

Die Stabilität von Methoxylgruppen bei alkalischer Hydrolyse, 1. Mitt.*

Von

A. Wacek und **H. Kesselring**

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Dezember 1961)

Die Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse von Methoxylgruppen ist stark von deren Charakter bzw. der Konstitution des Gesamtmoleküls abhängig. Durch Bestimmung von Zeit—Hydrolysekurven, für die eine Apparatur entwickelt wurde, können daher Methoxylgruppen verschiedener Art unterschieden bzw. Rückschlüsse auf die Konstitution gezogen werden. Für eine größere Anzahl von Modellsubstanzen, die Methoxyl neben anderen Substituenten an einem aromatischen Kern tragen, wurden solche Kurven aufgenommen.

In den letzten Jahren waren mehrere Untersuchungen über die Stabilität von Methoxylgruppen gegen alkalische und saure Hydrolyse bei Fichtenholz¹, Buchenholz², verschiedenen Ligninpräparaten³ und Modellsubstanzen durchgeführt worden. Im allgemeinen zeigten sich am aromatischen Kern befindliche Methoxylgruppen gegen alkalische Verseifung als sehr widerstandsfähig. So erwies sich z. B. bei Vanillinsäure¹ und sämtlichen Methoxybenzoesäuren⁴ im Gegensatz zu methylierten Zuckern die Methoxylgruppe auch gegen 20proz. Lauge bei Wasserbadtemperatur als resistent. Auffallenderweise gab aber das Dehydrierungs-

* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zu seinem 60. Geburtstag in herzlicher Freundschaft gewidmet.

¹ A. Wacek, F. Zeisler und P. Riegelmayr, Mh. Chem. **85**, 499 (1954).

² A. Wacek und Christian Aas, Mh. Chem. **87**, 661 (1956).

³ A. Wacek, W. Limontschew und F. Zeisler, Chem. Ber. **89**, 447 (1956).

⁴ A. Wacek und P. J. Simensen (unveröffentlicht).

polymerisat, das *K. Freudenberg*⁵ aus Coniferylalkohol herstellte und das nur aromatisches Methoxyl enthalten sollte, unter diesen Bedingungen etwas Methanol ab¹. Es mußten also gewisse Gruppierungen am aromatischen Kern die Labilität der Methoxygruppen steigern können.

Alkalische Ätherabspaltungen sind sehr wenig untersucht worden⁶. Es ist bekannt, daß unter energischen Bedingungen, besonders hoher Temperatur und hoher Laugenkonzentration⁷, solche Spaltungen, die zu teilweiser oder vollkommener Entalkylierung führen können, vorkommen, doch fehlte eine Methode, um den Vorgang der Hydrolyse selbst auch bei milden Bedingungen exakt quantitativ erfassen zu können.

Eine systematische Untersuchung des zeitlichen Verlaufs solcher Hydrolysen ließ genauere Einblicke in die Bindungsverhältnisse bei verschiedenen methylierten aromatischen und aliphatischen Hydroxyverbindungen erwarten. Mit Hilfe der in den oben erwähnten Arbeiten entwickelten und angewandten Mikromethode zur Alkoholbestimmung und einer jetzt entwickelten Apparatur (Abb. 1) zur Hydrolyse und quantitativen Erfassung kleinster Alkoholmengen wurden die Ergebnisse bei alkalischer Ätherspaltung für einige methoxylierte, aromatische Substanzen festgestellt.

Die Hydrolysen wurden in der im experimentellen Teil näher beschriebenen Weise ausgeführt, wobei es möglich war nach beliebigen Zeitabschnitten Proben des Destillats zu entnehmen. Es wurde stets bei $100 \pm 2^\circ \text{C}$ und in Stickstoffatmosphäre gearbeitet; bestimmt wurde die Abhängigkeit der Methanolabspaltung von der Dauer der Hydrolyse und von verschiedenen Laugenkonzentrationen an Verbindungen, die neben einer Methoxygruppe noch weitere Methoxygruppen, Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen enthielten. Da wir vermuteten, daß das Auftreten chinoider Strukturen die Ursache für eine gesteigerte Labilität der Methoxygruppe sein könnte, untersuchten wir vor allem auch Methoxychinon und solche Derivate, bei denen mesomere Grenzformen mit chinolider Struktur zu erwarten waren.

Der einfachste Vertreter eines methoxylierten, aromatischen Kerns, das Anisol, ist vollkommen resistent und spaltet weder mit verdünnter noch mit konzentrierter Lauge Methanol ab.

⁵ *K. Freudenberg, H. Reznik, H. Boesenberg und D. Raseneck*, Chem. Ber. **85**, 641 (1952).

⁶ *L. R. Burwell jr.*, Chem. Rev. **54**, 615 (1954).

⁷ *K. H. Meyer und F. Bergius*, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 3158 (1914); *R. Stoermer und B. Kahler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 1812 (1912); *G. K. Hughes und E. O. P. Thompson*, Nature [London] **164**, 365 (1949); *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales* **83**, 269 (1950); *R. S. Shelton, M. G. Van Campen jr., D. F. Meisner, S. M. Parmerter, E. R. Andrews, R. E. Allen und K. K. Wyckoff*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5494 (1953); *A. Wacek und I. Morghen*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70 B**, 183 (1937); *E. Merck*, D. R. Pat. 78 910; Chem. Zbl. **1895 I**, 719; Basler Chemische Fabrik: D. R. Pat. 162 658; Chem. Zbl. **1905 II**, 1061.

Auch eine Häufung von Methoxygruppen bei durchmethylierten Präparaten führte, wie erwartet, zu keiner Steigerung der alkalischen Hydrolysierbarkeit und auch eine zusätzliche Carboxylgruppe hat nur sehr geringen Einfluß. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, gibt Pyrogalloltrimethyl-

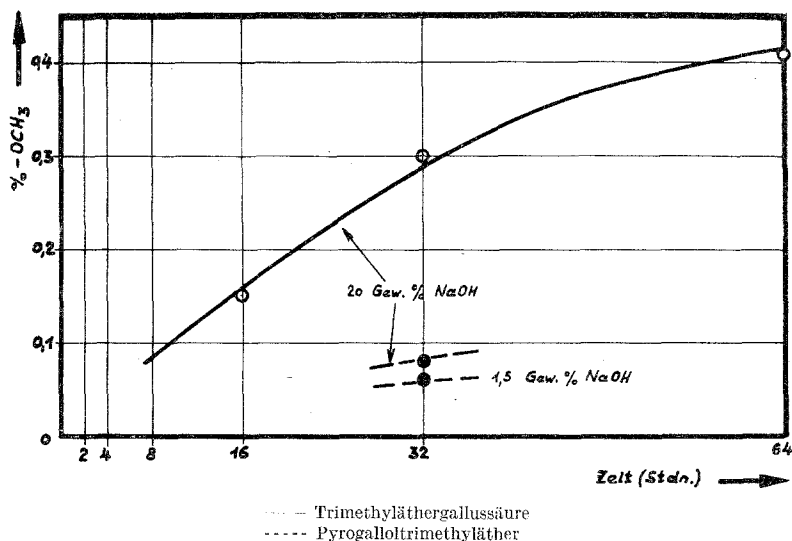


Tabelle 1

A = Trimethyläthergallussäure; 43,87% Gesamt-OCH₃
 B = Pyrogalloltrimethyläther; 55,35% Gesamt-OCH₃

Badtemperatur 100 ± 2° C	Gew.-% NaOH			
	A	1,5	B	20
	% abgespaltenes —OCH ₃			
Behandlungs- dauer in Siedn. (Stickstoff- Atmosphäre)				
2	—	—	—	—
4	—	—	—	—
8	—	—	—	—
16	—	—	0,15	—
32	—	0,06	0,30	0,08
64	—	—	0,41	—

äther überhaupt nur Spuren, und Trimethyläthergallussäure erst nach sehr langer Hydrolyse ganz kleine Mengen Methanol ab, die sich nur bei hohen Laugenkonzentrationen ganz wenig erhöhen. Bei der Säure ist eine geringe Steigerung gegenüber dem Pyrogalloltrimethyläther festzustellen.

Bei einer unverätherten phenolischen Gruppe und dazu freier p-Stellung oder einer Carboxylgruppe in dieser Position ändert sich das Bild (Tab. 2). Es werden dann, allerdings erst bei langdauernder Hydrolyse, in beiden

Fällen schon einige Procente abgespalten. Auch hier ist das Methoxyl in der Syringasäure etwas labiler als im 1,3-Pyrogalloldimethyläther. Auffallenderweise sind aber bei beiden Verbindungen die Methoxylgruppen

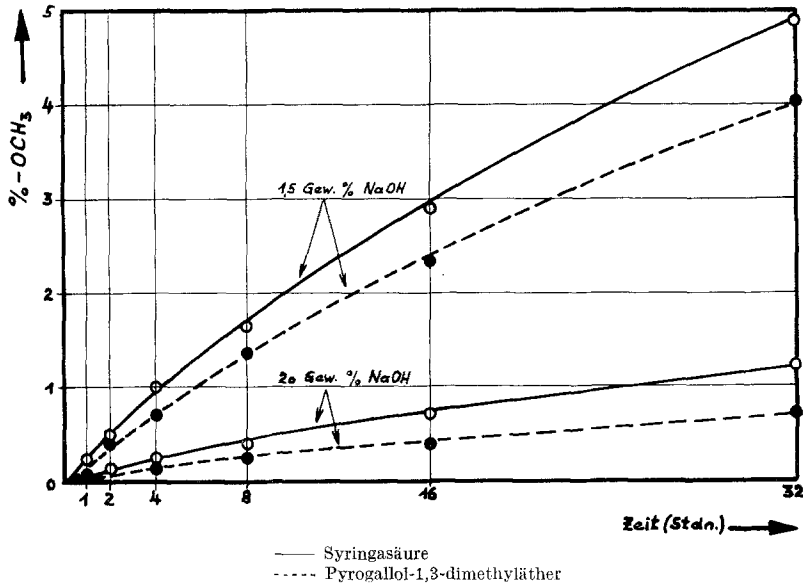


Tabelle 2

C = Syringasäure; 31,32% Gesamt-OCH₃D = Pyrogallol-1,3-dimethyläther; 40,26% Gesamt-OCH₃

Badtemperatur 100 ± 2° C	Gew.-% NaOH				
	C 1,5	D	C 20	D	
% abgespaltenes -OCH ₃					
Behandlungs- dauer in Stdn. (Stickstoff- Atmosphäre)	1	0,25	0,17	0,08	0,04
	2	0,50	0,40	0,14	0,08
	4	1,00	0,72	0,26	0,15
	8	1,64	1,38	0,40	0,25
	16	2,92	2,36	0,73	0,41
	32	4,90	4,05	1,24	0,72

durch konzentrierte Laugen wesentlich schwerer hydrolysierbar als durch verdünntere, durch 1,5proz. Lauge wird 4—6mal so viel Methanol abgespalten wie durch 20prozentige.

Liegt ein Derivat des Chinons vor, so ist schon nach einer Stunde ein Großteil des Methoxyls abgespalten, nach 4 Std. ist die Abspaltung quantitativ (Tab. 3). Das Dimethoxyhydrochinon verhält sich sehr äh-

lich; anfangs ist zwar die Spaltung etwas verzögert, nach 4 Stdn. aber ebenfalls quantitativ.

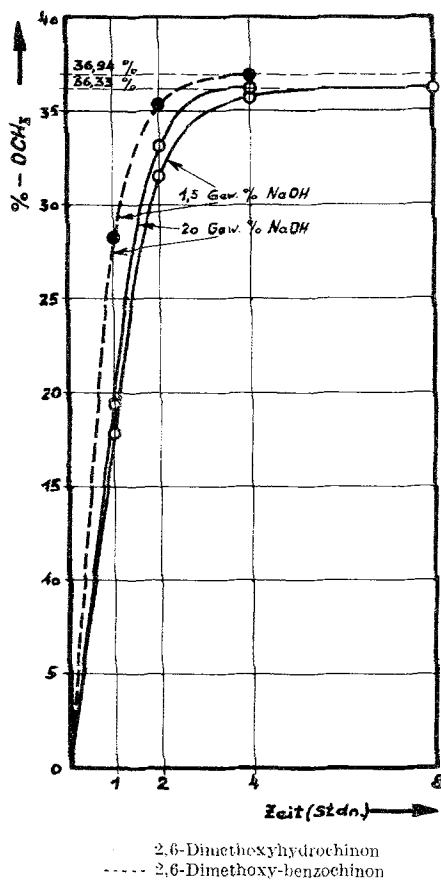


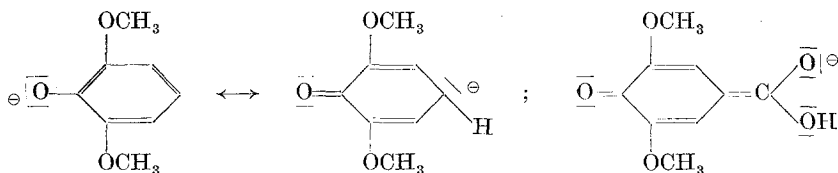
Tabelle 3

E = 2,6-Dimethoxyhydrochinon; 36,33% Gesamt-OCH₃
 F = 2,6-Dimethoxy-benzochinon; 36,94% Gesamt-OCH₃

Badtemperatur 100 ± 2° C	Gew.-% NaOH				
	E 1,5	F 1,5	E 20	F 20	
	% abgespaltenes -OCH ₃				
Behandlungs- dauer in Stdn. (Stickstoff- Atmosphäre)	1	17,95	28,37	19,60	28,35
	2	31,60	35,37	33,20	35,40
	4	35,90	37,05	36,38	36,96
	8	36,36	0,0	0,0	0,0
	16	0,0	---	---	---
	32	---	---	---	---

Die Steigerung der Hydrolysierbarkeit bei Gegenwart einer freien phenolischen Gruppe kann ihre Erklärung darin finden, daß das Ion des Phenols in mesomeren Grenzformen chinolide Struktur aufweist und diese Tendenz durch das Carboxylat-Ion in p-Stellung noch etwas gesteigert wird. Die Methoxygruppe erhält dann den Charakter eines Enoläthers, der leichter verseifbar ist.

In den Chinonen selbst, wo die chinoide Form von vornherein stabilisiert ist, wird quantitative Abspaltung ermöglicht und das Hydrochinon-



derivat, bei dessen Anion der Energieunterschied zu den chinoliden Formen viel geringer ist als bei der undissoziierten Verbindung, verhält sich fast gleich.

Experimenteller Teil*

Die Abspaltungsgeschwindigkeit des Methanols bei der alkalischen Hydrolyse ist von der Temperatur, der Konzentration der Lauge und — besonders beim Auftreten chinoider Formen — auch davon abhängig, daß in vollkommen sauerstoffreier Atmosphäre gearbeitet wird. Es wurden daher alle Versuche wohl bei konstanter Temperatur ($100 \pm 2^\circ$), aber bei einigen verschiedenen Laugenkonzentrationen durchgeführt, um diese Konzentrationsabhängigkeit, die übrigens im allgemeinen gering war, beurteilen zu können.

Da die Erhitzung unter dauerndem Durchleiten von peinlichst gereinigtem N_2 vorgenommen werden mußte, reichte für diese größeren Mengen die unserer bisher⁸ benutzten Alkoholbestimmungsapparatur vorgeschaltete Reinigungsvorrichtung nicht aus und wurde in der aus Abb. 1 ersichtlichen Weise geändert. Durch ein einfaches Umschaltssystem (1) kann der Stickstoff auch in die Alkoholbestimmungsapparatur umgeleitet werden.

I. Stickstoffreinigung

Aus einer Stahlflasche wird durch ein Träger-Doppel-Druckminderventil (0—1000 mm WS) (2) über einen Schwefelsäurewäscher (3) und im Blaugel-Aktivkohle-Adsorptionsrohr (4) der Stickstoff von oben in den Reinigungsturm (5) geleitet. Dieser besteht aus einem Glasrohr, das mit BTS-Katalysator⁹ gefüllt und mit einem Heizdraht umwickelt ist. Ein zweites, weiteres Glasrohr dient als Schutzmantel. Die Arbeitstemp. beträgt ungefähr 80° .

* Ausführliche Angaben über die Arbeitsweise finden sich in der Diplomarbeit und Dissertation von *H. Kesselring*, Techn. Hochschule Graz (1962).

⁸ *A. Wacek* und *F. Zeisler*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1955**, 29.

⁹ BASF-Broschüre „BTS-Katalysator für die Feinreinigung von Gasen und für die Hydrierung“.

Der Katalysator wird durch Überleiten von Wasserstoff aktiviert bzw. regeneriert, bis die gesamte Säule eine tiefschwarze Farbe angenommen hat und sich kein Kondenswasser mehr niederschlägt. Durch Anbringung von zwei gleichen Türmen (5) und mit Hilfe des Umschaltsystems (1) kann sowohl gleichzeitig N_2 für die Hydrolysen- (II) und die Analysenapparatur (III) ent-

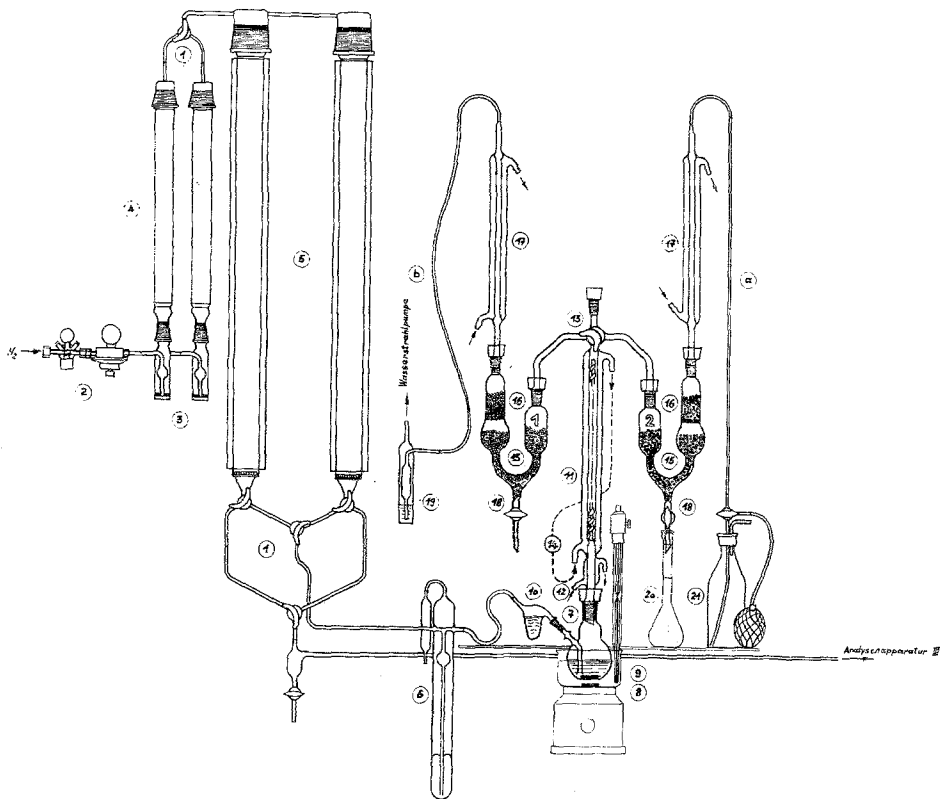


Abb. 1. Hydrolysenapparatur (II) mit Stickstoffreinigung (I)

1 Umschaltsystem, 2 Dräger-Doppel-Druckminderventil (0—1000 mm WS), 3 Schwefelsäurewäscher, 4 Blaugel-Aktivkohle-Adsorptionsrohre, 5 Reinigungstürme, 6 Hg-Überdruckausgleichgefäß, 7 Reaktionskolben, 8 heizbarer Magnetrührer, 9 Glycerinbad, 10 Schwenkbecher (ca. 25 ml), 11 Rückfußspiralkühler, 12 kleiner Wasserkühler, 13 Zweiweghahn, 14 Thermostat (64° C konstant), 15 U-förmige Absorptionsgefäße 16 grobporige Fritten, 17 Rückflußkühler, 18 Abbläbhorn, 19 Blasenzählflasche, 20 Maßkolben (200 ml), 21 Plastik-Spritzflasche

nommen werden als auch während der Regenerierung des Katalysators der einen Säule mit der anderen gearbeitet werden. Konstanten Stickstoffdruck in den Apparaturen erhält man durch Zwischenschalten eines Hg-Überdruckausgleichgefäßes (6).

II. Apparatur für die Hydrolyse

Der Reaktionskolben (200 ml) (7), in dem die Hydrolyse vorgenommen wird, hat ebenen Boden, auf dem ein tefloneschützter Mitnehmer eines heizbaren Magnetrührers (8) rotiert. Er befindet sich in einem Glycerinbad (9),

in dem ein zweiter Mitnehmer läuft. In den Weg des Gaszuleitungsrohres, das nahe der Bodenfläche seitlich in der Flüssigkeit mündet, ist mit einem axialen Schliff ein Schwenkbecher (ca. 25 ml) (10) eingebaut, der wahlweise für saure oder alkalische Hydrolyse mit dem gewünschten Agens beschickt werden kann.

Dem Reaktionskolben ist ein Rückflußspiralkühler (11) aufgesetzt, der unten einen kleinen Wasserkühler (12) trägt, um schon hier die Hauptmenge des Wassers zum Rückfluß zu bringen, so daß die Flüssigkeitsmenge im Reaktionskolben (7) fast konstant bleibt. Oben ist der Kühler (11) mit einem Zweiweghahn (13) abgeschlossen. Der Mantel wird durch Umpumpen aus einem Thermostaten (14) mit Wasser von 64° C beschickt.

Durch den Zweiweghahn (13) kann der mit den Alkoholdämpfen beladene Stickstoffstrom wahlweise nach bestimmten Zeitabschnitten in das eine oder andere der beiden mit Schliff angeschlossenen U-förmigen Absorptionsgefäße (15) eingeleitet werden. Die Schenkel der Absorptionsgefäße sind mit Glaskugeln, die zu Beginn mit destilliertem Wasser benetzt werden, gefüllt. Der Gasstrom wird von oben in den einen Schenkel zugeführt, im zweiten Schenkel ist in halber Höhe eine grobporige Glasfritte (16) eingeschmolzen, über die ebenfalls Glaskugeln geschichtet werden. An die Absorptionsgefäße sind oben gut wirkende Rückflußkühler (17) mit Schliff aufgesetzt; an der tiefsten Stelle kann durch einen Hahn (18) die Lösung in Maßkolben abgelassen werden. Die Schlitze sind mit Wassertassen gesichert.

III. Die Alkoholbestimmungsapparatur

Für die Alkoholbestimmung wurde die von *A. Wacek* und *F. Zeisler*³ beschriebene Mikroapparatur mit kleinen Abänderungen verwendet.

Bei Anwendung der verbesserten Stickstoffreinigung und peinlichster Reinhaltung der Laboratoriumsluft von Spuren von Alkohol oder nitrosen Gasen ist der Blindwert 0 zu halten. Besonders dürfen bei der Analysenapparatur die Absorptionsgefäße nicht abgenommen werden, bevor nicht nach Beendigung des Versuches gründlich (10 Min.) mit N₂ durchgespült wurde. Die anderen Teile der Apparatur müssen vor Zerlegung sehr sorgfältig mehrmals mit Wasser durchspült und erst dann auseinander genommen werden.

IV. Testung der Hydrolysenapparatur

Als Testsubstanzen verwendeten wir meist *m*-Nitro-benzoesäuremethylester, der leicht vollkommen rein hergestellt werden kann, genügend löslich ist und in verhältnismäßig kurzer Zeit vollkommen verseift ist. 30—100 mg werden in den Reaktionskolben (7) gebracht und eine genau gemessene Menge destillierten Wassers hinzugefügt. In den Schwenkbecher (10) wird eine genau gemessene Menge Lauge (oder Säure) eingefüllt. Der Becher (10) wird an die bereits eingestellte Stickstoffzufuhr (2—3 Blasen/sek.) angeschlossen, der Schliff zum Reaktionskolben (7) mit reiner Vaseline gefettet und der Kolben schließlich auf den angefeuchteten Schliff des Rückflußkühlers (11—12) gebracht, worauf die Wassertasse gefüllt wird. In mäßigem Tempo leitet man 10 Min. lang N₂ durch die Apparatur, wobei der mit Siliconfett geschmierte Zweiweghahn (13) den Weg über das mit etwa 50 ml destill. Wasser gefüllte Absorptionsgefäß 1 (15), den Kühler (17), die Blasenzählflasche (19) zur Wasserstrahlpumpe freigibt. Ein mäßiges Saugen setzt den sonst zu großen inneren Widerstand und damit Druck in der Apparatur herab.

Nach Füllen der Wassertassen und Einschaltung der Kühler (17) bringt man den Reaktionskolben (7) in das auf dem Magnetrührer (8) befindliche, bereits auf 100°C konstant gehaltene Glycerinbad (9) und fügt durch Drehen des Schwenkbeckers (10) die Lauge (bzw. Säure) hinzu.

Nach gewünschten Zeitabschnitten wird der Schlauch (a) des Absorptionsgefäßes 2 (15) an Stelle des Schlauches (b) von Absorptionsgefäß 1 (15)

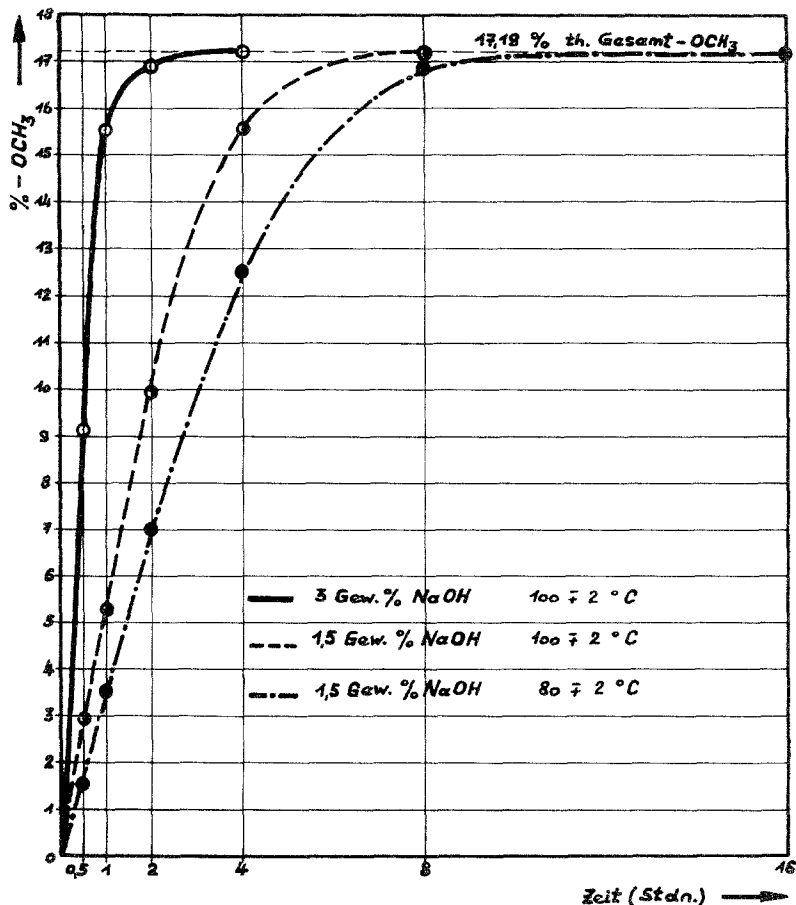


Diagramm zu Tabelle 4

an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und durch Drehung des Zweiweghahnes (13) ohne Unterbrechung der Reaktion in dieses destilliert.

Aus dem stillgelegten Gefäß 1 (15) wird die Absorptionslösung in einen Maßkolben (200 ml) (20) abgelassen, mittels einer Plastik-Spritzflasche (21) mit zusätzlichem Druckballon durch den von der Wasserstrahlpumpe abgenommenen Schlauch von oben, ohne das Absorptionsgefäß abzunehmen, destilliertes Wasser eingepumpt (60 ml). Der Vorgang wird 3mal wiederholt und jedesmal durch abwechselndes Pumpen und Saugen das Spülwasser mehrmals über die Glaskugeln geführt und dann in den Maßkolben hinzugefügt.

Nach neuerlicher Füllung mit Wasser ist das Absorptionsgefäß wieder arbeitsbereit.

Aus dem Maßkolben wurden mit Präzisionspipetten 1—2 ml entnommen und in der schon früher beschriebenen Weise analysiert.

Aus den Zeit—Abspaltungskurven der Tabelle 4 ersieht man für die Testsubstanz die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von Temperatur bzw. Laugenkonzentration. Im Gegensatz zu den Äthern ist sie stark konzentrationsabhängig.

Tabelle 4

Fette Zahlen: Gesamte Behandlungsdauer und zugehörige Abspaltung;
kursive Zahlen: Differenz der Behandlungsdauer bzw. Abspaltung auf die nächste fette Zahl

G = m-Nitro-benzoessäuremethylester; 17,19% Gesamt-OCH₃
(Alkalische Hydrolyse der Testsubstanz in Stickstoffatmosphäre)
Abgespaltenes Methanol in Prozent -OCH₃ gerechnet

Behandlungsdauer in Stdn.	Badtemperatur (°C)		
	100 ± 2	100 ± 2	80 ± 2
	NaOH-Konzentr. (Gw.%)		
	3,0	1,5	1,5
0,5	9,14	2,97	1,56
<i>0,5</i>	<i>6,42</i>	<i>2,33</i>	<i>1,99</i>
1	15,56	5,30	3,55
<i>1</i>	<i>1,34</i>	<i>4,67</i>	<i>3,46</i>
2	16,90	9,97	7,01
<i>2</i>	<i>0,29</i>	<i>5,58</i>	<i>5,52</i>
4	17,19	15,55	12,53
<i>4</i>	<i>0,0</i>	<i>1,63</i>	<i>4,34</i>
8	—	17,18	16,87
<i>8</i>	—	<i>0,0</i>	<i>0,35</i>
16	—	—	17,22
<i>16</i>	—	—	<i>0,0</i>

Die kursiv gedruckten Zahlen sind die analytisch bestimmten Ergebnisse (Mittelwerte) der einzelnen Teilabschnitte der Hydrolyse. Die fett gedruckten Zahlen bedeuten die durch Summierung bis zur angegebenen Zeit resultierende Gesamtabspaltung.

Die Werte verschiedener Parallelbestimmungen unterscheiden sich im allgemeinen meist nur in der 3. Dezimalstelle.

Bei den Tabellen 1 bis 3 ist nur die Gesamtabspaltung nach der jeweiligen Hydrolysendauer angegeben.

Die Ermittlung der Blindwerte erfolgte im gleichen Arbeitsrhythmus wie eine tatsächliche Bestimmung mit der gleichen Menge Lösungsmittel und Lauge (bzw. Säure) nur ohne Einwaage.

Der Bauunternehmung Ed. Ast & Co. und besonders Herrn Dipl.-Ing. G. v. Kiesling danken wir bestens für ein Forschungsstipendium, mit dessen Hilfe diese Arbeit durchgeführt werden konnte.