

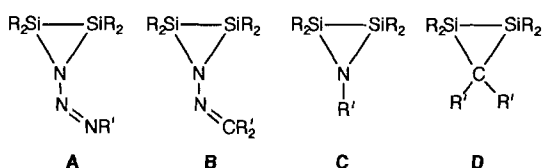
# Synthese, Struktur und Thermolyse eines ungewöhnlichen Azaphosphasiliridins\*\*

Von Matthias Drieß\* und Hans Pritzkow

Professor Friedrich Bickelhaupt zum 60. Geburtstag gewidmet

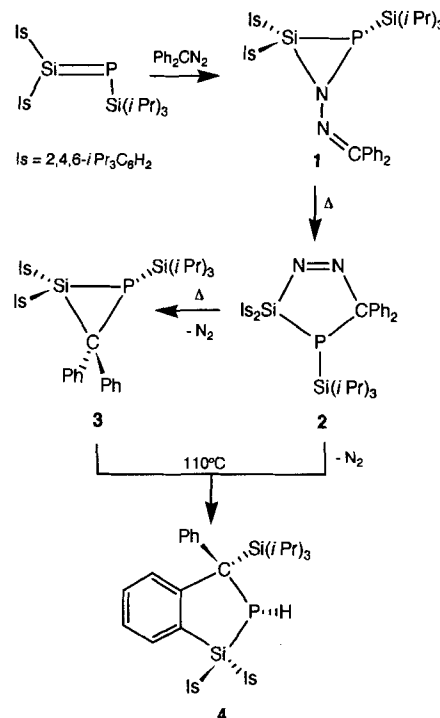
Die Reaktivität von Disilenen, Phosphaalkenen und Diphosphenen gegenüber Organoaziden und Diorganodiazomethanen führt zu neuen fünf- und dreigliedrigen Heterocyclen, die aufgrund ihrer Bindungssituation von Interesse sind<sup>[1]</sup>. So wurde beobachtet, daß Disilene mit Organoaziden und Diazomethanen in Abhängigkeit von elektronischen und sterischen Faktoren in einer [2 + 3]- oder [2 + 1]-Cycloaddition reagieren können. Dagegen setzen sich Phosphaalkene nur unter [3 + 2]-Cycloaddition um, und Diphosphene reagieren mit Diazoalkanen zu stabilen Diphosphiranen. Besonders interessant ist bei Disilenen die [2 + 1]-Cycloaddition, die bei der Reaktion mit Alkylaziden zu **A** oder mit Aryldiazomethan-Derivaten zu **B** führt und für Alkene beispiellos ist.

Während aus **A** durch N<sub>2</sub>-Eliminierung Verbindungen des Typs **C** leicht zugänglich sind, wird ausgehend von **B** (R' = Aryl) die analoge Bildung von **D** nicht beobachtet<sup>[1]</sup>.



Ein Disiliran **D** (R' = H) ist allerdings durch Umsetzung von CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> mit Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)disilen zugänglich<sup>[2]</sup>, ohne daß dabei eine Zwischenstufe nachgewiesen werden konnte. Kürzlich haben wir einen einfachen und ergiebigen Zugang zu stabilen Phosphanylidensilanen (Phosphasilenen) beschrieben<sup>[3]</sup>, so daß es nun möglich ist, die Reaktionsweise solcher Verbindungen mit Diazoalkanen und anderen Cycloadditionspartnern zu untersuchen. Wir berichten hier über die Synthese und Struktur des ersten Azaphosphasiliridins **1** und dessen stufenweise Umwandlung in die Thermolyseprodukte **2–4**.

Die Umsetzung des Phosphasilens Is<sub>2</sub>Si=P-Si(*i*Pr)<sub>3</sub> (Is = 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) mit Diphenyldiazomethan führt in 87 % Ausbeute zum [2 + 1]-Cycloaddukt **1**<sup>[4]</sup>, das in Form gelber Kristalle isoliert wird (Schema 1). Die Zusammensetzung von **1** folgt aus dem Massenspektrum<sup>[4]</sup> und einer korrekten Elementaranalyse. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum tritt ein Singulett bei δ = –25.6 auf und im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum wird für das Si-Atom im Dreiring ein <sup>14</sup>N/<sup>15</sup>N-relaxationsverbreitertes Dublettssignal bei extrem hohem Feld (δ = –86.0) mit einer ungewöhnlich kleinen <sup>1</sup>J<sub>Si,P</sub>-Kopplungskonstante (J = 3.9 Hz) beobachtet. Dagegen ist die entsprechende Kopplungskonstante für den <sup>29</sup>Si-Kern der Si(*i*Pr)<sub>3</sub>-Gruppe mit 99.5 Hz sehr groß. In cyclischen, dreigliedrigen Phosphasilanen liegen die <sup>29</sup>Si-chemischen Verschiebungen der Ring-Si-Atome zwischen δ = –31.3 und –75.3 und weisen Beträge für die <sup>1</sup>J<sub>P,Si</sub>-Kopplungskonstanten von 72.5 bis 121.7 Hz auf<sup>[5]</sup>. Die <sup>29</sup>Si-chemischen Verschiebungen für Verbindungen des Typs **A–C** liegen typi-



Schema 1. Synthesen der Heterocyclen **1–4**.

scherweise um δ = –53<sup>[1]</sup>. Da der Konstitutionsbeweis für **1** nicht eindeutig aus den NMR-Daten erbracht werden konnte, war eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> erforderlich (Abb. 1).

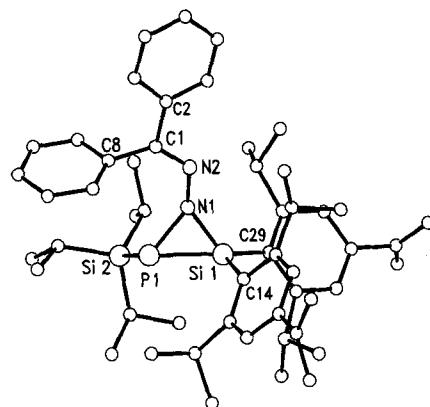


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Bindungswinkel [°]: P1-Si1 2.237(2), P1-Si2 2.298(2), P1-N1 1.817(3), Si1-N1 1.729(3), N1-N2 1.375(4), N2-C1 1.287(5); Si1-P1-Si2 112.9(1), Si1-P1-N1 49.2(1), Si2-P1-N1 109.2(1), P1-Si1-N1 52.7(1), P1-N1-Si1 78.2(1), P1-N1-N2 136.3(3), Si1-N1-N2 133.2(2), N2-C1-C2 114.6(4), N2-C1-C8 129.3(4).

Der endocyclische P1-Si1-Abstand ist mit 2.237(2) Å signifikant kürzer als die exocyclische P1-Si2-Bindung mit 2.298(2) Å, jedoch typisch für Si-P-Abstände in dreigliedrigen Cyclophosphasilanen<sup>[5]</sup>. Bemerkenswerte Unterschiede werden auch für die N1-P1- und N1-Si1-Abstände gefunden. Im Vergleich zu Azadiphosphiridinen<sup>[7]</sup>, in denen N-P-Abstände von 1.698 und 1.710 Å beobachtet werden, ist der N1-P1-Abstand in **1** mit 1.817(3) Å extrem lang. Das N1-Atom ist, im Gegensatz zu Azadiphosphiridinen (Winkelsumme 359.9°), nicht planar koordiniert (347.7°). Offensichtlich wird aufgrund der sperrigen Substituenten eine ideale, planare Konformation am N1-Atom in **1** verhindert, so daß dadurch keine N-P-Bindungsverstärkung möglich ist,

[\*] Dr. M. Drieß, Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) gefördert. Herrn Prof. Dr. W. Siebert (Heidelberg) danken wir für Unterstützung.

wie sie für Azadiphosphiridine und 1,3,2,4-Diazadiphosphetidine<sup>[7]</sup> diskutiert wird. Die endocyclischen Winkel am Phosphor- (49.2°) und Stickstoffatom (78.2°) in **1** entsprechen ungefähr den Werten in Azadiphosphiridin-Derivaten. Die Summe der exocyclischen, basalen Bindungswinkel am Si1-Atom ist mit 359° ähnlich der in Dreiringen mit zwei Si-Atomen und einem Heteroatom<sup>[8]</sup>, wobei die Koordinationsgeometrie am Silicium- und Phosphoratom im Sinne der  $\pi$ -Komplexschreibweise des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells<sup>[9]</sup> interpretiert werden könnte. Die beiden Ebenen Si2-P1-Si1/Si1-C29-C14 sind um 24° gegeneinander verdreht, was sich mit einer Beschreibung von **1** als  $\pi$ -Komplex aus Phosphasilen und Nitrenform des Diphenyldiazomethans vereinbaren ließe.

Daß **1** trotz seiner sperrigen Substituenten zu kontrollierten Umlagerungsreaktionen zu aktivieren ist, haben Thermolyseexperimente gezeigt. Nach 12 h Erhitzen einer gelben Lösung von **1** in Toluol bei 95 °C wird eine tief orange Lösung erhalten; deren <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt, daß sich **1** vollständig in ein Gemisch aus **2** ( $\delta = -101.9$ ), **3** ( $\delta = -197.4$ ) und eine geringe Menge **4** ( $\delta = -100.7$ ) im Verhältnis von ca. 3:1:0.5 umgewandelt hat. Obwohl es bisher nicht gelang, **2** und **3** zu isolieren, ist eine zweifelsfreie Charakterisierung auf der Basis von <sup>31</sup>P- und <sup>29</sup>Si-NMR-Daten möglich. Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum (INEPT-Pulsfolge) wird für das ringständige Si-Atom in **2** ein (wie bei **1**) relaxationsverbreitertes Dublettsignal bei  $\delta = -6.1$  ( $^1J_{P, Si} = 3.6$  Hz) detektiert, während der analoge <sup>29</sup>Si-Kern in **3** ein scharfes Dublett bei  $\delta = -54.5$  ( $^1J_{P, Si} = 49.7$  Hz) liefert. Die Verbindung **3** zugeordneten <sup>29</sup>Si-NMR-Daten decken sich mit solchen von vergleichbaren Cyclophosphasilanen und anderen Dreiringen mit ringständigen Si-Atomen<sup>[5, 8]</sup>. Die NMR-spektroskopische Zuordnung für **2** und **3** ist auch dadurch belegt, daß nach zweitägigem Erhitzen des 3:1-Gemisches bei 80 °C die Konzentration von **3** auf Kosten derjenigen von **2** deutlich zunimmt (ca. 1:1, <sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle), ohne daß neue Signale auftreten oder der geringe Anteil von **4** ansteigt.

Wird nun die Thermolyse bei 110 °C für 48 h fortgesetzt, so läßt sich im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nur noch Verbindung **4**<sup>[10]</sup> als einziges Produkt nachweisen. Durch Kristallisation aus Hexan konnte **4** in Form farbloser Kristalle analytisch rein isoliert werden. Seine Konstitution wurde ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[11]</sup> vollständig aufgeklärt (Abb. 2).

Der benzoanellierte SiPC<sub>3</sub>-Fünfring ist annähernd planar. Der lange P1-C1-Abstand von 1.912(2) Å ist sicher auf die

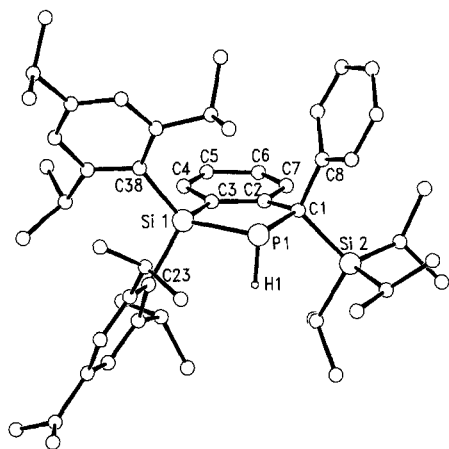


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C1 1.912(2), Si1-P1 2.267(1), Si2-C1 1.973(2), Si1-C3 1.879(2), C1-C2 1.544(3), C2-C3 1.409(3); Si1-P1-C1 95.8(1), P1-Si1-C3 93.6, P1-C1-C2 110.5(1), C1-C2-C3 122.0(2), C2-C3-Si1 117.1(1).

sterische Hinderung der Substituenten am chiralen C1-Atom zurückzuführen. Im Kristall wie auch in Lösung (25 °C) wird nur eines der beiden möglichen Diastereomeren gefunden, bei dem das H-Atom am Phosphoratom bezüglich der Phenylgruppe am C1-Atom *trans*-Lage einnimmt. Wenngleich über den Mechanismus der Umlagerung von **3** nach **4** bisher nur spekuliert werden kann, ist dennoch die Bildung von **4** unter zwei Aspekten betrachtenswert. Einerseits bewirkt die Ringspannung von **3** die Spaltung einer C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H-Bindung am Phenylring unter gleichzeitigem Verlust der Si1-C1-Bindung und eine 1,2-Silylverschiebung der Si(*i*Pr)<sub>3</sub>-Gruppe vom Phosphor zum gesättigten C1-Atom, wobei das H-Atom, das ursprünglich am C3-Atom plazierte war, an das Phosphoratom gebunden wird. Andererseits ist festzustellen, daß diese, vermutlich radikalischen Prozesse, offensichtlich derart effektiv verlaufen, daß nur **4** erhalten wird (<sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle).

### Experimentelles

**1**: 1 g (1.60 mmol) Is<sub>2</sub>Si=P-Si(*i*Pr)<sub>3</sub> wird in 30 mL Toluol bei 0 °C vorgelegt und 311 mg (1.60 mmol) Ph<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, gelöst in 2 mL Hexan, zugegeben, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung sofort von rot-orange nach hellgelb ändert. Nach Entfernen des Solvens bei 10<sup>-2</sup> Torr wird der Rückstand in ca. 2 mL Hexan aufgenommen und 12 h bei Raumtemperatur stehengelassen. **1** wird in Form hellgelber Kristalle isoliert, die luftstabil sind. Durch Einengen der Mutterlauge läßt sich weiteres **1** gewinnen. Ausbeute: 1.13 g (1.38 mmol, 87%); Fp = 150–153 °C (Zers.).

**4**: 435 mg (0.53 mmol) **1** wird in 1 mL Toluol gelöst und ca. 2.5 d bei 110 °C erhitzt (<sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle). Nachdem nur noch **4** nachweisbar ist, werden die leichtflüchtigen Bestandteile bei 25 °C und 10<sup>-2</sup> Torr abgezogen und der Rückstand aus ca. 1 mL Hexan kristallisiert. Ausbeute: 372 mg (0.47 mmol, 89%) farblose Kristalle; Fp = 205–206 °C.

Eingegangen am 17. Januar 1991 [Z 5131]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 140410-24-8; **2**, 140437-96-3; **3**, 140410-25-9; **4**, 140410-26-0; Is<sub>2</sub>Si=P(Si(*i*Pr)<sub>3</sub>), 134456-72-7; Ph<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>, 883-40-9.

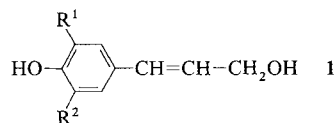
- [1] a) Disilene gegenüber R<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> und RN<sub>3</sub>: G. R. Gillette, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, 45; H. Piana, U. Schubert, *ibid.* **1988**, 348, C19; b) Phosphalkene gegenüber R<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> und RN<sub>3</sub>: T. A. Van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1984**, 40, 991; T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31; c) Diphosphene gegenüber R<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>: J. Bellan, G. Etamad-Moghadam, M. Payard, M. Koenig, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1145; G. Etamad-Moghadam, J. Bellan, C. Tachon, M. Koenig, *Tetrahedron* **1987**, 43, 1793; M. Yoshifujii, S. Sasaki, T. Niitsu, N. Iuamoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 187.
- [2] S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7777.
- [3] M. Drieß, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1022.
- [4] **1**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 295 K):  $\delta$  = 0.615 (d, 3H, SiCHMe<sub>2</sub>, *J*(H,H) = 6.5 Hz), 0.769–1.466 (m, 45H, SiCHMe<sub>2</sub> und *o*-, *p*-CHMe<sub>2</sub>), 1.553 (d, 3H, CHMe<sub>2</sub>, *J*(H,H) = 6.8 Hz), 1.804 (d, 3H, CHMe<sub>2</sub>, *J*(H,H) = 6.8 Hz), 2.699 (sept, 2H, *p*-CHMe<sub>2</sub>, *J*(H,H) = 6.5 Hz), 3.515 (sept, 1H, *o*-CHMe<sub>2</sub>, *J*(H,H) = 6.6 Hz), 3.914 (br., 1H, *o*-CHMe<sub>2</sub>), 4.620 (br., 1H, *o*-CHMe<sub>2</sub>), 4.942 (sept, 1H, *o*-CHMe<sub>2</sub>, *J*(H,H) = 6.5 Hz), 6.964–7.623 (m, 14H, arom. H); MS (EI, 70 eV): *m/z* 817 (*M*<sup>+</sup>, 0.1%), 788 ((*M* – N<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 5), 632 ((*M* – N<sub>2</sub> – Si(*i*Pr)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 10), 623 ((*M* – N<sub>2</sub> – CPh<sub>2</sub> + 1H)<sup>+</sup>, 32), 433 ((Is<sub>2</sub>Si – 1H)<sup>+</sup>, 100).
- [5] M. Baudler, H. Jongebloed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 458, 9; K. F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 468, 202; M. Weidenbruch, M. Herrndorf, A. Schaefer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 295, 7; M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 491, 27.
- [6] **1**: Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 12.977(7), *b* = 18.066(9), *c* = 21.671(11) Å,  $\beta$  = 96.27(4)°, *V* = 5050 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4. 9231 gemessene Reflexe. Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome in berechneten Lagen eingegeben oder als Teil einer starren Gruppe (CH<sub>3</sub>) mit gruppenweise gemeinsamen Temperaturfaktoren. *R* = 0.061, *R*<sub>w</sub> = 0.063 (587 Variable)<sup>[12]</sup>.
- [7] E. Niecke, A. Nickloweit-Lücke, R. Rüger, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 385; E. Niecke, A. Nickloweit-Lücke, R. Rüger, B. Krebs, H. Grewe, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 1566; 1,3,2,4-Diazadiphosphetidine: D. A. Harvey, R. Keat, A. N. Keith, K. W. Muir, D. R. Rycraft, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 34, 201; M. L. Thomson, R. C. Haltivanger, A. D. Norman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 647.
- [8] Si-Si-O: H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, G. R. Gillette, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6865; Si-Si-S: R. West, D. J. Young, K. J. Haller, *ibid.* **1985**, 107, 4942; Si-Si-Se und Si-Si-Te: R. Peng-Koon Tan, G. R.

- Gillette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1991**, *10*, 546; Si-C-C: D. Seyferth, D. C. Annarelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2273; siehe auch [1] und [2].
- [9] R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6577; D. Cremer, E. Kraka, *ibid.* **1985**, *107*, 3800; D. Cremer, J. Gauss, E. Cremer, *THEOCHEM* **1988**, *46*, 531.
- [10] **4**:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K):  $\delta = 0.344$  (br., 6 H,  $\text{SiCHMe}_2$ ), 0.945 (d, 3 H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz), 1.079–1.450 (m, 45 H,  $\text{CHMe}_2$  und  $\text{SiCHMe}_2$ ), 2.698 (sept, 1 H,  $p\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz), 2.709 (sept, 1 H,  $p\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz), 3.543 (d, 1 H, PH,  $J(\text{P,H}) = 183.7$  Hz), 3.571 (br., 2 H,  $o\text{-CHMe}_2$ ), 3.814 (br., 2 H,  $o\text{-CHMe}_2$ ), 6.869–7.276 (m, 9 H, *arom.*H), 7.753 (br., 2 H, *arom.*H), 7.967 (m, 1 H, *arom.*H), 8.373 (m, 1 H, *arom.*H);  $^{31}\text{P-NMR}$  (81 MHz):  $\delta = -100.68$  (d,  $J(\text{P,H}) = 183.9$  Hz);  $^{29}\text{Si-NMR}$  (INEPT):  $\delta = -0.74$  (d,  $\text{Is}_2\text{Si-P}$ ,  $J(\text{Si,P}) = 23.5$  Hz), 6.95 (s,  $\text{Si}(\text{iPr})$ ); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  788 ( $M^+$ , 24%), 745 ( $(M - \text{iPr})^+$ , 12), 630 ( $(M - \text{Si}(\text{iPr})_3 - 1\text{H})^+$ , 100).
- [11] **4**: Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.917(6)$ ,  $b = 17.487(9)$ ,  $c = 23.784(12)$  Å,  $\beta = 97.95(4)^\circ$ ,  $V = 4909$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , 8970 gemessene Reflexe (Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan), 5753 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ). Nicht-H-Atome anisotrop, H-Atome in gefundenen Lagen isotrop verfeinert, bis auf Protonen der Methylgruppen (starre Gruppen).  $R = 0.052$ ,  $R_w = 0.059$  (638 Variable)[12].
- [12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7544 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56208, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Matrixunterstützte Laserdesorptions-Massenspektrometrie von Ligninen

Von Jürgen O. Metzger\*, Christine Bicke, Oskar Faix, Wilfried Tuszynski, Raimond Angermann, Michael Karas und Kerstin Strupat

Lignin ist als Bestandteil der Lignocellulosen, der Gerüstsubstanz der Landpflanzen, neben den Polysacchariden Cellulose und Hemicellulosen das mengenmäßig häufigste Biopolymer. Als Nebenprodukt der Zellstoffgewinnung fallen weltweit jährlich über 50 Millionen Tonnen technische Lignine an, deren Verwertung als erneuerbarer Rohstoff und in Hinblick auf den Umweltschutz eine Herausforderung für den Chemiker ist. Die Kenntnisse über Lignine sind noch immer fragmentarisch<sup>[1–3]</sup>. Es gilt als sicher, daß die monomeren Ligninvorstufen in Nadelhölzern überwiegend Coniferylalkohol **1a**, in Laubhölzern darüber hinaus Sinapinalkohol **1b** und in Gräsern und krautartigen Dicotyledonen zusätzlich noch *p*-Cumarylalkohol **1c** sind<sup>[1]</sup>, die nach Freudenberg<sup>[4]</sup>



**a**:  $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ; **b**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OCH}_3$ ; **c**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ .

radikalisch zu Lignin polymerisieren. Allerdings ist der Biosyntheseweg von den Monomeren zum Makromolekül noch nicht eindeutig geklärt<sup>[2]</sup>. Auf jeden Fall unterscheidet sich Lignin grundsätzlich von anderen Biopolymeren wie Proteinen, Nucleinsäuren und Polysacchariden, bei denen die Art

[\*] Prof. Dr. J. O. Metzger  
Fachbereich Chemie der Universität  
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, W-2900 Oldenburg  
Dipl.-Chem. C. Bicke, Priv.-Doz. Dr. O. Faix  
Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg  
Dr. W. Tuszynski, Dipl.-Phys. R. Angermann  
Fachbereich Physik der Universität Oldenburg  
Dr. M. Karas, K. Strupat  
Institut für Medizinische Physik der Universität Münster

der Verknüpfung und die Reihenfolge der Bausteine festliegen, denn in Lignin sind mindestens zehn Bindungsarten mit unterschiedlicher prozentualer Gewichtung vorhanden, die die Phenylpropaneinheiten zu einem völlig unregelmäßigen Polymer dreidimensional verknüpfen<sup>[5]</sup>.

Die Konstitutionsaufklärung von Ligninen durch chemische Abbaumethoden ist äußerst aufwendig und langwierig, dennoch sind keine eindeutigen Aussagen möglich. Durch  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie können ca. vierzig unterschiedliche Kohlenstoffatome zugeordnet werden<sup>[5]</sup>. Die Molekulargewichtsbestimmung ist problematisch, da Lignine in Lösung stark zu Molekülassoziationen neigen<sup>[2]</sup>. Die Massenspektrometrie als wichtige analytische Methode wurde bisher nur in Form der Pyrolyse-Massenspektrometrie, bei der lediglich monomere und in geringem Maß dimere Pyrolyseprodukte nachgewiesen werden können, zur Untersuchung und Charakterisierung von Ligninen herangezogen<sup>[6]</sup>.

Die massenspektrometrische Untersuchung von Polymeren im Allgemeinen und von Biopolymeren im Besonderen hat jedoch in den letzten Jahren mit der Entwicklung neuer „weicher“ Ionisierungsverfahren, wie Sekundärionen(SI)-<sup>[7]</sup>, Fast-Atom-Bombardment(FAB)-<sup>[8]</sup>,  $^{252}\text{Cf}$ -Plasmadesorption(PD)-Massenspektrometrie<sup>[9]</sup>, den verschiedenen Sprayverfahren wie dem Ionenspray<sup>[10]</sup> und insbesondere der matrixunterstützten Laserdesorption (MALD)<sup>[11]</sup>, große Fortschritte gemacht. Der zugängliche Massenbereich wurde zunehmend erweitert. So wurde über den massenspektrometrischen Nachweis von Proteinen bis etwa 250 000 Da durch MALD-MS berichtet<sup>[12]</sup>. Dabei wurde das protonierte Quasimolekülion des Proteins nachgewiesen, eine Fragmentierung wird bei dieser Methode jedoch nicht beobachtet. Die MALD-MS wurde auch bei Oligosacchariden wie Maltodextrinen und Dextranen erfolgreich eingesetzt. Das Massenspektrum zeigt in wohl definierten, einer Monomereinheit entsprechenden Abständen die Signale der einzelnen Oligomere und ermöglicht die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung bis etwa 10 000 Da<sup>[13]</sup>. Auch eine Reihe von linearen Polymeren wie Polystyrol, Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht  $\bar{M}_n < 10 000$  Da wurden insbesondere mit SI-MS untersucht<sup>[14]</sup>.

Das Fehlen einer schnellen, empfindlichen und aussagekräftigen Mikromethode zur Charakterisierung von Ligninen veranlaßte uns zur Untersuchung der möglichen Anwendung der „weichen“ Ionisationsverfahren auf Lignine. Während wir mit FAB-MS und PD-MS bisher keinen Erfolg hatten, gelang mit MALD-MS ein Durchbruch in der Anwendung der Massenspektrometrie auf Lignine.

Milled-Wood-Lignin von Birke (*Betula alba*), das mit klassischen Methoden der Ligninchemie gut charakterisiert war<sup>[15]</sup>, wurde ohne weitere Reinigung in Aceton/Wasser (9:1) mit 2,5-Dihydroxybenzoesäure als Matrix im Gewichtsverhältnis 1:15 gemischt. 1 µL dieser Lösung (entsprechend 50 ng Lignin) wurde auf einen Silberträger getropft, getrocknet und in einem Flugzeitmassenspektrometer, wie in<sup>[12]</sup> beschrieben, vermessen. Zur Desorption wurde ein Stickstoff-Laser mit einer Wellenlänge von 337 nm und einer Impulsdauer kleiner 5 ns verwendet. Die Auflösung ist relativ gering ( $m/\Delta m = 50$ ) und damit die Signale relativ breit. Die Peak-Zentroide können aber mit recht guter Genauigkeit (Standardabweichung  $\pm 0.1\%$ ) bestimmt werden<sup>[12]</sup>.

Abbildung 1 zeigt das erhaltene Massenspektrum, das eine breite Molekulargewichtsverteilung von einigen hundert bis größer 16 000 Da aufweist. Der Schwerpunkt der Verteilung liegt bei etwa  $2600 \pm 100$  Da, was recht gut dem gel-chromatographisch bestimmten Zahlenmittel des Molekulargewichts  $\bar{M}_n$  des Birkenlignins<sup>[15]</sup> entspricht. Die breite Verteilungskurve (Abb. 1) zeigt bis etwa 2000 Da eine ausgeprägte Feinstruktur (Abb. 2), die oligomeren Ligninmolekü-