

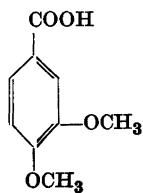
## Zur Konstitution des Fichtenlignins

H. RICHTZENHAIN

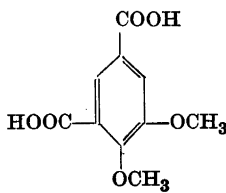
*Zentrallaboratorium der Celluloseindustrie im Schwedischen Holzforschungsinstitut,  
Stockholm, Schweden*

Bei der energischen Oxydation von isoliertem Lignin (Salzsäure-Phosphorsäure-Lignin), welches mit Diazomethan oder Dimethylsulfat methyliert war, erhielten Freudenberg und Mitarb.<sup>1</sup> bisher nur 1—2 % Veratrumsäure (I). Aus methyliertem Holz wurden in analoger Weise etwa 4 % des Ligninanteils als Veratrumsäure erhalten<sup>2</sup>. Das zweite charakteristische Abbauprodukt des Lignins, die Isohemipinsäure (II) trat erst auf, wenn das Lignin zur Aufspaltung seiner Ätherbindungen vor der Methylierung und Oxydation mit starker Kalilauge gekocht wurde. In diesem Fall wurden etwa 14 % I und 4 % II isoliert<sup>3</sup>. Der analoge Abbau von methyliertem Holz ergibt etwas bessere Ausbeuten an I und II<sup>4</sup>. Auch bei der Oxydation aller Ligninpräparate, welche durch Aufschluss von Holz oder isoliertem Lignin mit Bisulfit, Thio-glykolsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff, Eisessig und Magnesiumchlorid oder mit Kalium in flüssigem Ammoniak erhalten wurden, erhielt Freudenberg nur 2,5—6,5 % I und 1,5—4 % II<sup>5</sup>.

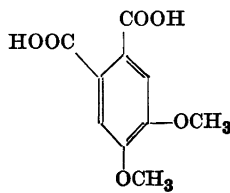
Vor kurzem gelang es mir nun erstmalig, beim Abbau von methyliertem Alkohollignin ausser Veratrum- und Isohemipinsäure auch noch 1,3 % Meta-hemipinsäure (III) und etwas Bernsteinsäure zu isolieren<sup>6</sup>. Wie inzwischen weiter festgestellt wurde, liefert auch der aus dem Holz mit alkoholischer Salzsäure nicht auslösbare Ligninanteil (isoliert als Salzsäurelignin) nach der Methylierung beim Abbau mit Permanganat ähnliche Ausbeuten an III. In



I



II



III

beiden Fällen sind noch nicht alle Oxydationsprodukte in reiner Form isoliert worden. In der Metahemipinsäure war zum ersten Mal ein Abbauprodukt gefunden worden, dessen Entstehung auf Grund der Freudenberg'schen Formelbilder <sup>7</sup> nicht zu erwarten war. Es erhob sich daher die entscheidende Frage, ob die die Metahemipinsäure liefernde Konfiguration bereits im nativen Lignin vorkommt oder ob sie erst bei der Auslösung des Lignins aus dem Holz durch Kondensationsreaktionen entstanden ist. Dass hierbei in gewissen Fällen durch Kondensationen neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geschaffen werden können, hat kürzlich Wacek für das Phenollignin bewiesen <sup>8</sup>. Dass dagegen, wie Lautsch <sup>9</sup> behauptet, schon bei der Auslösung des Lignins mit alkoholischer Salzsäure eine Kondensation des Alkohols mit dem Lignin stattfindet, ist meines Wissens bisher nicht bewiesen. Eher lag natürlich eine Kondensation von Lignineinheiten untereinander im Bereich der Möglichkeit und Holmberg <sup>10</sup> und Freudenberg <sup>11</sup> nahmen deshalb an, dass das aus dem Holz mit alkoholischer Salzsäure nicht auslösbare Lignin durch die Säurewirkung kondensiert ist.

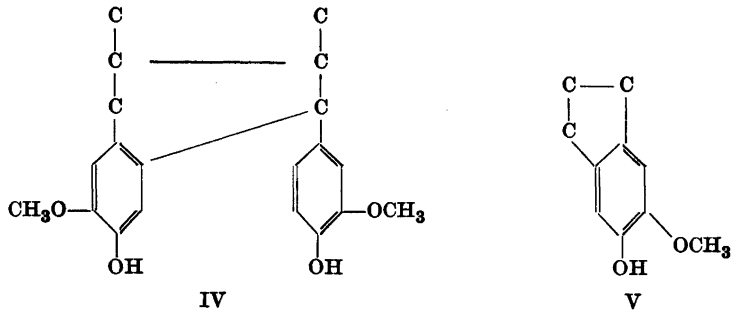
Zur Klärung der Herkunft der Metahemipinsäure wurden nun die früher von Freudenberg durchgeführten Oxydationsversuche von isoliertem Methylignin unter dem Gesichtspunkt der Isolierung dieser Säure wiederholt. Da zur Zeit die Abbauprobe an methyliertem Holz und an anderen in Frage kommenden Ligninpräparaten noch nicht abgeschlossen sind, sollen vorläufig nur die wesentlichen Ergebnisse über den Abbau des Salzsäurelignins mitgeteilt werden. Das untersuchte Salzsäurelignin wurde dargestellt durch 36-stündige Behandlung von entharztem Fichtenholz bei 0° mit einer Salzsäure, welche ebenfalls bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt war. Das so erhaltene Lignin enthält 15,4 % Methoxyl und ist rasch und praktisch vollständig sulfitierbar. Wie hier bereits vorweggenommen werden kann, ist es das erste Säurelignin, welches bei der Alkoholyse wie das Lignin des Holzes die von Hibbert und Mitarb. <sup>12</sup> aufgefundenen Guajacyl-propanderivate (hauptsächlich  $\alpha$ -Äthoxypropiovanillon) liefert. Es dürfte daher dem nativen Lignin zumindest recht nahe stehen. Wird dieses Lignin mit Alkali und Dimethylsulfat methyliert und dann mit Kaliumpermanganat abgebaut, so erhält man neben 2,9 % Veratrumssäure auch 1,9 % Isohemipinsäure, 1,3 % Metahemipinsäure und etwas Bernsteinsäure.

Da sich diese Versuchsergebnisse von den früheren Freudenberg's wesentlich unterscheiden, fragt man sich, worauf dieser Unterschied beruhen kann. Verständlich ist, dass bei den hier beschriebenen Versuchen eine bessere Gesamtausbeute an Oxydationsprodukten erzielt wurde, da bei ihnen die Oxydation etwas früher abgebrochen wurde und weil ausserdem die Oxydationsprodukte durch erschöpfende Ätherextraktion vollständiger erfasst wurden,

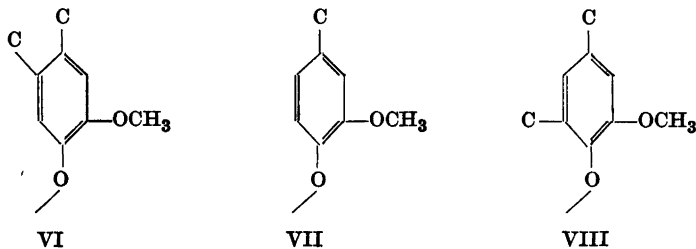
als es früher durch mehrmaliges Ausschütteln möglich war. Im letzteren Fall wird von der in Wasser recht gut, in Äther dagegen ziemlich schwer löslichen Metahemipinsäure nur ein Teil erfasst. Da diese ausserdem in Gemischen nicht besonders krystallisationsfreudig ist, könnte sie sehr wohl bei der Reinigung von I und II verloren gegangen sein. Für die Aufarbeitung der Oxydationsprodukte hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die entstandenen Säuren zunächst mit Diazomethan zu verestern, die Ester zu fraktionieren und nach anschließender Verseifung die Säuren zu isolieren. Iso- und Metahemipinsäure lassen sich auf Grund ihrer verschiedenen Wasserlöslichkeit oder über ihre Bariumsalze trennen. Das Bariumsalz von II ist in kaltem Wasser leicht, das von III ziemlich schwer löslich. Die Ursache für das Auftreten von Isohemipinsäure ohne vorhergehende Kalikochung des Lignins wurde zunächst darin gesucht, dass sich mein Lignin anders verhält als das von Freudenberg oxydierte Salzsäure-Phosphorsäure-Lignin. Da jedoch auch ein solches Präparat ohne Kalikochung Isohemipinsäure liefert, kann dieser Widerspruch vorerst nicht erklärt werden.

Welche Schlüsse ergeben sich aus diesen Versuchen für die Konstitution des Lignins? Solange nach einer früheren Mitteilung von Freudenberg und Walch<sup>13</sup> der Phenolgruppengehalt des Salzsäurelignins zu 1,8 % angenommen werden konnte, d. h. auf etwa 10 Einheiten eine phenolische Gruppe kam, war es einigermassen verständlich, dass ohne eine Aufspaltung der Ätherbrücken durch die Kalikochung bei der Oxydation nur so wenig Veratrum-säure erhalten wurde. Nachdem Freudenberg heute auf Grund verschiedener methodischer Verbesserungen bei der Bestimmung der Phenolgruppen annimmt, dass schon jede vierte Einheit eine freie Phenolgruppe besitzt<sup>14</sup>, muss man selbst unter Berücksichtigung einer teilweisen Zerstörung der Oxydationsprodukte eine viel höhere Ausbeute an aromatischen Säuren erwarten. Diese Forderung ist auch jetzt noch nicht erfüllt, aber das Missverhältnis der isolierten Abbauprodukte zu den theoretisch erwarteten ist nicht mehr so krass.

Mit der Isolierung von Metahemipinsäure durch Abbau des methylierten Salzsäurelignins ist der Beweis erbracht, dass diese Säure nicht aus einer Konfiguration stammen kann, die erst sekundär durch Kondensationen des Lösungsmittels mit dem Lignin entstanden ist, wie man hätte einwenden können, wenn sie nur aus Alkohollignin entstanden wäre. Wie diese Metahemipinsäure liefernde Konfiguration im Einzelnen aussieht, kann vorerst noch nicht gesagt werden. Das nächstliegende ist natürlich eine Annahme von Lignaneinheiten (IV), denen schon früher Vanzetti eine entscheidende Rolle beim Aufbau des Lignins zugeschrieben hat<sup>15</sup>. Ebenso muss man in Betracht ziehen, dass die Metahemipinsäure einer Indankonfiguration (V)

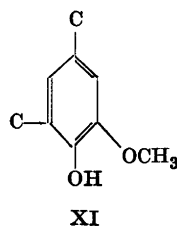
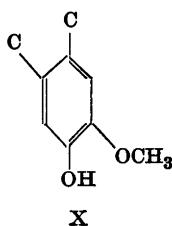
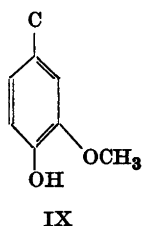


entstammen könnte, welche durch Ringschluss aus einem Guajacylpropanderivat entstanden sein kann. Nachdem nun erstmalig das Vorkommen einer Metahemipinsäurekonfiguration im Lignin nachgewiesen ist, erhebt sich sofort die Frage, ob diese Gruppierung nur mit freier Phenolgruppe vorkommt oder ob sie gemäss der Formel VI auch veräthert genau wie die Gruppierungen VII und VIII am Gesamtaufbau des Ligninmoleküls teilnimmt. Versuche zur Klärung dieser Frage sind im Gang.



Die Isolierung von Metahemipinsäure verdient auch noch in anderer Hinsicht Interesse. Freudenberg hat in der letzten Zeit verschiedentlich darauf hingewiesen<sup>14, 16</sup>, dass das aus Coniferylalkohol durch Dehydrierung in Gegenwart von Champignondehydrase entstehende Produkt grosse Ähnlichkeit mit Lignin besitzt. So entstehen daraus bei der Oxydation nach geeigneter Vorbehandlung Dehydro-diveratrumsäure, Veratrumsäure und Isohemipinsäure. Wenn nun aus diesem Dehydrierungsprodukt auch noch Metahemipinsäure gefunden würde, wäre seine Verwandtschaft, vielleicht sogar seine Identität mit dem Lignin noch offensichtlicher. Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, dass ich bereits früher in einem auf enzymatischem Weg dargestellten Dehydrierungsprodukt des 5-Allyl-pyrogallol-1,3-dimethyläthers eine entsprechende Kondensation in der Nachbarschaft zur Seitenkette durch den Abbau zur entsprechenden Phthalsäure nachweisen konnte<sup>17</sup>.

Von nicht geringerer Bedeutung als die Isolierung der Metahemipinsäure ist die der Isohemipinsäure. Bisher hat man immer annehmen müssen, dass die Phenolhydroxyle des Salzsäurelignins nur in der Gruppierung IX vorkommen. Nach der hier beschriebenen Isolierung von Iso- und Metahemipinsäure ist jedoch erwiesen, dass sich die Phenolhydroxyle auch noch auf die Gruppierungen X und XI verteilen. Da von den Gruppierungen IX—XI nur IX, welche wohl etwas häufiger vorkommen dürfte, wirklich den Charakter einer Endgruppe besitzt, möchte ich diese Gruppierungen nicht als Endgruppen sondern zweckmässiger als »phenolische Gruppen« bezeichnen. Durch den Nachweis von XI braucht man nicht mehr anzunehmen, dass die Verätherung von Guajacylpropan-einheiten die erste Stufe bei der Ligninbildung



ist, auf welche später die Kondensation in der 5-Stellung unter Bildung von Chroman- oder Cumaranringen folgt<sup>18</sup>. Unter der Voraussetzung, dass solche Ringe nicht bei der Isolierung des Salzsäurelignins aufgespalten worden sind, kann die erste Stufe der Ligninbildung ebensogut in einer Kondensation von Guajacylpropan-einheiten in der 5-Stellung bestehen. Das Phenolhydroxyl kann dann durch Bildung cyclischer Äther verschwinden, aber es muss nicht. Eine solche Reaktion stellte ich z. B. bei der enzymatischen Dehydrierung des Guajacyl-acetons fest<sup>19</sup>.

Die Auffindung der Isohemipinsäure ohne vorhergehende Kalikochung erlaubt nun auch Rückschlüsse auf die Reaktionen des Lignins im allgemeinen. Durch zahlreiche Modellversuche<sup>18, 20, 21</sup> war die Möglichkeit erwiesen, dass Verbindungen wie Bisulfit, Thioglykolsäure oder alkoholische Salzsäure mit dem Lignin sowohl an den alkoholischen Hydroxylgruppen, besonders solchen in  $\alpha$ -Stellung zum Phenylrest, wie auch mit deren offenen oder ringförmigen Phenoläthern reagieren können. Die zuletzt genannte Reaktion, die Aufspaltung cyclischer Phenoläthergruppierungen wurde von Freudenberg in Betracht gezogen, weil er die Bildung von Isohemipinsäure aus methylierter Ligninsulfosäure, methylierter Ligninthioglykolsäure und methyliertem Alkohol- oder Essigsäurelignin nur erklären konnte, wenn bei der Darstellung dieser Präparate durch eine Ätherspaltung Phenolgruppen der Anordnung

XI freigelegt werden. Da jedoch nach den vorliegenden Versuchen das Lignin — zumindest das Salzsäurelignin — diese Anordnung bereits enthält, ist es meines Erachtens nicht mehr erforderlich, unter den Ligninreaktionen eine Aufspaltung von cyclischen Äthern in nennenswertem Umfang zu diskutieren. Für den speziellen Fall einer bei 70° stattfindenden Sulfitierung des Lignins hatten Freudenberg, Lautsch und Piazzolo<sup>22</sup> auch schon die Möglichkeit erörtert, dass diese Reaktion nicht in einer Aufspaltung von Benzofuranringen besteht, ohne damit allerdings von der allgemeineren Annahme abzugehen, in der Aufspaltung cyclischer Phenoläther eine der wesentlichen Ligninreaktionen zu sehen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Zu einer am Wasserbad erwärmten Suspension von 32 g mit Alkali-Dimethylsulfat kalt methyliertem Salzsäurelignin in 900 ml Wasser gibt man unter lebhaftem Rühren fein gepulvertes Kaliumpermanganat in Portionen von 9 g. Jedesmal nach Verschwinden der Permanganatfarbe stellt man das pH der Lösung durch Zusatz von verd. Schwefelsäure auf 7 ein. Bei einer Oxydationstemperatur von etwa 90° werden 23 Portionen Permanganat gebraucht, bis die Farbe 5 Min. beständig ist. Drei solche Ansätze werden gemeinsam aufgearbeitet. Der Braunstein wird abgetrennt und mit heissem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden nach dem Einengen mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei eine flockige, sich rasch zusammenfallende Fällung entsteht.

Diese Fällung wird abgetrennt und solange mit ätherischer Diazomethanolösung behandelt, bis keine Reaktion mehr zu erkennen ist. Von den hierbei entstandenen ätherlöslichen Estern lassen sich bei einer Badtemp. bis 265° insgesamt 3 g im Vakuum (0,01 Torr) abdestillieren.

Das Filtrat von dieser Fällung wird mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach Einengen des Extrakts krystallisieren 0,98 g reine Isohemipinsäure aus, welche abgetrennt wird. Der nicht krystallisierende Anteil wird mit überschüssiger Diazomethanolösung behandelt. Die entstandenen Ester werden im Vakuum destilliert, wobei man neben einem Vorlauf von 0,93 g (bis 120°/12 Torr) noch 9,3 g abdestillieren kann (bis 270° Badtemp./0,01 Torr).

Der Vorlauf besteht im wesentlichen aus Bernsteinsäureester.

Die Ester aus Fällung und Extrakt werden gemeinsam destilliert und in folgende Fraktionen zerlegt:

- |    |                 |                               |
|----|-----------------|-------------------------------|
| 1. | —128°/0,1 Torr  | 1,4 g zum Teil krystallisiert |
| 2. | 128°—158°/0,1 » | 7,13 g » » »                  |
| 3. | 158°—190°/0,1 » | 3,25 g sehr zähes Öl          |

Fraktion 1 wird mit methylalkoholischer Kalilauge verseift. Nach Entfernung des Methanols fallen beim Ansäuern 0,75 g Veratrumsäure aus. Die in Lösung bleibende Substanz ist zum Teil in Benzol löslich, zum Teil darin unlöslich. Sie wird noch untersucht.

Fraktion 2 wird ebenfalls mit methylalkoholischer Kalilauge verseift. Nach Entfernung des Methanols fallen beim Ansäuern 2,83 g eines Gemisches aus, welches in 2,01 g benzollösliche Veratrumsäure und 0,82 g benzolunlösliche Isohemipinsäure getrennt werden. Das Filtrat dieser Fällung wird mit Äther extrahiert. Aus dem Extrakt krystalli-

sieren 0,47 g reine Metahemipinsäure aus, welche bei 190–193° u. Zers. schmilzt und deren Mischschmp. mit synthetisch dargestellter Säure<sup>23</sup> keine Depression zeigt. Der Dimethylester schmilzt bei 88°. Das Filtrat von der Metahemipinsäure wird nach Verjagen des Äthers mit wärmem Benzol behandelt, wobei ein kristallisierender, aber noch nicht aufgeklärter Anteil ausgelöst wird. Werden die nun verbleibenden 2,75 g benzol-unlöslicher Substanz mit 10 ccm absol. Äther behandelt, so erfolgt eine erneute Krystallisation von 0,75 g, welche neben etwas Isohemipinsäure 0,67 g Metahemipinsäure enthält. Aus dem Filtrat dieser Krystallisation lassen sich über das Bariumsalz noch weitere 0,1 g Metahemipinsäure abscheiden.

Aus der restlichen Substanz der Fraktion 2, sowie aus der verseiften Fraktion 3 wurden zwei krystallisierte Bariumsalze isoliert, welche noch untersucht werden.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Beim Abbau von methyliertem Salzsäurelignin mit Kaliumpermanganat wurden im Gegensatz zu den Litteraturangaben ausser Veratrumsäure auch Isohemipinsäure und Metahemipinsäure aufgefunden. Dadurch ist bewiesen:

1. dass im isolierten Lignin als Baugruppen neben unkondensierten und in der 5-Stellung kondensierten Guajacylpropaneinheiten auch noch solche vorkommen, die in der 6-Stellung kondensiert sind,

2. dass sich die Phenolgruppen des Salzsäurelignins auf 3 verschiedene Gruppierungen verteilen,

3. dass bei der Reaktion des Lignins mit Bisulfit, Thioglykolsäure und alkoholischer Salzsäure die Aufspaltung cyclischer Äthergruppierungen keine wesentliche Rolle spielen kann.

Frl. Birgitta Abrahamson habe ich für die fleissige und geschickte Unterstützung bei der Durchführung der Versuche zu danken.

#### LITTERATUR

1. Freudenberg, K., Sohns, F., und Janson, A. *Ann.* **518** (1935) 62.
2. Ungar, E. *Dissert.* Zürich (1914).
3. Freudenberg, K., Janson, A., Knopf, E., und Haag, A. *Ber.* **69** (1936) 1415.
4. Freudenberg, K., Engler, K., Flickinger, E., Sobek, A., und Klink, F. *Ber.* **71** (1938) 1810.
5. Freudenberg, K. *Scensk Kem. Tidskr.* **55** (1943) 210.
6. Richtzenhain, H. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) im Druck.
7. Freudenberg, K. *Fortschritte der Chemie der organischen Naturstoffe*. Bd. 2. Wien (1939) S. 1–26.
8. Wacek, A. *Mitteil. d. Osterreichischen Gesellschaft für Holzforschung* **1** (1949) 10.
9. Lautsch, W. *Brennstoff-Chemie* (1941) 23.
10. Holmberg, B. *Svensk Kem. Tidskr.* **37** (1925) 189; Holmberg, B. *Ing. Vet. Akad. Handl.* **103** (1930) 7.

11. Freudenberg, K. *Svensk Kem. Tidskr.* **55** (1943) 212.
12. Cramer, A. B., Hunter, M. J., und Hibbert, H. *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 509.
13. Freudenberg, K., und Walch, H. *Ber.* **76** (1943) 305.
14. Freudenberg, K., und Dietrich, G. *Ann.* **563** (1949) 140; Freudenberg, K. *Das Papier* **3** (1949) 260.
15. Vanzetti, B. L. *Atti Congr. Chim. appl.* (II) **5** (1936) 932; Ref. C. (1937 I) 2192.
16. Freudenberg, K. S. B. *Heidelberger Akad. Wiss.* 5. Abh. (1949).
17. Richtzenhain, H. *Ber.* **81** (1948) 260.
18. Freudenberg, K., Meister, M., und Flickinger, E. *Ber.* **70** (1937) 501.
19. Richtzenhain, H. *Ber.* **82** (1949) 449.
20. Berg, G. A., und Holmberg, B. *Svensk Kem. Tidskr.* **57** (1935) 257; Hedén, S., und Holmberg, B. *Svensk Kem. Tidskr.* **58** (1936) 207; Richtzenhain, H. *Ber.* **72** (1939) 2152; Lindgren, B. O. *Acta Chem. Scand.* **1** (1947) 779, **3** (1949) 1011.
21. Erdtman, H. *Svensk Papperstidn.* **48** (1944) 75; Aulin-Erdtman, G., Björkman, A., Erdtman, H., und Hägglund, S. E. *Svensk Papperstidn.* **50** (1947) 11B, 81.
22. Freudenberg, K., Lautsch, W., und Piazzolo, G. *Cellulosechemie* **22** (1944) 101.
23. Luff, B. D. W., Perkin, W. H., und Robinson, R. *J. Chem. Soc.* **97** (1910) 1131.

Eingegangen am 13. Februar 1950.