

Über die Bromierung von Ligninsulfosäure und ihrer Modells-substanzen.

II. Mitteilung.

Von

K. Kratzl, Ch. Heck-Bleckmann und K. Osterberger.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien,
Organische Abteilung und Abteilung für Chemie des Holzes.¹

(Eingelangt am 19. Mai 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1948.)

In unserer I. Mitteilung² über die Bromierung der Ligninsulfosäure und ihrer Modells-substanzen haben wir das Verhalten von einigen Phenylpropanderivaten sowie der Ligninsulfosäure selbst bei der Einwirkung von Brom in siedendem Chloroform untersucht. Bei den Modellsulfosäuren wie bei der Ligninsulfosäure wurden hierbei die Sulfogruppen abgespalten; bei gewissen Modells-substanzen konnten sowohl im Kern als auch in der Seitenkette bromierte Phenylpropankörper isoliert und identifiziert werden.

Ligninsulfosaures Natrium ergab bei der Bromierung größere Mengen Bromoform, während der noch schwefelhaltige Anteil des Reaktionsproduktes sich zu bromierten Vanillinen abbauen ließ.

Von besonderem Interesse erschien uns die Anwesenheit relativ großer Mengen von Bromoform im neutralen Bromierungsprodukt. Unsere nächsten Untersuchungen galten daher der Frage, ob auch bei der Bromierung der bisher untersuchten Modells-substanzen bei entsprechender Aufarbeitung Bromoform festzustellen sein würde; weiters sollte versucht werden, die Herkunft dieses Stoffes zu klären bzw. auf den Mechanismus seiner Bildung näher einzugehen.

Das Auftreten von Bromoform oder Jodoform bei der Einwirkung des Halogens in *wässrig-alkalischer Lösung* auf zahlreiche organische

¹ Diese Arbeit wurde mit Mitteln der Österr. Gesellschaft für Holzforschung durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

² K. Kratzl und Ch. Bleckmann, Mh. Chem. **76**, 185 (1946).

Verbindungen ist seit langem bekannt. Auch viele Naturstoffe, wie Eiweißkörper, Cellulose, Zucker und Lignin,³ geben diese Reaktion. Bei Verwendung von Bromlauge bildet sich in manchen Fällen auch Tetrabromkohlenstoff, wobei nach *Wallach*⁴ mit starken Alkalien die Entstehung von Bromoform, mit schwachen die von Tetrabromkohlenstoff bevorzugt erscheint. *R. C. Fuson* und Mitarbeiter,⁵ die sich systematisch mit dem Reaktionsmechanismus der „Haloformreaktion“ bei Ketonen der Type $R-CO-CH_3$ beschäftigten, konnten nachweisen, daß erst alle drei H-Atome der Methylgruppe durch Brom ersetzt werden, ehe die Spaltung durch OH^- -Ionen in üblicher Weise zu Bromoform und Säure erfolgt.

Durch Alkalien *allein* können, wie sich aus den bisherigen Erfahrungen ergibt, nur solche Körper in Bromoform übergeführt werden, die bereits drei Halogenatome an einem Kohlenstoffatom enthalten; so bildet sich bekanntlich Bromoform aus Bromal oder aus Tribromessigsäure.

Versuche an Modellsubstanzen.

Die folgenden Gruppen von Phenylpropanderivaten wurden untersucht: *Propioguajacon- α -sulfosaures Natrium* (Vers. 1), *α -Brompropioguajacon* (Vers. 2), *Propioguajacon* (Vers. 3), *5-Brom- α, α' -dibrompropioguajacon* (Vers. 4), *phenylpropan- α -sulfosaures Natrium* (Vers. 5), *zimtaldehydhydrosulfosaures Barium* (Vers. 6), *Zimtaldehyd* (Vers. 7), *α -Bromzimtaldehyd* (Vers. 8).

Die rohen Bromierungsprodukte wurden nach Ausschütteln mit Bicarbonat (zur Abtrennung etwaiger durch Oxydation entstandener Säuren) entweder direkt auf Vorstufen von Bromoform untersucht oder der Einwirkung von 5%iger Kalilauge unterworfen, wobei ein alkalilöslicher (eventuell phenolischer) und ein restlicher neutraler Teil resultierten; letzterer wurde auf Bromoform aufgearbeitet. (Über den Nachweis geringer Mengen von Bromoform s. experimenteller Teil.)

Die Versuche beweisen zunächst, daß das Auftreten von Bromoform auf die Anwesenheit von *Tribromacetaldehyd* im Rohbromid zurückzuführen ist. Neben Bromal fand sich in wechselnden, stets überwiegenden Mengen *Dibromacetaldehyd*, der aber durch die Einwirkung von Alkalien fast vollständig zerstört wird. Der Überblick über die Ergebnisse wurde zunächst dadurch erschwert, daß nicht nur die Ausbeuten an chloroformlöslichem Rohprodukt, sondern auch die Art und Mengenverhältnisse

³ *E. E. Harris, E. C. Sherrard* und *R. L. Mitchell*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 889 (1934). — *A. W. Walde* und *R. M. Hixon*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2656 (1934).

⁴ *O. Wallach*, Liebigs Ann. Chem. **275**, 147 (1893).

⁵ *R. C. Fuson* und *J. T. Walker*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3270 (1930). — S. auch *R. C. Fuson* und *B. A. Bull*, Chem. Reviews **15**, 275 (1934).

der Endprodukte in überraschend hohem Maße von relativ geringfügigen Variierungen der Bromierungsbedingungen abhängen, wie Dauer der Bromeinwirkung, Art der Erhitzung, eventueller Trocknungsgrad des Ausgangsmaterials. Neben Eintritt von Brom unter Erhaltung des ursprünglichen Moleküls erfolgte bei allen untersuchten Phenylpropanderivaten mit einem Sauerstoff in der Seitenkette und bei der Ligninsulfosäure Abspaltung von bromierten Acetaldehyden. Jedoch lassen sich trotz der schlechten Reproduzierbarkeit ausgeprägte Unterschiede bei den verschiedenen Modells-substanzen feststellen:

Bei Bromierung von *propioquajacon- α -sulfosaurem Natrium* entstand, wie in der I. Mitteilung beschrieben, bei rascherem Reaktionsablauf bis zu 63% *5-Brom- α,α' -dibrompropioquajacon* (Schmp. 114°), bei langsamerer Bromierung in geringerer Menge ein *Tetrabrompropioquajacon* (Schmp. 108°) neben Spuren Bromoform und einer höhersiedenden carbonylhaltigen aliphatischen Fraktion (Vers. 1). *Propioquajacon* wurde bei langer Bromeinwirkung größtenteils in das Tribromid übergeführt, daneben entstand etwas Dibromacetaldehyd (Vers. 3). Bei Bromierung von reinem Propioquajacontribromid (Schmp. 114°) wurde neben unverändertem Ausgangsprodukt ebenfalls etwas Dibromacetaldehyd nachgewiesen (Vers. 4). In keinem Fall bildeten sich Säuren.

Phenylpropan- α -sulfosaures Natrium ergab bei langsamster Bromierung nur 1 Mol-% einer dibromacetaldehydhaltigen Fraktion; größere Mengen unveränderter Sulfosäure konnten zurückgewonnen werden (Vers. 5).

Zimtaldehydhydrosulfosaures Barium gab schon bei kürzerer Bromeinwirkung zirka 6% Bromoform, bei längerdauernder *Bromal* und *Dibromacetaldehyd* sowie höhersiedende, noch nicht identifizierte aliphatische Aldehydfractionen (Vers. 6). Die Umrechnung der Ausbeuten an bromierten Acetaldehyden auf Acetaldehyd ergibt für diesen Versuch eine mindestens 22%ige Abspaltung der Seitenkette. Aus dem bicarbonatlöslichen Anteil ließen sich *Zimtsäuredibromid* und *Benzoessäure* in geringen Mengen isolieren, ferner dürfte etwas Tribromessigsäure vorhanden sein, da bei Wasserdampfdestillation der Säuren Bromoform überging, das sich beim Erhitzen von Tribromessigsäure mit Wasser bildet. Das aromatische Spaltstück (*Benzoessäure* bzw. *Benzotribromid*, eventuell *Benzal-bromid*) konnte in den den Acetaldehydmengen entsprechenden Ausbeuten aus den sauren und neutralen Anteilen nicht isoliert werden, doch zeigt der Kaliumpermanganatabbau des Rohbromids zu *Benzoessäure*, daß der Kern von Brom nicht angegriffen wird. Die Anwesenheit von *Benzotribromid* im Rohbromid erscheint sehr wahrscheinlich, da die bei 112° (1 mm) übergehende, zum Teil kristallisierende Fraktion beim Kochen mit Lauge *Benzoessäure* lieferte.

Von Interesse ist ferner, daß aus dem chloroformunlöslichen Anteil

Tabelle 1.

Substanz	Menge in g	Mole Br ₂ je Kern	Chloroform-Lösliches						nach Alkalibehandlung			
			nach Bikarbonatbehandlung						Bikarbonatauszug	Neutralteil (N ₂)	Alkaliflösliches	
			Neutralteil (N ₁)			Sonstiges	Bikarbonatauszug	Neutralteil (N ₂)				Alkaliflösliches
			% CHBr ₂ CHO	% ⁶ CB ₂ CHO	höher- siedende Frakt. in g							
1. Propiogaajaan- α-sulfosaures Na.	10	10,5	—	—	—	—	0	SpurenCHBr ₃ , 1 g höher- siedendeFraktion	Tetrabromid Fp. 108°			
2. α-Brompropio- guaajaan	14	5	—	—	—	—	0	1 g höher- siedendeFraktion	Tribromid ⁷			
3. Propiogaajaan .	10	7	zirka 2	0	0	Tribromid ⁷	0	—	—			
4. 5-Brom-α,α'-di- brompropio- guaajaan	17	7,5	5	0	0	Tribromid ⁷	0	—	—			
5. Phenylpropan-α- sulfosaures Na . .	10	5	zirka 1	0	0	—	Phenylpropan- α-sulfosaure	—	—			
6. Zimtaldehyd- hydrosulfosaures Ba	40 ⁹	6,5	14	8	1,3	Benzo- tribromid ^{7,8}	Zimtsäure- dibromid, Benzoessäure	—	—			
	40	6,5	—	—	—	—	—	3,1 g CHBr ₃ 1,5 g höher- sied.	0			

7. Zimtaldehyd	12,5	5	—	—	—	—	—	—	—	0	0
	12	5	42	15	0	—	—	—	—	—	—
8. α -Bromzimtaldehyd	13	5	41	18	0	—	—	—	—	—	—
	80	6,7	16	zirka 3	2,3	—	—	—	—	—	—
9. Ligninsulfosaures Na a)	80	9	52	7	5,6	tiefsiedende Fraktion 9 g	—	—	—	—	—
b)	80	9	26	8	—	tiefsiedende Fraktion	—	—	—	—	—
c)	80	9	38 ¹⁰	32 ¹⁰	16 ¹⁰	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

⁶ Molprozent; siehe experimenteller Teil.
⁷ Tribromid = 5-Brom- α , α' -dibrompropionäure.
⁸ Benzotribromid \rightarrow Benzoesäure.
⁹ Im Chlorform unlöslich: α -bromzimtaldehydsulfosaures Ba \rightarrow α -Bromzimtaldehyd.
¹⁰ Bei Destillation des Rohproduktes.

durch Extraktion mit heißem Wasser das Bariumsalz der α -Bromzimaldehydhydrosulfosäure isoliert werden konnte, welches beim Ansäuern mit Schwefelsäure unter Abspaltung von $\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$ in α -Bromzimaldehyd überging.

Zimaldehyd gab bei kürzerer Bromierungsdauer bei der alkalischen Aufarbeitung kein Bromoform, reagierte unter diesen Bedingungen also anders wie die Sulfosäure (Vers. 7); im kristallisierten Säureanteil fand sich als Hauptmenge α -Bromzimsäure neben wenig Benzoesäure; der Neutralteil bestand wahrscheinlich zum größten Teil aus α -Bromzimaldehyd, der nach längerem Stehen durch Autoxydation in α -Bromzimsäure überging. Bei langsamer Bromierung hingegen konnten Dibromacetaldehyd und Bromal in Mengen erhalten werden, die 57% des möglichen Acetaldehyds entsprechen, daneben α -Bromzimaldehyd. Wurde α -Bromzimaldehyd einer neunstündigen Bromierung unterworfen, so wurden ebenfalls 59% der Seitenkette in bromierte Acetaldehyde umgewandelt (Vers. 8). Aus diesem Versuch ist der Einfluß der Bromierungsdauer auf die Vollständigkeit der Spaltungsreaktion besonders deutlich zu ersehen.

Ligninsulfosaures Natrium. Vers. 9a wurde mit Bromunterschuß durchgeführt, Vers. 9b und 9c sehr langsam mit dem üblichen großen Überschuß. Als Hauptprodukt wurde in allen Fällen Dibromacetaldehyd erhalten. Bei Vers. 9a, der auch weniger Rohprodukt ergab, kann sich Tribromacetaldehyd nur in geringen Mengen gebildet haben, während er bei den anderen Versuchen in größerer Menge entstand. Weiters wurde in allen Fällen eine bei 94° (12 mm) siedende Fraktion erhalten; Analyse und Verhalten der unbeständigen Substanz deuten auf die Anwesenheit einer aliphatischen Carbonylverbindung mit 5 bis 6 C-Atomen hin. In den Vers. 9b und 9c konnten außerdem noch tiefersiedende Anteile (65 bis 75°) isoliert werden, die weder Halogen noch CO-Gruppen enthalten. Bei Behandlung des säurefreien Rohbromids mit Alkali wird das vorhandene Bromal in die entsprechende Menge Bromoform umgewandelt, die hochsiedende Fraktion nicht angegriffen.

Die Ausbeuten an bicarbonatlöslichen Anteilen wechselten stark (10,8 g, 4 g, 37 g). Vers. 9c ergab bei der Destillation eine größere Menge teilweise kristallisierter Säuren. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Gemisch bromierter Essigsäuren, denn es konnte die Anwesenheit von Dibromacetaldehyd, der ja gut wasserlöslich ist, in der wäßrigen bicarbonathaltigen Lösung nachgewiesen werden. Es dürfte daher zumindest ein Teil der „sauren“ Bestandteile stets ebenfalls aus Dibromacetaldehyd bestehen. Die Behandlung dieses Anteils mit Äthanol-Bromwasserstoff führte zu einer Fraktion, deren Analysenwerte das Vorliegen von Dibromacetaldehyddiäthylacetal sehr wahrscheinlich macht, wie es unter den Bedingungen der Veresterung aus dem freien Aldehyd gebildet werden

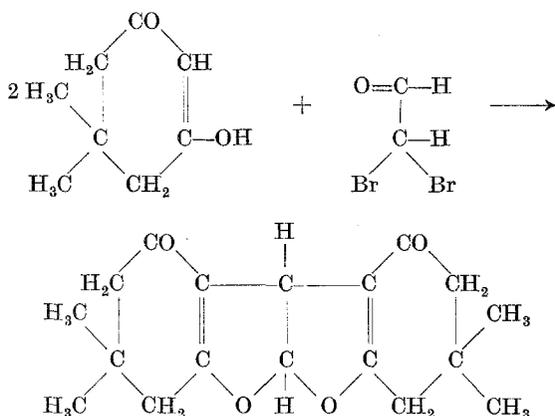
könnte. Die Untersuchung dieser sowie der höhersiedenden neutralen Fraktion ist noch im Gange und soll Gegenstand einer späteren Mitteilung sein.

Auffallend gering ist der alkalilösliche (phenolische) Teil, der neben tiefsiedenden Anteilen nur Spuren fester Substanz enthält.

Auch die *Chlorierung* von ligninsulfosaurem Natrium führte bei Destillation des Rohprodukts zu Fraktionen, in denen *Dichloroacetaldehyd*, jedoch kein Chloral nachgewiesen werden konnte. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß es in neuester Zeit *K. Schwabe* gelungen ist, „durch elektrolytische Chlorierung von Sulfitablauge Di- und Trichloroacetaldehyd aus der Ligninsulfosäure in erheblichem Umfange zu erhalten“.¹¹

Die *Identifizierung der bromierten Aldehyde* bereitete anfangs unerwartete Schwierigkeiten. Die üblichen Reagenzien, wie p-Nitrophenylhydrazin, 2,4-Dinitrophenylhydrazin, Semicarbazid usw., geben wohl Fällungen, die aber infolge ihrer hohen Schmelzpunkte (über 300°) und äußerst ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse zur Charakterisierung ungeeignet sind. Die höhersiedenden, durchwegs unbeständigen, bromierten Carbonylverbindungen reagieren mit Hydroxylamin überhaupt nicht. Auch der in der Literatur angegebene Übergang von Dibromoacetaldehyd in das Glyoxaldioxim¹² gelingt nur in sehr unbefriedigenden Ausbeuten.

Hingegen ließ sich der *Dibromoacetaldehyd* und auch der *Dichloroacetaldehyd* durch sein bei 232 bis 234° schmelzendes *Dimedonderivat* gut charakterisieren. Die Analyse ergab, daß bei dieser Reaktion alles Halogen als Halogenwasserstoff abgespalten wird, wie es in ähnlicher Weise *Vorländer*¹³ für Monochloroacetaldehyd angibt. In Analogie zu den Vorstellungen dieses Autors kann die Bildung und Konstitution unseres Derivats wie folgt angenommen werden:



¹¹ Privatmitteilung.

¹² *N. Wittorf*, J. russ. physik.-chem. Ges. **32**, 88 (1900); Chem. Zbl. 1900 II, 29.

¹³ *D. Vorländer*, Z. analyt. Chem. **77**, 241 (1929).

Bromal gibt unter den gleichen Bedingungen keine Fällung mit Dimedon, so daß auf diese Weise leicht kleinere Mengen Dibromacetaldehyd neben Tribromacetaldehyd nachgewiesen werden können.

Auch das bei Einwirkung von feuchter Luft entstehende kristallisierte *Hydrat* des Dibromacetaldehyds kann zu dessen Charakterisierung herangezogen werden, die Substanz besitzt jedoch keinen scharfen Schmp., da sie beim Trocknen leicht Spuren von Wasser verliert.

Der Versuch, *Bromal* durch Kondensation mit Brombenzol in ein dem (aus Chloral und Chlorbenzol hergestellten) DDT analoges Produkt überzuführen, gelang nicht, da die entsprechende Bromverbindung unbeständig ist.¹⁴ Dagegen führte die Umsetzung der entsprechenden Fraktionen mit Toluol zu dem von *Brand*¹⁵ beschriebenen Kondensationsprodukt, welches sich mit dem aus synthetischem Bromal hergestellten identisch erwies.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Auf Grund der Sulfitierungsreaktion von Modellsubstanzen¹⁶ und der charakteristischen Spaltbarkeit der Ligninsulfosäure durch Alkali¹⁷ hatte der eine von uns¹⁸ unter den bisher namentlich von *K. Freudenberg*¹⁹ aufgestellten Formulierungen für Lignin eine gewisse Auswahl treffen können. Modellsubstanzen, die ein —C=C—C=O -konjugiertes System, sei es als solches, sei es abgedeckt („maskiert“) besitzen, sind sowohl der Sulfizierung als auch der Spaltung mit Alkali besonders leicht zugänglich (reversibel spaltbarer Aldoltyp). Deshalb wurde auch das Vorkommen der „Coniferylaldehydhydrosulfosäure“ im hydrolysierbaren Anteil der Ligninsulfosäure angenommen (s. Formeln I und Ia, S. 279).

Diese Vermutung, die schon früher von *P. Klason*²⁰ und *E. Hägglund*²¹ ausgesprochen wurde, konnte in neuester Zeit durch die Isolierung von *Acetaldehyd* und *Vanillin* nebeneinander durch alkalische Spaltung der Ligninsulfosäure bekräftigt werden,²² so daß für einen

¹⁴ *St. J. Cristol* und *H. L. Haller*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 140 (1946).

¹⁵ *K. Brand* und *G. Wendel*, J. prakt. Chem. **115**, 347 (1927).

¹⁶ *K. Kratzl* und *H. Däubner*, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 516 (1944). — *K. Kratzl*, *H. Däubner* und *U. Siegens*, Mh. Chem. **77**, 146 (1947).

¹⁷ *K. Kratzl*, Exper. **2**, 496 (1946).

¹⁸ *K. Kratzl*, Mh. Chem. **78**, 392 (1948). — *K. Kratzl* und *I. Khartz*, Mh. Chem. **78**, 406 (1948).

¹⁹ *K. Freudenberg*, *M. Meister* und *E. Flickinger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 500 (1937).

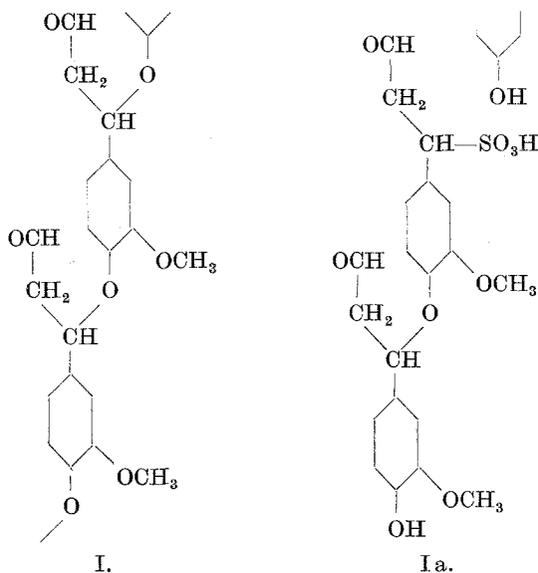
²⁰ *P. Klason*, Tekn. Tidskr. Avd. Kemi **23**, 53 (1893). — *P. Klason*, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 706, 1862, 1864 (1920).

²¹ *E. Hägglund*, Cellulosechemie **6**, 29 (1925); Holzchemie, 2. Aufl., S. 156. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft. 1939.

²² *K. Kratzl*, Mh. Chem. **78**, 173 (1948). — *K. Kratzl*, Österr. Chemikerztg. **49**, 143 (1948).

Teil der Ligninsulfosäure das Vorliegen obiger Gruppierungen als bewiesen angesehen werden kann.

Einen weiteren Beweis für das Vorkommen einer Coniferylaldehyd-gruppierung sehen wir in der Farbreaktion des Holzes.²³



²³ Während der Drucklegung der Arbeit hatten *E. Adler* und Mitarbeiter [*E. Adler, K. J. Björkquist* und *S. Häggroth*, *Act. Chem. Scand.* **2**, 93 (1948)] zwei Kurzmittellungen veröffentlicht, in welchen sie für einen Teil des Lignins in situ den Coniferylaldehyd als Träger der Farbreaktion nachweisen. Wir haben gleichzeitig mit den Arbeiten über Bromierung und Hydrolyse von Ligninsulfosäure dieselbe Farbreaktion studiert. Durch Vergleich der Absorptionsspektren mehrerer Farbreaktionen mit verschiedenen Modells-substanzen fanden wir, daß *nur* Coniferyl- und Methylconiferylaldehyd auch in extremer Verdünnung (10^{-6} -molar) die intensive Violettfärbung mit Phloroglucin-Salzsäure (*Wiesnersche* Reaktion) oder die Ziegelrotfärbung mit p-Aminophenylglycinecarbonsäure und auch andere Farbreaktionen geben [*G. Moerke*, *J. org. Chemistry* **10**, 44 (1945)]. Damit werden andere, bisher in Erwägung gezogene Strukturen, wie Vanillin, Zimtaldehyd oder gar Chinon usw., eindeutig ausgeschlossen und die Angaben *E. Adlers* vollauf bestätigt.

Da auch Methylconiferylaldehyd die *Wiesnersche* Reaktion gibt, können wir, ohne daß die Farbreaktion ausbleibt, im Lignin eine Verknüpfung in Parastellung annehmen. Der Coniferylaldehyd kann im Holz durch Umsetzung mit Sulfid oder Hydroxylamin so abgedeckt werden, daß die Farbreaktionen ausbleiben. Nach Behandlung mit Alkali oder Säure wird diese Abdeckung aufgehoben und die Farbreaktionen treten wieder auf.

Die Möglichkeit, durch Sulfittierung weitere Coniferylaldehydgruppierungen aus den maskierten Phenylpropanseitenketten zu bilden, scheint im Lignin vorhanden zu sein, denn wir fanden bei der alkalischen Hydrolyse der Lignin-

Während durch die alkalische Hydrolyse nur die aldolartig aufgebauten Anteile der Seitenkette erfaßt werden, zeigen die Ergebnisse der *Bromierung*, daß hier keine eindeutige Differenzierung in der Reaktionsweise der verschiedenen diskutierten Seitenkettenkonfigurationen möglich ist. Alle von *Freudenberg* formulierten Bautypen des Phenylpropangrundkörpers könnten zu bromierten Acetaldehyden abgebaut werden und man kann das Auftreten dieser Stoffe nicht als einen direkten Nachweis des $—C=C—C=O$ -konjugierten Systems auffassen. Immerhin erscheint es bemerkenswert, daß die Abspaltung des Dibromacetaldehyds aus der Ligninsulfosäure schon bei geringeren Brommengen leicht vor sich geht und auch die vom Zimtaldehyd abgeleiteten Modellsubstanzen der Aufspaltung leichter zugänglich sind als die anderen untersuchten Stoffe.

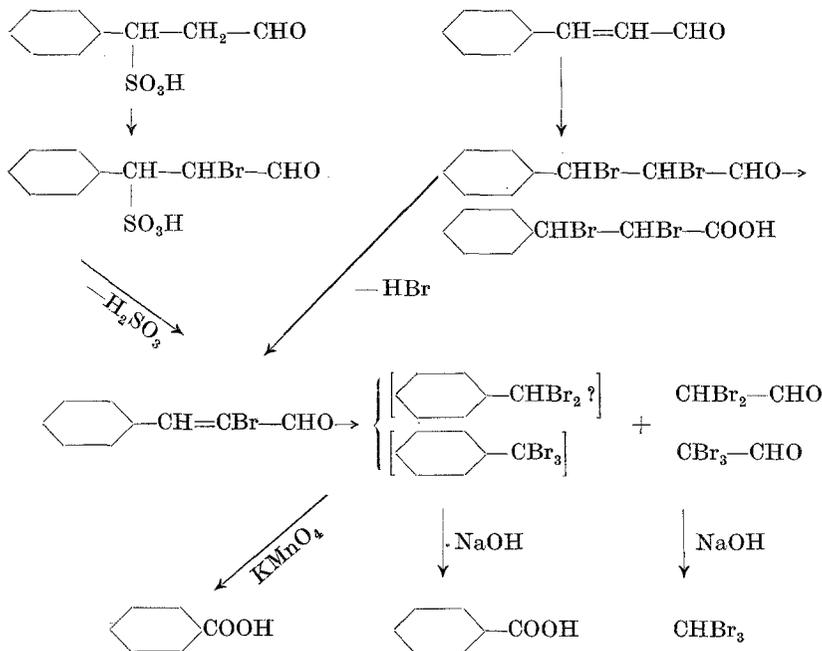
Um auch nur angenähert abschätzen zu können, wie weit die Spaltungsreaktion bei der Ligninsulfosäure quantitativ verläuft, legten wir der Berechnung der Aldehydausbeuten ein Grundgerüst der skizzierten Art (Ia bei beliebiger Stellung der CO-Gruppe) zugrunde. So ergibt sich, da erfahrungsgemäß im Durchschnitt auf zwei Phenylpropanbausteine ein Atom Schwefel entfällt, ein bimolekularer Grundkörper $C_{20}H_{21}O_6SO_3H$. Das von uns verwendete; chinolingefällte, ligninsulfosaure Natrium enthält, wie aus Aschebestimmungen hervorgeht, zirka 15% anorganische Substanz, so daß man bei der eingesetzten Menge von 80 g mit 68 g Natriumligninsulfonat rechnen kann. Diese entsprechen 13 g Acetaldehyd, wenn man annimmt, daß bromierte Acetaldehyde nur aus den beiden Seitenketten gebildet werden können. In dem einen mit Bromüberschuß durchgeführten Versuch entsprach die aus Dibromacetaldehyd und Tribromacetaldehyd bestehende Fraktion 7,7 g Acetaldehyd, das sind 59% der möglichen Aldehydmenge. Rechnet man die im bicarbonatlöslichen Anteil schätzungsweise vorliegende Menge an Dibromacetaldehyd mit ein, ergeben sich zirka 69%. Unter Berücksichtigung der bei der Aufarbeitung entstehenden Verluste und der noch nicht identifizierten, zweifellos aliphatischen Fraktionen läßt sich sagen, daß die Abspaltung der Seitenketten nahezu quantitativ verlaufen sein muß und der chloroformlösliche Anteil zum überwiegenden Teil aus diesen Spaltprodukten besteht. Die aromatischen Reste des Phenylpropangerüsts

sulfosäure wesentlich mehr Vanillin und Acetaldehyd, als *E. Adler* [*E. Adler* und *L. Ellmer*, *Acta Chem. Scand.* **2**, 839 (1948)] durch die quantitative Auswertung der Farbreaktion nachweisen konnte. Die langsame Bildung von Vanillin und Acetaldehyd deutet jedoch darauf hin, daß neben einfachen Coniferylaldehyd-hydrosulfosäuregruppierungen auch noch andere, polymere, vielleicht auch andersartig kondensierte Anteile in größeren Mengen vorhanden sind. Im Augenblick der Spaltung müßten aber auch diese, wenn sie Vanillin und Acetaldehyd geben, die Aldolstruktur durchlaufen.

müssen sich im chloroformunlöslichen Bromierungsprodukt befinden, wie dessen Abbau zu bromierten Vanillinen beweist. Bei Bromunterschluß verlief die Reaktion weit weniger vollständig, der gebildete Dibromacetaldehyd entsprach nur einer Menge von 2 bis 3 g Acetaldehyd (13 bis 19 Mol-%).

Über den *Mechanismus* der Spaltung der Seitenketten durch Brom läßt sich aus den bisherigen Ergebnissen sagen, daß bei den freien Carbonylverbindungen als erste Stufe Substitution von Brom (beim Zimtaldehyd Addition und nachfolgende Abspaltung von HBr) stattfindet, wie die Bildung von α -Bromzimtaldehyd und -säure, Zimtsäuredibromid sowie die Entstehung der bromierten Propioguajacone beweist. Auch bei Anwesenheit der Sulfogruppe kann in α -Stellung Brom eintreten (Isolierung des α -bromzimtaldehydhydrosulfosauren Bariums), doch käme hier als Hauptreaktion auch primäre Abspaltung von schwefeliger Säure und Bromierung des intermediär frei werdenden Aldehyds in Frage.

Für die Reaktion des Zimtaldehyds bzw. seiner Sulfosäure läßt sich demnach folgendes Schema annehmen:



Im Gegensatz zu den Befunden von *Fuson*, der stets Ersatz aller drei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Brom *vor* der Spaltung feststellte (bei einzelnen mehrfach substituierten aromatischen Methyl-

ketonen konnte er diese Tribromide in kristallisierter Form fassen), erfolgte die Abspaltung der C_2 -Kette bei unseren Bedingungen bereits nach Eintritt von zwei Bromatomen, wie die Bildung von Dibromacetaldehyd in überwiegenden Mengen beweist. Für die, wenn auch wesentlich geringere Bildung der bromierten Acetaldehyde aus Propioguajacon, das die Gruppierung $—CO—CH_2—CH_3$ aufweist, fehlt bisher noch eine Erklärung.

Experimenteller Teil.

Die Bromierungen wurden so durchgeführt, daß zu der Lösung oder Suspension der Substanz in Chloroform (auf 10 g zirka 100 bis 150 ccm $CHCl_3$) 5 bis 10 Mole Brom (mit etwas Chloroform verdünnt) in der Siedehitze unter Feuchtigkeitsausschluß und sehr guter Rührung zugetropft wurden. Die Dauer der Einwirkung betrug 6 bis 18 Stunden. Die Reinigung des käuflichen Chloroforms erfolgte nach *K. Bernhauer*,²⁴ auf Alkoholfreiheit wurde nach *A. Rusconi*²⁵ geprüft (Blindversuch mit 250 ccm ungereinigtem Chloroform ergab zirka 2,5 g Tribromacetaldehyd). Das nach ev. Filtrieren, Verdampfen des Lösungsmittels (zuletzt im Vak.) resultierende Rohbromid wurde in Äther aufgenommen und durch Ausschütteln mit Bicarbonat von sauren Bestandteilen getrennt. Die Säuren wurden aus der angesäuerten wäßrigen Lösung durch Extrahieren mit Äther gewonnen. Der verbleibende neutrale Anteil (N_1) wurde entweder als solcher der fraktionierten Destillation unterworfen oder in Ätherlösung mit 5%iger Kalilauge ausgeschüttelt. Es resultierten nach Ansäuern der alkalischen Lösung ein phenolischer (bzw. saurer) Anteil und aus der restlichen Ätherlösung ein weiterer neutraler (N_2), der ebenfalls fraktioniert wurde.

Nachweis des Bromoforms in kleinen Mengen: 1. Ein Tropfen der Substanz mit Lauge und Pyridin erhitzt, zeigt eine charakteristische kirschröte Färbung.²⁶ 2. Umkehrung der Isonitrilreaktion. 3. Ausfrieren in Kältemischung.

1. *Propioguajacon- α -sulfosaures Na.* 10 g, 60 g Brom, 8 Stunden. 18,9 g Rohprodukt ergaben: Bicarbonatauszug 0,5 g Öl, alkalilöslicher Anteil 7,3 g z. T. kristallisiert. Nach viermaligem Umkristallisieren aus wenig Alkohol Schmp. 108 bis 109°. Die Analyse stimmte auf ein *Propioguajacon-tetrabromid*.

$C_{10}H_8O_3Br_4$. Ber. C 23,71, H 1,58. Gef. C 23,84, 23,96, H 1,78, 1,77.

Neutralteil N_2 : 5,6 g, bei Vakuumdestillation (12 mm) bei 40° zirka 0,1 g *Bromoform*, bei 70 bis 90° 1 g Öl.

2. *α -Brompropioquajacon.* 14 g, 40 g Brom, 22 g Rohprodukt. Der alkalilösliche Anteil (13 g) bestand größtenteils aus *5-Brom- α,α' -dibrompropioquajacon* (Schmp. und Mischschmp. 114 bis 115°) N_2 : 4 g. Kein $CHBr_3$. Bei 70 bis 90° (12 mm) 1 g Öl. Diese Fraktion mit der gleich hochsiedenden aus Vers. 1 nochmals destilliert, Sdp. 92 bis 94° (13 mm), gibt Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, zersetzt sich beim Stehen.

²⁴ *K. Bernhauer*, Einführung in die organ.-chem. Laboratoriumstechnik, 3. u. 4. Aufl., S. 49. Wien: Springer-Verlag. 1944.

²⁵ *A. Rusconi*, Chem. Zbl. 1909 II, 67.

²⁶ *J. H. Ross*, J. biol. Chemistry 58, 641 (1924).

3. *Propioguajacon*. 10 g, 64 g Brom, 9 Stunden. Rohprodukt 35 g. Destillation von 13 g Rohprodukt ergab nur zirka 0,1 g (Sdp. 40 bis 60°) (12 mm) Dimedonfällung, identisch mit *Dibromacetaldehyd-dimedon* (Schmp. und Mischschmp. 232 bis 234°), Hauptmenge Tribromid.

4. *5-Brom- α,α' -dibrompropioquajacon*. 17 g, 50 g Brom, 9 Stunden. Rohprodukt 21 g, 5 g davon destilliert, gaben 0,1 g, Sdp. 40 bis 60° (12 mm); *Dibromacetaldehyd* (Schmp., Mischschmp. des Dimedonderivats).

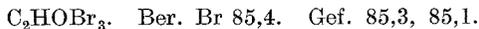
Berechnung der Aldehydausbeute: 17 g Tribromid können theoretisch 1,8 g Acetaldehyd bilden. 0,4 g Dibromacetaldehyd entsprechen 0,087 g Acetaldehyd, das sind 5% der theoretisch möglichen Menge. Die hier und im folgenden berechneten Ausbeuten gelten nur angenähert, da die erhaltenen Aldehydfractionen bei kleinen Ausbeuten keinen scharfen Siedepunkt aufwiesen und die Dimedonfällung, wie Probefüllungen mit reiner Substanz zeigten, nicht quantitativ verläuft.

Aus dem restlichen, mit Bicarbonat behandelten Rohprodukt wurde unverändertes Tribromid wiedergewonnen.

5. *Phenylpropan- α -sulfo-saures Na*. 10 g, 35 g Brom, 9 Stunden. Rohprodukt 13 g, mit Bicarbonat heftige Reaktion, aus der wäßrigen Lösung wurde mit Benzylthiuroniumchlorhydrat unveränderte Sulfosäure ausgefällt (Schmp. und Mischschmp. 173°). Neutralteil (N₁): 1,5 g gab 0,1 g dibromacetaldehydhaltige Fraktion (Dimedonderivat).

6. *Zimtaldehydhydrosulfo-saures Ba*. 40 g, 150 g Brom, 9 Stunden. Säuren: 4,5 g. Die geringen festen Beimengungen ergaben nach Absaugen und Umkristallisieren aus Benzol *Zimtsäuredibromid* (Schmp. und Mischschmp. 193 bis 195°). Aus dem öligen Rückstand ließen sich kleine Mengen *Benzoesäure* heraussublimieren (Mischschmp.). Bei Wasserdampfdestillation dieses Öls ging etwas Bromoform über.

N₁: 20 g, davon 16 g destilliert (12 mm): a) 35 bis 60°: 3,1 g (*Dibromacetaldehyd*, als Dimedonderivat identifiziert); b) 65 bis 71°: 2,5 g, bei nochmaliger Destillation (12 mm) Sdp. 70°: *Bromal*:



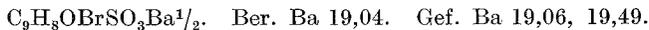
Bei Stehen an der Luft ging diese Fraktion in weiße Kristalle vom Schmp. 51 bis 53° über, die mit synthetischem *Bromalhydrat* keine Depression ergaben und die weiter unten beschriebene Fällung mit Toluol lieferten. c) 80 bis 105° 1 g einer carbonylhaltigen, unbeständigen Substanz.

3 g Rohprodukt gaben beim Abbau mit Kaliumpermanganat 0,4 g *Benzoesäure*.

Aus einem anderen Ansatz wurden 24 g Rohprodukt im Hochvak. (1 mm) destilliert: a) — 85°: 11 g (ergaben nach Alkalibehandlung 3,1 g *Bromoform* und 1,5 g Sdp. 85 bis 110°, 12 mm), b) bei 112° (1 mm) 1 g teilweise kristallisiert, nach Kochen mit 10%iger NaOH wurde aus der angesäuerten Lösung *Benzoesäure* isoliert (Mischschmp.).

Bei einer rascheren Bromierung (5 Stunden) von 20 g Ba-Salz wurden bei alkalischer Aufarbeitung 1,2 g Bromoform erhalten (6,7% der möglichen Menge).

Chloroformunlöslicher Rückstand. 34 g wurden mit heißem Wasser ausgekocht, aus dem heißen Filtrat kristallisierte beim Abkühlen das Ba-Salz der α -*Bromzimtaldehydhydrosulfosäure* aus:



Nach Lösen des Salzes in heißem Wasser und Ansäuern mit verd. Schwefel-

säure wurde vom ausgefallenen BaSO_4 heiß abfiltriert; beim Erkalten kristallisierte im Filtrat α -Bromzimaldehyd.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{OBr}$. Ber. C 51,18, H 3,31, Br 37,9.

Gef. C 51,46, 51,30, H 3,60, 3,67, Br 37,55, 37,61.

7. *Zimaldehyd*. 12 g, 70 g Brom, 5 Stunden, 25 g Rohprodukt. 3,3 g Säuren kristall. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol α -Bromzimsäure, Schmp. 131 bis 132°.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. C 47,57, H 2,99. Gef. C 47,50, 47,78, H 3,09, 3,12.

Der Rückstand der Mutterlaugen ergab bei Sublimation *Benzoessäure* (Mischschmp.) N_1 16,8 g, kristallisierte nach zweimonat. Stehen z. T.; α -Bromzimsäure. Nach Alkalibehandlung kein Bromoform.

12 g Zimaldehyd, 70 g Brom, 9 Stunden, Rohprodukt 57 g. Säuren 2,5 g: *Zimsäuredibromid* (Mischschmp.) N_1 47 g, davon 12 g zweimal destilliert (11 mm): 2 g *Dibromacetaldehyd* (Dimedonderivat); 1 g *Bromal* (Sdp. 70°); die höhersiedenden Anteile kristallisierten: α -Bromzimaldehyd (Mischschmp.)

12 g Zimaldehyd entsprechen	4 g Acetaldehyd
7,8 „ Dibromacetaldehyd entsprechen	1,7 „ „
3,6 „ Tribromacetaldehyd entsprechen	0,6 „ „
	<u>2,3 g Acetaldehyd = 57% d. Th.</u>

8. α -Bromzimaldehyd. 13 g, 50 g Brom, 9 Stunden, 44 g Rohprodukt N_1 32 g, davon 29 g dest. (zweimal, 12 mm): 3,6 g *Dibromacetaldehyd* (Sdp. 40°, Dimedonderivat) 3 g (45 bis 60°), 1,2 g (65 bis 75°) *Bromal*, Destillationsrückstand bei 1 mm dest. ergab α -Bromzimaldehyd (Mischschmp.)

13 g α -Bromzimaldehyd entsprechen	2,7 g Acetaldehyd
5 „ Dibromacetaldehyd entsprechen	1,1 „ „
3 „ Tribromacetaldehyd entsprechen	0,5 „ „
	<u>1,6 g Acetaldehyd = 59% d. Th.</u>

(unter Einbeziehung des Aldehydgemisches der Zwischenfraktion).

9. *Ligninsulfosaures Natrium* (Fichte). a) 80 g durch Chinolinfallung nach *K. Freudenberg*²⁷ aus technischer Schlempe erhaltenes Natriumsalz, 320 g Brom, 8 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion destillierte kein überschüssiges Brom mit dem Lösungsmittel mehr über. Rohprodukt 55 g. Bicarbonatauszug 10,8 g Öl. N_1 28 g. Destillation (13 mm): a) 10,3 g (40 bis 60°), b) 7,3 g (60 bis 95°). Der bei nochmaliger Destillation von Fraktion a erhaltene reine *Dibromacetaldehyd* ging beim Stehen an der Luft rasch in weiße Kristalle über, Schmp. nach Abpressen auf Ton 57 bis 60°. Der Schmp. der aus Äther-Petroläther erhaltenen Nadeln bleibt auch nach mehrmaligem Umkristallisieren unscharf bei 52 bis 58° (*Kofler-Block*), da die Kristalle beim Trocknen leicht verwittern und gab mit analog hergestelltem synthetischem *Dibromacetaldehydhydrat* keine Depression.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. C 10,9, H 1,8.

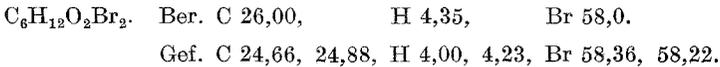
Gef. C 11,3, 11,45, H 1,93, 1,95.

Fraktion b gab bei nochmaliger Destillation nach geringem Verlauf (45

²⁷ *K. Freudenberg* und *F. Sohns*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 262 (1933).

bis 90°) eine scharf bei 96° (12 mm) siedende Fraktion (2,3 g), welche sich beim Stehen zersetzte und Carbonylreaktionen zeigte.

b) 80 g ligninsulfosaures Na, 420 g Brom, 13 Stunden, 100 g Rohprodukt. Bicarbonatauszug 5 g. Die hinterbliebene wäßrige Lösung gab mit Dimedon die Fällung des *Dibromacetaldehyds*. Die vereinigten Bicarbonatauszüge aus Vers. a und b wurden in absolutem Alkohol gelöst und in der Siedehitze während 2 Stunden HBr durchgeleitet. Nach dreimaliger Fraktionierung des neutralen Rohprodukts wurde neben tiefsiedenden Anteilen eine konstant bei 94 bis 96° (12 mm) siedende Fraktion erhalten, deren Analysenwerte auf das Vorliegen von *Dibromacetaldehyddiäthylacetal* schließen lassen:



N₁: 84 g. 60 g hiervon lieferten bei Destillation 6,9 g zwischen 56 bis 75° übergehende Produkte, die kein Carbonyl und kein Halogen enthielten, aber sich in keine einheitlichen Fraktionen zerlegen ließen. Der Rest zweimal im Vak. (12 mm) destilliert; a) 19,5 g reiner *Dibromacetaldehyd* (Sdp. 40°); b) 7,5 g (50 bis 91°), wobei der zwischen 66 bis 76° siedende Anteil zum Nachweis von *Bromal* durch Kondensation mit Toluol (s. unten) herangezogen wurde. c) 4 g (95°); d) 18 g undestillierbarer Rückstand.

Alkalibehandlung von 25 g N₁ lieferte 2,2 g alkalilöslichen Anteil (Öl) und 5 g N₂; Destillation (12 mm) ergab 1,3 g *Broform* (Sdp. 38 bis 40°) und 2,3 g (95°).

Berechnung: Bei schätzungsweise Aufteilung der Zwischenfraktion auf Di- und Tribromacetaldehyd im Verhältnis 2 : 3 und Umrechnung auf die Gesamtmenge ergibt sich:

68 g ligninsulfosaures Na (nach Abzug von 15% Asche) entsprechen	13 g Acetaldehyd
31,3 „ Dibromacetaldehyd aus N ₁	6,8 „ „
6 „ Tribromacetaldehyd aus N ₁	0,9 „ „
	7,7 g Acetaldehyd = 59% d. Th.

Unter Einbeziehung der in die wäßrige Bicarbonatlösung übergegangenen Mengen an Dibromacetaldehyd erhöht sich diese Ausbeute noch um zirka 10%.

c) 80 g ligninsulfosaures Na, 420 g Brom, 18 Stunden, 150 g Rohprodukt. 67 g hiervon mit Bicarbonat geschüttelt: Bicarbonatauszug 16,6 g. Destillation (12 mm) ergab kontinuierlichen Anstieg 40 bis 124°. (8 g), die höheren Anteile kristallisierten teilweise, es scheint sich um ein Gemisch bromierter Essigsäuren zu handeln, das noch nicht getrennt wurde. In den flüssigen Anteilen wurde Dibromacetaldehyd mittels Dimedon nachgewiesen. N₁ gab bei Destillation analog Vers. b eine tiefsiedende Fraktion, bei 12 mm zirka 7 g Di- und 3 g Tribromacetaldehyd, was umgerechnet 34% des theoret. Acetaldehyds entspricht. Bei Destillation von 27,5 g Rohprodukt wurden erhalten: 4,2 g Dibromacetaldehyd, 5 g Bromal, 3 g (90 bis 104°, 12 mm). Diese Aldehydausbeuten entsprechen umgerechnet 9,2 g Acetaldehyd = 70% d. Th., die Fraktionen waren jedoch weniger rein als die aus dem N₁ erhaltenen. Die wesentlich geringeren Ausbeuten aus dem N₁ erklären sich daraus, daß bei diesem Versuch besonders große Anteile an Dibromacetaldehyd (teilweise auch unter Oxydation zur Säure) in den Bicarbonatauszug übergegangen waren.

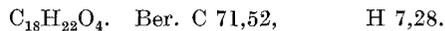
Chlorierung von ligninsulfosaurem Na. 40 g in 400 ccm CHCl_3 , während 10 Stunden unter Erhitzen Chlor durchgeleitet. 17 g Rohprodukt. Bei der Destillation gaben die zwischen 86 bis 91° übergehenden Anteile eine Dimedonfällung, die mit der aus Dibromacetaldehyd identisch war (*Dichloracetaldehyd*, Sdp. laut Lit. 90°). Die bei Vakuumdestillation bei 90 bis 105° (11 mm) übergehende Fraktion ging nach längerem Stehen in Kristalle über, die sich als *Oxalsäure* erwiesen (Mischschmp.).

Fällungsversuche mit synthetischem Di- und Tribromacetaldehyd.

1. *Mit Hydroxylaminchlorhydrat.* Dibromacetaldehyd ergab sehr geringe Mengen *Glyoxaloxim*, Schmp. 168°:



2. *Mit Dimedon.* Mit Dibromacetaldehyd in der Kälte keine Fällung. 0,2 g Dibromacetaldehydhydrat (oder 3 bis 4 Tropfen freier Aldehyd) werden mit 50 ccm 0,3%iger wäßriger Dimedonlösung eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten scheiden sich Kristalle ab, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 232 bis 234° (unter Braunfärbung) geben. Bei der Reaktion müssen sich zwei Moleküle HBr abgespalten haben:



Gef. C 71,62, 71,59, H 7,22, 7,19.

Bromal gab unter den gleichen Bedingungen *keine* Fällung. Das aus der Ligninsulfosäure und den verschiedenen Modellsubstanzen erhaltene Dibromacetaldehyd-Dimedonderivat ergab mit dem oben beschriebenen keine Schmelzpunktsdepression, ebenso der bei der Chlorierung der Ligninsulfosäure gewonnene Dichloracetaldehyd.

3. *Bromal und Toluol.* Die Kondensation wurde nach *K. Brand*¹⁵ durchgeführt; zur Erleichterung der Wasserabspaltung wurde etwas P_2O_5 zugesetzt. Schmp. 131 bis 133°; die mit Bromal aus Ligninsulfosäure und zimt-aldehydhydrosulfosaurem Ba hergestellten Kondensationsprodukte zeigten mit dem synthetischen keine Depression.

Zusammenfassung.

Da die Bromierung von Fichtenholzigninsulfosäure größere Mengen von Bromoform ergab, wurden verschiedene Modellsubstanzen auf die Möglichkeit, Bromoform zu bilden, untersucht. Der Nachweis wurde erbracht, daß das Bromoform sowohl bei den Modellsubstanzen wie bei der Ligninsulfosäure aus Tribromacetaldehyd stammt. Als Hauptmenge bildete sich in allen Fällen Dibromacetaldehyd.

Die Ausbeute und das Verhältnis dieser beiden Aldehyde ist weitgehend von Art und Zeit der Bromeinwirkung abhängig und daher schwer reproduzierbar.

Bei Bromierung der Ligninsulfosäure wurden Di- und Tribromacetaldehyd in Mengen erhalten, die — unter Zugrundelegung einer Phenylpropanstruktur — schätzungsweise einer quantitativen Abspaltung der Seitenketten entsprechen. Die Chlorierung der Ligninsulfosäure ergab unter analogen Bedingungen Dichloracetaldehyd. Gegenüber den übrigen

untersuchten Modellgruppierungen erwies sich die Struktur der Zimt-aldehydseitenkette der Aufspaltung durch Brom leichter zugänglich.

Die Grenze der „Haloformreaktion“ konnte durch die Ergebnisse an den Modellsubstanzen in zwei Richtungen erweitert werden: 1. Bromoform bzw. Di- und Tribromacetaldehyd bilden auch solche Substanzen, die von vornherein keine $-\text{CO}-\text{CH}_3$ -Gruppe besitzen. 2. Abspaltung der Seitenkette als Dibromacetaldehyd tritt bereits ein, bevor vollständige Bromierung zum Tribromderivat stattgefunden hat.

Eine Methode zum Nachweis der beiden Aldehyde nebeneinander wird angegeben.

Herrn Prof. *A. v. Wacek* möchten wir für die rege wissenschaftliche Anteilnahme unseren besten Dank sagen.