

1.1-Bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-2-oxo-acenaphthen: 4 g Acenaphthenchinon, 20 g *o*-Nitro-phenol und 12 ccm konz. Schwefelsäure werden auf dem Wasserbad 2—2½ Stdn. erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn eine Probe in verd. Natronlauge vollkommen löslich wird. Die heiße Reaktionsmasse wird dann mit viel Wasser gekocht. Die abgeschiedene ölige Masse erstarrt in der Kälte. Aus ihr gewinnt man den Überschuß von *o*-Nitro-phenol durch Einleiten von Wasserdampf. Man reinigt den Rückstand durch Auflösen in verd. Natronlauge und Ausfällen mit verd. Salzsäure. Der Niederschlag wird dann durch Kochen unter Rühren in ein hellbraunes, sich leicht absetzendes und filtrierbares Pulver umgewandelt. Ausb. 6.7 g.

Für die Analyse wurde das Produkt durch Auflösen in kaltem Alkohol, Ausfällen mit salzsäurehaltigem Wasser und Kochen gereinigt. Beim Verdampfen des Alkohols schied sich das Produkt in Form eines amorphen gelblichen Pulvers ab, das zwischen 120° und 125° schmilzt.

Sehr leicht löslich in Alkalien und in allen üblichen Lösungsmitteln.

$C_{24}H_{14}O_7N_2$ (442). Ber. C 65.16, H 3.16, N 6.33.
Gef. C 64.91, 65.22, H 3.91, 3.27, N 6.36, 6.27, 6.65.

128. K. Kratzl: Über die Synthese von Modellsbstanzten für die Ligninsulfonsäure. IV. Mittell.*): Über eine Sulfonsäure, die sich von einer durch Verätherung von 2 Phenylpropanbausteinon verknäpften Grundverbindung ableitet.

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

(Eingegangen am 13. September 1944.)

In den vorangegangenen Arbeiten wurde die Synthese¹⁾ von Modellsbstanzten für die Ligninsulfonsäure beschrieben, die auf einen Phenylpropanbaustein eine Sulfogruppe besitzen, d. h. auf eine C_{10} -Einheit ein S-Atom enthalten. Ligninsulfonsäuren mit einem solchen Verhältnis von C zu S wurden von W. Lautsch²⁾ durch fraktionierte Fällung von Sulfitaubleuge mit Benzacridinhydrochlorid erhalten.

Die Hauptmenge bei dieser Fraktionierung aber waren Sulfonsäuren, bei welchen auf 20 C-Atome ein S-Atom kam. Da für das Lösen des Lignins beim Sulfitaufschluß eine Sulfogruppe auf 20 C-Atome notwendig ist, schien es von Interesse, eine Modellsulfonsäure zu synthetisieren, die 2 Phenylpropanbausteine in ligninähnlicher Bindung besitzt, insbesondere da K. Schwabe und L. Hasner³⁾ durch fraktionierte Dialyse von Ligninsulfonsäuren niedermolekulare Anteile vom Durchschnittsmolekulargewicht 450 erhielten, die Methoxyl und Schwefel enthielten, also auf einen Grundkörper hinweisen, der aus 2 Phenylpropanbausteinen bestehen könnte. Als Verknüpfungsprinzip wurde die Verätherung gewählt, ähnlich

*) III. Mittell.: A. v. Wacek, B. 77, 85 [1944].

1) A. v. Wacek, K. Kratzl u. A. v. Bézard, B. 75, 1348 [1942]; K. Kratzl, B. 76, 895 [1943].

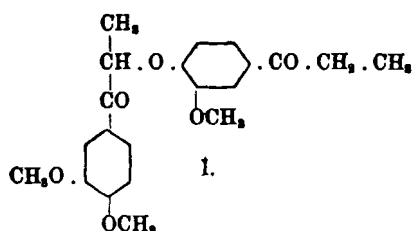
2) Cellulosechem. 22, 48 [1944].

3) Cellulosechem. 20, 61 [1942].

wie sie K. Freudenberg⁴⁾ für Lignin vorschlug. Es wird vermutet, daß in den in der Sulfitablauge vorkommenden verschiedenmolekularen Gemischen von Ligninsulfonsäuren das Kondensationsprinzip des Lignins noch teilweise besteht, d. h. neben C-C-kondensierten Anteilen noch Ätherbindungen vorhanden sein können.

Sulfonsäuren als Modellsubstanzen mit durch C-Brücken verknüpften Phenylkernen wurden von K. Freudenberg und Mitarbb.⁵⁾ und K. Kratzl und H. Däubner⁶⁾ beschrieben.

H. Hibbert⁷⁾ isolierte durch Äthanolyse des Holzes das α -Oxypropioquajacon. Durch Wasseraustritt zwischen dem phenolischen und alkoholischen Hydroxyl gelangt man zu dem entsprechenden Äther. Präparativ empfiehlt es sich nach H. Richtzenhain⁸⁾ das Phenolat mit dem entsprechenden Bromid reagieren zu lassen. Da α -Oxypropioquajacon eine recht empfindliche Verbindung ist, wurde nicht diese, sondern Propioquajacon verwendet, welches mit α -Brom-propioveratron umgesetzt wurde. Hierbei wurde der an der Phenolgruppe verätherte Baustein angewendet, um eine Selbstkondensation auszuschließen. Es wurde hierbei Propioveratron- α -propioquajaconäther (I) erhalten.



Durch Photo-Bromierung dieses Äthers in Chloroform wurde unter HBr-Abspaltung eine gut kristallisierte Monobromverbindung erhalten. Diese ließ sich unter Druck bei 135° mit wäßriger Natriumsulfitlösung zu einer Sulfonsäure umsetzen, doch waren die Ausbeuten gering, da ein Teil des bromierten Äthers entbromt und unverändert Äther zurückerhalten wurde. Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wurde seinerzeit bei der Sulfitkochung von α -Brom- α -phenylaceton¹⁾ und auch Guajacylacetonbromid^{*)} beobachtet, während bei α -Brom-propiophenonderivaten immer ein glatter Austausch stattgefunden hatte.

Die Totalanalyse des Benzylthiuroniumsalzes stimmte auf die Formel $C_{26}H_{34}O_6N_2S_2$. Das sehr schwer zu reinigende Na-Salz stellt gelbliche Blättchen dar.

Die Konstitution der Sulfonsäure ergibt sich aus der der Bromverbindung. Durch zwei oxydative Abbauprobversuche konnte nachgewiesen werden, daß sich das Brom in der Seitenkette befindet. Oxydation des gebromten Äthers mit Kaliumpermanganat ergab als Abbauprodukt Veratratsäure. Äquimolekulare Mengen α -Brom-propioveratron und Propioquajacon gaben bei analoger Behandlung nur Veratratsäure, während der Vanillinrest offenbar vollkommen abgebaut wird. Der eine Kern ist somit bromfrei. Daß dies auch für den anderen Kern zutrifft, wurde durch Druckoxydation mit Alkali und Nitrobenzol gezeigt, wie sie von K. Freu-

4) Tannin, Cellulose, Lignin, S. 123, Verlag J. Springer, Berlin 1933.

5) K. Freudenberg, M. Meister u. E. Flickinger, B. 70, 506 [1937].

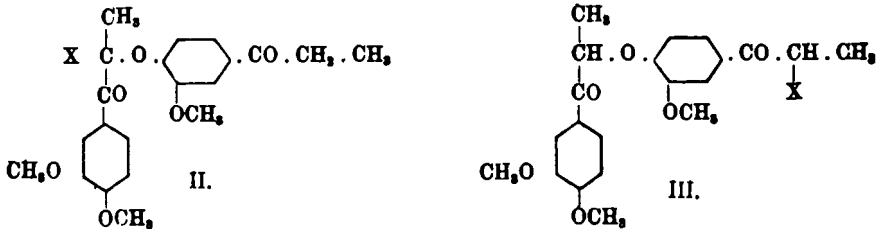
6) B. 77, 519 [1944].

7) A. B. Cramer, M. J. Hunter u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 509 [1939]; H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 725 [1939].

8) B. 72, 2152 [1939].

denberg und Mitarbb.⁹⁾ für Lignin und Holz und von A. v. Wacek und K. Kratzl¹⁰⁾ in zahlreichen Versuchen an Modellsubstanzen verwendet wurde. Es wurden hierbei über 25% Vanillin erhalten.

Für eine Stellung des Broms in der Seitenkette sind folgende zwei Möglichkeiten offen:



Eine direkte Spaltung des bromierten Äthers war wegen der leichten Beweglichkeit des Broms nicht angeraten. Auch der Austausch des Broms gegen Hydroxyl mit Silberoxyd gelang nicht. Dieser hätte durch nachfolgende Dehydrierung zu dem leicht zu identifizierenden Diketon führen können, womit Formel III bewiesen wäre. Man mußte daher den Umweg über das Acetat einschlagen, das sowohl durch direkten Austausch des gebromten Äthers, als auch durch Synthese zugänglich war. Aus α -Acetoxy-propioquajacon wurde das Natriumphenolat dargestellt und dieses mit α -Brom-propioveratron umgesetzt, wobei sich das Acetat der Formel III (X = CH₂.CO.O) vom Schmp. 160° bildet.

Dasselbe Acetat wurde erhalten, wenn der oben erwähnte bromierte Äther mit Natriumacetat in Eisessig bei höherer Temp. (150°) umgesetzt wurde. Es zeigte mit dem zuerst synthetisierten gleiche Zusammensetzung, Löslichkeitseigenschaften, Aussehen, gleichen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt.

Hiermit war die Stellung des Broms und damit der Sulfogruppe im Guajacylteil (Formel III) festgelegt.

Es wäre vorstellbar, daß eine solche Sulfonsäure durch Ätherspaltung entsteht, wie sie H. Richtzenhain⁹⁾ an ähnlich gebauten Äthern bei Sulfitaufschlußbedingungen nachweisen konnte. Es müßte hierbei eine durch lineare Verätherung gebildete Phenylpropankette an dieser Stelle gespalten worden sein.

Beschreibung der Versuche.

Propioguajacon: Wurde in guter Ausbeute aus Veratrol und Propionylchlorid erhalten. Diese einfache Darstellungsart ist der über die Friessche Verschiebung¹¹⁾ des Guajacolpropionates verlaufenden vorzuziehen. Zu 627 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid in 924 ccm Schwefelkohlenstoff werden unter Rühren 231 g Propionylchlorid zutropft. Hierauf läßt man eine Lösung von 300 g frisch dest. Veratrol in 523 ccm CS₂ bei Zimmertemp. innerhalb 10 Stdn. zutropfen. Das zähe

⁹⁾ K. Freudenberg, W. Lautsch u. K. Engler, B. 73, 167 [1940].

¹⁰⁾ Cellulosechem. 20, 108 [1942]; B. 76, 891 [1943]

¹¹⁾ C. E. Coulthard, J. Marshall u. F. L. Pyman, Journ. chem. Soc. London 1930, 280.

Reaktionsgemisch wird über Nacht stehengelassen und nach Abgießen des Lösungsmittels mit Eis-Salzsäure zersetzt. Es scheidet sich ein rotes Öl ab, das in 3—4 l Äther aufgenommen und mit 2-n. NaOH mehrmals ausgeschüttelt wird. Die Laugeschicht wird hierbei rotbraun. Nach Ansäuern mit Salzsäure (Lackmus) und Ausäthern wird im Vak. fraktioniert. Die Hauptmenge geht bei 168—172°/11 mm über. Das orange gelbe Öl krystallisiert beim Anreiben und Abkühlen durch. Ausb. nach zahlreichen Versuchen 50—60%. Dieses Produkt ist zu den weiteren Reaktionen rein genug. Schmelzpunktsrein (58°) erhält man es aus Petroläther + etwas Benzol. Der Vorlauf besteht aus Guajacol, das durch sein bei 52° schmelzendes Guajacolbenzolsulfonat identifiziert wurde.

Der neutrale Anteil enthält das Propioveratron. Es geht im Vak. bei 168—170°/13 mm über und krystallisiert sofort. Der Vorlauf besteht aus beträchtlichen Mengen Veratrol. Ausb.: 10—15%.

Propioveratron: Zur Darstellung größerer Mengen ist es zweckmäßig, das Propioguajacon zu methylieren. 1 Mol. (70 g) Propioguajacon wird in 1.5 Mol. 10-proz. NaOH gelöst und 1 Mol. Dimethylsulfat unter Rühren zugegeben. Die Temperatur wird auf 70° gehalten. Es scheidet sich eine braune Fällung aus. Dann werden noch 10 ccm 10-proz. NaOH hinzugefügt und $\frac{1}{2}$ Stde. bei 100° gerührt. Nach langsamem Erkalten scheidet sich das Propioveratron krystallin ab. Das Rohprodukt ist für das Weiterverarbeiten rein genug.

Propioguajacon-natrium: In 250 ccm absol. Methanol werden 12 g Natrium eingetragen und unter Rühren in einem Duraxtopf mit 90 g Propioguajacon versetzt, wobei das gelbe Natriumsalz ausfällt. Der Alkohol wird vorsichtig im Vak. abgesaugt, wobei es zweckmäßig ist, Stickstoff durchzuleiten. Ausb. quantitativ.

Propioveratron- α -propioguajacon-äther: 10 g Brompropioveratron werden in 45 ccm trockenem Xylol gelöst und mit einem Überschuß Propioguajacon-natrium (9 g statt 7.4 g) im Bombenrohr 16 Stdn. bei 150° geschüttelt. Dann wird die Xylollösung abgegossen, der feste Stoff mit Benzol und Wasser herausgespült und das Gemisch so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis sich 2 gut trennbare Schichten bilden. Benzol und Xylollösung werden vereinigt, getrocknet und im Vak. abdestilliert. Schön in der Wärme krystallisiert der Äther aus. Er läßt sich aus viel Methanol (600 ccm) gut umkrystallisieren. Auch Essigester ist verwendbar. Schmp. 153°. Ausb. 65—70%.

$C_{21}H_{24}O_6$. Ber. C 67.71, H 6.50, OCH_3 24.98.
Gef. C 67.42, 67.35, H 6.46, 6.53, OCH_3 25.20, 25.40.

Bromierung: 5.2 g dieses Äthers werden in 100 ccm gereinigtem, getrocknetem Chloroform gelöst und in 2—3 Stdn. eine Lösung von 2.3 g Brom in 50 ccm Chloroform zugegeben. Die Reaktion wird im Sonnen- oder UV-Licht auf dem Wasserbad unter gelindem Erwärmen durchgeführt. Sollte sich der Beginn verzögern, so muß zum Sieden erhitzt und ein Tropfen Salzsäure zugesetzt werden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. verbleibt ein viscoses Öl, welches nach Lösen in heißem Alkohol und Kochen mit Tierkohle krystallisiert. Ausb. 70—75%. Weiße, sehr feine Nadeln, Schmp. 137—140°.

$C_{21}H_{22}O_6Br$. Ber. C 57.17, H 5.12. Gef. C 56.86, H 5.30.

Sulfitierung: -2 g des bromierten Äthers wurden mit 2 g Natriumsulfit in 22 ccm Wasser 8 Stdn. im Bombenrohr bei 135° geschüttelt. Die Verbindung geht nicht vollkommen in Lösung. Mit Benzol konnten 0.5 g weiße Nadeln entzogen werden. Nach Umkrystallisieren Schmp. und Mischschmp. mit nicht bromiertem Äther 150—152°. Ausb. 31%. Die wäbr. Lösung wird auf dem Wasserbad etwas eingeeengt, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit einem Überschuß einer 10-proz. Benzylthiuroniumhydrochlorid-Lösung versetzt: Teilweise krystalline Fällung, die vom Wasser dekantiert und in wenig heißem Alkohol aufgenommen wird. Beim Abkühlen weiße Nadeln. Schmp. 155—175°, nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol 176—177°. Ausb. 30%.

$C_{29}H_{34}O_9N_2S_2$. Ber. C 56.28, H 5.54, N 4.53, S 10.96
 Gef. C 56.16, 56.01, H 5.80, 5.83, N 4.48, 4.45, S 10.10, 10.26
 (bei 100° über P_2O_5 getr. Präp.).

1.75 g dieses Salzes wurden mit 12.8 ccm n_{10} -NaOH in der üblichen Weise¹⁾ zersetzt. Die wäbr. Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft und zuletzt tropfenweise mit Alkohol versetzt. Es schieden sich gelbe Blättchen ab, welche zur Reinigung in wenig Wasser gelöst, filtriert und mit einer größeren Menge Alkohol versetzt wurden. Zur besseren Abscheidung wurde tropfenweise Äther hinzugefügt, bis sich das Natriumsalz unter Eiskühlung feinkrystallin abschied. In Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich.

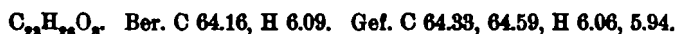
Oxydation: a) Mit Kaliumpermanganat: 4 g bromierter Äther wurden in 150 ccm H_2O suspendiert und unter heftigem Rühren eine gesättigte Lösung von 6.6 g $KMnO_4$ tropfenweise zugesetzt. Temp. 80—100°. Der Überschuß an $KMnO_4$ wurde mit Oxalsäure entfärbt, das Mangandioxyd mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen und die vereinigten wäbr. Lösungen stark eingeeengt. Nach Ansäuern 0.6 g eines krystallisierten Stoffes, der nach Trocknen im Vak. sublimiert und 2-mal aus Wasser umkrystallisiert wurde. Schmp. und Mischschmp. mit Veratrumsäure 181—184°. Ausb. roh 38%, schmelzpunktsrein 14%.

b) Mit Alkali und Nitrobenzol: 5 g des bromierten Äthers wurden in der üblichen Weise^{9) 10)} bei 165° im Rührautoklaven abgebaut. Es wurden 0.8 g krystallisiertes Rohvanillin erhalten, das durch sein bei 210—212° schmelzendes *m*-Nitrobenzhydrazon identifiziert wurde. Ausb. 25% an reinem Vanillin. Außerdem wurden beträchtliche Mengen eines halogenfreien Säuregemisches erhalten.

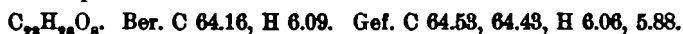
Acetate: Das α -Acetopropioguajacon wurde in Anlehnung an die Arbeitsvorschrift von J. H. Fischer, W. W. Harkins und H. Hibbert¹²⁾ dargestellt. 9 g Brompropyoguajacon wurden, in 72 ccm Eisessig gelöst, mit 12.6 g entwässertem Natriumacetat versetzt. Nach 8 Stdn. Erhitzen bei 100° wurde der Eisessig im Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff ausgekocht. Nach Einengen der Lösung krystallisiert das Acetat in langen Nadeln aus. Nach Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff Schmp. 103°. Ausb. 60%. Zur Bereitung des Natriumsalzes wurden 2.45 g in wenig neutralem Alkohol gelöst und mit so viel Wasser versetzt, daß noch keine Fällung entstand. Dann wurde

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 62, 1412 [1940].

die ber. Menge (5.1 ccm) 2-n. NaOH tropfenweise zugesetzt, die Lösungsmittel wurden im Vak. bei Zimmertemp. verdampft. Die Verätherung mit Brompropioveratron erfolgte wie oben beschrieben bei 150° im Bombenrohr. Nach Verdampfen des Xylols und Benzols im Vak. wurde ein braunes Harz erhalten, das sich aus heißem Alkohol kristallin abschied. Nach 6-maligem Umlösen aus Alkohol war der Schmelzpunkt konstant 159—160°.



Acetylierung des bromierten Äthers: 2 g bromierter Äther wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 0.5 g entwässertem Natriumacetat 10 Stdn. bei 150° im Bombenrohr erhitzt. Nach Ausgießen in Wasser wurde ein dunkelbraunes Öl erhalten, das, aus Alkohol umgefällt, einen grünlichgelben Stoff ergab. Aus Alkohol umkrystallisiert Schmp. 157—159°. Der Mischschmp. mit dem oben dargestellten Acetat war der gleiche.



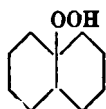
Hrn. Prof. Dr. A. v. Wacek spreche ich auch an dieser Stelle für seinen wertvollen wissenschaftlichen Rat meinen besten Dank aus. Frln. G. Blaha bin ich für ihre präparative Mitarbeit zu großem Dank verpflichtet.

129. Rudolf Criegee: Ein neuer Weg in die Cyclodecanreihe.

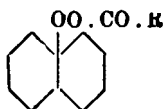
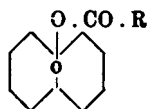
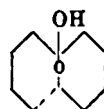
[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 29. September 1944.)

Wie vor kurzem¹⁾ berichtet wurde, wird Dekalin bei 110° durch Sauerstoff in ein kristallisiertes Peroxyd I verwandelt, das sich unter milden Bedingungen zu II acetylieren oder zu III benzoylieren läßt. Beim Erhitzen für sich oder in einem geeigneten Lösungsmittel erleiden diese Säurederivate eine Umlagerung in isomere, schön kristallisierte Verbindungen. Die Umlagerung besteht darin, daß sich ein Sauerstoffatom der Peroxydgruppe zwischen eine benachbarte C-C-Bindung, und zwar zwischen die C-Atome 9 und 10 des Dekalins schiebt, so daß Stoffe der Konstitution IV und V, also Ester des Cyclohalbacetals VI entstehen. Bei



I.

II. R = CH₃
III. R = C₆H₅IV. R = CH₃
V. R = C₆H₅

VI.

der alkalischen Verseifung von IV und V bildet sich das mit VI isomere Cyclodecanol-(1)-on-(6) (VII), das als Oxyketon ein Acetat VIII, Benzoat IX und Oxim X liefert. Merkwürdigerweise läßt es sich mit methylalkoholischer Salzsäure in einen Methyläther verwandeln, der sich nicht

¹⁾ B. 77, 22 [1944].