

Über die Spaltbarkeit von m-Nitrobenzhydrazonen und Vanillinsäurehydrazonen bzw. p-Oxybenzoesäure- hydrazonen.

(Zugleich VII. Mitteilung¹ von *K. Kratzl* und Mitarbeitern:
Zur Chemie des Vanillins und seiner Derivate.)

Von

H. Silbernagel.

Aus dem Österreichischen Holzforschungsinstitut Wien.

(Eingelangt am 12. Januar 1955.)

Um auch sehr kleine Mengen aromatischer Oxyaldehyde quantitativ auszufällen und zu bestimmen, eignen sich besonders die Fällungen als m-Nitrobenzhydrazone^{1, 2, 3, 4}. Für die Bestimmung von Lignin-Abbauprodukten (Vanillin, Syringaaldehyd, p-Oxybenzaldehyd) sind diese Hydrazone sehr gut geeignet und es können noch wenige mg quantitativ erfaßt werden. In zahlreichen Reihenversuchen wurden so aus 100 mg Fichtenholz bzw. 30 mg *Willstätter*-Lignin etwa 14 mg m-Nitrobenzhydrazon des Vanillins durch Oxydation mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium bei 165 bis 170° erhalten, was etwa einer 25%igen Ausbeute an Vanillin entspricht (ber. auf Lignin). In einzelnen Fällen mußte die Ausgangsmenge noch auf die Hälfte reduziert werden, so daß nur wenige mg Hydrazon zur Verfügung standen. Aus dessen Methoxylgehalt kann auf die Reinheit des Fällungsproduktes geschlossen werden, die meist über 95% lag.

¹ *K. Kratzl, V. Schuller-Götzburg* und *H. Silbernagel*, VI. Mitteilung zur Chemie des Vanillins und seiner Derivate, *Mh. Chem.* **86**, 251 (1955).

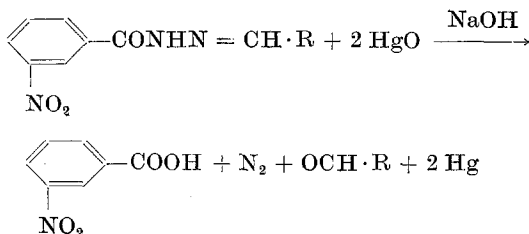
² *J. Hanus*, *Chem. Zbl.* **1906 I**, 89; *Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **10**, 585 (1905).

³ *H. H. Strain*, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 758 (1935).

⁴ *Kwan Chün Meng* und *P. P. T. Sah*, *Sci. Rep. Nat. Tsing Hua Univ.*, Ser. A **2**, 347 (1934); *Chem. Zbl.* **1935 I**, 56.

⁵ *K. Kratzl* und *G. Billek*, *Holzforsch.* **7**, 66 (1954); *Mh. Chem.* **85**, 845 (1954).

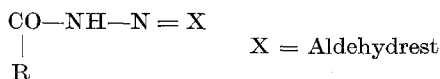
Namentlich für die mit ¹⁴C markierten Lignine und ligninartigen Substanzen⁵ ist diese Mikromethode zur Erlangung der Abbauprodukte konstanter spezifischer Aktivität wichtig. Um aus den Hydrazonen die reinen Aldehyde zu erhalten, wurde eine Spaltungsmethode entwickelt, die darauf beruht, die Hydrazone in alkalischer Lösung zu hydrolysieren, wobei die Anwesenheit eines Oxydationsmittels, vor allem Quecksilberoxyd, zur Zerstörung der Hydrazinderivate notwendig ist. Da die genannten aromatischen Oxyaldehyde gegen alkalische Oxydation relativ unempfindlich sind, konnten diese in hohen Ausbeuten wiedergewonnen werden. Die Spaltung verläuft nach folgendem Schema:



Durch Extraktion bei pH 7 (meist mit Äther) kann der aromatische Oxyaldehyd leicht rein erhalten werden, während das m-nitrobenzoesaure Natrium in wäßriger Phase bleibt.

Die Methode eignet sich nur dann, wenn Substituenten vorhanden sind, die die Löslichkeit des Hydrazons in Alkali bewirken, und wenn die entstehenden freien Aldehyde nicht durch Quecksilberoxyd oxydiert (z. B. m-Nitrobenzaldehyd) oder mercuriert werden (z. B. 2,4-Dioxybenzaldehyd, o-Vanillin). Im Verlauf der Synthesen des Carbonyl-¹⁴C-markier-

Tabelle 1.



R	Aldehyde	Menge wieder-gewonnener Aldehyd %
	Benzaldehyde	
3-Nitrophenyl-	3-Methoxy-4-oxy- (Vanillin)	98,3
„	3,5-Dimethoxy-4-oxy- (Syringaald.)	96,0
„	3-Methoxy-4-oxy-5-nitro- (5-Nitrovanillin)	98,2
„	4-Oxy- (p-Oxybenzaldehyd)	97,0
„	3-Äthoxy-4-oxy- (Bourbonal)	96,1
4-Oxyphenyl-	3,4-Dimethoxy- (Veratrumaldehyd)	83,2
„	3,4-Dioxymethylen- (Piperonal)	86,7
3-Methoxy-4-oxyphenyl	2,3-Dimethoxy-	82,8

ten Vanillins, Syringa- und 4-Oxybenzaldehyds⁵ war diese Fällungs- und Spaltungsmethode für die oft nicht einfache Aufarbeitung⁶ nach einer *Rosenmund*-Reduktion mit Erfolg anwendbar. Ferner konnte der bei Glukosidierungen nicht umgesetzte Oxyaldehyd nach diesem Verfahren quantitativ rückgewonnen werden.

In der Tabelle I (S. 257) sind die Ausbeuten an Aldehyd bei der Spaltung einiger N-acylierter Hydrazone angeführt. In einigen Fällen wurde hier die Löslichkeit des betreffenden Hydrazons in Alkali durch Hydroxylgruppen in der Acylkomponente bewirkt.

Experimenteller Teil.

Allgemeine Arbeitsvorschrift.

100 mg des Hydrazons werden in 3 bis 10 ccm 1 n bis 2 n NaOH gelöst, rasch zum Sieden erhitzt und dann tropfenweise die theoretische Menge 1 n Quecksilberchloridlösung (mit etwas Kaliumchlorid versetzt) zugefügt. Bei mg-Mengen ist es besser, 0,1 n HgCl₂ zu verwenden. Es werden so 4 ccm 1 n HgCl₂ pro Millimol Substanz verbraucht. Nach Beendigung des Zusatzes wird noch $\frac{1}{2}$ Min. gekocht, wobei die Quecksilberausscheidung vervollständigt wird. Nach Erkalten wird mit Salzsäure auf pH 7 gebracht und mit Äther im Extraktionsapparat extrahiert, wobei nach Abdampfen des Äthers der aromatische Aldehyd weitgehend rein hinterbleibt. Zur weiteren Reinigung bzw. zur Erlangung konstanter spezifischer Aktivität wird die Fällung und Spaltung wiederholt.

Darstellung der 4-Oxybenzhydrazone von Veratrumaldehyd und Piperonal.

Die Darstellung dieser beiden Verbindungen erfolgt analog der m-Nitrobenzhydrazone¹ in wäßr.-alkohol. Lösung. Im Falle des Piperonals wurde mit Essigsäure nur ganz schwach angesäuert (pH 6,5). Beide Verbindungen kristallisieren alsbald aus. Die Fällung ist weniger vollständig als bei m-Nitrobenzhydrazonen.

Analysen: 4-Oxybenzhydrazon des Veratrumaldehyds, Schmp. 244 bis 246°.

C₁₆H₁₆O₄N₂. Ber. OCH₃ 20,67. Gef. OCH₃ 20,78.

4-Oxybenzhydrazon des Piperonals, Schmp. 247,5 bis 249°.

C₁₅H₁₂O₄N₂. Ber. C 63,38, H 4,25. Gef. C 63,57, H 4,30.

⁶ *Houben-Weyl*, Methoden der Organischen Chemie, Bd. IV/2, S. 550. Stuttgart: Georg Thieme. 1954.