

53. H. J. Backer und J. Strating: Ein monomeres Aldehydperoxyd (Isocarbonsäure) (Notiz zur Abhandlung „Über Äthylidenperoxyde“ von A. Rieche und R. Meister*).

[Aus dem Organ.-chem. Laborat. d. Universität Groningen.]

(Eingegangen am 20. Februar 1940.)

Die Herren Rieche und Meister fangen ihre Abhandlung mit den folgenden Worten an:

„Bei der Untersuchung der Aldehyd- und Ketonperoxyde zeigte sich, daß nahezu alle Aldehyd-Analoga der Peroxyde erhalten werden können. Nur monomere Aldehyd- oder Ketonperoxyde der allgemeinen Formeln HRCO_2 und R_2CO_2 sind nicht bekannt und erscheinen uns als nicht existenzfähig. Den in der Literatur beschriebenen „monomeren“ Aldehydperoxyden ist diese Konstitution stets fälschlich zugeschrieben worden. Wenn sie wirklich vorübergehend bei irgendwelchen Reaktionen entstehen sollten, so ist zu erwarten, daß sie sich sofort dimerisieren oder in höher polymere cyclische Peroxyde verwandeln bzw. in Carbonsäuren umlagern.“

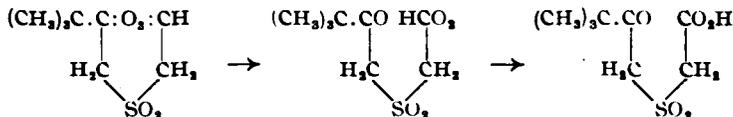
Vor einigen Jahren studierten wir die Struktur des cyclischen Additionsprodukts von Schwefeldioxyd an 2-*tert.*-Butyl-butadien-(1.3)¹⁾:

Durch Ozonisation in wasserfreier Lösung gibt dieses cyclische Sulfon ein Ozonid. Wird es aber in wasserhaltigem Tetrachlorkohlenstoff (oder Chloroform) gelöst und dann mit Ozon oxydiert, so spaltet sich das wahrscheinlich intermediär gebildete Ozonid; es entsteht ein bei 145° unter Zers. schmelzendes, krystallisiertes Produkt, das alle Eigenschaften eines Aldehydperoxyds zeigt²⁾. Es ist ein Isomeres einer Carbonsäure und wurde daher „Isocarbonsäure“ genannt.

Diese Isocarbonsäure ist in freiem Zustand vollkommen beständig. Von Alkalien wird sie unmittelbar in das Salz der normalen Säure umgewandelt; die freie Säure (Schmp. 103—104°) kann aus dieser Lösung durch Ansäuern und Extrahieren mit Äther gewonnen werden.

Die Isocarbonsäure wird durch Amine und Diazomethan zu Derivaten (Salze und Methylester) der normalen Carbonsäure umgesetzt.

Die Spaltung des Ozonids und die Umlagerung der Isocarbonsäure können durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:



Die Isocarbonsäure ist kein Dimeres, denn die Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Methode der Gefrierpunktniedrigung in benzolischer Lösung gab den Wert 227, während für die einfache Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$ 222.25 berechnet wird³⁾. Es wurde bewiesen, daß während der Mol.-Gew.-Bestimmung keine Umlagerung in die normale Säure stattfindet, denn nach Entfernung des Lösungsmittels blieb die ursprüngliche Isocarbonsäure (Schmp. 145°) zurück.

*) B. 72, 1933 [1939].

1) H. J. Backer u. J. Strating, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 53, 539 [1934].

2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 54, 173, 177 [1935].

3) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 56, 1133 [1937].

Die Isocarbonsäure hat stark oxydierende Eigenschaften und scheidet aus einer Jodwasserstofflösung zwei Atome Jod aus. Sie kann mit Alkali titriert werden und wird dabei in die normale Säure umgelagert, denn nach Ansäuern gibt die Lösung mit Jodwasserstoff keine Spur Jod.

In wäbr. Lösung wird die Isosäure langsam in die normale Säure umgewandelt; diese Umlagerung ist eine monomolekulare Reaktion.

Unsere Isocarbonsäure ist also als ein beständiges, krystallisiertes, monomeres Aldehydperoxyd zu betrachten.

54. Willy Lautsch und Gertrud Piazolo: Über den oxydativen Abbau halogensubstituierter Fichtenlignine*).

[Aus dem Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide u. aus dem Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 1. März 1940.)

Im Verlauf der Untersuchungen über die direkte Oxydation des Fichtenlignins gelang es, wie bereits mitgeteilt¹⁾, das Lignin durch Oxydation mit Nitrobenzol im alkal. Medium bis zu 25% in Vanillin und zu einigen Prozenten in Phenolcarbonsäuren überzuführen. Es stellte sich dann heraus, daß es auf mannigfaltige Art gelingt, das Ligningerüst in schonender Weise in mehr oder weniger guter Ausbeute zu Vanillin abzubauen. Das gelingt ganz allgemein durch eine alkal. Kochung mit Metalloxyden, die entweder selbst Sauerstoffspender sind, oder nur die Rolle eines Überträgers spielen²⁾. Am wirksamsten erwies sich dabei das KobaltIII-hydroxyd, welches das Lignin bis zu 14% zu Vanillin abzubauen vermag. Dazu ist 24—48-stdg. Kochen unter Rühren und gleichzeitigem Einleiten von Sauerstoff erforderlich.

Es liegt nahe, diesen unter so milden Bedingungen sich vollziehenden Abbau auch auf substituierte Lignine auszudehnen, mit dem Ziel, durch Isolierung substituierter Vanilline den Eintritt des Substituenten in das Lignin-Molekül festzulegen.

K. Freudenberg, W. Belz und Chr. Niemann³⁾ untersuchten die Bromierung des Methyllignins, wobei sie, um die Hydrolyse des Broms möglichst zurückzudrängen, mit Brom in Bromwasserstoff arbeiteten. Es wurde dabei festgestellt, daß die Hauptreaktion als Substitutionsprozeß zu deuten ist. Unterwirft man nun ein in analoger Weise bereitetes Bromlignin (nicht Brom-methyllignin) der alkal. Oxydation mit KobaltIII-hydroxyd, so findet sich als Hauptprodukt des Abbaus das 6-Brom-vanillin (I) in etwa 8% Ausbeute neben geringen Mengen an Vanillin selbst, die von nicht vollständig durchbromiertem Lignin herrühren. Der Eintritt des Substituenten in die 6-Stellung der Lignineinheit (II) überrascht nicht, wenn man bedenkt, daß das 6-Brom-vanillin aus Vanillin selbst nicht darstellbar ist, sondern nur durch Bromierung des acetylierten Vanillins und nachfolgende Abspaltung

*) 35. Mitteil. zur Kenntnis des Lignins von K. Freudenberg u. Mitarbb.; 34. Mitteil. B. 78, 167 [1940].

¹⁾ K. Freudenberg u. W. Lautsch, Naturwiss. 27, 227 [1939]; K. Freudenberg, W. Lautsch u. K. Engler, B. 78, 167 [1940].

²⁾ Darüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

³⁾ 10. Mitteil. zur Kenntnis des Lignins, B. 62, 1554 [1929].