

94. Anton v. Wacek und Karl Kratzl: Über die Oxydation verschieden substituierter aliphatischer Seitenketten in Modellsbstanzten für die Ligninbausteine mit Natronlauge und Nitrobenzol, III. Mitteilung.

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

(Eingegangen am 29. 4. 44).

In der II. Mitteil.¹⁾ hatten wir die Oxydation von Modellbausteinen beschrieben, die in der Seitenkette des Phenylpropangerüsts eine dem Kern benachbarte Ketogruppe enthielten. Dabei hatten vor allem alle Derivate, die den Guajacylkern enthielten, beträchtliche Mengen Vanillin ergeben. Zweck der jetzigen Untersuchung war, festzustellen, inwieweit die freie, *p*-ständige Phenolgruppe imstande ist, eine Oxydation der Seitenkette dann zu fördern, wenn eine solche Seitenkette bei Abwesenheit oder Abdeckung eines Phenolhydroxyls kaum oder überhaupt nicht zur Aldehydgruppe oxydiert wird. Insbesondere untersuchten wir im Kern substituierte Phenylacetone (Guajacyl- und Veratrylacetonabkömmlinge), deren präparative Herstellung vor kurzem²⁾ ausgearbeitet worden war und die uns jetzt zur Verfügung standen. Wir haben die in der folgenden Tafel verzeichneten Verbindungen nach dem in den früheren Mitteilungen beschriebenen Verfahren der Oxydation unterworfen.

Versuch 1 zeigt, daß die *p*-ständige, freie Oxygruppe sogar imstande ist, die Oxydation einer gesättigten Seitenkette, wenn auch in geringem Maße, zu bewirken. Aus *n*-Propyl-guajacol, das wir aufs peinlichste reinigten, um sicher keine Doppelbindung in der Seitenkette zu haben, wurden 6% Vanillin erzielt.

Versuch 2 zeigt, daß die Einführung der *p*-ständigen Phenolgruppe (die Acetylgruppe wird bei der alkalischen Oxydation sofort abgespalten) auch beim Phenylaceton eine Steigerung der Oxydationsfähigkeit der Seitenkette bewirkt. Während beim Phenylaceton selbst³⁾ nur ganz geringe Mengen (1.2%) Benzoesäure erhalten wurden, wurden beim Guajacylacetonacetat ungefähr 10% Vanillin und 15% Vanillinsäure erhalten. Eine weitere Steigerung bewirkt eine α -ständige Oxygruppe, wie Versuch 3 zeigt, bei dem 18% Vanillin und 10% Vanillinsäure erhalten wurden. Besonders bemerkenswert erscheint uns aber Versuch 4. Hier war in α -Stellung eine Sulfogruppe eingeführt worden. In diesem Fall ergab sich bei der Oxydation eine Steigerung der Vanillinausbeute auf 45%, während Vanillinsäure nur in Spuren vorhanden war.

Schon mehrfach war gefunden worden, daß die Vanillinausbeute bei der Oxydation von Ligninsulfonsäuren mit deren Sulfurierungsgrad ansteigt⁴⁾⁵⁾. Dieser Befund wurde in letzter Zeit auch von W. Lautsch⁶⁾ bestätigt. Auch bei unserer Modellsbstanz ist durch die Einführung der

¹⁾ A. v. Wacek u. K. Kratzl, B. 76, 891 [1943].

²⁾ A. v. Wacek, B. 77, 85 [1944].

³⁾ A. v. Wacek u. K. Kratzl, Cellulosechem. 20, 108 [1942].

⁴⁾ E. Hägglund u. L. C. Bratt, Svensk Papperstidn. 39, 347 [1936];
E. Hägglund u. O. Alfeldt, Svensk Papperstidn. 40, 236 [1937].

⁵⁾ G. H. Tomlinson u. H. Hibbert, Journ. Amer. Chem. Soc. 58, 345, 348 [1936].

⁶⁾ Cellulosechem. 22, 28 [1944] (Ref.).

Versuchsnummer	Verbindung	Aldehyd Mittelwert	Säure Mittelwert	Oxalsäure	Anmerkungen
1	n -Propylguajacol $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ CH_3O	a) 6% b) 6% Vanillin	Spuren einer Säure vom Schmp. 133–134°	7% 3%	
2	Guajacylacetat $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ CH_3O	a) 7.4% b) 11.8% Vanillin	11% 20% Vanillinsäure	0 0	Der Rückstand des Ätherauszugs riecht deutlich nach Essigsäure.
3	α -Acetylguajacyl- α -acetoxy-aceton $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ CH_3O $\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	a) 16% b) 19% Vanillin	13% 7% Vanillinsäure	2% 11%	wie bei Vers. 2.
4	α -Guajacylacetat- α -sulfonsaures Na $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ CH_3O SO_3Na	a) 44% b) 46% Vanillin	Spuren Spuren Vanillinsäure	4% 14%	wie bei Vers. 2.
5	Veratrylacetat $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ CH_3O	a) 0% b) 0% 0%	8% 8% Veratrumssäure	0 0	Größere Mengen einer noch nicht identifizierten Säure vom Schmp. 102–103°, Mol.-Gew. 204.
6	α -Veratrylacetat- α -sulfonsaures Na $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ CH_3O SO_3Na	a) 0% b) 0% 0%	Spuren Spuren Veratrumssäure	20% 0%	bei der 1. Best. nur Oxalsäure, bei der 2. Best. nur Essigsäure.
7	Ferulasäure $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ CH_3O	a) 59% b) 60% Vanillin	10%	19%	beim Parallelversuch wurde nur Vanillin bestimmt.
8	α -Vanilloyl- β -phenyl-äthan $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ CH_3O	a) 18% b) 20% Vanillin	32% 32% 20% 22% Benzoessäure Vanillinsäure	0 Spuren	wie bei Vers. 2.

Sulfogruppe die Ausbeute an Vanillin gegenüber der gleichen Verbindung z. B. mit der Oxygruppe auf mehr als das Doppelte gesteigert worden.

Bei Verätherung der Phenolgruppe wird nach der Oxydation kein Veratrumaldehyd gefunden und auch nur wenig Veratrumensäure. (Ein analoger Fall wurde ja auch schon bei Isoeugenol und Isoeugenolmethyläther erwähnt.) Wird beim Veratrylaceton in α -Stellung eine Sulfo-Gruppe eingeführt, treten wechselnde Mengen von Oxalsäure auf (Vers. 5 und 6).

Einen außerordentlich deutlichen Einfluß der p -ständigen Phenolgruppe ersieht man bei der Ferulasäure. Während bei Zimtsäure weder Benzaldehyd noch Benzoessäure gefunden wurden, konnten bei der Ferulasäure 60% Vanillin und 10% Vanillinsäure isoliert werden. Daneben auch beträchtliche Mengen Oxalsäure (Vers. 7).

Für den Mechanismus der Seitenkettenoxydation hatten wir in der II. Mitteil. eine Oxydation vom Ende der Seitenkette her mit nachfolgender Decarboxylierung ins Auge gefaßt. Wir wollten nun feststellen, ob bei einer endständigen Verknüpfung der Seitenkette mit einem 2. Phenylkern, die ja bei einer C-C-Kondensation von Ligninbausteinen anzunehmen wäre, der Oxydationsvorgang vielleicht gehemmt wird. Zu diesem Zweck stellten wir uns das α -Vanilloyl- β -phenyl-äthan durch Hydrierung des entsprechenden Chalkons her. Die Oxydation dieser Verbindung (Vers. 8) ergab 19% Vanillin und 32% Benzoessäure sowie 21% Vanillinsäure. Die Sprengung des Moleküls findet also hier zwischen Kohlenstoffatom 2 und 3 statt.

Wenn auch der Versuch keine Entscheidung darüber bringen kann, an welcher Stelle die Oxydation zuerst angreift, so ist doch damit erwiesen, daß auch bei einer Verkettung von Bausteinen durch C-C-Kondensation die Oxydation ohne weiteres zu Vanillin führen kann.

Beschreibung der Versuche.

Die Oxydation wurde in der bereits beschriebenen Weise durchgeführt. Abweichend von der bisherigen Aufarbeitung, wurde das Vanillin nach H. Hibbert und G. H. Tomlinson⁷⁾ bestimmt. Dieses Verfahren, bei dem das in Trichloräthylen aufgenommene Rohvanillin mit Natriumbisulfidlösung ausgeschüttelt, diese dann zersetzt und das Vanillin als m -Nitro-benzhydrazon bestimmt wurde, hat den Vorteil, daß das Hydrazon praktisch schmelzpunktsrein anfällt und auf dieses Produkt die Ausbeute ohne weiteres bezogen werden kann. Vergleichsversuche mit der bisherigen Aufarbeitung zeigten, daß diese etwas niedrigere Werte liefert. Zur noch nicht näher beschriebenen Darstellungsweise bzw. Reinigung der Ausgangsverbindungen für Vers. 8 und 1 seien noch folgende nähere Versuchsangaben gemacht:

α -Vanilloyl- β -phenyl-äthan: 12 g 4-Oxy-3-methoxy-chalkon⁸⁾ wurden in wenig Methanol gelöst und mit 2 g 3-proz. Palladium-Bariumsulfat-Katalysator bei Zimmertemp. hydriert. Nachdem die

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 58, 3471 [1936].

⁸⁾ K. Kratzl und H. Däubner (s. nachstehende Arbeit).

theoret. Menge Wasserstoff verbraucht worden war, wurde über Drierit getrocknet, der Alkohol im Vak. verdampft und der krystalline Rückstand aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Weiße Blättchen, Schmp. 77—80°.

$C_{16}H_{16}O_3$. Ber. C 74.96, H 6.30. Gef. C 74.89, 75.05, H 6.44, 6.49.

n-Propylguajacol (4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol): 1) Durch Reduktion von Propioguajacon nach E. Clemmensen: 5 g Propioguajacon wurden mit Zink-Amalgam und Salzsäure reduziert, mit Wasserdampf destilliert, ausgeäthert und fraktioniert. Ausb. 3.8 g, d. s. 76% d. Th., Sdp. 244—245°. $n_{D_{20}}^{20}$ 1.51951. Schmp. des Benzoats 74°.

2) Durch Hydrieren von Isoeugenol in methylalkohol. Lösung mit 3% Pd-BaSO₄-Katalysator: Sdp. 243—244°. $n_{D_{20}}^{20}$ 1.52208. Nach nochmaligem Hydrieren der Verbindung $n_{D_{20}}^{20}$ 1.52216.

3) Reinigung über das Benzoat nach D. E. Levin und A. Löwy⁹⁾: Sowohl aus dem 2-mal hydrierten als auch aus dem nach E. Clemmensen gewonnenen Produkt dargestellt, Schmp. 73—74°. Dieses wurde mit überschüss. 10-proz. Kalilauge in alkal. Lösung verseift. Aus der Alkalilösung fällt durch CO₂ das Phenol aus. Hierbei ist für große Verdünnung zu sorgen, da sonst das Phenolat bzw. Kaliumbenzoat ausfällt. Sdp. 242—243°. $n_{D_{20}}^{20}$ 1.52197 (auch dieses Produkt wurde zur Oxydation verwendet).

Bei der Durchführung der Versuche wurden wir von Fr. U. Siegens aufs beste unterstützt, wofür ihr auch an dieser Stelle gedankt sei.

95. K. Kratzl und H. Däubner: Über die Sulfitkochen von Phenylpropanderivaten und Chalkonen.

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

(Eingegangen am 29. April 1944.)

Bei der hervorragenden technischen Bedeutung, die die Sulfitierung des Lignins für den Aufschluß des Holzes besitzt, ist der Mechanismus dieser Reaktion schon vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen¹⁾. Wie aus Oxydationsversuchen, die sowohl bei Ligninsulfonsäuren als auch bei Lignin selbst zu Vanillin führen, zu schließen ist, befindet sich die Sulfogruppe wohl in der Seitenkette eines sich vom Phenylpropan ableitenden Bausteines. Für die Sulfitierung sind von den vielen in Erwägung gezogenen Möglichkeiten, neben Ringspaltungsreaktionen, vor allem 2 Reaktionen von Interesse: der Austausch des alkoholischen Hydroxyls gegen die Sulfogruppe und die Anlagerung von Sulfit an eine — vielleicht sekundär entstandene — Doppelbindung. A. v.

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 1933, 1895.

¹⁾ Vergl. dazu E. Hägglund, Holzchemie, 2. Aufl., Akad. Verl. Ges. m. b. H., Leipzig 1939, S. 145 usw.