

# Die Stabilität von Methoxygruppen bei alkalischer Hydrolyse, 2. Mitt.\*

Von

A. Wacek und H. Kesselring

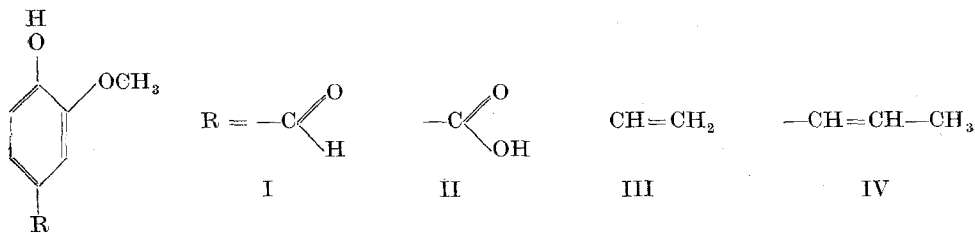
Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Dezember 1961)

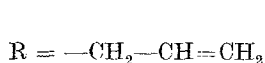
In der 1. Mitteilung\*\* war der Einfluß freier und abgedeckter Hydroxylgruppen bzw. einer zu einer freien Hydroxylgruppe in p-Stellung befindlichen Carboxylgruppe auf die Stabilität einer am aromatischen Kern befindlichen Methoxygruppe gegen alkalische Hydrolyse untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit wurden Verbindungen, die an dieser Stelle mit einer Aldehydgruppe oder mit einer Seitenkette substituiert sind, der gleichen Behandlung unterworfen. Die Seitenketten waren gesättigt oder ungesättigt und enthielten vor allem am 3. Kohlenstoffatom Sauerstoff in verschiedener Funktion (alkoholische Hydroxylgruppe, Aldehyd- oder Carboxylgruppe).

Untersucht wurden folgende Modellsubstanzen:

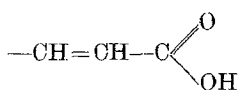


\* Herrn Prof. Dr. A. Zinke in alter Verbundenheit zum 70. Geburtstag gewidmet.

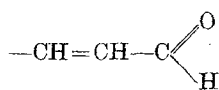
\*\* A. Wacek und H. Kesselring, Mh. Chem. **93**, 141 (1962).



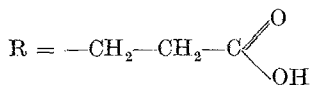
V



VI

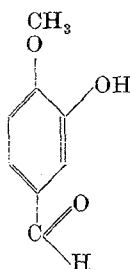


VII

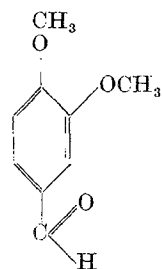


VIII

und



sowie



Sämtliche Substanzen wurden in höchst erzielbarer Reinheit verwendet und der Hydrolyse in der Dauer von 32 Stunden unterworfen. In den Fällen, wo sich Methanolabspaltung zeigte, wurden auch die Werte für die Zwischenzeiten von 8 und 16 Stunden bestimmt, um den Verlauf der Zeit—Abspaltungskurve (Abb. 1) feststellen zu können.

Bei den meisten Verbindungen zeigte sich keinerlei Einfluß einer solchen Substitution, die Methoxylgruppe erwies sich als rein „aromatisch“ und war sowohl gegen verdünnte wie konzentrierte Lauge, auch bei 32-stündiger Kochung, absolut stabil. Auffallenderweise war dies auch bei der Vanillinsäure der Fall, wo wir nach den Erfahrungen bei der Syringensäure eigentlich eine geringe Abspaltung erwarteten. Allerdings ist letztere symmetrisch substituiert, worauf vielleicht die größere Labilität zurückzuführen ist.

Gesättigte Seitenketten oder Doppelbindungen in der Seitenkette, auch in verschiedener Position (Eugenol-Isoeugenol) sind ebenfalls ohne Wirkung. Auch wenn am Ende der Kette eine Aldehyd- oder Carboxylgruppe steht und selbst wenn, wie im Coniferylalkohol oder der Ferulensäure, ein System konjugierter Doppelbindungen vorhanden ist, bleibt die Stabilität erhalten.

Eine Ausnahme bilden hingegen die Verbindungen, die am Kohlenstoffatom 3 eine alkoholische Hydroxylgruppe tragen. Hier wird nach langer Hydrolysendauer langsam steigend, aber ziemlich unabhängig von der Konzentration der Lauge etwas Methanol abgespalten, und zwar sowohl bei gesättigter wie ungesättigter Seitenkette. Die Doppelbindung steigert die Abspaltbarkeit etwas (Dihydroconiferylalkohol und Coniferylalkohol), wie aus der Tabelle und dem Diagramm zu erkennen ist.

Auffallenderweise spaltet Dehydrodiisoeugenol mit verdünnter Lauge etwas Methanol ab, während Isoeugenol selbst stabil ist. Die Abspaltung

Tabelle 1. Modellsubstanzen mit Äther-Methoxyl, das bei alkalischer Behandlung teilweise abgespalten wird

		Alkalische Hydrolyse (NaOH); Stickstoff-Atmosphäre; $100 \pm 2^\circ\text{C}$ Badtemperatur					
		Gev. % NaOH			Gev. % NaOH		
		0,75	10	0,75	10	0,75	10
Modellsubstanzen	Dihydroconiferylalkohol —OCH <sub>3</sub> (ber.): 17,03%						
	Coniferylalkohol —OCH <sub>3</sub> (ber.): 17,22%						
	<i>Björkman</i> -Lignin —OCH <sub>3</sub> (gef.): 14,70%						
	DHP-Zutropf-Lignin —OCH <sub>3</sub> (gef.): 14,70%						
	Dehydroäisoeugenol —OCH <sub>3</sub> (ber.): 19,02%						
Behandlungs-dauer (Stdn.)	8	16	32	8	16	32	
		% abgespaltenes —OCH <sub>3</sub>					
		□ 0,50	□ 0,50	○ 1,50	○ 1,61	● 1,67	● 1,66
		□ 0,82	□ 0,82	○ 1,90	○ 2,01	● 0,0	● 0,0
		□ 1,33	□ 1,33	○ 2,35	○ 2,41	● 0,0	● 0,0

kommt aber nach einiger Zeit vollkommen zum Stillstand. Dieselbe Erscheinung zeigt sich beim Dehydrierungspolymerisat\* *Freudenbergs* aus

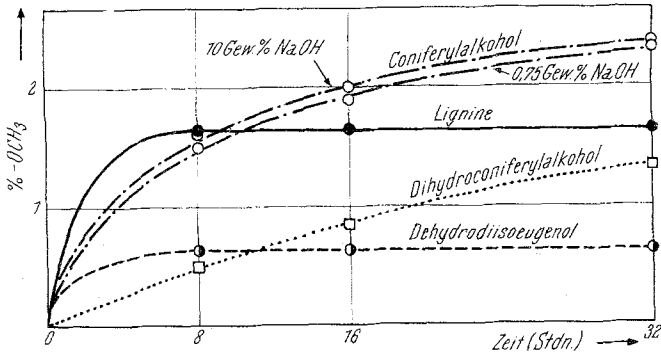


Abb. 1

Coniferylalkohol und auch bei einem Fichtenholzlignin\*, das nach *A. Björkman* gewonnen wurde.

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.

\* Die beiden Präparate hat uns freundlicherweise Prof. Dr. h. c. *K. Freudenberg* zur Verfügung gestellt, wofür bestens gedankt sei.