

Farbstoff aus Tetrabrom-diimidazol und *o*-Phenylendiamin: 0.45 g Tetrabrom-diimidazol wurden mit 1.7 g *o*-Phenylendiamin verrieben und $\frac{1}{4}$ Stde. auf 180° erhitzt. Die Schmelze gab nach dem Ausziehen mit Aceton und Wasser 250 mg grünen Farbstoff, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 150 mg dunkelgrüne glänzende Krystalle lieferte. Diese verkohlten beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Beim Trocknen in der Pistole (Wasser) nahmen sie eine matt dunkelbraungrüne Färbung an. Sie waren halogenfrei.

$C_{36}H_{24}O_3N_8$ (616.3).	Ber. C 70.09,	H 3.92,	N 18.18.
$C_{36}H_{26}O_3N_8$ (618.3).	Ber. „ 69.87,	„ 4.24,	„ 18.12.
	Gef. „ 69.65, 69.75,	„ 4.26, 4.40,	„ 18.38, 18.27 (Mikro-D.).

Der basische Farbstoff ist schlecht verküpfbar. Durch Zinkstaub in verd. Essigsäure gibt er eine grünlichgelbe Lösung der Leukobase. Seide wird grün angefärbt.

Durch Kondensation des Tetrabrom-diimidazols mit *p*-Phenylendiamin wurde ein blauer wasserlöslicher basischer Farbstoff erhalten, der Seide gut, Baumwolle weniger gut anfärbte.

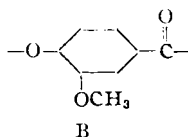
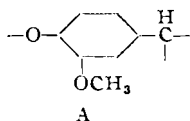
134. Anton v. Wacek und Karl Kratzl: Über die Oxydation verschieden substituierter aliphatischer Seitenketten in Modells-substanzen für die Ligninbausteine mit Natronlauge und Nitrobenzol, II. Mitteilung.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien, Organ. Abteil. u. Abteil. f. Chemie d. Holzes.]

(Eingegangen am 30. Juli 1943.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ haben wir über die Oxydation von aliphatischen Seitenketten mit Natronlauge und Nitrobenzol bei verschiedenen Stoffen berichtet, die das C_9 -Gerüst $\langle \text{Cyclohexyl} \rangle - \text{C} - \text{C} - \text{C}$ enthalten und als Modells-substanzen für die Ligninbausteine dienen können. Aus Lignin und seinen Derivaten wird bekanntlich auf diese Weise in verhältnismäßig großer Ausbeute Vanillin erhalten²⁾. Besonders hatten wir Seitenketten gewählt, die Sauerstoff in verschiedenartiger Form und Stellung bzw. auch Sulfogruppen enthalten. Bausteine mit ähnlichen Gruppierungen in der Seitenkette können nach den bisherigen Erfahrungen der Ligninchemie in den Ligninsulfonsäuren vorliegen.

Unter den 14 untersuchten Stoffen war nur einer mit einer dem Kern benachbarten Ketogruppe, nämlich die Propioveratron- α -sulfonsäure. Bei der



¹⁾ A. v. Wacek u. K. Kratzl, Cellulosechem. **20**, 108 [1942].

²⁾ W. Lautsch, E. Plankenhorn u. F. Klink, Angew. Chem. **53**, 450 [1940]

Oxydation erhielten wir in diesem Falle keinen Veratrunaldehyd, hingegen reichliche Mengen Veratrumsäure. Dieser Befund konnte eine Bestätigung der Ansicht von W. Lautsch³⁾ sein, daß die Entstehung eines Aldehyds bei diesem Verfahren an die Gruppierung A gebunden ist, daß hingegen die Gruppierung B mit einer dem Phenyl benachbarten Ketogruppe, die mit Rücksicht auf die von H. Hibbert⁴⁾ bei der Äthanolyse des Holzes aufgefundenen Bausteine vermutet werden kann, für den Vanillin liefernden Anteil des Lignins (mindestens 35% des Lignins) ausgeschlossen werden sollte. Ein Beweis für diese Anschauung von W. Lautsch war unser Befund aber nicht, da bei den gewählten Bedingungen der Oxydation Veratrunaldehyd im Gegensatz zu Vanillin nicht beständig ist und dabei durch die Cannizzarische Reaktion gleich weiter umgesetzt wird, primär entstehender Veratrunaldehyd uns also entgangen wäre. Bei wesentlich milderer Behandlung, wie sie z. B. H. Hibbert bei der Oxydation methylierter Ligninsulfonsäuren anwendet, ist dieser Aldehyd wohl zu isolieren, doch haben wir zum Vergleich der Ausbeuten immer die gleichen Versuchsbedingungen gewählt.

Wir haben nun einige weitere Stoffe mit der Gruppierung B nach diesem Verfahren oxydiert und konnten feststellen, daß auch bei diesem dann der Aldehyd erhalten wird, wenn als Spaltprodukt Vanillin zu erwarten ist. Die Aldehydgruppe am Kern braucht also nicht aus einer Doppelbindung an dieser Stelle, die, wie W. Lautsch annimmt, intermediär durch Wasserabspaltung einer sekundären Alkoholgruppe entstanden wäre, hervorzugehen, wenn dieser Reaktionsvorgang auch für einen Teil des Lignins ohne weiteres möglich ist.

Wir haben folgende Verbindungen der beschriebenen Oxydation unterworfen:

- 1) α -Oxy-propioquajacon $\text{HO} \cdot (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$
- 2) Propioquajacon- α -sulfonsäure $\text{HO} \cdot (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_3$
- 3) Propioquajacon $\text{HO} \cdot (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$
- 4) Acetoguajacon $\text{HO} \cdot (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
- 5) Propiophenon- α -sulfonsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_3$
- 6) Propioveratron- β -sulfonsäure $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$
- 7) Propiophenon- β -sulfonsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$.

Die Ergebnisse sind in der Tafel unter den Versuchsnummern 1—7 angeführt.

Es erhebt sich nun die Frage nach dem Mechanismus der Aldehydbildung, wenn eine Ketogruppe dem Kern benachbart ist. Versuch 1 betrifft die Reaktion eines Ketols. Stoffe dieser Art, die vielfach, besonders von K. v. Auwers⁵⁾, untersucht wurden und deren Umlagerung A. E. Faworski⁶⁾ als „Keto-Carbinol“-Tautomerie bezeichnet, erleiden diese Umlagerung besonders durch Einwirkung von Alkali sehr leicht; dabei ist die tautomere Form, die die Hydroxylgruppe in α -Stellung zum Kern enthält, die stabilere. Diese Tautomeriemöglichkeiten, die auch Hibbert für die durch Äthanolyse gewonnenen Ligninbausteine in Betracht zieht, würden als Zwischenprodukte

³⁾ Cellulosechem. **19**, 73 [1941].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 509 [1939].

⁵⁾ Vergl. dazu besonders Biochem. Ztschr. **289**, 390 [1937].

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **198**, 1998 [1934].

Stoffe vom Typus des α -Oxy-phenylacetons ergeben, das bei der Oxydation ebenfalls etwas Benzaldehyd¹⁾ lieferte. Bei den Sulfonsäuren 2 und 5 wäre nach Ersatz der Sulfogruppe durch Hydroxyl ein analoger Vorgang zu erwarten. Es geht also hier Gruppierung B so leicht in Gruppierung A über, daß sie schon aus diesem Grunde nicht ausgeschlossen zu werden brauchte. Nun wird aber auch die Seitenkette, die neben der dem Kern benachbarten Ketogruppe keinen weiteren Substituenten enthält, wie Versuch 3 (Propioguajacon) und Versuch 4 (Acetoguajacon) zeigen, zum Aldehyd abgebaut. Hier ist ein Übergang in Gruppierung B ausgeschlossen. Der eine Fall ist von H. O. Mottern⁷⁾ beschrieben, dessen Angaben allerdings von P. P. Scho-

Tafel.

Vers. Nr.	Substanz	Aldehyd	Säure	Oxal-säure	Anmerkungen
1	α -Oxy-propioguajacon	Vanillin 26 %	Vanillin-säure 19 %	8 %	
2	Propioguajacon- α -sulfonsäure	Vanillin 22 % (31 %)	Vanillin-säure 4 % (5 %)	15 % (21 %)	In diesem Fall wurde ein größerer Teil der Sulfonsäure nicht umgesetzt, durch Fällen mit Benzylthiaroniumhydrochlorid wurde er zu 32 % bestimmt. Die Ausbeuteangaben, die für den umgesetzten Anteil berechnet sind, sind in Klammern beigelegt.
3	Propioguajacon	Vanillin 11 %	unbestimmt	5 %	Die Ausbeute an Säure konnte hier nicht genau angegeben werden, da trotz wiederholtem Sublimieren und Umkrystallisieren der Schmp. reiner Vanillinsäure nicht erreicht wurde (Vanillinsäure vielleicht verunreinigt durch beigemengte Ketosäure?).
4	Acetoguajacon	Vanillin 92 %	Vanillin-säure 1 %	2 %	
5	Propiophenon- α -sulfonsäure	Benzaldehyd 0	Benzoesäure 50 % (52 %)	11 % (12 %)	s. Anm. Vers. Nr. 2. Zurückgewonnen 5 %.
6	Propioveratron- β -sulfonsäure	Veratrumaldehyd 0	Veratrum-säure 46 %	13 %	
7	Propiophenon- β -sulfonsäure	Benzaldehyd 0	Benzoesäure 12 % (13 %)	Spuren	s. Anm. Vers. Nr. 2. Zurückgewonnen 2 %.

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2907 [1934].

rygin und K. L. Bogatschewa⁸⁾ sowie von P. Dreyfuss und C. Cocuzza⁹⁾ nicht bestätigt werden konnten. Danach geht das Acetoguacon (Apocynin) beim Kochen mit starker Lauge und Nitrobenzol in Vanilloylameisensäure über, die bei Erhitzen mit Dimethyl-*p*-toluidin auf 170° zu Vanillin decarboxyliert wird.

Unter den von H. O. Mottern angegebenen Bedingungen ist uns die Oxydation von Acetoguacon zu Vanilloylameisensäure auch nicht gelungen, doch erhält man praktisch quantitativ Vanillin, wenn man das Kochen mit Lauge und Nitrobenzol auch hier unter Druck ausführt. Die Decarboxylierung der Vanilloylameisensäure zu Vanillin verläuft hier in einem.

Die immer nebenbei auftretende Oxalsäure könnte wohl in derzeit noch nicht geklärt Reaktion aus dem Seitenkettenrest entstehen, sie kann aber auch vielleicht auf teilweise Kernoxydation zurückzuführen sein. Darauf würde die Tatsache hindeuten, daß fast durchweg bei Entstehung größerer Mengen Oxalsäure geringere Anteile des Kerngerüsts erhalten wurden. Somit wäre eine Oxydation vom Ende der Seitenkette her anzunehmen und ein Übergang der intermediär entstandenen Ketosäure in Vanillin. Dieser Vorgang gewinnt noch dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß auch K. Freudenberg, A. Janson, B. Knopf und A. Maag¹⁰⁾ bei oxydativem Abbau und Methylierung von Lignin Veratroylameisensäure nachgewiesen haben. Da auch sonst Körper mit kernbenachbarter Ketogruppe bei Ligninsulfonsäure- und Ligninabbau gefunden wurden, wie Acetoguacon¹¹⁾ und Methylguajacyl-diketon¹²⁾, teils bei Alkalibehandlung, teils auch durch Äthanolyse ohne oxydative Einwirkung (Hibbert), so wäre unserer Meinung nach die kernbenachbarte Ketogruppe oder eine leicht in eine solche übergehende Gruppierung mindestens ebenso wahrscheinlich. Der Beweis einer primär im Lignin vorhandenen Ketogruppe ist allerdings bisher nicht erbracht worden, obwohl sie mehrfach angenommen wurde und auch in letzter Zeit von K. Hess und K. E. Heumann¹³⁾ unternommene Versuche diese Annahme stützen.

Schließlich versuchten wir noch die Oxydation von Propioveratron- β -sulfonsäure und Propiophenon- β -sulfonsäure als Beispiel für endständige und der Ketogruppe nicht-benachbarte Sulfonsäuren. Das Ergebnis war ähnlich wie bei α -ständiger Sulfogruppe. Wenn also eine dem Kern benachbarte Ketogruppe vorliegt, so scheint Stellung und Art eines weiteren Substituenten in der Seitenkette nicht von wesentlichem Einfluß zu sein, wenn auch graduelle Unterschiede vorhanden sind. Übrigens sei bemerkt, daß in mehreren Fällen keine quantitative Abspaltung der Sulfogruppe eintrat, sondern ein Teil des Ausgangsstoffes unverändert zurückerhalten wurde.

Beschreibung der Versuche.

Die Oxydation wurde in der von K. Freudenberg, W. Lautsch und K. Engler¹⁴⁾ beschriebenen Weise durchgeführt. Es wurden je 5 g der zu oxydierenden Substanz der Druckbehandlung unterworfen. Die Hauptmenge der Reduktionsprodukte des Nitrobenzols wurde durch Wasserdampf ent-

⁸⁾ Chem. Journ. Ser. A, Journ. allgem. Chem. **6** [68], 1567 [1938] (C. **1937** I, 1931).

⁹⁾ Gazz. chim. Ital. **68**, 95 [1938]. ¹⁰⁾ B. **69**, 1415 [1936].

¹¹⁾ J. Buckland, G. H. Tomlinson jr. u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 597 [1937].

¹²⁾ L. Brickmann, J. J. Pyle, W. L. Hawkins u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 986 [1940]. ¹³⁾ B. **75**, 1802 [1942]. ¹⁴⁾ B. **73**, 167 [1940].

fernt, der Rest durch mehrfaches Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Äther. Nach Ansäuern und Einstellen des p_{H} auf Bicarbonatacidität wurde das Vanillin mit Benzol extrahiert und wie angegeben und *m*-Nitrobenzhydrazid bestimmt. Dann wurde die wäßr. Lösung angesäuert und nochmals mit Benzol extrahiert. Hierbei gehen Vanillin- oder Veratrumsäure in den Extrakt. Sie wurden in diesem durch Vakuumsublimation oder Umkrystallisieren bestimmt. Nach Entfernen des Benzols schloß sich eine längere Ätherextraktion an, um so Oxal- bzw. Essigsäure zu gewinnen. Nach Abdampfen des Äthers wurde in Wasser aufgenommen, mit Natriumacetat versetzt und die Oxalsäure mit Calciumchlorid gefällt.

Als Ausbeute an Vanillin sind die aus umkrystallisiertem *m*-Nitrobenzhydrazon errechneten Vanillinmengen angegeben. Die Hydrazone wurden als rein angenommen, wenn sich ihr Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt höchstens um 2—3° vom synthetisch gewonnenen Hydrazon unterschied. Infolge des bei dieser weitgehenden Reinigung unvermeidlichen Verlustes sind die Ausbeuten sicherlich in Wirklichkeit höher. Die Ausbeute der Säuren wurde ebenfalls auf weitgehend schmelzpunktsreine Stoffe bezogen. Die Menge der Oxalsäure wurde durch Fällen als Calciumoxalat bestimmt und nur in einigen Fällen die Oxalsäure nach Zersetzen des Oxalats durch Mischschmelzpunkt identifiziert.

Die Reproduzierbarkeit wurde in allen Fällen durch Parallelversuche erwiesen, wobei nur ganz vereinzelt nennenswerte Unterschiede auftraten, die sich aus den Schwierigkeiten bei der präparativen Aufarbeitung ergaben.

Über die Synthese und Eigenschaften der bisher unbekanntenen Sulfonsäuren wird in der nachfolgenden Arbeit berichtet.

Bei der Aufarbeitung einiger Versuche hatten wir uns der ausgezeichneten Hilfe von Fr. U. Siegens zu erfreuen, der wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen wollen.

135. Karl Kratzl: Über die Synthese von Modellsubstanzen für die Ligninsulfonsäuren, II. Mitteil.: Über einige in der Seitenkette sulfurierte Propiophenonderivate.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien, Organ. Abteil. u. Abteil. für Chemie d. Holzes.]

(Eingegangen am 30. Juli 1943.)

In der ersten Arbeit dieser Reihe wurde die Synthese¹⁾, an anderer Stelle das Verhalten²⁾ einiger Sulfonsäuren, die dem C_6-C_3 -System angehören, beschrieben. Solche Sulfonsäuren können als Modellsubstanzen für die Ligninsulfonsäure in Betracht gezogen werden. In Fortsetzung der Versuche wurden jetzt einige bisher unbekannte weitere Sulfonsäuren synthetisiert, mit folgenden besonders interessierenden Gruppierungen: Erstens eine freie phenolische Gruppe in *p*-Stellung zur Seitenkette und zweitens eine Sulfogruppe in α - bzw. β -Stellung zu einer dem Kern benachbarten Ketogruppe.

Die freie phenolische Hydroxylgruppe war aus mehrfachen Gründen von Bedeutung. Abgesehen davon, daß sie auf die oxydative Abspaltung

¹⁾ A. v. Wacek, K. Kratzl u. A. v. Bézard, B. 75, 1349 [1942].

²⁾ A. v. Wacek u. K. Kratzl, Cellulosechem. 20, 108 [1942].