

# Zur Kenntnis der Oxydation aromatischer und aliphatischer Ketoverbindungen mit Nitrobenzol in alkalischem Medium

Von

**K. Kratzl\*, F. E. Hoyos und H. Silbernagel**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien und dem Österreichischen Holzforschungsinstitut Wien

(Eingegangen am 13. Januar 1960)

Das in der Ligninchemie gebräuchlichste oxydative Abbauverfahren zu Vanillin, Syringaaldehyd etc. mittels Nitrobenzol und Alkali wurde auf Modellsubstanzen angewendet und näher studiert. Dabei zeigte sich, daß geeignete Oxoverbindungen zu Dioxoverbindungen oxydiert werden, welche unter den Versuchsbedingungen Benzilsäureumlagerungen (und eventuell auch intramolekulare Cannizzaro-Reaktionen) erleiden, wodurch Hydroxysäuren entstehen, die dann vielfach weiter zu Ketosäuren oxydiert werden können. Decarboxylierung liefert daraus Aldehyde wie z. B. Vanillin. Im Falle der Oxydation von Acetophenonderivaten bleibt die C-Sequenz erhalten, so daß das Oxydationsverfahren auch prinzipiell bei Arbeiten mit derartigen mit Radiokohlenstoff in der Seitenkette markierten Verbindungen anwendbar ist.

Auch Verbindungen ohne Oxogruppen oder aktive Methylengruppen werden unter den Versuchsbedingungen oxydiert.

Im Zusammenhang mit radiochemischen Arbeiten<sup>1</sup> über Ligninabbauprodukte und die Lokalisierung einzelner C-Atome in diesen Phenylpropan- bzw. Phenyläthanderivaten wurde auch die Oxydation mit Alkali und Nitrobenzol<sup>2</sup> bzw. m-nitrobenzolsulfosaurem Na näher studiert.

\* Dem Präsidenten der Österr. Gesellschaft für Holzforschung, Herrn Direktor Dipl.-Ing. *H. Lippert*, zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> *K. Kratzl und G. Billek*, Holzforsch. **10**, 161 (1956); TAPPI **40**, 269 (1957); Biochemistry of Wood, Sympos. II, Proc. 4th internat. Congr. Biochem., Vienna 1958, Pergamon Press, London.

<sup>2</sup> *K. Freudenberg, W. Lautsch und K. Engler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 167 (1940); *W. Lautsch*, Cellulosechemie **19**, 69 (1941); *F. Leger und H. Hibbert*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 565 (1938); *I. K. Buckland, G. H. Tomlinson und H. Hibbert*, ebenda **59**, 597, (1937); *I. A. Pearl und D. L. Beyer*, TAPPI **42**, 800 (1959).

Diese Methode wurde seinerzeit von *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*<sup>3</sup> an zahlreichen Modellsubstanzen untersucht. Als Spaltprodukt der alkalischen Hydrolyse und Oxydation von Ligninsulfosäure wird neben Vanillin (und eventuell Syringa-aldehyd) auch Acetovanillon gefunden<sup>2</sup>. Acetovanillon wurde auch durch direkte Oxydation von Zellstoff-restlignin mit Alkali

Ausgangsmaterial	R · C(OH) (R') · COOH	R · CO · COOH
I: Pinakolin	Trimethylmilchsäure, 49,5%	—
II: Cyclohexanon	1-Hydroxycyclopentan-carbonsäure-(1), 7%	—
III: Benzylaceton	Benzylmilchsäure, 71,8%	—
IV: Phenylessigsäure	—	Benzoylameisensäure, 7,5%
V: Acetophenon	—	Benzoylameisensäure, 67%
VI: o-Hydroxyacetophenon	o-Hydroxymandelsäure, 20% (maximal)	o-Hydroxybenzoylameisensäure, 44%
VII: Acetovanillon	—	Vanillylameisensäure, 11%*
VIII: Isoacetovanillon (OH:OCH <sub>3</sub> :COCH <sub>3</sub> = 1:2:5)	—	—
IX: Acetoveratron	—	Veratroylameisensäure, 15%†
X: Veratroylaceton	—	Veratroyl- und Vanillylameisensäure, 3,5%††
XI: o-Isoeugenol (OH:OCH <sub>3</sub> :C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> = 1:2:6)	—	—

\* Durch Oxydation mit m-nitrobenzolsulfosaurem Na bei 100°.

\*\* Durch Oxydation mit Nitrobenzol und Alkali bei 165°.

† Je nach Reaktionsbedingungen verschiedenen starke Entmethylierung und daher wechselnde Mengen an Veratroyl- und Vanillylameisensäure.

und Nitrobenzol erhalten<sup>4</sup>. Durch Überführung des Acetovanillons in die entsprechende Ketosäure und anschließende Decarboxylierung können zwei markierte C-Atome der Seitenkette erfaßt werden.

<sup>3</sup> *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*, Cellulosechemie **20**, 108 (1942); *Ber. dtsch. chem. Ges.* **76**, 891 (1943); **77**, 516 (1944); *Österr. Chemiker-Ztg.* **48**, 36 (1947).

<sup>4</sup> *D. E. Bland* und *C. Stamp*, *Austral. Pulp & Paper Ind. Techn. Assoc. Proc.* **9**, 179 (1955).

Geht die Reaktion über den Ketoaldehyd, so können, wie später noch näher ausgeführt, Komplikationen in der Deutung der C-Folge auftreten. Oxydiert man Acetovanillon bei  $165^\circ$  mit Alkali und Nitrobenzol<sup>3</sup>, so erhält man nur Vanillin, bei tieferen Temperaturen jedoch ein Gemisch von Vanillin und Vanillylameisensäure. Nach Methylierung der pheno-

R · CHO	R · COOH	Bemerkung
—	—	Daneben etwas nicht identifizierte Keto- und Oxalsäure
—	—	
—	—	
—	Benzoesäure, 7%	
Salicylaldehyd, Spur	Salicylsäure, 15%	
Vanillin **	Vanillinsäure, papierchromatogr. bestimmt	
Isovanillin, 46%	Isovanillinsäure, 14%	
—	—	
Aldehydgemisch, 5% Vanillin und Veratrumaldehyd o-Vanillin bis 55%		

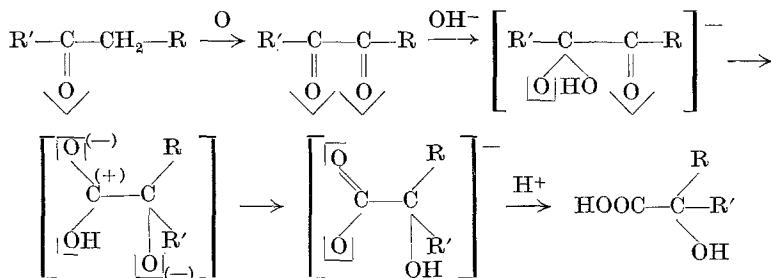
†† Hier ist ein zweimaliges Durchlaufen der Reaktionsfolge notwendig, um durch Eliminierung von 2 C-Atomen Benzaldehyd- bzw. Benzoesäurederivat zu ergeben.

lischen Hydroxylgruppe des Acetovanillons erhielten wir durch Nitrobenzoloxidation bisweilen Veratroylameisensäure mit höherer Ausbeute; daneben geht jedoch bei der Reaktion im stark alkalischen Milieu Entmethylierung vor sich<sup>5</sup>, wie die hohen Ausbeuten an Vanillylameisensäure beweisen.

<sup>5</sup> F. E. Brauns und J. B. Hlava, Holzforsch. 7, 62 (1953).

Die Reaktionen des Acetovanillons und des Acetoveratrons legten es nahe, andere, ähnlich gebaute Substanzen auf ihr Verhalten gegenüber Nitrobenzol unter den üblichen Oxydationsbedingungen zu untersuchen.

Die in der Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse der Oxydation verschiedener Ketoverbindungen lassen sich durch folgenden Reaktionsmechanismus erklären:



Durch das Oxydationsmittel entsteht aus der geeigneten Ketoverbindung eine Dicarbonylverbindung, die durch nucleophilen Angriff des OH-Anions eine Benzilsäureumlagerung erleidet.

Ist  $R' = H$ , so erfährt der Reaktionsablauf folgende Erweiterung:

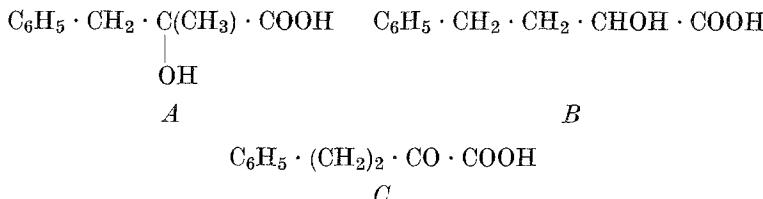


Falls  $R'$  keine zum Carbonyl benachbarte Methylengruppe trägt, ist die entsprechende Säure  $R' \cdot COOH$  das Endprodukt der Reaktionsfolge. In einzelnen Fällen ist es jedoch der Aldehyd, falls dieser gegen das Oxydationsmittel genügend stabil ist.

Ist jedoch  $R' \cdot COOH$  identisch mit  $R'' \cdot CH_2 \cdot COOH$ , so kann die Methylengruppe wieder zur Carbonylgruppe oxydiert werden, und die entsprechende Ketosäure wird als solche erhalten oder zum Teil decarboxyliert, wie es das Beispiel der Phenylsäure zeigt, aus welcher man Phenylglyoxalsäure und Benzoesäure erhält. Allerdings sind hier die Ausbeuten schlechter als bei Oxydation von Verbindungen des Typus  $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ , weil die zur Carboxylgruppe benachbarte Methylengruppe reaktionsträger ist als eine zur Carbonylgruppe benachbarte Methylengruppe. Man erhält bei dieser Reaktion viel Ausgangsmaterial (Phenylsäure) zurück. Welche der angegebenen Produkte dann als Hauptprodukte der Reaktion erhalten werden, hängt vom Ausgangsmaterial und den Reaktionsbedingungen ab. Bisweilen ist die „Benzilsäure“ oder die Ketosäure oder der Aldehyd das Hauptprodukt (s. Tab.). Bei Verwendung verschiedenster Modellsubstanzen konnte die Dicarbonylverbindung niemals isoliert werden, jedoch liefert  $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CHO$  (Trimethylbrenztraubensäurealdehyd) unter den üblichen Reaktionsbedingungen die Trimethylmalchsäure in nahezu quantitativer Ausbeute.

Bei Verbindungen, welche als Zwischenprodukte der Reaktion Keto-aldehyde  $R \cdot CO \cdot CHO$  ergeben können, ist die Frage, ob hier die Umlagerung über eine Benzilsäure-umlagerung oder eine innere *Cannizzaro*-Reaktion führt, mit einfachen Mitteln nicht zu entscheiden, da die Endprodukte in beiden Fällen identisch sind.

Eine weitere Möglichkeit der Aufspaltung des Reaktionsweges besteht übrigens bei Oxydation von Ketoverbindungen des Typus  $X \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot Y$  je nachdem als primäres Oxydationsprodukt  $X \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot Y$  oder  $X \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot Y$  entsteht. Oxydiert man Benzyl-aceton ( $X = \text{Benzyl}$ ,  $Y = \text{H}$ ), so wird offenbar hauptsächlich die Methylengruppe oxydiert, woraus dann die  $\alpha$ -Benzylmilchsäure ( $A$ ) als Folgeprodukt resultiert. Würde die endständige Methylgruppe oxydiert werden, so wären als weitere Reaktionsprodukte  $\beta$ -Benzylmilchsäure ( $B$ ) oder daraus  $\beta$ -Benzylbrenztraubensäure ( $C$ ) zu erwarten.



Vermutlich werden beide Wege der Anfangsreaktion beschritten, da auch die  $-\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppierung leicht zu  $-\text{CO} \cdot \text{CHO}$  bzw.  $-\text{CHOH} \cdot \text{COOH}$  oxydiert und umgelagert werden kann, wie es die Oxydation der Acetophenonderivate oder des Pinakolins zeigt. Diese verschiedenen Möglichkeiten wurden jedoch nicht näher untersucht.

Wenn die Oxydation des Lignins zu Vanillin über Acetovanillon ginge (R = H, R' = HO-), dann wäre wohl der nächste Schritt

der Reaktion die Oxydation der Methylgruppe zum Aldehyd bzw. zur Säure (Vanillylameisensäure), die dann durch Decarboxylierung das Vanillin ergibt. In der Aldehydstufe könnte, da diese eine Dicarbonylverbindung ist, eine Disproportionierung (Cannizzaro-Reaktion) oder die Benzilsäureumlagerung eintreten. Bei dieser könnte sowohl das Phenyl-anion, als auch das Hydrid-ion wandern. Tritt ersteres ein, dann müßte ein am C-3 markiertes Phenylpropanlderivat inaktives Vanillin ergeben, was aber, wie unsere Versuche mit  $^{14}\text{C}_3$ -Coniferin zeigten<sup>1, 6</sup>, nicht der Fall ist. Dies steht in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *C. J. Collins* und *O. K. Neville*<sup>7</sup>, die  $^{14}\text{C}$ -markiertes Phenylglyoxal um-

<sup>6</sup> K. Kratzl und H. Faigle, Mh. Chem. 89, 708 (1958).

<sup>7</sup> C. J. Collins und O. K. Neville, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2471 (1951).

lagerten und durch Abbau der gebildeten Mandelsäure fanden, daß keine Umlagerung der C-Seitenkette stattgefunden hatte. Der Wasserstoff wandert als Hydrid-ion, das C-Skelett bleibt erhalten. Auch die Versuche von *W. v. E. Doering, T. I. Taylor* und *E. F. Schoenewaldt*<sup>8</sup> mit schwerem Wasser zeigten dieselben Resultate, die gebildete Mandelsäure enthält kein fest gebundenes Deuterium. Zahlreiche Autoren beschäftigten sich mit den Benzilsäureumlagerungen geeigneter Diketone, wobei sie ähnliche Markierungsmethoden anwendeten und die Wanderungstendenzen verschiedener Reste genau bestimmten<sup>8</sup>.

Schließlich soll noch darauf hingewiesen werden, daß nicht nur Ketonverbindungen durch Nitrobenzol und Alkali oxydativ abgebaut werden können, wie das durch Oxydation von *o*-Isoeugenol gezeigt werden konnte, welches keine Carbonylgruppe enthält und dennoch bis 55% *o*-Vanillin neben nicht näher bestimmten anderen *o*-Produkten lieferte. Die altbekannte, fast quantitativ verlaufende Oxydation des Isoeugenols zu Vanillin ist eine technische Darstellung des letzteren, und selbst Substanzen mit gesättigten Seitenketten, wie z. B. Kreosol und Propylguajacol, können teilweise zu Vanillin abgebaut werden<sup>3</sup>.

### Experimenteller Teil

#### Allgemeine Bedingungen der Oxydationsreaktion

Als Reaktionsmedium diente meistens 2 n NaOH, in einigen Fällen schwächere Lauge. Als Oxydationsmittel wurde meist Nitrobenzol gewählt, wobei dessen Menge so bemessen wurde, daß immer ein beträchtlicher Überschuß davon vorhanden war. Die Reaktion wurde in einem Edelstahlautoklaven mit 100 ml Inhalt vorgenommen. Der Autoklav wurde im Luftbad bei der jeweils angegebenen Temperatur gedreht, erst nach 3 Stdn. hat dabei der Autoklaveninhalt die Temperatur des umgebenden Luftbades angenommen. In einigen Fällen wurden größere Mengen an Substanz zur Reaktion gebracht und dann ein Rührautoklav mit 0,5 l Inhalt verwendet. Dabei wurde die Temperatur direkt gemessen, so daß die Innentemperatur des Autoklaven ständig bekannt war.

#### Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches

Überschüssiges Nitrobenzol und nichtsaure Reaktionsprodukte wurden mit lipophilen Lösungsmitteln extrahiert. Die wäßrige Phase wurde dann bei pH 7 mit Äther extrahiert, wobei Phenole und Phenolaldehyde abgetrennt werden. Ätherextraktion bei pH 2 liefert die Säuren. Die Trennung einzelner Komponenten der Phenol- oder Säurefraktion erfolgt je nach Substanzgemisch auf Grund verschiedener Lösungseigenschaften und oftmals mit Hilfe von Reaktionen der Carbonylgruppen. Die substituierten Benzoylameisensäuren oder Benzaldehyde können mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

<sup>8</sup> *W. v. E. Doering, T. I. Taylor* und *E. F. Schoenewaldt*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 455 (1948); *E. C. Hendley* und *O. K. Neville*, ebenda **75**, 1995 (1953); *O. K. Neville, M. T. Clark, C. J. Collins, H. W. Davis, E. Groven Stein jr.* und *E. C. Hendley*, Abstr. Amer. Chem. Soc. 6th SW Reg. Meet. San Antonio (1950), J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3499 (1948); Brookhaven Conf. Reg. Chem. Conf. Nr. 4, 49 (1950); U. S. Atom. Energ. Comm. Doc. BNL 44 (1950).

quantitativ gefällt, isoliert und identifiziert werden. Spuren von Hydroxsäuren neben Ketosäuren sind wesentlich schwieriger quantitativ zu erfassen. Wenn die genaue Kenntnis der Ausbeute an diesen Säuren nicht erforderlich ist, genügt die acidimetrische Titration der Summe (Ketosäure + Hydroxsäure), um nach gravimetrischer Bestimmung der Ketosäure durch Differenzbildung die Hydroxsäure zu ermitteln. Dabei ist allerdings auf eventuelle Störung durch weiter abgebauten Säuren zu achten. Derart wurde bei der Auswertung der Ergebnisse der Oxydation von o-Hydroxy-acetophenon verfahren, wobei die Salicylsäure durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser leicht und mit hinreichender Genauigkeit zu erfassen ist. Die kalte wässrige Lösung enthält fast nur o-Hydroxy-mandelsäure und o-Hydroxybenzoyl-ameisensäure. Letztere kann in einem aliquoten Teil mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt und bestimmt werden. Kleine Mengen der Hydroxsäure sind hier schwer zu isolieren, weil sie nicht kristallisiert und als Syrup anfällt. Im Falle der Oxydation von Pinakolin oder Benzylaceton entsteht die Hydroxsäure als Hauptprodukt und kann daher durch Umkristallisieren leicht rein gewonnen werden. Kleine Mengen von Ketosäuren werden neben Hydroxsäure durch Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin identifiziert.

Eine Trennung der Aldehyde erübrigt sich meistens, da bei der Reaktion gewöhnlich nur ein Aldehyd entsteht. Um ihn quantitativ zu bestimmen, kann ebenfalls mit dem genannten Carbonylreagens gefällt werden. Für Vanillin hat sich besonders das schon seit langer Zeit zu seiner quantitativen Bestimmung verwendete m-Nitrobenzylhydrazid bewährt<sup>9, 1</sup>. Schwieriger ist die Erfassung von Veratrumaldehyd, da dieser in der Nitrobenzolphase vorhanden ist, jedoch ist es auch hier gelungen, den Aldehyd wenigstens qualitativ oder halbquantitativ mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu isolieren und zu identifizieren. In solchen Fällen besteht eine weitere Möglichkeit darin, das Nitrobenzol durch das weitgehend gleichartig reagierende m-nitrobenzolsulfosaure Na zu ersetzen, wodurch nur wasserlösliche, neutrale Salze als Reaktionsprodukte des Oxydationsmittels entstehen und dadurch neutrale Reaktionsprodukte der zu oxydierenden Substanz leicht abgetrennt werden können.

#### Versuchsbedingungen bei der Oxydation und Ergebnisse im einzelnen

*Pinakolin (I):* Je 5 g (I) wurden mit 10 g Nitrobenzol und 80 ml 2 n NaOH bei einer Luftbadtemp. von 165° 3<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn. oxydiert. Dabei wurden 14% Trimethylmilchsäure erhalten. Bei Anwendung einer konstanten Innentemp. des Autoklaven von 175° durch 3 Stdn. konnten 49,5% Trimethylmilchsäure neben 26% Oxalsäure und 0,7% Ketosäure erhalten werden. Die Ketosäure wurde nicht näher identifiziert.

*Cyclohexanon (II):* 5 g (II) wurden mit 100 ml 6 n NaOH und 5 g Nitrobenzol bei 100° durch 40 Min. oxydiert. Etwa 70% (II) wurde zurückgewonnen, vom Rest waren 7% in 1-Hydroxycyclopentancarbonsäure-(1) übergeführt. Daneben entstanden beträchtliche Mengen Harz. Desgleichen wurden 2 g (II) mit 250 ml 1 n NaOH und 10 g m-nitrobenzolsulfosaurem Na als Oxydationsmittel bei 100° durch 1 Stde. zur Reaktion gebracht. Auch hier wurden 7% 1-Hydroxycyclopentancarbonsäure-(1) erhalten.

*Benzylaceton (III):* 2 g (III) wurden mit 5 ml Nitrobenzol und 80 ml 2 n NaOH durch 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. bei 165° Badtemp. behandelt. Es konnten 71,8%

<sup>9</sup> J. Hanuš, Z. Unters. Lebens- und Genußmittel [2] **10**, 585 (1905); Chem. Zbl. **1906** I 89.

reine Benzylmilchsäure erhalten werden. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin konnten geringe Mengen (4,2%) Ketosäure gefällt werden.

*Phenyllessigsäure (IV):* 2 g (IV) wurden mit 2 g Nitrobenzol und 80 ml 2 n NaOH  $3\frac{3}{4}$  Stdn. bei  $165^\circ$  Badtemp. oxydiert. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden aus den Reaktionsprodukten 7,5% bzw. bei einem Parallelversuch 5,8% Benzoylameisensäure gefällt. Bei einem weiteren Parallelversuch mit 10 g (IV) und sonst gleichen Bedingungen durch 3 Stdn. konnten 7% Benzoesäure isoliert werden.

*Acetophenon (V):* 5 g (V) wurden mit 12 ml Nitrobenzol und 200 ml 2 n NaOH 3 Stdn. bei konstanter Innentemp. von  $165^\circ$  oxydiert. Dabei konnten bis 67% Benzoylameisensäure als 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert werden.

*o-Hydroxyacetophenon (VI):* 2 g (VI) wurden mit 5 ml Nitrobenzol und 80 ml 2 n NaOH bei  $165^\circ$  Badtemp. durch  $3\frac{3}{4}$  Stdn. oxydiert. Dabei konnten bei mehreren Parallelversuchen 12 bis 15% Salicylsäure und 44% Ketosäure (als 2,4-Dinitrophenylhydrazone gefällt und identifiziert) gefunden werden. Ferner wurden 20,5% Hydroxysäure aus der Summe der Säureäquivalente nach Abtrennung der Salicylsäure und der der Ketosäure zugeordneten Säureäquivalente durch Differenzbildung ermittelt. Das Auftreten von Salicylaldehyd, nur in Spuren, konnte wahrscheinlich gemacht werden.

*Acetovanillon (VII):* Dieses liefert unter üblichen Bedingungen ( $165^\circ$ ,  $3\frac{3}{4}$  Stdn.) in guter Ausbeute Vanillin<sup>4</sup>; bei  $100^\circ$  mit m-nitrobenzolsulfosaurem Na entsteht hingegen auch Vanillylameisensäure<sup>10</sup>.

*Iso-Acetovanillon (VIII):* 2 g (VIII) mit 80 ml 2 n NaOH und 5 ml Nitrobenzol ergaben bei  $165^\circ$  Badtemp. während  $3\frac{1}{2}$  Stdn. 26% Isovanillin; 1 g mit 40 ml 2 n NaOH und 2,5 ml Nitrobenzol bei  $165^\circ$  Badtemp. in 4 Stdn. 39,3% Isovanillin, bei einem Parallelversuch sogar 46,6% Isovanillin. Bei diesen Versuchen wurde die Ketosäure nicht isoliert, an Vanillinsäure konnten 14% gefunden werden.

*Acetoveratron (IX):* Hier konnte Vanillylameisensäure in größeren Mengen erhalten werden. Unter milderen Bedingungen entstand daneben Veratroylameisensäure. Bei Anwendung von 1 g (IX), 40 ml 2 n NaOH und 2,5 ml Nitrobenzol ( $165^\circ$  Badtemp. und  $3\frac{1}{2}$  Stdn. Reaktionszeit) konnten 90% d. Th. an Vanillylameisensäure neben 4,25% Vanillin und 0,5% Vanillinsäure isoliert werden. Unter sonst gleichen Verhältnissen, bei  $155^\circ$  Innentemp. und mit 80 ml 0,75 n NaOH, wurden 15,5% Veratroylameisensäure gefunden.

*Veratrylacetone (X):* 2 g (X) wurden mit 5 ml Nitrobenzol und 80 ml 2 n NaOH bei  $165^\circ$  Badtemp. durch  $3\frac{1}{2}$  Stdn. oxydiert. Es konnten nur 3,8% Veratroylameisensäure neben viel harzigen Produkten isoliert werden. Ferner wurden je 2,5% Vanillin und Veratrumaldehyd gefunden.

*o-Isoeugenol (XI):* 2,4 g (XI) wurden mit 5 ml Nitrobenzol bei  $165^\circ$  Innentemp. mit 200 ml 2 n NaOH durch 3 Stdn. oxydiert. Es wurden 47%, bei einem Parallelversuch sogar 55% o-Vanillin als m-Nitrobenzhydrazone isoliert.

<sup>10</sup> G. Billek, unveröffentlicht.