

Über die Sulfitkochung von Phenylpropanderivaten.

II. Mitteilung.

Von

K. Kratzl, H. Däubner und U. Siegens.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, Organische Abteilung und Abteilung für Chemie des Holzes.

(Eingelangt am 26. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Bei der technischen Sulfitkochung des Holzes wird das Lignin durch schwefelige Säure bzw. Kalziumbisulfit gelöst. Der Schwefel tritt hiebei als Sulfogruppe ein. Die bei der Sulfitierung des Lignins auftretenden Reaktionen lassen sich nach dem Verhalten der Ligninsulfosäure auf einige wenige beschränken, wenn man vom leicht abspaltbaren Schwefel, über den nichts Sicheres bekannt ist, absieht. Eine Sulfitierung der aromatischen Kerne scheidet aus, da bei der Oxydation der Ligninsulfosäure mit Alkali und Nitrobenzol die gleiche Menge Vanillin aus dem Lignin im Holzverband, isoliertem Lignin und den Ligninsulfosäuren der Sulfitlauge erhalten wurde. Man muß daher schließen, daß der aromatische Kern des Lignins bzw. des Ligninbausteines beim Sulfitierungsvorgang zumindest zum großen Teil unverändert bleibt und der Eintritt der Sulfogruppe offenbar in die Seitenkette erfolgt.

Ebenso kann man für diesen Teil, also für den stabil gebundenen Schwefel, die Bildung von Oxoniumsalzen, eine Veresterung oder eine Anlagerung an Carbonyle ausschließen. Es bleiben also die Möglichkeiten einer Anlagerung an eine Doppelbindung, des Austausches alkoholischen Hydroxyls gegen die Sulfogruppe und schließlich auch der Aufspaltung von Ätherbrücken übrig. Jede dieser Möglichkeiten wurde in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten überprüft.¹

¹ K. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin. Springer-Verlag. 1933. — H. Sankey und H. Hibbert, Canad. J. Res. **5**, 722 (1931). — S. Heden und B. Holmberg, Svensk. kem. Tidskr. **57**, 257 (1935); **58**, 207 (1936). — H. Richtzenhain, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 2152 (1939). — P. Klason, Tekn.

In der I. Mitteilung² haben wir die Reaktionsweise alkoholischer Hydroxyle und reaktionsfähiger Doppelbindungen an Phenylpropanderivaten unter genau genormten, den technischen Sulfitkochungsbedingungen angepaßten Reaktionsverhältnissen beschrieben. In der folgenden Arbeit werden diese Versuche fortgesetzt, wobei hauptsächlich die als Ligninbausteine möglichen Phenylpropankörper mit endständigem Hydroxyl und die daraus resultierenden Sulfonsäuren näher untersucht werden.

Bei der Diskussion der im weiteren zu beschreibenden neuen Versuche erscheint es notwendig, die in der ersten Mitteilung gewonnenen Erfahrungen, die neu aufgefundenen Tatsachen und die Resultate der Arbeiten *B. Holmbergs*³ gemeinsam zu überblicken.

In der am Schluß aufgezeigten Tabelle (Tab. I) sind die Resultate der Sulfitierung an 24 verschiedenen Substanzen beschrieben.

Bei Phenylpropanderivaten mit alkoholischem Hydroxyl in α -Stellung zum Kern *kann* Austausch gegen den Sulfitrest erfolgen. Wenn wir die im Versuchsteil beschriebene Sulfitkochung von Methanol (a), Benzylalkohol (b), Benzhydrol (d) und Triphenylkarbinol (e)⁴ betrachten, so wäre, wenn eine bloße Auflockerung durch die Nachbarstellung des Phenylkerns angenommen wird, ein systematisches Ansteigen der Ausbeute an entsprechender Sulfonsäure zu erwarten. Dies ist aber nicht der Fall, denn in Übereinstimmung mit *B. Holmberg* gibt nur Benzhydrol die entsprechende Sulfonsäure, während z. B. Triphenylkarbinol bei unseren, sowie bei *Holmbergs* Reaktionsbedingungen, praktisch keine Triphenylmethansulfonsäure gibt. Nach *Bayer* und *Villinger*⁵ gibt Triphenylkarbinol nach wochenlangem Stehen mit Sulfit etwas Triphenylmethansulfonsäure. Diese wurde zu Vergleichszwecken aus dem Chlorid fast quantitativ gewonnen. Ihr Benzylthiuroniumsalz schmilzt bei 215°. *Holmberg* führt das Ausbleiben der Reaktion beim Triphenylkarbinol auf dessen vollkommene Unlöslichkeit in Wasser zurück. Da in der Triphenylmethansulfonsäure die Sulfogruppe an einem tertiären C-Atom steht, ist sie, wie *Bayer* und *Villinger* zeigten, labiler und könnte durch die Sulfitkochungsbedingungen wieder abgespalten werden.

Phenylbenzylalkohol läßt sich überraschenderweise nicht sulfitieren (i).

Tidskr. Avd. Kemi. **23**, 53 (1893). — *E. Hägglund*, Cellulosechemie **6**, 29 (1925). — *K. Freudenberg*, *M. Meister* und *E. Flickinger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 500 (1937).

² *K. Kratzl* und *H. Däubner*, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 516 (1944).

³ *S. Heden* und *B. Holmberg*, Svensk. kem. Tidskr. **57**, 257 (1935); **58**, 207 (1936).

⁴ Die alphabetische Bezeichnung bezieht sich auf die laufende Versuchsbezeichnung in Tabelle 1, Rubrik 1.

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3016 (1902).

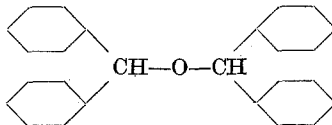
Befindet sich jedoch eine Ketogruppe neben dem Hydroxyl, so bleibt die Sulfitierung im allgemeinen (j, k, l) aus. Zu diesen Ketolen gehört der einzige Phenylpropanalkohol, welcher direkt aus dem Holz isoliert wurde. Im ersten Teil wurde auf das Ausbleiben der Sulfitierung beim α -Oxypropionguajacon hingewiesen, eine bemerkenswerte Tatsache, die am Ende dieser Ausführungen nochmals eingehendere Erwähnung finden wird. Das Ausbleiben der Sulfitierung dieser Ketole könnte eventuell durch Chelatbindung erklärt werden.

Steht die Hydroxylgruppe um ein Kohlenstoffatom weiter, also *endständig*, so ergeben sich sehr auffällige Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit:

Hydrozimtalkohol (n) ließ sich nicht in die γ -Phenylpropansulfosäure überführen. Auch Zimtalkohol (m) ist schwer sulfitierbar, obwohl hier auch eine Anlagerung an die Doppelbindung eintreten kann. Andere Alkohole mit endständigem Hydroxyl (a, b, h) waren ebenfalls nicht sulfitierbar.

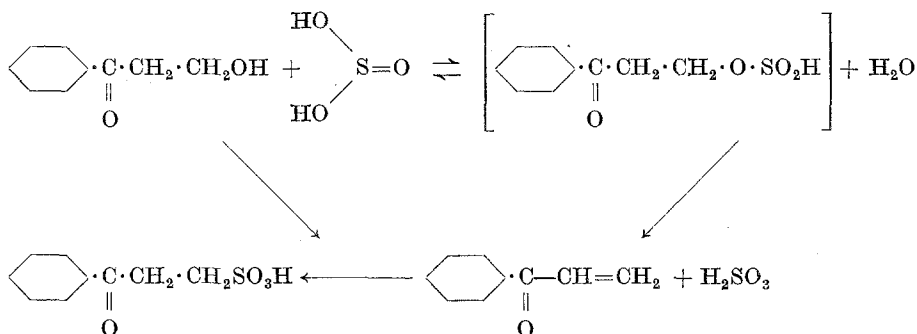
Befindet sich jedoch eine Carbonylgruppe in α -Stellung zum Kern, so tritt bei diesen Propanolen sehr rasch und fast quantitativ Sulfitierung ein. Die Ausbeuten an Sulfonsäuren bei der Sulfitierung des β -Oxypropiophenons und β -Oxypropioveratrons (o, p) übertreffen alle bisher untersuchten Hydroxylverbindungen. Worin war nun das Verhalten gerade dieser Kombination $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ von funktionellen Gruppen begründet?

Die Endständigkeit allein übt keinen Einfluß aus. Es war somit die Ketogruppe in α -Stellung zum Kern, die die hohe Reaktionsfähigkeit bedingt. Eine Erklärung des reaktiven Verhaltens bietet die leichte Überführbarkeit dieser — und nur dieser — Ketole in —CO—CH = CH— *konjugierte Systeme*. Die Ausbeuten an Sulfonsäuren bei solchen sind ausgezeichnet (t, u, v, x, y). Die Ausbildung dieser Systeme geht durch intramolekulare Wasserabspaltung vor sich. Die bei der Sulfitkochung auftretende Anhydrisierung hatte schon *B. Holmberg* an Benzhydrol bzw. β -Phenyläthylalkohol beobachtet. Auch wir erhielten bei der Sulfitierung des Benzhydrols neben der Sulfonsäure Dibenzhydriläther.



Hier ist eine intramolekulare Wasserabspaltung ausgeschlossen, es treten zwei Moleküle zusammen. Auch bei der Sulfitierung des Phenyläthylkarbinols (g) entstehen Doppelbindungen. Es bildet sich ein konjugiertes C—C-System mit einem Phenylkern als Konjugationspartner, somit eine gegen Sulfit weitgehend stabilere Konfiguration, wie die schlechte Sul-

fitierbarkeit des Styrols (z), Zimtalkohols,⁶ Isoeugenols (r), seines Methyläthers und des Anethols (qu) zeigte. Die Wasserabspaltung erfolgt wahrscheinlich über eine primäre Veresterung, die unter dem katalytischen Einfluß der schwefeligen Säure analog der Darstellung des Äthylens aus Alkohol und Schwefelsäure vor sich gehen kann. Bei Vorhandensein eines Karbonyls als Konjugationspartner tritt rasche Anlagerung ein. Die Reaktion verläuft also höchstwahrscheinlich folgendermaßen:



Ist die Ausbildung eines energieärmeren Systems nicht möglich, so kann an die Esterstufe ein weiteres Molekül Alkohol herantreten, es tritt Verätherung ein (z. B. b, f). Bilden sich wie aufgezeigt, *Phenylvinylketone* als Zwischenprodukte, so kann die spontane Wasserabspaltung schneller vor sich gehen als die Veresterung. Besonders das unsubstituierte β -Oxypropiofenon spaltet leicht bei der Destillation Wasser ab. Das entsprechende Dimethoxyderivat läßt sich im Hochvakuum ohne weiteres destillieren, ist also durch Substitutionswirkung stabiler geworden. Ketole dieser Art sind, wie *H. Hibbert*⁷ zeigte, sehr interessante Verbindungen. Sie können mit Äthanol-Salzsäure veräthert werden. Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich gleichfalls über das Aryl-vinylketon. Auf Grund des Vorkommens von endständigen Propanolen bei der Hochdruckhydrierung vermutet *H. Hibbert*, daß Ligninbausteine mit endständigem Hydroxyl möglich sind. Er baut auch solche in das Schema seiner Atmungshypothese ein. Da diese bei Äthanolysenbedingungen nicht aufgefunden wurden, glaubt er, daß sie im Lignin in veräthert Form vorliegen.

Auch die aus diesen Ketolen erhältlichen Sulfonsäuren selbst, die Propiofenon- β -Sulfonsäure und die Propioveratron- β -Sulfonsäure, sind recht reaktionsfähige Verbindungen. Wir haben, wie die Tab. II im

⁶ Styrol und Zimtalkohol lassen sich nur bei der katalytischen Anwesenheit von Peroxyden sulfittieren. [*M. S. Kharasch, E. M. Mayo, R. Mayo, J. org. chemistry III, 175 (1939)*].

⁷ *K. W. West, W. L. Hawkins und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. 63, 3035 (1941)*.

praktischen Teil zeigt, die Umsetzung verschiedener *Modellsulfonsäuren mit Natriumcyanid* untersucht. Solche Modellsulfonsäuren wurden in den letzten Jahren von *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*⁸ in großer Zahl hergestellt. Es hat sich gezeigt, daß Nitrile von solchen, auch mehrfach substituierten Phenylpropankörpern, im Hochvakuum unzersetzt destillierbar sind. Da bei dem verschiedenartigen Gemisch der Ligninsulfonsäuren auch niedermolekulare Anteile vorhanden sind, sahen wir darin eine Möglichkeit, durch Umsetzung der Ligninsulfonsäuren, insbesondere der methylierten, flüchtige Nitrile zu erhalten. Wie die kurze Übersicht zeigt, ließen sich durch Erhitzen der Modellsulfonsäuren mit NaCN und rasches Abdestillieren der Reaktionsprodukte im Hochvakuum nur die Phenylpropan-sulfonsäuren der oben beschriebenen Art in die entsprechenden Nitrile überführen. Diese wurden zu Vergleichszwecken hergestellt, um sie auf ihre Flüchtigkeit im Hochvakuum zu prüfen und sie, soweit sie unbekannt waren, zur Identifizierung für die aus den Sulfonsäuren erhältlichen Nitrile verwenden zu können.

Bei freier phenolischer Hydroxylgruppe ist kein destillierbares Produkt zu erwarten, da es als Phenolat vorliegen muß. Bei der Ligninsulfonsäure selbst war daher nur sehr wenig flüchtiges Öl wahrzunehmen. Versuche an methylierten Ligninsulfonsäuren sind in Arbeit.

Das *konjugierte System* $C = C - C = O$, welches, wie gezeigt, für die besonders leichte Sulfitierbarkeit der Modellsubstanzen verantwortlich ist, kann, wenn es überhaupt der entscheidende Grund für die rasche Sulfitierbarkeit des Lignins ist, *nicht frei* im Lignin vorkommen.

Sowohl die Doppelbindung als auch die Carbonylgruppe sind nicht „typisch“ für Lignin, d. h., sie wurden nicht immer und nicht in stöchiometrischen Verhältnissen zu anderen Gruppen gefunden.⁹ Das Vorkommen des Carbonyls scheint nach den neuesten Arbeiten von *K. Heß* und *E. Heumann*¹⁰ durchaus wahrscheinlich. Wenn wir, wie *A. v. Wacek* schon mehrfach vorgeschlagen hat, annehmen, daß die Carbonylgruppe nicht als solche, sondern irgendwie, sei es als Acetal, Äthylenoxyd oder Glykol „maskiert“ vorliegt, so hätten wir eine Erklärung für manche widersprechende Anschauung.

Auch das Vorkommen einer Doppelbindung ist noch nicht eindeutig festgelegt. Bei der Sulfitierung des Lignins treten mehr Sulfogruppen ein, als Doppelbindungen vorhanden sind. *K. Freudenberg* nimmt an, daß zuerst Doppelbindungen entstehen müssen, wobei Wasserabspaltung

⁸ *A. v. Wacek, K. Kratzl* und *A. v. Bézard*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1348 (1942). — *K. Kratzl*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 895 (1943). — *A. v. Wacek*, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 85 (1944). — *K. Kratzl*, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 717 (1944). — *K. Kratzl* und *H. Däubner*, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 516 (1944).

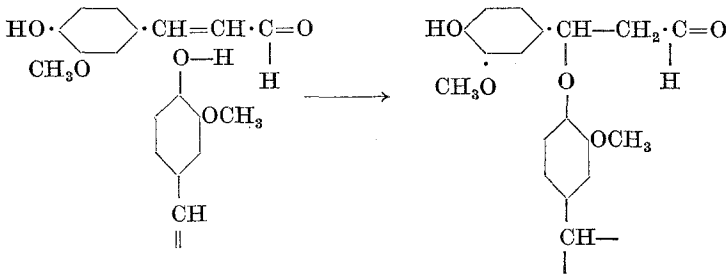
⁹ *K. Freudenberg*, Tannin, Cellulose, Lignin, S. 127. Springer-Verlag. 1933.

¹⁰ Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1802 (1942).

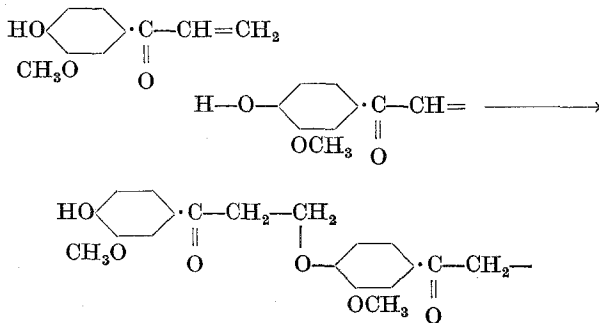
aus der Seitenkette eintritt, die möglicherweise über die Ester der schwefeligen Säure verläuft. Diese Annahme stimmt mit den in dieser Arbeit durchgeführten Modellversuchen durchaus überein. Das konjugierte System müßte aus diesen Gründen im Naturstoff „maskiert“ vorkommen.

Hierbei können zwei verschiedene Möglichkeiten angenommen werden. Im ersten Fall, wenn wir der Ansicht sind, daß Lignin ein selbständiger, von den Sacchariden weitgehend getrennter Körper ist, kann man sich diese Maskierung durch eine Kondensation von Ligninbausteinen vorstellen.

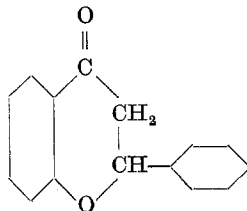
Diese könnte im Sinne *K. Freudenberg's* bzw. *P. Klasons* eventuell folgendermaßen formuliert werden:



Wenn wir nicht den Koniferyl- bzw. Zimtaldehydtypus, sondern nach den Vermutungen *H. Hibbert's* den oben diskutierten Aryl-vinylketontypus betrachten, ergeben sich folgende Formelbilder:



Schließlich käme auch die Bildung von Ringäthern, wie sie in den Flavanonen vorliegen, in Betracht.



Hier wären beide Gruppen maskiert. Für diese Körper hat *H. Richtzenhain*¹¹ den Beweis erbracht, daß sie durch Sulfit aufspaltbar sind. Auch bei unseren Sulfitierungsbedingungen trat Aufspaltung ein. Allerdings fehlt einer solchen Bindungsart das in Lignin vorherrschende kontinuierliche Verknüpfungsprinzip.

Solche Formelbilder sind ganz allgemein nicht als klassische Strukturformeln anzusehen, sondern nur Hinweise auf Bindungsmöglichkeiten.

Die genauen Leitfähigkeitsmessungen, die *H. Sankey* und *H. Hibbert*¹² durchführten, zeigten, daß man als erste Stufe der Sulfitierung des Lignins eine labile Bindung des Sulfits, als weiteres Stadium die Anlagerung an eine Doppelbindung annehmen muß. Die Autoren schließen deshalb auf die Existenz eines Brückensauerstoffes und einer Äthylenbindung. Die aufgezeigten Maskierungsmöglichkeiten stehen in keinem Widerspruch zu den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen.

Durch die Aufhebung der als Maskierung wirkenden Ätherbrücken läßt sich das Auftreten der bei der Sulfitierung des Lignins neugebildeten, phenolischen Hydroxylgruppe verstehen, die *K. Freudenberg* und *F. Sohns*¹³ in den Ligninsulfonsäuren nachgewiesen haben. Für deren Bildung wurde in der Sulfiterspaltung der *Erdtmannschen Säure*¹⁴ ein Modellbeispiel gegeben. Auch *H. Richtzenhain*⁹ konnte an ähnlich gebauten Modellsubstanzen die Aufspaltung von solchen Ätherbrücken durch Sulfit nachweisen. Die von *H. Hibbert*¹⁵ aufgefundene Spaltung methylierter Ligninsulfonsäure zu Veratrumaldehyd beweist, daß diese neuen phenolischen Gruppen paraständig zur Seitenkette sind.

Wenn wir aber eine enge hauptvalenzartige Bindung des Lignins mit dem Saccharidanteil des Holzes annehmen, so könnte das konjugierte System durch den Zuckeranteil maskiert sein.

Diese Auslegung kann auch eher eine Erklärung für die Tatsache bieten, daß sich isoliertes Lignin fast überhaupt nicht mehr sulfitieren läßt. Die Zuckeranteile bzw. der Verband Polysaccharid-Lignin übt auf das äußerst reaktionsfähige Lignin, wie es in der Pflanze vorkommt, eine Schutzwirkung aus. In dem Moment der Lösung dieses Verbandes ist das reaktionsfähige System (konjugiert?) frei und kondensiert sich, meist unter Beteiligung des „Lösungsmittels“ zum Sekundärlignin. Gerade das Sulfit löst sozusagen diese Schutzwirkung, die, wie im ersten Fall besprochen, auch durch eine niedrige Selbstkondensation bewirkt sein kann, ab, indem es sich an die zur Kondensation bevorzugten Stellen

¹¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 2152 (1939).

¹² Canad. J. Res. **5**, 722 (1931).

¹³ Liebigs Ann. Chem. **518**, 73 (1935).

¹⁴ *K. Freudenberg, M. Meister* und *E. Flickinger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 506 (1937).

¹⁵ *G. H. Tomlinson* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 348 (1936).

anlagert. Deshalb ist auch der Sulfitierungsvorgang des Lignins eine streng spezifische Reaktion dieses Stoffes.

Von allen bisher untersuchten Ligninpräparaten, sowie isoliertem Lignin und Holz selbst, gibt nur die Ligninsulfonsäure bei bloßer Hydrolyse mit Alkali Vanillin¹⁶. Es kommt ihr somit eine spezifische Reaktionsfähigkeit zu, die, wie an zahlreichen Modellsbstanzn gezeigt wird, ebenfalls auf das Vorhandensein, bzw. die intermediäre Bildung eines $C = C - C = O$ konjugierten Systems hindeutet.

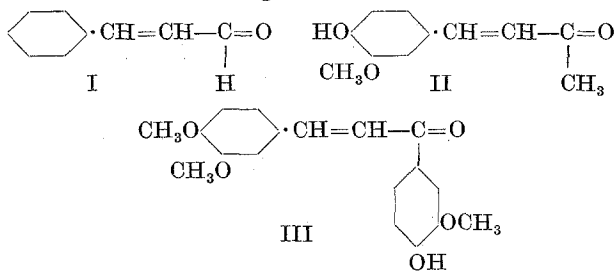
Bei der Einwirkung der schwefeligen Säure würde somit die Maskierung aufgehoben werden, wobei die treibende Kraft das tiefe Energieniveau¹⁷ dieser konjugierten Systeme sein kann.

Durch Anlagerung bilden sich, wie im ersten Teil gezeigt, immer Sulfonsäuren, bei welchen die Sulfogruppe entfernt vom Karbonyl in α -Stellung zum Phenylkern steht.

Als Modellsbstanzn für die Ligninsulfonsäure kommen von den bisher untersuchten Gruppierungen somit hauptsächlich solche in Frage, welche die Sulfogruppe in α -Stellung zum Kern oder endständig besitzen. Bei den ersteren ist eine Karbonylgruppe nicht notwendig, da, wie gezeigt, auch alkoholisches Hydroxyl in α -Stellung zum Kern allein zum Austausch gegen Sulfit befähigt ist. Bei den letzteren ist aus genetischen Gründen eine Karbonylgruppe in α -Stellung zum Phenyl anzunehmen.

Die konjugierten Systeme addieren in 1,4- oder 1,2-Stellung. Für Substanzn, die eine freie Aldehydgruppe besitzen (Zimtaldehyd I) ist zuerst die Bildung der Bisulfitverbindungen anzunehmen. Die Sulfitaddition an Doppelbindungen ist somit eine 1,2-Addition. Wie wir beim Strukturbeweis der gebildeten Sulfonsäure zeigen konnten, tritt auch hier die Sulfogruppe in α -Stellung zum Phenylkern ein.

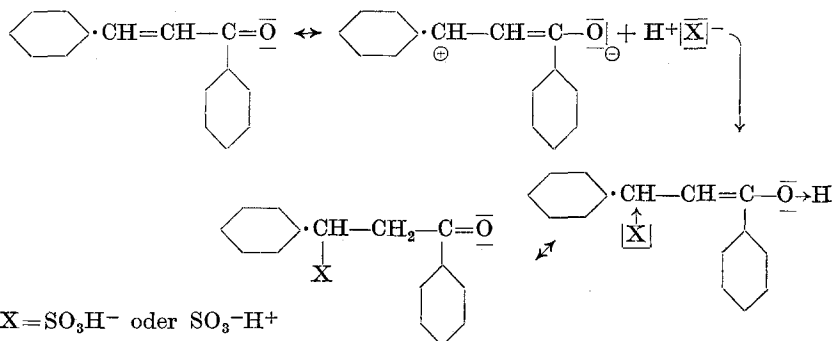
Bei Substanzn mit einer Ketogruppe, z. B. Vanillalaceton (II), bildet sich gleichfalls die Bisulfitverbindung und die Sulfosäure. Ist die Keto-Gruppe durch Phenyl flankiert (Chalkone III), so kann sich für gewöhnlich keine stabile Bisulfitverbindung bilden.



¹⁶ K. Kratzl und I. Khautz, unveröffentlicht.

¹⁷ M. S. Kharasch, E. M. Mayo, R. Mayo, J. org. chemistry III, 175 (1939). — G. B. Kistiakowsky, M. A. Dolliver, T. L. Gresham und W. E. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 59, 833 (1937). — G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff,

Auch hier tritt die Sulfogruppe in α -Stellung zum Phenylkern ein.¹⁸ Es handelt sich somit um eine 1,4-Addition, die der allgemeinen $H^+ X^-$ -Anlagerung an solche konjugierte Systeme gehorcht.¹⁹



Wir sind uns bewußt, daß wir die Erfahrungen an einfachen Phenylpropankörpern nicht ohne weiteres auf das Polymere beziehen können. Es lassen sich aber doch gewisse Bindungstypen herausarbeiten, die wahrscheinlicher als andere sind. Für den Sulfitierungsvorgang an einfachen Substanzen kann man, wie gezeigt, bestimmte Gesetzmäßigkeiten feststellen, die bei der Strukturforchung der Ligninsulfosäure selbst berücksichtigt werden müssen. Wenn wir bedenken, daß die Sulfitierung des Lignins bei 70° C²⁰, in kolloidaler Suspension sogar bei Zimmertemperatur²¹, beobachtet wurde, dann muß im Lignin ein gegen Sulfit äußerst reaktionsfähiges System beteiligt sein. Auf Grund des Vorhergesagten können wir vermuten, daß es sich um ein maskiertes, konjugiertes System $C = C - C = O$ handeln dürfte. Allerdings müssen hierbei noch quantitative Messungen der Sulfitierungsgeschwindigkeiten bzw. die Stabilität der entstehenden Sulfoverbindungen überprüft werden. Weiters wäre der Einfluß einer freien p-ständigen Phenolgruppe auf die Reaktionsfähigkeit der konjugierten Doppelbindung in der Seitenkette zu prüfen.

Bemerkenswert erscheint, daß der erste Forscher, der überhaupt an eine definierte chemische Struktur des Lignins dachte, *P. Klason*,²²

E. A. Smith und *W. E. Vaughan*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 146 (1936). — *W. A. Roth*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **16**, 655 (1910); **17**, 791 (1911).

¹⁸ *K. Kratzl* und *H. Däubner*, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 516 (1944).

¹⁹ *E. Müller*, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 156 und 158. Springer-Verlag. 1940.

²⁰ *W. Lautsch*, Cellulosechemie **22**, 28 (1944).

²¹ *F. E. Brauns*, Paper Trade Journ. 1940, 33.

²² *P. Klason*, Tekn. Tidskr. Avd. Kemi. **23**, 53 (1893). — *P. Klason*, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 706, 1862, 1864 (1920).

unter anderen auch den Koniferylaldehyd als Ligninbaustein annahm. Er war auch der erste, der sich über den Sulfitierungsvorgang bei solchen Körpern ein Bild machte²³. Obwohl er den Eintritt der Sulfogruppe irr-tümlicherweise in β -Stellung zum Kern annahm, können wir seine Re-sultate durch diese Arbeiten vollauf bestätigen.

Auch *E. Hågglund*²⁴ konnte durch Untersuchungen der β -Naphthyl-aminfällungen von ähnlich gebauten Modellsulfosäuren und Ligninsulfon-säuren das Vorkommen eines Akroleinkomplexes wahrscheinlich machen. Wenn auch der Ligninbaustein mit den Körpern der Koniferylklasse nicht identisch zu sein scheint, so deuten doch alle Ergebnisse darauf hin, daß er diesen sehr ähnlich ist und mit aller Wahrscheinlichkeit das $C_6 - C_3$ -Gerüst enthält.

Aus dem Holz wurde von *H. Hibbert*²⁵ durch Äthanolyse als einziger bisher isolierter Phenylpropankörper mit einer alkoholischen Hydroxyl-gruppe das α -Oxypropioquajacon erhalten. Wie gezeigt, läßt sich dieses Ketol nicht zu stabilen Sulfosäuren sulfitieren. Solche Seitenkettenketole sind außerordentlich leicht zu Umlagerungen befähigt.²⁶ Man könnte sich vorstellen, daß eine vorgebildete Gruppierung (konjugiertes System) die in einer maskierten Form im Lignin vorhanden, unter den Äthanolyse-bedingungen in den *Hibberts*chen Baustein übergeht, bei der Sulfitierung jedoch Sulfosäuren der vermuteten Art ergibt.

Experimenteller Teil.²⁷

Erläuterungen zur Tabelle I.

In Rubrik 4 bedeutet „techn.“ die von uns gewählte Versuchsbedingung (je 5 g der reinen Substanz wurden mit 3,5 g Natriumbisulfit und 100 ccm einer frisch bereiteten 4%igen schwefeligen Säure 19 Stunden bei 135° im Einschlußrohr geschüttelt). Über die Aufarbeitung siehe erste Mitteilung. Die in Rubrik 5 angegebenen Sulfosäuren wurden fast durchweg synthetisch hergestellt.

Die Angabe der Ausbeute in Rubrik 6 stellt meist den Mittelwert von zwei Versuchen dar. Die angegebenen Prozente sind nur ein rohes Maß, da die quantitative Isolierung, wie beschrieben, recht schwierig ist.

In Rubrik 7 bedeutet die römische Ziffer, daß dieser Versuch in der I. oder II. Mitteilung näher erörtert wird.

²³ *P. Klason*, Archiv. för Kemi Min. och. geol. **3**, 1720 (1908); Chem. Zbl. 1908 II, 1302; Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 706, 1862, 1864 (1920).

²⁴ Cellulosechemie **6**, 29 (1925). — Holzchemie, 2. Aufl., S. 156. Leipzig: Akademische Verlags-Gesellschaft. 1939.

²⁵ *A. B. Cramer*, *M. J. Hunter* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 509 (1936). — *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 725 (1936).

²⁶ *E. P. Kohler*, J. Amer. chem. Soc. **41**, 417 (1908). — *W. Schlenk*, II, S. 436. Wien: Deuticke. 1939. — *A. v. Wacek* und *I. Horak*, Mh. Chem. **77**, 18 (1947).

²⁷ Nähere experimentelle Angaben siehe Dissertation *H. Däubner*. Wien. 1946.

Das β -Oxypropiophenon wurde von *R. D. Venus Danilowa* und *S. H. Danilowa*²⁸ durch Hydratation von Phenylpropinol in geringer Menge neben Phenylvinylketon und anderen Produkten erhalten. Wir stellten es aus 20 g β -Brompropiophenon,²⁹ 12 g Silberoxyd und 2,11 Wasser, durch 20stündiges Kochen unter Rühren bei Siedetemperatur dar.

Es ist ein wasserklares Öl, das bei der Vakuumdestillation leicht polymerisiert, wobei das Destillat bald zu einer glasigen Masse erstarrt. Zur Umsetzung wurde das Rohprodukt, das aus der wäßrigen Lösung durch Extraktion mit Äther gewonnen wurde, verwendet. Es enthielt noch Spuren der Ausgangssubstanz. Das erhaltene Benzylthiuroniumsalz schmilzt bei 139° und zeigt mit dem synthetisch hergestellten³⁰ keine Depression. Aus 3,4 g Öl wurden 2,2 g Benzylthiuroniumsalz, das sind 27% d. Th., erhalten.

Das Acetat des β -Oxypropiophenons, welches aus Petroläther umkristallisiert, weiße Blättchen darstellt, schmilzt bei 54°. Es wurde aus 5 g β -Brompropiophenon, 12 g wasserfreiem Natriumacetat und 28 cem Eisessig durch 20stündiges Erhitzen am Wasserbad und Ausgießen in Wasser erhalten. *C. M. v. Marle* und *B. Tollens*³¹ erhielten es durch Acetylierung des Trimethylol-bis-aceto-phenons.

Das β -Oxypropioveratron wurde in der von *H. Hibbert*³² beschriebenen Weise dargestellt. Es läßt sich im Hochvakuum destillieren. Aus dem Reaktionsgemisch der Sulfittierung wurde ein Benzylthiuroniumsalz erhalten, das bei 148° schmolz und mit dem synthetisch hergestellten Propioveratron- β -sulfonsäuren Natrium²⁷ keine Depression ergab. Ausbeute 83% d. Th.

γ -Phenylpropansulfosäure.

Aus 1-Phenyl-3-brom-propan³³ nach üblicher Kochung mit molarer Menge konz. Natriumsulfidlösung. Das Benzylthiuroniumsalz wurde aus verd. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 132°.

$C_{17}H_{22}O_3N_2S_2$ Ber. C 55,74, H 6,01 Gef. C 55,39, 55,44, H 6,27, 6,30.

Das Benzylthiuroniumsalz wurde in der üblichen Weise zersetzt. Das Natriumsalz der Sulfosäure läßt sich aus abs. Alkohol umkristallisieren. Es stellt große weiße Nadeln dar. Ausbeute 84% d. Th.

Analyse: Subst.: 0,1074 g.

Ausw. Na_2SO_4 : 0,0325 g.

$C_9H_{11}O_3SNa \cdot H_2O$ Ber. 9,6 Na Gef. 9,9.

Erläuterungen zur Tabelle II.

Die Umsetzung der Natriumsalze der synthetisch hergestellten Sulfosäuren erfolgte auf folgende Weise:

3 g des Salzes wurden in wenig Wasser gelöst und mit 3 g Natriumcyanid versetzt. Nach Eindampfen am Wasserbad (umrühren) wurde im Exsiccator getrocknet und die groben Stücke in einen kleinen Destillierkolben ein-

²⁸ Chem. Zbl. 1933 II, 47.

²⁹ *F. F. Blick* und *E. S. Blake*, J. Amer. chem. Soc. 52, 235 (1930).

³⁰ *K. Kratzl*, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 895 (1943).

³¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1351 (1903).

³² *K. W. West*, *W. L. Hawkins* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. 63, 3035 (1941).

³³ *H. Rupe* und *J. Buerger*, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 173 (1910).

gefüllt. Dieser wurde an ein gutes Hochvakuum angeschlossen und vorsichtig mit einem kleinen Metallbad unter genauer Temperaturkontrolle erhitzt. Die gewonnenen Nitrile wurden, da sie kristallin waren, mit den synthetisch hergestellten identifiziert. Diese Versuchsbedingung hat sich nach zahlreichen Vorversuchen als die beste erwiesen, da z. B. bei der Benzylsulfosäure die Ausbeute an Benzylnitril bzw. Phenylelessigsäure von 25 auf 75% gesteigert werden konnte.

Versuch Nr. 1: Phenylpropan- α -Sulfosäure ergab nur Spuren eines destillierbaren Öls.

Versuch Nr. 2: Propiophenon- α -Sulfosäure ergab bis 280° keine Reaktion. Von 380 bis 400° destillieren größere Mengen einer dunklen, leicht viskosen Flüssigkeit (1,0 g). Diese enthielt kaum N und gab mit Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol ein Semicarbazon, welches aus Alkohol umkristallisiert, bei 177° schmolz und mit dem Semicarbazon des Propiophenons keine Depression ergab. Es war somit unter Verseifung des Nitrils und Decarboxylierung der α -Benzoylpropionäure 60% Propiophenon gebildet worden.

Versuch Nr. 3: Ergab etwas destillierbares Öl, welches mit Wasserdampf flüchtig war.

Versuch 4 und 5: Verliefen negativ. Das Propioveratron- α -Nitril wurde wie folgt hergestellt: 15 g α -Brompropioveratron wurden in 45 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 6 ccm Wasser und 3,6 g NaCN versetzt. Zur Lösung des Cyanids wurde noch etwas Wasser hinzugefügt. Nach 3 Stunden Kochen und längerem Stehen kristallisiert es teilweise. Die Kristalle schmelzen aus Alkohol umkristallisiert bei 166 bis 167°. Die Mutterlauge wurde in CHCl_3 aufgenommen. Aus ihr können nach Trocknen mit Drierite weitere Kristalle gewonnen werden. Im Hochvakuum ist das Nitril bei 160 bis 170° destillierbar.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ Ber. C 75,72, H 5,98, N 6,39.

Gef. C 65,61, 65,62, H 6,01, 6,13, N 6,62, 6,47.

Versuch Nr. 6: Die β -Propiophenonsulfosäure ergab schon bei 200° ein destillierbares Öl, welches sofort kristallisiert. Es schmilzt aus Alkohol umkristallisiert bei 76° und zeigt mit dem synthetisch hergestellten³⁴ keine Depression. Ausbeute 31% d. Th. Bei der Synthese wird das β -Chlorpropiophenon verwendet. Die Reaktion verläuft in gleicher Weise mit dem von uns verwendeten Bromderivat. Ausbeute 75% d. Th. Die direkte Umsetzung des β -Brompropiophenons mit NaCN führt nicht zum Nitril, sondern zu im Vakuum zwischen 80 bis 127° fraktionierbaren, N-freien Ölen. Das Nitril ist im Hochvakuum bei 80 bis 90° destillierbar.

Versuch Nr. 7: Das Propioveratron- β -Nitril wurde in einer Ausbeute von 27% erhalten. Das übergelassene Öl kristallisiert beim Anreiben mit Alkohol und schmilzt nach Umkristallisieren aus diesem bei 119°.

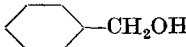
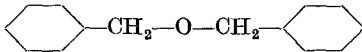
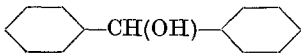
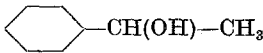
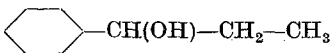
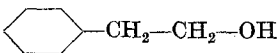
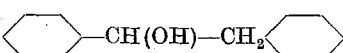
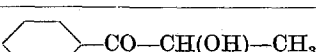
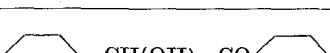
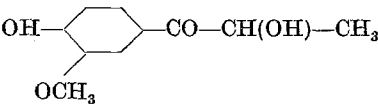
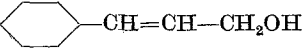
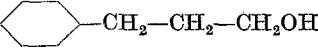
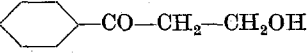
$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ Ber. N 6,40 Gef. N 6,62.

Zusammenfassung.

Die Resultate von Sulfitkochungen an verschiedenen Phenylpropanderivaten, die als Modelle der Ligninbausteine gedacht sind, werden an

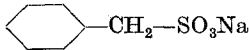
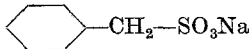
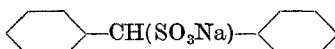
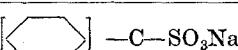
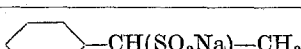
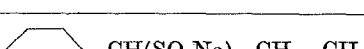


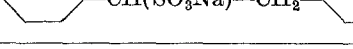
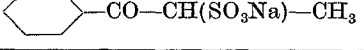
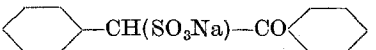
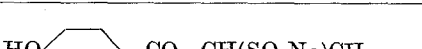

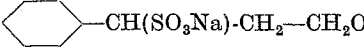
³⁴ F. C. Allen, M. R. Gilbert und D. M. Young, J. org. chemistry 1938 II, 231.

Tabelle

1	2	3	4
Nr.	Name	Formel	Versuchs- bedingung
a	Methylalkohol	CH_3OH	techn.
b	Benzylalkohol		techn.
c	Dibenzyläther		techn.
d ¹	Benzhydrol		techn.
e	Triphenylkarbinol	$\left[\text{C}_6\text{H}_5 \right]_3\text{C}-\text{OH}$	techn.
f ²	α -Phenyl-äthyl- alkohol		techn. 8. St.
g	Phenyl-äthyl- karbinol		techn.
h ³	β -Phenyl-äthyl- alkohol		techn. 8. St.
i	Phenyl-benzyl- karbinol		Kochen mit konz. NaHSO_3
j	Benzoyl-methyl- karbinol		techn.
k	Benzoin (Phenyl-benzoyl- karbinol)		techn.
l	α -Oxy- propioguaajacon		techn.
m ⁴	Zimtalkohol		techn.
n	Hydro- zimtalkohol		techn.
o ⁵	β -Oxy- propiophenon		techn.

¹ 7,5% Äther. ² Nach B. Holmberg ~ 10% Äther. ³ Nach B. Holmberg.
⁵ Ausgangsprodukt unrein.

I.

5 Formel der zu erw. Sulfonsäure	6 Ausbeute	7 In der I. oder II. Mitteilung
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$	0	II.
	0	II.
	0	II.
	41,3%	II.
	0	II.
		
	25%	I.
	0	
	0	I.
	0	I.
	0	I.
	0	I.
	wenig	II.
	0	II.
	27%	II.

⁴ Etwas Benzylthiuroniumsalz. Konstitution ungeklärt.

Tabelle

1	2	3	4
Nr.	Name	Formel	Versuchs- bedingung
p	β -Oxy- propioveratron		techn.
qu ⁶	Anethol		15—20°
r ⁷	Isoeugenol		15—20°
s ⁸	Styrol		techn. 8. St.
t	Zimtaldehyd		techn.
u ⁹	Phenyl- vinylketon		beim Er- wärmen
v	o-Oxy-chalkon.		Sulfit- kochung bei 135°
w	Flavanon		2 St. ko- chen mit NaHSO ₃
x	3-Methoxy- 4-oxy-chalkon		2 St. ko- chen mit NaHSO ₃
y	3-Methoxy-4-oxy- 3',4'-dimethoxy- chalkon		2 St. ko- chen mit NaHSO ₃

⁶ Bei Zimmertemperatur mit H₂SO₃ geschüttelt.⁷ Bei Zimmertemperatur mit H₂SO₃ geschüttelt.

I.

5 Formel der zu erw. Sulfonsäure	6 Ausbeute	7 In der I. oder II. Mitteilung
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{OCH}_3 \end{array} \text{C}_6\text{H}_4\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Na}$	83%	II.
$\text{CH}_3\text{O—C}_6\text{H}_4\text{—CH(SO}_3\text{Na)—CH}_2\text{—CH}_3 \quad ?$	Sp.	
$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4\text{—CH(SO}_3\text{Na)—CH}_2\text{—CH}_3 \quad ?$	Sp.	
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{—CH(SO}_3\text{Na)—CH}_3$	0	
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{—CH(SO}_3\text{Na)—CH}_2\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	quant.	I.
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	27%	II.
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{—CO—CH}_2\text{—CH(SO}_3\text{Na)—C}_6\text{H}_{11} \\ \text{OH} \end{array}$	21%	I.
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{—CO—CH}_2\text{—CH(SO}_3\text{Na)—C}_6\text{H}_{11} \\ \text{OH} \end{array}$	40%	I.
$\begin{array}{c} \text{HO—C}_6\text{H}_4\text{—CO—CH}_2\text{—CH(SO}_3\text{Na)—C}_6\text{H}_{11} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	60%	I.
$\begin{array}{c} \text{HO—C}_6\text{H}_4\text{—CO—CH}_2\text{—CH(SO}_3\text{Na)—C}_6\text{H}_4\text{—OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	97—98%	I.

⁸ Nach *B. Holmberg*.

⁹ Mit NaHSO₃ beim Erwärmen. Nach *Kohler*.

Tabelle II.

Nr.	N a m e	Sulfonsäure	Nitril	Ausbeute
1	Phenylpropan- α -Sulfonsäure			Spuren
2	Propiophenon- α -Sulfonsäure			0
3	Phenylacetone- α -Sulfonsäure			Spuren
4	Propiognajacon- α -Sulfonsäure			0
5	Propioveratron- α -Sulfonsäure			0
6	Propiophenon- β -Sulfonsäure			31%
7	Propioveratron- β -Sulfonsäure			27%

Hand einer Übersichtstabelle aufgezeigt und die dabei auftretenden Regelmäßigkeiten besprochen.

Neben zum Kern- α -ständigem Hydroxyl ist es vor allem das konjugierte System $C = C - C = O$ oder eine Bindungsart, die leicht in ein solches übergeht, welche einer Sulfitierung gut zugänglich ist.

Die sich daraus ergebenden Folgerungen für die Konstitution der Ligninsulfosäure bzw. ihrer Modellssubstanzen werden erwähnt.

Das Vorkommen eines solchen Systems und dessen „Maskierungsmöglichkeiten“ im Lignin werden diskutiert.

Wir möchten Herrn Professor *A. v. Wacek* auch an dieser Stelle für seinen wertvollen wissenschaftlichen Rat und seine tatkräftige Förderung dieser Arbeit unseren besten Dank aussprechen.