

# Über die Synthese von 2,3-Methyl-phenyl-cumaron, bzw. 2,3-Phenyl-methyl-cumaron und deren oxydative Sprengung. Modellversuche zur Ligninoxidation\*.

Von

A. Wacek und F. Zeisler.

Aus dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz.  
(Eingelangt am 2. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Nov. 1951.)

Nach dem Kondensationsschema *K. Freudenberg's* für Ligninbausteine vom Phenylpropantypus wären im Lignin teilweise Cumaransysteme zu erwarten<sup>1</sup>. Letztere gehen bekanntlich außerordentlich leicht in Cumaron über. Unter den thermischen Zersetzungsprodukten von Holz findet man in den neutralen Anteilen des Buchenhölzteers tatsächlich Cumaron<sup>2</sup> bzw. substituierte Cumarone<sup>3</sup>.

Bei der Kondensation von Phenolen mit Acyloinen entstehen Cumarone. Diese Reaktion wurde besonders von *O. Dischendorfer* und Mitarbeitern an vielen Beispielen untersucht<sup>4</sup>, wobei als Acyloin das Benzoin verwendet wurde. Mit Phenol selbst wird in guter Ausbeute 2,3-Diphenyl-cumaron erhalten<sup>5</sup>. Bei einer Selbstkondensation des von *A. Hibbert* durch Alkohololyse aus dem Holz isolierten Ligninbausteines, des  $\alpha$ -Oxypropionguajakons, der gleichzeitig ein Phenol und ein Acyloin ist, wären gemischt aliphatisch-aromatisch substituierte Cumarone zu erwarten. Infolge des unsymmetrischen Baus des Acyloins können hier Isomere auftreten:

\* Herrn Prof. Dr. *Alois Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

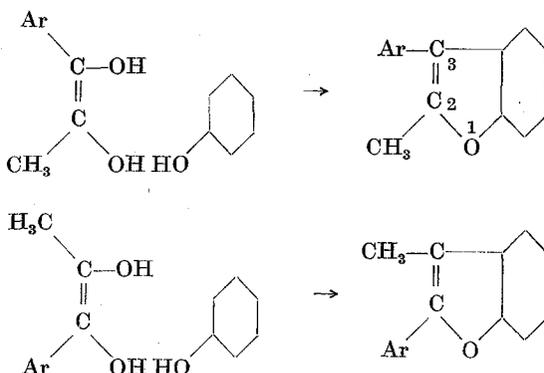
<sup>1</sup> *K. Freudenberg*, Tannin, Cellulose, Lignin, S. 136, Formel I, V und besonders VI. Berlin: Springer-Verlag. 1933. — Vgl. auch *G. Aulin-Erdtmann*, *A. Björkman*, *H. Erdtmann* und *S. E. Hägglund*, Svensk Papperstidn. 50, Nr. 11 B, 81 (1947). — *K. Freudenberg*, *W. Siebert*, *W. Heimberger* und *R. Kraft*, Chem. Ber. 83, 533 (1950).

<sup>2</sup> *H. Frankl*, Dissertation, Techn. Hochschule München (1914).

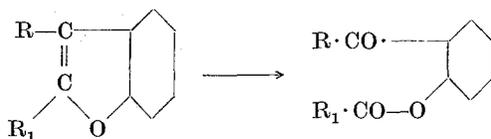
<sup>3</sup> *A. v. Wacek* und *E. Nittner*, Cellulosechemie 18, 29 (1940).

<sup>4</sup> Vgl. dazu *O. Dischendorfer*, *H. Hinrichs* und *I. Schevtschenko*, Mh. Chem. 75, 31 (1944). — *A. v. Wacek* und *D. Schroth*, Das Papier 4, 410 (1950).

<sup>5</sup> *A. Wacek* und *H. Däubner-Rettenbacher*, Mh. Chem. 81, 266 (1950).



Die Konstitutionsaufklärung solcher Cumarone erfolgt durch Oxydation vorwiegend mit Chromsäure<sup>4</sup>, wobei der Furanring in der Weise aufgespalten wird, daß einerseits ein Keton, andererseits ein Säureester entsteht.



Um das Verhalten gemischt aliphatisch-aromatisch substituierter Cumarone bei verschiedenen Oxydationsverfahren und die Aufarbeitung solcher Oxydationsansätze untersuchen zu können, wollten wir als Modellsubstanzen die einfachsten Vertreter, nämlich 2,3-Methyl-phenyl-cumaron und 2,3-Phenyl-methylcumaron herstellen.

Es sind wohl eine große Anzahl in 2 oder 3 alkylierte oder arylierte und auch gemischte carboxylierte Cumarone bekannt, von den in 2 und 3 mit Kohlenwasserstoffresten substituierten ist aber *nur* das 2,5-Diphenyl-cumaron hergestellt worden<sup>6, 5</sup>.

Für den Ringschluß des Furanringes sind bei den bekannten Synthesen alle drei Möglichkeiten der Verknüpfung, von C<sub>2</sub> mit O (I), von C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> (II) und von C<sub>3</sub> mit dem Ring (III), ausgenützt worden<sup>7</sup>.

Für Reaktionen nach I waren im vorliegenden Falle die Ausgangsstoffe unbekannt und voraussichtlich schwer zugänglich, doch haben wir nach II und III etliche Synthesen mit zahlreichen Varianten ausgeführt, ohne allerdings auf diesen Wegen zu einem Erfolg zu gelangen.

Nach III verlaufende Synthesen schienen besonders geeignet und

<sup>6</sup> B. I. Arventi, Bull. Soc. chim. France (5) 3, 598 (1936).

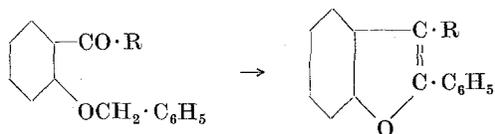
<sup>7</sup> R. C. Elderfield und V. B. Meyer in R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, Bd. II, S. 3ff. John Wiley & Sons, Inc. London, Chapman & Hall, 1951.

einfach zu sein, da durch Ringschluß der beiden Äther,  $\alpha$ -Phenoxypropio-phenon (a) bzw. Phenoxyphenylacetone (b), die gewünschten Verbindungen zu erwarten waren.



Phenoxypropio-phenon ist über das  $\alpha$ -Brompropio-phenon leicht und in guter Ausbeute erhältlich (Schmp. 77 bis 78°). Ein Ringschluß war aber trotz Anwendung verschiedenster Kondensationsmittel ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) und auch bei höherer Temperatur im Bombenrohr nicht zu erreichen. Eine ähnliche Beobachtung machten auch *R. Stoermer* und *P. Altenstädt*<sup>8</sup> beim Phenoxyacetophenon, das auf keine Weise zum Ringschluß zu bringen war, während dieser beim Phenoxyacetone glatt und leicht durchgeführt werden konnte. Demnach wäre beim Äther b ein leichter Übergang in das Cumaron zu erhoffen gewesen. Zur Synthese des Äthers wurde  $\alpha$ -Bromphenylacetone, das keine Destillation verträgt, als Rohöl mit Phenolat umgesetzt. Es wurden rund 40% d. Th. eines Öles erhalten, das bei 118 bis 120° (13 bis 14 mm) überging. Aber auch bei diesem mißblangen sämtliche Kondensationsversuche.

Reaktionen nach II, Ringschluß zwischen einer Carbonylgruppe am  $\text{C}_3$  und einer verätherten Methylengruppe ( $\text{C}_2$ ) nach dem allgemeinen Schema:

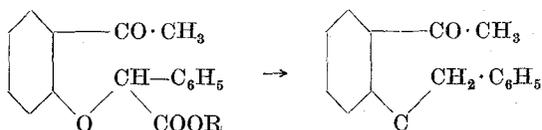


sind für verätherte Salicylaldehyde ( $\text{R}=\text{H}$ ) bekannt, doch wurde bei analog mit *o*-Oxy-acetophenon ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) durchgeführten Versuchen mit verschiedenen Kondensationsmitteln entweder keine Reaktion erzielt oder bei energischerer Einwirkung der Äther verseift.

Auch eine weitere Substitution der Methylengruppe durch Carboxyl, die bei Salicylaldehyd den Ringschluß erleichtert und die besonders von *Sin'iti Kawai*<sup>9</sup> angewandt wurde, führte beim *o*-Oxyacetophenon zu keinem Erfolg. Vor Ringschluß tritt Decarboxylierung ein und wir erhielten wieder den Benzyläther des Ketons:

<sup>8</sup> *R. Stoermer* und *P. Altenstädt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3561 (1902).

<sup>9</sup> *Sin'iti Kawai*, *Takao Nakamura* und *Noboru Sugiyama*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1146 (1939).



Schließlich wollten wir eine nachträgliche Einführung der Methoxylgruppe in das gut zugängliche 2-Phenyl-3-bromcumaron mit Jodmethyl und Natrium durchführen, wobei wir aber nur 2-Phenylcumaron zurück-erhielten<sup>10</sup>.

Wir versuchten nun eine Kondensation von  $\alpha$ -Oxypropiophenon mit Phenol in gleicher Weise zu erreichen, wie sie mit Benzoin erzielt werden kann, wobei wir aber, wie schon erwähnt, ein Gemisch der zwei Isomeren zu erwarten hatten. Unter Anwendung eines großen Überschusses von Phenol und mit Borsäureanhydrid als Kondensationsmittel gelangten wir zu einem Produkt, das durch Wasserdampfdestillation bei verschiedenen Temperaturen und fraktionierte Destillation getrennt werden konnte und von dem sich eine Fraktion (Sdp.<sub>12</sub> 175 bis 178°) als das gesuchte Gemisch der Isomeren erwies. Es wurde in einer Ausbeute von nicht ganz 25% d. Th. (auf  $\alpha$ -Oxypropiophenon gerechnet) erhalten.

Bei oxydativer Sprengung des Furanringes mußten aus diesen Cumaronen einerseits das Benzoat des o-Oxyacetophenons, andererseits das Acetat des o-Oxybenzophenons erhalten werden. Das in Eisessig mit Chromsäure bei Zimmertemperatur oxydierte und mit Wasser ausgefällte Gemisch wurde anschließend verseift und auf Säuren und Oxyketone aufgearbeitet. Bei den Säuren wurde nur die durch Verseifung des Benzoats gebildete Benzoesäure bestimmt, auf die Bestimmung der durch Verseifung des Acetats entstehende Essigsäure aber verzichtet; von den Oxyketonen wurden beide zu ermitteln getrachtet.

Die Isolierung des o-Oxyacetophenons bereitete anfangs Schwierigkeiten, da es nicht kristallin ist. Durch Abtrennen der zuerst übergehenden Fraktion der gemischten Ketone und Überführung in das Phenylhydrazin konnte es aber schließlich gefaßt werden, womit der qualitative Beweis für das Vorliegen der beiden Isomeren im Cumaron-gemisch erbracht war.

Falls bei der Synthese der Cumarone die beiden Isomeren im Verhältnis 1:1 entstehen und sich dieses Verhältnis bei der Aufarbeitung des Kondensationssatzes zu den reinen Cumaronen nicht verschiebt, wäre 50% d. Th. die Maximalausbeute, die nach Oxydation von den einzelnen Ketonen zu erzielen wäre. Diese Ausbeute wurde beim o-Oxybenzophenon, das gut kristallisiert und leicht zu isolieren ist, in günstigen Fällen erreicht. Beim o-Oxyacetophenon sind die Ausbeuten

<sup>10</sup> Siehe auch *R. Stoermer*, Liebigs Ann. Chem. **312**, 252 (1900).

wesentlich schlechter, was aber wahrscheinlich nicht auf einen geringeren Gehalt des Cumarongemisches an 2-Phenyl-3-methyl-cumaron (vergleichen mit den anderen Isomeren) und nur zum Teil auf die größeren Isolierungsschwierigkeiten des Ketons zurückzuführen ist. Wie wir uns durch Testversuche mit reinem o-Oxyacetophenonbenzoat überzeugten, werden bei gleicher oxydativer Behandlung ( $\text{CrO}_3$ ) und analoger Aufarbeitung wie bei den Cumaronen nur 10 bis 30% d. Th. an o-Oxyacetophenonen zurückgewonnen.

Dies ist vielleicht für oxydative Abbauprobieren mit Ligninkörpern von Bedeutung. Bei Vorliegen von in Stellung 3 methylierten Cumaronsystemen müßte mit schlechten Ausbeuten an diesen Spaltprodukten gerechnet werden.

Wir haben mit dem Cumarongemisch dann Oxydationen auch mit anderen Oxydationsmitteln und unter Bedingungen vorgenommen, wie sie sonst teilweise beim Ligninabbau üblich sind. Die Ergebnisse und die Ausbeuten an Spaltprodukten sind in der Tabelle 1 angeführt.

Wie die Ergebnisse zeigen, sind die Ausbeuten sehr stark von den Versuchsbedingungen und auch der Art der Aufarbeitung abhängig. Im allgemeinen entstehen 15 bis 20% harziger, zum großen Teil alkalisch unlöslicher Nebenprodukte. Bei Oxydationen mit Natriumchlorit sind diese chlorhaltig. Auch bei Holzaufschlüssen mit Natriumchlorit werden bekanntlich Ligninbruchstücke erhalten, die einige Prozent Chlor aufweisen.

### Experimenteller Teil.

#### *Synthese des Cumarongemisches.*

Wir übergehen die vielen negativen Versuche zur Herstellung der einzelnen Komponenten und geben hier nur die Vorschrift zur Herstellung des Gemisches der Isomeren in bestmöglicher Ausbeute. 50 g  $\alpha$ -Oxypropiofenon<sup>11</sup> werden in einem Weithals-Erlenmeyer-Kolben (1 l) mit 156 g Phenol (1 : 5 Mole) im Ölbad möglichst rasch auf 170 bis 180° erhitzt (Temp. in der Reaktionslösung). Ab 170° werden 50 g Borsäureanhydrid innerhalb 20 Min. in kleinen Portionen unter Rühren zugegeben. Bei jeder Zugabe erfolgt lebhaftes Aufschäumen. Die Temp. wird  $3\frac{1}{2}$  Stdn. auf 170 bis 180° gehalten. Es entweicht Wasserdampf und etwas Borsäure und Phenol. Dann wird sofort in zirka 400 ccm Wasser gegossen, wobei das Reaktionsprodukt zu einem schmierigen bräunlichgelben Brei erstarrt. Nach Abkühlung wird in Äther aufgenommen und mit 5%iger Natronlauge durchgeschüttelt, bis sich alles in Äther bzw. Natronlauge gelöst hat. Die abgetrennte alkalische Lösung wird noch 2mal mit Äther durchgeschüttelt und die vereinigten Ätherlösungen werden mehrmals mit verd. Lauge nachgewaschen. Die so von allen phenolischen Anteilen befreite Lösung wird nach Abdestillieren des Äthers mit Wasserdampf behandelt.

Bei 100° geht eine kleine Menge Öl über. Nachdem zirka 500 ccm Wasser

<sup>11</sup> Hergestellt nach K. v. Auwers, M. Ludwig und A. Müller, Liebigs Ann. Chem. 526, 149 (1936).

Tabelle 1.

Nr.	Oxydationsmoment	Rohester	Alkali unlöslich	Benzoesäure	Rohketone	Diese Rohketone enthalten			mit H <sub>2</sub> O— Dampf nicht flüchtig
									
1	CrO <sub>3</sub> .....	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Peressigsäure . . .	5,16 g, davon 2,05 g <sup>12</sup> verseift	0,35 g	0,1 g rein = 8,54% 0,12 g = 4,57%	—	—	—	—	—
3	CrO <sub>3</sub> .....	—	1,57 g	0,88 g = 16,24%	4,74 g	0,59 g = 9,76%	3,78 g = 45,0%	0,37 g	0,37 g
4	NaClO <sub>2</sub> in der Wärme .....	—	1,72 g	0,5 g = 8,54%	5,21 g	0,70 g = 10,72%	2,83 g = 29,77%	1,68 g	1,68 g
5	NaClO <sub>2</sub> in der Kälte .....	—	2,13 g	0,8 g = 13,67%	6,00 g	0,82 g = 12,56%	3,53 g = 37,12%	1,65 g	1,65 g
6	Testversuche	—	(0,3 g)	—	—	—	—	—	—
	CrO <sub>3</sub> :	—	—	—	—	—	—	—	—
	a. ....	—	—	—	—	0,34 g = 11,9%	—	—	—
	b. ....	—	—	—	—	0,88 g = 31,88%	—	—	—
	c. ....	—	—	—	—	0,54 g = 19,13%	—	—	—

<sup>12</sup> 2. Fraktion Sdp.<sub>12</sub> 177 bis 210°.

überdestilliert sind, wird die Vorlage gewechselt und mit überhitztem Dampf ( $150^{\circ}$ ) weiterdestilliert, wobei ein schwerflüchtiges Öl (A) mitgeht. Es wurden zirka 8 l Destillat aufgefangen und dann die Temp. noch auf  $200^{\circ}$  gesteigert. In weiteren 7 l Destillat war noch etwas eines zähflüssigen Öles (B) vorhanden, von dem nach Aufarbeitung und Vakuumdestillation die höheren Fraktionen (Sdp.<sub>12-13</sub>  $195$  bis  $250^{\circ}$ ) teilweise kristallisierten (Schmp.  $114$  bis  $115^{\circ}$ ). Die Substanzen wurden nicht näher untersucht. Als Rückstand der Wasserdampfdestillation verbleibt eine harzige Substanz.

Das Öl der Hauptfraktion (A) wurde in Äther aufgenommen, nach Trocknung aufgearbeitet und im Vak. destilliert ( $12$  bis  $13$  mm). Nach geringem Vorlauf geht von  $175$  bis  $179^{\circ}$  ein gelbliches Öl über ( $17$  g), das das gesuchte Cumarongemisch darstellt. Der Rückstand im Kolben war minimal.

#### Oxydationsversuche.

a) *Mit CrO<sub>3</sub>*. Die Oxydationen mit CrO<sub>3</sub> wurden in chromsäurebeständigem Eisessig vorgenommen, Chromtrioxyd wurde 5% mehr als die theoretisch erforderliche Menge angewandt. Das Cumarongemisch wurde mit wenig Eisessig verdünnt ( $10$  g Substanz,  $2$  g Eisessig) und unter guter Kühlung das in Essigsäure und wenig Wasser ( $6,25$  g CrO<sub>3</sub>,  $25$  g Essigsäure und  $2$  g Wasser) gelöste CrO<sub>3</sub> tropfenweise zugesetzt (Dauer:  $1$  Std.). Die Substanz soll möglichst in Lösung bleiben, die Temp.  $40^{\circ}$  nicht übersteigen. Dann wurde  $4$  bis  $5$  Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Das Gemisch wurde hierauf mit Wasser in eine große Porzellanschale gespült, mit festem Natriumbikarbonat neutralisiert und dann mit Äther aufgenommen. Zur Trennung der Ätherschicht von der wäßrigen ist meist Alkoholzusatz nötig. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wurden die rohen Ester der Oxyketone mit alkohol. Natronlauge ( $7,2$  g NaOH,  $150$  ccm Alkohol)  $1$  Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernung des Alkohols wurde mit 10%iger Schwefelsäure angesäuert und in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde zuerst zur Extraktion der Säuren mehrmals mit Natriumbikarbonatlösung und dann zur Extraktion der Oxyketone mit  $1$  n NaOH ausgeschüttelt. Im Äther verblieben alkaliumlösliche Nebenprodukte bzw. eventuell unverändertes Ausgangsmaterial.

Dieser Rückstand betrug bei den einzelnen Versuchen zirka  $15$  bis  $20\%$  der eingesetzten Menge.

Die Lösungen der Säuren und der Oxyketone wurden nach Ansäuerung mit verd. Schwefelsäure in üblicher Weise ausgeäthert und aufgearbeitet. Die Menge roher Oxyketone betrug zirka  $45$  bis  $60\%$  des Ausgangsmaterials.

Die Trennung der Oxyketone erfolgte in der Weise, daß im Vak. im Ölbad auf  $150$  bis  $155^{\circ}$  erhitzt wurde und die bis zu dieser Temp. übergehenden Öle in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen wurden. Dieses rohe o-Oxyacetophenon wurde gewogen und dann mit verd. Essigsäure ( $1:1$ ) herausgespült und mit Phenylhydrazin + Natriumacetat in das Phenylhydrazon übergeführt, das dann gut kristallisierte und nach gründlichem Waschen und Trocknen durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. In der Tabelle I sind die Ausbeuten an Roh-o-Oxyacetophenon angegeben.

Der im Kolben nach Abdestillieren des o-Oxyacetophenons verbleibende Rückstand wurde mit Äther in einen entsprechenden Kolben ( $500$  ccm) übergeführt und nach Abtreiben des Äthers mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Öl erstarrt nach Impfen sofort und ist nahezu reines

o-Oxybenzophenon. In der Tabelle 1 sind die Ausbeuten an diesem abgesehenen und getrockneten Produkt angegeben.

Verschiedene Varianten dieser Aufarbeitung, besonders Versuche saurer Verseifung der Rohester mit Schwefelsäure, ergaben Schwierigkeiten bei der Trennung oder schlechtere Ausbeuten.

b) *Mit Peressigsäure.* 5 g Cumarongemisch wurden mit 22,1 g 17%iger Peressigsäure-Eisessiglösung unter Eiskühlung versetzt und 10 Tropfen einer 0,1 m Nickelacetatlösung hinzugefügt. Nach anfänglicher dunkelroter Färbung wird das Gemisch hellgelb, färbt sich aber nach einigen Stdn. wieder dunkelrot. Nach 6 Tagen wird KJ-Stärkepapier nicht mehr gebläut. Der Eisessig wurde darauf im Vak. abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Obwohl in der ersten Fraktion ( $Sdp_{12} = 174$  bis  $175^\circ$ ) teilweise Kristallisation auftrat, konnten die erhofften reinen Ester nicht isoliert werden. Die 2. Fraktion ( $Sdp_{12} = 177$  bis  $210^\circ$ ; 2,03 g) wurde sauer verseift und die Lösung auf Säuren und Oxyketone aufgearbeitet. Es konnte Benzoesäure (0,12 g) und o-Oxybenzophenon (0,6 g) isoliert werden, das o-Oxyacetophenon konnte aus dieser kleinen Menge nicht gefaßt werden, doch verläuft der Oxydationsvorgang zweifellos in der gleichen Weise.

c) *Mit  $NaClO_2$ .* Mit Natriumchlorit wurden Oxydationen sowohl in der Wärme wie bei Zimmertemp. ausgeführt.

10 g Cumarongemisch werden in 30 g Eisessig gelöst und im Verlauf  $\frac{1}{2}$  Std. tropfenweise mit einer Lösung von 5,4 g (83%igem)  $NaClO_2$  in 6 g  $H_2O$  unter Eiskühlung versetzt. Dann wurde in einem Fall 15 Min. im Wasserbad auf  $60^\circ$  und nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemp. nochmals 4 Stdn. auf  $60^\circ$  erwärmt und mehrere Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Ein sich bald bildender, sehr geringer weißkristalliner Niederschlag ging bei diesen Operationen nicht mehr in Lösung und wurde abfiltriert. Er ist leicht wasserlöslich, wurde aber nicht näher untersucht. Das Filtrat wurde mit Natriumbikarbonat neutralisiert, in Äther aufgenommen, der Rückstand der Ätherlösung mit alkohol. Lauge wie bei a verseift und, wie dort angegeben, aufgearbeitet.

Im anderen Falle wurde auf jede Erwärmung verzichtet und nur bei Zimmertemp. 6 Tage stehengelassen. Die Ausbeuten waren in diesem Falle wesentlich besser.

Die im Äther verbleibenden alkoholunlöslichen Rückstände erwiesen sich bei Oxydationen mit Natriumchlorit als chlorhaltig.

Die in den Bikarbonatauszügen enthaltene Benzoesäure wurde nach Ansäuern und Ausäthern entweder sublimiert oder nach Wasserdampfdestillation des Ätherrückstandes nochmals in Äther aufgenommen und kristallisierte nach Trocknung der Lösung und Abtreiben des Äthers sofort aus.

Bei drei Blindversuchen behandelten wir reines Benzoat des o-Oxyacetophenons mit  $CrO_3$  in Essigsäure (5 g Benzoat in 6 g Essigsäure + tropfenweise 3 g  $CrO_3$  in 12 g Essigsäure und 1 g Wasser), a wurde  $\frac{1}{2}$  Std. am Wasserbad erwärmt, b und c blieben mehrere Tage in der Kälte stehen.

Die Verseifung erfolgte bei a und b mit alkohol. Lauge, bei c mit NaOH und Pyridin. Die Aufarbeitung nach der Verseifung wurde in allen Fällen dann in der schon geschilderten Weise vorgenommen. Man sieht, daß auch hier an und für sich geringfügige Änderungen der Versuchsbedingungen die Ausbeute sehr stark beeinflussen.

Die Versuche wurden mit Mitteln der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.