit. 3a.

*5,6-Dimethoxy-biphenyl-3,4'-dicarbonsäure-dimethylester* (Dimethylester von 11). Ein Gemisch, bestehend aus 2,15 g 4-Brom-benzoessäure-methylester, 3,22 g 5-Jod-veratrumsäure-methylester<sup>15</sup> und 7 g Cu-Bronze wurde 2 Stunden auf 225° erhitzt. Darauf wurde

das erkaltete Reaktionsgemisch mit Essigester ausgelaugt und der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei 160–180° und 0,01 Torr ging der Dimethylester von **11** zusammen mit 5,5'-Dehydro-diveratrumsäure-dimethylester über; letzterer konnte durch Kristallisation aus Methanol zum grössten Teil abgeschieden werden. Aus Essigester-Hexan kristallisierte der Dimethylester von **11** in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 87–88°. Für das Molekülion wurde massenspektroskopisch eine Masse von 330,1112 gefunden (ber. für C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>: 330,1103). *Bedingungen für die Gaschromatographie*: siehe Lit. 1b. Retentionszeit (relativ zu 5,5'-Dehydro-diveratrumsäure-dimethylester): 0,58.

*5,6-Dimethoxy-biphenyl-3,4'-dicarbonsäure (11)*. Aus dem Dimethylester durch Verseifen mit methanolischer KOH. Farblose, feine Nadeln aus wässr. Essigsäure, Schmp. 271–274°.

Herrn Prof. Dr. Adler danken wir für wertvolle Diskussionen, Ing. Ilona Somfai für die Darstellung der Björkman-Ligninpräparate. Das in dieser und früheren Arbeiten zur Herstellung von Björkman-Lignin verwendete Holzmehl wurde von Dr. Brita Swan, Forschungsinstitut, Billeruds AB, Säffle, zur Verfügung gestellt. Hierfür möchten wir unseren besten Dank aussprechen. Diese Arbeit wurde von der Westvaco Corp., New York, sowie durch ein Stipendium (G. E. M.) von *Cellulosaindustriens Stiftelse för teknisk och skoglig forskning samt utbildning* unterstützt.

#### LITERATUR

1. a. Larsson, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **25** (1971) 647; b. *Ibid.* **23** (1969) 917; c. *Ibid.* **23** (1969) 3337; d. *Ibid.* **25** (1971) 673; e. *Ibid.* **26** (1972) 2031.
2. Erickson, M., Larsson, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **27** (1973) 127.
3. a. Björkman, A. und Person, B. *Svensk Papperstid.* **60** (1957) 158; b. Björkman, A. *Ibid.* **59** (1956) 477; c. *Ibid.* **60** (1957) 243.
4. Adler, E., Miksche, G. E. und Johansson, B. *Holzforchung* **22** (1968) 171.
5. Pearl, I. A. *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 1429.
6. Erickson, M. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 3085.
7. Lindgren, B. O. und Mikawa, H. *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 826; Marton, J. und Adler, E. *Ibid.* **15** (1961) 370.
8. a. Sarkanen, K. V. In Sarkanen, K. V. und Ludwig, C. H. *Lignins*, Wiley-Interscience, New York 1971, S. 150–155; Lai, Y. Z. und Sarkanen, K. V. *Ibid.* S. 197–198; b. *Ibid.* S. 170–175; c. *Ibid.* S. 227.
9. a. Freudenberg, K. In Freudenberg, K. und Neish, A. C. *Constitution and Biosynthesis of Lignin*, Springer, Berlin 1968, S. 113; b. *Ibid.* S. 102–108; c. *Ibid.* S. 81.
10. Cowling, E. B. *et al.* *Unveröffentlicht*.
11. Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **27** (1973) 3269.
12. Assarsson, A., Lindberg, B. und Theander, O. *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 1231.
13. Kleinert, T. N. und Marton, J. R. *Nature* **196** (1962) 334.
14. Rånby, B., Kringstad, K., Cowling, E. B. und Lin, S. Y. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 3257.
15. Erdtman, H. *Svensk Kem. Tidskr.* **47** (1935) 223.
16. Adler, E., Delin, S. und Lundquist, K. *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 2149; Adler, E. und Lundquist, K. *Ibid.* **17** (1963) 13.
17. Lundquist, K., Miksche, G. E., Ericsson, L. und Berndtson, L. *Tetrahedron Letters* **1967** 4587.
18. Lundquist, K. *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 889.

Eingegangen am 20. September 1972.