

## 99. Karl Freudenberg, Martin Meister und Erich Flickinger: Fichtenlignin (XVI. Mittell. über Lignin<sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

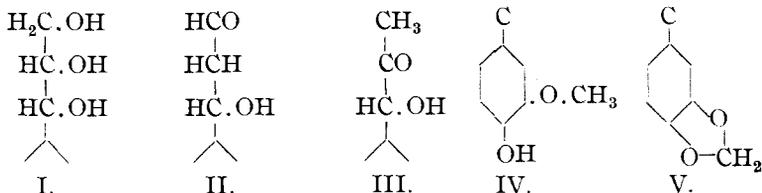
(Eingegangen am 27. Januar 1936.)

### 1) Einleitung.

Ausgehend von der Feststellung, daß das Lignin aromatischer Natur ist<sup>2)</sup>, konnte in früheren Arbeiten ein Bauprinzip für das Fichtenlignin aufgestellt werden, das auf folgenden Vorstellungen beruht<sup>3)</sup>:

1) Das Lignin ist wie die anderen hochmolekularen Naturstoffe (Proteine, Polysaccharide, Catechin-Gerbstoffe) aus niedermolekularen Einheiten aufgebaut, die im physiologischen Verlauf der Synthese primär nach einem einheitlichen Bindungsprinzip, nämlich durch Verätherung mit einander verknüpft sind.

2) Die als Bausteine dienenden Einheiten gehören einer eng umgrenzten Gruppe biochemisch nahe verwandter Substanzen an; sie sind Derivate des 3,4-Dioxyphenyl-propans. Die Seitenkette variiert zwischen den biochemisch gleichwertigen Formen I, II und III, der Kern zwischen den nahe verwandten Typen des Vanillins (IV), des Piperonyls (V) und vielleicht des Isovanillins.



3) Das Prinzip der Verätherung ist überlagert von einem sekundären Kondensationsvorgang, der sich vielleicht zum Teil schon physiologisch in der lebenden Zelle, weiterhin postmortal in der Pflanze und bei der chemischen Behandlung während der Isolierung vollzieht. Hierbei bilden sich Benzopyran- oder Benzofuran-Systeme.

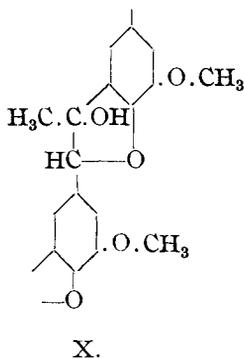
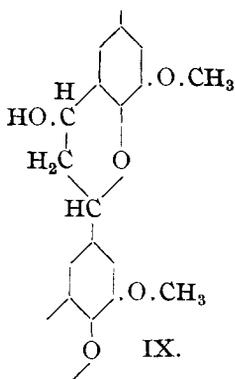
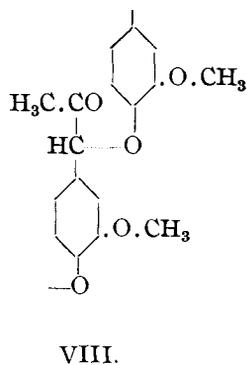
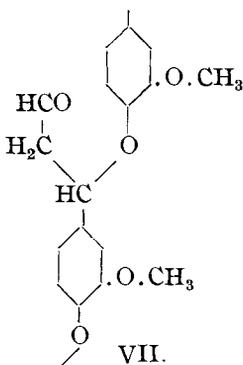
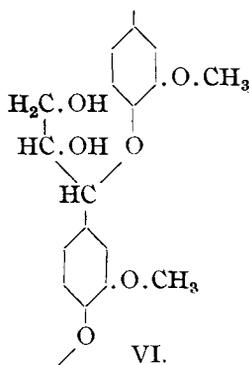
Die bisherigen Beobachtungen haben sich diesem Schema einfügen lassen. Auch den Ergebnissen dieser Untersuchung hält es stand, und es scheint uns möglich, durch eine im Rahmen der obigen Ausführungen liegende speziellere Aussage eine Vereinfachung vorzunehmen. Diese Änderung bezieht sich auf die Stelle der Seitenkette, die an der Ätherbindung mit dem Phenolhydroxyl der Nachbareinheit teilnimmt. Bisher wurde angenommen, daß das primäre Hydroxyl des Typus I mit dem Hydroxyl der Gruppe IV Ätherbindung eingeht. Der Grund war der, daß keine endständigen Gruppen in der Seitenkette angetroffen wurden, die sich leicht zu Carboxyl oxydieren ließen. Die Carbonylgruppen der Typen II und III sollten durch Kondensation mit benachbarten Benzolkernen ausgeschaltet sein.

Wir glauben heute, daß dieses Bedenken nicht allzu schwer wiegt, und wollen versuchen, die Ätherbindung im Sinne der Schemata VI, VII und VIII zu erörtern, weil hierdurch in allen 3 Fällen eine einheitliche Verknüpfungsart vorstellbar wird.

<sup>1)</sup> XV. Mittell.: B. **69**, 1415 [1936]. Für die Ausführung einzelner Versuche danken wir den HHrn. Dr. Erich Knopf und Fritz Klink.

<sup>2)</sup> B. **62**, 1554 [1929] und frühere Arbeiten.

<sup>3)</sup> Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933.



Die physiologisch oder postmortal verlaufende Kondensation zu Benzofuran- oder Benzopyran-Systemen ist für alle 3 Typen VI—VIII ohne weiteres verständlich. VI kann einen Pyran- oder Furanring liefern. Das Vorkommen von VI nebst seinen Kondensationsprodukten halten wir nach wie vor für möglich, es hat sich aber gezeigt, daß man mit VII und VIII nebst ihren kondensierten Formen IX und X zur Erklärung der alten und neuen Beobachtungen auskommt. Hierzu treten als endständige (?) Gruppen die des Piperonyls (V).

Die Piperonylreste werden am abspaltbaren Formaldehyd erkannt<sup>4)</sup>. Wir haben früher 1.2% Formaldehyd gefunden. Unlängst hat E. Hägglund diese Zahl verdoppelt<sup>5)</sup>. Sie bedeutet, daß durchschnittlich jede 7. Einheit ein Piperonyl-System ist.

Daraus läßt sich folgendes Bild von Fichtenlignin entwerfen: Ketten von durchschnittlich 7 Einheiten<sup>6)</sup> (einschließlich der Piperonylgruppe) werden zunächst durch Ätherbindung nach Art von VI (?), VII und VIII gebildet. Diese Vorstufe liegt vielleicht noch im Primärlignin des jungen Holzes vor. Aber schon im Holze treten Kondensationen nach Art von IX und X hinzu; postmortal und bei chemischen Eingriffen vermögen die Carbo-

<sup>4)</sup> B. **60**, 58 [1927]; **61**, 1760 [1928]; **66**, 262 [1933].

<sup>5)</sup> Zellstoff u. Papier **16**, 570 [1936].

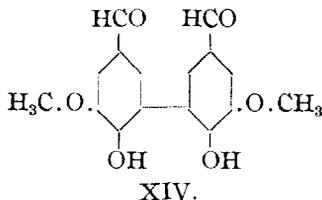
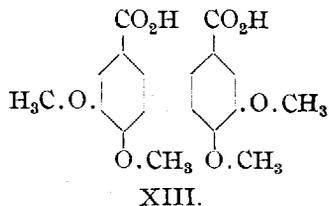
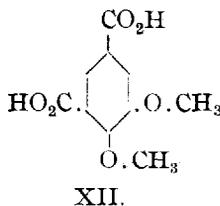
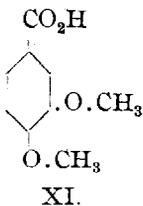
<sup>6)</sup> vergl. XIV. Mitteil., A. **518**, 84 [1935], wo wir von 5—10 Einheiten gesprochen haben.

nyle der Typen VII und VIII sowie die endständigen Carbonyle von IX und X weitere Kondensationen nach der eigenen Kette oder nach fremden Ketten hin einzugehen (Ausbildung 3-dimensionaler Gebilde von hohem Molekulargewicht).

## 2) Methylierung und Oxydation des durch Alkali aufgeschlossenen Lignins.

In der letzten Abhandlung wurde gezeigt, daß durch gemäßigten Aufschluß des isolierten Lignins mit heißem Alkali, Methylierung der entstandenen Phenolgruppen und nachfolgende Oxydation die Ausbeute an Veratrumsäure bis 14% gesteigert werden kann gegenüber dem früheren Verfahren, das in der energischen Kalischmelze und nachfolgenden Methylierung der entstandenen Protocatechusäure (ohne Oxydation) bestand und 10% Veratrumsäure (XI) ergab<sup>6)</sup>. Unter den Oxydationsprodukten fand sich ferner Isohemipinsäure (XII) (4%) und eine höher molekulare Säure (3%), die jetzt als Dehydrodiveratrumsäure (XIII) erkannt wurde<sup>7)</sup>. Diese Säure läßt sich als Dimethylester leicht reinigen und wurde mit synthetischer Säure<sup>8)</sup> aus Dehydrodivanillin (XIV) identifiziert.

Unter den Bedingungen der Oxydation wird die entstehende Veratrumsäure teilweise verbrannt. Von 3 g der Säure erhielten wir bei dieser Behandlung 2 g zurück. Wenn daher aus Lignin 14% erhalten werden, so müssen zunächst ungefähr 20% entstanden sein. Wahrscheinlich ist diese Schätzung noch zu niedrig<sup>9)</sup>, denn Vanillin oder Isoeugenol, derselben Behandlung mit Alkali (170°), Methylierungs- und Oxydationsmitteln unterworfen, liefern nur 50 bzw. 55% der erwarteten Menge Veratrumsäure. Isohemipinsäure ist noch viel empfindlicher gegen Oxydationsmittel, während Dehydrodiveratrumsäure nahezu ganz erhalten bleibt. Es kann unbedenklich ausgesagt werden, daß beim Abbau des Lignins von dem Gemisch dieser Säuren zunächst das Mehrfache des Anteiles entsteht, der schließlich isoliert wird und etwas über 20% beträgt.



<sup>7)</sup> Der damals angegebenen Veratroyl-ameisensäure sind wir nicht wieder begegnet.

<sup>8)</sup> H. Herissey u. G. Doby, Journ. Pharmaz. et Chim. [6] 30, 289 [1909].

<sup>9)</sup> s. weiter unten unter „Erdtmanscher Säure“.

Für die Konstitution des Lignins ergeben sich durch die Auffindung der Dehydro-diveratrumsäure 2 Fragen: Ist die Diphenylbindung, die dieser Säure zugrunde liegt, bereits im Lignin vorgebildet oder entsteht sie erst während des Abbaus? Entsteht die Isohemipinsäure der Dehydro-diveratrumsäure oder einem mit dieser nicht zusammenhängenden Bestandteile des Lignins? Die erste Frage kann wahrscheinlich, die zweite muß mit Bestimmtheit verneint werden. Dies geht aus folgenden Beobachtungen hervor.

Das untersuchte Lignin war aus Holz mit einem Gemisch von Salzsäure und Phosphorsäure hergestellt<sup>10)</sup>. Hierbei kann keine Dehydrierung zweier Guajacyl-Kerne zum Diphenyl-Derivat stattgefunden haben. Dagegen ist dies möglich bei der jetzt folgenden Behandlung mit Kalilauge von 70% bei 170° (1½ Stdn.); Resorcin liefert z. B. in der Kalischmelze ein Tetraoxy-diphenyl. Aus Eugenol, das wir zum Vergleich ebenso wie das Lignin mit Alkali behandelten, entstand allerdings kein Diphenyl-Derivat, das nach der Methylierung und Oxydation Dehydro-diveratrumsäure ergeben hätte. Vanillin verhielt sich ebenso. Dennoch halten wir eine solche Dehydrierung für möglich, weil die Säure nur nach dem Aufschluß des Lignins mit Alkali beobachtet wird. Sie wird, wie unten gezeigt wird, weder aus Ligninsulfonsäure noch Ligninthioglykolsäure nach anschließender Methylierung und Oxydation gewonnen.

Weil vermutet wurde, daß der Luftsauerstoff während der Kochung mit Alkali auf das Lignin dehydrierend wirken könnte, wurde diese Kochung unter Stickstoff vorgenommen; die Ausbeute an Dehydro-diveratrumsäure war jedoch nach der Methylierung und Oxydation die gleiche. Dabei ist es gleichgültig, ob mit Diazomethan oder Dimethylsulfat und Alkali methyliert wird; der Wirkung des Alkalis bei der Methylierung verdankt das Diphenyl-Derivat demnach seine Entstehung nicht.

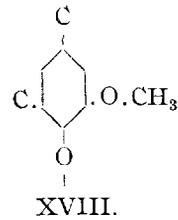
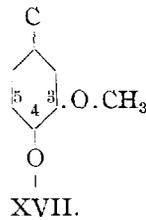
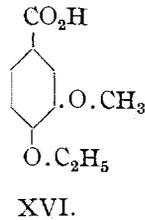
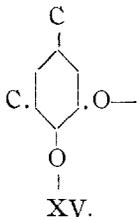
Somit kann durch diese Versuche nicht endgültig entschieden werden, ob die Diphenylbindung in einem Teil des Lignins vorgebildet ist, oder ob sie, was wahrscheinlich ist, erst während der Behandlung mit Alkali entsteht. Diese Frage verliert jedoch an Bedeutung, wenn man die geringe Menge bedenkt. Es ließ sich feststellen, daß die Dehydro-diveratrumsäure fast vollständig erhalten bleibt, wenn sie der beim Lignin angewendeten Behandlung mit Alkali, sowie der nachfolgenden Methylierung und Oxydation unterworfen wird. Wir schließen daraus, daß wir nahezu alles im Lignin etwa vorkommende Diphenyl-Derivat in Gestalt dieser Säure erfassen würden; sollte es also darin vorgebildet sein, so kann es nicht wesentlich mehr als 3—4% ausmachen.

Wichtiger ist die Frage, ob die Isohemipinsäure während der Oxydation des methylierten, alkalisch aufgeschlossenen Lignins aus Diphenyl-Derivaten entsteht. Zu diesem Zweck wurde Dimethyl-dehydro-divanillin (Methylierungsprodukt von XIV) sowie Dehydro-diveratrumsäure unter den Bedingungen des Hauptversuchs oxydiert. In beiden Fällen wurden 90 bzw. 97% Dehydro-diveratrumsäure erhalten. Isohemipinsäure wurde nur in Spuren (<1%) angetroffen. Wenn also beim Lignin-Aufschluß die Isohemipinsäure dennoch durch Oxydation der Dehydro-diveratrumsäure oder eines diese gleichzeitig liefernden Diphenyl-Derivates entstände, so müßte sie von der 10—100-fachen Menge Dehydro-diveratrumsäure begleitet sein. In Wirklichkeit erhalten wir aus dem Lignin stets etwas mehr Isohemipinsäure als Dehydro-diveratrumsäure. Hierzu paßt die weiter unten zu besprechende Beob-

<sup>10)</sup> Cellulosechem. 7, 73 [1926]. Mit Kupferlösung hergestelltes Lignin verhält sich ebenso.

achtung, daß aus methylierter Ligninsulfonsäure und ebensolcher Ligninthioglykolsäure durch Oxydation Isohemipinsäure ohne gleichzeitige Bildung der Dehydro-diveratrumsäure gewonnen wird.

Die gefundene Dehydro-diveratrumsäure kann also einfach der Ausbeute an Veratrumsäure zugerechnet werden, während die Isohemipinsäure einer im isolierten Lignin vorgebildeten Anordnung XV entstammt. Die Menge dieses Bauelements wird unten erörtert.



### 3) Äthylierung und Oxydation des durch Alkali aufgeschlossenen Lignins.

Aus dem Lignin, insbesondere gewissen Fraktionen der Ligninsulfonsäure, können bekanntlich geringe Mengen Vanillin herausgearbeitet werden. Dies ist der etwas unsichere Grund für die Annahme, daß alle oder die meisten Benzolkerne des Lignins ihr Methoxyl in 3-Stellung tragen. Um diese Frage zu prüfen, haben wir Lignin, wie oben angegeben, mit Alkali aufgeschlossen, äthyliert und nun oxydiert. In einer Ausbeute von 10% des gesamten Lignins wurde Äthyläther-vanillinsäure (XVI) gewonnen<sup>11)</sup>. Daraus kann gefolgert werden, daß die aus Lignin durch Alkalischmelze gewonnene Protocatechusäure (10%) oder die nach schonendem alkalischen Aufschluß, verbunden mit Methylierung und Oxydation, entstehende Veratrumsäure tatsächlich der Anordnung XVII entstammt. Daneben kommt für die Bildung der Veratrumsäure ein Methylderivat der Anordnung XVIII in Betracht, denn ein C-Atom in 5-Stellung wird leicht abgesprengt. Isohemipinsäure (XII) liefert z. B. bei der Kalischmelze reichliche Mengen an Protocatechusäure.

### 4) Methylierung und Oxydation der Ligninsulfonsäure.

Wenn Ligninsulfonsäure, die über das Chinolinsalz gereinigt und elektrodialysiert ist, mit Diazomethan methyliert und oxydiert wird, so entstehen 1—2% Veratrumsäure und gegen 1% Isohemipinsäure<sup>1)</sup>.

Man kann auch hier annehmen, daß vor der Methylierung und Oxydation etwa doppelt soviel zu Veratryl methylierbare Reste vorhanden sind, als der gefundenen Veratrumsäure entsprechen. Ein Teil der Brenzcatechin-Reste entsteht ohne Zweifel aus Piperonyl-Resten durch Abspaltung von Formaldehyd während der Sulfittierung. Ein anderer Teil kann durch Aufspaltung von Ätherbindungen in Systemen wie VII und VIII erklärt werden. Die Isohemipinsäure entstammt Bausteinen nach Art von IX und X, deren Sauerstoffring aufgespalten wird unter gleichzeitiger Bildung weiterer Phenolgruppen. In der Ligninsulfonsäure können über 10% solcher Bausteine angenommen werden.

<sup>11)</sup> K. Freudenberg, Monatsh. Chem. **69**, 154 [1936].

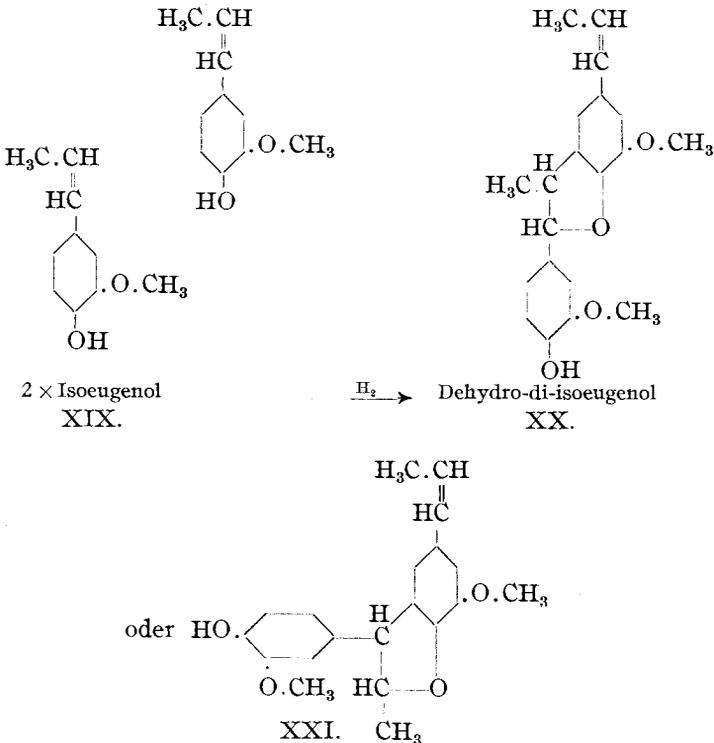
5) Methylierung und Oxydation der Ligninthioglykolsäure.

Vor einigen Jahren hat Bror Holmberg einen eigenartigen Aufschluß des Lignins gefunden<sup>12)</sup>. Dieses wird dem Holzmehl teilweise entzogen, wenn man es mit Thioglykolsäure in heißer verd. Salzsäure behandelt und die gebildete Lignin-thioglykolsäure mit Alkali herauslöst. Es handelt sich dabei um die Bildung von Thio-äthern  $\text{HC.S.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$ , und zwar können bis zu 6 Mol. Thioglykolsäure in 7 Lignin-Einheiten  $\text{C}_{10}$  eintreten. Unser Präparat enthielt 4 Schwefel auf 7  $\text{C}_{10}$ -Einheiten. Ligninthioglykolsäure enthält Phenolgruppen, die nebst den Carboxylen durch Diazomethan methyliert werden. Bei der Oxydation der nicht methylierten Ligninthioglykolsäure werden keine aromatischen Säuren gebildet. Aus dem Methylierungsprodukt entsteht jedoch ein Gemisch von 4% Veratrumsäure und 3% Isohemipinsäure. Demnach wird bei der Umsetzung mit Thioglykolsäure ein Teil der im Lignin vorhandenen Äther- und Ringsauerstoffatome als Phenolhydroxyl freigelegt.

Dehydro-diveratrumsäure wird bei diesem Abbauverfahren ebenso wenig wie bei der Oxydation der methylierten Ligninsulfonsäure angetroffen. Sie entsteht, wie bereits erwähnt, nur nach dem alkalischen Aufschluß.

6) Modellversuche für die Entstehung der Isohemipinsäure.

Wenn aus der Atomgruppierung IX oder X Isohemipinsäure entstehen soll, so muß zunächst der Ring aufgebrochen und das *p*-Hydroxyl freigelegt



<sup>12)</sup> B. 69, 115 [1936]. Hier auch ältere Literatur über diese Reaktion.

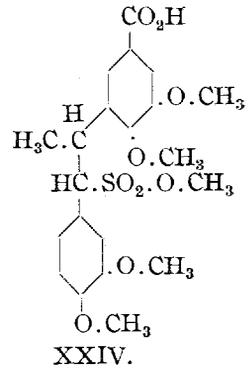
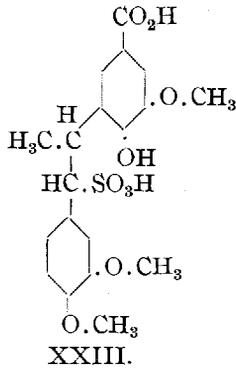
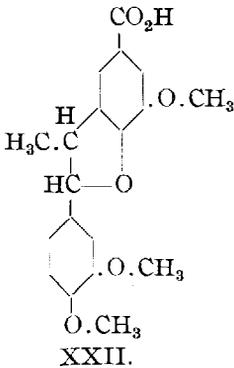
werden, damit es methyliert werden kann. Ein interessantes Modell für die Bildung und das Verhalten solcher Ringe ist das Oxydationsprodukt des Isoeugenols, dessen Konstitution neuerdings H. Erdtman<sup>13)</sup> aufgeklärt hat.

Die aus 2 Molekülen Isoeugenol entstehende Verbindung XX oder XXI wird Dehydro-di-iseugenol genannt. Sie läßt sich nach der Methylierung zu der Säure XXII oxydieren, die wir Erdtmansche Säure nennen und von der Formel XX ausgehend formulieren wollen.

Bei der Oxydation liefert diese Säure ausschließlich Veratrumsäure in einer Ausbeute bis zu 32% des verwendeten Materials<sup>14)</sup> statt berechnet 53%.

Wenn jedoch die Erdtmansche Säure mit Alkali aufgeschlossen und mit Diazomethan nachbehandelt wird, so werden bei der Oxydation 21% Veratrumsäure (statt berechnet 53%) und 5% Isohemipinsäure (statt 66%) erhalten, während aufgeschlossenes Lignin 14% Veratrumsäure und 4% Isohemipinsäure ergab.

Unter den Bedingungen des Sulfit-Aufschlusses bildet die Erdtmansche Säure eine lösliche, nicht krystallisierende Sulfonsäure, der wir die Konstitution XXIII zuschreiben; die Sulfonsäure liefert mit Diazomethan eine gleichfalls amorphe Substanz, deren Analysenwerte, insbesondere das Methoxyl, auf XXIV zutreffen.



Erdtmansche Säure.

Das Mißlingen der Krystallisationsversuche läßt sich ebenso wie bei den unten geschilderten Thioglykolsäure-Derivaten mit der Gegenwart zweier asymmetrischer C-Atome rechtfertigen.

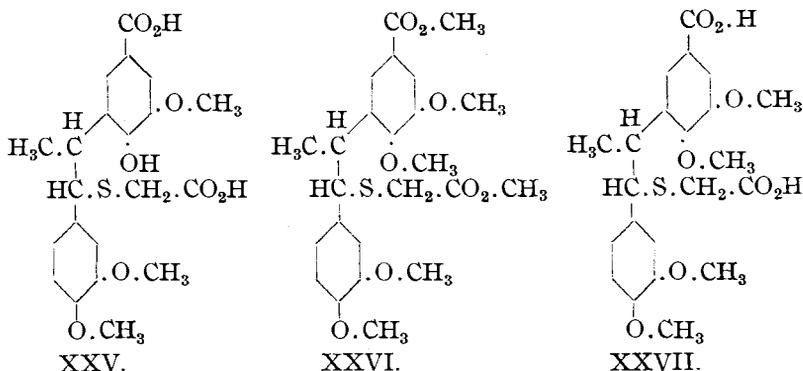
Aus der Verbindung XXIV entsteht bei der Oxydation außer Veratrumsäure (17% statt 39%) Isohemipinsäure (4% statt 48%).

Die Übereinstimmung mit methylierter Ligninsulfonsäure bezüglich der Isohemipinsäure ist unverkennbar, vor allem, wenn man bedenkt, daß in der Ligninsulfonsäure nur jede 3. bis 5. Gruppe sulfitiert und zur Bildung der Isohemipinsäure fähig ist. Die geringe Ausbeute an Veratrumsäure aus methylierter Ligninsulfonsäure erklärt sich daraus, daß in dieser wenig endständiges Veratryl enthalten ist.

<sup>13)</sup> A. 503, 286 [1933].

<sup>14)</sup> H. Erdtman, l. c. S. 290; wir haben 26% gefunden.

Mit Thioglykolsäure und wäßriger Salzsäure liefert die Erdtmansche Säure XXII ein Produkt, dessen Zusammensetzung und Alkaliverbrauch auf ein Gemisch der Verbindung XXV mit Ausgangsmaterial (10:3) schließen läßt. Nach der Behandlung mit Diazomethan entsteht eine methoxyreiche Verbindung XXVI, die sich zur Dicarbonsäure XXVII verseifen läßt.



XXVIII; R = CH<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Bei der Oxydation wurden aus der Säure XXVII 7.4% Veratrumsäure (statt 41%) und 3% Isohemipinsäure (statt 51%) erhalten. Aus dem entsprechenden Lignin-Derivat wurden 4% Veratrumsäure und 3% Isohemipinsäure erhalten.

Die leichte Aufspaltung des Heterocyclus halten wir für einen Hinweis auf die Formulierung XXII der Erdtmanschen Säure als Oxydationsprodukt von XX. Nach XX gehört der Brückensauerstoff einem  $\alpha$ -Phenyl-carbinoläther an, während in einer aus XXI abgeleiteten Formulierung der Erdtmanschen Säure die Ätherbindung von den Benzolkernen weiter abgerückt und daher voraussichtlich reaktionsträger wäre.

Ob für die Wechselwirkung zwischen Lignin und alkoholischer Mineralsäure die Erdtmansche Säure ein geeignetes Modell ist, wird untersucht.

### 7) Modellversuche von Bror Holmberg.

Durch aufschlußreiche Versuche hat Bror Holmberg gezeigt<sup>15)</sup>, daß Phenyl-methyl-carbinol und Diphenyl-carbinol mit Thioglykolsäure, saurem Sulfid oder alkoholischer Mineralsäure unter gleichen Bedingungen wie das Lignin reagieren zu Verbindungen XXVIII (A = SCH<sub>2</sub>.COOH; SO<sub>3</sub>H; OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> usw.). Beachtenswert ist, daß nicht nur diese Carbinole selbst, sondern auch ihre Äther in Gegenwart von wäßriger Mineralsäure mit Thioglykolsäure reagieren. Wir sind der Ansicht, daß durch diese Versuche ein Teil der Ligninreaktionen erklärt wird.

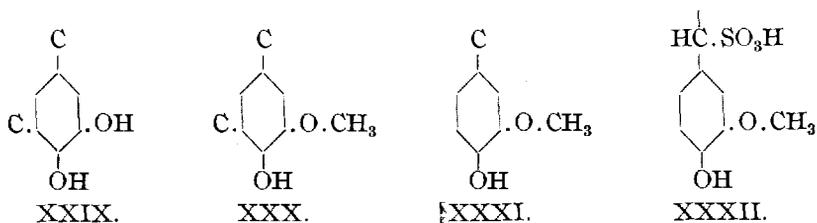
<sup>15)</sup> Svensk kem. Tidskr. 57, 257 [1935]; 58, 207 [1936]; B. 69, 115 [1936].

## 8) Folgerungen und Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die Wirkung von Alkali, schwefliger Säure und Thioglykolsäure auf Lignin zu deuten.

Lignin, das mit Dimethylsulfat methyliert ist, liefert bei der Oxydation keine Isohemipinsäure, sondern nur 1—2% Veratrumsäure; ein wenig größer (4% bezogen auf den Ligninanteil) ist die Ausbeute an Veratrumsäure bei der Oxydation von Holz, das nach R. Willstätter und E. Ungar (Dissertat. des letzteren, Zürich 1914) mit Diazomethan methyliert ist.

Mit Alkali entstehen aus Lignin bei 170° Brenzcatechin- oder Guajacyl-Reste, die nach der Methylierung zu Veratrumsäure (14%) oxydiert werden. Schätzungsweise kann gesagt werden, daß 30% der Benzolkerne des Lignins durch Alkali in diesen Zustand gebracht werden. Unter diesen befinden sich die ursprünglichen Piperonyl-Reste, soweit sie endständig sind; andere können einem ätherartigen Baustein (nach Art von VI—VIII) entstammen, weitere aus ringförmigen Systemen wie IX und X nach Aufbruch des Ringes und der Kondensationsstelle 5. Die Menge der Isohemipinsäure, die auf dem gleichen Wege gefunden wird, ist zwar klein, aber der Vergleich mit der beim Abbau der Erdtmanschen Säure entstehenden lehrt, daß selbst aus wenigen Prozenten isolierter Isohemipinsäure geschlossen werden darf, daß große Mengen, vielleicht die Hälfte oder mehr aller Kerne des mit Alkali aufgeschlossenen Lignins in der Anordnung XXIX oder XXX vorliegen. Sie müssen aus Systemen wie IX oder X entstanden sein.



Wenn nach dem alkalischen Aufschluß nicht methyliert, sondern äthylert wird, so entsteht Äthyläther-vanillinsäure. Daher muß ein großer Teil der die Monocarbonsäuren liefernden Reste im alkalisch behandelten Lignin in Form von XXXI vorliegen.

Die für unsere Versuche verwendete Sulfitablauge war mit Chinolin<sup>16)</sup> gefällt und elektrodialysiert<sup>17)</sup>. In ihr trägt jede 3. bis 5. Lignin-Einheit eine Sulfogruppe. E. Hägglund und E. G. Carlsson<sup>18)</sup> haben festgestellt, daß bei der Sulfitierung gleichzeitig Hydroxyl entsteht. Sie schlossen daraus auf die Aufspaltung einer Äthylendioxyd-Gruppe oder eines sonstigen aliphatischen

<sup>16)</sup> B. **66**, 262 [1933].

<sup>17)</sup> A. **518**, 70 [1935]. Von dieser Ligninsulfonsäure haben wir behauptet, daß sie ganz von Naphthylamin gefällt wird, also keine sogenannte  $\beta$ -Ligninsulfonsäure enthält. Von anders hergestellter Sulfonsäure, die übrigens bis zu 12% Schwefel enthalten kann, haben wir das nicht behauptet. Es ist daher nicht zutreffend, wenn H. Hibbert sagt (Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 340 [1936]), daß unsere Ergebnisse im Widerspruch zu seinen und denen anderer Forscher stehen. Seine und unsere Präparate dürfen nicht unmittelbar verglichen werden. Im übrigen scheint uns die Fällung der  $\beta$ -Säure durch basisches Bleiacetat, wegen der vielen anwesenden Chlor-Ionen unzulässig.

<sup>18)</sup> Biochem. Ztschr. **257**, 467 [1933].

Oxyds. Später konnten wir feststellen<sup>2)</sup>, daß das freier werdende Hydroxyl phenolisch ist. Die wenn auch in sehr geringer Menge aus methylierter Ligninsulfonsäure isolierte Isohemipinsäure (1%) und der Vergleich mit der Erdtmanschen Säure lassen uns annehmen, daß ein Teil der Sulfogruppen in Lignin-Systeme vom Typus IX, X oder ähnliche eingetreten ist unter Ringöffnung entsprechend der Reaktion XXII  $\rightarrow$  XXIII der Erdtmanschen Säure. Da erfahrungsgemäß von den Isohemipinsäure liefernden Systemen (XXX) nur der 12. bis 15. Teil als Isohemipinsäure erfaßt wird, kann angenommen werden, daß 12—15% der Benzolkerne der Ligninsulfonsäure in diesem Zustande (IXa und Xa) vorliegen. Von Veratrumsäure liefernden Resten sind nur einige Prozente in der Sulfonsäure vorhanden. Sie können zum Teil nach VIIa und VIIIa entstehen.

Diese Vorstellungen stehen im Einklang mit der Feststellung<sup>2)</sup>, daß bei der Sulfitierung Phenolhydroxyl entsteht. Sie decken sich auch mit Versuchen von G. H. Tomlinson und H. Hibbert<sup>19)</sup>. Diese Autoren haben gefunden, daß methylierte Ligninsulfonsäure mit schwachem Alkali beim Kochen (also etwas über 100°) einige Prozente Veratrumaldehyd liefert. Wir zweifeln nicht, daß der Aldehyd denselben freigelegten Brenzcatechin- und Vanillyl-Resten entstammt wie die von uns bei der Oxydation methylierter Ligninsulfonsäure angetroffene Veratrumsäure. Wenn ihre Ligninsulfonsäure mit stärkerem Alkali (z. B. 25% KOH) mehrere Stunden gekocht wird<sup>20)</sup>, so werden aus gewissen Fraktionen der Sulfonsäure bis zu 8% Vanillin erhalten, bezogen auf das in ihr enthaltene Lignin. Wir nehmen an, daß dieses Vanillin den bei der Sulfitierung freigelegten Vanillyl-Resten entstammt. Möglicherweise tritt aber unter der Wirkung des Alkalis auch Kettensprengung in Stellung 5 der kondensierten Systeme (etwa IX oder X) ein, wodurch wie bei der energischen Einwirkung von Alkali auf Lignin selbst (s. oben) Vanillylreste freigelegt werden.

E. Hägglund hat Hibberts Versuche bestätigt<sup>21)</sup> und wie H. Hibbert festgestellt, daß die Ausbeute an Vanillin von den eingetretenen Sulfogruppen abhängt. Die Forderung H. Hibberts, daß die Sulfogruppe dem Vanillin bildenden Kern benachbart ist (XXXII), erscheint uns überzeugend. Sie steht im Einklang mit der früher<sup>1)</sup> und in dieser Arbeit entwickelten Vorstellung von der Aufspaltung der Cumaran- und Chroman-Systeme des Lignins sowie mit dem Verhalten der Erdtmanschen Säure.

Auch Br. Holmbergs Modellversuche lassen auf den Eintritt der Sulfogruppe in Nachbarstellung zum Benzolkern schließen<sup>22)</sup>. Wir halten nach allem die Ligninsulfonsäure für ein Lignin-Derivat, in dem jede 3. bis 5. Sauerstoffbrücke in VII—X nach VIIa—Xa reagiert hat.<sup>23)</sup>

Die Reaktionsprodukte VIIa und VIIIa können je mit beiden Einheiten die von H. Hibbert geforderte Gruppierung XXXII bilden; die freigelegten Seitenketten in VIIa und VIIIa vermögen Bisulfit lose zu binden, wie dies in der Ligninsulfonsäure der Fall ist. Ferner können sie sich mit Nachbarketten

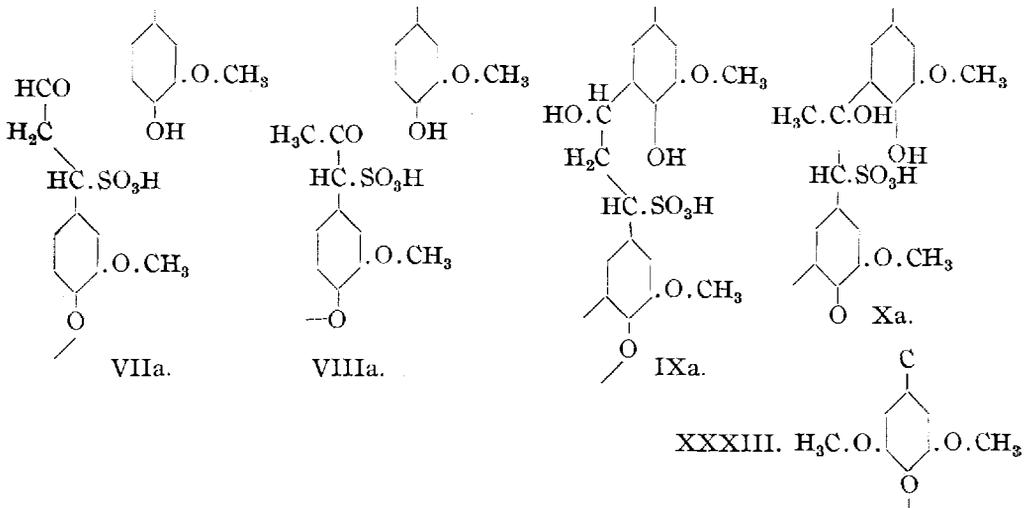
<sup>19)</sup> l. c. unter <sup>16)</sup>. Die canadischen Autoren verwenden Ligninsulfonsäure anderer Herstellung als wir. <sup>20)</sup> offenbar ohne Ausschluß des Luftsauerstoffs.

<sup>21)</sup> Zellstoff u. Papier **16**, 570 [1936].

<sup>22)</sup> Auch beim Zimtaldehyd tritt mit Natriumbisulfit die Sulfogruppe in Nachbarschaft zum Benzolkern ein.

<sup>23)</sup> vergl. Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wissensch. 1928, 19. Abh., sowie B. **62**, 1823 [1929]; ferner XIV. und XV. Mittel.

kondensieren. Wir glauben, daß derartige Kondensationsvorgänge sich schon während der Sulfitierung abspielen, vor allem aber bei der Bildung unlöslicher Ligninsulfonsäure aus löslicher bei der Behandlung mit Mineralsäure.



Die Reaktion mit Thioglykolsäure ist ebenso aufzufassen. Die Analysen der Ligninthioglykolsäure und ihres Esters weisen darauf hin, daß von 7 Einheiten 2 wie die Erdtmansche Säure (XXV) und 2 wie Holmbergs Carbinole reagiert haben. Die Schemata IX und X enthalten Carbinole, die hierfür geeignet sind.

Über die Reaktion zwischen alkohol. Mineralsäure und Lignin läßt sich folgendes sagen. Verätherung von sekundärem, dem Benzolkern benachbartem Hydroxyl in IX und X ist nach den Versuchen von Bror Holmberg möglich und vermutlich für einen Teil der Umsetzung anzunehmen. Für einen anderen Teil der Reaktion ist Umätherung unter Kettensprengung und Ringöffnung anzunehmen<sup>24)</sup>, denn es treten Phenolgruppen auf und offenbar verkleinert sich das Molekül. Tatsächlich liefert Methylalkohol-Lignin nach der Methylierung und Oxydation 10% Veratrumsäure und 3% Isohemipinsäure. Daß außer der Verätherung noch etwas anderes vor sich geht, läßt sich aus folgendem Versuch schließen: Wir haben isoliertes Lignin mit starkem Alkali in der Kugelmühle angeteigt und darin mit Benzylchlorid umgesetzt<sup>25)</sup>. Das entstandene Benzyl-lignin enthält auf 5 Methoxyle 3—4 Benzylgruppen; offenbar sind alle sekundären Hydroxyle umgesetzt, aber die tertiären unberührt geblieben. Das Benzyl-lignin ist eine rahmfarbene Substanz, die in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Benzylalkohol-Lignin dagegen, wie wir das Einwirkungsprodukt von Benzylalkohol und Mineral-

<sup>24)</sup> B. 69, 1422 Anm. [1936]; 66, 265 [1933]; Cellulosechem. 12, 273 [1931]. Wir halten es nach wie vor nicht für ausgeschlossen, daß Alkohole, Phenole usw. auch in den Kern kondensiert werden.

<sup>25)</sup> Ausgeführt von Hrn. V. Schwindt. Inzwischen hat S. Hilpert Benzyl-lignin beschrieben (B. 70, 108 [1937]).

säure<sup>26)</sup> auf Lignin nennen wollen, das sich bei 100° aus Holz bildet, ist eine braune Substanz, die in Alkalien und verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

Außer den bisher besprochenen Reaktionen können mit der hier vorgetragenen Vorstellung ohne weiteres die Farbreaktionen des Lignins und seine Neigung zur Verzweigung (3-dimensionale Anordnung im isolierten Lignin) erklärt werden. Vor allem fügt sich aber diesem Schema ohne Mühe das Buchenlignin ein, dessen Bauelement vom *Syringa*-Typus (XXXIII), das darin neben Vanillin-Resten vorkommt, nur in einer ätherartigen Kette Platz findet. Wäre die Kernkondensation das einzige und primäre Verkettungsprinzip, so müßte für das Buchenlignin eine andere Art der Verkettung als im Fichtenlignin gesucht werden.

Die Schwierigkeit der Ligninchemie besteht darin, daß Lignin bald in Gestalt nieder-molekularer Abbauprodukte, bald in hochkondensierter Form auftritt. Mit primärer Verkettung der Einheiten durch Ätherbindung und nachfolgender Kondensation lassen sich die Übergänge von genuinem Lignin zum isolierten sowie das immer mehr zu Tage tretende verschiedenartige Verhalten dieser Stufen erklären.

Im Rahmen unserer bisherigen Vorstellungen bedeutet das hier Vorgetragene eine Einschränkung, indem lediglich eine bestimmtere Aussage über das an der Ätherbindung beteiligte Carbinol gemacht wird.

### Beschreibung der Versuche.

Die meisten Versuchsergebnisse sind bereits im Vorstehenden angeführt, so daß hier nur wenige Einzelheiten beschrieben werden müssen.

#### Aufschluß mit Alkali, Methylierung und Oxydation.

10 g getrocknetes Salzsäure-Phosphorsäure-Lignin aus Fichtenholz werden mit 40 ccm Wasser übergossen und nach Zugabe von 90 g Kaliumhydroxyd unter Rückfluß gekocht. Die Temperatur beträgt 170°. In der ersten halben Stunde schäumt die Masse stark<sup>27)</sup>, dann bilden sich Kalisalze, die obenauf schwimmen und durch häufiges Schütteln mit der Lauge in Berührung gebracht werden. Nach 90 Min. läßt man auf 130° erkalten, gießt die Lauge ab und löst den Rückstand in 200 ccm Wasser. Die Flüssigkeiten werden wieder vereinigt und bleiben dabei klar. Bei 60—70° werden unter gutem Turbinieren 140 ccm Dimethylsulfat eingetropf, bis die Lösung sauer gegen Kongo reagiert. Dabei scheidet sich das Methylprodukt ab, die Mutterlauge enthält nichts von Bedeutung und wird verworfen. Das Methylprodukt wiegt 8—9 g und wird 2-mal mit heißem Wasser gewaschen. Es wird bei 100° getrocknet und in 150 ccm Essigester gelöst. Ein kleiner Teil, der darin gelassen wird, bleibt ungelöst. Hierzu wird ätherisches Diazomethan aus etwa 35 g Nitrosomethylurethan gegeben, bis nach 24 Stdn. noch ein Überschuß an Diazomethan wahrnehmbar ist. Die methylierte Masse ist jetzt bis auf einen kleinen Rest in Benzol oder Chloroform löslich. Sie wird in Aceton gelöst, in 1 l Wasser eingegossen und nach der früher beschriebenen Art<sup>1)</sup> oxydiert und auf Veratrum- und Isohemipinsäure verarbeitet. Die in Aceton und heißem

<sup>26)</sup> Geeignet ist auch Toluolsulfonsäure.

<sup>27)</sup> Hierbei werden 290 ccm Wasserstoff entwickelt. Dies ist die 16-fache Menge des Wasserstoffs, der bei der Bildung von 0.3 g Diphenyl-Derivat zu erwarten ist.

Wasser kaum lösliche Dehydro-diveratrumsäure wird mit Diazomethan methyliert und der Ester aus Methanol umkrystallisiert. Schmp. 132° (Mischprobe; Mol.-Gew. in Campher 380, 385 statt 390). Das Vergleichspräparat wurde aus Dehydro-divanillin nach K. Elbs und H. Lerch<sup>28)</sup> nach Reinigung und Methylierung nach K. Maurer und B. Schiedt<sup>29)</sup> durch Oxydation nach H. Hérissay und G. Doby<sup>6)</sup> bereitet.

Dehydro-diveratrumsäure-äthylester aus der Säure mit Diazoäthan. Krystalle aus Methanol, Schmp. (Mischprobe) 125—126°.

4.710 mg Sbst.: 10.910 mg CO<sub>2</sub>, 2.630 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 63.13, H 6.25. Gef. C 63.17, H 6.25.

Wenn mit Alkali bei 160 oder 180° 90 Min. verkocht wird, ist die Ausbeute an Isohemipinsäure und Dehydro-diveratrumsäure geringer. Die sicherste Reinigung und Identifizierung der Veratrumsäure (Schmp. 181°) und Isohemipinsäure (Schmp. 253—254°) geschieht über die Methyl ester (Schmp. 62° bzw. 58°). Die Mischprobe ist entscheidend. Das Gemisch beider Ester sintert und erweicht von 35° an und ist bei 50° klar geschmolzen. Veratrumsäure-methylester siedet bei 126°/0.3 mm.

Mit Isovanillinsäure (Schmp. 250°) und Piperonylsäure (Schmp. 228°) gibt Isohemipinsäure eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

### 3-Methoxy-4-äthoxy-benzoessäure aus Lignin.

Nach dem alkalischen Aufschluß von 10 g Fichtenlignin wurde zuerst mit Diäthylsulfat, dann mit Diazoäthan äthyliert. Bei der Oxydation wurde mehr Permanganat verbraucht als beim Methyl-Derivat, trotzdem blieben 4.2 g unangegriffen im Braunstein zurück. Das Reaktionsprodukt war in warmem Benzol löslich. Es wurde mit sehr wenig kaltem Acetonitril angerührt. Dabei blieben 0.53 g fast reiner Substanz zurück, die aus Acetonitril umkrystallisiert wurden. Schmp. 195—196° (Mischprobe).

Äthylester: Aus Vanillinsäure oder der obigen Säure mit Diazoäthan. Sdp.<sub>0.15</sub> 100°. Der Ester wurde mit Sodalösung gewaschen und aus Methanol-Wasser umkrystallisiert. Nadeln. Schmp. 50—51° (Mischprobe).

4.700 mg Sbst.: 14.520 mg AgJ; ber. AgJ 14.75 mg.

Methylester: Die Säure vom Schmp. 195—196° aus Lignin oder Vanillinsäure wurde mit Diazomethan methyliert, der Ester destilliert und aus Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 81—82° (Mischprobe).

3.890 mg Sbst.: 13.290 mg AgJ; ber. AgJ 13.02 mg.

### Methylierung und Oxydation der Ligninsulfonsäure.

Die über das Chinolinsalz gereinigte Sulfonsäure wurde getrocknet, fein zerrieben und mit ätherischem Diazomethan übergossen. Sie ging dabei nur teilweise in Lösung. Beim Verdunsten blieb eine in Wasser unlösliche Masse zurück, die sich in warmem Alkali löste. Nachdem nahezu neutralisiert war (Grünfärbung von Bromthymolblau) wurde oxydiert. Weiterarbeit wie oben.

<sup>28)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **93**, 1 [1936].

<sup>29)</sup> ebenda **144**, 41 [1935].

## Methylierung und Oxydation der Ligninthioglykolsäure.

Die feingepulverte, nach Bror Holmberg hergestellte Säure wurde unter ätherischem Diazomethan zu einer klebrigen Masse. Sie wurde häufig durchgeföhrt, nach Abgießen des Äthers mit warmem Wasser behandelt, nach dem Erkalten und Erstarren in der Kugelmöhle fein gemahlen, erneut methyliert und durch warmes Wasser wieder in den festen Zustand gebracht. Dieser Ester ist noch heller als die Ligninthioglykolsäure selbst, die rahmfarben ist.

2 Präparate verschiedener Darstellung wurden analysiert: I. S 7.81%,  $\text{OCH}_3$  23.37%. II. S 7.85%,  $\text{OCH}_3$  23.92%. Unter den im Kapitel 6 gegebenen Voraussetzungen werden berechnet S 7.7% und  $\text{OCH}_3$  22.4%.

Für die Ausbeute an Spaltstücken ist es gleichgültig, ob man den alkalilöslichen Ester oder die daraus hergestellte Säure oxydiert.

Für die nicht methylierte Ligninthioglykolsäure werden unter den gleichen Voraussetzungen berechnet S 8.1,  $\text{CCH}_3$  11.7; gef. S 8.7,  $\text{OCH}_3$  11.7.

## Modellversuche mit Erdtmanscher Säure.

Die Säure wurde aus Alkohol, dann aus Eisessig oder Essigester umkristallisiert. Schmp. 134°.

Aufschluß mit Alkali: Der Versuch wurde nach der alten Vorschrift<sup>1)</sup> des Lignin-Aufschlusses durchgeföhrt. Zur Schmelze von 20 g Kaliumhydroxyd und 3 ccm Wasser wurden im Eisentiegel 2 g der angefeuchteten Säure gegeben, dann wurde innerhalb von 15 Min. auf 210° erhitzt und 4 Min. bei dieser Temperatur belassen. Ehe die Masse erstarrte, wurden bei 125° 14 ccm Wasser zugegeben, jetzt wurde bei 60—70° mit 45 g Dimethylsulfat methyliert. Die gegen Kongo gerade saure Lösung wurde mit 10 ccm 2-n. Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert und der ölige Äther-Rückstand mit Diazomethan behandelt. Nach Verjagen des Äthers wurde mit 200 ccm Wasser aufgeröhrt und wie oben oxydiert. 0.2 g waren unangegriffen im Braunstein geblieben. Ausbeute 0.38 g Veratrumsäure, 0.090 g Isohemipinsäure.

Sulfittierung: Am besten arbeitet man mit Mengen von 1 g. Eine Lösung von 4 g  $\text{SO}_2$  und 1.4 g NaOH in 100 ccm Wasser wurde mit 1 g der Säure bei 130° 46 Stdn. geschüttelt. Die Säure ging fast ganz und ohne Schwefel-Abscheidung in Lösung. Für die Methylierung war es vorteilhafter, die Salze zu vermeiden. 1 g wurde mit 100 ccm Wasser und 4 g  $\text{SO}_2$  in Gegenwart einer Spur Kupferpulver ebenso behandelt. Ungelöst blieb etwas rotbraunes, mit Schwefel und Kupfersulfid vermengtes Harz. Ohne Zusatz von Kupfer war die Schwefel-Abscheidung stärker.

Das Filtrat wurde entgast und mit Bariumhydroxyd, das die Sulfonsäure nicht niederschlägt, von Spuren von Schwefelsäure befreit. Das eingetrocknete Filtrat ließ eine spröde, rötliche Masse zurück, die leicht in Alkohol, schwer in Äther löslich war. Mit ätherischem Diazomethan löste sich die Hauptmenge, der Äther wurde verdampft und der Rückstand nochmals mit Diazomethan behandelt. Aus 4 Ansätzen wurden 3.1 g einer fast weißen, amorphen Substanz gewonnen.

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_9\text{S}$  (XXIV). Ber. S 6.83,  $\text{OCH}_3$  39.74. Gef. S 6.56,  $\text{OCH}_3$  38.71.

Zur Oxydation wurde mit heißem Alkali verseift, nahezu neutralisiert und wie oben mit Permanganat behandelt.

Erdtmansche Säure und Thioglykolsäure: 3 g der Säure und 3 g Thioglykolsäure wurden mit 15 ccm 2-n. Salzsäure 4 Stdn. auf 100° erhitzt.

Die anfänglich dicke Paste ging dabei schon innerhalb 15 Min. in ein bewegliches Öl über. Nach dem Erkalten wurde abgessogen, 3-mal mit Wasser ausgekocht, in Natriumbicarbonat gelöst und in verd. Salzsäure eingegossen. Farblose Flocken. 2.9 g.

0.0118 g Sbst. verbraucht. 0.53 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

	Gef. S 5.69, $\text{OCH}_3$ 22.29, ccm $n$ -NaOH/g 4.50.
$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{S}$ (XXV).	Ber. „ 7.35, „ 21.33, „ 4.59.
Gemisch von $10 \times \text{XXV}$ u. $3 \times \text{XXII}$ .	„ „ 5.94, „ 22.43, „ 4.82.

Mit ätherischem Diazomethan entstand eine klare Lösung. Beim Verdampfen blieb ein Öl, das mit warmem Wasser gewaschen wurde und erstarrte.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{S}$  (XXVI). Ber. S 6.69,  $\text{OCH}_3$  38.92. Gef. S 5.49,  $\text{OCH}_3$  36.56.

Auch hier lag ein Gemisch mit schwefelfreier Substanz vor. Mit methylalkoholischer Kalilauge entstand eine Lösung, die nach Verjagen des Methanols beim Ansäuern eine klebrige Masse bildete, die nach Abgießen des Wassers in Äther aufgenommen und mit heißem Wasser gewaschen wurde.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{S}$  (XXVII). Ber. S 7.11,  $\text{OCH}_3$  27.56. Gef. S 7.01,  $\text{OCH}_3$  27.76.

18.8 mg verbraucht. 0.82 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

Für 2 Äquivalente gef. 458; ber. 450.

4 g des letzteren Produktes wurden oxydiert. 0.2 g blieben unverändert. Ausb. 0.28 g Veratrumsäure und 0.10 g Isohemipinsäure, die beide über ihre Methylester identifiziert wurden.

Der Zellstoff-Fabrik Waldhof sprechen wir unseren aufrichtigen Dank für die Unterstützung der Arbeit aus.

## 100. R. S. Hilpert und O. Peters: Über den alkalischen Abbau des Fichtenholzes, II. Mittel.

[Aus d. Institut für chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 16. Februar 1937.)

Wie wir kürzlich mitgeteilt haben<sup>1)</sup>, läßt sich Fichtenholz so abbauen, daß methoxylhaltige Substanzen mit Kohlehydratcharakter entstehen, die bei der Behandlung mit Säuren Lignin bilden. Um den Kohlehydratcharakter der Spaltungsprodukte weiter festzulegen, haben wir sie benzyliert. Es ist uns dabei gelungen, die Substanz des Fichtenholzes bis auf einen geringen Rückstand in einen Benzyläther überzuführen, der in Alkohol-Benzol löslich ist. Bei unseren früheren Versuchen hatten wir mit 35-proz. Alkali<sup>2)</sup> gearbeitet, wobei nur ein Drittel des Reaktionsproduktes in Benzol-Alkohol löslich geworden war. Die Elementarzusammensetzung des löslichen Benzyläthers weicht von der des nichtlöslichen nur wenig ab, so daß wir den Schluß ziehen müssen, daß diese Löslichkeit weniger von dem Benzylierungsgrad als von dem inneren Zusammenhang des Moleküls herrührt. Die Möglichkeit, solche Aggregate aufzuspalten, hängt also wesentlich von der Konzentration

<sup>1)</sup> B. 70. 113 [1937].

<sup>2)</sup> a. a. O., S. 108.