

Über die Bromierung von Ligninsulfosäure und ihrer Modellsubstanzen.

Von

K. Kratzl und Ch. Bleckmann.

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

(Eingelangt am 2. Jan. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jan. 1946.)

Über die Halogenierung der Ligninsulfosäure ist bis jetzt sehr wenig bekannt. Halogenierungs-, insbesondere Chlorierungsprodukte haben zwar technische Verwendung gefunden,¹ doch scheinen sie keinen wesentlichen Fortschritt zu bedeuten. Der Versuch, solche durch Chlorierung von Sulfitablauge unter verschiedenen Bedingungen hergestellte Produkte für Gerbstoffzwecke zu verwenden, wird in zahlreichen Patenten beschrieben. Über die wissenschaftliche Seite des Problems der Ligninsulfosäurehalogenierung ist die Literatur noch spärlicher, man begnügte sich meist mit analytischen Untersuchungen, bzw. mit der Aufstellung von mehr oder minder gut reproduzierbaren Summenformeln.²

Über die Halogenierung von Ligninpräparaten liegen eingehendere Arbeiten vor, doch kam man auch hier nicht sehr weit über analytische Untersuchungen hinaus.³

¹ F. P. 533884 (1922), Chem. Zbl. 1922 IV, 978; F. P. 542027 (1923), Chem. Zbl. 1924 I, 2659; D. R. P. 389470 (1924), Chem. Zbl. 1924 II, 133; D. R. P. 397604 (1924), Chem. Zbl. 1924 II, 1547; D. R. P. 401871 (1924), Chem. Zbl. 1925 I, 318; D. R. P. 419815 (1925), Chem. Zbl. 1926 I, 1741; D. R. P. 402997 (1924), Chem. Zbl. 1925 I, 318; D. R. P. 479909 (1929), Chem. Zbl. 1930 I, 1420; A. P. 2130550 (1938), Chem. Zbl. 1939 I, 1307; D. R. P. 682591 (1939), Chem. Zbl. 1940 I, 166.

² B. Tollens und I. B. Lindsey, Liebigs Ann. Chem. 267, 362 (1892). — H. Krause, Chem. Industrie 29, 217 (1906). — C. Doree und L. Hall, J. Soc. chem. Ind. London 43, 257 (1924); Chem. Zbl. 1924 I, 1787. — A. W. Karatejew, Chem. Zbl. 1940 II, 2617. — Vgl. R. S. Hilpert, Hauptversammlungsbericht d. Verbandes d. Zellstoff- u. Papierchemiker u. Ingenieure 1925, S. 41.

³ W. G. Powell und H. Whittaker, J. chem. Soc. London 125, 375 (1924); 127, 122 (1925). — B. Rassow und P. Zickmann, J. prakt. Chem. 123, 189

Die Halogenierung eines verschieden hochmolekularen, aus einander ähnlichen Phenylpropanbausteinen zusammengesetzten organischen Moleküls, welches mit zahlreichen reaktionsfähigen Stellen versehen ist, wie phenolisches und alkoholisches Hydroxyl, Aldehyd- oder Ketogruppen, Sulfogruppen und schließlich Ätherbindungen, setzt der konstitutionsmäßigen Erfassung der Halogenierungsprodukte scheinbar unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen. Besonders, wenn man sich nicht nur die hierbei auftretenden Substitutionsvorgänge, sondern auch die vielleicht ebenso wichtigen Oxydations- bzw. die hydrolytischen Abbaureaktionen vor Augen hält. Hierzu kommt noch die an sich große Kondensationsfähigkeit der Ligninsulfosäure bei Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren.

Trotz all dieser Bedenken schien das Ziel dieser Arbeit, einerseits durch Einführung von Brom in das Ligninsulfosäuremolekül und Abbau oder sonstige Aufarbeitung der Bromierungsprodukte zu bromhaltigen, definierten Substanzen zu gelangen, andererseits durch Feststellung der Konstitution dieser Stoffe, insbesondere der Stelle des Bromeintritts zu wertvollen Rückschlüssen über das Verknüpfungsprinzip und auch über die Stellung der Sulfogruppe zu gelangen, erreichbar zu sein.

Als Voraussetzung hierfür sind anzusehen: 1. Ein definiertes Ausgangsprodukt. 2. Ein möglichst schonender Halogenierungsvorgang. 3. Die Vervollkommnung der Aufarbeitungstechnik, bzw. die konstitutionsmäßige Festlegung von Halogenierungsprodukten fettaromatischer Sulfosäuren.

Von diesen drei Punkten ist nur der erste in der Literatur behandelt. Wir verwendeten eine nach *K. Freudenberg*⁴ mit Chinolin gefällte Ligninsulfosäure aus technischer Schlempe, die wir nach Entfernen der Base durch Umfällen aus Alkohol reinigten. Die Säure war stickstofffrei und gab einigermaßen reproduzierbare analytische Daten. Die schwere Reproduzierbarkeit eines Ligninsulfosäurepräparats ist wegen dauernder Veränderungen, die in der Sulfitablage vor sich gehen, eine in der

(1929). — *K. Freudenberg*, *W. Beltz* und *Chr. Niemann*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **62**, 1554 (1929). — *H. Hibbert* und *C. A. Sankey*, *Canad. J. Res.* **4**, 110 (1931); *Chem. Zbl.* **1931 I**, 3554. — *E. E. Harris*, *E. C. Sherrard* und *R. L. Mitchell*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 889 (1934); *Chem. Zbl.* **1934 II**, 3502. — *A. W. Walde* und *R. M. Hixon*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 2656 (1932); *Chem. Zbl.* **1932 I**, 1390. — *P. B. Sarkar*, *Science a. Culture* **2**, 553 (1937); *Chem. Zbl.* **1937 II**, 1819. — *H. Pauli* und Mitarbeiter, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **67**, 1177 (1934). — *G. V. Jansen* und *J. W. Bain*, *Canad. J. Res.* **15**, Sect. B, 379 (1937); *Chem. Zbl.* **1937 II**, 3466. — *O. A. Müller* und *F. Stalder*, *Papierfabrikant* **35**, 8 (1937); *Chem. Zbl.* **1937 I**, 2298. — *K. Kürschner* und *K. Wittenberger*, *Cellulosechemie* **18**, 21 (1940); *Chem. Zbl.* **1940 II**, 347. — *W. Lavtsch* und *G. Piazzolo*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **73**, 317 (1940).

⁴ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **66**, 262 (1933).

Ligninchemie oft aufscheinende unangenehme Tatsache. Zur Erfüllung der Forderung der Punkte zwei und drei waren eingehende Studien auf dem Modellgebiet notwendig, bevor wir uns an die Halogenierung des Naturstoffes wagen konnten.

Diese Untersuchungen und ihre Anwendung auf die Ligninsulfosäure haben zu interessanten Resultaten geführt, die wir, obwohl erst am Anfang der konstitutionsmäßigen Aufklärung der Halogenierungsprodukte der Ligninsulfosäure stehend, ihrer Merkwürdigkeit wegen schon jetzt mitteilen wollen. Zur vollständigen Aufklärung der von uns gefundenen Isomeren erwies sich jedoch die Ausarbeitung eines neuen Trennungsvorganges als notwendig, welche bereits im Gange ist, durch die Kriegereignisse aber verzögert wurde. Diese behalten wir uns jedoch ausdrücklich vor.

Der Halogenierungsvorgang wurde zuerst an Modells-substanzen studiert. Solche lagen in großer Zahl vor, da sowohl ihre Synthese als auch einige Reaktionsweisen Gegenstand eingehender Untersuchungen waren.⁵ Vorerst war die Erfassung der mutmaßlich kernsubstituierten Abbauprodukte der halogenierten Körper notwendig, bzw. mußte das Verhalten dieser Stoffe sowie das halogenierter Phenylpropanderivate gegen die verschiedenartigen Abbaumethoden der Ligninchemie geprüft werden. Es mußten unter den verschiedenen Oxydationsbedingungen, die *W. Lautsch*⁶ systematisch untersuchte, diejenige herausgesucht werden, welche unseren Anforderungen am besten entsprach. Der Abbau sollte möglichst weitgehend erfolgen, daß heißt, die Vanillinausbeute möglichst hoch sein. Andererseits durfte er nicht zu energisch vor sich gehen, da substituierte Vanilline, wie systematische Versuche ergaben, wesentlich schneller einer weiteren Reaktion, namentlich der *Cannizaroschen*, zugänglich sind als Vanillin selbst. Die sich hierbei bildenden Alkohole sind leicht oxydabel, so daß deshalb im vorhinein mit einer größeren Ausbeute an den entsprechenden Säuren zu rechnen war. Bei der Wahl der Alkalikonzentrationen war auch die Haftfestigkeit des Broms zu berücksichtigen.

Als Modell für ein halogeniertes Abbauprodukt wurde das 6-Bromvanillin gewählt, als zu oxydierendes halogeniertes Phenylpropanderivat das α -Brompropionäure.

⁵ *A. v. Wacek*, *K. Kratzl* und *A. v. Bezdard*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1348 (1942). — *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*, Cellulosechemie **20**, 108 (1942). — *K. Kratzl*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 895 (1943). — *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 981, 1209 (1943); **77**, 519 (1944). — *A. v. Wacek*, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 85 (1944). — *K. Kratzl*, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 717 (1944). — *K. Kratzl* und *H. Dübner*, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 516 (1944).

⁶ *W. Lautsch*, *E. Plankenhorn* und *F. Klink*, Z. angew. Chem. **53**, 450 (1940).

Die *Freudenbergsche* Abbaumethode,⁷ die *A. v. Wacek* und *K. Kratzl* an zahlreichen Modellsubstanzen angewendet hatten, erwies sich beim 6-Bromvanillin als zu energisch, da nur 40% des Ausgangsproduktes unverändert zurückerhalten wurde. Der Rest wurde bis zur Oxalsäure abgebaut. Die Oxydation nach *W. Lautsch*⁸ mit Lauge und Sauerstoff bei 110° ergab zwar 90% unverändertes Ausgangsprodukt, erwies sich aber als Abbaureaktion zu milde. Die günstigste Methode stellte der von *W. Lautsch* an bromierten Ligninen durchgeführte Abbau mit Kobalhydroxyd und Sauerstoff dar,⁸ der bei diesen bekanntlich zu 6-Bromvanillin geführt hatte. Der Abbau von α -Brompropioquajacon ergab 50% Vanillinsäure.

Bromierung von Phenylpropansulfosäuren.

Als reproduktionsfähiger, möglichst schonender Halogenierungsvorgang schien uns die Behandlung der zu untersuchenden Substanz mit überschüssigem Brom in Chloroform unter absolutem Ausschluß von Wasser zu sein. Brom wurde gewählt, da sich dieses wesentlich leichter genau dosieren läßt als Chlor, und die größere Reaktionsfähigkeit der eingetretenen Bromatome für die spätere Konstitutionsermittlung von Bedeutung ist. Durch den Ausschluß von Wasser wird sowohl die Hydrolyse als auch die Oxydation zurückgedrängt.

Propioquajacon- α -sulfonsaures Natrium ergab, in siedendem Chloroform suspendiert, unter kräftigem Rühren mit einem starken Überschuß Brom einen Körper, der vollkommen in Chloroform löslich geworden ist. Ein unlöslicher Rückstand besteht nur aus anorganischen Salzen. Der lösliche Anteil hat nach Umkristallisierung aus Chloroform-Ligroin den Schmp. 112,5 bis 113,5°. Die Analyse stimmte auf ein Propioquajacontribromid, die Ausbeute betrug 50 bis 60%. Die Bildung des gleichen Tribromids war bei der Bromierung des Propioquajacons unter gleichen Bedingungen zu erwarten. Hier resultierte ebenfalls ein kristallisierter Körper, der aber bei 136° schmolz und laut Analyse ein Dibromid darstellte. Es verläuft also die Bromierung des Propioquajacons nicht vollständig, das heißt bis zum Eintritt von drei Bromatomen, wie die der Sulfosäure, sondern es dürfte ein Gemisch der Bromide dabei entstehen. Aus den Mutterlaugen konnte jedoch kein reines Tribromid isoliert werden, sondern stets ein Stoffgemisch. Die Sulfogruppe erzeugt also eine spezifische Änderung der Reaktionsfähigkeit der Seitenkette. Im Verlauf der Reaktion wird sie vollständig eliminiert, der neue Körper ist schwefelfrei. Diese Lösung der C-S-Bindung durch Halogene ist an sich bekannt,

⁷ *K. Freudenberg, W. Lautsch und K. Engler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 167 (1940).

⁸ *W. Lautsch und G. Piazolo*, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 317 (1940).

auch andere Phenylpropanderivate, wie Phenylacetonthioacetat, gaben bei der Behandlung mit Chlor α -Chlorphenylacetone.⁹ An Stelle der Sulfogruppe tritt ein Halogenatom. Die dadurch bedingte Löslichkeitsverschiebung erscheint uns für die Chemie der Ligninsulfosäure selbst besonders wichtig.

Zur Feststellung der *Konstitution* der beiden Bromide wurden diese mit Kobalhydroxyd und Sauerstoff abgebaut, wobei im Säureanteil 5-Bromvanillinsäure aus beiden Produkten erhalten wurde. Das Bromatom war also in 5-Stellung in den Kern eingetreten, was bei freiem Phenolhydroxyl zu erwarten war. Die Stellung des zweiten Bromatoms im Dibromid ergab sich durch die Einführung eines zweiten Broms in α -Brompropioquajacon. Das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich mit dem früher dargestellten Dibromid identisch. Beim Dibromid handelt es sich daher um das bisher nicht beschriebene *5-Brom- α -brompropioquajacon*. Als wahrscheinlichste Stellung für das dritte Bromatom des Tribromids erschien uns ebenfalls die α -Stellung. Ein solches Produkt müßte bei der Hydrolyse ein Diketon bilden, welches durch sein Dioxim leicht nachweisbar wäre. Da angenommen werden konnte, daß das Diketon als solches schwer isolierbar sein dürfte, wurde eine direkte Umsetzung des Bromids in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin versucht. Das gebildete Dioxim schmolz bei 137 bis 139° und gab in alkoholischer Lösung beim Zusatz von Nickelsalzen die charakteristische kirschrote Fällung eines Dioxims. In die dem Carbonyl benachbarte Gruppe waren somit zwei Bromatome eingetreten, wobei die Sulfogruppe eliminiert wurde. Der Eintritt des zweiten Bromatoms an dieser Stelle kann nur dann leicht vor sich gehen, wenn diese durch die abgespaltene Sulfogruppe aktiviert worden ist. Das gefundene Tribromid ist also das *5-Brom- α,α -dibrompropioquajacon*.

Ist der Kern unsubstituiert, so tritt auch bei starkem Bromüberschuß keine Bromierung desselben ein:

Zimtaldehyd-hydrosulfonsaures Barium und *Phenylacetone- α -sulfonsaures Natrium* ergaben nach analoger Bromierung und Oxydation mit Kaliumpermanganat immer nur Benzoesäure. Auch bei diesen Substanzen wird die Sulfogruppe größtenteils eliminiert und chloroformlösliche ölige Bromide gebildet, die dauernd HBr abspalten und deren Konstitution bis jetzt noch nicht geklärt ist.

Da auch methylierte Ligninsulfosäure der Bromierung unterzogen werden sollte, untersuchten wir das Verhalten von *Propioveratron- α -sulfonsaurem Natrium*. Auch hierbei wurde ein kristallisiertes Tribromid erhalten, das bei 73 bis 74° schmolz. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat konnte daraus 6-Bromveratrumssäure erhalten werden, so

⁹ A. v. Wacek, K. Kratzl und A. v. Bezdard, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1348 (1942).

daß man in Analogie zur Bromierung des Guajaconderivats annehmen kann, daß es sich um das *6-Brom- α,α -dibrompropioveratron* handelt. Der Eintritt des Broms in die 6-Stellung bei verätheter paraständiger Phenolhydroxylgruppe stimmt mit den bisherigen Resultaten gut überein.^{8, 10}

Durch diese Erfahrungen an Modellsulfonsäuren, namentlich durch die Tatsache der fast quantitativen Eliminierung der Sulfogruppe und die durch die Einführung eines Bromatoms an ihrer Stelle bedingte Chloroform- bzw. Ätherlöslichkeit der so entstandenen Bromide ermutigt, wendeten wir uns der Bromierung der *Ligninsulfosäure* selbst zu.

Das schon beschriebene Präparat, das höchstwahrscheinlich hochmolekulärer Natur ist, wurde zu ungefähr der Hälfte an Gewicht in Chloroform löslich. Dieser Anteil ist schwefelfrei und stark bromhaltig. Durch diese Reaktion wurde somit erstmalig rund die Hälfte der angewendeten Ligninsulfosäure in schonender Weise entschwefelt und in ätherlösliche Bestandteile umgewandelt. — In der Literatur wurden unseres Wissens bisher ausschließlich die in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Anteile analytisch untersucht. Abbauprobe und Konstitutionsermittlungen wurden nicht vorgenommen.

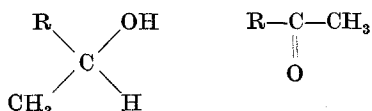
Das chloroformunlösliche Rohprodukt enthält Schwefel und Brom und gibt nach Reinigung beim Kobalhydroxydabbau in schlechter Ausbeute (rund 5%) einen kristallisierten Phenolanteil, der sich im Hochvakuum fraktioniert sublimieren ließ. Die hierbei erhaltenen Fraktionen waren nach wiederholtem Umkristallisieren zwar einheitlich kristallin, stellten aber doch noch Gemische dar. Die Totalanalyse dieses Stoffes deutet auf durch 10 bis 20% Dibromvanillin verunreinigtes Monobromvanillin hin. Doch kann hier eine endgültige Aussage erst nach Trennung und Isolierung dieser Isomeren möglich sein. Die Ausarbeitung eines solchen Verfahrens ist im Gange.

Der chloroformlösliche Anteil ist ein visköses braunes Öl, welches an der Luft HBr abgibt und das unter dem Mikroskop von blättchenförmigen Kristallen durchsetzt erscheint. Dieses Öl läßt sich nur sehr schlecht im Hochvakuum destillieren. Ein Methylierungsversuch verlief sehr unbefriedigend, führte aber in geringer Ausbeute zu einem kristallisierten halogenfreien Produkt, welches konstant bei 53 bis 55° schmolz.

Das bromhaltige Rohprodukt läßt sich in einen neutralen, phenolischen und sauren Anteil zerlegen. Der Neutralteil besteht zu etwa 60% aus *Bromoform*, welches durch Abbau aus der Ligninsulfosäure entstanden sein muß, da Blindversuche mit CHCl_3 keine Spur Bromoform ergaben. Interessant ist, daß bei der Behandlung von Ligninpräparaten mit Jod oder Chlor in wäßrig-alkalischer Lösung das Auftreten von Jodoform

¹⁰ R. Pschorr, Liebigs Ann. Chem. **391**, 321 (1912).

bzw. Chloroform festgestellt wurde.¹¹ Die Bromierung mit alkalischem Bromwasser führte zu Kohlenstofftetrabromid, beim Arbeiten im wasserfreien Medium wurde diese Reaktion nicht beobachtet. *Harris* und Mitarbeiter nehmen an, daß die Bildung von Chloroform auf eine der folgenden Gruppierungen im Ligninmolekül zurückzuführen ist:



Dafür spricht nach ihrer Ansicht auch, daß aus methyliertem Lignin kein Chloroform erhalten werden konnte.

In der Ligninsulfosäure könnte man demnach eine ähnliche Gruppierung oder die Bildung einer solchen (Abspaltung der SO_3H -Gruppe?) annehmen. Da die Bromierung unter Feuchtigkeitsausschluß stattfand, die Bildung von Bromoform aus einer der obigen Gruppierungen aber nur in Gegenwart von wäßrigem Alkali möglich ist, müßte angenommen werden, daß bereits die kurze Einwirkung von 5%iger Natronlauge in der Kälte, wie sie beim Ausschütteln der ätherischen Lösung des Rohbromids zu Entfernung der phenolischen Anteile angewendet wurde, genügt, um diese Reaktion zu bewerkstelligen. Ob das der Fall ist, oder ob das Auftreten von Bromoform auf andere Ursachen zurückzuführen ist, soll später untersucht werden.

Aus diesen ersten Versuchen war somit ersichtlich, daß die Bromierung eine tiefgreifende Veränderung des Ligninsulfosäuremoleküls bewirkt. Es treten hierbei sicher Abbaureaktionen ein, wobei das hochmolekulare Gebilde teilweise unter Entsulfonyierung in verhältnismäßig niedermolekulare (wie orientierende Molgewichtsbestimmungen anzudeuten scheinen), ätherlösliche Anteile zerschlagen wird, von denen einige bereits in kristalliner Form isoliert werden konnten. Das kleinste, allerdings uncharakteristische Abbauprodukt wurde als Bromoform identifiziert. Bis zum Einsatz größerer Substanzmengen muß die Isolierung der phenolischen, bzw. sauren Anteile, welche ebenfalls teilweise kristallisieren, aufgeschoben werden.

Experimenteller Teil.

Abbauversuche an Modellsubstanzen.

6-Bromvanillin: a) 5 g 6-Bromvanillin, 12 ccm Nitrobenzol und 200 ccm 8%ige Natronlauge wurden $3\frac{1}{2}$ Stunden im Autoklaven unter Rühren auf 160° erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 2 g rohes Ausgangs-

¹¹ *E. E. Harris, E. C. Sherrard und R. L. Mitchell, J. Amer. chem. Soc.* **56**, 889 (1934); *Chem. Zbl.* **1934 II**, 3502. — *A. W. Walde und R. M. Hixon, J. Amer. chem. Soc.* **56**, 2656 (1934); *Chem. Zbl.* **1935 I**, 1390.

produkt entsprechend 40% d. Th. zurück, welches durch Vakuumsublimation und Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und identifiziert wurde. Aus dem Säureanteil wurden nur 0,2 g Oxalsäure erhalten. Im Parallelversuch wurden 32% Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

b) 4 g 6-Bromvanillin wurden in 200 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und 4 Stunden im Autoklaven auf 120° erhitzt. Hierauf wurde die eine Hälfte des Reaktionsgemisches aufgearbeitet, während die zweite Hälfte noch weitere 2 Stunden unter Rühren und Aufpressen von 10 atü Sauerstoff auf 110° erhitzt und gesondert aufgearbeitet wurde. In beiden Fällen konnten 80 bis 90% reines Ausgangsprodukt zurückgewonnen werden.

Proprioguaiacon: c) 3 g wurden unter den gleichen Bedingungen wie b oxydiert. Im Phenolanteil ließ sich Vanillin mit m-Nitrobenzhydrazid nur spurenweise nachweisen. Der Säurerückstand bildete ein nicht kristallisierendes Öl, in welchem Oxalsäure qualitativ nachgewiesen wurde.

d) 3 g α -Bromproprioguaiacon nach *K. Freudenberg* abgebaut, ergaben 20% Vanillin, 20% Vanillinsäure.

e) 3 g α -Bromproprioguaiacon wurden nach den Angaben von *W. Lautsch*⁸ in 100 ccm 10%iger Kalilauge gelöst, mit der vorgeschriebenen Menge Kobalhydroxyd versetzt und unter Rühren und Durchleiten von Sauerstoff 48 Stunden gekocht. Nach Erkalten wird das $\text{Co}(\text{OH})_3$ abgesaugt, neutralisiert, mit Bicarbonat abgestumpft und extrahiert. Der Phenolrückstand betrug 0,2 g einer zum Teil öligen, bräunlichen Masse, in der kein Vanillin nachgewiesen werden konnte. Der Ätherauszug der angesäuerten, wäßrigen Lösung ergab jedoch 0,8 g eines festen, schwach gelb gefärbten Rückstandes. Nach einmaliger Sublimation wurden weiße Nadeln vom Schmp. 207 bis 209° erhalten, die nach nochmaliger Sublimation bei 209 bis 210° schmolzen und mit Vanillinsäure keine Depression ergaben. Die Menge des Rohprodukts entspricht einer Ausbeute von 50% Vanillinsäure.

Bromierung von Phenylpropanderivaten.

1. *Bromierung von Propioguaiacon- α -sulfosaurem Natrium*: 3 g Natriumsalz wurden in 100 ccm Chloroform suspendiert und in Siedehitze unter Feuchtigkeitsausschluß und kräftigem Rühren 18 g Brom (12 Mol), in 15 ccm Chloroform gelöst, im Verlauf von 7 Stunden zugetropft. Nach dem Erkalten wurde der verbliebene Rückstand abgesaugt, mit CHCl_3 gewaschen und über Ätzkali getrocknet. Er betrug 1,55 g feste, fast weiße Masse, welche, in Wasser gelöst, sehr starke Bromidreaktion und deutliche Trübung mit BaCl_2 ergab. Es scheint dieser Rückstand in der Hauptsache aus NaBr und Na_2SO_4 zu bestehen mit nur sehr geringen organischen Beimengungen.

Die Chloroformlösung wurde zuerst am Wasserbad, zum Schluß im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand über KOH getrocknet. Es hinterließ eine feste, bräunliche Masse (3,9 g) welche bei der qualitativen Prüfung deutliche Reaktion auf Halogen gab, aber *keinen* Schwefel mehr enthielt. Es war somit erwiesen, daß ein großer Teil, wenn nicht die Gesamtmenge Sulfogruppen abgespalten und durch Brom ersetzt worden sind.

Bei Lösen des Chloroformrückstandes in wenig Chloroform oder Äther, Versetzen mit Ligroin, starker Kühlung und Anreiben fielen schwach gefärbte Kristalle aus. Bei weiterem Einengen der Mutterlauge konnten noch mehr feste Anteile erhalten werden, die letzten fielen ölig aus und waren nicht mehr zur Kristallisation zu bringen. Die festen Kristalle (2,4 g) schmolzen unscharf bei 104 bis 108° und wurden zur Reinigung noch dreimal aus Chloroform-Ligroin (Tierkohle) umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des reinen, weißen Produkts liegt konstant bei 112,5 bis 113,5°. Zur Analyse wurde die Substanz über P₂O₅ bei 54° im Vakuum getrocknet:

C₁₀H₁₁O₃Br₃ Ber. C 28,89, H 2,16, Br 57,52.

Gef. C 28,62, 28,63, H 2,34, 2,38, Br 57,73.

Es handelt sich also um ein Propioguajakontribromid; die Ausbeute betrug bei dieser Darstellung 63%, bei einem zweiten Versuch 53% d. Th.

2. *Bromierung von Propioguajacon.* 3 g Propioguajacon wurden unter den gleichen Bedingungen wie das Sulfoderivat bromiert. Aus dem zum größten Teil festen Chloroformrückstand wurden 1,8 g eines festen, weißen Produkts erhalten, welches in Aussehen und Löslichkeits-eigenschaften sich genau wie das Tribromid verhielt, aber unscharf bei 105° schmolz und im Gemisch mit reinem Tribromid eine starke Depression ergab. Durch Umkristallisieren aus Äther-Ligroin in größerer Verdünnung konnte ein in Äther etwas schwerer löslicher Anteil isoliert werden, der nach sechsmaligem Umkristallisieren konstant bei 136° schmolz. Die Analyse stimmte auf ein *Propioguajacondibromid*.

C₁₀H₁₀O₃Br₂ Ber. C 35,50, H 2,98.

Gef. C 35,35, 35,40, H 3,15, 3,18.

Es verläuft also die Bromierung des Propioguajacons nicht wie die der Sulfosäure vollständig bis zum Eintritt von drei Bromatomen, sondern es dürfte ein Gemisch der beiden Bromide entstehen. Aus den Mutterlaugen konnte jedoch kein reines Tribromid isoliert werden, sondern stets nur ein Stoffgemisch.

Um bessere Ausbeuten an Dibromid zu erzielen, wurde die nächste Bromierung mit genau 2 Mol Brom unter milderer Bedingungen durchgeführt: Zu 5 g Propioguajacon, in 400 ccm Chloroform gelöst, wurden 8,9 g Brom bei Zimmertemperatur zugetropft und dann noch eine Stunde

am Wasserbad gekocht. Das auf die übliche Weise aus dem Chloroformrückstand erhaltene, feste, weiße Produkt schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren bei 136° und zeigte mit dem früher dargestellten Dibromid keine Depression. Die Reaktion verlief jedoch nicht befriedigend, die Ausbeute betrug nur 30%. Aus den Mutterlaugen lassen sich noch größere Mengen Öl gewinnen, welche nach längerem Stehen zum Teil kristallisieren, so daß nach Abpressen auf Ton noch weitere Mengen des festen Produktes erhalten werden können.

Zur Feststellung der *Konstitution* der beiden Bromide wurden sowohl das Tri- wie das Dibromid mit Kobalhydroxyd und Sauerstoff abgebaut. In beiden Fällen war der Phenolanteil sehr gering und stark verharzt, der Säureanteil war fest und ließ sich zwischen 170 bis 180° sublimieren. Die hierbei erhaltenen Kristalle wurden aus heißem Wasser umkristallisiert, die in prachtvollen Nadeln ausfallende Substanz schmolz in jedem Fall bei 235 bis 236° und zeigte mit der synthetisch gewonnenen 5-Bromvanillinsäure (Schmp. 236° entgegen den 222° lautenden Literaturangaben) keine Depression. Die Ausbeuten an dieser Säure betrug im Falle des Tribromids zirka 30%, beim Abbau des Dibromids 15%.

Es ist also in beiden Fällen ein Bromatom in 5-Stellung in den Kern eingetreten.

Die Stellung des zweiten Bromatoms im Dibromid ergab sich durch Einführung eines zweiten Mols Brom in α -Brompropionguajacon. Das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich bei der Mischschmelzprobe als identisch mit dem früher dargestellten Dibromid. Es handelt sich also um ein 5-Brom- α -Brompropionguajacon.

0,4 g Tribromid (0,01 Mol) wurden in wenig Alkohol gelöst, mit der wäßrigen Lösung von 0,15 g (etwas über 0,02 Mol) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ und einem geringen Überschuß 10%iger NaOH versetzt und drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Alkohols im Vakuum wurde angesäuert. Es fiel neben öligen Verunreinigungen eine geringe Menge eines weißen Niederschlages aus, der sich aus Wasser (Tierkohle) umkristallisieren ließ. Wurde eine Probe dieser Substanz in Alkohol gelöst, mit Ammoniak versetzt und einige Tropfen stark verdünnter Nickelchloridlösung zugefügt, so bildete sich nur eine bräunliche Trübung. Da die Reaktion offenbar durch die Bildung des Ammoniumphenolats gestört wird, wurde der Versuch ohne Zusatz von Ammoniak wiederholt. Jetzt bildeten sich beim Erwärmen die für das Nickelsalz eines Dioxims charakteristischen kirschroten Flocken.

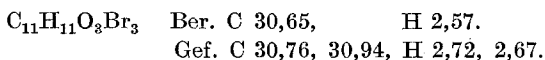
Der Schmelzpunkt des dreimal aus Wasser umkristallisierten Dioxims lag bei 137 bis 139° , doch reichte die erhaltene Menge für eine Analyse nicht aus.

3. Bromierung von Zimtaldehyd-hydrosulfosaurem Barium und Phenyl-aceton- α -sulfosaurem Natrium. Die auf die gleiche Weise durchgeführte

Bromierung ergab als Reaktionsprodukt in jedem Falle ein bräunliches viskoses Öl, welches an der Luft HBr abgab und nicht zur Kristallisation zu bringen war. Von einer weiteren Reinigung wurde daher abgesehen und nur der Abbau mit Kaliumpermanganat durchgeführt:

2 g des Öls wurden in Wasser suspendiert und bei 70 bis 80% mit zirka 10%iger KMnO_4 -Lösung in kleinen Portionen versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Der Überschuß an Permanganat wurde mit Oxalsäure entfärbt, die Lösung nach Abfiltrieren des Braunsteins eingeeengt, angesäuert und ausgeäthert. Bei Sublimation des Ätherrückstandes wurden weiße Blättchen erhalten, welche nach nochmaliger Sublimation in jedem Falle bei 120 bis 121° schmolzen und sich durch Mischschmelzpunkt als *Benzoessäure* erwiesen.

4. *Bromierung von α -Propioveratrionsulfosaurem Natrium.* 5 g Ausgangsprodukt ergaben 4,2 g eines gelblichen, zum Teil erstarrten Bromids. Dieses wurde mehrmals mit Methanol ausgekocht, wobei die öligen Anteile ungelöst blieben, während das feste Produkt beim Abkühlen, tropfenweisen Zusatz von Wasser und Anreiben in nadelförmigen Kristallen ausfällt. Ausbeute 1,1 g. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser (Tierkohle), zuletzt aus reinem Methanol, schmilzt das Produkt konstant bei 73,5 bis 74,5°. Die Analyse stimmt auf ein *Tribrompropioveratron*.



1 g des Rohprodukts, in der oben angegebenen Weise mit KMnO_4 abgebaut, ergab eine Säure, welche nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser und nachfolgender Sublimation im Vakuum bei 186,5 bis 187° schmolz und im Gemisch mit der bei derselben Temperatur schmelzenden *6-Brom-Veratrumsäure* keine Depression ergab.

Bromierung von Ligninsulfosaurem Natrium.

Das verwendete Ligninsulfosaure Na wurde aus Schlempe durch Fällung mit Chinolin nach *Freudenberg*⁴ und Umfällen aus Alkohol erhalten. Es ist stickstofffrei.

Zu 20 g Na-Salz, in 400 ccm Chloroform suspendiert, wurden 120 g Brom in 100 ccm Chloroform während 7 Stunden unter Rühren in der Siedehitze zugetropft, dann noch eine weitere halbe Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch unter möglichster Vermeidung von Feuchtigkeitszutritt durch eine Glassinternutsche filtriert, der Rückstand in einer Reibschale unter Chloroform fein zerrieben und mit Chloroform nachgewaschen bis das Filtrat farblos ist. Die 2 Tage über Ätzkali im Vakuum getrocknete Substanz bildet ein feines hellbraunes Pulver und betrug 31,2 g (*Rückstand A*). Sie enthält Halogen und Schwefel, ist löslich in Lauge und wird durch Säuren wieder ausgefällt. In Wasser

löst sich im Gegensatz zum bromfreien Produkt nur ein geringer Teil. In der wäßrigen Lösung befindet sich Bromid und Sulfat. Außerdem könnte sie niedermolekulare oder nicht-bromierte Anteile der Ligninsulfosäure enthalten, während die Hauptmenge durch den Eintritt von Brom wasserunlöslich geworden ist, oder auch durch die Einwirkung des Halogens zur höhermolekularen, schwerer löslichen Einheiten polymerisiert wurde.

30 g *A* wurden mit Wasser versetzt und zentrifugiert, bis die überstehende Lösung keine merkliche Bromidreaktion mehr zeigte. Gewicht des getrockneten Rückstandes 19,6 g. Die Brombestimmung ergab 4,05 und 4,03% Br.

Der Rückstand der Chloroformlösung betrug 11 g eines dunklen Öls, welches mit geringen festen Anteilen durchsetzt war. Unter dem Mikroskop sind inmitten flüssiger Partien deutlich blättchenförmige Kristalle zu erkennen (*Rückstand B*). Löst man die Substanz in wenig Chloroform oder Äther und gießt die Lösung in Ligroin, bilden sich feste, gelbliche Flocken, welche bei 82° zu sintern beginnen und unter dem Mikroskop vollkommen amorph erscheinen.

Rückstand *B* enthält viel Halogen, aber keinen Schwefel mehr.

Eine Molekulargewichtsbestimmung der im Vakuum getrockneten Substanz nach *Rast* ergab Werte von 225 und 239. Diese Werte können nur als eine grobe Schätzung angesehen werden, da schon geringe Beimengungen von HBr oder Brom, wie sie in der vorliegenden Substanz zweifellos noch vorhanden waren, das durchschnittliche Molekulargewicht eines solchen Gemisches um ein beträchtliches herabsetzten. Jedoch geht aus diesen Werten deutlich hervor, daß durch die Einwirkung des Broms das ursprüngliche Ligninsulfosäuremolekül in wesentlich kleinere Einheiten zerschlagen wird.

Die Ausbeuten an Rohprodukt stimmten bei den einzelnen Bromierungsversuchen annähernd überein. So wurden aus 30 g Ausgangsmaterial 44,3 g *A* und 15,0 g *B* erhalten, bei einem Ansatz von 80 g Säure 108 g *A* und 42 g *B*. Nach dreitägigem Zentrifugieren von 108 g *A* mit Wasser hinterblieben 67 g bromidfreie Substanz, doch lassen sich bei noch länger andauerndem Zentrifugieren noch weitere wasserlösliche Bromierungsprodukte entfernen.

Die Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel an Stelle des Chloroforms ist nicht zu empfehlen, da sich das gebildete Bromid nur sehr schlecht in CCl_4 löst und unter Zuhilfenahme von Äther vom unlöslichen Bromid *A* getrennt werden muß.

Kobalhydroxydabbau von Rückstand *A*.

Der Abbau von Br⁻-haltigem Rohprodukt führte nur zu sehr unbefriedigenden Ausbeuten.

Aus 17 g Br'-freiem Material wurden erhalten: 0,75 g Phenole, hellgelb, fest, kristallisiert. 0,7 g Säuren, braun, amorph. Ein Teil der gebildeten Säuren scheidet sich beim Ansäuern der bicarbonathaltigen Lösung als ätherunlösliche Schmiere ab und entgeht so der weiteren Verarbeitung.

0,6 g des Phenolanteils wurden im Hochvakuum sublimiert:

1. bis zirka 100°: die zuerst ölig übergehenden Anteile erstarren nach längerem Stehen, Schmp. 78 bis 140°.

2. 100 bis 130°: Hauptmenge (0,1 g) fest, schwach gelblich, krist., Schmp. 138 bis 150°. Die zuletzt übergegangen rein weißen Kristalle schmolzen von 153 bis 159°.

3. 130 bis 150°: wie 2 (0,1 g), Schmp. 138 bis 150°.

Bei weiterer Steigerung der Temperatur ging nichts mehr über, der Rückstand betrug 0,3 g und war vollständig verkohlt.

Die Produkte zeigen Silberspiegelreaktion, keine Ferrichloridreaktion. Sie lassen sich aus Wasser oder besser aus Ligroin umkristallisieren. Der Schmelzpunkt der Fraktionen 2 und 3 betrug nach einmaligem Umkristallisieren aus Ligroin 138 bis 150°. Hierauf wurden beide Anteile gemeinsam nochmals aus Ligroin (Tierkohle) umkristallisiert, wobei jedoch der Schmelzpunkt unverändert blieb.

Die Sublimation von 0,4 g Rohphenolen aus einem anderen Ansatz führte zu den gleichen Fraktionen. Es wurde außerdem noch ein von 140 bis 170° übergehender, äußerst geringer Anteil gesondert aufgefangen, der unscharf bei 194 bis 198° schmolz.

Die Totalanalyse der zweimal umkristallisierten Hauptfraktionen ergab folgende Werte:

Gef. C 40,81, 39,47, H 3,20, 2,88, Br 37,3, OCH₃ 13,0, 13,1.

Obwohl die schön ausgebildeten Kristalle unter dem Mikroskop einen einheitlichen Eindruck hervorrufen, muß dem unscharfen Schmelzpunkt zufolge ein Gemisch vorliegen. Auf Grund des chemischen Verhaltens und der angeführten Analysendaten könnte es sich möglicherweise um 5- oder 6-Bromvanillin, bzw. einem Gemisch der beiden Isomeren mit Beimengungen geringer Mengen eines Dibromvanillins handeln. Der sich aus den Analysendaten berechnende Prozentsatz an Dibromvanillin geht aus der nachstehenden Tabelle hervor:

Mono-Brom-Vanillin Ber.	Di-Brom-Vanillin Ber.	Gef.	% Di-Brom-Vanillin in Mono-Brom-Vanillin
C 41,56	C 30,98	C 39,47	19,7
H 3,05	H 1,95	H 2,88	15,4
Br 34,6	Br 51,57	Br 37,3	15,9
OCH ₃ 13,46	OCH ₃ 10,01	OCH ₃ 13,03, 13,11	12,6, 9,3
			Mittelwert 14,6

Untersuchung von *B* (chloroformlöslicher Anteil).

Der *Kobalthydroxydabbau* von 10 g *B* ergab eine Ausbeute von 0,35 g festen Rohphenolen, welche sich nur zum geringen Teil im Vakuum sublimieren ließen. Die hierbei erhaltenen Kristalle schmolzen unscharf bei 124 bis 150°. Der Säureanteil bestand aus 0,5 g eines braunen Öls, welches sich nicht sublimieren ließ.

Wie orientierende Vorversuche gezeigt hatten, setzten bei dem Versuch, das Rohbromid *B* im Hochvakuum zu destillieren, sehr bald Zersetzungserscheinungen ein. Um zu besser destillierbaren Substanzen zu gelangen, versuchten wir, das Ausgangsprodukt zu methylieren. Beim Erwärmen desselben mit zirka 5%igem wäßrigen Alkali löst sich der größte Teil der Substanz allmählich mit dunkler Farbe. Jedoch konnten nach zweimaliger Einwirkung von Dimethylsulfat bei einem Ansatz von 17 g *B* nur 1,4 g neutrale Bestandteile aus der wäßrigen Lösung isoliert werden.

Bei der Hochvakuumdestillation dieses Produktes ging nach kurzem Vorlauf zwischen 90 bis 140° ein Öl über, welches kristallin erstarrte und sich nach Abpressen auf Ton aus Alkohol umkristallisieren ließ. Die dreimal umkristallisierte Substanz enthielt kein Brom mehr und bildete weiße verfilzte Nadelchen vom konst. Schmp. 53 bis 55°. Zur Analyse reichte die Menge nicht aus.

Zerlegung des Rohbromids B in einen neutralen, einen sauren und einen phenolischen Anteil. Die Abtrennung der Säuren erfolgte durch Schütteln der Ätherlösung von 42 g *B* mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung. Hierbei bildet sich eine schwarzbraune Schmiere, welche in Äther nicht mehr löslich ist und nach dem Trocknen zu einer festen amorphen Masse erstarrt. Die Bicarbonatlösung wurde angesäuert und über Nacht mit Äther extrahiert. Es hinterblieben nach Trocknen und Verdampfen des Äthers 6 g eines dunklen Öls, in dem sich nach längerem Stehen Kristalle abzuscheiden begannen.

Die nach dem Behandeln mit Bicarbonat hinterbliebene ätherische Lösung wurde nun mit Natronlauge (zirka 5%ig) mehrmals ausgeschüttelt und aus der wäßrig-alkalischen Lösung durch Ansäuern und Ausäthern die *Phenole* als dunkles, viskoses nicht kristallisierendes Öl erhalten.

Der nach Trocknen und Abdampfen der restlichen Ätherlösung hinterbliebene Rückstand bildet den *neutralen Anteil*, ein hellbraunes, zum Teil erstarrtes Öl von eigenartigem Geruch (10,4 g).

Hochvakuumdestillation des Neutralteils. 10,4 g wurden nach längerem Trocknen im Vakuum bei 0,02 mm destilliert: Zwischen 30 bis 60° (Innentemperatur) ging ein farbloses, leicht bewegliches Öl über (6,5 g), das in Kohlendäureschnee kondensiert wurde. Die zwischen 60 bis 80° übergehenden Anteile waren äußerst gering und nur zu einem geringen Teil

erstarrt. Bei weiterer Steigerung der Temperatur nahmen die Zersetzungserscheinungen immer mehr überhand.

Die tiefere Fraktion wurde unter gewöhnlichem Druck nochmals destilliert, wobei nach kurzem Vorlauf der Siedepunkt konstant auf 144 bis 146 blieb. Die Substanz trübte sich beim Stehen am Licht und färbte sich gelblich. Diese Eigenschaften sowie das offenbar hohe spezifische Gewicht, das Verhalten gegen Lösungsmitteln und der eigentümliche Geruch ließen auf die Anwesenheit von *Bromoform* schließen. Der Schmelzpunkt des durch dreimalige Destillation gereinigten Produkts lag zwischen 7 bis 9° (7,5°, Literatur: 7,5, 7,8, 9°).

CHBr₃ Ber. C 4,75, H 0,40, Br 94,85.
 Gef. C 4,94, 4,86, H 0,57, 0,52, Br 94,5.

Zusammenfassung.

Um die Halogenierung der Ligninsulfosäure zu studieren, wurden Bromierungsversuche an Modells-substanzen unternommen.

Propioguajacon- α -sulfosaures Natrium ergab in siedendem Chloroform mit überschüssigem Brom unter vollständiger Abspaltung der Sulfo-gruppe 5-Brom- α, α -dibrompropioguajacon in guter Ausbeute. Die Stellung der Halogenatome wurde durch Abbau und Diketonbildung festgelegt. Die analoge Bromierung von Propioguajacon ergab das 5-Brom- α -brompropioguajacon.

Ist die p-ständige Phenolgruppe veräthert, so tritt das Brom in 6-Stellung in den Kern. Es bildet sich so aus Propioveratron- α -sulfosaurem Natrium das 6-Brom- α, α -dibrompropioveratron.

Ist der Kern nicht substituiert, tritt, wie die Bromierung von Phenylaceton- α -sulfosaurem Natrium und Zimtaldehydhydro-sulfosaurem Barium zeigte, kein Halogen in den Kern.

Ligninsulfosaures Natrium, dargestellt durch Chinolinfällung aus Sulfitschlempe, wurde bei analoger Bromierung zur Hälfte in Chloroform löslich, wobei sich in diesem Anteil die Sulfo-gruppen abgespalten hatten. Diese Substanz läßt sich in einen sauren, phenolischen und neutralen Anteil zerlegen. Der neutrale besteht größtenteils aus Bromoform, der saure Anteil ist teilweise kristallin. Der im Chloroform nicht lösliche Anteil, der wahrscheinlich eine bromierte Sulfosäure darstellt, ergab beim oxydativen Abbau gut kristallisierbare Substanzen, die vermutlich ein Gemisch verschiedener halogener Vanilline darstellen, für welches sich ein Trennverfahren in Ausarbeitung befindet. Die Versuche werden fortgesetzt.

Herrn Prof. A. v. Wacek möchten wir an dieser Stelle für seinen wissenschaftlichen Rat unseren besten Dank aussprechen.