

KARL FREUDENBERG, CHEN-LOUNG CHEN
und GIAMPIETRO CARDINALE

Die Oxydation des methylierten natürlichen
und künstlichen Lignins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut
für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg
(Eingegangen am 6. Juni 1962)

Die Zahl der früher gefundenen Oxydationsprodukte wurde auf 23 vermehrt. Natürliches und biosynthetisches Lignin (Misch-DHP) aus Coniferyl-, *p*-Cumar- und Sinapinalkohol (80 : 14 : 6) verhalten sich bei dem oxydativen Abbau gleich. Aus den bisher isolierten und aufgeklärten 20 Zwischenprodukten der Ligninbildung läßt sich die Mehrzahl der Oxydationsprodukte erklären; andere weisen auf unbekannte Zwischenprodukte und somit auf neue Strukturelemente des Lignins hin.

Die vorliegende Abhandlung ist die Fortsetzung einer vor 2 Jahren erschienenen¹⁾ Arbeit. Über den gegenwärtigen Stand unserer Forschungen ist inzwischen eine Zusammenfassung veröffentlicht worden²⁾.

Bei der unmittelbaren Oxydation des isolierten oder im Holze gebundenen Lignins werden, wie schon seit längerer Zeit bekannt ist, Bernsteinsäure^{3,4)} und in sehr geringen Mengen Tricarbaldehydsäure (XXIII)⁴⁾ sowie Benzolpentacarbonylsäure⁵⁾ erhalten. Wird vor der Oxydation methyliert, so werden außerdem in geringen Mengen Veratrumsäure (X) und Isohemipinsäure (XIV)⁶⁾ gefunden. Wesentlich besser ist die Ausbeute an diesen methoxylierten Benzolcarbonsäuren, wenn vor der Methylierung und Oxydation kurze Zeit mit starkem Alkali erhitzt wird^{7, 1)}. Hierdurch werden cyclische und offene Ätherbindungen gesprengt und dem Abbau zu methoxylierten Säuren zugänglich gemacht. Hierbei fand sich auch Dehydro-diveratrumsäure (XIX)⁷⁾; Metahemipinsäure (XIII) wurde nur dann festgestellt, wenn Holz oder Lignin vorher mit starker Säure behandelt waren^{6, 8)}.

In der vorliegenden Arbeit haben wir diese Versuche fortgesetzt und die Zahl der Oxydationsprodukte von 14¹⁾ auf 23 erhöht. 17 von diesen sind methoxylierte Benzolcarbonsäuren. Zu ihnen treten Veratrol, Veratrumaldehyd und Acetoveratron sowie

* Dem WIRTSCHAFTSMINISTERIUM BADEN-WÜRTTEMBERG sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu Dank verbunden. Wir danken Fr. S. SCHWAB für die Herstellung der *p*-Hydroxymethylalkohole, Herrn Dr. J. HARKIN für die Bereitung des Lignins nach BJÖRKMAN und Herrn Dr. G. SPITELLER, Wien, für die massenspektroskopischen Aufnahmen.

¹⁾ K. FREUDENBERG und C.-L. CHEN, Chem. Ber. **93**, 2533 [1960].

²⁾ K. FREUDENBERG, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien], hrsg. v. L. ZECHMEISTER, Bd. XX, 41 [1962]; K. FREUDENBERG, Pure appl. Chem. **5**, 9 [1962].

³⁾ O. ANDERZÉN und B. HOLMBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 2044 [1923].

⁴⁾ H. RICHTZENHAIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 269 [1942].

⁵⁾ D. E. READ und C. B. PURVES, J. Amer. chem. Soc. **74**, 120 [1952].

⁶⁾ H. RICHTZENHAIN, Chem. Ber. **83**, 488 [1950].

⁷⁾ K. FREUDENBERG, A. JANSON, E. KNOPF und A. HAAG, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1415 [1936]; K. FREUDENBERG, M. MEISTER und E. FLICKINGER, ebenda **70**, 500 [1937].

⁸⁾ H. RICHTZENHAIN, Svensk Papperstidn. **53**, 644 [1950].

die schon erwähnte Benzolpentacarbonsäure, Bernsteinsäure und Tricarbaldehydsäure. Bezogen auf ein mittleres Molekulargewicht des Lignins von 183 beträgt die Ausbeute an definierten und identifizierten Säuren 16 bis 18% d. Th. Davon ist etwa die Hälfte Veratrum-säure, ihr folgt Isohemipinsäure (XIV) mit 2–3% und Dehydro-diveratrum-säure (XIX) mit 1.5%. Diese Ausbeutezahl erhöht sich um etwa 2% durch die übrigen isolierten Säuren nebst 2–3% des Gemisches dieser Säuren. Hinzu kommen einige noch nicht identifizierte und 5% Oxydationsprodukte höheren Molekulargewichtes, die noch nicht aufgetrennt worden sind. Die Menge der definierten und nicht definierten Oxydationsprodukte beträgt daher 24%. Dazu kommen Oxalsäure, Essigsäure und Kohlendioxyd. Lignin im Fichtenholze und MW-Lignin nach BJÖRKMAN verhalten sich gleich.

Vor einiger Zeit wurde gezeigt, daß Phenyl-hydrofurane durch Acetanhydrid und Spuren von Perchlorsäure bei 20° unter Acetylierung aufgespalten werden⁹⁾. Solche Gruppierungen kommen im Lignin – verwendet wurde MW-Lignin – im eingebauten Dehydro-diconiferylalkohol (Substanz A)^{2,9)} und Pinoresinol (Subst. B)^{2,9)} vor. Das erstere ist ein cyclischer Benzylaryläther, das zweite ein cyclischer Benzylalkyläther. Ohne Zweifel werden auf dieselbe Weise auch offene Benzylaryl- und Alkyläther aufgespalten. Wird danach methyliert und oxydiert, so erhält man dieselben Oxydationsprodukte, allerdings in geringerer Ausbeute. Erhöhte Ausbeute geben nur die Diphenyläthersäuren XX und XXa. Dies rührt vermutlich daher, daß bei der Behandlung mit starkem Alkali außer Äthern auch gewisse C–C-Bindungen getrennt werden. Immerhin ist die qualitative Übereinstimmung der nach beiden Verfahren gewonnenen Abbauprodukte ein Beweis dafür, daß bei der Behandlung mit Alkali keine Kondensationen stattfinden, die das Bild verfälschen könnten.

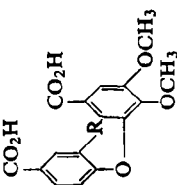
Wenn auch die Ausbeute an einzelnen Oxydationsprodukten überaus gering ist, so liefert doch das Ergebnis eine Art Spektrum, das sehr charakteristisch ist. Um so mehr interessiert das Verhalten des künstlichen Lignins. Wenn es durch Dehydrierung von Coniferylalkohol allein gewonnen wird, so treten die aus Lignin erhaltenen Säuren der Veratrolreihe auf, keine mehr und keine weniger. Auch das Verhältnis der Ausbeuten stimmt zu dem Versuch mit Lignin. Daß gleichzeitig Trimethylgallussäure auftritt, wird später besprochen. Das Dehydrierungspolymerisat^{*)} aus 80 Teilen Coniferylalkohol und 20 Teilen *p*-Cumaralkohol liefert die im Ligninversuch angetroffenen Säuren der Veratrolreihe und der Anisolreihe, zusammen mit Kombinationen beider. Auch hier stimmt das Mengenverhältnis gut zu dem Versuch mit Lignin. Dem Lignin sind wir am nächsten gekommen durch die Verwendung eines Dehydrierungspolymerisates aus 80 Teilen Coniferylalkohol, 14 Teilen *p*-Cumaralkohol und 6 Teilen Sinapinalkohol (Methoxyl pro C₉ = 0.92). In diesem Falle kommen noch einige Derivate des Trimethylpyrogallols hinzu, wenn auch in verschwindender Menge, aber in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen am Lignin. Wir betrachten diese Feststellung als den stärksten Beweis für die grundsätzliche Übereinstimmung des natürlichen und biosynthetischen Lignins.

*) Im folgenden abgekürzt: DHP.

⁹⁾ K. FREUDENBERG, H. WILK, H.-U. LEUCK, L. KNOF und T. H. FUNG, Liebigs Ann. Chem. 630, 1 [1960]. In dieser Abhandlung muß auf S. 3, 4 und 8 für das Acetat XV gesetzt werden: Schmp 95–96°.

Tab. 1. Übersicht über die aus natürlichem und künstlichem Lignin gewonnenen Abbauprodukte

	Schmp. °C	R_p a ¹⁰⁾	R_p b ¹¹⁾	Methylester Schmp. °C R_p (2)	Ausb. % d. Th.
I: $R', R'', R''' = H, R = CO_2H$	182—183	0.87	0.61	44—45	0.58
II: $R', R'', R''' = H, R = CO_2CO_2H$	88	0.86	0.59	54	0.50
III: $R', R'', R''' = H, R'' = CO_2H$	98—99	0.65	0.65	Öl	0.68
IV: $R', R'', R''' = H, R, R' = CO_2H$	161.5—162.5	0.42	0.19	Öl	0.18
V: $R', R'', R''' = H, R, R'' = CO_2H$		0.48	0.07	93—94	0.21
VI: $R' = H, R, R'', R''' = CO_2H$	238—240	0.11	0.03	84—85	0.37
VII: $R, R', R'', R''' = H$	Öl		0.89		<0.1
VIII: $R', R'', R''' = H, R = CHO$	42—43				<0.1
IX: $R', R'', R''' = H, R = COCH_3$	44.5—45.5				<0.1
X: $R', R'', R''' = H, R = CO_2H$	178	0.84	0.43	57—58	0.30
XI: $R', R'', R''' = H, R'' = CO_2H$	118—119	0.84	0.45	43.5—44.5	0.36
XII: $R', R'' = H, R, R' = CO_2H$	177—179	0.42	0.17	62—63	0.15
XIII: $R', R'' = H, R, R' = CO_2H$	192.5—193	0.34	0.15	85—86	0.13
XIV: $R', R'' = H, R, R''' = CO_2H$	261—262	0.58	0.11	57—58	0.36
XV: $R = H$	166—168	0.85	0.54	81—82	0.39
XVI: $R = CO_2H$	140—142	0.48	0.21	63—64	0.19
XVII: $R, R' = H$					<0.1
XVIII: $R = H, R' = OCH_3$	gegen 270°	0.24	0.25	102—103	0.45
XIX: $R, R' = OCH_3$	303—304	0.27	0.27	129—130	0.26

	XX: R = OCH ₃	245	0.26	117—118	0.23	<0.1
	2.3.2'-Trimethoxy-diphenylätherdicarbonsäure-(5.4')					
	XXa: R = H, ungewiß	215—217	0.32	Öl	0.53	
	XXI:	230	0.01	148—149	0.01	0.145)
	XXII:	184—185	0.27	18		2.4
	XXIII:	164—166	0.07	Öl	0.22	<0.1
	XXIV:	186—187	0.00	54	0.00	1.8
	ungewiß	138—139	0.84	0.42	0.28	
	noch nicht gefunden	144	0.79	90—91	0.09	
		<i>racem.</i>				
	noch nicht gefunden	236—237		63—64	0.12	
		<i>meso</i>		75—76	0.12	
		189		142—143	0.16	
	Sekundärprodukt	288—290	0.02			

¹⁰⁾ Benzol/Eisessig/Wasser (8:11:4 Vol.), CAM-Papier (Schleicher & Schüll).

¹¹⁾ Organ. Phase von n-Butanol/Morpholin/Wasser (5:1:4 Vol.) nach Zusatz von 1 ccm Butanol/100 ccm. Papier: Schleicher & Schüll, 2043 b mgf.

¹²⁾ Cyclohexan/Dimethylformamid (40:1 Vol.), Papier in Dimethylformamid/Aceton (1:4), 20 Min. getränkt und an der Luft getrocknet.



Die in den Tabellen 1, 2 und 5 angeführten Abbauprodukte sind sämtlich mit synthetisch bereiteten Präparaten verglichen worden. Die R_F -Werte sind in der zweiten Dezimale unscharf. Einige weitere Säuren kommen in minimaler Menge vor und sind noch ungewiß. Vermutlich gehören dazu Veratroylameisensäure, 2.3.4-Trimethoxybenzoesäure sowie eine 2.3- oder 2.2'-Dimethoxy-diphenyläther-dicarbonensäure-(5.4').

ZUR HERKUNFT DER ABBAUSÄUREN

Die Abbausäuren lassen sich zum Teil aus bekannten Strukturelementen des Lignins erklären (a). Ein anderer Teil ist jedoch nicht auf diese Weise zu deuten und läßt auf unbekannte Strukturelemente des Lignins schließen (b).

a) Die meisten Abbausäuren können aus den verschiedenen Entwürfen für ein Konstitutionsschema des Lignins¹³⁻¹⁶⁾ erklärt werden, die sämtlich aus den oligomeren Zwischenprodukten der biochemischen Ligninsynthese abgeleitet werden. Methyliert man Lignin mit Diazomethan oder mit Dimethylsulfat und Alkali in der Kälte, so erhält man, ohne die eingeschaltete Behandlung mit heißem Alkali oder mit Perchlorsäure bei der Oxydation, außer 1% Veratrumsäure einige Zehntel Prozente Isohemipinsäure⁶⁾ sowie Benzolpentacarbonensäure, Tricarbaldehydsäure und Bernsteinsäure. Die Ausbeuten der drei letzteren sind offenbar unabhängig von der Methylierung und der Vorbehandlung mit Alkali oder Perchlorsäure. Daß nach der Vorbehandlung mit Alkali die Ausbeute an Veratrumsäure etwa auf das Achtfache, die an Isohemipinsäure auf das Drei- bis Vierfache steigt, zeigt an, daß beide Säuren nur zu einem kleinen Teil aus Coniferyleinheiten stammen, die ein freies Phenolhydroxyl besitzen, zum größeren Teil aber aus solchen, deren Phenolhydroxyl veräthert ist. Demnach geht der Hauptanteil der Veratrumsäure aus solchen Guajacylpropaneinheiten hervor, die am Phenolhydroxyl veräthert und möglicherweise auch teilweise im Benzolkern mit Kohlenstoff substituiert sind.

Daß ein Teil der nach der Behandlung mit Alkali gewonnenen Isohemipinsäure aus eingebautem Dehydro-diconiferylalkohol (Substanz A)^{2,9)} hervorgeht, ist nicht zu bezweifeln. DHP aus in der Seitenkette mittelständig markiertem Coniferylalkohol liefert auf diesem Wege radioaktive Isohemipinsäure¹⁷⁾, und das gleiche tut Lignin, das nach der Eingabe von mittelständig markiertem Phenylalanin gewachsen ist^{18, 19)}. Ein anderer kleinerer Teil der Isohemipinsäure entsteht jedoch bei der Oxydation von methyliertem Lignin ohne Ringaufsprengung⁶⁾. Zur Erklärung wurde früher eine Anordnung nach Art des Dehydro-diconiferylalkohols angenommen, dessen Cumaranring geöffnet sein sollte. Es hat sich jedoch bei allen bisher untersuchten Modellen ergeben⁹⁾, daß sich solche Systeme sofort zum Cumaransystem schließen, wenn sie dazu Gelegenheit haben. Dagegen hat sich beim Studium der Polymerisation der *p*-Chinonmethide²⁾ ein Weg gezeigt, auf dem möglicherweise Isohemipinsäure ohne eingeschaltete Ringöffnung entstehen könnte. Ähnliches ist möglich bei der Oxydation

13) K. FREUDENBERG und G. S. SIDHU, *Holzforschung* **15**, 33 [1961].

14) E. ADLER, *Das Papier* **15**, 604 [1961].

15) K. KRATZL, *Österr. Chemiker-Ztg.* **62**, 102 [1961].

16) K. FREUDENBERG, *Pure appl. Chem.* **5**, 9 [1962].

17) K. FREUDENBERG und F. NIEDERCORN, *Chem. Ber.* **89**, 2168 [1956].

18) K. FREUDENBERG und B. LEHMANN, unveröffentlicht.

19) K. FREUDENBERG und F. NIEDERCORN, *Chem. Ber.* **91**, 591 [1958].

Tab. 2. Mit anderen als l. c.¹⁰⁻¹²⁾ genannten Lösungsmittelgemischen erhaltene R_F -Werte von Abbauprodukten des natürlichen und künstlichen Lignins

- a: n-Butanol/Eisessig/Wasser (5 : 1 : 4 Vol.); organ. Phase; Papier.
 b: Benzol/n-Butylacetat/Eisessig/Wasser (2 : 1 : 1 : 1 Vol.); organ. Phase; Dünnschicht, Kieselgel.
 c: Chloroform/Methanol (250 : 1 Vol.); Dünnschicht, Kieselgel.
 d: Cyclohexan/Dimethylformamid (25 : 1 Vol.); Papier mit Aceton/Dimethyl-formamid (4 : 1) getränkt.
 e: Benzol/Chloroform (1 : 4 Vol.); Dünnschicht, Kieselgel.

Lösungsmittel	Säuren		Methylester c	Neutralstoffe	
	a	b		d	e
Benzolpentacarbonsäure	0.01	0.00	0.20		
Oxalsäure	0.31	0.00			
Pyromellithsäure	0.38	0.02	0.34		
Tricarballysäure	0.70	0.13			
Bernsteinsäure	0.73	0.38			
Butantetracarbonsäure <i>racem u. meso</i>	0.60	(nicht angetroffen)			
Methoxy-trimesinsäure	0.78	0.21			
Veratrumsäure	0.90				
Unbekannt (Mellithsäure, nicht angetroffen)		0.06	0.04)		
Veratrol				0.06	0.70
Acetoveratron				0.25	0.20
Veratrumaldehyd				0.43	0.29
Unbekannt				0.11	
Unbekannt					0.10
Unbekannt					0.06

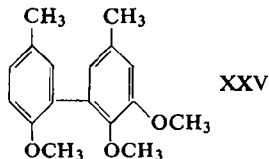
Andere Spaltsäuren sind noch nicht identifiziert. Sie haben folgende R_F -Werte: in Lösungsgemisch l. c.¹⁰⁾: 0.90

l. c.¹¹⁾: 0.32, 0.36, 0.73 (letztere Säure entstammt dem Lignin und dem DHP aus Coniferylalkohol).

Ester l. c.¹²⁾: 0.52, 0.62

Dazu kommen 3 unbekannte Flecke aus Tab. 2. Welche Flecke zusammengehören, wissen wir nicht.

solcher Biphenylsysteme, die infolge weiterer Substitution keine Dehydro-diveratrumsäure (XIX) liefern können. Dehydro-diveratrumsäure selbst wird bei der Oxydation mit oder ohne Alkalibehandlung nur zu einem sehr kleinen Teil in Isohemipinsäure verwandelt. Dagegen ist die S. 2826 beschriebene Oxydation des 5,5'-Dimethyl-2,3,2'-trimethoxy-biphenyls (XXV) ein Beispiel für die Entstehung der Isohemipinsäure (und 4-Methoxy-isophthalsäure) aus einem Biphenylderivat.



Dehydro-diveratrumsäure entsteht aus Biphenylsystemen, wie sie unter den Zwischenprodukten der Ligninbildung im Bis-dehydroconiferylalkohol²⁾ und Dehydrodipinoresinol²⁰⁾ vorkommen und in das Lignin eingebaut sind. Die Ausbeute an

²⁰⁾ K. FREUDENBERG und A. SAKAKIBARA, Liebigs Ann. Chem. 623, 129 [1959].

Dehydro-diveratrumsäure aus Lignin liegt zwischen 1 und 2%. J. C. PEW²¹⁾ nimmt auf Grund optischer Versuche an, daß mindestens 25% aller Einheiten des Lignins an Biphenylbindungen teilhaben. Dieser Befund steht im Einklang mit Versuchen von K. FREUDENBERG, V. JOVANOVIĆ und F. TOPFMEIER²²⁾ über die Dehydrierung des 5-Deutero-coniferylalkohols. Sie haben ergeben, daß im Lignin ungefähr 45 von 100 Einheiten in der 5-Stellung reagiert haben. Wenn man von dieser Zahl die Einheiten abzieht, die entsprechend Dehydro-diconiferylalkohol reagieren, und weiterhin solche, die den weiter unten beschriebenen Diphenyläther bilden, so bleiben für Einheiten, die an Biphenylbindungen teilnehmen, schätzungsweise 25 bis 30%. Die gefundene Ausbeute an Dehydro-diveratrumsäure beträgt nur 6% dieses Wertes. Da aber nur 80% aller Einheiten der Coniferylgruppe angehören, erhöht sich die gefundene Ausbeute auf 7.5%. Aus methyliertem Dehydro-dipinoresinol wird, allerdings ohne Behandlung mit Alkali, nur 10% d. Th. an Dehydro-diveratrumsäure gewonnen²⁰⁾. Für die geringe Ausbeute aus Lignin kann noch angeführt werden, daß solche Biphenylderivate, die in einer 2-, 5- oder 6-Stellung substituiert sind, nicht zur Bildung der Dehydro-diveratrumsäure beitragen können.

Die Bernsteinsäure entsteht zum Teil aus der Pinoresinol- oder Epipinoresinol-Komponente des Lignins, zum Teil vielleicht auch aus monocyclischen Bruchstücken in einer ähnlichen Weise wie aus Vanillin^{3, 4)}. Von den übrigen Oxydationsprodukten darf die *o*-Veratrumsäure XI als Decarboxylierungsprodukt der Isohemipinsäure angesehen werden. Das Veratrol entsteht auf dieselbe Weise aus einer Veratrumsäure liefernden Kombination, der auch Veratrumaldehyd und Acetoveratron angehören.

Anissäure, Anisoyl-ameisensäure, *o*-Methoxy-benzoessäure, Methoxy-trimesinsäure (VI), Dehydro-dianissäure (XVII), 2.3.2'-Trimethoxy-biphenyl-dicarbonsäure-(5.5') (XVIII) sind aus der Reihe des *p*-Cumaralkohols entsprechend der Coniferylreihe zu erklären. Die Trimethylgallussäure entsteht größtenteils aus der Sinapinalkoholkomponente des Lignins. Sie tritt jedoch auch auf, wenn DHP aus Coniferylalkohol der Behandlung mit Alkali, der Methylierung und nachfolgenden Oxydation unterworfen wird. Hierüber wird im nächsten Abschnitt berichtet.

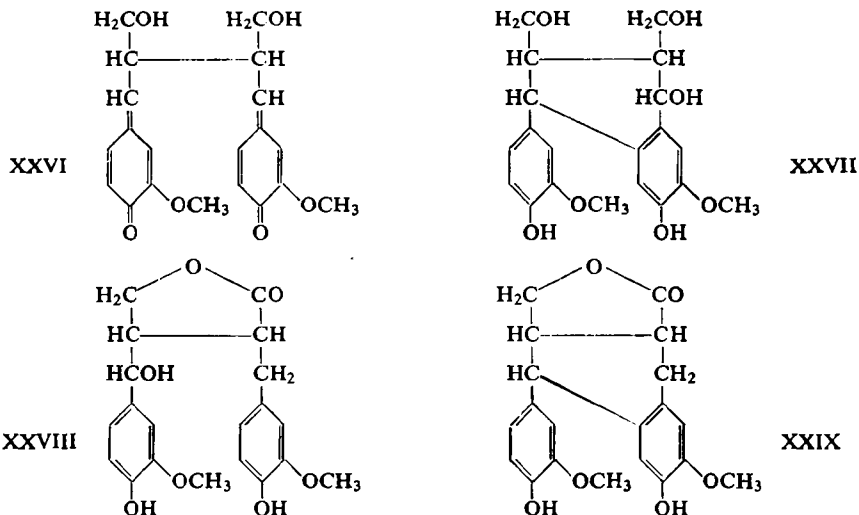
b) Mehrere der Abbausäuren sind aus den bisher isolierten Zwischenprodukten der Ligninsynthese nicht zu deuten. Die Benzolpentacarbonsäure läßt sich nur aus einem eingebauten Lignan erklären. Wenn z. B. aus jenem aus zwei Radikalen R_2 ²⁾ entstehenden doppelten Chinonmethid XXVI, aus dem auch das Pinoresinol hervorgeht, durch Wasseranlagerung und Kondensation ein Cyclolignan (etwa XXVII) entsteht^{2, 23)}, so kann dieses nach Aromatisierung des Tetralinsystems Benzolpentacarbonsäure bilden. Diese entsteht nach READ und PURVES⁵⁾ in einer minimalen Ausbeute (0.14%) durch unmittelbare Oxydation des Lignins. Ob sich die Ausbeute bei der Vorbehandlung mit Alkali erhöht, haben wir nicht geprüft. Wir sind dieser Säure gleichfalls begegnet neben Benzoltetracarbonsäuren, die vermutlich durch Decarboxylierung entstehen. Mellithsäure haben wir nicht angetroffen. Diese findet sich nebst einer erhöhten Ausbeute an anderen Benzolpolycarbonsäuren nur dann,

²¹⁾ Nature [London] 193, 250 [1962].

²²⁾ Chem. Ber. 94, 3227 [1961].

²³⁾ Nomenklatur: K. FREUDENBERG und K. WEINGES, Tetrahedron [London] 15, 115 [1961].

wenn das Lignin vorher mit Säuren behandelt worden ist²⁴). E. SPÄTH, F. WESSELY und L. KORNFELD²⁵) haben die Bildung der Benzolpentacarbonsäure aus dem Cyclolignan Podophyllotoxin eingehend untersucht. Zur Erklärung der Benzolpentacarbonsäure kommt auch ein in Fichtenholz frei vorkommende Hydroxy-matairesinol (XXVII)²⁶) (0.3 % des Holzes) in Betracht, das die Vorstufe des Cyclolignans Coniden-drin (XXIX) ist. Ein Teil könnte in das Lignin einkondensiert sein und zur Bildung der Pentacarbonsäure führen. Gegen die Herkunft der Pentacarbonsäure aus XXVIII oder XXIX spricht jedoch der Befund, daß sie auch aus DHP entsteht. Unter den Zwischenprodukten scheint XXVIII der Substanz 13 nahestehen.



Aus einem Cyclolignan (XXVII) kann auch die Tricarballysäure hervorgehen. Auch wenn der Coniferylalkohol unter der Einwirkung der vielen Radikale eine Styrolpolymerisation erleiden sollte, könnte Tricarballysäure auftreten. Dann sollte allerdings auch die Butan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) erwartet werden. Es ist uns jedoch nicht gelungen, sie nachzuweisen. Auch ein Teil der gefundenen Bernsteinsäure kann aus einem Cyclolignan wie XXVII hervorgehen. Auch aus DHP entstehen Tricarballysäure und Bernsteinsäure.

Unter den Abbau-säuren wurde in geringen Mengen die 2.3.2'-Trimethoxy-diphenyläther-dicarbonsäure-(5.4') (XX) aufgefunden. Ihr Auftreten läßt auf einen dimeren Baustein schließen, dessen Entstehung aus den Radikalformen R_α und R_γ des dehydrierten Coniferylalkohols ohne weiteres zu erklären ist. Es ist möglich, daß bei der Behandlung des Lignins oder des DHP aus Coniferylalkohol mit Alkali oder mit Perchlorsäure ein Teil der Diarylätherbindungen gespalten wird. Alsdann müßte

²⁴) Z. B.: M. J. CHUDAKOV, Doklady Akad. Nauk, Chem. Sect. 137, 1389 [1961]; Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect. 137, 428 [1961].

Eine von CHUDAKOV vorgeschlagene Formel zur Erklärung der Bildung der Benzolpentacarbonsäure steht mit der Chemie des Lignins nicht im Einklang.

²⁵) Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1536 [1932].

²⁶) K. FREUDENBERG und L. KNOF, Chem. Ber. 90, 2857 [1957].

unter den Oxydationsprodukten nach der Methylierung Trimethylgallussäure (XV) auftreten, wie dies beim DHP aus Coniferylalkohol der Fall ist.

Wie bereits erwähnt, befinden sich unter den Abbausäuren des Lignins und des Misch-DHP's nach Behandlung mit Alkali oder mit Perchlorsäure die *o*-Phthalsäuren IV, XII, XIII und XVI. Sie können aus einem Cyclolignan XXVII und seinen methoxylärmeren und -reicheren Analogon erklärt werden, aber es hat sich außerdem gezeigt, daß sie teilweise radioaktiv sind, wenn sie einem Lignin entstammen, das nach Zugabe von mittelständig markiertem Phenylalanin gewachsen ist¹⁸⁾. Der radioaktive Anteil läßt sich mit einer mesomeren Form (R_8)²⁾ der dehydrierten *p*-Hydroxy-zimtalkohole erklären, die zusammen mit R_3 ein neues, aber noch nicht aufgefundenes Dimeres bildet, das eine Dienon-phenol-Umlagerung erleidet. Darüber soll später berichtet werden¹⁸⁾.

In Tab. 3 ist die Zusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten natürlichen und künstlichen Ligninarten verzeichnet und mit den ihnen zugrunde liegenden *p*-Hydroxy-zimtalkoholen verglichen. Am Schluß ist das hier nicht behandelte Buchenlignin angeführt¹³⁾. Der Gehalt an *p*-Cumaralkoholkomponente ist im Buchenlignin vielleicht niedriger, als hier angegeben.

Tab. 3. Vergleich der künstlichen und natürlichen Lignine mit den zugehörigen Zimtalkoholen

		Differenz
DHP aus <i>p</i> -Cumaralkohol	$C_9H_{8.75}O_2(H_2O)_{0.30}$	
<i>p</i> -Cumaralkohol	$C_9H_{10}O_2$	- 1.25 H + 0.30 H ₂ O
DHP aus Coniferylalkohol	$C_9H_{7.49}O_2(H_2O)_{0.26}(OCH_3)_{1.01}$	
Coniferylalkohol	$C_9H_9O_2(OCH_3)$	- 1.51 H + 0.26 H ₂ O
DHP aus <i>p</i> -Cumar- und Coniferylalkohol (1 : 4 Moll.)	$C_9H_{7.76}O_2(H_2O)_{0.28}(OCH_3)_{0.83}$	
Gemisch der Alkohole	$C_9H_{9.2}O_2(OCH_3)_{0.80}$	- 1.44 H + 0.28 H ₂ O
DHP aus <i>p</i> -Cumar-Coniferyl-Sinapinalkohol (14 : 80 : 6 Moll.)	$C_9H_{7.64}O_2(H_2O)_{0.31}(OCH_3)_{0.92}$	
Gemisch der Alkohole	$C_9H_{9.08}O_2(OCH_3)_{0.92}$	- 1.44 H + 0.31 H ₂ O
MW-Lignin der Fichte	$C_9H_{7.78}O_2(H_2O)_{0.40}(OCH_3)_{0.91}$	
		- 1.30 H + 0.40 H ₂ O
MW-Lignin der Buche	$C_9H_{6.28}O_2(H_2O)_{0.41}(OCH_3)_{1.36}$	
		- 2.36 H + 0.41 H ₂ O
<i>p</i> -Cumar-Coniferyl-Sinapinalkohol (8 : 48 : 44 Moll.)	$C_9H_{8.64}O_2(OCH_3)_{1.36}$	

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Abbau des Lignins: Die frühere Vorschrift^{7,11)} wurde in verschiedenen Punkten geändert. Sägemehl aus gesunden Fichtenstämmen wird, um die Temperatur niederzuhalten, unter Vermeidung von Anhäufungen durch eine Schlagkreuzmühle geführt und fein gesiebt (Mesh 400). Dieses Pulver wird mit einer Mischung von Aceton und Wasser (85 : 15 Vol.) bei gewöhnlicher Temperatur erschöpfend perkoliert. Ohne die Feinmahlung bleibt die Extraktion unvollständig. Das Holzmehl ist jetzt (nach Trocknung) für die Verarbeitung auf Lignin nach BJÖRCKMAN vorbereitet und kann im lufttrockenen Zustand für die hier vorliegenden Zwecke verwendet werden.

Methylierung des Fichtenholzes: 100 g Holzmehl (Trockengewicht) werden in 900 ccm 45-proz. Kalilauge suspendiert. Unter starkem Rühren läßt man im Verlauf von 8 Stdn. 900 ccm Dimethylsulfat zutropfen. Wegen des Schäumens muß die Reaktionsmischung unter 30° gehalten werden. Nach der Reaktion soll die Lösung alkalisch sein. Um noch vorhandenes Dimethylsulfat zu zerstören, wird die Mischung noch 2 Stdn. alkalisch gehalten und gerührt. Danach wird filtriert, ausgewaschen und erneut in der gleichen Weise methyliert. Eine i. Vak. bei 100° getrocknete Probe enthält 25% Methoxyl. Ausb. 105 g.

Behandlung mit Alkali und erneute Methylierung: 30 g methyliertes Holz (Trockengewicht) werden in eine Lösung von 180 g Kaliumhydroxyd in 80 g Wasser eingetragen und sorgfältig vermischt. Die Masse wird am Rückflußkühler unter Rühren 90 Min. auf 170–175° erhitzt. Sie verfärbt sich unter starkem Schäumen. Nach dem Erkalten wird mit 400 ccm Wasser verdünnt. Man läßt während 2½ Stdn. bei Raumtemperatur 270 ccm Dimethylsulfat unter Rühren eintropfen. Um einen Überschuß an Dimethylsulfat zu zerstören, wird Alkali zugefügt und die Mischung weitere 2 Stdn. gerührt. Danach wird auf pH 2 angesäuert und abgesaugt. Das mit Alkali behandelte methylierte Holz wird an der Luft getrocknet. Ausb. 34–35 g.

Das Filtrat wird 2 Tage mit Äther extrahiert. Die äther. Lösung (50 ccm) wird mit 100 ccm 5-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung in Portionen von 25 ccm ausgeschüttelt. Der Äther enthält 0.36 g neutrale Öle (Neutralteil A der Tab. 4). Die wäbr. Phase wird auf pH 2 gebracht und 1 Tag mit Äther extrahiert. Der Äther enthält 0.72 g eines dunklen, öligen Säuregemisches (Säureteil B).

Oxydation und erste Trennung: Das mit Alkali behandelte, methylierte Material wird mit der Lösung des Säureteils B in wenig Aceton verrührt und mit 800 ccm Wasser versetzt. In diese Suspension wird unter Rühren bei 55° Kaliumpermanganat in Portionen von 2 g gegeben, wobei man jeweils die Entfärbung abwartet. Durch tropfenweise Zugabe von Schwefelsäure wird mit Hilfe eines Ionographen dafür gesorgt, daß pH 6–7 eingehalten wird. Wenn insgesamt 56 g Kaliumpermanganat zugefügt sind, bleibt die Permanganatfarbe ungefähr 20 Min. erhalten. Jetzt wird nach Zugabe von weiteren 2 g Kaliumpermanganat die Temperatur 15 Min. auf 93° gehalten. Im ganzen dauert das Eintragen von 58 g Kaliumpermanganat 5 Stdn. Der Rest des Holzmehles und das Mangandioxyd werden in der Wärme abgesaugt. Das Filtrat wird auf pH 8 gebracht und einen Tag mit Äther extrahiert. Der Äther nimmt 0.04 g eines neutralen Gemisches (Neutralteil C) auf. Danach wird auf pH 2 gebracht und ungeachtet einer unbedeutenden Trübung 2 Tage mit Äther extrahiert. Der Äther enthält 2.8 g Rückstand.

Die in Wasser und Äther unlösliche Masse, die in der wäßrigen Phase bleibt, wird abfiltriert. Man erhält 0.11 g in Wasser und Äther unlösliches Säure-Gemisch.

Das abgetrennte Mangandioxyd wird mitsamt den Resten des Holzpulvers noch naß in Wasser suspendiert und mit Schwefeldioxyd bis zum Verschwinden des Mangandioxyds behandelt. Die Flüssigkeit wird mitsamt den Resten des Holzmehles 1 Tag mit Äther extrahiert und der Extrakt dem obigen Extrakt (2.8 g) zugefügt. Er wird in wenig kaltem Aceton gelöst und von einem geringen Betrag von Dehydrodiveratrumsäure abfiltriert. Nach Verdampfen hinterbleiben 2.7 g Säure (Säureteil D). Die erneute Verarbeitung des Holzmehls dürfte sich lohnen.

Das in Wasser und Äther unlösliche Säuregemisch (0.11 g) wird mit 4 ccm Aceton übergossen und über Nacht bei 0° gehalten. Dabei bleibt fast reine *Dehydro-diveratrumsäure* (0.06 g) ungelöst. Sie wird abfiltriert. Die acetonlöslichen Substanzen (0.05 g) sind noch nicht weiter untersuchte Säuren von höherem Molekulargewicht.

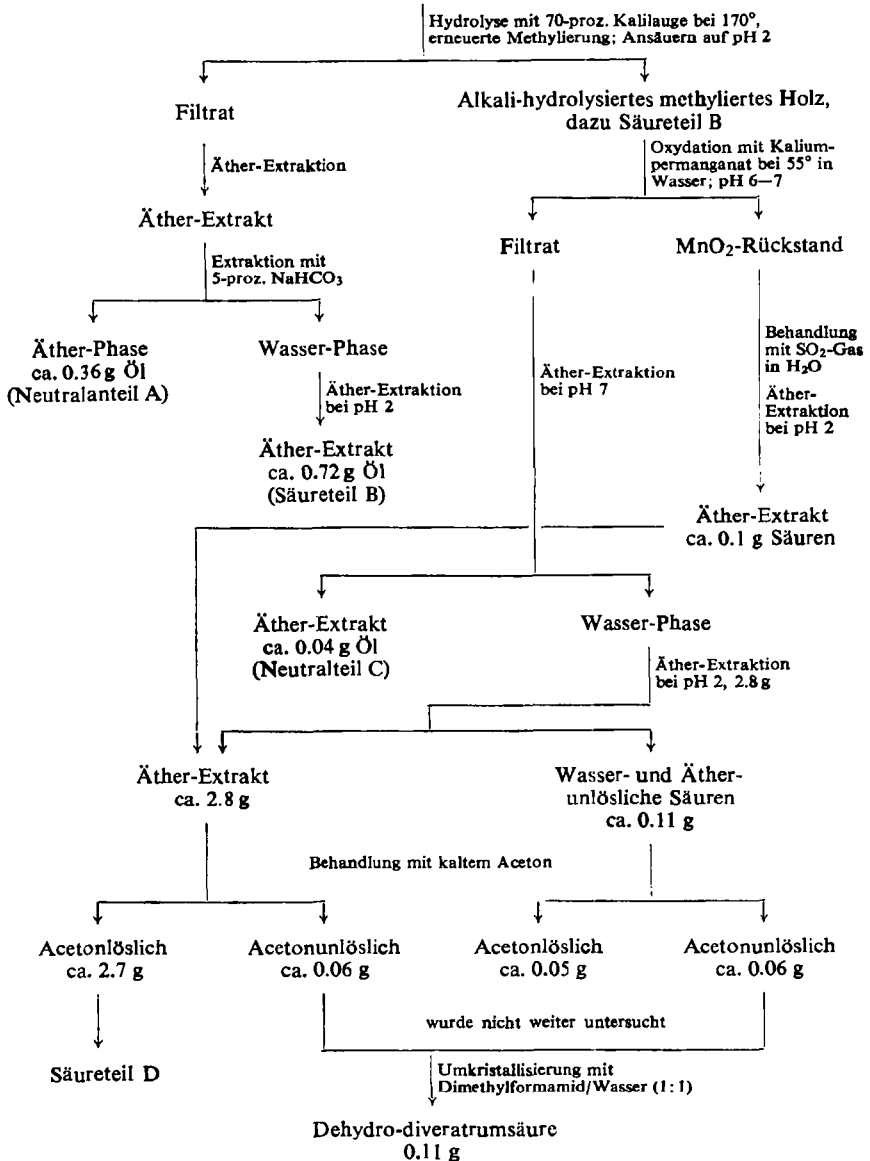
Das ätherlösliche Säuregemisch (2.7 g) wird mit 15 ccm Aceton übergossen und über Nacht bei 0° gehalten. Die ungelöste *Dehydro-diveratrumsäure* wird abfiltriert und der obigen

Fraktion zugefügt. Sie wird aus Dimethylformamid/Wasser (1:1 Vol.) umkristallisiert. Ausb. 0.11 g.

Den bis dahin begangenen Weg der Aufbereitung zeigt Tab. 4. Zur Aufteilung werden die Säure- und Neutralteile von 5 Ansätzen jeweils vereinigt.

Tab. 4. Aufbereitung des methylierten Fichtenholzmehls

Methyliertes Fichtenholzmehl (30 g, OCH_3 25%)



Sichtbarmachung der Chromatogramme: Die aromatischen Substanzen erscheinen im ultravioletten Licht als dunkle Flecke, wenn das Papier mit einer Lösung von 20 mg Rhodamin B in 250 ccm Methanol besprüht wird. Auch Antimon(V)-chlorid (6 g in 15 ccm CCl_4) ist geeignet.

Säuren werden mit Bromphenolblau (0.04% in Äthanol, NaOH bis zur Blaufärbung) erkannt. Sie erscheinen als gelbe Flecke.

Carbonylgruppen: 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2*n* HCl.

Die Dimethylester der Hemipin-, Metahemipin- und Isohemipinsäure leuchten im Ultraviolett (254 μm) dunkelblau, hellblau und violett.

Aliphatische Ester werden mit Hydroxylamin und Eisenchlorid nach F. FEIGL²⁷⁾ sowie V. P. WITAKER und S. WIESUNDERA sichtbar²⁸⁾ gemacht. Ein schnelles Verfahren der aufsteigenden Papierchromatographie von aliphatischen Säuren benutzt eine Mischung (1:2 Vol.) von 5-proz. wäßrigem Ammoniak und Äthanol. Zur Sichtbarmachung dient Kupfersulfat in 5-proz. wäßriger Lösung.

Auftrennung auf Kolonnen: Das Säuregemisch D wird auf einer Kolonne getrennt, die aus 6 mit Schlifren verbundenen Stücken von je 20 cm Länge und 2.6 cm Durchmesser besteht. Jedes Säulenstück wird mit 35 g CAM-Pulver (von Schleicher & Schüll, mit Chloressigsäure behandelte Cellulose) beschickt, das oberste Stück nur mit 18 g. Zur Elution dient die organische Phase der Mischung von Benzol/Eisessig/Wasser (8:11:4 Vol.). 12.1 g des Säuregemischs D werden in 50 ccm Aceton gelöst und mit 15 g CAM-Pulver verrührt, das Aceton vertrieben und der Rückstand mit 50 ccm Elutionsmittel auf die Säule gebracht. Nach Durchgang von 250 Fraktionen zu je 15 ccm und Entfernung der ersten 24 Rohre werden jeweils die Rohre 25–42, 43–51, 52–75, 76–85, 86–129, 130–165 und 166–250 zu 7 Fraktionen zusammengegeben. Eine 8. Fraktion entsteht durch Elution der unteren 4 Säulenteile mit Aceton und eine 9. durch Elution der oberen 2 Säulenteile. Der Inhalt der Fraktionen wird papierchromatographisch mit Butanol/Morpholin/Wasser, wie oben beschrieben¹¹⁾, geprüft. Auf diese Weise werden 88% des eingebrachten Materials zurückgewonnen.

Die Rohre 25–42 enthalten die Hälfte des wiedergewonnenen Materials. Diese Fraktion sowie die 2 folgenden (Rohre 43–51 sowie 52–75) werden jede für sich mit Diazomethan methyliert. Zur papierchromatographischen Orientierung dient Cyclohexan/Dimethylformamid (40:1 Vol.)¹²⁾. Die chromatographische Auftrennung der Methylester geschieht in der beschriebenen 5teiligen Säule. Sie wird mit Whatman-Cellulosepulver Nr. 1 gefüllt. Als Elutionsmittel dient Cyclohexan/Dimethylformamid (40:1 Vol.).

Die Methylester aus den Rohren 25–42 der Säurefraktionierung werden in 150 Gläser von je 15 ccm aufgeteilt. Die Gläser 16–20 enthalten *o*-Methoxy-benzoesäure-methylester und Anissäure-methylester, die Gläser 35–50 Anisoylameisensäure-methylester, der kristallinisch gewonnen und identifiziert wurde²⁹⁾. Aus den Gläsern 52–53 wird Trimethylgallussäure-methylester kristallisiert erhalten und identifiziert. Die Gläser 67–90 enthalten die Hauptmenge des Veratrumsäure-methylesters. Aus den Gläsern 97–150 wird mit Methanol Dehydro-diveratrumsäure-dimethylester kristallinisch gewonnen. In der Mutterlauge befinden sich die Methylester von XVIII, XIX und XX. Der 2,3,2'-Trimethoxy-diphenyläther-dicarbonensäure-(5,4')-dimethylester (Ester von XX) wird durch Umkristallisation aus warmem Methanol von anhaftendem Dehydro-diveratrumsäure-dimethylester getrennt. Mischprobe mit authent. Material³⁰⁾. Zur Isolierung von XX diente ein Aufschluß mit Perchlorsäure.

27) Tüpfelanalyse, Akad. Verlagsgesellschaft Frankfurt a. M. 1960.

28) Biochem. J. 57, 348 [1952].

29) F. KÖGL und H. BECKER, Liebigs Ann. Chem. 465, 235 [1928].

30) W. M. WHALEY, L. STARKER und M. MEADORO, J. org. Chemistry 18, 833 [1953].

Die Methylester aus den Röhren 43—51 der Säurefraktionierung werden in 150 Gläser zu 15 ccm aufgeteilt. Die Gläser 25—30 enthalten 2 unbekannte Ester, R_F 0.62 und 0.52. Die Gläser 35—42 enthalten *Dehydro-dianissäure-dimethylester*, Schmp. 102—103° (aus Methanol/Wasser).

Zur Herstellung eines Vergleichspräparates wird 5.5'-Dimethyl-biphenyl-diol-(2.2'), Schmp. 154—155°³¹⁾, methyliert und oxydiert. Die ausfallende rohe Dehydro-dianissäure, Schmp. 240—265°, wird methyliert und der Ester auf einer Cellulosesäule mit Cyclohexan/Dimethylformamid (40 : 1) chromatographiert: farblose Nadeln, Schmp. 96—102°. Das Produkt besteht aus dem Dimethylester der Dehydro-dianissäure und geringen Mengen 4-Methoxy-isophthalsäure-dimethylester.

Die Gläser 55—65 der Esterfraktionierung enthalten die Hauptmenge des *Isohemipinsäure-dimethylesters*. Er wird aus Methanol/Wasser (1 : 3) umkristallisiert, farblose Nadeln, Schmp. 55—56°, Mischprobe; Ausb. 1.26 g.



Die Gläser 67—73 der Esterfraktionierung enthalten nach papierchromatographischer und massenspektrographischer Prüfung die *Methylester der 4-Methoxy-isophthalsäure*, der *2.3.2'-Trimethoxy-biphenyl-dicarbonsäure-(5.5')* (XVIII) und der *Dehydro-diveratrumsäure*.

Das Vergleichspräparat für den Dimethylester von XVIII wird folgendermaßen gewonnen: 2.7 g *p*-Kresol, 3.45 g 3-Methoxy-4-hydroxy-toluol und 12.5 g Eisen(III)-chlorid-hexahydrat werden bei 35—40° zusammengesmolzen und bei dieser Temperatur 12 Stdn. gerührt. Danach wird in Benzol aufgenommen, mit verd. Salzsäure gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Bei 130—150°/20 Torr werden die Ausgangssubstanzen abdestilliert. Der Rückstand wird auf einer Kieselsäure/Celite-Säule (5 : 1) mit Chloroform/Essigester (19 : 1 Vol.) getrennt. Dabei werden 0.4 g 5.5'-Dimethyl-3-methoxy-biphenyl-diol-(2.2') gewonnen und aus Chloroform/Cyclohexan (1 : 2) umkristallisiert. Farblose Rhomben, Schmp. 165—166°



Nach Methylierung zu XXV und Oxydation wird eine unreine Säure XVIII erhalten. Sie wird unmittelbar mit Diazomethan verestert. Der Ester erweist sich als ein Gemisch des Dimethylesters von XVIII, 4-Methoxy-isophthalsäure-dimethylester und Isohemipinsäure-dimethylester. Das Abbauprodukt aus Lignin wurde daher bisher nur chromatographisch identifiziert.

Aus den Gläsern 74—105 der Esterfraktionierung wird *4-Methoxy-isophthalsäure-dimethylester* mit Methanol/Wasser kristallinisch gewonnen, Schmp. 90—92°, Mischprobe mit authent. Präparat vom Schmp. 93—94°.



Die Methylester aus den Röhren 52—75 der Säurefraktionierung werden auf einer kleinen Säule von 1.4 cm Ø und 55 cm Länge getrennt. Sie wird mit 25 g Whatman Nr. 1-Cellulosepulver gefüllt. Als Elutionsmittel dient Cyclohexan/Dimethylformamid (40 : 1). 105 Fraktionen von je 5 ccm werden aufgefangen. Die Gläser 33—41 enthalten *Isohemipinsäure-dimethylester*, die Gläser 45—61 *Hemipinsäure-dimethylester*, *4-Methoxy-o-phthalsäure-dimethylester* und *4-Methoxy-isophthalsäure-dimethylester*, alle in sehr geringen Mengen. Die Gläser 79—105 enthalten *Hemipinsäure-dimethylester*. Er wird aus Methanol/Wasser (1 : 3) umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 58—60°, Mischprobe mit authent. Präparat. Ausb. 28 mg.



Der Inhalt der Gläser 76—85 der Säurefraktionierung (300 mg) wird in 10 ccm warmem Aceton gelöst und 15 Stdn. bei 0° gehalten. Die auskristallisierte rohe *Bernsteinsäure* wird

³¹⁾ K. BOWDEN und CH. REECE, J. chem. Soc. [London] 1950, 2249.

nochmals aus Aceton mit Kohle umkristallisiert, Schmp. 181–183°, Ausb. 108 mg. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit warmem Wasser und Kohle behandelt und aus Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 188°, Ausb. 23 mg. Die Mischung mit reiner *Metahemipinsäure*, Schmp. 190–191°, zeigt keine Depression.



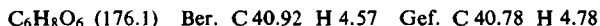
Der Methylester schmilzt bei 85–86° (aus Methanol/Wasser; Mischprobe). Die Ester der Hemipinsäure und Metahemipinsäure können auch in trockenem Äther auf einer kurzen Säule von Aluminiumoxyd (WOELM neutral) gereinigt und aus Methanol/Wasser (1 : 3 Vol.) umkristallisiert werden.

Die Rohre 86–129 der Säurefraktionierung enthalten 800 mg. Durch Umkristallisation aus Aceton werden 620 mg reine *Bernsteinsäure* erhalten.

Der geringe Inhalt der Rohre 130–165 der Säurefraktionierung wird methyliert und auf einer kleinen Cellulosesäule fraktioniert (wie oben). Eine mittlere Fraktion ergibt bei der Umkristallisation aus Methanol/Wasser (1 : 3) farblose Nadeln vom Schmp. 81–83°, die mit einem authentischen Präparat von *Methoxy-trimesinsäure-trimethylester*, Schmp. 84–85°, keine Depression geben.



Die Rohre 166–250 der Säurefraktionierung werden papierchromatographisch in absteigender Phase mit n-Butanol/Eisessig/Wasser (5 : 1 : 4) oder durch Dünnschichtchromatographie aus Silikagel mit Gemisch b, Tab. 2, geprüft. Als Sprühmittel dient in beiden Fällen 0.04% Bromphenolblau in Äthanol, das mit Natronlauge bis zur Blaufärbung versetzt ist. Vor der Besprühung müssen die Chromatogramme mit einem Warmluftstrom von Eisessig befreit werden. Die Carbonsäuren zeigen gelbe Flecke auf blauem Untergrund. Angetroffen werden *Benzolpentacarbonsäure*, *Tricarballysäure*, *Bernsteinsäure*, *Methoxy-trimesinsäure*. Zur Trennung dient eine Säule (2 cm Ø, 55 cm Länge), die mit Whatman Nr. 1-Cellulosepulver gefüllt ist. Als Elutionsmittel wird Gemisch a, Tab. 2, verwendet. Der Inhalt der Gläser (400 mg) wird in 10 ccm Methanol mit 2 g Cellulosepulver vermischt, das Methanol abgedampft und der Rückstand auf die Säule gebracht. Erhalten werden 50 Fraktionen von je 10 ccm. Der Inhalt der Gläser 20–25 wird papier- und gaschromatographisch (als Ester) sowie massenspektrographisch untersucht. Er besteht aus *Tricarballysäure*, *Bernsteinsäure* und *Methoxy-trimesinsäure*. In den Gläsern 25–40 befindet sich *Tricarballysäure*, die aus Aceton mit Kohle kristallisiert wird, Schmp. 158–160°. Die Mischung mit einem authent. Präparat, Schmp. 164–166°, ergibt keine Depression. Ausb. 13 mg.



Auch das Infrarotspektrum stimmt mit dem der Tricarballysäure überein.

Der Acetonauszug der unteren 4 Säulenteile der Säurefraktionierung wird mit Diazomethan methyliert und aus Silicagel-Dünnschicht mit Chloroform/Methanol (250 : 1) entwickelt. Als Sprühmittel dient Rhodamin B in Methanol. Neben schneller laufenden Anteilen treten auf *Pyromellithsäure-tetramethylester*, R_F 0.34, und *Benzolpentacarbonsäure-pentamethylester*, R_F 0.20. Zur Trennung wird das Estergemisch (181 mg) in einer Säule von 55 cm Länge und 1.4 cm Ø, die mit Kieselsäure/Celite (5 : 1) gefüllt ist, mit Chloroform/Methanol (250 : 1 Vol.) fraktioniert. Die Substanzen werden in 50 Fraktionen von je 3 ccm aufgefangen und unmittelbar auf Silicagel-Dünnschicht mit Chloroform/Methanol (250 : 1) entwickelt. Die Gläser 10–17 zeigen R_F -Werte von 0.90–0.58 und enthalten unbekannte Substanzen. Die Gläser 18–22 (R_F 0.58–0.33) zeigen im Gaschromatogramm (DC 200-Chromosorb 85 cm; Temperatur 245°, 0.6 atü N_2) neben unbekanntem Substanzen Pyromellithsäureester an. In den Gläsern 23–28 findet sich weniger Pyromellithsäureester und mehr Benzolpentacarbonsäureester. In den Gläsern 34–50 ist der Pyromellithsäureester verschwunden und der Benzol-

pentacarbonsäureester kräftig angezeigt. In den 2 oberen Säulenteilen der Säulenfraktionierung befindet sich *Oxalsäure* (350 mg).

Die Benzolpentacarbonsäure wurde aus Pentamethylbenzol³²⁾ hergestellt. Daraus wurde unter Abänderung der Vorschrift von W. P. CAMPBELL, N. D. SOFFER und T. R. STEADMAN³³⁾ die Säure gewonnen. 2 g Pentamethylbenzol werden in einem starken Rohr aus Jenacr Glas, 35 cm lang, 2,5 cm weit, mit einer Mischung von 8 ccm Salpetersäure (*d* 1.4) und 2 ccm Wasser im Ölbad 4 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wird geöffnet, 1 ccm Salpetersäure (*d* 1.4) zugegeben, zugeschmolzen und 12 Stdn. auf 180° erhitzt. Danach wird i. Vak. bei 100° eingedampft und der krist. Rückstand aus Salpetersäure (*d* 1.4) umkristallisiert. Ausb. 0.5 g, Schmp. 230°. Die Säure ist in Wasser, Methanol, Äthanol löslich, wenig in Aceton, sehr wenig in Äther. Der Pentamethyläther schmilzt, aus Methanol umkristallisiert, bei 148–149°.

Methoxy-trimesinsäure wird unter Abänderung der Vorschrift von J. V. KARABINOS, J. I. WRIGHT und H. F. HIPSHER³⁴⁾ hergestellt. 1.3 g 2.4.6-Trimethyl-anisol werden 12 Stdn. mit einer Lösung von 13 g Permanganat in 325 ccm Wasser gekocht. Nach Entfernung des Mangandioxyds wird angesäuert, i. Vak. eingedampft, der trockene Rückstand mit Aceton extrahiert. Nach Entfernen des Acetons wird aus Eisessig umkristallisiert, Schmp. 238–240°.

Aufarbeitung der Neutralteile A und C der Tab. 4: Nach Vereinigung der Neutralteile A und C aus 5 Aufarbeitungen liegen 2 g vor. Zur Papierchromatographie dient Papier, das 20 Min. in einer 20-proz. Lösung von Dimethylformamid in Aceton eingetaucht und bei Raumtemperatur getrocknet worden ist. Das Papierchromatogramm wird mit Cyclohexan/Dimethylformamid (25 : 1 Vol.) und auf Silicagel-Dünnschicht mit Benzol/Chloroform (1 : 4) entwickelt. Als Sprühmittel dient Rhodamin B oder Antimon(V)-chlorid. Carbonylgruppen werden mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 2 *n* HCl erkannt. Das Ergebnis zeigt Tab. 5.

Tab. 5. Papierchromatographische Analyse der Neutralteile A und C von Tab. 4

Papier	R_F	Dünnschicht
0.05	0.70	Veratrol
0.11		unbekannt
0.25	0.20	Acetoveratron
0.43	0.29	Veratrumaldehyd
	0.10	unbekannt
	0.06	

Der Säureteil B der Tab. 4 wird auf einer CAM-Säule mit Lösungsgemisch I. c.¹⁰⁾ getrennt. Eine der kleinen Fraktionen kristallisiert und erweist sich als *Veratrumensäure*. B wird deshalb zusammen mit der Hauptmenge oxydiert.

Pinoresinol wird mit Alkali behandelt, methyliert und oxydiert. Die wesentlichen Spaltstücke sind Veratrumensäure und Bernsteinsäure. Wenn das Pinoresinol vorher mit Säure erhitzt war, wird auch *Metahemipinsäure* angetroffen³⁵⁾.

Die Dehydrierungspolymerisate werden nach einer Vorschrift von K. FREUDENBERG und K. JONES hergestellt³⁶⁾. DHP und MW-Lignin nach BJÖRKMAN sind thermoplastisch und ballen sich bei der Methylierung, Alkalibehandlung und Oxydation zusammen. Sie werden deshalb in organischem Lösungsmittel gelöst, mit der 50–100fachen Menge Bariumsulfat vermischt, eingetrocknet und in dieser Form verwendet.

³²⁾ L. I. SMITH und J. F. DOBROVOLNY, J. Amer. chem. Soc. 48, 1413 [1926].

³³⁾ J. Amer. chem. Soc. 64, 425 [1942].

³⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 68, 906 [1946].

³⁵⁾ K. FREUDENBERG, Ind. Engng. Chem. 49, 1384 [1957].

³⁶⁾ Unveröffentlicht.