

**334. Hermann Friese: Zur Kenntnis des Lignins, IV. Mitteil.: Über die Reaktion einiger Phenol-Derivate mit Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Schwefelsäure.**

[Aus d. Pharmaz. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Juni 1931.)

Im Anschluß an die voranstehende Mitteilung soll kurz über einige Beobachtungen berichtet werden, die bei Sulfonierungs-Versuchen verschiedener Phenol-Derivate gemacht worden sind. Sie sind im Hinblick auf das Lignin angestellt worden, und müssen deshalb von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet werden. Es ist natürlich nicht zugänglich; die Resultate von sogenannten Modell-Versuchen auf einen Stoff so heterogener Natur, wie es das Lignin darstellt, zu übertragen. Solange die Konstitution des Lignins weder durch Gewinnung eines größeren, wohl definierten und in vertrauen-erweckender Ausbeute erhaltenen Bruchstückes, noch durch Synthese eindeutig aufgeklärt worden ist, wird man sich eben mit Indizienbeweisen behelfen müssen; dazu sollen die angestellten Versuche dienen.

Wie bekannt, reagieren Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure miteinander unter Bildung von Acetyl-schwefelsäure, die sich weiter in Sulfo-essigsäure<sup>1)</sup> umlagert, und zwar geht die Reaktion besonders in der Wärme bereits bei einer geringen Schwefelsäure-Konzentration so schnell vor sich, daß man die Sulfo-essigsäure als wirksames Reagens bei der Acetylierung annehmen kann.

Phenol-äther reagieren nun mit Sulfo-essigsäure und Essigsäure-anhydrid, wie W. Schneider und Mitarbeiter gefunden haben, unter Substitution eines Kern-Wasserstoffs, es bilden sich zunächst Methylketone, die sich im Reaktionsmedium weiter verändern und in chinhydron-artige Additionsverbindungen, die Pyran-hydrone<sup>2)</sup>, übergehen. Cyclohexen gibt unter ähnlichen Bedingungen das Tetrahydro-acetophenon<sup>3)</sup>. Auch Lignin liefert mit diesem Reagens in 20-proz. Ausbeute ein phenol-artiges Öl<sup>4)</sup>. Es war nun zu untersuchen, wie sich Phenol-Derivate verhalten würden, wenn sie mit einem Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Schwefelsäure-Gemisch umgesetzt wurden, das noch keine Sulfo-essigsäure enthielt. Es wäre denkbar gewesen, daß Sulfonierung des Phenols und Sulfo-essigsäure-Bildung nebeneinander hergegangen wären, und daß die letztere dann ebenfalls in den Reaktionsverlauf eingegriffen hätte. Bei den ein- und zweiwertigen Phenolen und ihren Verätherungsprodukten, sowie beim Anethol war die Sulfonierungs-Tendenz jedoch so ausgesprochen, daß sich quantitativ die dazu gehörigen Sulfonsäuren bildeten. Erst, wenn mehr als die auf 1 Mol. Substanz berechnete Menge Schwefelsäure zugegen war, entstand Sulfo-essigsäure.

Ein anderes Verhalten zeigte das Phloroglucin. Die betreffende Mono-sulfonsäure ist von H. Schiff<sup>5)</sup> mit rauchender Schwefelsäure dargestellt worden. In vorliegendem Falle reagierte die Substanz jedoch in tautomerer Form, es bildete sich unter Kern-Acetylierung das Triaceto-triketo-hexamethylen. Doch ist dieses Verhalten des Phloroglucins noch kein Beweis für das seiner beiden Isomeren.

<sup>1)</sup> A. P. N. Franchimont, Compt. rend. Acad. Sciences **92**, 1054 [1881].

<sup>2)</sup> W. Schneider u. Mitarbeiter, B. **54**, 1484, 2282, 2298, 2302 [1921] u. ff.

<sup>3)</sup> F. Ebel u. M. Goldberg, Helv. chim. Acta **10**, 677 [1927].

<sup>4)</sup> H. Friese, B. **63**, 1910 [1930].

<sup>5)</sup> H. Schiff, A. **173**, 191 [1885].

Ist hingegen noch eine Aldehyd-Gruppe vorhanden, so ändert sich das Bild. Piperonal gibt, unter den beschriebenen Bedingungen umgesetzt, ein sehr schön blau-violett gefärbtes Kondensationsprodukt, das frei von Schwefel ist. Durch Fraktionieren aus Methylalkohol läßt es sich in verschiedene Anteile zerlegen. Eine genaue Untersuchung ist, als nicht im Rahmen der Arbeit liegend, unterblieben.

Auch Vanillin wird, diesem Reaktionsmedium ausgesetzt, in ein braunrotes Kondensationsprodukt verwandelt, das höchstens Spuren von Schwefel besitzt und wasser-unlöslich ist. Um die Frage zu entscheiden, ob allein die Aldehyd-Gruppe für die Sulfonierung hinderlich war, wurde Zimtaldehyd der Einwirkung eines Gemisches von Eisessig-Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure unterworfen. 50% des Ausgangsmaterials gingen ebenfalls in ein wasser-unlösliches, schwefel-freies Verharzungsprodukt über. Der restliche Anteil war sulfoniert worden. Eine genaue Definition der entstandenen Sulfonsäure war bis jetzt noch nicht möglich, da die Trennung von dem sulfo-essigsäurem Barium große Schwierigkeiten bereitete. Sie erinnert sehr an das Verhalten der auf ähnlichem Wege dargestellten Lignin-sulfonsäure dieser Verbindung gegenüber, worüber a. a. O. berichtet werden soll. So ließen sich z. B. aus einer klaren, durch ein Hartfilter gut filtrierbaren Lösung von 5 g lignin-sulfonsäurem Barium in 25 ccm Wasser noch erhebliche Mengen (über 1 g) sulfo-essigsäures Barium gewinnen, trotzdem sich von diesem Salz unter gewöhnlichen Bedingungen nur 0.07 g in 25 ccm Wasser lösen sollen. Löslichkeits-Beeinflussungen sind gerade in der Chemie der Naturstoffe oft eine recht unangenehme Begleit-Erscheinung. Die Analyse der „Zimtaldehyd-sulfonsäure“ zeigt deutlich, daß sie noch durch Sulfo-essigsäure verunreinigt ist, trotzdem das Bariumsalz in Wasser sehr leicht löslich ist: 43.07% C, 4.12% H (statt 50.91% C, 3.80% H). Das Bariumsalz besitzt 27.02% Ba statt 24.55% Ba.

Obleich das Ergebnis vorauszusehen war, wurde auch das Furfurol mit in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Es blieb sich dabei gleich, ob der Aldehyd oder das Diacetat in Reaktion gebracht wurde. In beiden Fällen entstand ein schwarzes, bröckliges Kondensationsprodukt.

In eine Diskussion soll erst gelegentlich einer speziellen Veröffentlichung über das Lignin eingetreten werden.

### Beschreibung der Versuche.

Sulfonierung von ein- und mehrwertigen Phenolen.

5.4 g Anisol (oder äquimolekulare Mengen von Phenol, Brenzcatechin, Guajacol, Anethol usw.) werden in 15–20 ccm Eisessig gelöst die genau berechnete Menge Schwefelsäure (2.9 ccm) eingetragen und dann, noch 15–20 ccm Essigsäure-anhydrid hinzugefügt. Nach 20–30 Min. langem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade ist keine Schwefelsäure mehr nachweisbar. Die Reaktionslösung wird unter vermindertem Druck, zuletzt unter Zugabe von Wasser, eingedunstet, wobei die betreffende Sulfonsäure nach einiger Zeit auskristallisiert. Charakterisiert wurden die Präparate durch Überführen in das Bariumsalz und Analyse desselben. Abspaltung von Methoxyl war nicht zu beobachten, eine Acetylierung freier OH-Gruppen konnte nicht festgestellt werden. In allen Fällen entstanden die *o*- und *p*-Verbindung nebeneinander, die Ausbeute war so gut wie quantitativ. Sulfo-

essigsäure trat nur auf, wenn ein Überschuß von Schwefelsäure bei der Reaktion vorhanden gewesen war.

Im Falle des Anisols wurden 12.5 g Bariumsulfat erhalten.

0.1094 g Sbst.: 0.0505 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2930 g Sbst.: 0.2586 g AgJ (nach Zeisel).  
Ber. Ba 26.85, OCH<sub>3</sub> 12.12. Gef. Ba 27.16, OCH<sub>3</sub> 11.66.

Phloroglucin zeigte, unter den gleichen Bedingungen umgesetzt, ein anderes Verhalten. Sofort nach Zugabe des Essigsäure-anhydrids trat eine sonst nicht beobachtete Temperatur-Steigerung auf 75° ein. Nach 1/2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade trat beim Erkalten sofort Krystallisation ein. Da auf Zusatz von Wasser keine Lösung erfolgte, wurde die wäßrige Emulsion mit Äther und Benzol nacheinander im Scheidetrichter ausgezogen. Beim Eindunsten krystallisierte aus diesen Lösungsmitteln eine Substanz aus, die aus kleinen, verfilzten Nadeln bestand und sich als Triaceto-triketohexamethylen erwies. Schmp. 156°. Die Eisenchlorid-Reaktion war blutrot. Die Ausbeute betrug über 90%.

#### Einwirkung von Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Schwefelsäure auf Piperonal, Vanillin und Furfurol-diacetat.

Zu einer Lösung von 6 g Piperonal in 25 ccm Eisessig wurden 5 ccm Schwefelsäure und 25 ccm Essigsäure-anhydrid gegeben. Es trat sofort Rotfärbung ein, die nach kurzer Zeit ins Violette umschlug, dabei schied sich ein festes Produkt ab. Nach 2-tägigem Stehen bei Raum-Temperatur wurde filtriert, der Rückstand mit Eisessig gewaschen und mit Wasser verrieben. Die Ausbeute betrug 3.4 g. Die Substanz stellt ein schönes, blau-violettes Pulver dar. Durch Eingießen der Reaktionslösung in 500 ccm Wasser ließen sich noch 2.4 g gewinnen. Eine Schwefel-Bestimmung verlief negativ. Der Kohlenstoff-Gehalt betrug 53.13%, der Wasserstoff-Gehalt 3.63%.

0.1506 g Sbst.: 0.2934 g CO<sub>2</sub>, 0.0488 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 53.13, H 3.63.

Die Verbindung scheint jedoch nicht einheitlich zu sein. Sie läßt sich in einen in Methanol löslichen und darin unlöslichen Anteil zerlegen. Der methanol-lösliche Anteil krystallisiert in kleinen Nadeln.

Als 3.6 g Vanillin einer 6-tägigen Einwirkung von 75 ccm Eisessig, 3.0 ccm Schwefelsäure und 15 ccm Essigsäure-anhydrid unterworfen wurden, war der Reaktionsverlauf ein ähnlicher wie beim Piperonal. Das Reaktionsgemisch wurde mit 100 ccm Äther-Chloroform (1:1) verdünnt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen eingedunstet. Als Rückstand verblieben 3.5 g einer rotbraunen Substanz, die schwefel-frei war und 60.77% C, 4.29% H und 14.63% OCH<sub>3</sub> besaß.

0.1538 g Sbst.: 0.3428 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O. — 0.1105 g Sbst.: 0.1224 g AgJ (nach Zeisel).

Doch sei bemerkt, daß die Analysenwerte je nach Darstellung etwas voneinander abweichen.

In eine auf -10° abgekühlte Lösung von 12 g Furfurol-diacetat wurde ein ebenfalls auf -10° abgekühltes Gemisch von 3.6 ccm Schwefelsäure und 10 ccm Eisessig eingetragen. Es trat sofort Grünfärbung ein, die bald dunkel wurde und von Abscheidung einer festen Substanz begleitet war. Nach 5-tägigem Aufbewahren bei Raum-Temperatur wurde in 300 ccm Wasser eingerührt, filtriert und säure-frei gewaschen. Ausbeute: 6.2 g eines schwarzen, bröckligen Kondensationsproduktes, das frei von Essigsäure war.

## Sulfonierung von Zimtaldehyd.

5 g Zimtaldehyd (frisch destilliert) wurden in ein bei 0° bereitetes Gemisch von 50 ccm Eisessig-Essigsäure-anhydrid (1:1) und 5 ccm Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung nahm sofort eine rote Farbe an, die bald dunkelgrün wurde. Nach 5 Tagen wurde in 300 ccm Wasser gegossen, wobei sich 1.9 g eines dunklen Verharzungsproduktes abschieden. Durch Ausschütteln mit Äther ließen sich aus der sauren Lösung noch 0.7 g einer nach Zimtaldehyd riechenden Substanz gewinnen.

Die wäßrige Lösung wurde durch vorsichtiges Eindunsten im Vakuum (wiederholte Zugabe von Wasser) von Essigsäure befreit und dann mit überschüssigem Bariumcarbonat gekocht. Die Abtrennung des entstandenen Sulfonierungsproduktes von dem sulfo-essigsäuren Barium gelingt nur durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser und 70-proz. Alkohol und erinnert sehr an das Verhalten der Lignin-sulfonsäure. Schließlich konnten 4 g eines krystallinen, gelbgefärbten Bariumsalzes erhalten werden, mit einem Gehalt von 27.02% Ba. Die freie Säure stellt einen gelb gefärbten Sirup dar und hat 43.07% C, 4.12% H und 13.13% S.

0.1304 g Sbst.: 0.1898 g CO<sub>2</sub>. 0.0446 g H<sub>2</sub>O. — 0.1818 g Sbst.: 0.1738 g BaSO<sub>4</sub>(S),  
— 0.1437 g Sbst.: 0.0660 g BaSO<sub>4</sub>(Ba).

Die Substanz ist also noch nicht frei von Sulfo-essigsäure.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, mit deren Hilfe vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich für ihre Unterstützung meinen ergebenen Dank aus.

### 335. Erich Krause und Paul Nobbe: Experimentelle Beiträge zum Valenz-Problem des Bors, VI.: Die Valenz-Äußerungen des Bors im Tri-*p*-anisyl-, Tri-*tert.*-butyl- und Tri-*sek.*-propylbor, sowie Versuche über die Existenzfähigkeit gemischter Trialkylborverbindungen.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 3. August 1931.)

Wie früher gezeigt wurde, vereinigen sich die Bortriaryle mit Alkalimetallen zu eigentümlichen Verbindungen der Zusammensetzung R<sub>3</sub>B.Me<sup>1</sup>). Bortrialphyle zeigen die Reaktion nicht, wohl dagegen das Tribenzylbor<sup>2</sup>). Zweck der vorliegenden Arbeit war es zunächst, weitere, noch nicht bekannte Bortriaryle und Bortrialphyle darzustellen, um sie neben sonstiger Untersuchung auf ihre Fähigkeit, sich mit Alkalimetall zu verbinden, zu prüfen. Beschrieben werden im folgenden das Tri-*p*-anisyl-, -*tert.*-butyl- und -*sek.*-propylbor. Das Tri-*p*-anisylbor besitzt in normaler Weise das Vermögen, Natriummetall zu addieren; die *p*-Substitution durch Methoxyl stört also die Reaktion nicht. Das Tri-*tert.*-butyl- und Tri-*sek.*-propylbor vereinigen sich nicht mit Natriummetall. Es genügt also — wenn man bei der Betrachtung das Bortriäthyl ins Auge faßt — weder eine Belastung des an das Bor gebundenen Kohlenstoffatoms mit einer noch mit zwei zusätzlichen Methyl-

<sup>1</sup>) E. Krause u. Mitarb., B. 57, 216 [1924], 59, 777 [1926], 61, 271 [1928].

<sup>2</sup>) E. Krause u. P. Nobbe, B. 63, 934 [1930].