

## Zur Kenntnis der Carbonylgruppen im Lignin. I

ERICH ADLER und JOSEF MARTON

*Institutionen för organisk kemi, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, Schweden*

Die Reduktion verschiedener Aldehyde und Ketone der Guajacylpropanreihe mittels Natriumborhydrid in alkalischer Lösung wurde spektrophotometrisch untersucht und die Veränderungen des Absorptionsspektrums der Lösungen beim Übergang der Carbonylverbindungen in die entsprechenden Alkohole wurden in Form der Borhydridreduktions- $1\epsilon$ -Kurven ( $\Delta\epsilon_r$ -Kurven) dargestellt.

Die  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven für Björkman-Lignin und dessen durch Behandlung mit Diazomethan erzeugtes Derivat wurden, ausgehend von den  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven der Modellschubstanzen, in qualitativer und quantitativer Hinsicht analysiert. Als Ergebnis wurden folgende Werte für die Anzahl von carbonylhaltigen Einheiten per  $\text{OCH}_3$ -Gruppe im Björkman-Lignin gefunden: 0,01 phenolische Coniferylaldehydeinheiten (Typ I), 0,03 verätherte Coniferylaldehydeinheiten (Typ II), 0,005—0,01 phenolische 4-Ketoguaajakolgruppen (Typ III) und 0,05—0,06 verätherte 4-Ketoguaajakolgruppen (Typ IV). Neben diesen konjugierten Carbonylgruppen (insgesamt 0,09—0,11/ $\text{OCH}_3$ ) dürften etwa ebensoviele isolierte Ketogruppen (in der  $\beta$ -Stellung der Propanseitenkette) vorkommen.

Durch Oximierung von Björkman-Lignin (= "Milled wood lignin", M.W.L.)<sup>1,2</sup> aus Fichte mit Hydroxylaminhydrochlorid und potentiometrische Titrierung der freigelegten Salzsäure wurde gefunden, dass dieses Lignin auf etwa jede fünfte Guajacylpropaneinheit eine Carbonylgruppe enthält (0,18—0,21  $\text{CO}/\text{OCH}_3$ )<sup>3,4</sup>. Auch wenn die Feinmahlung des Holzes vor der Extraktion des Lignins in Stickstoffatmosphäre vorgenommen wurde<sup>2</sup>, liessen sich die Carbonylgruppen nachweisen, woraus hervorgehen dürfte, dass die letzteren tatsächlich dem nativen Lignin angehören und nicht erst während des Isolierungsprozesses (oxydativ) gebildet werden.

Für die nähere Kenntnis der Biosynthese und der Struktur des Lignins wäre es von Bedeutung, Aufschluss über die Lokalisierung und Verteilung der Carbonylgruppen im Ligninmolekül zu gewinnen. Qualitative Hinweise liefert das Infrarotspektrum. Im IR-Spektrum des Björkman-Lignins (Fig. 1) zeichnen sich zwei für Carbonyl typische Bandengruppen ab. Die längerwellige (1 690—1 660  $\text{cm}^{-1}$ , Schwerpunkt bei 1 675  $\text{cm}^{-1}$ ) kann die konjugierten Aldehydgruppen der phenolischen und verätherten Coniferylaldehydeinheiten (I, II) sowie Arylketone (III, IV) umfassen. Die kürzerwellige und schwächere

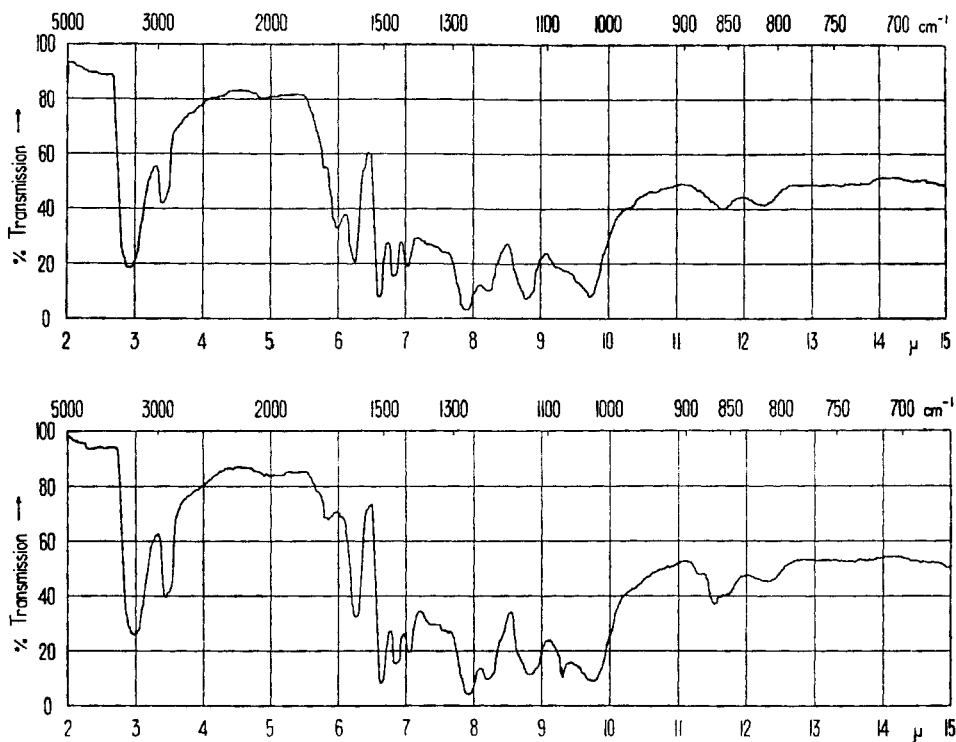
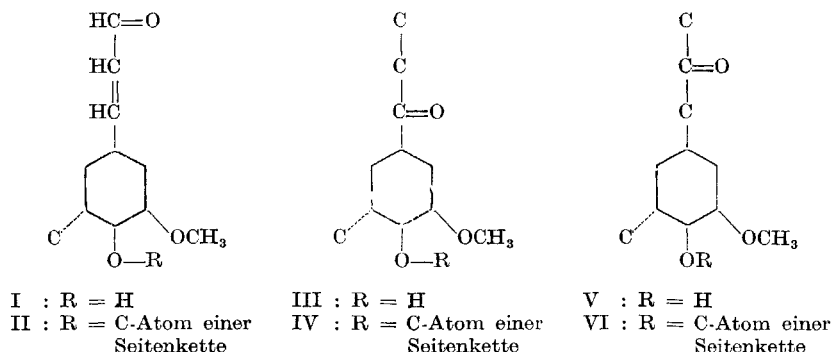


Fig. 1. Oben: IR-Spektrum von Björkman-Lignin L II (*Picea abies*). Unten: IR-Spektrum eines mit  $\text{NaBH}_4$  reduzierten Björkman-Lignins.

Absorption ( $1725\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ ) lässt isolierte, d. h. in der Mitte der Propanseitenkette stehende Ketogruppen (V, VI) erkennen. Nichtkonjugierte Aldehydgruppen, die bei  $1740\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$  absorbieren sollten, können nicht streng ausgeschlossen werden. War die Feinmahlung des Holzes unter Stickstoff ausgeführt worden, so zeigte daraus isoliertes Björkman-Lignin keine merkbare Absorption für nichtkonjugierte Aldehydgruppen. Eine Zusammenstellung der  $\text{C}=\text{O}$ -Streckungsfrequenzen für eine Reihe von Modellsubstanzen findet sich in Tab. 1. (S. 86).

Aus Tab. 1 ist zu entnehmen, dass die für Arylketone normalerweise bei  $1700\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$  liegende Carbonylbande in einigen Fällen nach niedrigerer Frequenz verschoben ist. Dies gilt besonders für die Oxyketone XI, XX und XXa, mit Frequenzen von  $1668\text{--}1665\text{ cm}^{-1}$ , und für die Diketone XIV und XV ( $1665\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ ). Die Banden solcher  $\alpha$ -Ketone würden also mit denen der Coniferylaldehydgruppen zusammenfallen.

Im Spektrum eines mit Natriumborhydrid reduzierten Björkman-Lignins<sup>5</sup> (Fig. 1) fehlt die längerwellige Bandengruppe. Die Intensität der kürzerwelligeren Bandengruppe ist herabgesetzt; die restliche Absorption (bei  $1725\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ) ist vielleicht auf Spuren von Carboxylgruppen zurückzuführen.



Für den qualitativen und quantitativen Nachweis der im IR-Spektrum erkennbaren ungesättigten Aldehydgruppen vom Coniferylaldehydtyp (I und II) stehen mehrere schon bekannte Methoden zur Verfügung. Björkman-Lignin zeigt die Wiesner'sche Reaktion (Rotfärbung mit Phloroglucin-Salzsäure) sowie Gelbfärbung mit aromatischen Aminen, z. B. *p*-Aminobenzoesäure, Reaktionen, die für Gruppen vom Typus I und II charakteristisch sind<sup>6,7</sup>. Der kolorimetrische Vergleich der durch *p*-Aminobenzoesäure hervorgerufenen Färbung des Björkman-Lignins ( $\lambda_{\max}$  in 60 %-iger Essigsäure bei 445  $m\mu$ ) mit den entsprechenden Farbstoffen aus Coniferylaldehyd oder dessen Äthern deutet darauf hin, dass auf etwa 35 Guajacylpropaneinheiten im Lignin eine Coniferylaldehydgruppe (I + II) trifft (etwa 0,03 Gruppen I + II per  $OCH_3$ )<sup>4</sup>. Derselbe Wert wurde für Brauns-Lignin erhalten, und Aulin-Erdtman und Hegbom<sup>8</sup> geben auf Grund von Messungen der spektralen Veränderungen bei Ionisierung, Sulfonierung und alkalischer Desulfonierung ( $\Delta\epsilon$ -Methoden) von Brauns-Lignin (*Picea abies*) die Werte für I und II zu 0,01 bzw. 0,02 per  $OCH_3$  an.

Die Aldehydgruppen in Einheiten vom Coniferylaldehydtyp (I und II) machen somit nur einen kleinen Teil des Gesamtcarbonyls aus. Auch der Anteil von 4-Ketogujajakolgruppen (mit freiem Phenolhydroxyl) (Typ III) scheint sehr begrenzt zu sein. Solche Gruppierungen verursachen beim Übergang von neutraler zu alkalischer Lösung eine Extinktionserhöhung im Gebiet um 350  $m\mu$ , und aus den Ionisierungs- $\Delta\epsilon$ -Werten für diesen Bereich hat Aulin-Erdtman<sup>8</sup> auf das Vorkommen von 0,02—0,03 Gruppen III per  $OCH_3$  (in Brauns-Lignin aus *Picea abies*) geschlossen. Björkman-Lignin gibt bei 350  $m\mu$  ungefähr dieselben Ionisierungs- $\Delta\epsilon$ -Werte<sup>2</sup>. Aulin-Erdtman<sup>8</sup> hat schliesslich auch versucht, die Menge von verätherten 4-Ketogujajakolgruppen (Typ IV) zu schätzen und gibt für Brauns-Lignine aus *Picea mariana* und *Tsuga heterophylla* Werte von 0,02 bzw. 0—0,01 Gruppen IV per  $OCH_3$  an.

Wir haben nun die Frage der differenzierten Bestimmung der verschiedenen Typen von Carbonylgruppen, besonders im Björkman-Lignin, mit Hilfe einer neuen Methode angegriffen. Die Methode schliesst sich an Beobachtungen an, die kürzlich von D. C. C. Smith<sup>9</sup> mitgeteilt wurden. Smith fand, dass *p*-Oxyaryl-aldehyde und -ketone sowie Coniferylaldehyd von Natriumborhydrid in 0,01 N NaOH langsam reduziert werden, während die Reduktion

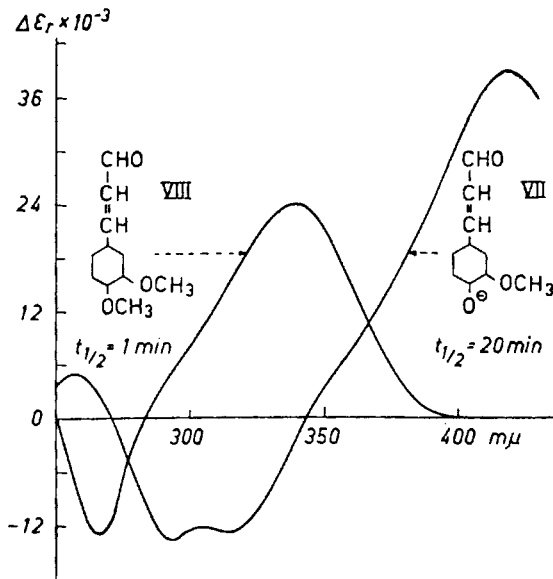


Fig. 2.  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven für Coniferylaldehyd (VII) und Methylconiferylaldehyd (VIII) nach 100 min Reduktionsdauer (Versuchsbedingungen, siehe Experimenteller Teil).

entsprechender Carbonylverbindungen mit veräthertem Phenolhydroxyl rasch verläuft. Reduktion von vier verschiedenen Brauns-Ligninen verursachte einen Abfall der Extinktion der Lösungen bei  $350\text{ m}\mu$ ; eine rasch verlaufende Anfangsphase wurde der Reduktion von verätherten Coniferylaldehydeinheiten (Typ II), eine folgende langsame Phase der Reduktion von 4-Ketogujakolgruppen (III) zugeschrieben.

Es war nun zu erwarten, dass ein genauere Vergleich der spektralen Veränderungen bei der Borhydridreduktion von Lignin bzw. von geeigneten Modellsubstanzen in alkalischer Lösung eine quantitative Bestimmung der carbonylhaltigen Gruppierungen I—IV erlauben würde, da diese als konjugierte Chromophore in spezifischer Weise zur Ultraviolettabsorption des Ligninmoleküls beitragen. Eine direkte Erfassung der Gruppierungen V und VI mit nicht-konjugierter Ketogruppe erschien weniger aussichtsreich. Wie weiter unten gezeigt wird, gaben jedoch auch Modellsubstanzen vom Typ V und VI bei der Borhydridreduktion spektrale Änderungen, die bei der Deutung der mit Lignin erhaltenen Befunde berücksichtigt werden mussten.

Dem Vergleich zwischen Lignin und Modellverbindungen wurden die Differenzkurven zugrundelegt, die durch Subtraktion der  $\epsilon$ -Werte der reduzierten Lösung von den  $\epsilon$ -Werten der (alkalischen) Lösung ohne Borhydrid konstruiert wurden. (Die so erhaltenen "Borhydridreduktions- $\Delta\epsilon$ -Kurven" werden im folgenden kurz als " $\Delta\epsilon_r$ -Kurven" bezeichnet.) Durch diese Anwendung der von Aulin-Erdtman<sup>10</sup> eingeführten  $\Delta\epsilon$ -Methode auf die Borhydridreduktion des Lignins werden die konjugierten Carbonylssysteme (I—IV) von übrigen Chromophoren gesondert sichtbar und der Auswertung zugänglich gemacht.

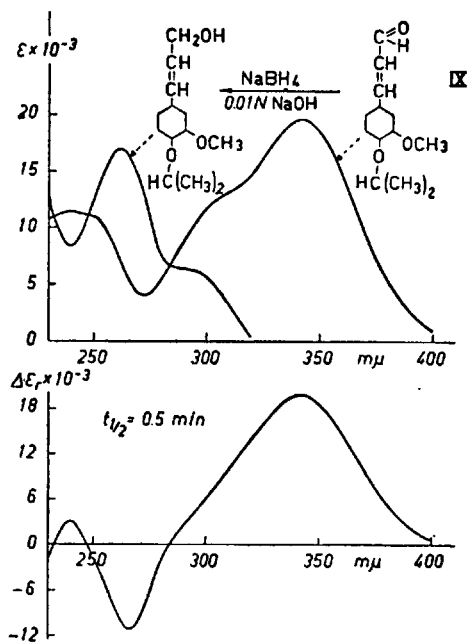


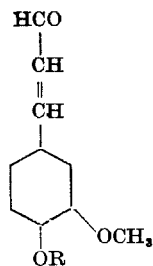
Fig. 3. Oben: Absorptionskurven von Isopropylconiferylaldehyd (IX) und dessen Borhydridreduktionsprodukt (50 min Reduktionsdauer). Unten:  $\Delta\epsilon_r$ -Kurve.

### Borhydridreduktion von Modell-Carbonylverbindungen

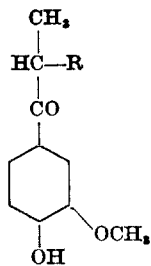
Coniferylaldehyd (VII) — als Vertreter des Strukturtyps I — zeigt in alkalischer Lösung eine intensive Absorption mit einem Maximum bei 418  $m\mu$  ( $\epsilon_{\max} = 39\,000$ ) (vgl. auch <sup>11</sup>). Bei Zusatz von überschüssigem Natriumborhydrid verschwand das langwellige Absorptionsband und es bildeten sich neue Maxima bei 290 und 315  $m\mu$  aus, die dem Übergang in Coniferylalkohol (vgl. <sup>12</sup>) entsprechen. Die Absorptionsänderung war nach 100 Min. fast beendet, und die Halbwertszeit ( $t_{1/2}$ ) für den Extinktionsabfall bei 420  $m\mu$  war 20 Min. Subtraktion der Extinktionswerte der reduzierten Lösung von den Ausgangswerten lieferte die in Fig. 2 angegebene  $\Delta\epsilon_r$ -Kurve.

In Tab. 1 sind die langwelligsten Maxima der  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven für die untersuchten Modelle zusammengestellt. Dieselbe Tabelle gibt auch Aufschluss über die Geschwindigkeit der Borhydridreduktion (Halbwertszeiten), ermittelt aus dem zeitlichen Verlauf des Extinktionsabfalls im Absorptionsmaximum.

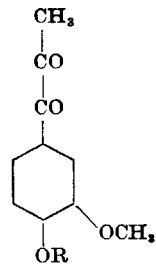
Coniferylaldehyd-methyläther (VIII) und der entsprechende Isopropyläther (IX) — als Vertreter des Strukturtyps II — haben im Gegensatz zu dem ionisierbaren Coniferylaldehyd in alkalischer Lösung dasselbe Absorptionsspektrum wie in neutraler Lösung ( $\lambda_{\max}$ . 340 bzw. 342  $m\mu$ ) und die sehr rasch verlaufende  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion liefert das Spektrum der entsprechenden ver-



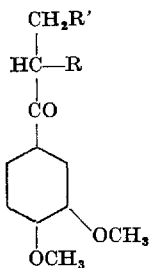
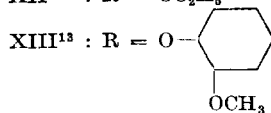
- VII : R = H  
 VIII : R = CH<sub>3</sub>  
 IX : R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>




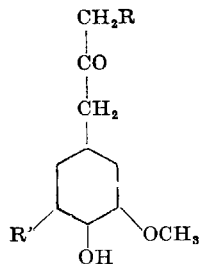
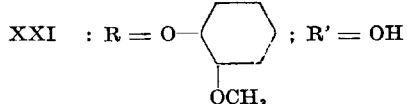
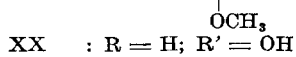
- X : R = H  
 XI : R = OH  
 XII : R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



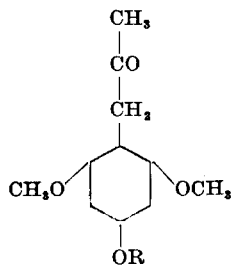
- XIV : R = H  
 XV : R = CH<sub>3</sub>



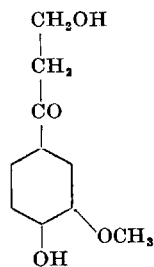
- XVI : R = R' = H  
 XVII : R = OH; R' = H  
 XVIII : R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R' = H  
 XIX<sup>13</sup> : R = O-; R' = H



- XXII : R = R' = H  
 XXIII : OCH<sub>3</sub> statt OH; R = R' = H  
 XXIV : R = H, R' = OCH<sub>3</sub>  
 XXV : R = OH; R' = H



- XXVI : R = H  
 XXVII : R = CH<sub>3</sub>



- XX a

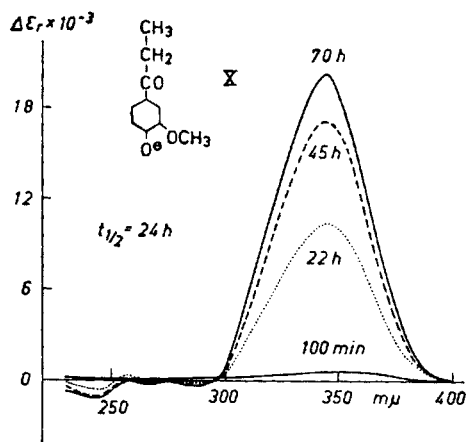


Fig. 4.  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven für 4-Propioguajakon (X) nach verschiedenen Reduktionszeiten.

ätherten Coniferylalkohole. Die  $\Delta\epsilon_r$ -Kurve für VIII ist ebenfalls in Fig. 2 wiedergegeben; für IX sind in Fig. 3 als Beispiel für die Konstruktion der  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven sowohl die Absorptionskurven vor und nach der Reduktion sowie die Differenzkurve dargestellt.

Als Modelle für den phenolischen 4-Ketoguajakoltyp (III) wurden die Verbindungen X—XIII und als Sonderfall das Diketon XIV untersucht. Die Hauptmaxima der Absorptionsspektren für die ionisierten Phenolketone X—XIII (in 0,01 N NaOH) liegen zwischen 345 und 356  $m\mu$ , und da die ent-

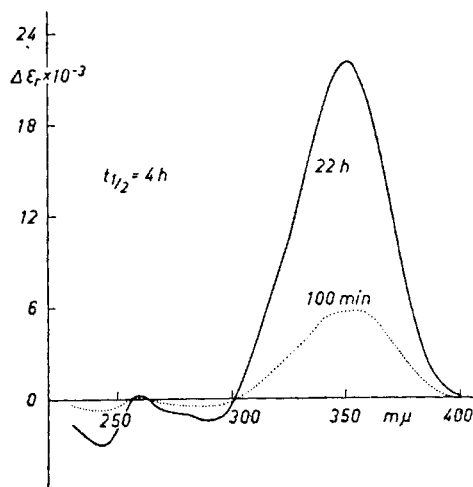


Fig. 5.  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven für  $\alpha$ -Oxy-propioquajakon (XI) nach verschiedenen Reduktionszeiten.

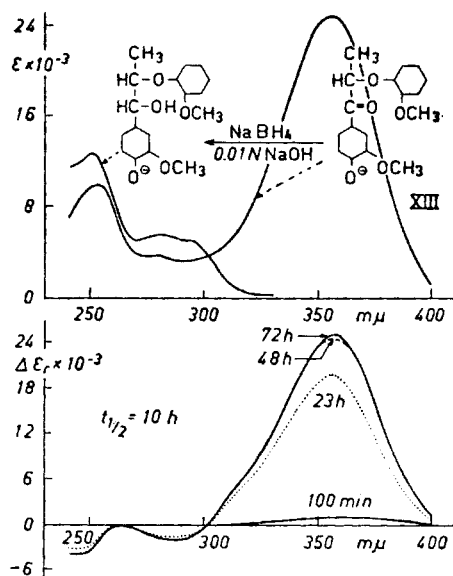


Fig. 6. Oben: Absorptionskurven von  $\alpha$ -Guajakoxy-propionguajakon (XIII) und dessen Borhydridreduktionsprodukt (72 h Reduktionsdauer). Unten:  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven nach verschiedenen Reduktionszeiten.

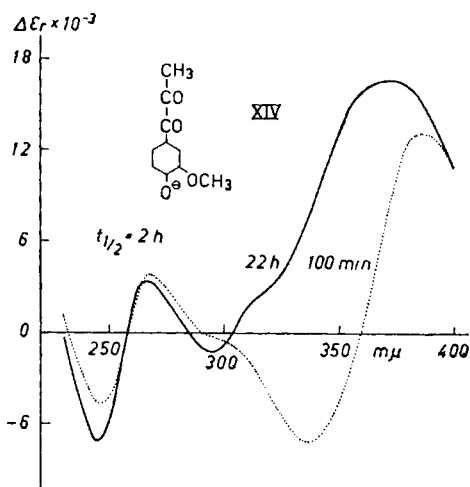


Fig. 7.  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven für Vanillylmethylketon (XIV) nach verschiedenen Reduktionszeiten.



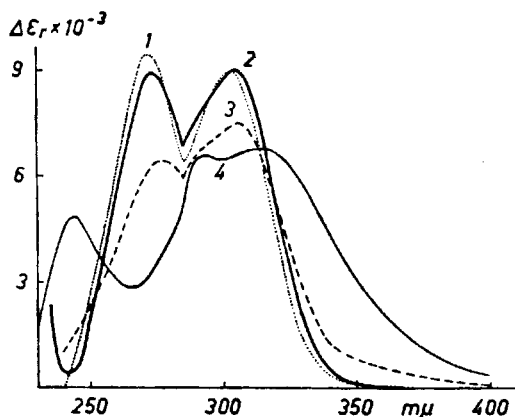


Fig. 8.  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven für 1) 4-Propioveratron (XVI); 2)  $\beta$ -Oxy-propioveratron (XX); 3)  $\alpha$ -Oxy-propioveratron (XVII); 4) Veratroylmethylketon (XV), nach 100 min Reduktionsdauer.

sprechenden Phenolalkohole auch in alkalischer Lösung bei diesen Wellenlängen nicht mehr absorbieren, erhalten die  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven die Maxima und die Intensitäten der langwelligen Banden der ionisierten Phenolketone. Die Reduktion der Phenolketone verläuft sehr langsam. Nach 100 Min. Reduktionsdauer in 0,01 N NaOH war bei X und XIII der Extinktionsabfall nur sehr geringfügig, und erst nach etwa 70 Stunden hatte die Reaktion ihr Ende erreicht. Vanilloylmethylketon (XIV) unterliegt einer stufenweisen Reduktion, indem zunächst die  $\beta$ -ständige Carbonylgruppe sehr rasch reduziert wird, wobei sich das Ketol XI bildet, das langsam weiterreagiert.

Die  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven für die Ketone X, XI, XIII und XIV sind in den Fig. 4—7 wiedergegeben. (Langwellige Maxima der  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven und Halbwertzeiten für X—XIV, vgl. Tab. 1.)

Die Substanzgruppe XVI—XXI umfasst Vertreter des verätherten 4-Ketoguaajakol-Typs (IV), zu dem auch das verätherte Diketon XV zu rechnen ist. Die  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven für Propioveratron (XVI),  $\alpha$ -Oxy-propioveratron (XVII),  $\beta$ -Oxy-propioveratron (XX) und Veratroylmethylketon (XV) sind in Fig. 8 dargestellt. Für  $\alpha$ -Guajakoxy- $\beta$ -oxy-propioveratron (XXI) sind in Fig. 9 teils die Absorptionskurven der alkalischen Lösung vor und nach der Reduktion, teils die daraus konstruierte  $\Delta\epsilon_r$ -Kurve wiedergegeben. (Vgl. auch Tab. 1.) Noch stärker ausgeprägt als in der Gruppe der Coniferylaldehyde verläuft bei den  $\alpha$ -Ketonen die Reduktion relativ sehr viel rascher, wenn die phenolische Hydroxylgruppe veräthert ist (Tab. 1).

Überraschenderweise unterschied sich die Absorption der alkalischen Lösung des Ketols XXI (Fig. 9), obwohl es keine freie Phenolhydroxylgruppe enthält, von derjenigen seiner neutralen Lösung. In 0,1 N NaOH (in 50 proz. Äthanol) waren die Extinktionswerte ( $\epsilon$ ), verglichen mit der neutralen Lösung, bei 247  $m\mu$  um einen Betrag von 950, bei 340  $m\mu$  um 900 erhöht, während sie bei 280  $m\mu$  um 400, bei 310  $m\mu$  um 200 vermindert waren. Die entsprechenden Extinktionsänderungen in 1 N NaOH waren +3 000,

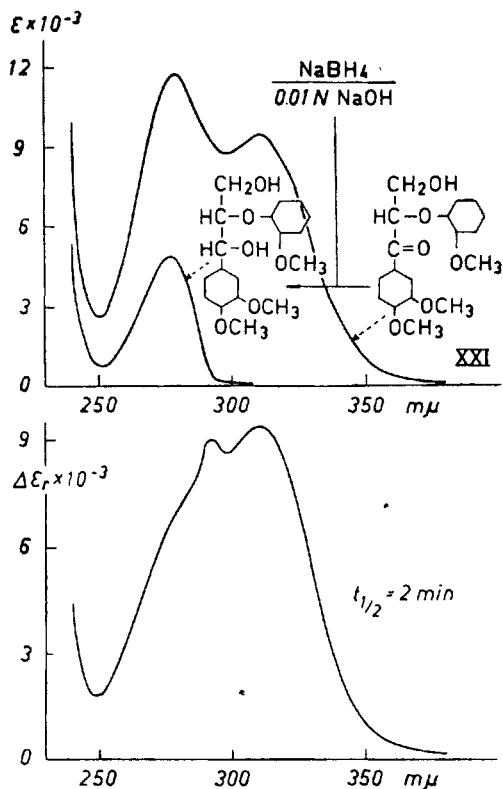


Fig. 9. Oben: Absorptionskurven von  $\alpha$ -Guajakoxy- $\beta$ -oxy-propioveratron (XXI) und dessen Borhydridreduktionsprodukt (50 min Reduktionsdauer). Unten:  $\Delta\epsilon_r$ -Kurve.

+1 800, -1 300 und -440. Diese Alkaliverschiebung erinnert an die bei der Ionisierung von konjugierten Phenolen auftretende — jedoch sind die  $\Delta\epsilon$ -Werte dort viel höher (vgl.<sup>10</sup>) —, und es lag daher der Verdacht nahe, dass das verwendete Präparat Spuren des entsprechenden Phenols als Verunreinigung enthielt. Die Alkaliverschiebung des Spektrums blieb jedoch nach Reinigung der Substanz (Ausschütteln ihrer ätherischen Lösung mit verdünnter Lauge) erhalten. Bei einigen anderen verätherten  $\alpha$ -Ketonen, z. B.  $\alpha$ -Oxypropioveratron (XVII), und weniger ausgeprägt bei den Ketonen XVIII und XIX, wurde ein ähnlicher Effekt beobachtet. Möglicherweise handelt es sich hier um eine Enolisierung.

Die Substanzen XXII, XXIV, XXV und XXVI<sup>14</sup> wurden als Modelle für die  $\beta$ -Ketongruppierung mit phenolischer Hydroxylgruppe (Strukturtyp V) untersucht. Obwohl bei diesen Verbindungen die Reduktion des Ketons zum sekundären Alkohol nicht mit der Aufhebung einer Konjugation verknüpft ist, bedingt sie doch eine gewisse Änderung des Absorptionsspektrums. Die  $\beta$ -Ketogruppe steht über das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom mit dem aromatischen Kern in Beziehung (vgl.<sup>15</sup>). In neutraler Lösung ist ihr Einfluss allerdings so gering,

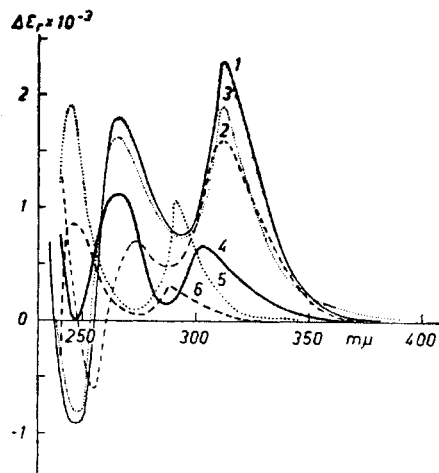


Fig. 10.  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven für 1) Guajacylaceton (XXII); 2) Syringylaceton (XXIV); 3)  $\omega$ -Oxyguajacylaceton (XXV); 4) 4-Oxy-2,6-dimethoxyphenylaceton (XXVI); 5) Veratrylaceton (XXIII); 6) 2,4,6-Trimethoxyphenylaceton (XXVII), nach 100 min Reduktionsdauer.

dass die Absorption der  $\beta$ -Ketone derjenigen von unkonjugierten Guajacylpropanen weitgehend ähnlich ist. In alkalischer Lösung dürfte jedoch infolge der erhöhten Polarisation der Ketogruppe deren Einfluss auf die chromophoren Eigenschaften der Gesamtstruktur deutlicher werden; auch an eine schwache Enolisierung, die dem Auftreten einer Isoeugenolstruktur entspräche, könnte man denken. Die Abwesenheit solcher Effekte im entsprechenden sekundären Alkohol dürfte die Absorptionsänderung erklären. Die  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven von Guajacylaceton<sup>¶</sup> (XXII), Syringylaceton (XXIV) und  $\omega$ -Oxyguajacylaceton (XXV) sind einander sehr ähnlich (Fig. 10); ihre Intensitäten sind aber ungefähr zehnmal kleiner als die der phenolischen  $\alpha$ -Ketone (Typ III). Das Phloroglucinderivat XXVI schliesst sich den übrigen Acetonverbindungen gut an. (Siehe auch Tab. 1.)

$\omega$ -Oxyguajacylaceton (XXV), das im allgemeinen als " $\beta$ -Oxyconiferylalkohol" (vgl. z. B.<sup>16</sup>), d. h. als die Enolform von XXV, bezeichnet wird, zeigt im IR-Spektrum (in fester Phase) eine normale C=O-Bande ( $1718\text{ cm}^{-1}$ ) und in neutraler Lösung (95 % Äthylalkohol) das UV-Spektrum einer unkonjugierten Guajakolverbindung, besitzt also unter solchen Bedingungen die Ketonstruktur (XXV). In alkalischer Lösung wird es ziemlich rasch oxydativ verändert, was sich in einer fortschreitenden Erhöhung der Extinktion im Bereich um  $350\text{ m}\mu$  zu erkennen gibt. Die Bestimmung der Absorptionskurven des Ketols XXV — sowie der übrigen phenolischen  $\beta$ -Ketone — erforderte deshalb besondere Vorsichtsmassnahmen ( $\text{N}_2$ -Atmosphäre).

Veratrylaceton (XXIII) und 2,4,6-Trimethoxyphenylaceton (XXVII)<sup>14</sup> dienten schliesslich als Modelle für die verätherte  $\beta$ -Ketongruppierung (Typ VI). Der Unterschied zwischen der Absorption dieser Ketone und derjenigen der entsprechenden Alkohole ist, besonders im Bereich höherer Wellenlänge, sehr geringfügig (Fig. 10, Tab. 1).

Tabelle 1. Modellsubstanzen: Frequenzen der C=O-Streckungsschwingungen, langwellige Maxima der Borhydridreduktions- $\Delta\epsilon$ -Kurven und Halbwertzeiten der Borhydridreduktion.

Substanz	C=O Streckungsschwingung im IR-Spektrum <sup>a</sup> cm <sup>-1</sup>	$\Delta\epsilon_r$ -Maximum			Halbwertzeit ( $t_{1/2}$ ) für die Borhydridreduktion <sup>b</sup>	
		nach Reduktionsdauer <sup>b</sup> von	$\lambda$ in m $\mu$	$\Delta\epsilon_r$	min	h
<i>Typ I:</i> Coniferylaldehyd (VII)	1 668	100 min <sup>c</sup>	418	39 000	20	
<i>Typ II:</i> Methyleconiferylaldehyd (VIII)	1 670	100 »	340	24 000	1	
Isopropylconiferylaldehyd (IX)	1 677	100 »	342	19 800	0,5	
<i>Typ III:</i> 4-Propioguajakon (X)	1 675	100 » 22 h 45 h 70 h	358 345 345 345	700 10 500 17 200 20 400		24
$\alpha$ -Oxypropioguajakon (XI)	1 668	100 min 22 h	355 352	5 800 22 200		4
$\alpha$ -Äthoxypropioguajakon (XII)	1 692	100 min 22 h 70 h	354 354 354	1 300 12 000 20 200		18
$\alpha$ -Guajakoxypropioguajakon (XIII)	1 684	100 min 22 h 45 h 70 h	365 356 356 356	1 200 19 300 24 300 24 600		10
$\beta$ -Oxypropioguajakon (XXa)	1 666					
Vanilloylmethylketon (XIV)	{ 1 710 1 662	100 min 22 h	388 372	13 000 16 600		2
<i>Typ IV:</i> 4-Propioveratron (XVI)	1 681	100 min	303	8 900	18	
$\alpha$ -Oxypropioveratron (XVII)	1 680— 1 690	100 »	307	7 500	2,5	
$\alpha$ -Äthoxypropioveratron (XVIII)	1 689	100 »	308	8 900	8	
$\alpha$ -Guajakoxypropioveratron (XIX)	1 692	100 »	309	9 500	3	
$\beta$ -Oxypropioveratron (XX)	1 665	100 »	305	9 000	13	
$\alpha$ -Guajakoxy- $\beta$ -oxypropioveratron (XXI)	1 690	100 »	310	9 400	2	
Veratroylmethylketon (XV)	{ 1 710 1 665— 1 660	100 »	314	6 750	2,5	

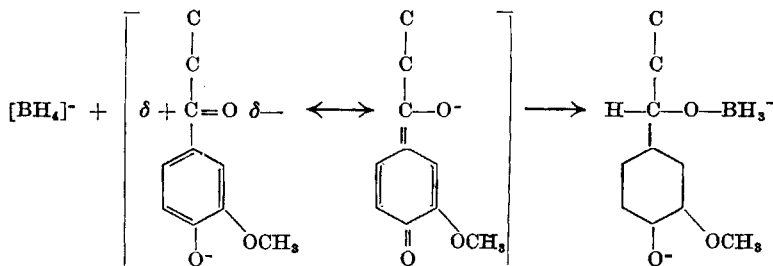
<i>Typ V:</i>						
Guajacylacetone (XXII)	1 715	100 min	312	2 300	8	
Syringylacetone (XXIV)	1 705	100 »	312	1 600	8	
$\omega$ -Oxy-guajacylacetone (XXV)	1 718	100 »	312	1 900	1	
4-Oxy-2,6-dimethoxyphenylacetone (XXVI)		100 »	303	660	ca. 50	
<i>Typ VI:</i>						
Veratrylacetone (XXIII)	1 715	100 min	290	1 060	2,5	
2,4,6-Trimethoxyphenylacetone (XXVII)		100 »	288	300	ca. 45	

a Feste Substanzen wurden in KBr-Tabletten, Öle zwischen NaCl-Platten gemessen.

b Versuchsbedingungen, siehe Experimenteller Teil.

c Wenn andere Zeitangaben fehlen, war die Reduktion nach 100 min vollständig.

Die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der Struktur der Carbonylverbindung (vgl. Tab. 1) ist vereinbar mit der Annahme eines nucleophilen Angriffs durch das  $[\text{BH}_4]^-$ -Ion oder das  $\text{H}^-$ -Ion auf das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe; die Reduktion verläuft umso schneller, je stärker positiv dieses C-Atom ist. Bei den sehr langsam reagierenden phenolischen  $\alpha$ -Ketonen (Typ III) ist durch die Resonanz des Phenolatketon-anions der positive Charakter des Carbonyl-C-Atoms stark abgeschwächt; bei den entsprechenden Äthern ist die Resonanz zwischen dem substituierten Kern und der Ketogruppe weniger ausgeprägt und sie reagieren deshalb rascher.



Ähnliches gilt für Coniferylaldehyd (Typ I) bzw. dessen Äther (Typ II).

Elektronenziehende Substituenten an dem der Carbonylgruppe benachbarten C-Atom wirken positivierend und erhöhen die Reduktionsgeschwindigkeit sowohl in der Reihe der phenolischen wie der verätherten 4-Ketogujakole ( $\text{OH} > \text{Guajacyl} > \text{OC}_2\text{H}_5$ ); ein OH-Substituent am  $\omega$ -C-Atom wirkt schwächer beschleunigend (vgl. XX resp. XVII mit XVI). Andererseits setzen elektronenabstossende (negativierende) Substituenten an der Carbonylgruppe die Reduktionsgeschwindigkeit herab, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

Halbwertszeit in 0,01 N NaOH

Vanillin	127 Min.
Propioguajakon (X)	24 Std.
Veratrumaldehyd	2 Min.
Propioveratron (XVI)	18 Min.

Erhöhung der Alkalikonzentration im Reaktionsgemisch der Borhydridreduktion (von der in der vorliegenden Arbeit angewandten 0,01 N NaOH auf 0,1 N NaOH) wirkte stark verlangsamend sowohl auf die Reduktion der phenolischen wie der verätherten

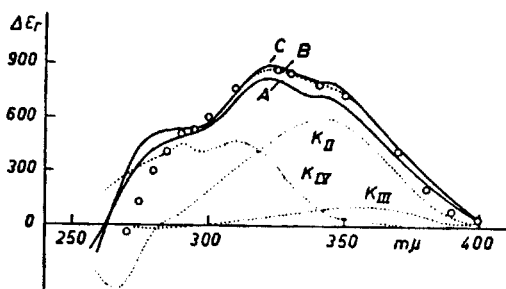


Fig. 11.  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven von Björkman-Lignin L I (vgl. Text), nach 50 min (A), 22 h (B) und 46 h (C) Reduktionsdauer, sowie berechnete  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven für 0,03 Mol/l Isopropylconiferylaldehyd IX ( $K_{II}$ ), 0,005 Mol/l  $\alpha$ -Guajakoxy-propioquajakon XIII ( $K_{III}$ ) und 0,05 Mol/l  $\alpha$ -Guajakoxy- $\beta$ -oxy-propioquajakon XXI ( $K_{IV}$ ). Addition der  $\Delta\epsilon_r$ -Werte von  $K_{II}$ ,  $K_{III}$  und  $K_{IV}$  ergibt die mit O bezeichneten Werte. Versuchsbedingungen, siehe Experimenteller Teil.

$\alpha$ -Ketone. Die in Tab. 1 angegebenen Halbwertzeiten wurden mindestens auf das 2–4-fache erhöht. (Propioquajakon X lässt sich durch mehrtägige Einwirkung von Borhydrid in 0,01 N NaOH präparativ sehr gut in Guajacyl-äthyl-carbinol überführen; in 0,1 N NaOH dagegen ist die Methode praktisch kaum mehr anwendbar.) Auch dieser Effekt scheint sich in die oben dargestellten Zusammenhänge einzufügen; bezüglich des Alkaliinflusses auf die Reduktion der verätherten  $\alpha$ -Ketone sei auch auf die durch steigende Alkalikonzentration hervorgerufene successive Änderung der UV-Absorption des Ketons XXI hingewiesen (Enolisierung? vgl. S. 83–84).

### Borhydridreduktion von Björkman-Lignin

Die Borhydridreduktion wurde an zwei unbehandelten Präparaten aus *Picea abies*, L I (14,84 %  $OCH_3$ ) und L II (15,23 %  $OCH_3$ ), sowie an einem mit Diazomethan methylierten<sup>17</sup> Präparat, DL III (19,41 %  $OCH_3$ ), spektrophotometrisch verfolgt. Präparat L I entstammte einem Holzmehl, dessen Feinmahlung in der Schwingmühle unter Stickstoff vorgenommen worden war<sup>2</sup>.

Die Einwirkung von Borhydrid auf das in 0,01 N NaOH (Lösungsmittel: Monomethylglykol-Äthanol-Wasser 4:6:5) gelöste Björkman-Lignin L I verursachte einen raschen Abfall der Extinktion im Bereich von 270–400  $m\mu$ . Nach 50 Min. Reduktionsdauer hatte die  $\Delta\epsilon_r$ -Kurve das in Fig. 11, Kurve A, angegebene Aussehen. Die Reduktion verlief danach so langsam weiter, dass eine nach 100 Min. ausgemessene Kurve sich von Kurve A kaum unterscheiden liess. Nach 22 Stunden dagegen waren die  $\Delta\epsilon_r$ -Werte deutlich erhöht (Kurve B), und nach 46 Stunden (Kurve C) war die Reaktion offenbar zum Stillstand gekommen.

Auf Grund der Modellversuche sollte Kurve A die (rasch verlaufende) Reduktion von verätherten Coniferylaldehydgruppen (Typ II) sowie von verätherten 4-Ketogujakolgruppen (Typ IV) widerspiegeln. Die Schulter bei etwa 342  $m\mu$  stimmt mit den Maxima der  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven der verätherten Coniferylaldehydmodelle (Fig. 2, 3) überein. Das Maximum bei 320–322  $m\mu$  ist

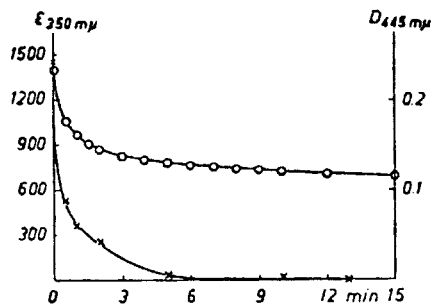


Fig. 12. Borhydridreduktion von Coniferylaldehydgruppen in Björkman-Lignin L II: Abfall der Extinktion bei 350  $m\mu$  (Kurve O und linke Ordinate). Farbreaktion mit *p*-Aminobenzoesäure, gemessen bei 445  $m\mu$  (Kurve x und rechte Ordinate). Versuchsbedingungen, siehe Exp. Teil.

gegenüber dem für das  $\Delta\epsilon_r$ -Maximum der Ketone vom Typ IV erwarteten (305—310  $m\mu$ , vgl. Fig. 8, 9) nach Rot verschoben; wie weiter unten gezeigt wird, kann dies auf Überlagerung der  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven von Typ II und Typ IV zurückgeführt werden. Nach 50—100 Min. langer Reduktion müssten auch bereits phenolische Coniferylaldehydgruppen (Typ I) in der  $\Delta\epsilon_r$ -Kurve sichtbar werden. Sie würden verhältnismässig hohe  $\Delta\epsilon_r$ -Werte am langwelligen Ende der Kurve verursachen. Da aber die  $\Delta\epsilon_r$ -Werte in diesem Gebiete sehr niedrig sind, können Coniferylaldehydgruppen mit freiem Phenolhydroxyl nur in Spuren im Präparat L I vorhanden sein. Aus demselben Grunde kann auch die Anwesenheit von Vanilloylmethylketongruppierungen (XIV) (vgl. Fig. 7) ausgeschlossen werden.

Der geringe Extinktionsabfall während der langsamen Reduktionsphase (Erhöhung der  $\Delta\epsilon_r$ -Werte von A nach B und C), besonders im Bereich um 350  $m\mu$ , kann nach den Modellversuchen auf die Reduktion phenolischer 4-Keto-guajakolgruppen (III) zurückgeführt werden.

Die oben vorgenommene Zuordnung des langwelligen Teils der  $\Delta\epsilon_r$ -Kurve A zur Reduktion von (verätherten) Coniferylaldehydeinheiten konnte auf folgende Weise gestützt werden. Für eine Lösung von Björkman-Lignin in 0,01 N NaOH wurde teils der Extinktionswert bei 350  $m\mu$  gemessen, teils wurde in einer mit Essigsäure angesäuerten Probe der Lösung die Intensität der durch Zusatz von *p*-Aminobenzoesäure hervorgerufenen Gelbfärbung bestimmt. Die alkalische Lösung wurde hierauf mit  $\text{NaBH}_4$  versetzt und es wurde teils der Abfall der Extinktion bei 350  $m\mu$ , teils, in abpipettierten Proben, die *p*-Aminobenzoesäurereaktion zeitlich verfolgt. Hierbei zeigte sich, dass die Intensität der Farbreaktion parallel mit dem Abfall der Extinktion abnimmt und Null wird, wenn die rasche Phase des Extinktionsabfalls im Reduktionsgemisch abgeschlossen ist (Fig. 12).

Durch Vergleich der  $\Delta\epsilon_r$ -Werte der Kurven A—C (Fig. 11) mit den  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven der Modellschubstanzen lässt sich nun auch eine mengenmässige Schätzung der verschiedenen Carbonyltypen in dem untersuchten Ligninpräparat vornehmen.

Wie bereits erwähnt, kann man vom Vorkommen merklicher Mengen von Coniferylaldehydgruppen mit freiem Phenolhydroxyl (Typ I) im Präparat L I

absehen. Kurve A kann man sich aus den  $\Delta\epsilon_r$ -Werten für die zwei rasch reagierenden Carbonyltypen, nämlich verätherte Coniferylaldehydgruppen (Typ II) und verätherte 4-Ketoguaijakole (Typ IV) zusammengesetzt denken. Als Vergleichssubstanzen für diese Gruppierungen wählten wir den Isopropylconiferylaldehyd (IX) und das  $\alpha$ -Guajakoxy- $\beta$ -oxypropioveratron (XXI). Substanz IX besitzt ein  $\Delta\epsilon_r$ -Maximum von 19 800 bei 342  $m\mu$  (Fig. 3 und Tab. 1); das  $\Delta\epsilon_r$ -Maximum von Substanz XXI ist 9 400 bei 310  $m\mu$ . (Fig. 9 und Tab. 1.) Bei 310  $m\mu$  hat Substanz IX  $\Delta\epsilon_r = 10 500$ , während Substanz XXI bei 342  $m\mu$  ein  $\Delta\epsilon_r$  von 2 020 besitzt. Kurve A (Fig. 11) hat bei 310  $m\mu$  den  $\Delta\epsilon_r$ -Wert 750, bei 342  $m\mu$  den  $\Delta\epsilon_r$ -Wert 720. Bezeichnet man die Anzahl verätheter Coniferylaldehydgruppen (II) in Lignin (in Mol per  $\text{OCH}_3$ ) mit  $x$ , die der verätherten 4-Ketoguaijakolgruppen (IV) mit  $y$ , so gilt:

$$\begin{aligned} \text{bei } 310 \text{ } m\mu: & 10\,500 x + 9\,400 y = 750, \\ \text{bei } 342 \text{ } m\mu: & 19\,800 x + 2\,020 y = 720. \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich  $x = 0,031$  Gruppen II per  $\text{OCH}_3$ , und  $y = 0,046$  Gruppen IV per  $\text{OCH}_3$  in Präparat L I.

Die Anzahl phenolischer 4-Ketoguaijakolgruppierungen (Typ III) lässt sich direkt aus der Grösse des langsamen Extinktionsabfalls ermitteln. Bei 356  $m\mu$  z. B. ist die Differenz zwischen den  $\Delta\epsilon_r$ -Werten von Kurve A und Kurve C 110; wählt man als Modell das  $\alpha$ -Guajakoxy-propioquajakon (XIII) mit  $\Delta\epsilon_r = 24\,600$  im Maximum (356  $m\mu$ ), so ergibt sich ein Wert von  $110/24\,600 = 0,005$  Gruppen III per  $\text{OCH}_3$ .

Um die Zuverlässigkeit der voranstehend beschriebenen quantitativen Auswertung zu prüfen, wurden  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven für die ermittelten Anteile der 3 Komponenten gesondert konstruiert, indem man die  $\Delta\epsilon_r$ -Werte der Modelle IX (für Typ II), XIII (für Typ III) und XXI (für Typ IV) mit 0,03, 0,005 bzw. 0,05 multiplizierte. Die so erhaltenen  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven der einzelnen Komponenten sind in Fig. 11 als  $K_{II}$ ,  $K_{III}$  und  $K_{IV}$  bezeichnet. Addition der  $\Delta\epsilon_r$ -Werte dieser drei Kurven bei verschiedenen Wellenlängen ergab die mit  $\circ$  bezeichneten Werte. Diese fallen im Bereich zwischen 290 und 370  $m\mu$  mit der experimentell erhaltenen Kurve C zusammen. Die geringfügige Abweichung oberhalb 370  $m\mu$  dürfte auf dem Vorkommen sehr kleiner Mengen phenolischer Coniferylaldehydgruppen, die hier vernachlässigt wurden, beruhen. Die mangelnde Übereinstimmung im Bereich unterhalb 290  $m\mu$  kann durch die Wahl des Vergleichsmodells XXI bedingt sein; andere Modelle, wie Propioveratron (XVI) und  $\beta$ -Oxy-propioveratron (XX), haben in diesem Bereich höhere  $\Delta\epsilon_r$ -Werte. Möglicherweise macht sich hier auch der Einfluss von nicht-konjugierten ( $\beta$ )-Ketonen geltend (s. unten).

Die  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven für das Björkman-Lignin-präparat L II (Fig. 13) zeigen etwas höhere  $\Delta\epsilon_r$ -Werte als die Kurven für L I. Da Präparat L II aus einem Holzmehl stammte, dessen Schwingmahlung in gewöhnlicher Weise in Luft vorgenommen worden war, während bei L I die Mahlung unter Stickstoff erfolgte, deuten die erhöhten  $\Delta\epsilon_r$ -Werte auf eine oxydative Neubildung von konjugierten Carbonylgruppen hin. Einen Hinweis hierauf hatte bereits der Vergleich der Ionisierungs- $\Delta\epsilon$ -Kurven geliefert<sup>2</sup>. Die Hydroxylaminmethode gab einen kleinen aber eindeutigen Unterschied im Gesamt-Carbonylgehalt (0,18 CO/ $\text{OCH}_3$  in L I; 0,21 CO/ $\text{OCH}_3$  in L II), und wie die Auswertung der  $\Delta\epsilon_r$ -



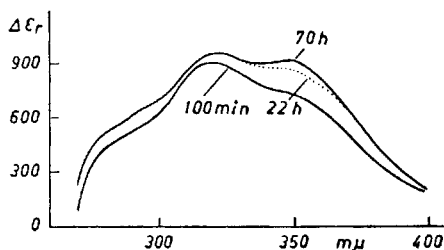


Fig. 13.  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven von Björkman-Lignin L II.

Kurven zeigt, hält sich auch die Neubildung von konjugiertem Carbonyl innerhalb bescheidener Grenzen.

Am langwelligen Ende der  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven für L II (Fig. 13) sind die  $\Delta\epsilon_r$ -Werte deutlich höher als bei L I (Fig. 11). Würde man den bei 400  $m\mu$  gefundenen Wert (180) auf phenolische Coniferylaldehydeinheiten zurückführen, so würde sich, da Coniferylaldehyd bei 400  $m\mu$   $\Delta\epsilon_r = 32\ 000$  besitzt, ein Gehalt von  $180/32\ 000 = 0,006$  phenolischen Coniferylaldehydgruppen per  $OCH_3$  ergeben.

Die weitere Analyse der  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven für L II lieferte folgende Werte: 0,03 verätherte Coniferylaldehydgruppen (Typ II), 0,01 phenolische 4-Ketogujakolgruppen (Typ III) (gegenüber 0,005 bei L I) und 0,05—0,06 verätherte 4-Ketogujakolgruppen (Typ IV) per Methoxyl (Summe: 0,09—0,10 konjugierte Carbonylgruppen per  $OCH_3$ ; unter Einbeziehung der oben diskutierten phenolischen Coniferylaldehydgruppen würde sich diese Summe auf 0,10—0,11 konjugiertes  $CO/OCH_3$  erhöhen).

Die bei der Borhydridreduktion des mit Diazomethan methylierten Björkman-Lignins (DL III) erhaltenen Resultate stehen in guter Übereinstimmung mit den oben beschriebenen. Methylierung mit Diazomethan beeinflusst die in Frage stehenden konjugierten Carbonyleinheiten in verschiedener Weise. Nach

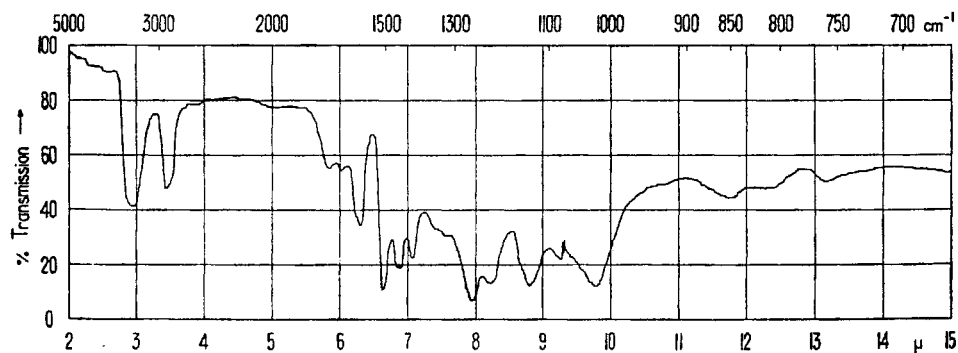


Fig. 14. IR-Spektrum eines mit  $CH_2N_2$  methylierten Björkman-Lignins (Präparat DL III).

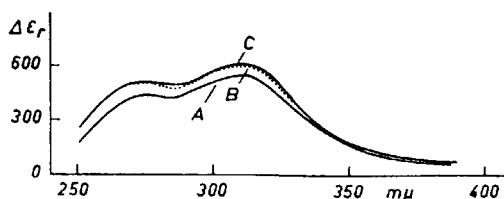


Fig. 15.  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven eines mit  $\text{CH}_3\text{N}_3$  methylierten Björkman-Lignins (DL III) nach 100 min (A), 22 h (B) und 46 h (C) Reduktionsdauer.

Kratzl und Wittmann<sup>18</sup> lagert sich Diazomethan an die Äthylenbindung der Coniferylaldehydseitenketten unter Bildung eines Pyrazolinrings an. Hierbei wird die Konjugation der Aldehydgruppe mit dem aromatischen Kern aufgehoben; die typischen Farbreaktionen werden nicht mehr gegeben. Ferner werden phenolische Ketongruppierungen (III und V) durch Methylierung des Phenolhydroxyls in verätherte (IV und VI) übergeführt.

Im IR-Spektrum von DL III (Fig. 14) ist die langwellige Carbonylbande infolge der Umsetzung der Coniferylaldehydgruppen mit Diazomethan viel schwächer als im Spektrum des unbehandelten Lignins (vgl. Fig. 1, oben). Die vorhandene Absorption um  $1\ 665\ \text{cm}^{-1}$  kann mit dem Vorkommen von Arylketongruppierungen mit 1,3-Ketolstruktur, wie z. B. beim  $\beta$ -Oxypropioveratron (XX), erklärt werden (vgl. S. 76 und Tab. 1). Auch Spuren von Coniferylaldehydgruppen, welche der Anlagerung von Diazomethan entgangen sein mögen, könnten zu dieser Absorption beitragen. Die Absorptionsbande für isolierte Carbonylgruppen liegt im Bereich von  $1\ 725 - 1\ 705\ \text{cm}^{-1}$ .

Die Effekte der Diazomethanbehandlung auf die carbonyltragenden Einheiten des Lignins zeichnen sich auch in der Borhydridreduktions- $\Delta\epsilon$ -Kurve des Präparats DL III (Fig. 15) deutlich ab. Die für die nicht methylierten Präparate (L I, L II) charakteristische Schulter mit relativ hohen  $\Delta\epsilon_r$ -Werten bei  $340-350\ \text{m}\mu$  fehlt in der Kurve für DL III infolge der Absättigung der Coniferylaldehydseitenketten durch die Anlagerung von Diazomethan. Die nach 100 Min. erhaltenen  $\Delta\epsilon_r$ -Werte um  $350\ \text{m}\mu$  erhöhen sich nicht bei verlängerter Reduktionsdauer, da nun die Phenolhydroxyle der ursprünglichen 4-Ketogujakole vom Typ III methyliert sind.

Das bei den unmethylierten Präparaten bei  $322-325\ \text{m}\mu$  liegende Maximum ist im Falle des methylierten Lignins DL III nach etwa  $310\ \text{m}\mu$  gerückt, d. h. in den für das  $\Delta\epsilon_r$ -Maximum der verätherten 4-Ketogujakole (Typ IV) charakteristischen Bereich. Diese Verschiebung des Maximums ebenso wie die Erniedrigung der  $\Delta\epsilon_r$ -Werte ist ohne weiteres durch das Wegfallen der Überlagerung mit den  $\Delta\epsilon_r$ -Werten der verätherten Coniferylaldehydgruppen zu verstehen (vgl. Fig. 11). Für die geringfügige Erhöhung der  $\Delta\epsilon_r$ -Werte im kürzerwelligen Gebiet bei verlängerter Reaktionsdauer gibt es gegenwärtig keine auf Modellversuche zu stützende Erklärung.

Der quantitative Vergleich der  $\Delta\epsilon_r$ -Werte um  $310\ \text{m}\mu$  für das methylierte Lignin DL III mit den entsprechenden Werten für das Modell XXI gibt an,

dass DL III 0,06—0,07 verätherte 4-Ketogujakolgruppen (Typ IV) per  $\text{OCH}_3$  enthält. Dieser Wert stimmt überein mit der Summe der Anzahl von verätherten (0,05—0,06) und phenolischen (0,01) 4-Ketogujakolgruppen im nicht-methylierten Lignin.

Wir haben bei der Analyse der  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven der untersuchten Ligninpräparate bisher den eventuellen Beitrag durch  $\beta$ -Ketongruppierungen (Typ V und VI) unberücksichtigt gelassen. Wie oben gezeigt (S. 84—85, Fig. 10), geben phenolische  $\beta$ -Ketone, wie Guajacylacetone (XXII) und  $\omega$ -Oxy-guajacylacetone (XXV),  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven mit Maximum bei 312  $m\mu$ , d. h. im selben Bereich wie die verätherten 4-Ketogujakole, z. B. das Modell XXI (310  $m\mu$ ). Wollte man das Hauptmaximum der  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven der unmethylierten Lignine (L I und L II) anstatt auf verätherte 4-Ketogujakole (Typ IV) ausschliesslich auf die Anwesenheit von phenolischen  $\beta$ -Ketonen (Typ V) zurückführen, so würde dies bedeuten, dass die Ligninpräparate statt 0,05 Gruppen vom Typ IV etwa 0,25 Gruppen vom Typ V per  $\text{OCH}_3$  enthalten. (Die  $\Delta\epsilon_r$ -Werte der phenolischen  $\beta$ -Ketonmodelle XXII und XXV, 2 300 bzw. 1 900 bei  $\lambda_{\text{max}} = 312 m\mu$ , sind etwa fünfmal kleiner als die Maximum-Werte der verätherten 4-Ketogujakolmodelle, s. Tab. I.) Es kann jedoch ausgeschlossen werden, dass phenolische  $\beta$ -Ketone nennenswert zum  $\Delta\epsilon_r$  im Maximum der Ligninkurven beitragen. Bei der Methylierung von Lignin mit Diazomethan würden nämlich die phenolischen  $\beta$ -Ketongruppen (Typ V) in verätherte (Typ VI) übergehen, und die letzteren sollten im Bereich von 310—312  $m\mu$  nur noch kaum messbare  $\Delta\epsilon_r$ -Werte geben (vgl. z. B. Veratrylacetone, XXIII, Fig. 10). In Wirklichkeit bleibt aber, wie oben gezeigt, der  $\Delta\epsilon_r$ -Wert bei 310  $m\mu$  (nach Abzug des Beitrags durch verätherte Coniferylaldehydeinheiten, s. Fig. 11) beim Übergang von Lignin zu methyliertem Lignin erhalten.

Es wurde gefunden, dass  $\omega$ -Oxy-guajacylacetone (XXV) mit Diazomethan unter Verschwinden der Carbonylfunktion reagiert (IR-Spektrum). Wären phenolische  $\beta$ -Ketone von der Struktur XXV in grösserer Menge im Lignin vorhanden, so könnte man also auch aus dem eben genannten Grunde erwarten, dass beim diazomethan-methylierten Lignin der  $\Delta\epsilon_r$ -Wert bei 310—312  $m\mu$  deutlich niedriger wäre als beim unbehandelten Lignin, was jedoch nicht der Fall ist.

Es mag schliesslich noch erwähnt werden, dass Brauns-Lignin (*Picea abies*) und diazomethan-methyliertes Brauns-Lignin bei der Borhydridreduktion ähnliche  $\Delta\epsilon_r$ -Kurven lieferten wie die untersuchten Björkman-Ligninpräparate. Entsprechend dem höheren Totalgehalt an phenolischen Einheiten<sup>5</sup> sind auch die phenolischen 4-Ketogujakolgruppen im Brauns-Lignin etwas reichlicher vertreten. Neben 0,03 verätherten Coniferylaldehydeinheiten (Typ II) und 0,04—0,05 verätherten 4-Ketogujakoleinheiten (Typ IV) wurden 0,015—0,02 phenolische 4-Ketogujakolgruppen (Typ III) per  $\text{OCH}_3$  gefunden. Aulin-Erdtman<sup>8</sup> fand mit anderen  $\Delta\epsilon$ -Methoden — neben 0,01 phenolischen Coniferylaldehydgruppen (Typ I) — 0,02 Gruppen von Typ II und 0,02—0,03 Gruppen vom Typ III.

### Zusammenfassung und Diskussion

Unsere mit der Borhydridreduktionsmethode für Björkman-Lignin erhaltenen Resultate können folgendermassen zusammengefasst werden.

Das Lignin enthält per  $\text{OCH}_3$  folgende Mengen mit dem aromatischen Kern konjugierte Carbonylgruppen:

- a) in phenolischen Einheiten  
 <0,01 Aldehydgruppen in Coniferylaldehydeinheiten (I),  
 0,005—0,01  $\alpha$ -ständige Ketogruppen (III);
- b) in nicht-phenolischen Einheiten  
 0,03 Aldehydgruppen in verätherten Coniferylaldehydeinheiten (II),  
 0,05—0,06  $\alpha$ -ständige Ketogruppen (IV).

Insgesamt sind damit 0,09—0,11 (konjugierte) Carbonylgruppen per  $\text{OCH}_3$  lokalisiert. Dies ist ungefähr die Hälfte der Gesamtmenge von Carbonylgruppen (0,18—0,21  $\text{CO/OCH}_3$ ), bestimmt mittels der Hydroxylaminmethode<sup>3,4</sup>. Da  $\beta$ -ständige Carbonylgruppen in phenolischen Einheiten (Typ V) nicht in fassbarer Menge vorzukommen scheinen (s. S. 93) und da nicht-konjugierte Aldehydgruppen auf Grund des IR-Spektrums wenig wahrscheinlich sind, sollte die fehlende Hälfte der Carbonylgruppen der Hauptsache nach aus  $\beta$ -ständigen Ketogruppen in nicht-phenolischen Einheiten (Typ VI) bestehen. Auf sie spricht die  $\Delta\epsilon$ -Methode nicht an (s. S. 85 und 93).

Gierer und Söderberg<sup>19,20</sup> haben neuerdings die gasvolumetrische Messung des Borhydridverbrauchs nach Lindberg<sup>21</sup> auf die Bestimmung des Gesamtcarbonylgehaltes von Lignin angewandt und kamen für Björkman-Lignin (*Picea abies*) zu Werten von 0,41—0,45  $\text{CO/OCH}_3$ . Diese Werte sind etwas mehr als doppelt so hoch wie die von uns und auch von Gierer und Söderberg mittels der Hydroxylaminhydrochlorid-Methode gefundenen. Zur Erklärung der Diskrepanz zwischen den beiden Methoden weisen Gierer und Söderberg darauf hin, dass gewisse Modell-Carbonylverbindungen nur sehr langsam oximiert werden. Besonders langsam reagierte das sowohl in  $\beta$ - wie in  $\gamma$ -Stellung substituierte  $\alpha$ -Keton XXI ("sterische Hinderung").

Auch im hiesigen Institut war, im Zusammenhang mit der Bestimmung des Gesamtcarbonyls in Lignin, die Geschwindigkeit der Oximierung mehrerer der auf S. 80 angegebenen Modellsbstanzten geprüft worden<sup>3</sup>. Unter den angewandten Bedingungen, die den von Gierer und Söderberg<sup>20</sup> angegebenen ähnlich waren, waren die am langsamsten reagierenden Verbindungen (gewisse  $\alpha$ -Ketone) erst nach 300 Stunden voll oximiert; beim Vanilloylmethylketon (XIV), reagierte das erste Carbonyl ziemlich rasch, das zweite jedoch erst im Laufe von etwa 600 Stunden. Die von Gierer und Söderberg<sup>19,20</sup> gefundene Ausnahmestellung des  $\alpha$ -Ketons XXI wurde nachträglich bestätigt; es war nach 500 Stunden erst zu 60 % oximiert. Für die Ligninpräparate wählten wir eine Oximierungsdauer von 500 Stunden (die Anwesenheit nennenswerter Mengen von Vanilloylmethylketongruppierungen konnte aus spektrochemischen Gründen ausgeschlossen werden).

Da nun mit Hilfe der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen spektrophotometrischen Borhydridmethode festgestellt wurde, dass die Gesamtmenge von  $\alpha$ -Carbonylgruppen (in phenolischen und verätherten Einheiten, III und IV) nicht mehr als 0,06—0,07/ $\text{OCH}_3$  beträgt, kann ausgesagt werden, dass solche Gruppen nicht oder jedenfalls nur zu einem kleinen Teil für die Differenz zwischen den mit der Hydroxylaminmethode und der gasvolumetrischen Borhydridmethode erhaltenen Werten für das Gesamtcarbonyl verantwortlich gemacht werden können. Coniferylaldehydgruppen werden mit Hydroxylamin

sehr rasch umgesetzt, und ihre Menge (0,03—0,04/OCH<sub>3</sub>) ist ausserdem durch verschiedene Methoden übereinstimmend festgelegt.

Will man daher annehmen, dass die Differenz zwischen den mit der Hydroxylaminmethode und den mit der gasvolumetrischen Borhydridmethode erzielten Werten darauf beruht, dass gewisse Typen von Carbonylgruppen durch die erstgenannte Methode nicht erfasst werden, so hätte man diese nicht-oximierbaren Carbonyle in der Reihe der  $\beta$ -Ketone zu suchen. Die Menge solcher Carbonyle sollte dann 0,20—0,25/OCH<sub>3</sub> betragen. Modells-substanzen mit  $\beta$ -ständiger, nicht oximierbarer (aber durch Borhydrid reduzierbarer) Ketogruppe sind bisher nicht angetroffen worden; es wäre von Interesse, die Oximierbarkeit von Derivaten des  $\omega$ -Oxyguaajacylacetons (XXV), die am  $\omega$ -Hydroxyl veräthert und eventuell auch am  $\alpha$ -C-Atom substituiert sind, zu untersuchen. Auch an irgendwie "maskierte" Carbonylgruppen, die zwar Borhydrid verbrauchen aber nicht mit Hydroxylamin reagieren, wäre vielleicht zu denken.

† Herrn Dr. J. C. Pew, Madison, Wisconsin, U. S. A., danken wir für die Überlassung von Coniferylaldehyd-isopropyläther, Herrn Dr. J. A. F. Gardner, Vancouver, Canada, für eine Probe von  $\omega$ -Oxy-guaajacyl-aceton. Herrn Docent A. Björkman, Säfte, Schweden, verdanken wir das Ligninpräparat L I.

Bei der Ausführung der Versuche erfreuten wir uns der Mitarbeit von Frau Terezia Marton.

Wir danken *Statens Tekniska Forskningsråd* für die Gewährung eines Forschungsbeitrags.

#### EXPERIMENTELLES

$\Delta\epsilon_r$ -Kurven der Modells-substanzen. Das UV-Spektrum der Substanzen wurde gemessen in einer Lösung, die durch Mischen von 2 ml einer 0,1—0,4 mM Lösung der Substanz in Äthanol mit 1 ml 0,03 N wässriger Natronlauge bereitet wurde. In einem zweiten Reaktionsgemisch wurde anstelle der Natronlauge 1 ml einer 50 mM oder 100 mM Lösung von NaBH<sub>4</sub> in 0,03 N NaOH verwendet und das Absorptionsspektrum nach verschiedenen Zeiten gemessen. Die Stabilität des Spektrums der alkalischen Lösung ohne NaBH<sub>4</sub> wurde ebenfalls nach verschiedenen Zeiten geprüft. Als Vergleichslösungen dienten die entsprechenden Gemische ohne Substanz.

$\Delta\epsilon_r$ -Kurven der Ligninpräparate. Als Lösungsmittel für die Ligninpräparate diente ein Gemisch von 40 Volumteilen Monomethylglykol und 60 Volumteilen Äthanol. Die Konzentration der Lösungen war 0,1 g/l (für L I und L II) bzw. 0,2 g/l (für DL III). Die Messlösungen wurden bereitet aus 2 ml der Ligninlösung und 1 ml 0,03 N NaOH bzw. 1 ml einer 50 mM, im Falle von DL III einer 100 mM Lösung von NaBH<sub>4</sub> in 0,03 N NaOH. Die Extinktion  $\epsilon$  ist auf die Konzentration an OCH<sub>3</sub> bezogen.

Die *p*-Aminobenzoesäurereaktion auf Coniferylaldehydgruppen (vgl. S. 89 und Fig. 12) wurde folgendermassen ausgeführt: Von der mit Borhydrid versetzten alkalischen Lösung des Lignins (Zusammensetzung wie voranstehend, jedoch Dioxan als Lösungsmittel) wurden nach verschiedenen Zeiten Proben von 1 ml abpipettiert und sofort mit 1 ml Eisessig vermischt. Die erhaltene Lösung wurde mit 2 ml *p*-Aminobenzoesäure-reagens (1,65 g *p*-Aminobenzoesäure, 60 ml Eisessig und 25 ml 4 N HCl, mit Wasser auf 100 ml verdünnt) versetzt. Die optische Dichte der Lösung bei 445  $\mu$  wurde gegen eine Vergleichslösung ohne Lignin gemessen. Der *D*-Wert für die Zeit Null wurde mit einer Ligninlösung ohne Borhydridzusatz bestimmt.

Die Messungen der Ultraviolettabsorption wurden mit einem Beckman DU-Gerät ausgeführt.

Zur Aufnahme der Infrarotspektren (KBr-Methode) diente ein Perkin-Elmer Instrument, Modell 21. Von den Modells-substanzen wurden 1—1,5 mg, von den Ligninpräparaten 1,8 mg per 500 mg KBr verwendet.

## LITERATUR

1. Björkman, A. *Svensk Papperstidn.* 59 (1956) 477.
2. Björkman, A. und Person, B. *Svensk Papperstidn.* 60 (1957) 158.
3. Adler, E. und Walldén, I. *Unveröffentlicht.*
4. Adler, E. und Gierer, J. in Treiber, E., *Die Chemie der Pflanzenzellwand*, Springer-Verlag, Berlin 1957, S. 446.
5. Adler, E., Hernestam, S. und Walldén, I. *Svensk Papperstidn.* 61 (1958) 641.
6. Adler, E., Björkqvist, K. J. und Häggroth, S. *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 93; Adler, E. und Ellmer, L. *ibid.* 2 (1948) 839.
7. Kratzl, K. *Monatsh.* 76 (1948) 173.
8. Aulin-Erdtman, G. und Hegbom, L. *Svensk Papperstidn.* 61 (1958) 187.
9. Smith, D. C. C. *Nature* 176 (1955) 927.
10. Aulin-Erdtman, G. *Svensk Kem. Tidskr.* 70 (1958) 145 (Übersicht über vorangehende Arbeiten).
11. Aulin-Erdtman, G. *Svensk Papperstidn.* 56 (1953) 91.
12. Aulin-Erdtman, G. und Hegbom, L. *Svensk Papperstidn.* 60 (1957) 671.
13. Adler, E. und Delin, S. *Unveröffentlicht.*
14. Magnusson, R. *Acta Chem. Scand.* 12 (1958) 791.
15. Ramart-Lucas, P. *Bull. Soc. Chim.* 51 (1932) 289, 965; 10 (1943) 13.
16. Fisher, H. E. und Hibbert, H. *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1208.
17. Björkman, A. und Person, B. *Svensk Papperstidn.* 60 (1957) 285.
18. Kratzl, K. und Wittmann, E. *Monatsh.* 85 (1954) 7.
19. Gierer, J. *Privatmitteilung.*
20. Gierer, J. und Söderberg, S. *Acta Chem. Scand.* 13 (1959) 127.
21. Lindberg, B. und Misiorny, A. *Svensk Papperstidn.* 55 (1952) 13; Lindberg, B. und Theander, O. *ibid.* 57 (1954) 83.

Eingegangen am 30. August 1958.