

Das Lignin der Buche – Entwurf eines Konstitutionsschemas

Von Horst Nimz^[*]

Das hochmolekulare Lignin besteht aus Phenylpropan-Struktureinheiten, die durch verschiedenartige Bindungen miteinander verknüpft sind. Mit zwei neu entwickelten Abbauprozessen ist es in den letzten acht Jahren gelungen, die Arten der Bindungen erstmals direkt zu bestimmen. Das erste Verfahren gestattet eine sehr schonende, partielle Hydrolyse der Benzylätherbindungen. Die so erhaltenen elf dimeren, trimeren und tetrameren Abbauprodukte des Fichten- und Buchenlignins mit drei Arten von Bindungen zwischen den C₉-Struktureinheiten konnten isoliert und strukturell aufgeklärt werden. Beim zweiten Verfahren kann nach Einführung einer geeigneten Nachbargruppe die wichtigste Art von Bindungen im Lignin – die Arylglycerin- β -arylätherbindung – unter milden Bedingungen gezielt gespalten werden. Durch das zweite Verfahren ließen sich 91 % des Buchenlignins zu monomeren bis tetrameren Phenolen abbauen. Die vollständige Strukturaufklärung der zwanzig isolierten dimeren Phenole, die Kenntnis ihrer relativen Ausbeuten sowie der Ausbeuten der übrigen durch Gelfiltration erhaltenen Fraktionen gestattete es, für das Buchenlignin ein Konstitutionsschema mit zehn Arten von Bindungen zwischen den C₉-Struktureinheiten zu entwerfen. Das Konstitutionsschema, das sich zwanglos biogenetisch erklären läßt, hat die gleiche Elementarzusammensetzung wie natürliches Buchenlignin. Eine weitere Stütze für die Richtigkeit des Konstitutionsschemas ergibt sich aus einem Vergleich des ¹³C-NMR-Spektrums von natürlichem Buchenlignin und eines auf der Grundlage von etwa fünfzig Ligninmodellsubstanzen für das Konstitutionsschema berechneten ¹³C-NMR-Spektrums.

1. Einführung

Lignin ist nach der Cellulose der mengenmäßig häufigste polymere organische Naturstoff. Da es ein Hauptbestandteil des Holzes ist, fällt es in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Zellstoffgewinnung an. Zur Zeit wird die jährliche Zellstoffproduktion in der Welt auf etwa 100 Millionen Tonnen geschätzt^[1], von denen rund 85 % durch chemischen Holzaufschluß gewonnen werden. Daraus ergibt sich, daß jährlich etwa 40 bis 50 Millionen Tonnen Lignin produziert werden. Dies ist etwa doppelt so viel wie die gesamte Kunststoffproduktion. Da das Lignin bisher keine größere technische Verwendung gefunden hat, wird ein Teil zur Rückgewinnung der Aufschlußchemikalien oder zur Deckung des Energiebedarfs in den Zellstoffabriken verbrannt. Ein nicht geringer Teil, über den keine genaueren Zahlenangaben vorliegen, gelangt in die Abwässer und trägt zur Umweltverschmutzung bei. Einer der Hauptgründe für die Nichtverwertbarkeit des Lignins muß in seiner chemischen Struktur gesehen werden, die ja letztlich die Eigenschaften dieses hochmolekularen Naturstoffes bedingt. Trotz einer sehr umfangreichen etwa 140jährigen Ligninforschung^[2–4] herrschte lange Zeit, nachdem die Konstitution anderer polymerer Naturstoffe, wie z. B. der Cellulose, bereits aufgeklärt war, immer noch Unsicherheit über den aromatischen Charakter des Lignins. Kennzeichnend hierfür ist ein Aufsatz aus dem Jahre 1948, in welchem dem Lignin ein rein aliphatischer Aufbau zugeschrieben wird^[5]. Obwohl im Gegensatz dazu die Mehrzahl der Ligninchemiker den Aufbau des Lignins aus aromatischen Struktureinheiten nie in Zweifel gezogen hat^[6], konnte Lange^[7] dies erst in den vierziger Jahren an Mikrotomschnitten durch die Absorption von monochromatischem UV-Licht unter dem Mikro-

skop und Kratzl^[8] Anfang der fünfziger Jahre durch IR-Differenzspektren in situ eindeutig beweisen.

Klason^[9] hatte bereits um 1910 vermutet, daß das Lignin ein Kondensationsprodukt des Coniferylalkohols, des Hydroxyconiferylalkohols oder des Coniferylaldehyds sei, ohne dies jedoch beweisen zu können. Auch das chemische Verhalten des Lignins bei der Behandlung mit Brom^[10], mit Salpetersäure^[11] oder mit Quecksilberacetat^[12] und bei vielen anderen Reaktionen ließ sich am besten mit der Annahme von Phenylpropan-Struktureinheiten in Einklang bringen. Bewiesen wurde diese Annahme jedoch erst durch den hydrogenolytischen Ligninabbau mit Kupferchromit-Katalysatoren zu Propylcyclohexanen^[13] und durch die „Äthanolyse“, die zu Guajacyl- und Syringyl-propan-Derivaten führte^[14]. Allerdings waren die Ausbeuten an diesen monomeren Phenolen gering.

Erst zweieinhalb Jahrzehnte später gelang der Ligninabbau zu dimeren und oligomeren Spaltprodukten mit vollständiger Seitenkette, über den hier ausführlicher berichtet werden soll. Die Schwierigkeiten des partiellen Ligninabbaus ergeben sich vor allem daraus, daß unter dem Einfluß heißer Mineralsäuren oder starker Alkalien, die für die Spaltung der Ätherbindungen erforderlich sind, Kondensationen unter Bildung neuer C—C-Bindungen stattfinden, die dem Ligninabbau entgegenwirken. Erst die Vermeidung dieser Sekundärreaktionen durch Anwendung sehr schonender und gezielt wirkender Abbaubedingungen führten zum Erfolg. Zuvor aber waren durch Freudenberg und seine Schule die Verknüpfungsprinzipien der C₉-Einheiten^[*] im Lignin auf indirektem Wege aufgeklärt worden.

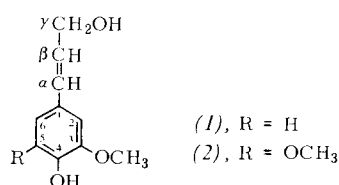
2. Biogenese des Lignins

Die wesentlichen Erkenntnisse über die Verknüpfung der C₉-Einheiten im Lignin wurden in den fünfziger und sechziger

[*] Doz. Dr. H. Nimz
Polymer-Institut der Universität
75 Karlsruhe 21, Hertzstraße 16

[*] C₉-Einheit = Phenylpropan-Gerüst; Kohlenstoffatome in Substituenten werden nicht mitgezählt.

Jahren von *Freudenberg* und Mitarbeitern durch eingehende Untersuchungen über die Biosynthese des Lignins gewonnen. Aufgrund des bis etwa 1950 experimentell erarbeiteten Materials über die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Lignins, seiner Elementarzusammensetzung sowie der Ergebnisse über die oxidative Dimerisierung des Isoeugenols^[15] ergab sich der Coniferylalkohol (1) als wahrscheinliche Ligninvorstufe, dessen Glucosid, Coniferin, bereits 1875 von *Tiemann und Mendelsohn*^[16] im Cambium nachgewiesen worden war. Diese zunächst hypothetische Annahme konnte dann im Arbeitskreis von *Freudenberg* durch umfangreiche Versuche mit markierten Ligninvorstufen und durch den Vergleich von natürlichem Fichtenlignin mit in vitro aus Coniferylalkohol hergestelltem Dehydrierungspolymerisat eindeutig bewiesen werden^[2]. Die bei der enzymatischen Dehydrierung des Coniferylalkohols in vitro auftretenden dimeren und oligomeren Zwischenstufen dienten als Grundlage für die Aufstellung eines Konstitutionsschemas des Fichtenlignins^[17]. Für das Buchenlignin wurde ein entsprechender Bildungsweg angenommen



mit dem Unterschied, daß neben Coniferylalkohol auch noch Sinapinalkohol (2) als Vorstufe beteiligt ist^[18].

3. Ligninabbau durch milde Hydrolyse

Das ergänzte *Freudenberg*sche Konstitutionsschema^[2] nimmt neun Arten von Bindungen zwischen den C₉-Einheiten des Fichtenlignins an, von denen die häufigste die β -Arylätherbindung wie in (3) ist, die in der Ligninchemie als β -O-4-Bindung bezeichnet wird^[3]. Diese Bindung erklärt die Bildung monomerer Arylpropanone (Hibbert-Ketone) bei der Acidolyse^[19] des Lignins. *Lundquist*^[20] konnte 1964 als erstes dimeres Abbauprodukt des Fichtenlignins das Phenylcumaron (Phenyl-1-benzofuran) (4) aus dem Acidolysegemisch von „milled wood lignin“ (MWL) isolieren, dessen Bildung ebenfalls durch die Spaltung einer β -O-4-Bindung erklärt wurde. Wie jedoch aus Modelluntersuchungen hervorgeht^[21, 22], neigt das Lignin unter den Acidolysebedingungen, die für eine Spaltung der β -O-4-Bindung erforderlich sind, stark zu Kondensationsreaktionen, die zu neuen C—C-Bindungen führen.

Sehr milde Hydrolysebedingungen, unter denen noch keine Kondensationen stattfinden, sollten aber bereits zu einer Spal-

tung nichtcyclischer α -O-4-Bindungen führen, die in Formel (3) (R = Aryl) ebenfalls wiedergegeben sind und die im Fichtenlignin 8 bis 10% aller Bindungen ausmachen^[23, 24]. Eine hydrolytische Spaltung dieser Benzylätherbindungen müßte daher bereits zu einem teilweisen Ligninabbau und zu geringen Mengen niedermolekularer Spaltprodukte führen.

Diese Vorstellungen ließen sich durch eine Perkolation von feingemahlenem, vorextrahiertem Holz mit Wasser bei 100°C verwirklichen. Buchenholz (*Fagus silvatica*) verliert nach mehrwöchiger Perkolation etwa 40% seines Ligninanteils, während unter gleichen Bedingungen nur 20% des Lignins der Fichte (*Picea excelsa*) in Lösung gehen^[25–27]. Der wäßrige Extrakt enthält neben Hemicellulosen und höhermolekularen phenolischen Anteilen, die aus dem Lignin stammen, auch niedermolekulare Spaltprodukte des Lignins, die sich durch Gegenstromverteilung, Säulenchromatographie und Umlaufchromatographie isolieren lassen. Insgesamt konnte die Konstitution von acht dimeren [(5)–(12)], zwei diastereomeren trimeren [(14a), (14b)] und einem tetrameren Phenol [(13)] (Abb. 1) aufgeklärt werden^[25–29].

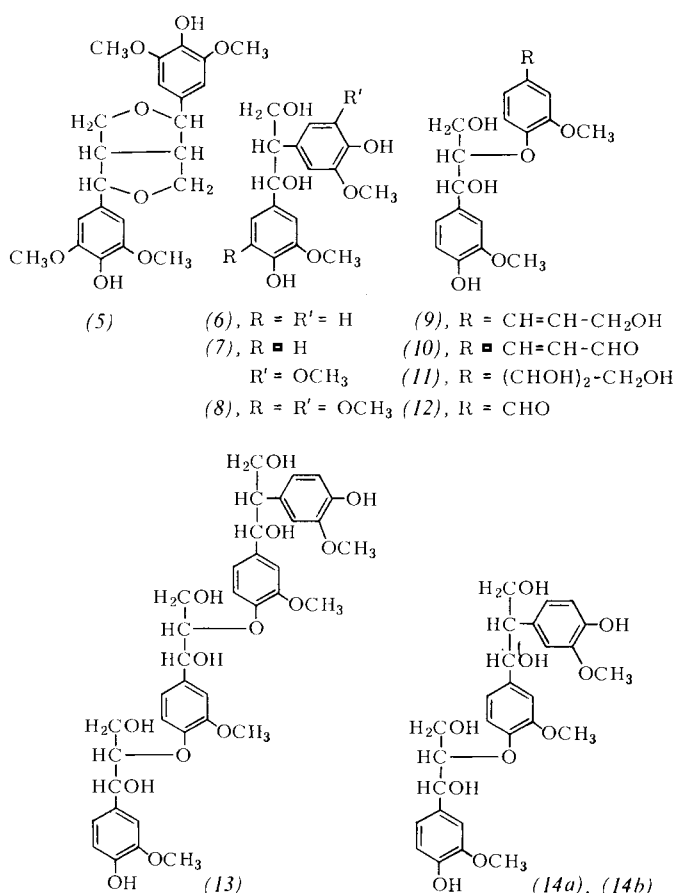
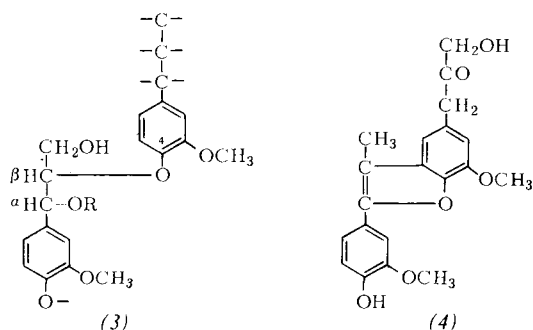


Abb. 1. Durch milde Hydrolyse aus Buchen- oder Fichtenlignin erhaltene dimere, trimere und tetramere Phenole.

Da die in Abbildung 1 angegebenen Abbauprodukte unter Bedingungen erhalten wurden, bei denen keine Sekundärreaktionen stattfinden sollten, geben sie Auskunft über die Verknüpfung der C₉-Einheiten im Lignin. Die Isolierung der Dilignole^[*] (9) bis (12) mit ihrer β -O-4-Bindung ist der erste direkte Beweis für das Vorkommen dieses Bindungstyps im Lignin; aufgrund der Ergebnisse der Biosynthese war die

[*] Nach *Freudenberg* [17] werden niedermolekulare Abbauprodukte des Lignins als Lignole bezeichnet.



β -O-4-Bindung bereits im Konstitutionsschema des Fichtenlignins als wichtigste Bindungsart angenommen worden^[2]. Entsprechendes kann auch vom Syringaresinol (5) gesagt werden. Im Gegensatz dazu wird durch die drei Dilignole (6) bis (8) eine Bindungsart (β -1-Bindung) bewiesen, die *Freudenberg* im Konstitutionsschema des Fichtenlignins zunächst nicht berücksichtigte^[17], da das entsprechende Dilignol unter den Dehydrierungsprodukten des Coniferylalkohols nicht gefunden worden war. Später konnte es in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden^[30]. Aufgrund der Ergebnisse des Ligninabbaus mit Thioessigsäure (s. Abschnitt 4) kann jedoch gesagt werden, daß die β -1-Bindung eine der wichtigsten Bindungsarten im Lignin ist. Die Diskrepanz erklärt sich aus der geringen Neigung des Coniferylalkohols, am C-Atom 1 unter Abspaltung des Propenylrestes zu kuppeln. Erst wenn eine gesättigte Seitenkette mit α -ständiger Hydroxygruppe vorliegt, kommt die β -1-Kupplung stärker ins Spiel^[27, 31]. Die Bedingungen für die β -1-Kupplung sind daher eine hohe Konzentration an vorgebildeten Oligomeren bei geringer Coniferylalkohol-Konzentration, wie sie in der Pflanze vorliegen.

4. Ligninabbau mit Thioessigsäure

Da unter den Bedingungen der milden Hydrolyse (s. Abschnitt 3) nur ein teilweiser Ligninabbau stattfindet, können aus den Ausbeuten an Abbauprodukten (s. Abb. 1) keine Aussagen über die mengenmäßige Beteiligung der drei gefundenen Bindungsarten im Lignin gemacht werden. Außerdem ist zu erwarten, daß nicht alle Bindungsarten erfaßt werden. Zur Aufstellung eines Konstitutionsschemas ist es daher erforderlich, das Lignin vollständig zu niedermolekularen Spaltprodukten abzubauen, die einer Strukturaufklärung zugänglich sind. Aufgrund des Konstitutionsschemas von *Freudenberg* sollte ein durchgreifender Ligninabbau nur dann erfolgen, wenn es gelingt, die β -O-4-Bindungen unter Vermeidung von Kondensationsreaktionen zu spalten. Die Verwirklichung dieser Vorstellungen ist uns auf dem folgenden Wege gelungen^[32] (Abb. 2).

Dimere Ligninmodellsubstanzen (15) mit einer β -O-4-Bindung ergeben bei 20°C mit Thioessigsäure und katalytischen Mengen Bortrifluorid in hohen Ausbeuten die *S*-Benzylthioacetate (16)^[33]. Nichtbenzyllische Hydroxygruppen werden in *O*-Acetate überführt. Es ist anzunehmen, daß sich unter dem Einfluß des Bortrifluorids zuerst Benzyl-Kationen bilden, die sofort mit der nucleophilen Thioessigsäure oder deren Anion reagieren. Durch Verseifung der Thioacetate mit 2N NaOH bei 60°C entstehen als Zwischenstufen Benzylthiolat-Ionen (17), in denen der nucleophile Schwefel das benachbarte β -Kohlenstoffatom unter Verdrängung des Phenolat-Ions angreift^[34]. Das dabei entstehende Thiiran (18) polymerisiert zu Thioäthern (19), wobei es teilweise auch zur Abspaltung des γ -Kohlenstoffs als Formaldehyd kommen kann. Aus dimeren Modellsubstanzen werden in unterschiedlichen Ausbeuten Dithiane erhalten^[33]. Der Austausch des Schwefels in den Thioäthern (19) gegen Wasserstoff gelingt mit Raney-Nickel^[35].

Das Resultat dieses Abbaus ist die gezielte Spaltung der β -O-4-Bindungen im Lignin unter schonenden Bedingungen, die Sekundärreaktionen ausschließen. Zugleich werden die Sauerstofffunktionen an C- α und C- β gegen Wasserstoff ausge-

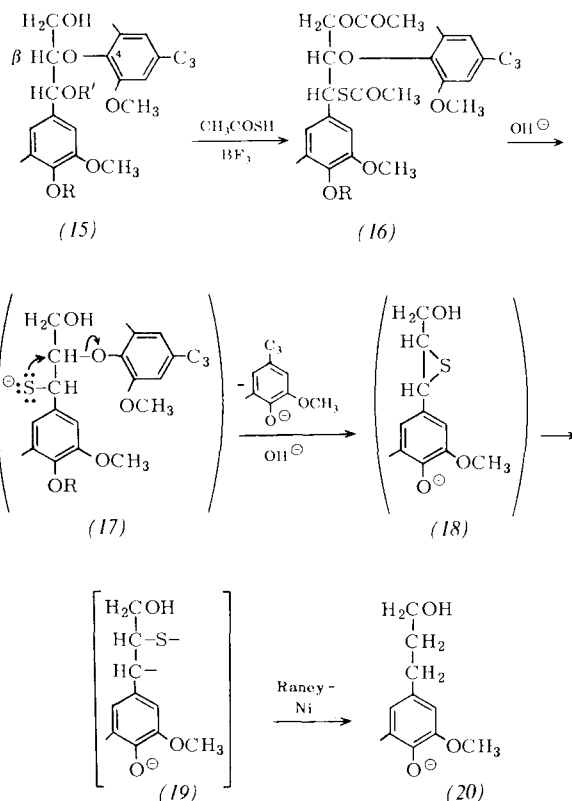


Abb. 2. Spaltung der β -O-4-Bindung beim Ligninabbau mit Thioessigsäure.

tauscht. Da außerdem auch die Chiralitätszentren an diesen Kohlenstoffatomen beseitigt werden, erhält man als Endprodukte dieses Abbaus sterisch einheitliche Verbindungen, die meistens kristallisieren oder sich chromatographisch gut reinigen lassen, was im Hinblick auf die aus Lignin erhaltenen komplizierten Abbaugemische von Bedeutung ist.

Beim Ligninabbau wurde von feingemahlenem, mit Aceton/Wasser (9:1) vorextrahiertem, über P_2O_5 getrocknetem Holz ausgegangen. Ließ man auf dieses zunächst Thioessigsäure/Bortrifluorid und anschließend 2N NaOH einwirken, so gingen sowohl bei Buchenholz (*Fagus sylvatica*)^[36] als auch bei Fichtenholz (*Picea excelsa*)^[32] das Lignin und die Hemicellulosen vollständig in Lösung. Die Behandlung der alkalischen Lösung mit Raney-Nickel ergab aus dem Lignin ein in Essigester vollständig lösliches Gemisch phenolischer Abbauprodukte, von dem sich die Hemicellulosen durch Ausschütteln mit Wasser abtrennen ließen. Die Abbauprodukte des Lignins wurden dann durch Gelpermeation an Sephadex LH-20 in fünf Fraktionen (A-E) unterschiedlicher Molekülgröße aufgetrennt. Über die Anteile dieser Fraktionen gibt Tabelle 1 Auskunft.

Wie Tabelle 1 zeigt, sind 91% des Buchenlignins zu Monobis Tetralignolen abgebaut worden. Aus der Molekulargewichtsverteilung des oligomeren Anteils (Fraktion A) geht hervor^[36], daß dieser zu 99% aus Molekülen mit einem Molekulargewicht unter 2000 besteht. Fichtenlignin ergibt nicht 91%, sondern nur 77% monomere bis tetramere Phenole (B-E)^[32].

Die chromatographische Trennung der aus Buchenlignin erhaltenen Monomerfraktion (E) ergab 49% 2,6-Dimethoxy-4-propyl-phenol, 14% 2-Methoxy-4-propyl-phenol und 12% dreier weiterer identifizierter Monolignole. Da die Hydroxygruppen an den Seitenketten der C_9 -Einheiten während des

Tabelle 1. Ausbeuten der aus 100 g Buchenholz erhaltenen Fraktionen A–E (Einzelheiten s. Text).

Fraktion	A oligomer	B tetramer	C trimer	D dimer	E monomer
Ausb. [g]	2.91	1.71	3.49	8.03	15.94
Anteil an der Gesamtausbeute [%]	9.1	5.3	10.9	25.0	49.7

Abbaus größtenteils entfernt werden, entspricht der Anteil an isolierten, einheitlichen Monolignolen etwa 40% des Lignins.

Außerdem konnten alle zwanzig in Fraktion D in faßbarer Menge vorkommenden Dilignole isoliert und strukturell aufgeklärt werden^[37]. Sie sind in Abbildung 3, zu Strukturtypen zusammengefaßt, in der Reihenfolge abnehmender Ausbeuten

5. Konstitutionsschema des Buchenlignins

Aus Modellversuchen geht hervor^[33], daß mit Thioessigsäure nur Ätherbindungen an C- α und C- β gespalten werden, während γ -ständige Hydroxymethylgruppen teilweise als Formaldehyd abgespalten oder zu Methylgruppen reduziert werden. Die in Abbildung 3 wiedergegebenen Dilignole, die

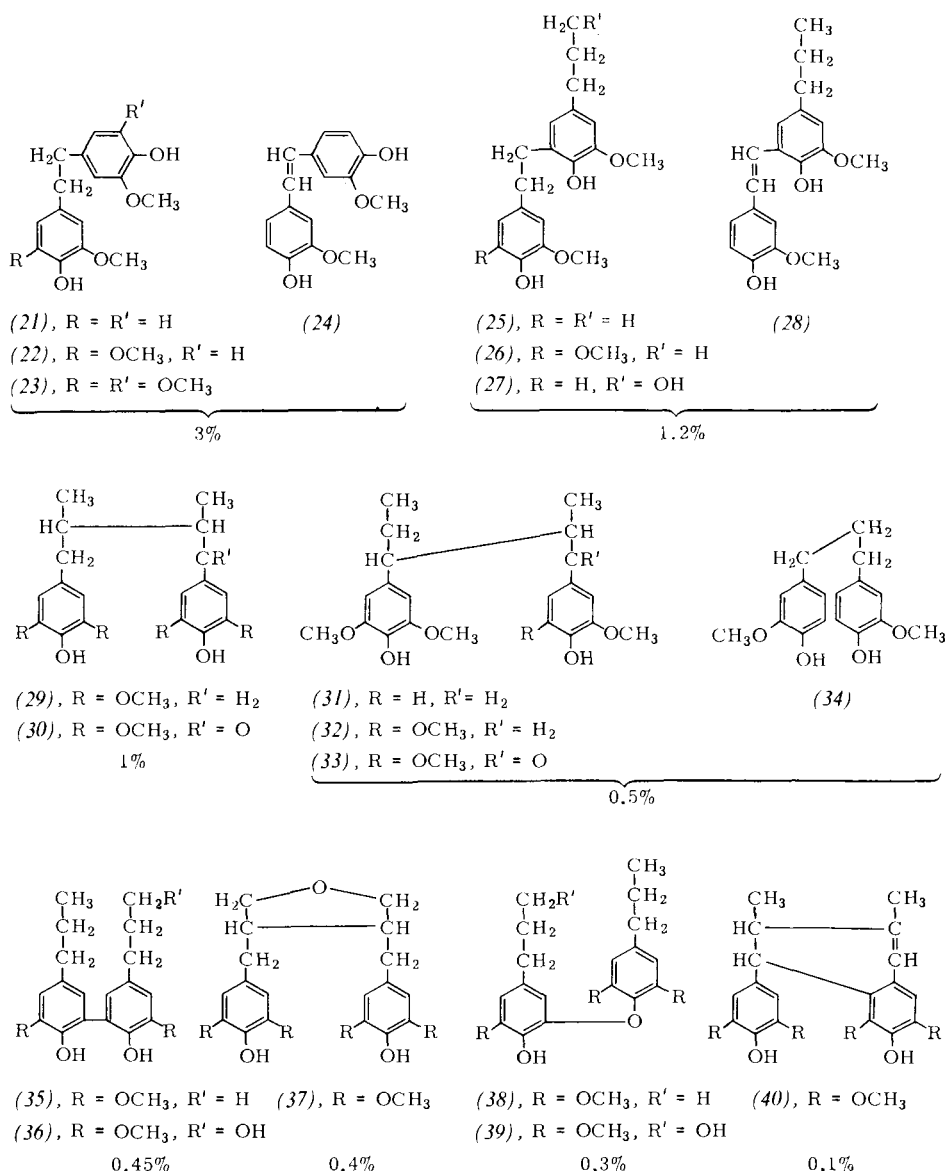


Abb. 3. Durch Abbau mit Thioessigsäure aus Buchenlignin erhaltene Dilignole. Die unter den Formeln angegebenen Ausbeuten an analysereinen Verbindungen (Mittelwerte aus mehreren Ansätzen) beziehen sich auf Lignin.

angeordnet. Bei der chromatographischen Isolierung der Dilignole treten erwartungsgemäß Ausbeuteverluste auf. Das Verhältnis der Ausbeuten ändert sich während der Isolierung aber wohl nicht wesentlich.

keine derartigen Ätherbindungen enthalten, lassen sich daher eindeutig dimeren Struktureinheiten im Lignin zuordnen. Ferner läßt sich der Anteil derjenigen Bindungen, die während des Ligninabbaus mit Thioessigsäure gespalten werden, aus den

in Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten an monomeren bis oligomeren Phenolen berechnen. Besäße das Lignin einen kettenförmigen, unverzweigten Aufbau, so läge der Anteil der gespaltenen Bindungen bei 67%[*]. Da im Lignin jedoch sowohl vernetzte, dreifach gebundene als auch endständige C₉-Einheiten vorkommen, wobei im Buchenlignin, letztere überwiegen sollten, dürften etwa 65% der Bindungen im Buchenlignin während des Abbaus mit Thioessigsäure gespalten werden.

(insgesamt 35%) im Lignin in dem Verhältnis vorkommen, das durch die Ausbeuten an Dilignolen (Abb. 3) gegeben ist, so lassen sich die Anteile für zehn Arten von Bindungen zwischen den Phenylpropan-Einheiten des Buchenlignins abschätzen (Tabelle 2).

Unter Zugrundelegung der aus Tabelle 2 ersichtlichen Bindungsanteile wurde ein Konstitutionsschema für das Buchenlignin entworfen (Abb. 4).

Tabelle 2. Anteile der Bindungsarten im Buchenlignin.

Bindungsart	Dilignole	Anteil [%]
Nichtcyclische α - und β -Äther		65
β -1-Bindungen (1,2-Diarylpropan-Einheiten)	(21)–(24)	15
β -5-Bindungen (Phenylcumarane-Einheiten)	(25)–(28)	6
β - β -Bindungen (Syringaresinol- und Pinoresinol-Einheiten)	(29), (30)	5
α - β -Bindungen	(31)–(34)	2,5
5-5-Bindungen (Biphenyl-Einheiten)	(35), (36)	2,3
β - β -Bindungen in Dibenzyl-tetrahydrofuran-Einheiten	(37)	2
5-O-4-Bindungen (Diphenyläther-Einheiten)	(38), (39)	1,5
β - β - und α -6-Bindungen (Tetralin-Einheiten)	(40)	0,5

Aus dem Gesagten folgt, daß diese Zahl gleichgesetzt werden kann mit dem Anteil an α - und β -Ätherbindungen im Buchenlignin. Nimmt man nun an, daß die nichtgespaltenen Bindungen

Das Konstitutionsschema besteht aus 25 C₉-Einheiten, von denen sechs (5/6, 9/10, 24/25) teilweise durch die eingeklammerten Dilignoleinheiten zu ersetzen sind. Das Schema zeigt einen

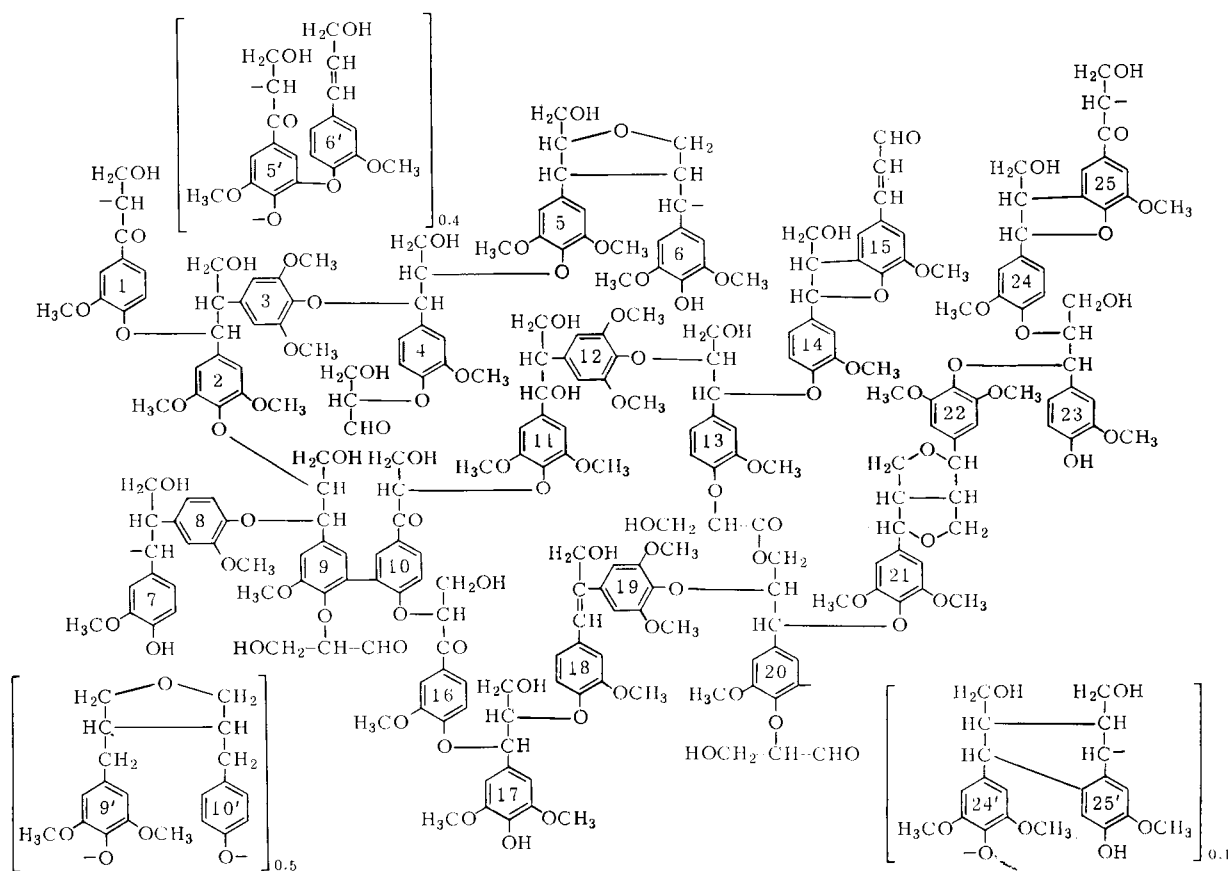


Abb. 4. Konstitutionsschema des Buchenlignins. Die C₉-Einheiten sind durchnummeriert. Einzelheiten s. Text.

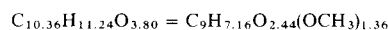
[*] Da während des Abbaus nur α - und β -Ätherbindungen gespalten werden, die von den C₃-Seitenketten der C₉-Einheiten im Lignin ausgehen, bedeutet ein ca. 50proz. Gewichtsanteil an monomeren Phenolen (Fraktion E, Tabelle 1), daß die Hälfte aller C₉-Einheiten im Buchenlignin ausschließlich über Ätherbindungen dieses Typs miteinander verbunden ist. Weitere 25% der C₉-Einheiten, die als Dimere (D) erhalten wurden, müssen zur Hälfte an solchen Ätherbindungen beteiligt sein. Rechnet man die Anteile an trimeren (C) und tetrameren (B) Phenolen mit jeweils $1/3 \times 11\%$ bzw. $1/4 \times 5\%$ hinzu, so kommt man auf ca. 67% Ätherbindungen [36].

repräsentativen Ausschnitt aus einem etwa zehn- bis zwanzigmal größeren Molekül des Buchenlignins, in dem die angenommenen zehn Bindungsarten statistisch verteilt sind. Die durch eine β -Ätherbindung an die C₉-Einheiten 4, 9, 13 und 20 gebundenen Glycerinaldehyd- oder Glycerinsäurereste, die beim Abbau nicht erfaßt werden, sind zwangsläufig aufgrund des Vorkommens der β -1-Dilignoleinheiten 2/3, 7/8, 11/12

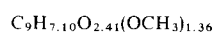
und 18/19 anzunehmen, bei deren Bildung sie durch Abspaltung einer C₃-Seitenkette entstehen^[27, 31]. Im Fichtenlignin konnten diese Glycerinaldehyd- β -Äther nachgewiesen werden^[38]

Die in Abbildung 4 angegebene Konstitution (Bruttoformel C₂₅₉H₂₈₁O₉₅) läßt sich durch die oxidative Kupplung eines Gemisches aus vierzehn Molekülen Coniferylalkohol (1), zehn Molekülen Sinapinalkohol (2) und einem Molekül *p*-Cumaralkohol [(1), mit H anstelle von OCH₃] erklären, wobei 59 Wasserstoffatome (= 2.36 pro C₉-Einheit) entfernt und 11 Moleküle Wasser addiert werden.

Teilt man die Bruttoformel des Schemas durch 25 und eliminiert die Methoxygruppen, so erhält man



als mittlere Zusammensetzung der C₉-Einheit des Konstitutionsschemas. Der Unterschied zu der aus der Elementaranalyse berechneten mittleren Zusammensetzung der C₉-Einheit von natürlichem Buchenlignin^[18]



beträgt nur 3 % Wasser und liegt damit innerhalb der Fehlergrenze.

6. Physikalische Methoden zur Konstitutionsermittlung

6.1. UV-Spektren und Ionisations- $\Delta\epsilon$ -Kurven

Das UV-Spektrum^[39] von Buchenlignin („milled wood lignin“, MWL) unterscheidet sich nur wenig von dem anderer Laubholzlignine. Eine geringfügige Verschiebung des Maximums von 280 nm nach 277 nm gegenüber den Nadelholzligninen läßt sich auf den Einfluß der Syringylreste (3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-phenyl-) zurückführen, die im Nadelholzlignin fehlen.

Die Ionisations- $\Delta\epsilon$ -Kurve^[39] (Differenz der Extinktionen in alkalischer und neutraler Lösung) des Buchenlignins besitzt drei Maxima: Ein flaches und über den Bereich von 320 bis 400 nm reichendes Maximum läßt sich phenolischen C₉-Einheiten mit konjugierten Carbonyl- und Vinylgruppen in den Seitenketten oder Biphenyleinheiten zuordnen^[40], deren Absorptionsbereiche sich überlagern. Zwei weitere Maxima bei 253 und 300 nm werden phenolischen Einheiten in nichtkonjugierten Systemen zugeschrieben. Weitere Differenzspektren können nach Reduktion mit NaBH₄ (Reduktions- $\Delta\epsilon$ -Kurven) oder nach katalytischer Hydrierung (Hydrierungs- $\Delta\epsilon$ -Kurven) erhalten werden^[41].

Vor kurzem haben Šuty[†] und Golis^[42] die Werte für phenolische und nichtphenolische Zimtaldehyd-, Zimtalkohol-, α -Keto- und Biphenyl- sowie für nichtkonjugierte Einheiten im Buchenlignin aus den Differenzspektren von hydriertem und sulfoniertem Buchen-MWL berechnet. Der gravierendste Unterschied zu dem in Abbildung 4 angegebenen Konstitutionsschema besteht hinsichtlich der Zahl der Biphenyl-(5-5)-Bindungen, die mit 20 pro 100 C₉-Einheiten angegeben wird (vgl. Tabelle 2: 2.5 %). Da Angaben über die Herstellungsbedingungen der verwendeten Ligninsulfonsäure fehlen, kann über die Ursachen dieser Diskrepanz nicht diskutiert werden. Der von Šuty[†] und Golis aus dem durch Acidolyse erhaltenen Differenzspektrum berechnete Wert für Phenylcumaran-(Phenyl-2,3-dihydro-1-

benzofuran)-Einheiten (7 %) stimmt dagegen gut mit dem von uns erhaltenen Wert (6 %, Tabelle 2) überein. Es sei angemerkt, daß die Methode der Berechnung von Struktureinheiten im Buchenlignin aus UV-Differenzspektren infolge der vielen chromophoren Systeme in Laubholzligninen eine Reihe von Unsicherheitsfaktoren enthält und leicht zu Fehlschlüssen führen kann.

6.2. IR-Spektren

Das wenig strukturierte IR-Spektrum^[18] des Buchenlignins besitzt zwei Banden mittlerer Intensität im Bereich der Carbonylschwingungen bei 1667 und 1750 cm⁻¹, die ineinander übergehen. Erstere läßt sich α -Carbonyl- und Zimtaldehydgruppen zuordnen, von denen im Konstitutionsschema 4.8 (1.9 % aller C-Atome) vorkommen. Die nach kleineren Wellenzahlen verbreiterte Bande bei 1750 cm⁻¹ kann den drei aliphatischen Aldehydgruppen und der einen aliphatischen Estergruppe des Schemas (Abb. 4) zugeschrieben werden. Das ¹³C-Spektrum (s. Abschnitt 6.4) von Buchen-MWL zeigt jedoch auch Acetylgruppen an, die wahrscheinlich an Hemicellulosen gebunden sind^[43], von denen sich Buchenlignin nur sehr schwer vollständig trennen läßt. Aus diesem Grunde haben wir Buchen-MWL vor der Elementaranalyse 30 min mit 0.2proz. Schwefelsäure gekocht.

6.3. ¹H-NMR-Spektren

Die hochauflösende ¹H-NMR-Spektroskopie hat bei der Strukturaufklärung niedermolekularer Abbauprodukte des Lignins wertvolle Dienste geleistet^[29, 37, 44]. Bei der Auswertung von Ligninspektren muß jedoch beachtet werden^[44–46], daß infolge erhöhter Viskosität der Meßlösungen und stark eingeschränkter Beweglichkeit der hochmolekularen, vernetzten Ligninmoleküle größere Relaxationszeiten zu einer Linienverbreiterung und eventuell auch zu einer Abnahme der Linienintensitäten führen können. Eine Linienverbreiterung und Überlappung der Signale ergibt sich auch aufgrund von Spin-Spin-Kopplungen, Chiralitätszentren, sterischen Wechselwirkungen und aufgrund der außerordentlichen Kompliziertheit der Ligninstruktur.

Selbst in Bereichen des Ligninspektrums, in denen keine Überlappungen der Signale verschiedener Protonenarten zu erwarten sind, macht das ungünstige Intensitätsverhältnis der Signale die quantitative Bestimmung einer bestimmten Protonenart unmöglich. Dies trifft für die α -Protonen in Phenylcumaran-Einheiten zu [$\text{H}-\alpha$ in den C₉-Einheiten 14 und 24 in Abb. 4], die in einem Bereich (δ = 5.18–5.74 ppm) absorbieren, in dem keine anderen Protonen des Lignins absorbieren sollten. Aus der relativen Intensität dieses Bereichs im NMR-Spektrum des Buchenlignins wurde der Anteil dieser Protonen zu 3.18 pro 100 C₉-Einheiten bestimmt^[42]. Bedenkt man jedoch, daß in 100 C₉-Einheiten etwa 1100 Protonen vorhanden sind und daß das „Molekulargewicht“ dieser 100 C₉-Einheiten 19656.4 beträgt, so dürfte die Leistungsfähigkeit der Methode hier überfordert sein.

Dagegen sollte sich aus den Intensitätsverhältnissen der stärksten Signale im Spektrum das Verhältnis der aromatischen zu den Methoxyprotonen halbquantitativ bestimmen lassen^[45, 46]. Geht man von acetyliertem Lignin aus, so können

die aliphatisch und die aromatisch gebundenen Acetoxygruppen in diesen Vergleich einbezogen werden. Tabelle 3 gibt Auskunft über die relativen Intensitäten der Bereiche, in denen diese Protonenarten absorbieren.

Tabelle 3. Intensitätsverhältnis der wichtigsten Signale im ^1H -NMR-Spektrum des acetylierten Buchenlignins (chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS).

Protonenarten	δ	$I_{\text{rel.}}$	Anzahl der Gruppen
aromat. und α -Vinyl-H	6.3–7.6	2.5	1.1
Methoxy-H	3.5–4.0	4.1	1.36
aromat. gebundene Acetoxy-H	2.2–2.4	0.9	0.3
aliphat. gebundene Acetoxy-H	1.8–2.2	4.6	1.53

Aus Tabelle 3 ergeben sich für die C_9 -Einheit im Buchenlignin (oder pro 1.36 Methoxygruppen) 2.5 aromatische und α -Vinylprotonen, 0.3 phenolische und 1.53 alkoholische Hydroxygruppen. Demgegenüber enthält das Konstitutionsschema (Abb. 4) 2.55 aromatische und α -Vinylprotonen, 0.15 phenolische und 0.94 alkoholische Hydroxygruppen pro C_9 -Einheit. Die Abweichungen bei den Hydroxygruppen ergeben sich einerseits aus Kohlenhydratanteilen im Buchen-MWL, die sich beispielsweise thermofraktographisch nachweisen lassen^[47], andererseits wird nach der Methode von Björkman^[48] nur etwa ein Drittel des Lignins aus dem Holz als lösliches MWL erhalten. Der nichtlösliche, im Holz verbleibende Teil des Lignins ist stärker vernetzt^[49] und dürfte auch weniger freie Phenolgruppen besitzen^[1]. Außerdem sollten die im Konstitutionsschema angenommenen Benzyl-arylätherbindungen (0.28 pro C_9 -Einheit) als schwächste Bindungsstellen zwischen den C_9 -Einheiten auch beim mechanischen Ligninabbau während der Vibrationsmahlung zur Herstellung des „milled wood lignin“ (MWL) bevorzugt gespalten werden, wodurch ebenfalls freie Phenolgruppen entstehen.

6.4. ^{13}C -NMR-Spektren

Gegenüber der ^1H -NMR-Spektroskopie bietet die PFT- ^{13}C -NMR-Spektroskopie^[50] den Vorteil der wesentlich besseren Linientrennung infolge einer etwa zwanzigfachen Feldverbreiterung und einer Spin-Spin-Entkopplung. Abbildung 5a zeigt das ^1H -breitbandentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von Buchen-MWL.

Die chemischen Verschiebungen fast aller im Konstitutionsschema (Abb. 4) vorkommenden Kohlenstoffatome konnten aus den ^{13}C -NMR-Spektren von über fünfzig Ligninmodellsubstanzen ermittelt werden^[51]. Sie sind in Tabelle 4 den δ -Werten aus dem Ligninspektrum (Abb. 5a) gegenübergestellt.

Nicht berücksichtigt sind in Tabelle 4 lediglich die Carbonyl-Kohlenstoffatome der drei verätherten Glycerinaldehyd- (C_3) -Einheiten an den C_9 -Einheiten 4, 9 und 20 sowie die Kohlen-

stoffatome α , β und γ in der C_9 -Einheit 5 des Konstitutionsschemas (Abb. 4), für die bisher keine geeigneten Vergleichssubstanzen zur Verfügung stehen. Ferner wurden in Tabelle 4 die α -Kohlenstoffatome in Benzyläthern und in nichtverätherten Benzylalkoholen nicht unterschieden.

Aufgrund der aus den ^{13}C -NMR-Spektren der Modellsubstanzen ermittelten δ -Werte (Tabelle 4) läßt sich für das Konstitutionsschema (Abb. 4) ein „berechnetes Spektrum“ zeichnen (Abb. 5b), in dem die Signale als Striche dargestellt sind, deren Höhe die Anzahl der entsprechenden Kohlenstoffatome

Tabelle 4. Vergleich der ^{13}C -chemischen Verschiebungen (δ) von Buchenlignin mit den aufgrund des Konstitutionsschemas (Abb. 4) zu erwartenden Werten. Die bei der Zuordnung angegebenen Zahlen sind die Nummern der C_9 -Einheiten des Konstitutionsschemas.

Lignin δ [ppm] I [a]	Für das Konstitutionsschema berechnete Werte δ [ppm] C_9 [b] Zuordnung
195.2 s	195 4.8 C- α in 1,5',10,16,25; C- γ in 15 (C- α in Vanillin)
192.7 s	
171.8 m	172 1 O—C=O in aliphat. Ester zwischen 13 u. 20
	165 0.5 C-4 in 10
162.0 ss	161 1.4 C-4 in 10'; C-5 in 25
154.5 sst	154.5 20.3 C-3 + C-5 in 2,3,5,5',9',11,12,19,21,22,24'; C-4 in 1,16; C- α in 15
152.9 ss	152 1.4 C-4 in 6',18
150.6 s	150.4 7.9 C-4 in 4,8,13,14,20,24; C-3 in 1,16
148.5 m	148.5 13.7 C-3 in 4,6',7,8,9,13,14,18,20,23,24; C-3 + C-5 in 6,17; C-4 in 9
146.6 s	147 3.1 C-4 in 7,15,23,25'
144.8 ss	145 1.4 C-3 in 25,25'; C-4 in 5'
	142 1.9 C-4 in 19,25
138.7 m	138.5 12.5 C-4 in 2,3,5,11,12,9',21,22,24'; C-1 in 2,11,21,22,24',25'; C-3 in 15; C-6 in 25'
136.0 m	136 7.0 C-1 in 4,9,13,14,20,24; C-4 in 6,17
133.6 s	134 7.7 C-1 in 3,5,6,7,9',12,17,19,23
132.7 s	132 7.9 C-1 in 1,6',8,10,10',18; C- β in 15,18; C-2 in 10; C- α in 18
130.2 s	130 3.8 C-1 in 15,16,5'; C-5 in 15; C- α in 6'
129.0 s	128 2.0 C-5 in 9; C-2 + C-6 in 10'; C-6 in 10
126.7 ss	126.3 3.8 C-6 in 1,16; C-1 in 25; C-3 in 10; C- β in 6'
	123 2.4 C-6 in 6',8,18
120.1 m	120 6.9 C-6 in 4,7,13,14,20,23,24
	119 1 C-6 in 9; C-5 in 10
117.5 s	118 1 C-6 in 15
115.6 m	116 4 C-5 in 7,23; C-2 in 8; C-3 + C-5 in 10'
	115 6.9 C-5 in 4,13,14,18,20,24; C-2 in 16
113.8 ss	114 2.4 C-5 in 8,6'; C-2 in 1
	113 7 C-2 in 4,13,14,20,24; C-5 in 1,16,25'
112.0 m	111.6 4 C-2 in 6',7,9,18,23,25'
	110 1 C-2 in 15
107.1 m	108 5.9 C-2 + C-6 in 3,5',12,24'; C-6 in 25
105.1 sst	105 15.4 C-2 + C-6 in 2,5,6,9',11,17,19,21,22
	104 0.9 C-2 in 25
88.1 ss	88 1.9 C- α in 14,24
86.8 st	87 12.2 C- β in 4,9,13,17,20,23; C- α in 6,21,22,25'; C- β in C_3 -Einheiten an 4,9,13,20
85.8 ss	
81–84 s	83 3.9 C- β in 1,5',10,16,25
75 s	75 3 C- α in 2,7,11
73.3 sst	73 9.2 C- α in 4,9,13,17,20,23; C- γ in 6,9',10',21,22
	64.8 5.1 C- γ in 2,7,11,14,24,24',25'
63.8 m	63.8 8.3 C- γ in 1,5',6',10,16,18,25; C- β in 2,7,11
61.3 sst	61.8 9.5 C- γ in 4,9,13,17,20,23; C- γ in C_3 -Einheiten an 4,9,13,20
56.3 sst	56.3 33.8 OCH_3 ; C- α in 24'
54.5 s	55 2.7 C- β in 6,21,22,25'
	54 2 C- β in 14,24,24'
52.3 ss	
46.8 ss	47 1 C- β in 9',10'
	40 1 C- α in 9',10'
20.8 m	(CH_3 in OCOCH_3)

[a] s = schwach, m = mittel, st = stark, ss = sehr schwach, sst = sehr stark.

[b] Gesamtzahl der zugeordneten Kohlenstoffatome bezogen auf das gesamte Konstitutionsschema (C_{259}).

angibt. Da hierbei der Kern-Overhauser-Effekt und die longitudinalen Relaxationszeiten (T_1) unberücksichtigt bleiben, lassen sich die Strichhöhen im „berechneten Spektrum“ (Abb. 5b) mit den Intensitäten der Signale im Ligninspektrum (Abb. 5a) nur qualitativ vergleichen. Dagegen sollten die chemischen Verschiebungen in den beiden Spektren nicht wesentlich voneinander abweichen. Daß diese Forderung bis auf wenige, erklärbare Ausnahmen erfüllt ist, ergibt sich aus einem Vergleich der Spektren sowie der δ -Werte in Tabelle 4.

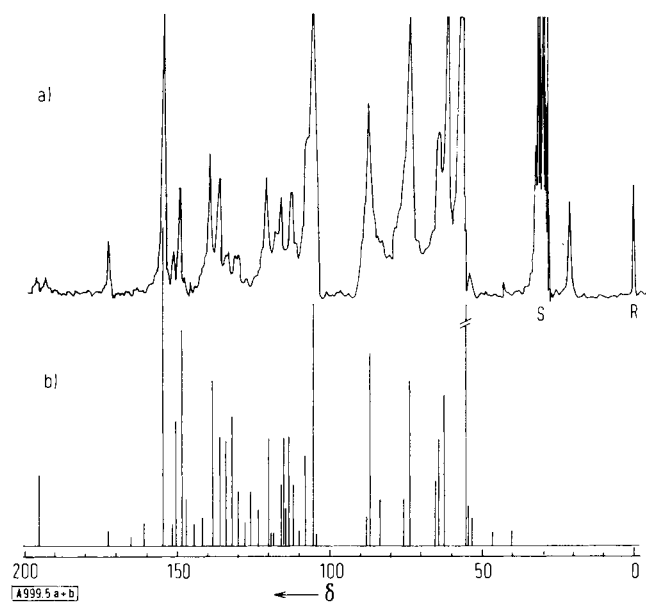


Abb. 5. a) 25.2 MHz-PFT- ^{13}C -NMR-Spektrum einer 20proz. Lösung von Buchenlignin (MWL) in Hexadeuterioacetone/ D_2O (9:1), aufgenommen mit einem Varian-XL-100-15-Spektrometer. δ -Werte in ppm von TMS nach tieferem Feld. b) „Berechnetes ^{13}C -NMR-Spektrum“ des Konstitutionsschemas (Abb. 4). Erläuterungen s. Text. S = Aceton, R = TMS.

Das nur im Ligninspektrum (Abb. 5a) auftretende schwache Signal bei 192.7 ppm läßt sich einer α -Aldehydgruppe (z. B. im Vanillin) zuordnen, wie sie in dem bei der milden Hydrolyse erhaltenen Dilignol (12) (Abb. 1) vorkommt. In das Konstitutionsschema (Abb. 4) wurde sie jedoch nicht aufgenommen, da sie sich biogenetisch nur unter der Annahme von Vanillin als zusätzlicher monomerer Lignin-Vorstufe erklären läßt. Ob eventuell die Glycerinaldehydgruppen des Konstitutionsschemas für diese Bande verantwortlich sind, kann bisher nicht entschieden werden. Die beiden Signale mittlerer Intensität bei 171.8 und 20.8 ppm lassen sich Acetylgruppen zuordnen, die wahrscheinlich an noch vorhandene Hemicellulosereste gebunden sind^[43]. Bei Verwendung von deuteriertem Dioxan als Lösungsmittel besitzt die Bande bei 171.8 ppm eine Schulter, die dem im Konstitutionsschema zwischen den C_9 -Einheiten 13 und 20 angenommenen Estercarbonyl-C-Atom zugeordnet werden kann. Alle übrigen Signale des Lignin- ^{13}C -NMR-Spektrums unterscheiden sich von denen des „berechneten Spektrums“ um höchstens 1 ppm.

7. Ausblick

Lignin ist ein hochmolekularer Naturstoff, bei dessen Bildung der letzte Schritt eine radikalische Kupplung von Monomerbausteinen ist, die nicht enzymatisch gesteuert wird. Daher unterscheidet sich das Lignin von anderen Naturstoffen, wie

den Proteinen, den Nucleinsäuren oder den Polysacchariden, bei denen die Art der Verknüpfung und die Reihenfolge der Bausteine festliegt, während beim Lignin mindestens zehn Arten von Bindungen statistisch verteilt vorkommen. Ein Konstitutionsschema des Lignins kann daher nur die mittlere Verteilung dieser Bindungen wiedergeben, die bereits in der Elementaranalyse zum Ausdruck kommen muß. Trotzdem sollte das vorgeschlagene Konstitutionsschema (Abb. 4), für dessen Aufstellung allein die Ergebnisse des Ligninabbaus berücksichtigt wurden, biogenetisch erklärbar sein. Die Erfüllung dieser Forderung liefert einen weiteren Beweis für die Richtigkeit des von *Freudenberg* vorgeschlagenen Bildungswegs des Lignins durch eine oxidative Kupplung von *p*-Hydroxymethylalkoholen.

Ein außerordentlich wertvolles Hilfsmittel für zukünftige Strukturuntersuchungen an Ligninen anderer Herkunft, für taxonomische Studien sowie für Untersuchungen über die chemischen Veränderungen des Lignins während der technischen Holzaufschlußverfahren liefert die ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Aufgrund der Spektren von über fünfzig Ligninmodellsubstanzen lassen sich alle wichtigen Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren von Coniferen- und Laubholzligninen zuordnen. Ferner gestattet ein Intensitätsvergleich der sich entsprechenden Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren verschiedenartiger Lignine interessante Strukturvergleiche. Die von uns hier angewendete Methode des Vergleichs von berechnetem und gefundenem Spektrum läßt sich auch auf andere Lignine übertragen.

Wir sind uns darüber im klaren, daß jede Ligninformel verbesserungsfähig ist. Das gilt in unserem Falle besonders für die sich zwangsläufig bei der Aufstellung des Schemas ergebende Anzahl der freien Phenolgruppen sowie der Benzylalkohol- und Benzyläthergruppen, für die zuverlässige analytische Bestimmungen noch ausstehen. Den Wert des vorgeschlagenen Konstitutionsschemas sehen wir in erster Linie in der sich klärenden, über hundert Jahre im Dunkeln liegenden Vorstellung von der Struktur des Lignins, an der Chemiker, Botaniker, Forstwissenschaftler und Holztechnologe gleichermaßen interessiert sein dürften. Beispielsweise ließen sich vor kurzem^[52] die Verfärbungen von ligninhaltigen Zellstoffen zwanglos mit unserem Schema erklären.

Das große Problem der technischen Ligninverwertung, das im Hinblick auf die Umweltverschmutzung gerade heute sehr aktuell ist, stellt nach wie vor eine Herausforderung für den Zellstoff- und Ligninchemiker dar. Das hier wiedergegebene Formelbild erklärt die Schwierigkeit eines wirtschaftlichen Ligninabbaus zu technisch verwertbaren niedermolekularen Produkten. Es sollte aber vielleicht auch anregen, nach neuen Wegen zu suchen. Bisher werden in nur sehr begrenztem Umfange Vanillin und einige Schwefelverbindungen, wie Methanthiol, Dimethylsulfid und seine Folgeprodukte, aus Abfällen der Zellstoffabriken erhalten. Die hydrogenolytische „Ligninverflüssigung“^[53] bei hohen Temperaturen und Wasserstoffdrücken hat sich technisch bisher nicht durchsetzen können, wohl weil das Produkt zu starke Konkurrenten im Erdgas und Erdöl hat. Es läßt sich aber bereits heute absehen, daß eines Tages auf Lignin als ständig von der Natur nachgelieferter organischer Rohstoff zurückgegriffen werden muß.

In hochmolekularer Form wird das Lignin gegenwärtig als Zusatzmittel für Bohrschlamm, Zement, Akkumulatorplatten, synthetische Harze und Kautschuk, ferner als Emulgiermittel, als Bindemittel für Straßenbeläge und die Brikettierung oder

Pelletisierung von Erzen, Kohle und Futtermitteln, als Klebstoff für Fußbodenbeläge und für viele andere Zwecke verwendet. Der Gesamtverbrauch macht jedoch nur einen geringen Teil des insgesamt produzierten Lignins aus.

Vor kurzem haben wir gefunden^[54], daß wasserlösliche Ligninsulfonsäuren der technischen Sulfitablaugen aufgrund ihres Gehaltes an Phenolgruppen mit freier *ortho*-Position durch oxidative Kupplung unter milden Bedingungen wirksam vernetzt und dadurch wasserunlöslich werden. Die Produkte lassen sich als Ionenaustauscher verwenden. Außerdem wurden Holzspäne mit Sulfitablauge in Gegenwart eines Oxidationsmittels und eines Katalysators zu Spanplatten mit sehr guten Festigkeiten und befriedigendem Feuchtigkeitsverhalten gepreßt. Da der gegenwärtige Holzverbrauch für Spanplatten in der Bundesrepublik Deutschland etwa in der gleichen Größenordnung liegt wie der für die Zellstoffgewinnung, könnte sich hier ein adäquates Anwendungsgebiet für das in den Zellstoffabriken anfallende Lignin ergeben.

Eingegangen am 10. April 1973,
ergänzt am 24. Oktober 1973 [A 999]

- [1] Pulp and Paper 42, „18th Annual World Review“ (1968).
- [2] K. Freudenberg u. A. C. Neish: Constitution and Biosynthesis of Lignin. Springer, Berlin 1968.
- [3] K. V. Sarkanen u. C. H. Ludwig: Lignins. Wiley-Interscience, New York 1971.
- [4] F. E. Brauns: The Chemistry of Lignin. Academic Press, New York 1952; F. E. Brauns u. D. A. Brauns: The Chemistry of Lignin, Supplement Volume. Academic Press, New York 1960.
- [5] F. Schütz, P. Sarten u. H. Meyer, Angew. Chem. 60, 115 (1948); vgl. R. S. Hilpert u. E. Littmann, Ber. Deut. Chem. Ges. 67, 1551 (1934).
- [6] Vgl. z. B. K. Freudenberg, U. Harder u. L. Markert, Ber. Deut. Chem. Ges. 61, 1760 (1928); K. Freudenberg, W. Lautsch u. G. Piazzolo, Cellul.-Chem. 21, 95 (1943).
- [7] P. W. Lange, Sv. Papperstidn. 47, 262 (1944); 53, 749 (1950).
- [8] K. Kratzl u. H. Tschamler, Monatsh. Chem. 83, 786 (1952).
- [9] P. Klason, Ark. Kemi, Mineral. Geol. 2, 36 (1907); 4, Nr. 6 (1911).
- [10] K. Freudenberg, W. Belz u. C. Niemann, Ber. Deut. Chem. Ges. 62, 1554 (1929).
- [11] K. Freudenberg u. W. Dürr, Ber. Deut. Chem. Ges. 63, 2713 (1930).
- [12] K. Freudenberg, F. Sohns, W. Dürr u. C. Niemann, Cellul.-Chem. 12, 263 (1931).
- [13] E. E. Harris, J. D'Ianni u. H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1467 (1938).
- [14] A. B. Cramer, J. M. Hunter u. H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc. 61, 509 (1939).
- [15] H. Erdtman, Liebigs Ann. Chem. 503, 283 (1933); Biochem. Z. 258, 172 (1933); H. Cousin u. H. Herissey, C. R. Acad. Sci. 146, 1413 (1908); 147, 247 (1909).
- [16] F. Tiemann u. B. Mendelsohn, Ber. Deut. Chem. Ges. 8, 1136 (1875).
- [17] K. Freudenberg, Holzforschung 18, 3 (1964); K. Freudenberg u. J. M. Harkin, ibid. 18, 166 (1964).
- [18] K. Freudenberg u. G. S. Sidhu, Holzforschung 15, 33 (1961).
- [19] E. Adler u. B. O. Lindgren, Sv. Papperstidn. 55, 563 (1952); E. Adler, J. M. Pepper u. E. Eriksoo, Ind. Eng. Chem. 49, 1391 (1957).
- [20] K. Lundquist, Acta Chem. Scand. 18, 1316 (1964).
- [21] H. Nimz, Holzforschung 23, 84 (1969).
- [22] K. Kratzl, J. Zauner u. P. Claus, Holzforschung 18, 47 (1964); K. Kratzl, Pap. Timber '11, 643 (1961).
- [23] K. Freudenberg, J. M. Harkin u. H.-K. Werner, Chem. Ber. 97, 909 (1964).
- [24] E. Adler, H.-D. Becker, T. Ishihara u. A. Stamvik, Holzforschung 20, 3 (1966).
- [25] H. Nimz, Chem. Ber. 98, 3153 (1965).
- [26] H. Nimz, Chem. Ber. 98, 533 (1965).
- [27] H. Nimz, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg 1967.
- [28] H. Nimz u. H. Gaber, Chem. Ber. 98, 538 (1965).
- [29] H. Nimz, Chem. Ber. 98, 3160 (1965); 99, 469, 2638 (1966); 100, 181, 2633 (1967); Holzforschung 20, 105 (1966).
- [30] K. Freudenberg u. H. Nimz, Chem. Commun. 1966, 132.
- [31] K. Lundquist u. G. E. Miksche, Tetrahedron Lett. 1965, 2131.
- [32] H. Nimz, Chem. Ber. 102, 799 (1969).
- [33] H. Nimz, Chem. Ber. 102, 1803 (1969).
- [34] Vgl. J. Gierer u. L. A. Smedman, Acta Chem. Scand. 19, 1103 (1965); 20, 1769 (1966).
- [35] J. Bougault, E. Cathelain u. P. Charbrier, C. R. Acad. Sci. 208, 657 (1939); R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris u. K. Folkers, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1013 (1943).
- [36] H. Nimz, K. Das u. N. Minemura, Chem. Ber. 104, 1871 (1971).
- [37] H. Nimz u. K. Das, Chem. Ber. 104, 2359 (1971).
- [38] K. Lundquist, G. E. Miksche, L. Ericsson u. L. Berndtson, Tetrahedron Lett. 1967, 4587.
- [39] A. Björkman u. B. Person, Sv. Papperstidn. 60, 158 (1957).
- [40] G. Aulin-Erdtman, Sv. Papperstidn. 56, 91 (1953); G. Aulin-Erdtman u. L. Hegbom, ibid. 60, 671 (1957); G. Aulin-Erdtman u. R. Sanden, Acta Chem. Scand. 22, 1187 (1968).
- [41] E. Adler, Pap. Timber 11, 634 (1961).
- [42] L. Štutý u. E. Golis, Cellul. Chem. Technol. 6, 485 (1972).
- [43] T. E. Timell, Sv. Papperstidn. 60, 762 (1957); D. F. Packman, Holzforschung 14, 178 (1960); W. Sandermann, Deut. Ges. Holzforsch., Nachr. 3, 8 (1968).
- [44] C. H. Ludwig in [3], dort S. 299.
- [45] C. H. Ludwig, B. J. Nist u. J. L. McCarthy, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1196 (1964).
- [46] D. E. Bland u. S. Sternhell, Nature 196, 985 (1962).
- [47] E. Stahl, F. Karig, U. Brögmann, H. Nimz u. H. Becker, Holzforschung 27, 89 (1973). Bei Fichten-MWL („milled wood lignin“) konnten dagegen mit dieser Methode keine Hemicellulosen nachgewiesen werden.
- [48] A. Björkman, Sv. Papperstidn. 59, 477 (1956).
- [49] M. A. Latif, Dissertation, University of Washington, Seattle 1968; zitiert nach [3].
- [50] E. Breitmaier, G. Jung u. W. Voelter, Angew. Chem. 83, 659 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 673 (1971); J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy. Academic Press, New York 1972.
- [51] H.-D. Lüdemann u. H. Nimz, Biochem. Biophys. Res. Commun. 52, 1162 (1973); Makromol. Chem., im Druck.
- [52] H. Nimz, Tappi 56, No. 5, 124 (1973).
- [53] J. Giesen, US-Pat. 2991314 (1961), und frühere Patente; M. Oshima, Y. Meeda u. K. Kashima, Canad. Pat. 700209 (1964), und frühere Patente; W. Schweers, Holzforschung 23, 5 (1969); J. M. Pepper u. Y. W. Lee, Can. J. Chem. 47, 723 (1969); 48, 477 (1970).
- [54] H. Nimz, A. Razvi, I. Mogharab u. W. Clad, DBP 2221353 (1972); Helmitin-Werke Pirmasens.
- [55] W. Schweers u. O. Faix, Holzforschung 27, 208 (1973).