

## Über den oxydativen Abbau von Alkohollignin

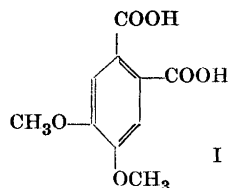
H. RICHTZENHAIN

Zentrallaboratorium der Celluloseindustrie im  
Schwedischen Holzforschungsinstitut,  
Stockholm, Schweden

Die energische Oxydation von methyliertem Lignin bzw. Holz mit Kaliumpermanganat liefert nach Freudenberg, Meister und Flickinger<sup>1</sup> nur Veratrumsäure in geringer Ausbeute. Wird dagegen Lignin oder Holzmehl zunächst mit starkem Alkali erhitzt, dann methyliert und oxydiert, so erhält man abgesehen von der einer Nebenreaktion entstammenden Dehydrodiveratrumsäure ungefähr 20 % Veratrumsäure und 6–10 % Isohemipinsäure. Auch beim entsprechenden Abbau aller anderen Ligninpräparate, die durch Aufschluss von Holz oder isoliertem Lignin mit Bisulfit, Thioglykolsäure, Methanol und Chlorwasserstoff, Eisessig und Magnesiumchlorid sowie mit Kalium in flüssigem Ammoniak erhalten wurden, fanden Freudenberg und Mitarb.<sup>1,2</sup> bisher nur Veratrumsäure (2,5–6 %) und Isohemipinsäure (1,5–3 %).

Bei Untersuchungen über die Alkoholyse des Lignins, über welche später berichtet wird, wurde nun erneut ein Alkohollignin mit Permanganat oxydiert, das aus dem Holz durch 8-stündiges Kochen mit 3-proz. äthylalkoholischer Salzsäure ausgelöst und dann mit Alkali und Dimethylsulfat methyliert war. Bei dieser Oxydation wurden neben 9,2 % Veratrumsäure, 0,5 % Dehydrodiveratrumsäure und 0,95 % Isohemipinsäure nun auch noch 1,3 % Metahemipinsäure (I) und ungefähr 1,5 % Bernsteinsäure isoliert.

Weitere Abbauprodukte konnten bisher nicht in reiner Form gewonnen werden. Die Metahemipinsäure wurde als solche, sowie als Dimethylester (Schmp. 88°) mit



einem synthetisch dargestellten Vergleichspräparat<sup>3</sup> identifiziert.

Mit Metahemipinsäure wurde nun zum ersten Mal aus einem Ligninpräparat ein Abbauprodukt isoliert, dessen Entstehung mit den Freudenberg'schen Ligninformeln<sup>4</sup> nicht in Einklang zu bringen ist. Es erhebt sich daher die äusserst wichtige Frage, ob im nativen Lignin bereits diese Konfiguration vorgebildet ist, welche nach Methylierung und Oxydation Metahemipinsäure liefert oder ob diese Konfiguration einer Sekundärreaktion bei der Isolierung des Alkohollignins ihre Entstehung verdankt.

In späteren ausführlichen Mitteilungen wird über Versuche berichtet, Metahemipinsäure auch aus anderen Ligninpräparaten zu isolieren oder deren Entstehung infolge von Sekundärreaktionen aufzuklären. Sollte Metahemipinsäure auch aus anderen Ligninpräparaten gebildet werden, so ist zweifellos eine Abänderung der bisherigen Vorstellungen über die Konstitution des Lignins notwendig, welche sich der Verfasser ausdrücklich vorbehält.

1. Freudenberg, H., Meister, M., und Flickinger, E. *Ber.* **70** (1937) 508.
2. Freudenberg, K., Janson, A., Knopf, E., und Haag, A. *Ber.* **69** (1936) 1415; Freudenberg, K., Engler, K., Flickinger, E., Sobek, A., und Klink, F. *Ber.* **71** (1938) 1810; Freudenberg, K. *Svensk Kem. Tid.* **55** (1943) 210.
3. Luff, B. D. W., Perkin, W. H., und Robinson, R. *J. Chem. Soc. London* **97** (1910) 1131.
4. *Fortschritte der Chemie der organischen Naturstoffe*. Bd. 2. Wien (1939) S. 1.

Eingegangen am 23. Januar 1950.