

Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäuren. I.

(Hydrolyseversuche an Modellsubstanzen.)

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

Von K. Kratzl und I. Khautz.

(Eingelangt am 12. Dez. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Dez. 1946.)

Die Forschung über die Konstitution der Ligninsulfosäure hat bisher nur über die Kernstruktur exakte Ergebnisse gezeigt. Man hat nämlich durch oxydativen Abbau¹ gegen 20% Vanillin isolieren können. Über die Struktur in der Seitenkette ist man über Vermutungen nicht hinausgekommen. *H. Hibbert*² isolierte durch alkalische Hydrolyse der Ligninsulfosäure Vanillin und Acetovanillon sowie aus methylierter Ligninsulfosäure Veratrumaldehyd. Er brachte damit den Beweis, daß die Ligninsulfosäure eine freie p-ständige Phenolgruppe besitzt. Er vermutet, daß in der Seitenkette unter Abspaltung der Sulfogruppe und Austausch gegen Hydroxyl ein *Aldol* entsteht, das sich reversibel in seine Carbonylkomponenten spaltet.

Später isolierte er aus dem Holz durch Äthanololyse das α -Oxypropionguajacon, welches ein *Acyloin* zwischen Vanillin und Acetaldehyd darstellt³. Weiters wurde schon lange vorher von *P. Klason*⁴ als Baustein des Lignins der Koniferylalkohol, also ein Körper mit *isolierter* Doppelbindung in Betracht gezogen. Auch nach den Formelbildern *K. Freuden-*

¹ *K. Freudenberg, W. Lautsch und K. Engler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 167 (1940).

² *G. H. Tomlinson und H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 345, 348 (1936). — *H. Hibbert, L. K. Buckland und G. H. Tomlinson*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 597 (1937). — *F. Leger und H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 565 (1938).

³ *A. B. Cramer, M. J. Hunter und H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 509 (1939). — *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 725 (1939).

⁴ *P. Klason*, Archiv för Kemi. min. och. geol. **3**, 1–20 (1908); Chem. Zbl. **1908 II**, 1302; Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 448 (1922); **56**, 300 (1923); **58**, 325 (1925); **65**, 625 (1932). Cellulosechemie **10**, 113 (1932).

bergs⁵ wären die ersteren zwei Typen (Aldol und Acyloin) in Betracht zu ziehen.

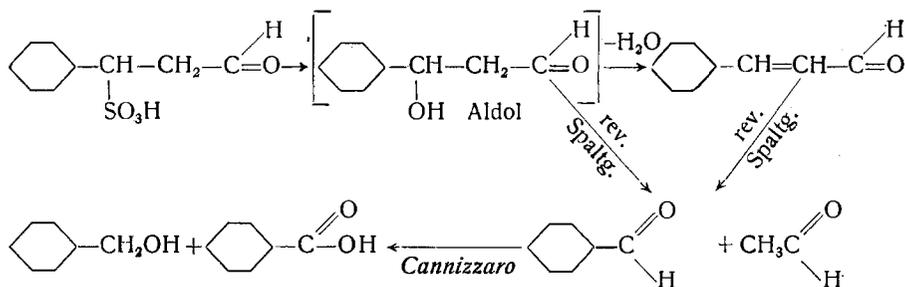
Die Bildung von Veratrumaldehyd bei alkalischer Hydrolyse von methylierter Ligninsulfosäure fordert, daß die Anordnung der funktionellen Gruppen in der Seitenkette auch allein für die Aufspaltbarkeit der Aldehydgruppe verantwortlich ist⁶ und nicht wie im Falle der Oxydation die p-ständige Phenolgruppe von ausschlaggebender Bedeutung ist. Ligninsulfosäuren geben, wenn auch in geringerer Ausbeute bei der Behandlung mit Alkali allein, ohne Druck und ohne Zusatz von oxydierendem Nitrobenzol Vanillin.

Es gibt also offenbar zwei sich im Prinzip unterscheidende Typen bei der alkalischen Behandlung. Damit ist ein Weg gegeben, eine feinere Unterscheidung treffen zu können, denn man kann bei den Modellsubstanzen⁷ jetzt jene aussuchen, die in vermutlich gleicher Reaktionsweise wie die Ligninsulfosäuren sowohl beim oxydativen Abbau als auch bei der Hydrolyse Vanillin ergeben.

Tatsächlich gibt eine große Zahl von Modellsubstanzen bei der Druckoxydation auf jeden Fall Vanillin, bei der Hydrolyse aber nicht.

Deshalb wurden die nach den bisherigen Forschungen in Betracht kommenden Typen (Aldol-, Acylointypus sowie Doppelbindungen) jetzt besonders in bezug auf ihr Reaktionsvermögen gegen hydrolysierendes Alkali allein unter Ausschluß von Sauerstoff untersucht. Die Oxydation dieser Verbindungen wurde schon früher beschrieben⁶.

Die Versuchsergebnisse der folgenden Hydrolysen der einzelnen Gruppen sind in Tabellen zusammengefaßt. Die Spaltung der Zimtaldehydhydro-sulfosäure z. B. verläuft folgendermaßen:



⁵ K. Freudenberg, M. Meister und E. Flickinger, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 500 (1937).

⁶ A. v. Wacek und K. Kratzl, Cellulosechemie **20**, 108 (1942); Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 981, 1209 (1943).

⁷ 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). — K. Kratzl, H. Däubner und U. Siegens, Mh. Chem. **77**, 146 (1947).

Aldoltypus (Tabelle 1).

Als erste Substanz wurde die Zimtaldehydhydrosulfosäure (Nr. 1) wie beschrieben hydrolysiert. Dabei wurden etwa 10,8% Benzylalkohol und gegen 20% Benzoesäure erhalten (*Cannizzaro*). Die Sulfosäure spaltet somit bei der Alkalibehandlung Sulfid ab und geht in den Zimtaldehyd über. Auch dieser (Nr. 2) gibt bei diesen Bedingungen große Mengen Benzylalkohol und Benzoesäure. Zimtaldehyd lagert 1 Mol Wasser an und geht in das unbeständige Aldol aus Benzaldehyd und Acetaldehyd über. Durch das starke Alkali verfällt ersterer der *Cannizzar*schen Reaktion, während der Acetaldehyd zu einem festen, spröden Körper verharzt. Destilliert man den sich bildenden Benzaldehyd kontinuierlich mit Wasserdampf ab, so wird er der weiteren Einwirkung des Alkali entzogen und kann als solcher isoliert und bestimmt werden. Eine ähnliche Spaltung des Zimtaldehyds ist schon seit langem bekannt. *C. M. v. Marle* und *B. Tollens*⁸ untersuchten die Einwirkung von Formaldehyd und Kalk auf Zimtaldehyd bei 40°. Sie erhielten Pentaerythrit, der durch Kondensation des gebildeten Acetaldehyds mit Formaldehyd entstanden war. Zimtaldehydhydrosulfosäure wird bei der Hydrolyse mit Kalk, wie wir feststellten, nicht gespalten. Es schützt somit die Sulfogruppe (Verhinderung der Aldolbildung), die unter diesen Bedingungen stabil ist, das Molekül vor dem Zerfall. Bemerkenswert erscheint, daß wir auch aus Ligninsulfosäure unter diesen milden Bedingungen kein Vanillin erhalten konnten.

Die an sich schwache Alkalität des Natriumsulfits (Na_2SO_3) genügte übrigens beim Zimtaldehyd auch, um eine Spaltung zu erreichen (Nr. 4), allerdings arbeiteten wir hier nicht unter den Normbedingungen, sondern unter Druck, ähnlich dem *Kepra*-Verfahren⁹. Bei dieser Behandlung zerfällt der Zimtaldehyd zu ungefähr 4% in Benzoesäure.

Die Hydrolysen verlaufen am übersichtlichsten mit wäßriger Lauge. Mit alkoholischer Lauge oder mit Natriumäthylat tritt meist Verharzung ein.

Der durch drei Methoxygruppen substituierte Zimtaldehyd (Nr. 9) ergab bei der Hydrolyse große Mengen 3,4,5-Trimethylgallussäure, die wahrscheinlich durch Disproportionierung des methylierten Syringaaldehyds entstanden sind. Dieser Versuch erscheint bemerkenswert, da *H. Hibbert*¹⁰ aus Hartholzigninsulfosäure durch Hydrolyse neben Vanillin Syringaaldehyd erhalten konnte.

Auch bei dem Anlagerungsprodukt von Bisulfid an Vanillalacetone (Nr. 7) sowie beim Vanillalacetone (Nr. 6) selbst wurden große Mengen Vanillin erhalten.

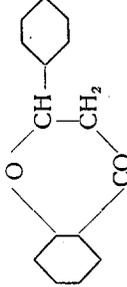
Als weitere Modellsulfosäure wurde die β -Vanilloyl-3,4-dimethoxyphenyläthyl- α -sulfosäure (Nr. 8) untersucht. Als Zwischenprodukt muß hierbei die Stufe der Chalkone durchlaufen werden. Dieses Verkettungsprinzip und seine Stabilität gegen Alkali wurden vor einigen Jahren von *A. v. Wacek*

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1347 (1903).

⁹ *E. Hägglund*, Holzchemie 2. Aufl. Akad. Verl. Ges. Leipzig 1939, S. 325.

¹⁰ *A. Bell, W. L. Hawkins, G. F. Wright* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 598 (1937).

Tabelle 1.

| Nr. | Formel | Name | Abbauprodukte der Hydrolyse | in % | Abbauprodukte der Druck- oxydation*) | | Anmerkungen |
|-----|---|---|------------------------------------|--------------|--|---------|--|
| | | | | | % Ald. | % Säure | |
| 1 |  | Zimtaldehyd- hydrosulfosäure | Benzyl- alkohol Benzoessäure | 10,8 19,2 | — | — | Ba-Salz + Wofatig (KS) |
| 2 |  | Zimtaldehyd | Benzyl- alkohol Benzoessäure | 27,3 43,8 | 0,5 | 86 | |
| 2a | $(\text{Cyclohexyl-CH=CH-CHO})_x$ | Polym. Zimt- aldehyd | Benzoessäure | 1,5 | — | — | |
| 3 |  | Zimtaldehyd- hydrosulfosäures Barium | Benzoessäure | — | 1 | 81 | Mit 24 % NaOH und Wasserdampf dest.: 5,3 % Benzaldehyd |
| 4 | $\text{Cyclohexyl-CH=CH-CHO} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ | Zimtaldehyd + Natrium- sulfid | Benzoessäure | 14,7 | — | — | a) Mit Na ₂ SO ₃ unter Druck 160°: 3,6% Ben- zoessäure. — b) Wie a) + Hydrolyse: 14,7 % Benzoessäure |
| 5 |  | Flavanon | Benzoessäure | 10,2 | — | — | |

| | | | | | | | |
|----|--|---|---|-----------------------------|---|---|--|
| 6 | | Vanillalacetone | Vanillin | 32,2 | — | — | |
| 7 | | Bisulfiteverbind. des Vanillalacetons- α -sulfosauren Na | Vanillin | 57 | — | — | |
| 8 | | β -Vanilloyl-3,4-dimethoxyphenyläthyl- α -sulfosäure | Veratrylalkohol Veratrum-säure Acetovanillin Ion | 21,6 61,5 72 (roh) | — | — | |
| 9 | | 3,4,5-Tri-methoxyzimtaldehyd | 3,4,5-Tri-methyl-gallussäure | 42,5 | — | — | |
| 10 | | Propioveratron- β -sulfosaures Na | (Arylvinylketon) x? | 82 | — | — | Kein Acetoveratron |
| 11 | | Zimtsäure | | — | — | — | Bei Hydrolyse 20% Zimtsäure zurück-erhalten |
| 12 | | Ferulasäure | | — | — | — | Bei Hydrolyse 37,5% und 58,8% Ferula-säure zurück-erhalten |

*) Die Ergebnisse der Druckoxydation sind aus den Tabellen der Arbeiten von A. v. Wacek und K. Kratzl¹⁷ entnommen.

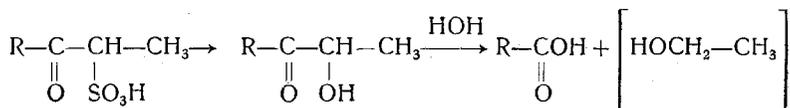
Tabelle 2.

| Nr. | Formel | Name | Abbauprodukte der Hydrolyse | in % | Abbauprodukte der Druckoxydation | | Anmerkungen |
|-----|--------|----------------------------------|-----------------------------|------|----------------------------------|--------------------|--|
| | | | | | % Ald. | % Säure | |
| 13 | | Phenylacetylcarbinol | 0 | 0 | — | — | |
| 14 | | Phenylacetone-α-sulfosaures Na | 0 | 0 | 0 | Sp. | |
| 15 | | Propiophenon-α-sulfosaures Na | Benzoessäure | 48 | 0 | 52 (Oxal-säure 11) | Mit 4 % NaOH und Wasserdampfdest.: 11,3 % Benzoesäure. Kein Benzaldehyd |
| 16 | | Benzoin | Benzoessäure | 47 | — | — | Bei einem größeren Ansatz: 42% Benzoesäure |
| 17 | | Guajacylacetone-α-sulfosaures Na | 0 | 0 | 45 | Sp. | |
| 18 | | α-Oxypropiovanillin | 0 | 0 | 26 | 19 (Oxal-säure 8) | |
| 19 | | Propioguajacon-α-sulfosaures Na | 0 | 0 | 31 | 5 (Oxal-säure 21) | Keine Vanillinsäure (etwas harzig) |
| 20 | | Propioveratron-α-sulfosaures Na | Veratrum-säure | 11 | 0 | 31 | Mit 4 % NaOH und Wasserdampfdest.: kein Veratrumaldehyd. Mit 24 % Lauge kein Veratrylalkohol |

(Nr. 15 und Nr. 20). Die zuerst naheliegende Vermutung, daß die Säuren hier ebenfalls durch eine *Cannizzarosche* Reaktion entstanden seien, konnte dadurch leicht widerlegt werden, daß hier in keinem Fall die entsprechenden Alkohole isoliert werden konnten. Um ganz sicher zu gehen, wandten wir eine sehr milde Hydrolyse (4 %ige Lauge) an und destillierten den eventuell sich bildenden Veratrum- bzw. Benzaldehyd mit Wasserdampf in eine Vorlage, wo diese bestimmt werden konnten. Sowohl bei der Propioveratron- α -sulfosäure (Nr. 20) als auch bei der Propiophenon- α -sulfosäure (Nr. 15) konnten *keine* Aldehyde als Zwischenprodukte isoliert werden. Bei der vorher beschriebenen Chalkonsulfosäure (Nr. 8), die dem Aldoltypus angehört, wurden bei dieser Behandlung über 90 % Aldehyd isoliert.

Auch beim Benzoin (Nr. 16) selbst wurde diese Spaltung zur Säure bemerkt. Schon recht frühzeitig hatte man sich mit der Einwirkung von starken Alkalien auf Benzoin beschäftigt¹⁶.

E. Knoevenagel und *J. Arndt*¹⁷ fanden, daß Benzoin erst mit sehr starken Alkalien unter Luftabschluß in Benzoesäure und Benzylalkohol zerfällt, wobei der Benzylalkohol aus der zweiten Molekülhälfte stammt. Sie schlossen auf eine Art Säurespaltung, die analog zur Säurespaltung des Acetessigesters verlaufen sollte. Die hydrolytische Spaltung trat neben der Ketogruppe ein. So lieferte Desoxybenzoin in gleicher Reaktion Benzoesäure und Toluol. Wir haben es bei unseren Sulfosäuren wahrscheinlich mit derselben „Säurespaltung“ zu tun, die auf folgende Art verlaufen kann:



(R = Phenyl oder Veratryl)

Entscheidend ist, daß bei der Säurespaltung kein Aldehyd gebildet wird. Ist der Rest durch p-ständiges freies Phenol substituiert, so tritt bei der analogen Verbindung (Nr. 19) auch die Säurespaltung in den Hintergrund.

Die Acyloinkondensation ist somit bei diesen Versuchsbedingungen, zum Unterschied von der Aldolkondensation, nicht reversibel, das heißt es findet keine Aufspaltung in die Aldehydkomponenten statt. Befindet sich bei den Acyloinen oder den entsprechenden Sulfosäuren das Carbonyl in α -Stellung zum Phenyl, so tritt „Säurespaltung“ ein (Nr. 15, 16, 20). Acyloine, bzw. die sich daraus ableitenden Sulfosäuren isomerer Struktur, die das Carbonyl in β -Stellung zum Kern haben, ergeben bei der Hydrolyse weder Aldehyde noch Säuren (Nr. 13, 14). P-ständig freies Hydroxyl scheint

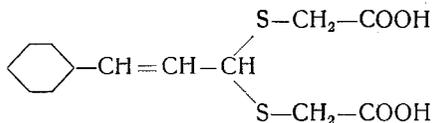
¹⁶ *H. Klinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1868 (1886).

¹⁷ Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1982 (1902).

auch die Säurespaltung zu verhindern (Nr. 19), während bei der oxydativ-alkalischen Spaltung, die nach unserer Anschauung⁷ vom Ende der Kette wirksam ist, diese Gruppe sehr fördernd wirkt.

Isolierte Doppelbindung (Tabelle 3).

Um eine Modells substanz für das Thioglykolsäurelignin, das nach *B. Holmberg*¹⁸ in vermutlich gleicher Weise wie die Ligninsulfosäure gebildet wird, zu erhalten, unterwarfen wir den Zimtaldehyd einer Kondensation mit Thioglykolsäure. Wir erhielten in spontaner Reaktion ein gut kristallisierendes Produkt. Der gleiche Körper wurde aus Zimtaldehyd und Thioglykolsäure in 2n-Salzsäure unter den Bedingungen, die *B. Holmberg* bei der Darstellung des Thioglykolsäurelignins angibt, erhalten (Nr. 22). Diese Produkte scheinen mit der Cinnamalbithioglykolsäure



die bei der gleichen Temperatur schmilzt, identisch zu sein. Es ist somit unter Austritt von 1 Mol Wasser Merkaptaalbildung eingetreten. Bei der Hydrolyse ergab dieses Produkt keine Aufspaltung zur Benzoesäure.

Es tritt bei der Hydrolyse offenbar keine Abspaltung von Merkaptosäure und Regeneration des Aldehyds ein. Es liegt also dann ein System mit isolierter Doppelbindung vor. Solche Körper sind allgemein der hydrolytischen Aufspaltung nicht mehr zugänglich. Es wird z. B. die Phenylpropan- α -sulfosäure, bei deren Spaltung durch Dehydratisierung des Phenyläthylcarbinols intermediär Methylstyrol entstehen sollte, nicht aufgespalten, sondern zum überwiegenden Teil unverändert zurückerhalten (Nr. 23).

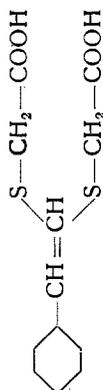
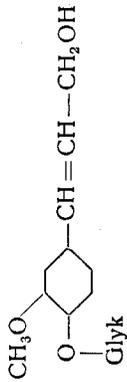
Auch Zimtalkohol (Nr. 21) ließ sich nicht hydrolysieren. Für die Ligninchemie besonders bemerkenswert erscheint, daß sich die analoge Verbindung, das *Koniferin* (Nr. 24), nicht zu Vanillin hydrolysieren läßt.

Von den zu untersuchenden Typen erwies sich somit nur der *Aldol*-typus, der aus echten Carbonylverbindungen entstanden ist, als reversibel spaltbar. Die anderen Bindungsarten, die für Ligninsulfosäure zur Diskussion standen, wie Acylointypus und die isolierte Doppelbindung, haben als Modellgruppierungen für den Teil der Ligninsulfosäure, der nur durch Hydrolyse allein Vanillin ergibt, auszuscheiden.

Umgekehrt wird, wie aus diesen Modellversuchen hervorgeht, der Aldoltypus, den *H. Hibbert* für die Ligninsulfosäure seinerzeit weitblickend gefordert hat, als Bauprinzip der Seitenkette eines Teiles der Ligninsulfosäuren sehr wahrscheinlich gemacht.

¹⁸ Ing. Vet. Akad. Handl. 1930, Nr. 103; Svensk. Pappers Tidn. 39, Kongreßnr. S. 113 (1936).

Tabelle 3.

| Nr. | Formel | Name | Abbauprodukte der Hydrolyse | in % | Abbauprodukte der Druck- oxydation | | Anmerkungen |
|-----|---|---------------------------------------|--------------------------------|------|--|---------|---|
| | | | | | % Ald. | % Säure | |
| 21 |  | Zimtalkohol | 0 | 0 | — | — | 80 % Zimtalkohol zurückzerhalten |
| 22 |  | Cinnamal- bisthio glykol- säure | 0 | 0 | — | — | |
| 23 |  | Phenylpropan- α -sulfosäure | 0 | 0 | 0 | 0 | Bei Alkalikochung 77 % der Sulfosäure zurückzerhalten |
| 24 |  | Koniferin | 0 | 0 | — | — | Teilweise Verharzung |

Das Vorkommen dieses Typus in der Ligninsulfosäure wird auch durch die Vorgänge, mit deren Hilfe wir uns über die Sulfittierung des Lignins genauere Vorstellungen zu machen versuchten¹⁹, erhärtet.

Darüber und über die Hydrolysierbarkeit verschiedener Lignine wird in einer 2. Mitteilung berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Die Normbedingungen für die Alkalihydrolyse waren folgende: 3 g Substanz wurden mit 100 ccm 24% iger Natronlauge 19 Stunden lang im sauerstofffreien Stickstoffstrom am Rückflußkühler gekocht. Die nun folgende Aufarbeitung richtete sich nach den zu erwartenden Abbauprodukten. So wurde die alkalische Lösung ausgeäthert, um Aldehyde oder Alkohole zu identifizieren, oder mit Salzsäure angesäuert und mit Äther oder Benzol extrahiert, wenn Säuren zu isolieren waren. Zur Gewinnung von phenolischen Aldehyden (Vanillin) wurde eine etwas modifizierte *Hibbertsche Methode*² angewendet.

Die angegebenen Zahlen der Hydrolysenabbauprodukte sind nur innerhalb weiter Grenzen reproduzierbar, wie aus den durchgeführten Parallelversuchen ersichtlich ist. Für uns war wesentlich, ob ein Typus sich aufspalten läßt oder nicht. Bei den angegebenen Zahlen handelt es sich um bereits weitgehend reine Abbauprodukte, die nach nochmaligem Umkristallisieren oder Sublimieren meist schmelzpunktsrein waren und zur Mischprobe Verwendung fanden.

Folgende Modellsubstanzen wurden einer Alkalihydrolyse unter den oben beschriebenen Bedingungen unterworfen:

Aldoltypus.

Nr. 1. *Zimtaldehydsulfosäure*: Die Säure wurde durch Behandlung mit Wofatit KS aus dem Bariumsalz in Freiheit gesetzt und hydrolysiert. Die alkalische Lösung roch deutlich nach Benzaldehyd. Durch 24stündige Extraktion mit Äther konnten einmal 7%, ein andermal 9% Benzylalkohol erhalten werden, den wir als Phenylurethan identifizierten. Als saurer Anteil ergaben sich 12,7% bzw. 16,4% Benzoesäure.

Nr. 2. *Zimtaldehyd*: Aus 3 g frisch destilliertem Zimtaldehyd wurden nach der Kochung von 1,5 g Harz abfiltriert und aus der alkalisch ausgeätherten Lösung 0,3 g, d. s. 25% Benzylalkohol gewonnen. Als sauren Anteil erhielten wir 0,7 g = 50,7% Benzoesäure. Bei einem größeren Ansatz wurden aus 20 g Zimtaldehyd 7,5 g Harz, 2,4 g = 29,6% Benzylalkohol und 3,4 g = 37% Benzoesäure erhalten. Wir versuchten, Zimtaldehyd auch mit 4% igem Natriumäthylat und ein 2. Mal mit 4% iger alkohol. Kalilauge im Stickstoffstrom 19 Stunden lang zu kochen, erhielten aber in beiden Fällen nur verharzte Produkte.

¹⁹ K. Kratzl, H. Däubner und U. Siegens, Mh. Chem. 77, 146 (1947).

Nr. 2a. *Polymerisierter Zimtaldehyd*: 30 g Zimtaldehyd wurden 51 Stunden lang im Quarzgefäß auf 100° erwärmt, dabei 17 Stunden lang mit kurzwelligem Licht (UV) bestrahlt und dann noch 142 Stunden auf 120° erwärmt. Das entstandene Produkt wurde in Äther aufgenommen und zur Entfernung von Zimtsäure mit gesättigter Natriumbikarbonatlösung ausgeschüttelt, aus der beim Ansäuern Zimtsäure ausfiel und isoliert wurde. Geringe Mengen Zimtaldehyd wurden durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit gesättigter Natriumbisulfidlösung entfernt. Die Bisulfidlösung wurde mit Soda neutralisiert und eine halbe Stunde zum Kochen erhitzt (Rückflußkühler), dann ausgeäthert und getrocknet; beim Destillieren im Vakuum gingen nur einige Tropfen Zimtaldehyd über. Der gleiche Arbeitsgang wurde mit der ätherischen Lösung des Polymerisationsprodukts noch einmal wiederholt, Zimtsäure und Zimtaldehyd konnten aber nicht mehr nachgewiesen werden. Die Ausbeute an polymerisiertem Zimtaldehyd betrug 13,3 g (teerartig). Das ganze Produkt wurde nun der Alkalihydrolyse unterworfen, wobei 12,1 g, d. s. 90% des alkaliumlöslichen polym. Zimtaldehyds zurückgewonnen wurden. Als sauren Anteil erhielten wir 1,1 g eines harzigen Produkts, aus dem 0,2 g = 1,5% Benzoesäure (Schmp. 120 bis 121°) heraussublimiert werden konnten.

Nr. 5. *Flavanon*: 2,5 g Substanz (Schmp. 73—74°) wurden hydrolysiert, von 2,2 g eines alkaliumlöslichen Produktes abgesaugt. Als Säureanteil erhielten wir 0,3 g verharztes Produkt, aus dem 0,07 g = 10,2% Benzoesäure heraussublimiert wurden.

Nr. 6. *Vanillalaceton*: Nach der von uns, wie oben beschrieben, etwas abgeänderten *Hibbertschen* Methode wurden aus 3 g Substanz 1,3 g Vanillin-m-nitrobenzhydrazon, Schmp. 213°, d. s. 0,7 g Vanillin = 30,4% d. Th. erhalten. Bei einem 2. Versuch fanden wir 34% Vanillin.

Nr. 7. *Bisulfitverb. des Vanillalaceton- α -sulfosauren Na*: Aus 1,5 g Substanz erhielten wir 0,65 g Vanillin-m-nitrobenzhydrazon, d. s. 0,31 g = 54,7% Vanillin.

Nr. 8. *β -Vanilloyl-3,4-dimethoxy-phenyläthyl- α -sulfosäure*: 3 g Substanz ergaben nach der Alkalikochung aus der alkal. ausgeätherten Lösung 0,2 g eines teilweise kristallisierten Öls. Dieses ließ sich als Veratrylalkohol folgendermaßen identifizieren¹¹: Wir digerierten das Produkt mit der 10fachen Gewichtsmenge konz. Salzsäure einige Stunden am Wasserbad. Nach dem Erkalten wurde von einem weißen, krist. Produkt abgesaugt, das mit Wasser gewaschen, getrocknet und schließlich aus Alkohol umkristallisiert wurde (0,2 g = 0,13 g Veratrylalkohol). Die weißen Nadeln schmolzen unter Zersetzung bei 222—224° und auch die Analyse deutet auf das 2,3,6,7-Tetra-methoxy-9,10-dihydroanthracen hin. Auf diese Weise konnten 21,6% Veratrylalkohol nachgewiesen werden.

In die alkalische Lösung wurde sodann 1 Stunde lang ein lebhafter CO₂-Strom eingeleitet, wobei ein grauweißer, flockiger Niederschlag ausfiel. Nach dem Ausäthern wurde noch einmal über Nacht CO₂ durchgeleitet und abermals ausgeäthert. Aus diesen Ätherauszügen wurden 0,8 g eines gelblichen Öls erhalten, das bald kristallisierte. Dieses Produkt wurde sublimiert. Bei einer Badtemp. von 75—80° destillierte ein Öl, bei 135°

sublimierten lange weiße Nadeln (Schmp. 109–111°), die mit Ligroin gewaschen und dann aus Wasser umkristallisiert den Schmp. des Acetovanillons 114–115° zeigten. Als Säure fanden wir 0,6 g Veratrumsäure, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei 181–182° schmolz, der Mischschmp. mit synthet. Veratrumsäure lag bei derselben Temp. 0,4 g, d. s. 61,5% Veratrumsäure würden so rein erhalten.

Nr. 9. *3, 4, 5-Trimethoxyzimtaldehyd*: Aus 1 g Substanz wurden nach der Hydrolyse im alkal. Teil 0,2 g eines nicht näher untersuchten Öls und im sauren Teil 0,5 g eines festen Produkts erhalten, aus dem nach zweimaligem Sublimieren bei 150–160° Badtemp. 0,2 g = 42,5% 3,4,5-Trimethylgallussäure (Schmp. 166–167°) isoliert wurden. Der Mischschmp. mit synthet. Säure zeigte keine Depression.

Nr. 10. *Propioveratron-β-sulfosaures Na*: 1,5 g Substanz wurden hydrolysiert und ergaben 0,8 g eines weißen Harzes, aus dessen Analyseergebnissen man auf ein polymeres Arylvinylketon schließen konnte. Im alkal. ausgeätherten Teil blieb nach Abdestillieren des Äthers nichts zurück. Es konnte auch im sauren Anteil keine Veratrumsäure gefunden werden.

| | | | |
|----------------------|-----------------------------|----------------------|---------------|
| Vinylveratron: | $C_{11}H_{12}O_3$ (192,206) | Ber. C 68,73, | H 6,29. |
| β-Oxypropioveratron: | $C_{11}H_{14}O_4$ (210,222) | Ber. C 62,84, | H 6,71. |
| Acetoveratron: | $C_{10}H_{12}O_3$ (180,196) | Ber. C 66,65, | H 6,71. |
| | | Gef. C 68,20, 68,01, | H 6,57, 6,60. |

Nr. 11. *Zimtsäure*: Wir konnten keinerlei Spaltprodukte isolieren.

Nr. 12. *Ferulasäure*: In 2 Parallelversuchen konnte kein Vanillin, sondern 37,5 und 58,8% Ferulasäure wiedererhalten werden.

Acylointypus.

Nr. 13, 14, 17. *Phenylacetylcarbinol, Phenylaceton-α-sulfosaures Na, Guajacylaceton-α-sulfosaures Na*: Hier konnten wir keinerlei Spaltprodukte isolieren.

Nr. 15. *Propiophenon-α-sulfosäure*: Aus 2 Parallelversuchen wurden 51,6% und 45% Benzoesäure erhalten, jedoch keine Aldehyde oder Alkohole.

Nr. 16. *Benzoin*: Aus 3 g Substanz wurden 47%, aus 20 g Substanz 42% Benzoesäure gewonnen, beide Werte aus den Rohprodukten berechnet.

Nr. 18. *α-Oxypropiovanillon*: Hier konnte nur spurenweise Vanillin gefunden werden.

Nr. 19. *Propioguajacon-α-sulfosaures Na*: Weder Vanillin noch Vanillinsäure konnten isoliert werden.

Nr. 20. *Propioveratron-α-sulfosäure*: Nach der Hydrolyse konnten aus 3 g Ausgangssubstanz 0,2 g = 11% Veratrumsäure Schmp. und Mischschmp. 181–182° gewonnen werden. Keinerlei aldehyd. oder alkohol. Anteile.

Isolierte Doppelbindung.

Nr. 21. *Zimtalkohol*: In 2 Parallelversuchen wurden übereinstimmend 80% Zimtalkohol wiedergewonnen. Es konnten keinerlei Spaltprodukte erhalten werden.

Nr. 22. *Cinnamalbisthioglykolsäure*: Als sauren Anteil erhielten wir aus 5 g Substanz 4,3 g eines klebrigen Produkts, das nicht kristallisierte und aus dem keine Benzoesäure heraussublimiert werden konnte. Eine kleine Probe des klebrigen Produkts wurde mit etwas Benzoesäure vermischt. Bei der darauffolgenden Sublimation wurde die Benzoesäure wiedererhalten.

Nr. 23. *Phenylpropan- α -sulfosäure*: Es konnten keinerlei Spaltprodukte, jedoch 2,3 g der Ausgangssubstanz isoliert werden. Letztere wurde durch Fällung mit 10% iger Benzylthiuroniumsalzlösung identifiziert.

Nr. 24. *Koniferin*: Wir fanden nach der Hydrolyse kein Vanillin.

Einige Modellbausteine unterwarfen wir einer Kochung mit verd. 4% iger Natronlauge und destillierten mit Wasserdampf den Aldehyd entsprechend seiner Bildung ab. Durch Zutropfenlassen von Wasser wurde immer auf dem gleichen Volumen gehalten. Alle 2 – 3 Stunden wurde die Vorlage gewechselt und der Aldehyd als m-Nitrobenzhydrazon identifiziert. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug ca. 150 ccm pro Stunde. Wir untersuchten so folgende Substanzen:

Nr. 3. *Zimtaldehydhydrosulfosaures Barium*: Hier änderten wir die Methode dahin ab, daß wir mit 24% iger NaOH im Stickstoffstrom kochten, den gebildeten Benzaldehyd unter Stickstoff überdestillierten und dann als Phenylhydrazon identifizierten. 5,3% Benzaldehyd wurden so erhalten.

Nr. 8. *β -Vanilloyl-3,4-dimethoxy-phenyläthyl- α -sulfosäure*: 0,1093 g Substanz lieferten 0,039 g = 92,8% Veratrumaldehyd.

Nr. 15. *Propiophenon- α -sulfosäure*: Wir konnten so keinen Benzaldehyd isolieren. Aus dem Rückstand im Kolben erhielten wir nach Ansäuern und Ausäthern 11,3% Benzoesäure.

Nr. 20. *Propioveratron- α -sulfosäure*: Veratrumaldehyd ließ sich nicht nachweisen.

Außerdem untersuchten wir die Einwirkung von Kalk⁸ auf Zimtaldehydhydrosulfosaures Barium und auf Schlempe. Wir gingen dabei folgendermaßen vor:

12 g Bariumsalz wurden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 5 g feingepulvertem CaO versetzt und mit aufgesetztem Steigrohr unter öfterem Umschütteln im Trockenschrank 3 1/2 Tage lang auf 50° erwärmt. Die alkalische Lösung wurde auf Aldehyde, Alkohole und Säuren mit negativem Erfolg untersucht.

In gleicher Weise wurden 200 ccm Schlempe behandelt und keine Aufspaltung zu Vanillin gefunden.

Auch die schwache Alkalität von Natriumsulfit auf Zimtaldehyd wurde wie folgt untersucht. Es wurden hiebei dem *Keebra*-Verfahren⁹ ähnliche Bedingungen gewählt und zwei Parallelversuche angestellt:

Je 5 g Zimtaldehyd wurden mit 40 ccm 20% iger Natriumsulfidlösung in Bombenrohren 6 Stunden bei 170 – 180° im Schüttelbombenofen behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde dann getrennt auf 2 verschiedene Arten weiterbehandelt:

1. wurde es von 3 g Harz abdekantiert und auf Aldehyde und Säuren untersucht. Aus einem stark mit Harz verunreinigten Rohprodukt konnten 3,6% Benzoesäure isoliert werden. Kochte man

2. das anfangs erhaltene Reaktionsgemisch nach den Normbedingungen weiter, so wurden 14,7% Benzoesäure erhalten.

Zusammenfassung.

Die alkalische Hydrolyse an Modellsubstanzen für die Ligninsulfosäure und an Bausteinen bestimmter Bindungsart wurde unter Normbedingungen untersucht.

Nur der reversible Aldoltypus erwies sich zu Aldehyden bzw. Carbonylverbindungen spaltbar (Vanillin, Acetovanillon etc.).

Der Acylointypus kann nur Säurespaltung erleiden, wenn sich ein Carbonyl in α -Stellung zum Kern befindet.

Aldotypen, die nach Art der *Perkinschen* Reaktion entstanden sind, sowie einfache Doppelbindungen werden nicht aufgespalten.

Das Vorkommen des reversiblen Aldoltypus in der „hydrolysierbaren“ Ligninsulfosäure wird so sehr wahrscheinlich gemacht.

Diese Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln durchgeführt, die die österreichische Holzwirtschaftsstelle zur Verfügung stellte. Es sei auch an dieser Stelle insbesondere Herrn Dir. Ing. *F. Feest* bestens gedankt.

Wir möchten Herrn Professor *A. v. Wacek* auch an dieser Stelle für seine rege Anteilnahme unseren besten Dank aussprechen.