

# Reaktionen des Diazomethans mit $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden\*.

(Zum Studium der Holzfarbreaktionen.)

Von

K. Kratzl und E. Wittmann.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Nov. 1953.)

Das Ausbleiben der Holzfarbreaktionen nach Vorbehandlung von Fichtenholz und *Brauns* Nativlignin durch Oxydation, katalytische Hydrierung und insbesondere nach Umsetzung mit Diazomethan wird an Hand von Modellsubstanzen [Zimtaldehyd und Methylconiferylaldehyd (3,4-Dimethoxyzimtaldehyd)] studiert. Aboxydation der Seitenkette, Hydrierung der Doppelbindung und Reaktion zu den entsprechenden 4-substituierten Pyrazolin-3-aldehyden verhindern deren Entstehen. Die Konstitution dieser Aldehyde wurde sichergestellt. Der Stickstoffgehalt von mit Diazomethan methyliertem Holz oder Nativlignin kann somit zumindest teilweise durch die Bildung von Pyrazolinen erklärt werden.

Zum qualitativen Nachweis des Lignins werden hauptsächlich die Holzfarbreaktionen<sup>1</sup> herangezogen. Hierbei ist die *Wiesnersche* Phloroglucin/Salzsäurereaktion<sup>2</sup> die gebräuchlichste. Da nicht nur in der Ligninsulfosäure die Struktur einer Coniferylaldehydhydrosulfosäure bewiesen wurde<sup>3</sup>, sondern auch aus Holz durch hydrolytische Methoden Coniferylaldehyd isoliert werden konnte<sup>4</sup> und dieser alle bisher bekannten

\* Herrn Prof. Dr. A. Franke zum 80. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> F. E. Brauns, *The Chemistry of Lignin*, S. 24—45. New York: Academic Press Inc., Publishers, 1952. — E. Högglund, *The Chemistry of Wood*, S. 182—193. New York: Academic Press Inc., Publishers, 1951. — K. Kratzl, Holz als Roh- u. Werkstoff **11**, 269 (1953).

<sup>2</sup> J. Wiesner, S.-B. Akad. Wiss. Wien **77**, 60 (1878).

<sup>3</sup> K. Kratzl, Mh. Chem. **78**, 173 (1948).

<sup>4</sup> E. Adler und L. Ellmer, Acta Chem. Scand. **2**, 839 (1948).

Holzfarbreaktionen ergibt, ist die Coniferylaldehydgruppierung im Lignin sehr wahrscheinlich; wenn auch substituierte Derivate von diesem<sup>5</sup> zur Erklärung einiger Erscheinungen herangezogen werden müssen. Der Gehalt an Coniferylaldehydresten im Holz wurde von *E. Adler*<sup>4</sup> auf 0,5 bis 0,75% geschätzt. (Eine Coniferylaldehydgruppe auf 40 bis 60 Phenylpropaneinheiten.) Auch über die Konstitution der Kondensationsprodukte mit Phloroglucin/Salzsäure wurden plausible Vorstellungen entwickelt<sup>5</sup>. Behandelt man Holz mit Aldehydreagenzien (Hydroxylamin, Semicarbazid, Girard-P-Reagens, Dimedon, Natriumbisulfid), bleiben die Farbreaktionen aus, bzw. treten nach Spaltung der Aldehydaddukte durch starke Säuren allmählich, je nach deren Stabilität, wieder auf<sup>6-9</sup>. Wir beobachteten diese Erscheinung beim Umsatz mit Semicarbazid, Hydroxylamin und Girard-P-Reagens, während in Übereinstimmung mit der Stabilität der Dimedonderivate diese Reaktion nicht reversibel ist.

Auch nach Vorbehandlung mit Oxydationsmitteln<sup>6,10,11</sup> bleiben die Farbreaktionen aus. Bemerkenswert ist hierbei die Umsetzung mit *Eau de Javelle*, das als Bleichmittel häufig für mikroskopische Schnitte herangezogen wird. Auch hier verschwindet die Fähigkeit zur Bildung des Farbstoffes irreversibel. Durch Oxydation der Modells substanz Methylconiferylaldehyd (= 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd) konnte gezeigt werden, daß die Seitenkette aboxydiert wird, da aus den Oxydationsprodukten 33,7% Veratrumsäure isoliert werden konnte. Wir fanden auch, daß durch milde katalytische Hydrierung (PdO<sub>2</sub>, Zimmertemp.) bei *Brauns* Nativlignin in schwach alkalischer, alkohol. Lösung die Fähigkeit Farbreaktionen zu geben, verschwindet. Das UV-Spektrum wird hierbei kaum geändert.

Hydrierten wir Fichtenholzpulver, merkte man nur eine Abnahme der Farbintensität, da wir in stark heterogenem System arbeiteten (topochemische Reaktion).

Bei der entsprechenden Hydrierung des Zimtaldehyds wurden 40% Hydrozimtaldehyd und 17,6% Hydrozimtalkohol erhalten. Bei der Hydrierung des 3,4-Dimethoxyzimtaldehyds I konnte nur der 3,4-Dimethoxyhydrozimtaldehyd II isoliert werden. Dieser wurde auch durch eine *Rosenmund*-Reduktion des 3,4-Dimethoxyphenylpropionsäurechlor-

<sup>5</sup> *J. C. Pew*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2850, 5784 (1952); **73**, 1678 (1951).

<sup>6</sup> *E. Ungar*, Dissertation Zürich (1914).

<sup>7</sup> *T. Selivanoff*, Botan. Zbl. **45**, 279 (1891).

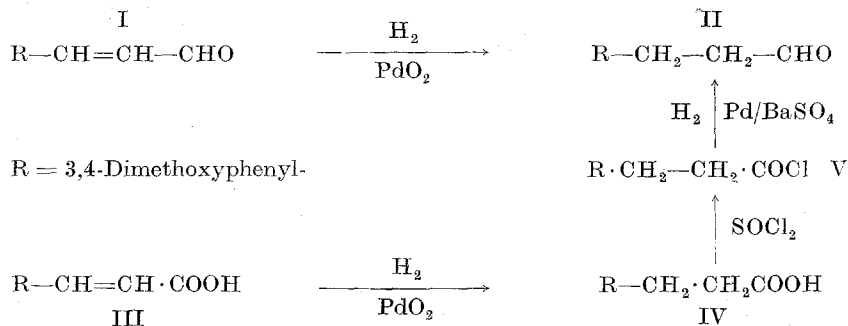
<sup>8</sup> *C. F. Cross*, *E. J. Bevan* und *J. F. Briggs*, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 3125 (1907).

<sup>9</sup> *E. Adler*, unveröffentlichte Versuche zit. nach *E. Hägglund*, Chemistry of Wood, S. 188. New York: Academic Press Inc., Publishers, 1951.

<sup>10</sup> *E. Heuser* und *R. Sieber*, Z. angew. Chem. **26**, 801 (1913).

<sup>11</sup> *G. Jayme* und *M. Harders-Steinhäuser*, Holzforsch. **1**, 33 (1947).

rids V synthetisiert. Er zeigt nicht mehr die rotviolette Farbreaktion mit Phloroglucin/Salzsäure, sondern gibt eine fast weiße Fällung, welche allmählich blau wird.



Auch bei der Behandlung von Holz und Nativlignin mit Diazomethan verschwindet die Fähigkeit zur Bildung von Farbreaktionen. Dies wurde insbesondere von *Brauns*<sup>12</sup> beobachtet. Erst bei einem Methoxylgehalt des Nativlignins von 21,4% bleiben diese vollständig aus. Es wird vermutet, daß es sich hierbei um ein enolisches Hydroxyl handelt.

*Spencer* und *Wright*<sup>13</sup> unterwarfen stickstofffreie Essigsäure-Birkenlignine der Diazomethanbehandlung. Sie konnten in diesen Methylierungsprodukten einen Stickstoffgehalt von etwas unter 1% feststellen, wobei der Stickstoff fest gebunden war. In einem Modellversuch erhielten sie aus Cumarin unter Aufspaltung des Lactonringes 3-Carbomethoxy-4-(*o*-methoxyphenyl)-pyrazolin. Die Autoren glauben, daß der Stickstoffgehalt der Lignine durch eine solche Lactonspaltung zu erklären ist.

Dr. *G. Kainz*\* bestimmte durch eine modifizierte Mikrostickstoffbestimmung nach *Unterzaucher* in *Brauns* Nativlignin einen unter 0,1% liegenden Stickstoffgehalt. Dieses Lignin enthielt 14,33% OCH<sub>3</sub>. Durch mehrtägige Einwirkung von Diazomethan auf dieses in Äther suspendierte Lignin bei etwa 3° C stieg der Methoxylgehalt auf 22,14%. Der Stickstoffgehalt dieser Probe war 0,88%. Sie gab keine Farbreaktionen mehr mit Phloroglucin/Salzsäure. Bevor darüber diskutiert wird, sollen die Modellversuche erwähnt werden, da hierbei die Bindung des Stickstoffs an definierte, im Lignin vorkommende Systeme erfaßt wurde.

<sup>12</sup> *F. E. Brauns*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2120 (1939); **68**, 1721 (1946); Paper Trade J. **111**, 33 (1940). — *F. E. Brauns* und *D. S. Brown*, Ind. Eng. Chem. **30**, 779 (1938).

<sup>13</sup> *E. Y. Spencer* und *G. F. Wright*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2017 (1941).

\* Herrn Dr. *G. Kainz* vom II. Chem. Laboratorium der Universität Wien danken wir für die Ausführung der Analyse.

### Einwirkung von Diazomethan auf $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen.

Da im folgenden die Reaktion des Diazomethans mit Zimtaldehyd und 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd besprochen wird und in diesem Zusammenhang sowohl Diazomethan auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester als auch auf Ketone zur Einwirkung kam, soll auf die bisher bekannten Tatsachen kurz eingegangen werden.

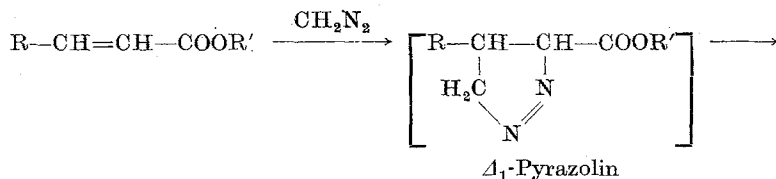
*Buchner*<sup>14</sup>, *Pechmann*<sup>15</sup> und *Auwers*<sup>16</sup> beschäftigten sich eingehend mit diesen Reaktionen.

Die Anlagerung von aliphatischen Diazoverbindungen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester verläuft unter Pyrazolinbildung so, daß das eine Stickstoffatom an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom tritt und die Methylengruppe der Diazoverbindung an das  $\beta$ -Kohlenstoffatom. Lagert man Diazomethan oder eine homologe Diazoverbindung (z. B. Diazoäthan) an einen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester — die freie Säure würde ja sofort verestert werden —, der noch ein  $\alpha$ -ständiges Wasserstoffatom besitzt, so ist das primäre — azoide — Reaktionsprodukt nicht zu fassen, da die Doppelbindung im Heteroring sofort zur Estergruppe hinwandert und ein isomerer Hydrazontyp (A) ( $\Delta_2$ -Pyrazolin) entsteht. Wenn aber das Wasserstoffatom in  $\alpha$ -Stellung durch andere Gruppen (z. B.  $\text{CH}_3$ ) ersetzt ist, so besitzen die zunächst gebildeten  $\Delta_1$ -Pyrazoline (B) (azoide Form) eine gewisse Beständigkeit. Diese  $\Delta_1$ -Pyrazoline (B) können aber unter dem Einfluß von bestimmten Reagenzien, wie Halogenwasserstoffsäuren, in die isomeren  $\Delta_2$ -Pyrazoline (C) umgewandelt werden.  $\Delta_1$ -Pyrazoline sind also nur dann etwas beständig, wenn sie sich nicht in die energieärmeren konjugierten  $\Delta_2$ -Isomeren umlagern können.

In den untenstehenden Formelbildern wird dies nochmals übersichtlich gezeigt.

*Auwers* untersuchte seine Pyrazolincarbonsäureester mit Hilfe optischer Methoden.  $\Delta_1$ -Pyrazoline verhalten sich optisch normal, während  $\Delta_2$ -Pyrazoline (A) wegen der Konjugation Exaltationen zeigen. Außerdem lassen sich letztere, da sie ja noch ein sekundäres Stickstoffatom haben, mit Phenylisocyanat in l-Carbonsäureanilide (Harnstoffderivate) umwandeln, mit Acetylchlorid acetylieren und mit Chlorameisensäureester umsetzen. Mit Brom werden die Pyrazoline zu den beständigeren Pyrazolen dehydriert.

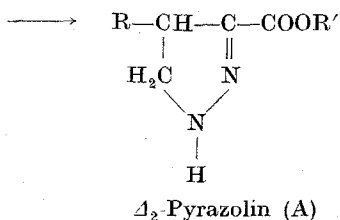
#### Freiwillige Umlagerung.



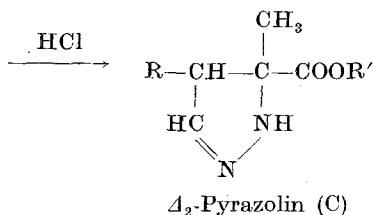
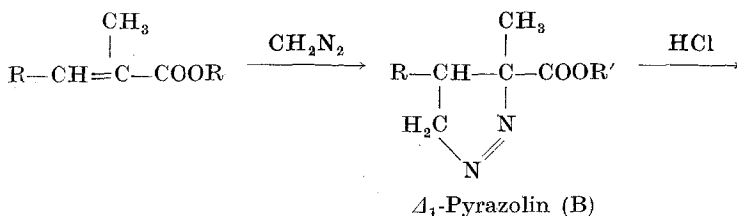
<sup>14</sup> *E. Buchner, M. Fritsch, A. Papendieck und H. Witter, Ann. Chem. 273, 214 (1893).*

<sup>15</sup> *H. v. Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 2950 (1898). — H. v. Pechmann und E. Burkard, ibid. 33, 3590, 3594, 3597 (1900).*

<sup>16</sup> *K. v. Auwers und E. Cauver, Ann. Chem. 470, 284 (1929). — K. v. Auwers*



Erzwungene Umlagerung.



Wie im folgenden gezeigt wird, erhielten wir in analogen Fällen immer die  $\Delta_2$ -Form.

Ähnlich verläuft auch die Reaktion von Diazomethan mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen<sup>17-20</sup>. Auch hier erscheint die  $\Delta_2$ -Form bevorzugt. So setzen sich Benzalacetone VIa und 3,4-Dimethoxybenzalacetone VIb mit Diazomethan in Äther um. Es konnte keine Stickstoffentwicklung beobachtet werden und es bildete sich das 3-Acetyl-4-phenyl- $\Delta_2$ -pyrazolin bzw. 3-Acetyl-4-(3',4'-dimethoxyphenyl)- $\Delta_2$ -pyrazolin VIIa und b. Diese konnten als 1-Carbonsäureanilide (Harnstoffderivate) VIIIa und b gefaßt werden (Beweis der  $\Delta_2$ -Form).

Unseres Wissens wurden bisher nach Einwirkung von Diazomethan auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde keine definierten Produkte isoliert. Im

und F. König, *ibid.* **496**, 27, 252 (1932). — K. v. Auwers und O. Ungemach, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **66**, 1198, 1205 (1933).

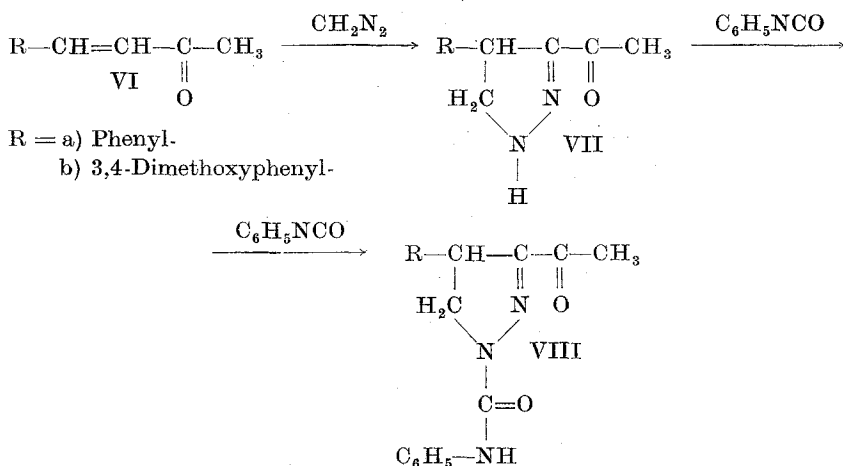
<sup>17</sup> E. Azzarello, *Gazz. chim. ital.* **36**, 618 (1906).

<sup>18</sup> L. J. Smith und W. B. Pings, *J. Org. Chem.* **2**, 23 (1937). — L. J. Smith und K. L. Howard, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 159, 165 (1943).

<sup>19</sup> S. G. Gate, R. Kaushal und S. S. Deshapande, *J. Indian Chem. Soc.* **27**, 633 (1950).

<sup>20</sup> D. W. Adamson und J. Kenner, *J. Chem. Soc. London* **1937**, 1551.

Fälle des Acroleins konnte *Hüttel*<sup>21</sup> keine Stickstoffentwicklung beobachten. Es wurde ein amorphes Produkt erhalten, dessen Analyse auf einen polymeren Pyrazolinaldehyd hindeutete.



R = a) Phenyl-  
b) 3,4-Dimethoxyphenyl-

Die Schwierigkeit der Aufarbeitung liegt in der großen Zahl der möglichen Reaktionsprodukte. Obwohl die Aldehydgruppe reaktionsfähiger ist als die Ketogruppe, konnte beim Umsatz, sowohl von Zimtaldehyd als auch von 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd mit Diazomethan keine oder nur eine ganz schwache Stickstoffentwicklung beobachtet werden. Es war so die Bildung von Homoaldehyden, Methylketonen und Äthylenoxyden recht unwahrscheinlich geworden. Trotzdem bleiben, wenn man auch nur die Anlagerung an die Doppelbindung annimmt, wie bei den Carbonsäureestern angeführt, noch einige Reaktionsmöglichkeiten offen. Anscheinend sind die sich bildenden Pyrazolinaldehyde IXa u. b recht empfindliche Substanzen. Diese konnten nicht rein isoliert werden, sondern wurden mit Silberoxyd zur entsprechenden Säure oxydiert. Dieses Oxydationsmittel wurde allgemein von *Wahlbaum* und *Rosenthal*<sup>22</sup> und von *Hüttel*<sup>21</sup> beim Pyrazol-3-aldehyd angewendet. Dabei wurde, wie die nachfolgende Formelübersicht zeigt, auch der Pyrazolinring zum Pyrazoldehydriert. Im Falle des Zimtaldehyds wurde durch Oxydation und Veresterung 4-Phenylpyrazol-3(5)-carbonsäureäthylester (XIa) erhalten. Die Ausbeute war wegen der oben erwähnten Tatsachen sehr gering und betrug 3,2% an Reinprodukt. Daneben wurden noch 14,1% Zimtsäureäthylester erhalten, der aus dem nicht umgesetzten Zimtaldehyd entstanden war. Der in diesem Falle bekannte 4-Phenylpyrazol-3(5)-

<sup>21</sup> *R. Hüttel*, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1680 (1941).

<sup>22</sup> *H. Wahlbaum* und *A. Rosenthal*, J. prakt. Chem. 124, 58 (1930).

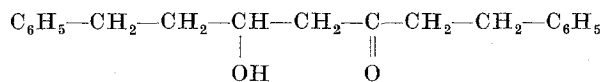






Da bei der Reaktion des Zimtsäureäthylesters mit Diazomethan immer die  $\Delta_2$ -Form entsteht, so war zunächst die Feststellung der Doppelbindung im substituierten Derivat nur durch einen Analogieschluß möglich. Um die Stellung der Doppelbindung festzulegen, ließen wir auf die nicht kristallisierende Pyrazolinstufe Phenylisocyanat einwirken. Es konnte so ein kristallisiertes 1-Carbonsäureanilid (Harnstoffderivat) erhalten werden. Dieses erwies sich als das 1-Carbonsäureanilid des 4-(3',4'-Dimethoxyphenyl)pyrazol-3(5)-carbonsäureäthylesters (XVb). Das beweist nach den Erfahrungen bei den Anlagerungsprodukten von Diazomethan an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäurederivate auch hier das Vorliegen einer  $\Delta_2$ -Form.

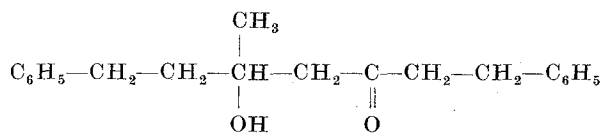
Bei der Einwirkung von Diazomethan auf den Hydrozimtaldehyd entsteht in 57,3%iger Ausbeute das Methylketon (Benzylaceton). Äthylenoxyd kann sich nur in geringer Menge gebildet haben. In geringer Menge (9,1% des Rohproduktes) wurde noch ein kristalliner Körper erhalten. Dieser erwies sich nach einer Molekulargewichtsbestimmung (*Rast*) als ungefähr dimolekular. Die Analysenwerte gaben die Summenformel  $(C_{10}H_{12}O)_n$ . Eine Aufnahme des Ultrarotspektrums zeigte die Anwesenheit einer Carbonylgruppe und einer sekundären alkoholischen Hydroxylgruppe an. Durch eine *Zerevitinoff*-Bestimmung konnte dann tatsächlich ein aktives Wasserstoffatom im Molekül festgestellt werden. Nach den Befunden von *Schlotterbeck*<sup>24</sup> und *Meerwein* und *Pöhls*<sup>25</sup> könnte es sich um ein 1,7-Diphenylheptanol-3-on-5 (XVI) handeln.



XVI

Diese Verbindung hätte die Summenformel  $C_{19}H_{22}O_2$ . Auch dafür würden die Analysenwerte innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Es handelt sich hier um ein Aldol zwischen dem Methylketon und dem Hydrozimtaldehyd.

Das entsprechende Ketol aus zwei Molekülen Benzylaceton, das 1,7-Diphenyl-3-methylheptanol-3-on-5 (XVII) ist prinzipiell auch



XVII

<sup>24</sup> F. Schlotterbeck, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 2559 (1909).

<sup>25</sup> H. Meerwein und P. Pöhls, Dissertation Pöhls, Marburg (1931).

möglich, aber nach den Arbeiten von *Schlotterbeck* und *Meerwein* für unseren Fall unwahrscheinlich.

Für die endgültige Konstitution muß der Identitätsbeweis durch Synthesen dieser unseres Wissens bisher nicht beschriebenen Produkte geführt werden. Solche sind geplant.

Alle Pyrazolinderivate geben keine Farbreaktionen mehr. Da nach den anfangs erwähnten Befunden im Lignin Coniferylaldehydgruppen anzunehmen sind, kann das Ausbleiben der Farbreaktionen nach Methylierung mit Diazomethan durch die an Modellsubstanzen bewiesene Anlagerung des Diazomethans an die aktive Doppelbindung gedeutet werden. Wenn wir die Befunde *Adlers* (auf 40 Methoxylgruppen eine Coniferylaldehydgruppe) zugrunde legen, müßte der Stickstoffgehalt bei etwa 0,3% liegen. Wir fanden aber 0,88%, also wesentlich mehr. Da nun sowohl Diazomethan als auch Lignin äußerst reaktionsfähige Stoffe sind, muß man nicht einen höheren Gehalt an freien Coniferylaldehydgruppen annehmen, sondern kann den Überschuß an aufgenommenem Stickstoff auch anders deuten.

### Experimenteller Teil\*.

#### *Oxydation von 3,4-Dimethoxyzimaldehyd (I) mit Kaliumhypochlorit.*

In 15 ccm 1%ige  $\text{KClO}_2$  werden 0,25 g I eingetragen. Bei Zimmertemp. stehen gelassen. Durch Ansäuern werden 0,08 g (33,76% d. Th.) Veratrum-säure gewonnen.

#### Katalytische Hydrierungen.

Sämtliche Hydrierungen werden in einer von *Billek*<sup>27</sup> entwickelten Tropfschüttelente und nach einer abgeänderten Vorschrift von *Weidlich*<sup>28</sup> in schwach alkalischem Medium durchgeführt.

*Katalysator*: Zu allen Hydrierungen wird ein Palladiumoxydkatalysator nach *Adams*<sup>29</sup> verwendet. Dessen Vorschrift wird aber dahingehend modifiziert, daß nicht, wie dort angegeben, das  $\text{NaNO}_3$  und die  $\text{PdCl}_2$ -Lösung zur Trockene gedampft, sondern das bei der Reinigung des Palladiums nach *Fieser*<sup>30</sup> angefallene  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$  mit dem  $\text{NaNO}_3$  in einer Reibschale innig gemischt wird. Diese Mischung wird dann, wie bei *Adams* angegeben, erhitzt und aufgearbeitet. Auch so wird ein sehr aktiver Katalysator erhalten.

\* Nähere Angaben siehe Dissertation *E. Wittmann*, Universität Wien (1953).

<sup>26</sup> *J. Houben*, Die Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. II, S. 209. Leipzig: Verlag G. Thieme. 1925.

<sup>27</sup> *G. Billek*, Dissertation Wien (1952).

<sup>28</sup> *H. A. Weidlich* und *M. Meyer-Delius*, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1195 (1941).

<sup>29</sup> *R. L. Shriner* und *R. Adams*, J. Amer. Chem. Soc. 46, 1683 (1924).

<sup>30</sup> *L. F. Fieser*, Experiments in Organic Chemistry, Second Edition, S. 449. New York-London: D. C. Heath and Company. 1941.

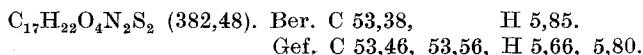
*Hydrierung von Zimtaldehyd.*

5 g gereinigter Zimtaldehyd werden in 50 ccm Alkohol mit 0,15 ccm alkohol. KOH (etwa 7,5 mg KOH) versetzt und bei Zimmertemp. mit 80 mg PdO<sub>2</sub> hydriert. Nachdem das für die Hydrierung der Doppelbindung berechnete Volumen Wasserstoff (946 ccm bei 19° und 741 Torr) aufgenommen wurde (ungefähr 4 Stdn.), wird abgebrochen, neutralisiert, filtriert und der Alkohol abgedampft. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und mit konz. Bisulfitlösung ausgeschüttelt (6,4 g Bisulfitverbindung). Die ätherische Lösung wird noch mit verd. Bisulfitlösung ausgeschüttelt.

Der Rückstand der ätherischen Lösung wird im Vak. destilliert. Bei 10 bis 12 Torr und 113 bis 115° geht Hydrozimtalkohol über. Ausbeute 0,91 g (17,66% d. Th.).

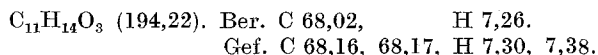
Die Bisulfitverbindung wird in die Bisulfitlösung eingetragen und der Aldehyd mit verd. Säure unter N<sub>2</sub> in Freiheit gesetzt [3,05 g (60%) Rohaldehyd]. Dieser wird in N<sub>2</sub>-Atmosphäre fraktioniert. Bei 98° und 11 bis 12 Torr destillieren 2,05 g (40,39%) reiner Hydrozimtaldehyd über.

*Darstellung des Benzylthiuroniumsalzes der Bisulfitverbindung:* Dieses wird nach Wacek und Kratzl<sup>31</sup> hergestellt. Weiße, glitzernde Kristalle. Schmp. 104 bis 108°.

*Hydrierung von 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd (I).*

0,9 g Aldehyd werden in 30 ccm Alkohol gelöst, mit 0,3 ccm alkohol. Kalilauge (etwa 3 mg KOH) versetzt und mit 40 mg PdO<sub>2</sub> hydriert. Nach 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn. ist das für die Hydrierung der Doppelbindung berechnete Volumen Wasserstoff (116 ccm bei 18° und 744 Torr) aufgenommen. Nun wird abgebrochen und wie oben aufgearbeitet. Es fielen 1,1 g Bisulfitverbindung an.

Aus 0,85 g Bisulfitverbindung werden 0,45 g Rohaldehyd erhalten. Dieser wird im Kugelrohr einige Male destilliert. Bei 0,5 bis 1 Torr und einer Luftbadtemp. von 112 bis 115° destilliert der 3,4-Dimethoxyhydrozimtaldehyd (II) als farbloses Öl, das sich beim Stehen trübt, über.

*Synthese des 3,4-Dimethoxyhydrozimtaldehyds (II).*

*3,4-Dimethoxyzimsäure (III):* Aus Veratrumaldehyd und Malonsäure in Pyridin nach Haworth<sup>32</sup>.

*3,4-Dimethoxyphenylpropionsäure (IV):* In 100 ccm 2,5%iger Natriumkarbonatlösung werden 5,1 g 3,4-Dimethoxyzimsäure III in der Wärme gelöst und nach Zusatz von 170 mg PdO<sub>2</sub> hydriert. Dauer 3 Stdn. (625 ccm bei 20° und 726 Torr). Dann wird filtriert, eingeengt, angesäuert und aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 4,6 g (89,33% d. Th.). Schmp. 96° (Lit.: 96 bis 97°<sup>33</sup>).

<sup>31</sup> A. v. Wacek und K. Kratzl, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1209 (1943).

<sup>32</sup> R. D. Haworth, W. H. Perkin jun. und H. S. Pink, J. Chem. Soc. London **127**, 1709 (1925).

<sup>33</sup> F. Tiemann und N. Nagai, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 650 (1878).

*Säurechlorid von IV*: Nach einer abgewandelten Vorschrift von *Fries*<sup>34</sup> werden 3 g (0,0142 Mole) Säure mit 2,5 g (0,021 Mole) Thionylchlorid über-gossen. Nach 1 Std. werden 25 ccm absol. Benzol zugesetzt und über Nacht stehengelassen. Dann wird noch 1 Std. am Wasserbad erhitzt, schließlich im Vak. das Benzol und  $\text{SOCl}_2$  entfernt und sofort weiter verarbeitet.

*3,4-Dimethoxyhydrozimtaldehyd (II)*: Es wird nach einer abgewandelten Methode, die *Merten*<sup>35</sup> für das Hydrozimsäurechlorid ausgearbeitet hatte, reduziert.

Das Säurechlorid wird in 30 ccm absol. Xylol aufgenommen, 1,5 g 5%iger Pd/BaSO<sub>4</sub>-Katalysator<sup>36</sup> zugegeben und in einen dreifach tubulierten Kolben mit KPG-Rührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler über-führt. Als Vergifter werden 7,5 ccm 0,1%ige absol. Xylollösung von geschwefeltem Chinolin<sup>37</sup> zugesetzt. Nun wird ein über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrockneter H<sub>2</sub>-Strom eingeleitet, kräftig gerührt und im Ölbad, dessen Temp. zwischen 135 bis 140° gehalten wird, erhitzt. Nach 8 Stdn. ist keine HCl-Entwicklung, welche durch Titration verfolgt wird, mehr nachzuweisen. Nach Filtration wird mit konz. Bisulfitlösung ausgeschüttelt (3 g Additionsverbindung). Die Xylollösung wird noch mit 10%iger Bisulfitlösung ausgeschüttelt. Aus der Bisulfitverbindung und Lösung wird der Aldehyd durch Ansäuern und Erwärmen unter CO<sub>2</sub> in Freiheit gesetzt. Durch Extraktion werden 1,65 g gelbes Öl isoliert, das einige Male im Kugelrohr destilliert wird. Bei einer Luftbadtemp. von 112 bis 115° und 0,5 Torr destilliert der Aldehyd farblos über. Ausbeute 1,15 g (41,4% d. Th.) 3,4-Dimethoxyhydrozimtaldehyd (II).

Die Aldehydderivate werden nach Vorschriften von *Wild*<sup>38</sup> hergestellt. Auf gleiche Weise werden auch von dem durch Hydrierung synthetisierten Aldehyd Derivate erhalten. Sie erweisen sich als identisch.

*Semicarbazon*: C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (251,29). Schmp. 144 bis 146°.

Ber. C 57,35, H 6,82,  
Gef. C 57,49, 57,40, H 6,89, 7,04.

*Thiosemicarbazon*: C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S (267,34). Schmp. 186 bis 187°.

Ber. C 53,91, H 6,41,  
Gef. C 54,13, 54,10, H 6,54, 6,41.

*Oxim*: C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N (209,24). Schmp. 99 bis 100°.

Ber. C 63,14, H 7,22.  
Gef. C 63,25, 63,24, H 7,19, 7,29.

#### *Hydrierung von Brauns Nativlignin (black spruce).*

Einer Lösung von 0,04 g Nativlignin in 100 ccm Alkohol werden 25 ccm entnommen, zu einer Aufschlammung von 0,03 g PdO<sub>2</sub> in 6,5 ccm Alkohol, in dem 5 mg KOH gelöst sind, gegeben und 5 Stdn. lang mit Wasserstoff geschüttelt. Dann wird neutralisiert und der Katalysator abgesaugt.

Zur Parallelbestimmung werden 25 ccm der obigen Lösung mit der gleichen Menge Lauge versetzt, ebenfalls 5 Stdn. stehengelassen und dann wieder neutralisiert.

<sup>34</sup> K. *Fries* und H. *Bestian*, Ann. Chem. 533, 76 (1938).

<sup>35</sup> H. *Merten*, Dissertation Wien (1951).

<sup>36</sup> Organic Syntheses 26, 77 (1946).

<sup>37</sup> J. *Houben* (siehe Anm. 26), Bd. III, S. 554.

<sup>38</sup> F. *Wild*, Characterisation of Organic Compounds, S. 106—142. Cambridge: University Press. 1947.

Die beiden Lösungen, von denen die erste keine Farbreaktionen mehr gibt, werden auf 100 ccm aufgefüllt und ein UV-Spektrum aufgenommen.

*Hydrierersuch mit Holzpulver.*

Es werden 0,02 g entharztes Fichtenholzpulver in 50 ccm Alkohol aufgeschlämmt und unter Zusatz von 5 mg KOH und 35 mg PdO<sub>2</sub> 9 Stdn. mit H<sub>2</sub> geschüttelt. Die Farbreaktionen treten dann bedeutend schwächer auf.

Reaktionen mit Diazomethan.

*3-Acetyl-4-phenyl- $\Delta_2$ -pyrazolin (VIIa):* Benzalacetone VIa wird in Äther unter Kühlung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> nach Smith<sup>18</sup> umgesetzt. Ausbeute etwa 50% d. Th.

*3-Acetyl-4-(3',4'-dimethoxyphenyl)- $\Delta_2$ -pyrazolin (VIIb):* 3,4-Dimethoxybenzalacetone VIb wird unter ähnlichen Bedingungen wie VIa umgesetzt. Gelbe Kristalle. Ausbeute 34,9% d. Th. Zersetzt sich beim Stehen. Kein scharfer Schmp.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (248,27). Ber. CH<sub>3</sub>O 25,00. Gef. CH<sub>3</sub>O 24,91, 25,11.

*I-Carbonsäureanilid (VIIIa) von VIIa:* 1 g (0,00531 Mole) VIIa wird mit 0,68 g (0,0057 Mole) Phenylisocyanat in 25 ccm absol. Toluol 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. erhitzt. Dann wird das Toluol abdestilliert und das Rohprodukt aus Wasser-Alkohol (1:1) umkristallisiert. Ausbeute 1 g (61,24% d. Th.) feine, blaßgelbe Nadeln. Schmp. 169 bis 170°.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (307,34). Ber. N 13,68. Gef. N 13,78, 13,75.

*I-Carbonsäureanilid (VIIIb) von VIIb:* 0,4 g (0,00161 Mole) VIIb werden in 12 ccm absol. Toluol mit 0,2 g (0,00168 Mole) Phenylisocyanat versetzt und wie oben behandelt. Ausbeute 0,4 g (67,58% d. Th.). Umkristallisation aus Wasser-Alkohol (1:1). Schmp. 201 bis 202°.

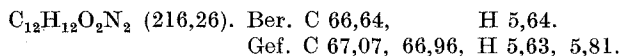
C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (367,39). Ber. N 11,43. Gef. N 11,42, 11,24.

*Reaktion von Zimtaldehyd mit Diazomethan.*

In 40 ccm absol. Äther werden 10 g (0,076 Mole) Zimtaldehyd gelöst und in einer Kältemischung mit 160 ccm gekühlter ätherischer Diazomethanlösung, welche 3,2 g (0,0761 Mole) CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> enthält, versetzt. Nach 4 Stdn. wird aus der Kältemischung genommen und 42 Stdn. in den Eisschrank gestellt. Die N<sub>2</sub>-Entwicklung ist nur ganz gering. Der Äther wird dann abdestilliert, der Rückstand in 760 ccm Alkohol aufgenommen und mit 30 g AgNO<sub>3</sub> in 110 ccm Wasser gelöst, versetzt. In einem Wasserbad wird nun auf 40 bis 50° erwärmt und diese Temp. während der ganzen Reaktion aufrechterhalten. Innerhalb von 4 $\frac{1}{2}$  Stdn. wird unter kräftigem Rühren eine Lösung von 13,9 g NaOH in 565 ccm Wasser zugetropft. Der abgesaugte Silberniederschlag wird mit Alkohol erhitzt. Von den vereinigten Filtraten wird der Alkohol abdestilliert (Harzausscheidung). Die alkoholfreie alkalische Lösung wird mit Äther extrahiert. Die wäßr. Phase wird hierauf angesäuert. Dabei fallen 3,1 g braunes stickstoffhaltiges Pulver aus. Die saure Lösung wird wieder mit Äther extrahiert und dadurch weitere 2,5 g Substanz erhalten. Die Säuren (3,1 und 2,5 g) werden vereinigt, in 25 ccm abs. Alkohol gelöst und nach Zusatz von 1 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 Stdn. am Wasserbad erhitzt<sup>39</sup>. —

<sup>39</sup> E. Fischer und A. Speier, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 3252 (1895).

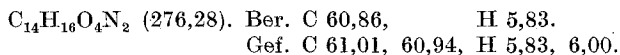
Dann wird  $\frac{3}{4}$  des Alkohols abdestilliert und der Rückstand in 35 ccm Wasser gegossen. Nach Neutralisation wird ausgeäthert. So werden 5,6 g braunes Öl gewonnen, aus diesem scheiden sich nach einiger Zeit Kristalle aus. Diese werden abgesaugt und aus verd. Alkohol und Ligroin umkristallisiert. Ausbeute 0,51 g (3,12% d. Th.) 4-Phenylpyrazol-3-(5)-carbonsäure-äthylester XIa. Schmp. 163 bis 165°.



Aus dem öligen Filtrat werden durch Vakuumdestillation 1,88 g Zimtsäureäthylester (14,1% d. Th.) gewonnen.

*Reaktion von Diazomethan mit 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd (I).*

In 360 ccm absol. Äther werden 3,6 g (0,0187 Mole) I gelöst und auf  $-10^\circ$  abgekühlt. Dazu wird eine gekühlte Diazomethanlösung 0,8 g (0,0190 Mole)  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in 45 ccm Äther gegeben. Nach  $3\frac{1}{2}$  Stdn. wird für 60 Stdn. in den Eisschrank gestellt. Keine  $\text{N}_2$ -Entwicklung. Es setzt sich etwas gelber Niederschlag, der mit Phloroglucin-Salzsäure keine Farbreaktion mehr gibt, ab. Der Äther wird nun abdestilliert und der Rückstand in 250 ccm Alkohol aufgenommen. Zu dieser Lösung werden 7,1 g  $\text{AgNO}_3$  in 20 ccm Wasser gelöst, gegeben. Es wird auf 40 bis  $50^\circ$  erwärmt und unter kräftigem Rühren innerhalb von  $4\frac{1}{2}$  Stdn. 172 ccm 0,5 n NaOH zugetropft. Der Niederschlag wird dann abgesaugt, nochmals mit Alkohol erhitzt und die Filtrate vereinigt. Sollte das Silber kolloidal ausgefallen sein, so wird angesäuert, aufgeköcht und wieder alkalisch gemacht. Vom Filtrat wird der Alkohol abdestilliert und dann mit Äther extrahiert. Aus der eingeeengten wäbr. Phase fallen nach Ansäuern 1,15 g braunes Pulver aus. Die saure Lösung wird noch mit Äther extrahiert und weitere 0,71 g Rohprodukt erhalten. Die vereinigten Säuren (1,15 und 0,71 g) werden in 12 ccm absol. Alkohol gelöst und nach Zusatz von 0,35 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Dann wird der Alkohol abdestilliert, das zurückbleibende Öl in 40 ccm Wasser gegossen, neutralisiert und mit Äther extrahiert. Nach Abdestillation des Äthers bleiben 1,4 g braunes Öl zurück. Nach Zusatz von einigen ccm Äther tritt bald Kristallausscheidung ein. Diese werden abgesaugt und aus Wasser-Alkohol (2:1) und Ligroin (Sdp. 80 bis  $100^\circ$ ) umkristallisiert. Ausbeute 0,14 g (2,7% d. Th.) 4-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-pyrazol-3-(5)-carbonsäureäthylester (XIb). Schmp. 158 bis  $159^\circ$ .

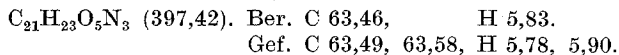


Aus dem Filtrat werden noch durch Destillation 0,5 g (11,3% d. Th.) 3,4-Dimethoxyzimtsäureäthylester erhalten.

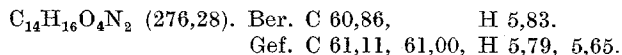
*Reaktion von Diazomethan mit 3,4-Dimethoxyzimtsäureäthylester.*

In 40 ccm absol. Äther werden 6 g (0,0254 Mole) Ester gelöst und unter Kühlung eine Lösung von 1,16 g (0,0276 Mole)  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in 50 ccm Äther zugegossen. Nach 2 Stdn. wird aus der Kältemischung genommen und über Nacht in den Eisschrank gestellt. 6,8 g honigartige Masse bleiben nach Abdestillation des Äthers zurück. Diese ist leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und schwer in Ligroin und Wasser löslich. Der erwartete 4-(3',4'-Dimethoxyphenyl)- $\Delta_2$ -pyrazolin-3-carbonsäureäthylester (XIIb) wird nicht kristallin erhalten.

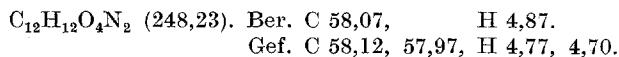
*1-Carbonsäureanilid (XVb) des XIIb*: In 35 ccm absol. Toluol werden 1 g (0,0036 Mole) XIIb gelöst, 0,45 g (0,0038 Mole) Phenylisocyanat zugesetzt und 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Toluol im Vak. entfernt und der Rückstand in Alkohol/Wasser 2,5 : 1 aufgenommen. Es kristallisieren 0,87 g (60,82% d. Th.) gelbe Kristalle aus, die einige Male aus Wasser/Alkohol (2 : 1) umkristallisiert werden. Schmp. 176 bis 177°.



*4-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-pyrazol-3-(5)-carbonsäureäthylester (XIb)*. In 20 ccm Chloroform werden 4 g (0,0144 Mole) XIb gelöst und unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 2,3 g (0,0144 Mole) Brom in 10 ccm Chloroform zugetropft. Dann wird das Chloroform abdestilliert und der Rückstand kurz mit verd. Sodalösung behandelt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol/Wasser (1 : 2) werden rein weiße Nadeln erhalten. Ausbeute 1,3 g (32,74% d. Th.). Schmp. 158 bis 159°.

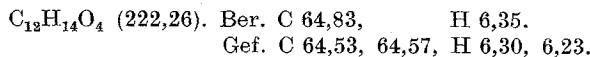


*4-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-pyrazol-3-(5)-carbonsäure (Xb)*: In 5 ccm Alkohol werden 0,45 g (0,00166 Mole) XIb gelöst und mit 0,2 g KOH und 5 ccm Wasser versetzt. Nach 2stünd. Erhitzen wird der Alkohol abdestilliert, angesäuert und aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 0,38 g (93,98% d. Th.). Schmp. 229 bis 230° (Zers.).



*Thermische Zersetzung des Pyrazolins (XIIb)*: In einem Kugelrohr werden 2,35 g (0,00844 Mole) XIIb in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei 0,5 bis 1 Torr erhitzt. Bei etwa 135° beginnt  $\text{N}_2$ -Entwicklung. Die Temp. wird weiter gesteigert. Bei einer Luftbadtemp. von 160 bis 220° destilliert ein gelbes  $\text{N}_2$ -freies Öl über, das nochmals destilliert wird. Ausbeute 1,1 g (52,04% d. Th.)  $\beta$ -Methyl-3,4-dimethoxy-zimtsäureäthylester (XIIIb).

*$\beta$ -Methyl-3,4-dimethoxy-zimtsäure (XIVb)*: Der Ester wird in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 10 ccm 0,1 n NaOH versetzt, 3 Stdn. erhitzt, dann der Alkohol abdestilliert, angesäuert und aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 0,75 g (76,80% d. Th.). Schmp. 137 bis 139°.



*Einwirkung von Diazomethan auf Brauns Nativlignin.*

0,2 g Nativlignin werden mit einer gekühlten Lösung von 0,84 g (0,0201 Mole)  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in 55 ccm Äther übergossen und 4 Tage bei etwa 3° stehengelassen. Dieses methylierte Nativlignin gibt keine Farbreaktionen mehr.

<i>Methoxylgehalt:</i>	Nativlignin	methyliertes Nativlignin
	14,30%	22,19%
	14,35%	22,09%
<i>Stickstoffgehalt:</i>	$E_1 = 9,802 \text{ mg}$	$E_1 = 10,480 \text{ mg}$
	$V_1 = \sim 0,01 \text{ ml}$	$V_1 = 0,0822 \text{ ml}$
	$E_2 = 7,823 \text{ mg}$	$t = 27^\circ, p = 741 \text{ mm, N} = 0,87\%$

$$\begin{array}{ll}
 V_2 = \sim 0,01 \text{ ml} & E_2 = 7,938 \text{ mg} \\
 \text{N weniger als } 0,1\% & V_2 = 0,064 \text{ ml} \\
 & t = 27^\circ, p = 741 \text{ mm, N} = 0,89\%
 \end{array}$$

*Reaktion von Diazomethan mit Hydrozimaldehyd.*

In 50 ccm Äther werden 3 g (0,0223 Mole) Hydrozimaldehyd gelöst und unter Kühlung mit einer gekühlten Lösung von 1,32 g (0,0314 Mole)  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in 50 ccm Äther versetzt. Nach einigen Stdn. wird aus der Kältemischung genommen, 1 Tag im Eisschrank und 3 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Nach Abdestillation des Äthers bleiben 3,3 g Öl zurück, aus dem sich in der Kälte 0,3 g (etwa 9,1% des Rohproduktes) Kristalle ausscheiden. Diese werden 2mal aus Ligroin (Sdp. 80 bis 100°) umkristallisiert. Schmp. 74°. XVII:  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (296,39).

Ber. C 81,04, H 8,16, akt. Wasserstoff 0,34.  
 Gef. C 81,18, 81,04, H 7,94, 7,94, akt. Wasserstoff 0,37.

XVI:  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (282,37).

Ber. C 80,81, H 7,85, akt. Wasserstoff 0,35.  
 Gef. C 81,18, 81,04, H 7,94, 9,94, akt. Wasserstoff 0,37.

Das Filtrat destilliert bei 11 Torr und 105 bis 108° zum größten Teil über. Das Destillat, 2,35 g farbloses Öl, wird über die Bisulfitverbindung gereinigt. Ausbeute 1,90 g (57,34% d. Th.) reines Benzylaceton. Dieses wird noch durch Überführung in sein Semicarbazon identifiziert.

Diese Arbeit wurde durch Mittel der Österr. Gesellschaft für Holzforschung unterstützt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.