

Die Substanz ist in kaltem Aceton und Chloroform leicht löslich; sie wird beim wochenlangen Liegen dunkler braun, aber ohne zu verschmieren. Pikrylchlorid-Reaktion (ohne Alkali): sehr langsam rotbraun³⁾.

Die Darstellung der entsprechenden Verbindung mit *m*-Nitro-benzaldehyd erfolgt ebenso. Auch hier wird das langsam erstarrende Harz mit Alkohol verrieben. Das mikrokristalline Pulver ist nahezu bromfrei. Schmelzbereich 67–81°, Schmelze dunkelrot; Ausb. etwa 80% d. Theorie.

Gef. C 66.03 H 4.41 (nach Trocknen bei 20° und unter Berücksichtigung einer Wiederaufnahme von 0.3%.)

Ebenso wurde auch das Derivat mit *o*-Nitro-benzaldehyd in guter Ausbeute erhalten; Schmp. etwa 105°.

Gef. C 66.70 H 4.34 (nach Abzug eines Trocken-Verlustes von 1.2%.)

139. Karl Freudenberg, Heinz Dietrich und Wolfgang Siebert: Ultrarotspektren ligninverwandter Stoffe

[Aus dem Chemischen Institut der Universität, dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide Heidelberg und dem Physikalisch-technischen Laboratorium der Betriebskontrolle der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen*]

(Eingegangen am 25. August 1951)

Die Ultrarotspektren von 13 Substanzen, die dem Lignin von Coniferen und Laubböhlzern nahestehen, werden verglichen.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Ultrarotspektren einiger dem Lignin nahestehender oder verwandter Verbindungen verglichen werden, um eine Zuordnung der Banden des Ligninspektrums zu ermöglichen und somit Einblick in die Konstitution des Lignins zu erhalten. Untersucht wurden: *p*-Cumaraldehyd und -alkohol, DHP-*p*-Cumaralkohol¹⁾, Coniferylaldehyd und -alkohol, DHP-Coniferylalkohol, Sinapinaldehyd und -alkohol, DHP-Sinapinalkohol, Misch-DHP aus Coniferyl- und Sinapinalkohol, Pinoresinol, DHP-Pinoresinol sowie Dehydro-disinapinalkohol.

Die Spektren des Coniferylaldehyds und -alkohols wurden schon in der früheren Mitteilung veröffentlicht²⁾. Das hier angegebene Spektrum des Dehydrierungspolymerisats (DHP) aus Coniferylalkohol zeigt gegenüber dem der früheren Mitteilung einige Unterschiede. Die 5.8 μ -Bande, die im allgemeinen Carbonylgruppen zugeordnet wird, scheint auf stärkere Oxydation des hier vorliegenden Präparats hindeuten. Man kann demnach die Stärke dieser Bande durch die Art der Herstellung beeinflussen.

Alle hier untersuchten Dehydrierungspolymerisate wurden bei pH 7 hergestellt. Inzwischen hat sich gezeigt, daß aus Coniferylalkohol mit Pilzferment im schwach sauren Bereich ein DHP entsteht, das auch im Ultraviolett dem Lignin sehr nahe kommt (H. Hübner) und daß auch durch einen künstlichen

¹⁾ Die Pikrylchlorid-Reaktion für das *p*-Nitro-benzyl-chinoliniumbromid ist in B. 84, 46 [1950] falsch angegeben: das Chloroform wird nicht violett, vielmehr langsam rotbraun; die Farbreaktion des Kondensationsproduktes entspricht also hier wie in allen anderen Fällen der des Ausgangsstoffes des betr. Benzyl-cyclammonium-Salzes.

²⁾ Wir danken dem Werk für das Entgegenkommen bei der Durchführung der Messungen.

¹⁾ = Dehydrierungspolymerisat des *p*-Cumaralkohols.

²⁾ K. Freudenberg, W. Siebert, W. Heimberger u. R. Kraft, B. 88, 533 [1950].

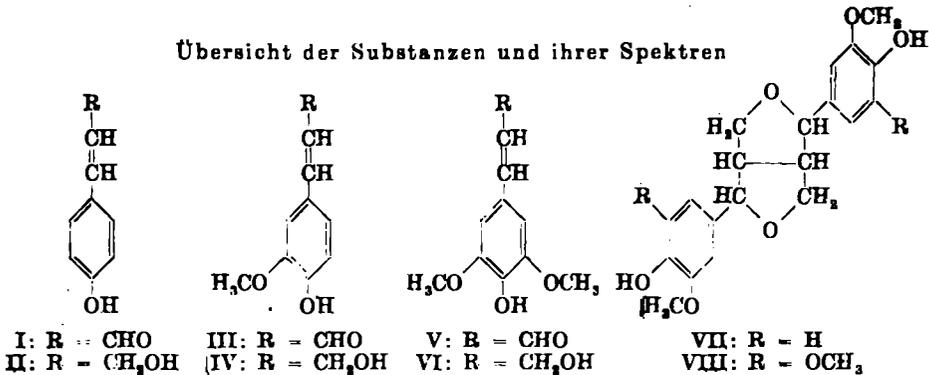
Schwermetall-Katalysator der Coniferylalkohol in ein ligninähnliches Dehydrierungspolymerisat verwandelt wird (H. Wilk). Die Substanzen der Spektren 6, 7, 9, 12 (s. die Tafel unten) werden später beschrieben.

Bedeutung der Banden

Die diskutierten Verbindungen zeigen im Gebiet zwischen 2.9 und 7.3 μ Banden, die z. Tl. gedeutet und verglichen werden können. Folgende Banden treten in den meisten Verbindungen auf und werden wie folgt zugeordnet:

2.8–2.9 μ : freie OH-Gruppen, 3.3–3.4 μ : aliphatische CH-Valenzfrequenz (besonders das Verhältnis von freien OH-Gruppen zu Methoxygruppen im Molekül drückt sich in dem Absorptionsverhältnis dieser beiden Banden aus), 5.8 μ : $\overset{\curvearrowright}{C}=O$ aus Keto-, Säure- oder Estergruppen, 6.0–6.1 μ : Aldehydgruppen, 6.2 und 6.6 μ : substituierte Benzolkerne, 6.8–6.9 μ und 7.3 μ : CH-Deformationsfrequenzen, wobei die Intensität der letzteren Bande ein Maß für die CH-Deformationsfrequenzen ist, die von CH_2 -Gruppen herrühren.

Übersicht der Substanzen und ihrer Spektren



Bezeichnung der Spektren	Substanz	Vorkommen in Abbildung
1	p-Cumaraldehyd (I)	1, 4
2	p-Cumarylalkohol (II)	1, 5
3	DHP-p-Cumarylalkohol	1, 6
4	Coniferylaldehyd (III)	2, 4
5	Coniferylalkohol (IV)	2, 5
6	DHP aus Coniferylalkohol	2, 6
7	DHP aus Coniferylalkohol + Sinapinalkohol 1 : 1	2, 3, 6
8	Pinosinol (VII)	2, 7
9	DHP aus Pinosinol	2, 6, 7
10	Sinapinaldehyd (V)	3, 4
11	Sinapinalkohol (VI)	3, 5
12	DHP aus Sinapinalkohol	3, 6
13	Dehydro-disinapinalkohol VIII*)	3, 7

*) Die endgültige Konstitutionsaufklärung ist in Arbeit

Schwierig und sehr unsicher ist die Zuordnung der zahlreichen Banden zwischen 7.3 und 8.8 μ , die vielfach zu Widersprüchen führt. Die Schwingungen der in diesem Gebiet absorbierenden Atomgruppen werden stark durch den

Rest des Moleküls beeinflusst³⁾. Hier liegen Banden von OH-Gruppen, substituierten Benzolkernen, Ätherbindungen, aliphatischen und aromatischen Aldehyden und Ketonen, Säuren und Säureestern, um nur einige der hier in Frage kommenden Zuordnungsmöglichkeiten zu nennen. Lage und Intensität dieser Banden sind stark abhängig von der Art, in der diese Gruppen an den Rest des Moleküls gebunden sind. E. J. Jones⁴⁾ sowie S. F. Kudzin und F. F. Nord⁵⁾ nehmen deshalb an, daß man die Banden in diesem Teil des Ligninspektrums überhaupt nicht bestimmten Atomgruppierungen des Moleküls zuordnen kann, sondern daß sie von Schwingungen herrühren, die für die allgemeine Struktur der Molekel charakteristisch sind. Die Zuordnung der Banden in diesem Gebiet kann deshalb nur mit großer Vorsicht geschehen.

Mit einiger Sicherheit wird die bei den meisten Spektren auftretende Bande bei 10.2–10.3 μ der olefinischen Doppelbindung zugeordnet. Mehr oder weniger stark zeigen alle diskutierten Verbindungen eine Bande bei 12.2–12.3 μ , die von substituierten Benzolkernen verursacht wird.

Das Aufnahmegerät und die Aufnahmetechnik waren die gleichen wie sie in einer früheren Mitteilung²⁾ angegeben wurden. In den Abbildungen bedeuten die Marken an den Ordinaten 50% Absorption der danebenstehenden Spektren. Zur Erleichterung des Vergleichs sind einige Spektren mehrmals wiedergegeben.

Die einzelnen Spektren

Es fällt in der *p*-Cumar-Reihe (Abbild. 1) auf, daß beim *p*-Cumaraldehyd (1) die OH-Bande nicht bei 2.9 μ auftritt, sondern im Gegensatz zu allen anderen Präparaten bei 3.1 μ erscheint. Im allgemeinen deutet eine solche Verschiebung auf das Vorliegen einer H-Brückenbindung oder eines Aldehydhydrates hin. Beides ist aber hier schwer vorstellbar und sehr unwahrscheinlich. Der Aldehyd wurde auf die Steinsalzplatte in trockener Dioxanlösung aufgebracht, in einem anderen Falle aufgeschmolzen.

Bemerkenswert ist in einigen Fällen die Verschiebung des Intensitätsverhältnisses der 2.9- zur 3.4 μ -Bande, so z. B. bei einem Vergleich der Spektren von *p*-Cumaralkohol (2)⁶⁾ mit seinem DHP (3), ferner von Sinapinalkohol (11) mit DHP-Sinapinalkohol (12) und von Pinoresinol (8) mit DHP-Pinoresinol (9). Während die Alkohole und das Pinoresinol bei 2.9 μ wesentlich stärker absorbieren als bei 3.4 μ , ist der Unterschied der Intensitäten der beiden Banden bei den DHPs nicht mehr so groß, ja im Falle des DHP-Sinapinalkohols ist die Intensität der 3.4 μ -Bande sogar größer als die der 2.9 μ -Bande. Dieser Befund deutet wohl auf ein Verschwinden von OH-Gruppen infolge der Bildung von Ätherbrücken hin. Beim Coniferylalkohol (5) und seinem DHP (6) ist diese Verschiebung allerdings nicht festzustellen. Die ungenaue Ausbildung der 3.4 μ -Bande in einigen Fällen — beim *p*-Cumaraldehyd (1), -alkohol (2), Coniferylalkohol (5), Sinapinaldehyd (10) und Sinapinalkohol (11) — ist wohl in erster Linie auf die etwas zu große Schichtdicke der Präparate und das

²⁾ N. B. Colthup, Journ. Optic. Soc. Amer. 40, 397 [1950].

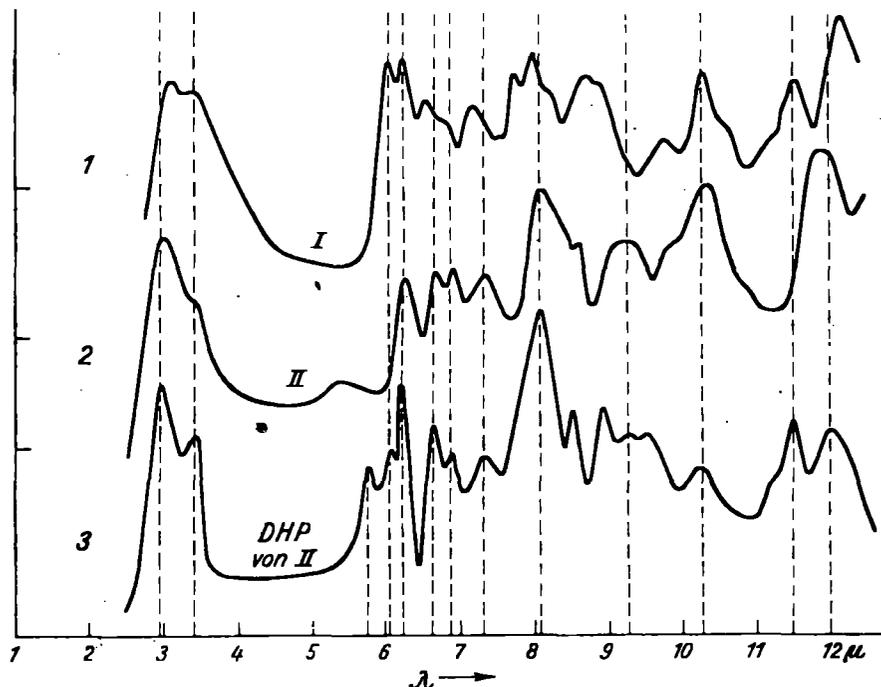
⁴⁾ Tappi 32, 167 [1949].

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 73, 690 [1951].

⁶⁾ Die eingeklammerten arabischen Zahlen entsprechen den Bezeichnungen der Spektren in der Tafel und in den Abbildungen.

zu geringe Auflösungsvermögen des Spektrographen zurückzuführen. Möglicherweise ist auch das gleichzeitige Vorliegen der olefinischen aliphatischen CH-Valenzfrequenz (bei $3.2\ \mu$) neben der gesättigten aliphatischen CH-Valenzfrequenz ($3.3\text{--}3.4\ \mu$) mit dafür verantwortlich zu machen.

Das Spektrum des DHP aus Sinapinalkohol (12) zeigt bei $5.6\text{--}5.7\ \mu$ eine „Schulter“, die vielleicht auf einen geringen Gehalt an Ketogruppen hinweist,



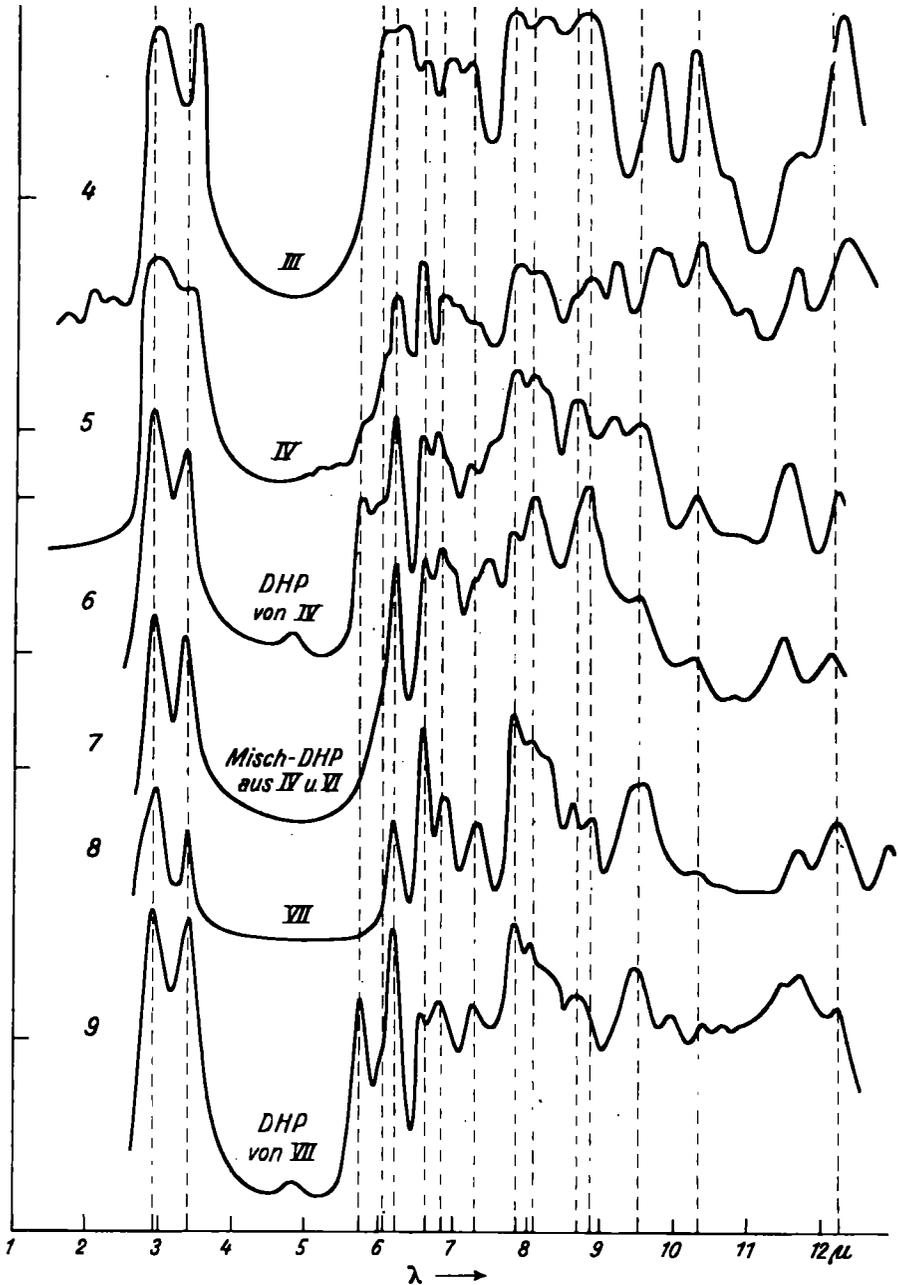
Abbild. 1. UR-Spektren von *p*-Cumaraldehyd (I), -alkohol (II) und dessen DHP

vielleicht aber auch einer Carboxylgruppe zuzuordnen ist, da das Präparat carbonatlöslich ist. Die „Schulter“ im Spektrum des Dehydro-disinapinalkohols (13) bei $5.9\ \mu$ kann nicht gedeutet werden. Ein geringer Gehalt an Ketogruppen ist unwahrscheinlich, da das Präparat mit Carbonylreagenzien keine Reaktion zeigt. Die 6.1- und $6.2\ \mu$ -Banden fallen beim Sinapinaldehyd (10) wohl wegen etwas zu großer Schichtdicke des Präparats zu einer breiten Bande zusammen.

Eine Bande bei $7.5\ \mu$ zeigen DHP-Conferylalkohol (6, nur als Stufe), Misch-DHP (7), Sinapinaldehyd (10), *p*-Cumaraldehyd (1, nur schwach), Sinapinalkohol (11), DHP-Sinapinalkohol (12, bei $7.4\ \mu$) und Dehydro-disinapinalkohol (13). Eine Bande bei $7.8\ \mu$ tritt in den folgenden Spektren auf: Conferylaldehyd (4), Conferylalkohol (5), DHP-Conferylalkohol (6), *p*-Cumaraldehyd (1), Misch-DHP (7), Pinoresinol (8) und DHP-Pinoresinol (9).

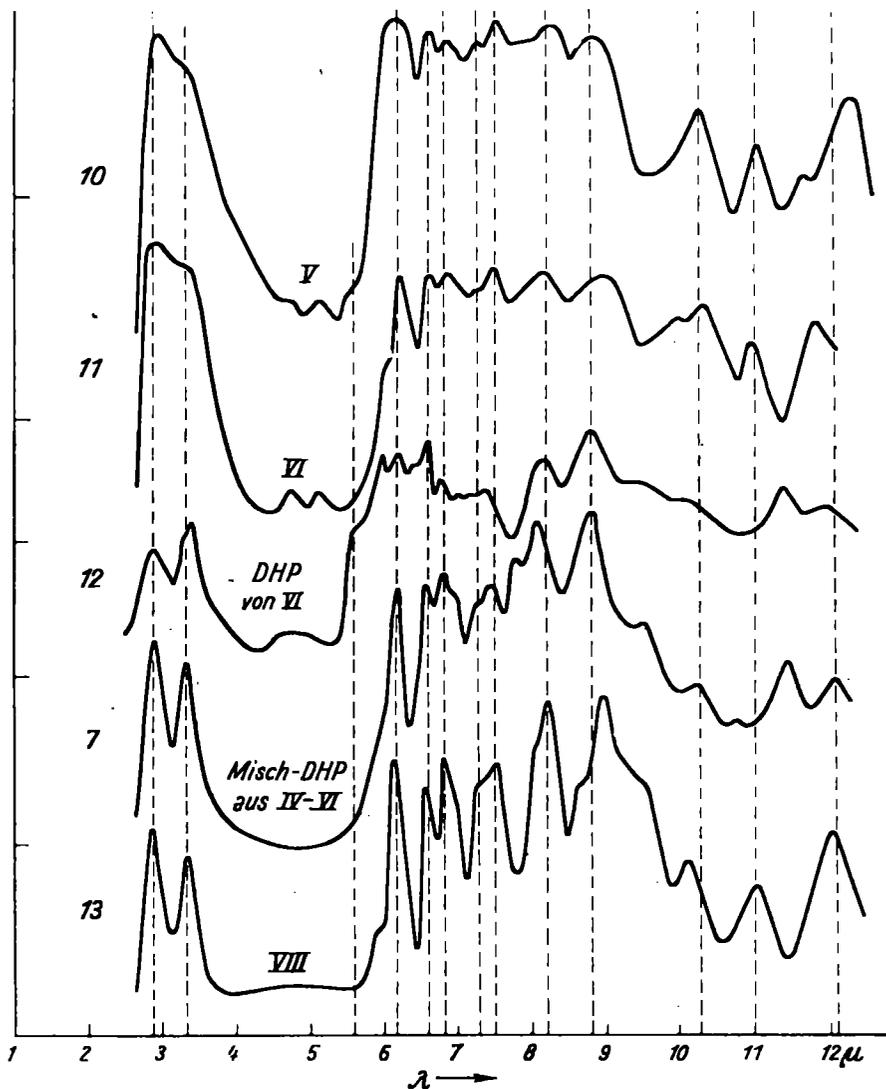
Alle drei Präparate der *p*-Cumar-Reihe (Abbild. 1) zeigen eine scharfe Bande bei $8.0\text{--}8.1\ \mu$, die wohl einer aromatischen C-O-Schwingung zugeordnet wer-

den kann (OH-Gruppe?). Bei 8.1—8.2 μ haben auch die folgenden Spektren eine Bande: Coniferylalkohol (5), DHP-Coniferylalkohol (6), Misch-DHP (7),



Abbild. 2. UR-Spektren von Coniferylaldehyd (III), Coniferylalkohol (IV), DHP von IV, Misch-DHP aus IV und Sinapinalkohol (VI), Pinoresinol (VII), DHP von VII

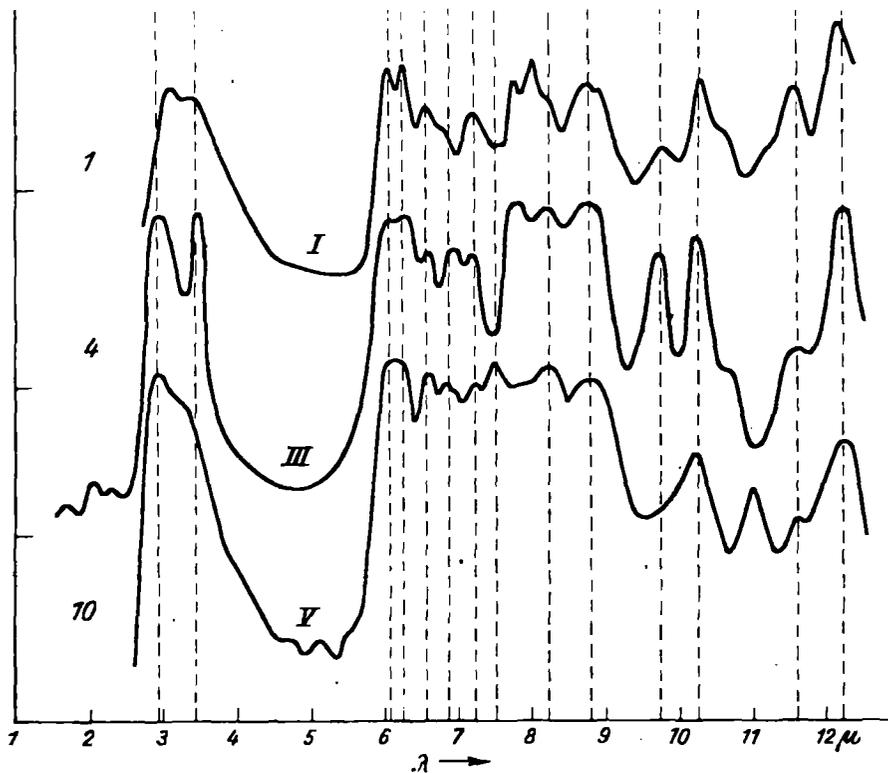
Pinoresinol (8), DHP-Pinoresinol (9), Sinapinalkohol (11), DHP-Sinapinalkohol (12) und Dehydro-disinapinalkohol (13, bei 8.0 μ eine Stufe, bei 8.2 μ eine



Abbild. 3. UR-Spektren von Sinapinaldehyd (V), Sinapinalkohol (VI), DHP von VI, Misch-DHP aus Coniferylalkohol (IV) und VI, Dehydro-disinapinalkohol (VIII)

starke Bande). Besonders gut ausgeprägt erscheint die Bande bei den Alkoholen (Abbild. 5) und den DHPs (Abbild. 6). Eine Bande großer Intensität zeigen die Aldehyde (Abbild. 4) bei 8.2 μ . Alle diese Banden können mit einiger Wahrscheinlichkeit aromatischen oder ungesättigten C-O-Schwingungen zugeordnet werden (Ätherbindungen, Aldehydgruppen, Oxygruppen). Bei 8.3

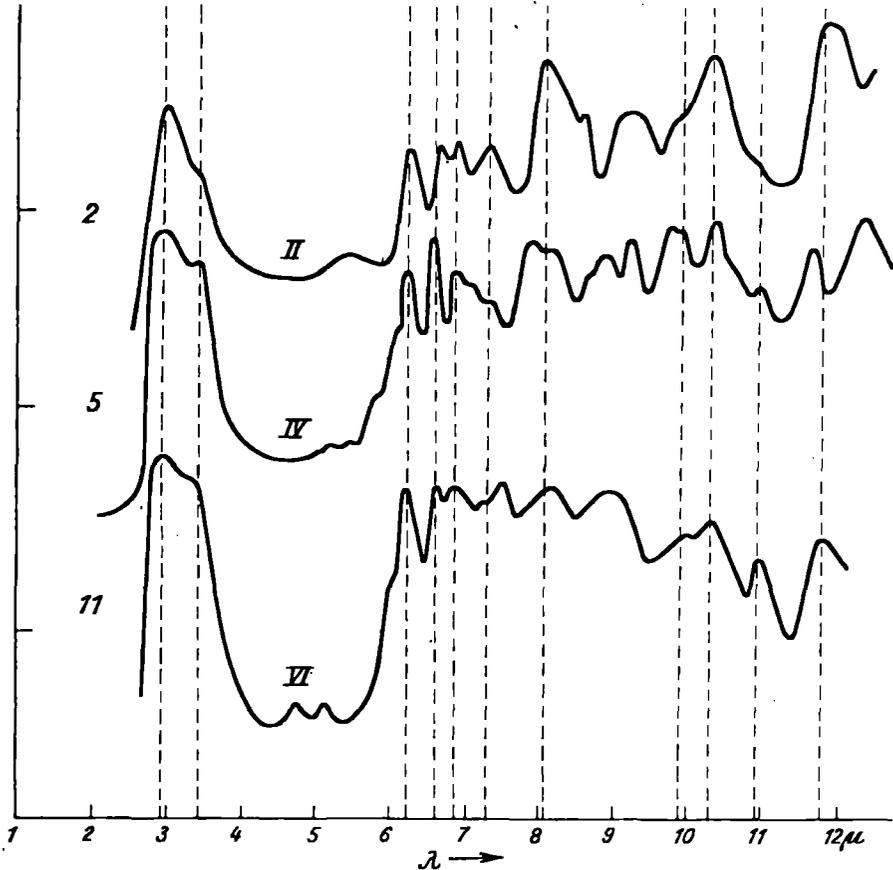
bis 8.4μ zeigen Pinoresinol (8) und sein DHP (9) eine Bande, die nur als Stufe zu sehen ist. Eine gleiche Stufe findet sich beim DHP-Coniferylalkohol (6), das dem DHP-Pinoresinol überhaupt in seinem Kurvenverlauf trotz Fehlens der Farbreaktionen und erheblicher Differenzen im UV ähnlich ist (vergl. Abbild. 2, Kurven 6 und 9).



Abbild. 4. UR-Spektren von *p*-Cumaraldehyd (I), Coniferylaldehyd (III), Sinapinaldehyd (V)

Ob die Banden des *p*-Cumaraldehyds (1) bei 8.7μ , des *p*-Cumaralkohols (2) bei 8.8μ und des DHP-*p*-Cumaralkohols (3) bei 8.55μ miteinander vergleichbar sind, ist zweifelhaft. Bei 8.7μ zeigen die folgenden Kurven eine Bande: Coniferylalkohol (5, als Stufe), DHP-Coniferylalkohol (6), Pinoresinol (8), DHP-Pinoresinol (9), Dehydro-disinapinalkohol (13, als Stufe), bei 8.8μ : die drei Aldehyde (Abbild. 4), ferner DHP-Sinapinalkohol (12), Misch-DHP (7, bei 8.85μ), bei 8.9 bis 9.0μ : *p*-Cumaraldehyd (1, Stufe), DHP-*p*-Cumaralkohol (3), Pinoresinol (8), Coniferylalkohol (5), Sinapinalkohol (11), Dehydro-disinapinalkohol (13). Wenigstens einige dieser Banden sind auf C-O-Schwingungen zurückzuführen. So macht das übereinstimmende Vorkommen der 8.8μ -Bande bei den drei Aldehyden eine Zuordnung zur Aldehydgruppe wahrscheinlich und ist vielleicht für die *p*-Oxy-zimtaldehyde charakteristisch.

Bei 9.2–9.3 μ zeigen eine Bande: Coniferylalkohol (5), DHP-Coniferylalkohol (6), *p*-Cumaralkohol (2) und DHP-*p*-Cumaralkohol (3), die möglicherweise auch von einer C-O-Schwingung herrührt (OH-Gruppe?).

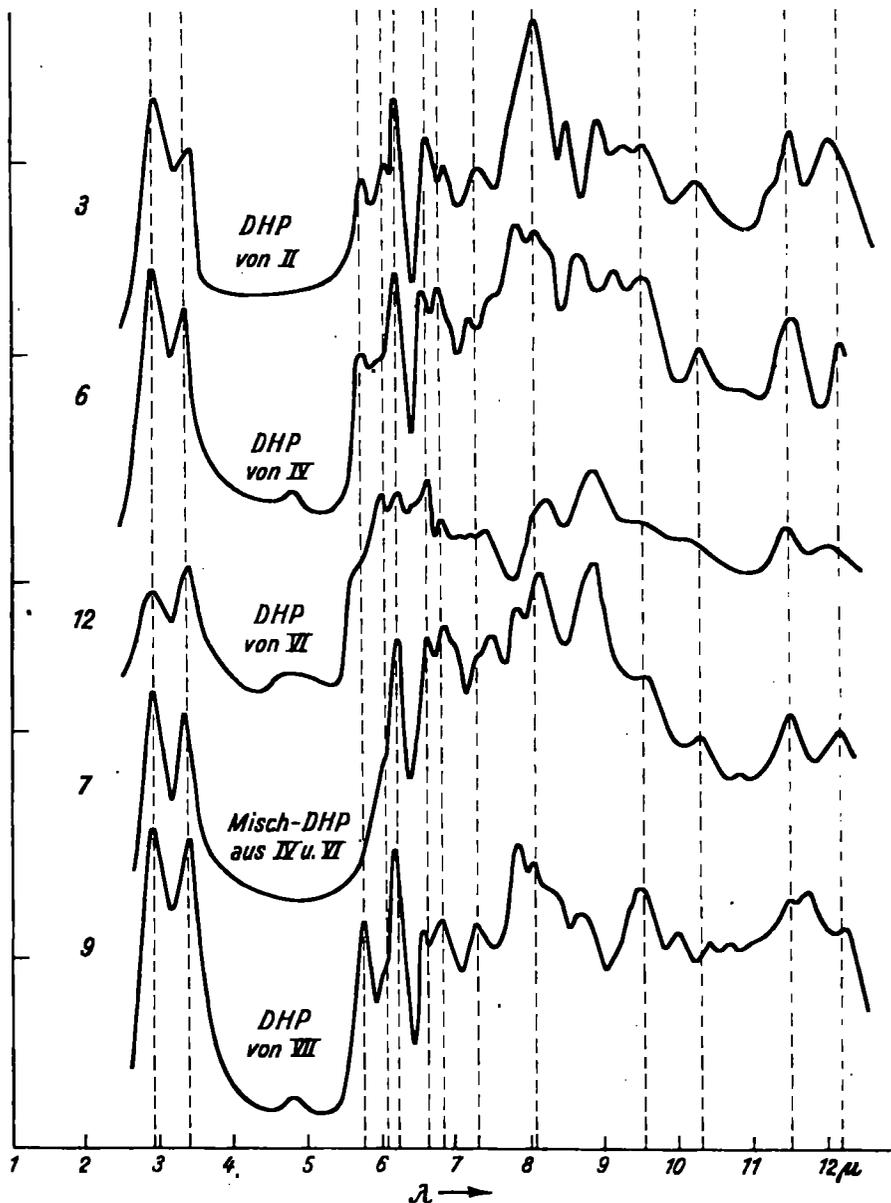


Abbild. 5. UR-Spektren von *p*-Cumaralkohol (II), Coniferylalkohol (IV), Sinapinalkohol (VI)

Auffallend ist das Auftreten einer Bande bei 9.5–9.6 μ in den Spektren aller DHPs (Abbild. 6) sowie des Pinoresinols (8) und Dehydro-disinapinalkohols (13, nur als Stufe). Die Alkohole (Abbild. 5) und die Aldehyde (Abbild. 4) zeigen diese Bande nicht. Vielleicht kann man sie einer aliphatischen Äthergruppierung oder einer C-Verzweigung zuordnen.

p-Cumaraldehyd (1) und Coniferylaldehyd (4) haben bei 9.75–9.8 μ eine Bande, die beim Sinapinaldehyd (10) an dieser Stelle nicht auftritt. Die drei Alkohole (Abbild. 5) zeigen ebenfalls eine Bande in diesem Gebiet bei 9.8–9.9 μ . Man kann die Bande im letzteren Falle einer OH-Schwingung zuordnen, da primäre Alkohole im allgemeinen in diesem Gebiet eine Bande haben. Aliphatische Aldehyde können nach N. B. Colthup⁵⁾ dort eine mittelstarke Bande zeigen.

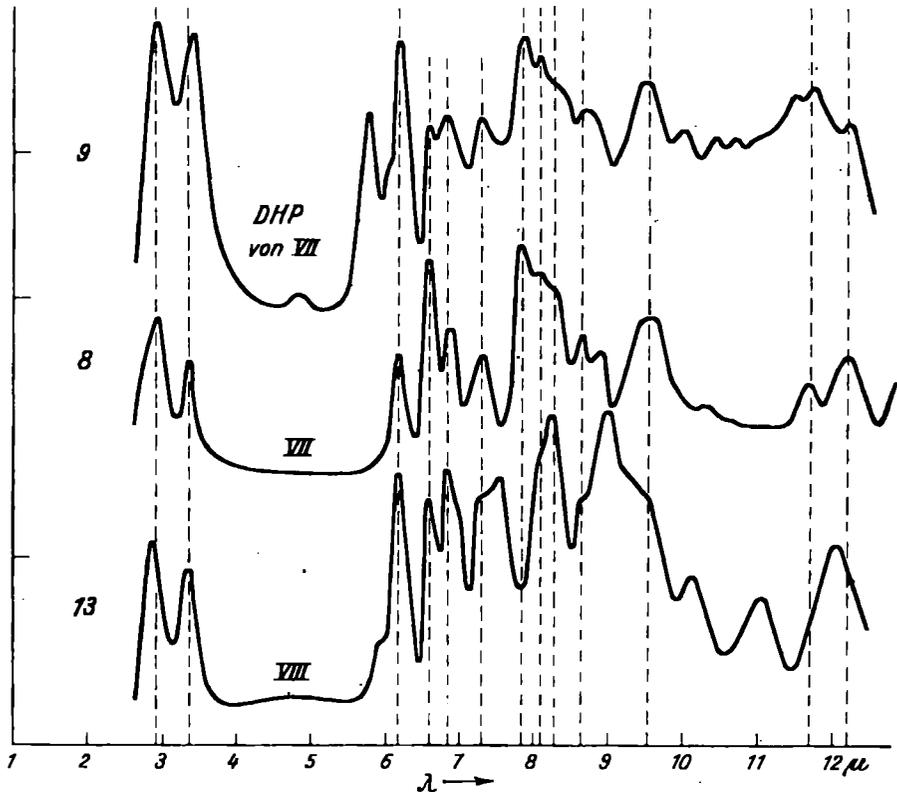
p-Cumaraldehyd (1) und Coniferylaldehyd (4) haben bei $10.7\ \mu$ eine „Schulter“, die beim Sinapinaldehyd fehlt. Bei $10.8\text{--}11.0\ \mu$ zeigen folgende Spektren



Abbild. 6. UR-Spektren des DHP von Cumaralkohol (II), Coniferylalkohol (IV), Sinapinalkohol (VI), des Misch-DHP aus IV und VI, des DHP von Pinoresinol (VII)

Banden: Coniferylalkohol (5), DHP-Coniferylalkohol (6), Misch-DHP (7), DHP-Pinoresinol (9), Sinapinaldehyd (10), Sinapinalkohol (11), Dehydro-disinapinalkohol (13). Bei den DHPs sind diese Banden nur sehr schwach ausgebildet.

Alle DHPs (Abbild. 6) zeigen z. Tl. recht scharf eine Bande bei 11.5μ , die bei den dazugehörigen Alkoholen nicht auftritt (*p*-Cumaralkohol 11.8μ , Sinapinalkohol 11.8μ , Coniferylalkohol 11.7μ). Die Bande dürfte also durch Oxydation, C-Verzweigung oder Ätherbildung entstanden sein. Vielleicht ist sie mit der bei den Aldehyden (Abbild. 4) auftretenden Bande bei 11.6μ zu vergleichen und würde dann auf die Bildung von Aldehydgruppen hindeuten.



Abbild. 7. UR-Spektren des Pinoresinols (VII), dessen DHP und des Dehydro-disinapinalkohols (VIII)

Pinoresinol (8) und sein DHP (9) zeigen eine Bande bei 11.7μ . Die 11.8μ -Bande im Spektrum des *p*-Cumaralkohols (2) fällt wohl wegen des zu geringen Auflösungsvermögens des Spektrographen mit der 12.0μ -Bande zusammen, die man mit einiger Sicherheit wie die analogen Banden anderer Spektren substituierten Benzolkernen zuordnen kann.

Schlußbemerkung

Die hier durchgeführte Diskussion der angegebenen Spektren ist vor allem im mittleren, z. Tl. auch im längeren Wellenbereich noch wenig befriedigend, da die Anzahl und gegenseitige Beeinflussung der Schwingungen der Atomgruppen in diesem Gebiet sehr groß und eine einwandfreie Zuordnung der

Banden noch nicht möglich ist. Die Spektren von strukturell so nahe verwandten Verbindungen wie z. B. *p*-Cumaralkohol, Coniferylalkohol und Sinapinalkohol (Abbild. 5) können deshalb dort erhebliche Unterschiede zeigen.

Es wird noch die systematische Untersuchung der Spektren einer großen Anzahl nahe verwandter Verbindungen nötig sein, bis man auch über die Bedeutung der Banden im mittleren Wellenbereich sichere Angaben wird machen können. Sehr hindernd wirkt sich aus, daß es für die hier untersuchten Verbindungen und auch für das Lignin kein Lösungsmittel von hinreichender Durchlässigkeit im Ultrarot gibt, was einen genauen Vergleich der Spektren auch hinsichtlich der Größe der Absorption ermöglichen würde; denn die Lage der Banden ist in vielen Fällen gleich, nur wenn außer der Lage auch die Intensitäten der Banden übereinstimmen, kann auf die Identität zweier Verbindungen geschlossen werden.

Frln. G. Wand sind wir für die Ausführung der Messungen lebhaften Dank schuldig.

140. Friedrich Nerdel und Ilse Spaeth: Notiz über einige Di-*n*-alkyl-acetaldehyde

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 18. August 1951)

Es wird die Darstellung des Äthyl-*n*-amyl-, *n*-Propyl-*n*-butyl- und Di-*n*-butyl-acetaldehyds beschrieben.

Zum Zwecke des Geruchsvergleiches sollten die noch fehlenden Glieder der Di-*n*-alkyl-acetaldehyde mit 9 und 10 Kohlenstoffatomen dargestellt werden. In dieser Reihe fehlen noch der Äthyl-*n*-amyl-acetaldehyd, der *n*-Propyl-*n*-butyl-acetaldehyd, der *n*-Propyl-*n*-amyl-acetaldehyd und der Di-*n*-butyl-acetaldehyd. Bei dem *n*-Propyl-*n*-amyl-acetaldehyd war es nicht möglich, das geeignete Ausgangsmaterial zu beschaffen, so daß auf seine Darstellung verzichtet werden mußte.

Die drei anderen Aldehyde wurden durch Kondensation der entsprechenden Ketone mit Chloressigester nach Darzens über die Glycidsäureester hergestellt. Die Darstellung der an sich bekannten Ketone erfolgte durch Umsetzung der Nitrile mit den entsprechenden Alkylmagnesiumbromiden, wobei die Beobachtung von J. W. H. Oldham und A. R. Ubbelohde¹⁾ bestätigt wurde, daß die Umsetzung der längerkettigen Nitrile mit den kürzerkettigen Grignard-Verbindungen günstiger ist als das umgekehrte Vorgehen.

Bei der Darzensschen Kondensation war bei sämtlichen Verbindungen die Verwendung von trockenem Natriumäthylat als Kondensationsmittel am günstigsten.

Die neu dargestellten Aldehyde weisen geruchlich sehr große Unterschiede auf, auf die in einer im Druck befindlichen Arbeit „Geruch und Konstitution“ in der Zeitschrift „Angewandte Chemie“ näher eingegangen wird.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1937, 201.