

# Zur Oxydation von $^{14}\text{C}$ -markierten Phenolen (Ligninmodellen) in wäßrig-alkalischer Lösung mit Sauerstoff

Von

K. Kratzl\*, W. Schäfer, P. Claus, J. Gratzl und P. Schilling

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. März 1967)

*o*-Methoxyphenole mit para-ständigen Seitenketten (an den  $\alpha$ -C-Atomen mit  $^{14}\text{C}$  markiert) wurden dargestellt und einer milden Sauerstoffoxydation in verd. wäßr. NaOH (0,2*n*, 1—2 Mol-äquivalente NaOH) bei 70° unterworfen. Das Reaktionsverhalten hängt dabei von der Struktur (Oxydationsstufe) am  $\alpha$ -C-Atom der Seitenkette ab. Im Gegensatz zu *p*-alkylsubstituierten *o*-Methoxyphenolen, die zu *o,o'*-Dihydroxydiphenylverbindungen dimerisiert werden, konnten bei den  $\alpha$ -Carbonyl- bzw.  $\alpha$ -Carbinolderivaten Seitenketteneliminierungen im Sinne der *Dakin*-Reaktion beobachtet werden. Das bei diesen Oxydationen abgespaltene CO<sub>2</sub> erwies sich bei den Versuchen mit  $\alpha$ - $^{14}\text{C}$ -markierten Modellen als inaktiv und entsteht daher mit Sicherheit nicht aus den  $\alpha$ -C-Atomen. Mögliche Reaktionsmechanismen werden diskutiert; auf die Bedeutung dieser Eliminierungsreaktionen für die Ligninchemie wird hingewiesen.

*o*-Methoxyphenols with *p*-side chains labelled with  $^{14}\text{C}$  at the  $\alpha$ -C-atoms were synthesized and mildly oxygenated in dilute aqueous NaOH (0.2*n*, 1—2 mole equivalents NaOH) at 70° C. Derivatives with  $\alpha$ -C-atoms in different states of oxidation exhibit different reaction patterns. In contrast to *p*-alkyl-substituted *o*-methoxyphenols which dimerize to *o,o'*-dihydroxybiphenyls, eliminations of side chains according to the *Dakin* reaction could be observed in the case of  $\alpha$ -carbonyl, and  $\alpha$ -carbinol derivatives, respectively. The carbon dioxide formed in the course of oxidation of models labelled with  $^{14}\text{C}$  in  $\alpha$ -position proved to be inactive and does definitely not originate

---

\* Unserem Vorstand, Herrn Prof. Dr. F. Wessely, zum 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

from  $\alpha$ -C-atoms. Possible reaction mechanisms are discussed, and to the importance of these particular elimination reactions in lignin chemistry is referred to.

Sowohl beim Aufbau als auch beim Abbau des natürlichen Polyphenols Lignin sind Oxydationsprozesse wesentlich beteiligt.

Während in zahlreichen Arbeiten der Aufbau des Lignins in der Natur durch enzymatische Oxydation von Coniferylalkohol eingehend untersucht wurde und weitgehend geklärt werden konnte<sup>1</sup>, führt die Frage nach den Reaktionswegen der Oxydationsprozesse, die zu relativ drastischen Eigenschaftsveränderungen des natürlichen Polymeren führen können<sup>2</sup> und in der Natur den biologischen Abbau zu Humusstoffen und schließlich den völligen Abbau zu kleinsten Fragmenten bewirken<sup>3</sup>, in ein sehr komplexes und schwierig zu untersuchendes Gebiet, dem sich bisher nur vereinzelt Autoren gewidmet haben. Der Abbau des Lignins durch Oxydation mit Sauerstoff in alkalisch-wässrigen Medien spielt auch in der Technik eine bedeutende Rolle (z. B. Vanillingewinnung, Zellstoffbleichverfahren). Im allgemeinen boten aber die Endprodukte solcher Oxydationsprozesse am Lignin erkenntnistmäßig sehr wenig. Zwischenstufen, d. h. oxydativ bloß teilweise veränderte Polyphenolstrukturen bei mehr oder weniger erhaltener Vernetzung, haben allenfalls technisches Interesse, entziehen sich jedoch bisher weitgehend einer tieferen Einsicht in ihre Struktur.

Ein Mittel zur Beantwortung von Detailfragen bieten — trotz aller Vorbehalte gegen Vergleiche zwischen Reaktionen an niedrig- und hochmolekularen Stoffen — Versuche an geeigneten Ligninmodellverbindungen, deren nahe Verwandtschaft zu Ligninstrukturen heute als gesichert gelten kann.

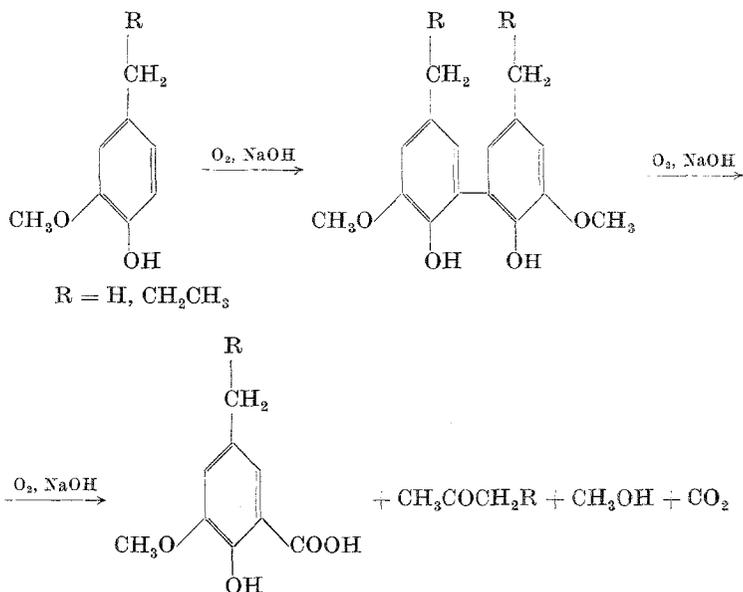
Unsere Versuche beschäftigen sich seit einiger Zeit mit solchen Teilfragen zu Autoxydationsprozessen an Ligninmodellen bei relativ milden Bedingungen. In einer ersten Arbeit<sup>4</sup> berichteten wir über die Bildung von Biphenylstrukturen und deren weiteren Abbau durch Ringsprengung im Verlaufe von Oxydationen in wässrig-alkalischen Medien. Einen besonderen Aspekt dieser Untersuchungen bildete einerseits die Möglichkeit einer zusätzlichen Vernetzung, andererseits die Möglichkeit der Lösung einer Vernetzungsstelle durch Abtrennung von Seitenkettenstrukturen, die ja im Lignin wieder mit anderen Strukturen verbunden sein können. Die Abspaltung erfolgte hier infolge der Zerstörung eines aromatischen Kerns.

<sup>1</sup> Übersichten: K. Freudenberg, *Science* **148**, 595 (1965); K. Kratzl, *Cellular Ultrastructure of Woody Plants*, Syracuse University Press 1965, S. 157; W. J. Schubert, *Lignin Biochemistry*, Academic Press, 1965.

<sup>2</sup> F. J. Ball, unveröffentlichte Privatmitteilung; R. A. Raff und G. H. Tomlinson, *Canad. J. Res.* **27**, 399 (1949).

<sup>3</sup> W. Flaig, *Freiberger Forschungsh.* **A 254**, 39 (1962).

<sup>4</sup> K. Kratzl, J. Gratzl und P. Claus, *Adv. in Chemistry Series* **59**, Amer. Chem. Soc., 157 (1966).



Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Frage der Abtrennung von Seitenketten ohne vorhergehende Zerstörung des Kerns. Ein bekanntes Beispiel dafür bietet die *Dakin*-Reaktion<sup>5</sup>, bei der durch Oxydation von Phenolen mit o- oder p-ständiger Carbonylgruppe mittels Peroxyverbindungen die Seitenkette als Carbonsäure abgetrennt wird. Oxydationen mit Sauerstoff in basischen Medien, die zu solchen Reaktionen führten, sind zwar bekannt<sup>6</sup>, doch blieb die Frage offen, in welchem Ausmaß die *Dakin*-Reaktion bei derartigen Oxydationen am Gesamtgeschehen beteiligt ist. Insbesondere trifft dies auf Oxydationen von entsprechenden Ligninmodellen zu. Das Verhalten von Ligninmodellen mit benzylalkoholischen Seitenkettenstrukturen bei der Autoxydation war noch nicht untersucht worden. *Adler*<sup>7</sup> fand, daß solche Verbindungen bei der Oxydation mit  $\text{KJO}_4$  die Seitenketten als Aldehyde abspalten.

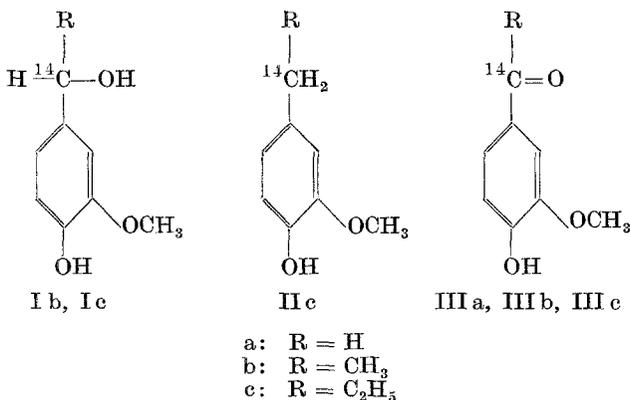
Bei den Oxydationen phenolischer Modellverbindungen in wäßrig-alkalischer Lösung wurden beträchtliche Mengen an  $\text{CO}_2$  gefunden, die zumindest zu einem Teil durch oxydative Ringsprengungen aus Kern-C-Atomen entstanden sein mußten. In diesem Zusammenhang war zu klären, inwieweit auch die Seitenketten so weit abgebaut werden könnten. Als  $\text{CO}_2$ -Quelle der Seitenkettenstrukturen, wie sie im natürlichen Lignin vorkommen, kam vor allem das kernbenachbarte C-Atom in Frage, welches

<sup>5</sup> H. D. *Dakin*, Amer. Chem. J. **42**, 477 (1909).

<sup>6</sup> R. A. *Henry* und W. M. *Dehn*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 278 (1952);  
E. W. *Scheiffele* und D. A. *Shirley*, J. Org. Chem. **29**, 3617 (1964).

<sup>7</sup> E. *Adler* und S. *Hernestam*, Acta Chem. Scand. **9**, 319 (1955).

im natürlichen Lignin als Carbonyl-, Benzylalkohol- oder Benzyläthergruppierung vorliegen kann. Zur Untersuchung dieser Frage wurden entsprechende  $\alpha$ - $^{14}\text{C}$ -markierte Verbindungen I, II, III hergestellt:



#### Darstellung der Modellverbindungen

Die Darstellung von III b erfolgte durch Acetylierung von Guajacol mit Acetanhydrid- $^{14}\text{CO}$  und *Friessche* Verschiebung des erhaltenen Guajacolacetats. III c wurde durch *Friedel-Crafts*-Umsetzung von Veratrol mit Propionylchlorid- $^{14}\text{CO}$  erhalten. Katalytische Hydrierung von III b bzw. III c ergab die Carbinole I b bzw. I c, Reduktion von III c nach *Clemmensen* lieferte II c. III a kann durch Oxydation von III b (in schlechteren Ausbeuten auch aus III c) mit Nitrobenzol gewonnen werden.

Die Darstellung von Acetanhydrid- $^{14}\text{CO}$  bzw. von Propionylchlorid- $^{14}\text{C}$  erfolgte in Erweiterung einer Methode von *Evans*<sup>8</sup> durch Äquilibrierung von  $^{14}\text{CO}$ -markiertem Natriumacetat bzw. -propionat mit Acetanhydrid bzw. Propionylchlorid. Die Äquilibrierung zwischen Na-Salz und Säurechlorid wird durch Zusatz einer *Lewis*säure ( $\text{AlCl}_3$ ) stark begünstigt und erfolgt praktisch quantitativ.

#### Ergebnisse der Oxydationsversuche

Die Oxydationen erfolgten in der bereits beschriebenen Weise<sup>4</sup> durch intensive Kontaktierung wäßrig-alkalischer Lösungen der Modellverbindungen (10 mM Phenol in 50 ml 0,2*n*-NaOH) mit Sauerstoff bei 70° C (Reaktionsdauer: 24 Stdn.) Die Schlüsse, die aus den volumetrisch gemessenen Sauerstoffaufnahmen gezogen werden können, sind infolge der komplexen Natur der ablaufenden Reaktionen sehr begrenzt. Auffallend ist das Auftreten einer Induktionsperiode bei der Oxydation der Ver-

<sup>8</sup> E. A. Evans, J. L. Huston und T. H. Norris, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4985 (1952).

bindungen III a—c, die bei den anderen Modellen praktisch nicht auftritt. Ein typisches Beispiel ist aus Abb. 1 ersichtlich.

Die Erklärung dafür ist offensichtlich, daß der Sauerstoff nur in der ersten Reaktionsphase das einzige oxydierende Agens im Reaktionsmedium ist. Im späteren Verlauf der Phenoldehydrierung entsteht  $\text{H}_2\text{O}_2$ , welches selbst in den Oxydationsprozeß eingreift und durch Umsetzung von inter-

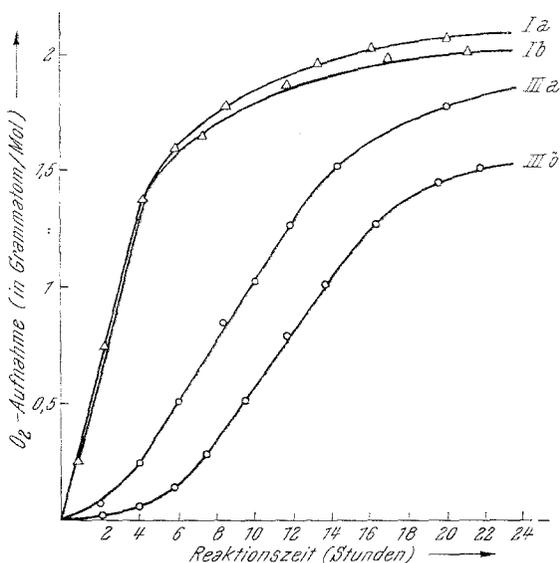


Abb. 1. Sauerstoffaufnahme in alkal. Lösung (10 mMol in 50 ml 0,2*n*-NaOH; 70°)

mediären Polyphenolen mit Sauerstoff fortlaufend nachgeliefert wird. Die Verbindungen III a—c sind wegen des stark desaktivierenden Einflusses der *p*-ständigen Carbonylgruppe relativ schlecht oxydierbar; die Bildung des die Sekundärreaktionen auslösenden Phenoxyradikals durch Oxydation mit Sauerstoff erfolgt daher zunächst langsamer als bei der Oxydation von I b oder I c. Ist jedoch durch diese Sekundärreaktionen eine für das Reaktionsgeschehen wesentliche Menge an  $\text{H}_2\text{O}_2$  entstanden, so greift dieses in einer *Dakin*-Reaktion als stark bevorzugte Nebenreaktion ein. Die Konzentration an  $\text{H}_2\text{O}_2$  bleibt in der Folge durch fortlaufende Nachlieferung weitgehend stationär. Es ist bekannt, daß *Dakin*-Reaktionen unter den gegebenen Bedingungen sehr rasch verlaufen. Die *Dakin*-Reaktion ergibt die Spaltung in eine aliphatische Säure und ein Hydrochinon bzw. (als Folgeprodukt) ein Chinon, welche in alkalischer Lösung unter der Einwirkung von Sauerstoff als Quelle von weiterem  $\text{H}_2\text{O}_2$  wirken. Die beobachtete Induktionsperiode läßt sich dementsprechend durch Zusatz geringer Mengen an  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder eines Chinons völlig aufheben, durch Zusatz von arseniger Säure verlängern (s. Abb. 2).

Ansonsten hängt bei gegebener Reaktionstemp. die Menge aufgenommenen Sauerstoffs von der eingesetzten Menge an Alkali ab. Der Verbrauch an Sauerstoff kann bei Anwendung wäßrig-alkalischer Medien auch unter sehr milden Bedingungen nicht einzelnen definierten Reaktionen zugeordnet werden, sondern ist die Folge eines komplexen Reaktionsablaufes. Die Abpufferung des Reaktionsmediums durch entstehende saure Spaltprodukte ( $\text{CO}_2$ , Oxal-säure, aliphat. Säuren aus der Seitenkette) bewirkt schließlich das Abklingen

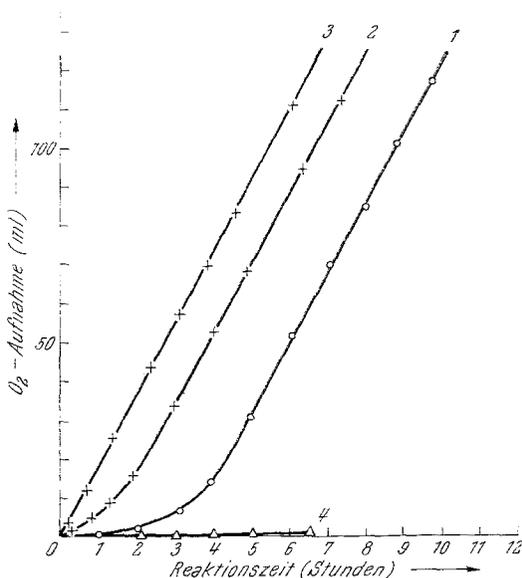


Abb. 2. Sauerstoffaufnahme von Vanillin in wäßrig-methanol. KOH (10 mMol in 20 ml 0,5*n*-KOH + 30 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ )

der Sauerstoffaufnahme trotz der Anwesenheit größerer Mengen an nicht umgesetztem Ausgangsmaterial.

Das durch Oxydation der  $\alpha$ - $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindungen gewonnene  $\text{CO}_2$  erwies sich als praktisch inaktiv, wodurch mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, daß ein Teil des  $\text{CO}_2$  aus dem kernbenachbarten C-Atom gebildet werden könnte. Darüber hinaus kommen auch die übrigen Seitenketten-C-Atome für die  $\text{CO}_2$ -Bildung kaum in Betracht, wie die Ausbeuten an Seitenkettenbruchstücken mit vollkommen erhaltener Kettenlänge zeigen (Tab. 1).

Die durchwegs über 50% d. Th. (bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial) liegenden Ausbeuten an aliphatischen Monocarbonsäuren (s. Tab. 1) zeigen, daß die Dakin-Reaktion auch bei den hier beschriebenen Oxydationen mit Sauerstoff eine bedeutende Rolle spielt. Die nach Oxydation der  $\alpha$ - $^{14}\text{C}$ -markierten Modelle gewonnenen Carbonsäuren wiesen die gleiche molare Aktivität wie die Ausgangssubstanzen auf (s. Tab. 2); eine Verdünnung durch inaktive Carbonsäuren aus anderen Bruchstücken,

Tabelle 1. Oxydation von Ia, Ib, IIIa—c

	I a	I b	III a	III b	III c
Nicht umgesetztes Ausgangsmaterial <sup>1</sup>	25	38	62	68	65
O <sub>2</sub> -Aufnahme <sup>2</sup>	2,75	3,24	5,24	4,72	4,51
Höhermolekulares Kondensationsprodukt <sup>3</sup>	52	49	60	56	57
Aldehyde <sup>3</sup>					
(I a: Acetaldehyd; I b: Propionaldehyd)	32	31	—	—	—
Carbonsäuren (III a: Ameisen-, III b: Essig-, III c: Propionsäure) <sup>3</sup>	—	—	60	52	60
CO <sub>2</sub> <sup>4</sup>	0,22	0,22	0,81	0,45	0,43

<sup>1</sup> In % der Ausgangsmenge

<sup>2</sup> In Grammatom O/Mol umgesetztes Phenol.

<sup>3</sup> In % des umgesetzten Ausgangsmaterials.

<sup>4</sup> In Mol pro Mol umgesetztes Ausgangsmaterial.

Tabelle 2. Molare Aktivitäten

Ausgangs- material	molare Aktivität (dpm/mMol · 10 <sup>-4</sup> )	Reaktions- produkt	molare Aktivität (dpm/mMol · 10 <sup>-4</sup> )
I a	3,41	CH <sub>3</sub> CHO	3,32 (= 97%)
I b	3,51	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO *	3,22 (= 92%)
III a	50,0	HCOOH	50,0 (= 100%)
III b	110,0	CH <sub>3</sub> COOH	109,0 (= 99%)
III c	41,5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	42,4 (= 102%)

\* Verunreinigt durch geringe Mengen an inaktivem Acetaldehyd, der vermutlich durch Autoxydation von Propionaldehyd entstand.

wie dies allenfalls hinsichtlich der Ameisen- und Essigsäure angenommen werden könnte, war also nicht eingetreten. Die aufgefundenen Carbonsäuren stammen somit eindeutig und ausschließlich aus der Seitenkette. Die Art der Aufarbeitung (s. Experimenteller Teil) kann nicht als absolut quantitativ angesehen werden, sodaß der Anteil der *Dakin*-Reaktion am Gesamtgeschehen eher als höher zu betrachten ist.

Hinweise darauf, daß auch oxydative Angriffe auf die unbesetzte 6-Stellung des Kerns eine Rolle spielen, ergeben sich aus Versuchen mit Modellen mit besetzter 6-Stellung<sup>9</sup>, die auch dann langsamer verlaufen, wenn +*M*-Substituenten eine leichtere Oxydierbarkeit erwarten lassen würden (z. B. zeigt dies ein Vergleich der Oxydation von Vanillin und Syringaaldehyd). Im allgemeinen können aber über das Schicksal des arom. Kerns bei den gegebenen Bedingungen keine weiteren konkreten Angaben gemacht werden; der Nachweis des durch *Dakin*-Reaktion aus III a—c entstehenden *o*-Methoxy-*p*-chinons gelang im Falle der hier beschriebenen Oxydationen mit Sauerstoff

<sup>9</sup> Dissertat. P. Schilling, Univ. Wien 1968.

nur dann auf chromatographischem Wege, wenn zu tieferen Reaktionstemperaturen und methanol. wäfr. Reaktionslösungen übergegangen wurde. Bei Anwendung ber. Mengen an  $\text{H}_2\text{O}_2$  und milder Reaktionstemp. hingegen kann *o*-Methoxyhydrochinon in guten Ausbeuten isoliert werden<sup>10</sup>.

Die Oxydation der Carbinolverbindungen I a, b brachte ein ähnliches Ergebnis. Als phenolische Benzylalkohole mit freier *o*-Stellung zur Phenolgruppe unterliegen diese Verbindungen im wäfr. alkalischen Milieu zwar leicht einer relativ raschen Kondensation zu höhermolekularen Produkten; unter den Bedingungen der hier beschriebenen Sauerstoffoxydationen bildet aber eine oxydative, der *Dakin*-Reaktion ähnliche Abspaltung der benzylalkoholischen Seitenkette als entsprechender Aldehyd einen zweiten Reaktionsweg. Unseres Wissens ist bisher eine derartige *Dakin*-ähnliche oxydative Spaltung von phenolischen Benzylalkoholen — mit Ausnahme der in saurem Milieu erfolgenden  $\text{KJO}_4$ -Oxydation von *Adler*<sup>7</sup> — nicht beschrieben worden. Benzylalkohole, die am Carbonyl-C-Atom nicht noch durch eine Alkylgruppe substituiert sind, sind von dieser Betrachtung auszunehmen, da sie bei alkalischer Kondensation auch ohne oxydierende Einflüsse Formaldehyd abspalten. Z. B. kann Vanillylalkohol unter Abspaltung eines Mols Formaldehyd aus 2 Molen Vanillylalkohol zu Diguajacylmethan kondensiert werden<sup>11</sup>.

Unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre werden jedoch die Carbinole I a, b bei den in dieser Arbeit angewandten Bedingungen ohne analoge Abspaltung von Acet- bzw. Propionaldehyd kondensiert.

Die erhaltenen Kondensationsprodukte wurden nicht näher definiert; im Massenspektrum zeigen die niedrigsten Bruchstücke Massenzahlen, die trimeren und tetrameren Kondensationsprodukten entsprechen. Ähnliche Kondensate wurden neben dunklen Kondensationsprodukten chinoider Zwischenstufen auch nach Oxydation isoliert. Darüber hinaus wurden etwa 30% an Acet- bzw. Propionaldehyd (bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial; s. Tab. 1) erhalten, wobei zu berücksichtigen ist, daß ein beträchtlicher Teil des umgesetzten Materials durch die oben erwähnte Kondensation einer oxydativen Seitenkettenabspaltung entzogen wurde. Auch hier wiesen die nach Oxydation von  $\alpha$ -<sup>14</sup>C-markierten Modellen gewonnenen Aldehyde die gleiche molare Aktivität wie die Ausgangssubstanzen auf (s. Tab. 2).

Diese *Dakin*-ähnliche Eliminierung der benzylalkoholischen Seitenketten erforderte energischere Bedingungen als die *Dakin*-Reaktion selbst, die schon bei Raumtemperatur in alkalischen Lösungen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  rasch abläuft<sup>10</sup>, während die Abspaltung von Acet- bzw. Propionaldehyd aus I a bzw. I b mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  höhere Reaktionstemperaturen erfordert. Auch hier hängen die Ausbeuten an Aldehyden infolge der Konkurrenz durch die Kondensation stark von den angewandten Reaktionsbedingungen ab.

<sup>10</sup> R. H. Reeves und I. A. Pearl, *Tappi* **48**, 121 (1965).

<sup>11</sup> I. A. Pearl, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 429 (1946).

Das auch hier zu erwartende, bei höheren Reaktionstemperaturen in wäßrig-alkalischen Lösungen instabile Intermediärprodukt aus dem Kern, *o*-Methoxy-*p*-chinon, kann durch Oxydation in nichtwäßriger Lösung (Dimethylsulfoxid) durch beigegefügtes *n*-Butylamin oder Morpholin, welches gleichzeitig als Base fungiert, als 2,5-diaminosubstituiertes *p*-Chinon abgefangen werden. *Ishikawa* und *Oki*<sup>12</sup> wiesen nach Oxydation von Vanillylalkohol mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  *o*-Methoxy-*p*-chinon nach. Sie deuten jedoch seine Entstehung durch *Dakin*-Oxydation von aus Vanillylalkohol entstandenem Vanillin, was nach unseren Ergebnissen bestenfalls ein Nebenweg sein dürfte. Das ebenfalls nachgewiesene Vanillin könnte außer durch direkte Oxydation von Vanillylalkohol auch durch oxydative Spaltung des in alkalischem Medium sich leicht bildenden Diguajacylmethans entstanden sein, wie dies bei anderen Diphenylmethanen bereits gezeigt werden konnte<sup>13</sup>.

#### Diskussion des Reaktionsmechanismus

Der Mechanismus der *Dakin*-Reaktion ist im einzelnen noch ungeklärt. Verschiedene Annahmen in der neueren Literatur gehen von einem Angriff des Peroxids auf das  $\alpha$ -Carbonyl-C-Atom aus<sup>14, 10</sup>. Zum Teil erklären die bisher vorgebrachten Vorschläge zu wenig die Tatsache, daß eine *Dakin*-Reaktion nur bei Anwesenheit einer freien phenolischen OH-Gruppe in *o*- oder *p*-Stellung zur Carbonylgruppe erfolgt (es gibt zwar auch *Dakin*-ähnliche Reaktionen an Phenoläthern unter neutralen oder sauren Bedingungen, doch erscheint zweifelhaft, ob diese mechanistisch mit den *Dakin*-Reaktionen in alkalischen Medien verglichen werden können), zum anderen Teil berücksichtigen sie zu wenig die Wahrscheinlichkeit eines zum Teil radikalischen Ablaufes. In dem stark alkalischen Milieu einer normalen *Dakin*-Reaktion erscheint es durchaus wahrscheinlich, daß nicht das  $\text{HOO}^-$ -Ion, sondern die radikalischen primären Zerfallsprodukte von  $\text{H}_2\text{O}_2$  angreifen.

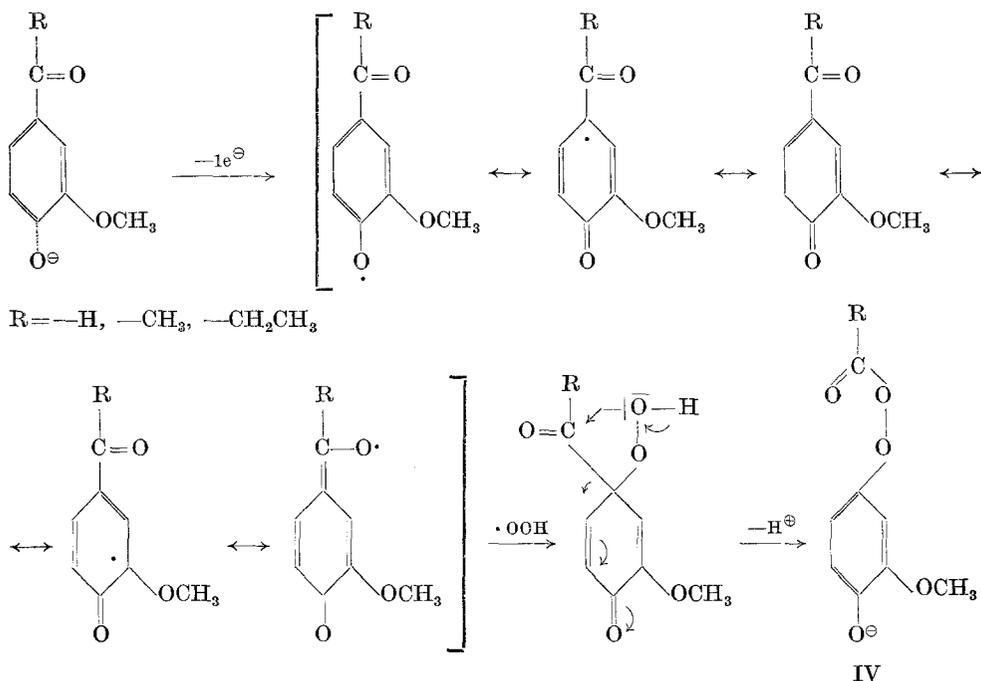
Die Bildung eines Phenoxyradikals dürfte auch bei der *Dakin*-Reaktion eine wesentliche Rolle spielen. Während nun bei Modellen mit *p*-ständiger gesättigter Seitenkette (z. B. II c) die Spindichte in Stellung 6 ausreicht, um eine Radikalkupplung zu ermöglichen<sup>4</sup>, und andererseits die Stellung 4 durch eine schwer eliminierbare Gruppe besetzt ist, ist der Kern in Modellen wie III a—c durch den Einfluß der *p*-ständigen Carbonylgruppe relativ stark deaktiviert, so daß im wesentlichen nur eine Peroxygenierung (Reaktion mit  $\text{O}_2$  oder mit aus Peroxiden gebildeten Sauerstoff-

<sup>12</sup> *H. Ishikawa* und *T. Oki*, *J. Japan. Tappi* **18**, 477 (1964).

<sup>13</sup> *M. S. Kharasch* und *B. S. Joshi*, *J. Org. Chem.* **22**, 1439 (1957).

<sup>14</sup> *J. Hine*, *Physic. Org. Chemistry*, MacGraw Hill, 1962, S. 341. *A. Habich*, *R. Barner*, *W. v. Philipsborn* und *H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1297 (1965).

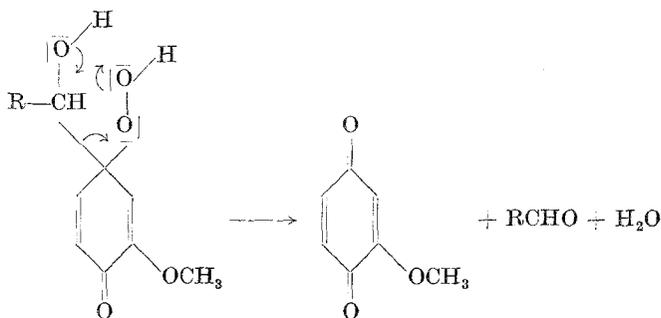
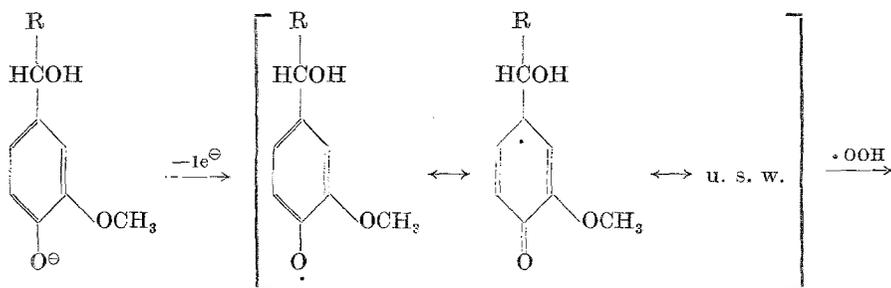
radikalen wie  $\cdot\text{OOH}$ ) möglich ist. Dabei ist die Bildung eines *p*-Chinolhydroperoxids gegenüber der von *o*-Chinolhydroperoxiden stark begünstigt. Das nicht faßbare, sehr instabile Chinolhydroperoxid kann sich rasch über einen leicht verseifbaren Perester zu den Endprodukten umlagern. In diesem Schema ist nicht die sonst übliche Annahme eines normalen Esters als Zwischenprodukt berücksichtigt. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß der Nachweis einer normalen Esterbildung bisher nur für *Dakin*-Reaktionen mit Persäuren erfolgt ist<sup>15</sup>, die nicht unbedingt mit der *Dakin*-Reaktion in alkalischem  $\text{H}_2\text{O}_2$  vergleichbar sind.



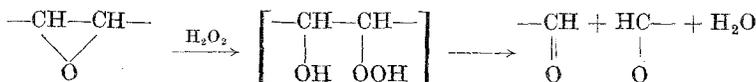
Hydrolyse bzw. Zerfall des hypothetischen Peresters IV und Oxydation des intermediären *o*-Methoxyhydrochinons durch überschüssiges Oxydant ergibt die nachgewiesenen Spaltprodukte *o*-Methoxychinon und  $\text{RCOOH}$ .

Die Annahme eines radikalischen Primärschrittes ermöglicht schließlich auch eine Erklärung der *Dakin*-ähnlichen Aldehydabspaltung aus phenolischen Benzylalkoholen, die auf anderem Wege schwierig ist. In diesem Fall erfolgt die Stabilisierung nicht wie oben durch eine kationoide Umlagerung, die hier nicht möglich ist, sondern durch eine cyclische Umlagerung unter direkter Bildung von Chinon und Aldehyd.

<sup>15</sup> A. Wacek und A. Bézard, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 845 (1941); I. Friess, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 14 (1949); **72**, 5518 (1950).



Dieser Zerfall erfolgt in Analogie zum raschen Zerfall von  $\alpha$ -Hydroxyhydroperoxiden, welche als Intermediärprodukt bei der Umsetzung von Epoxiden mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  angenommen werden<sup>16</sup>.



Reaktionen, die auf eine relativ erhöhte Spindichte am C-4 von Aroxyradikalen zurückzuführen sind, sind bei Phenolxydationen schon oft nachgewiesen worden (z. B.<sup>17</sup>). Sie haben in letzter Zeit auch in der Diskussion über die biogenetische Bildungsweise von  $\beta$ -C-*p*-C-verknüpften Ligninstrukturen erhöhtes Interesse gefunden<sup>18</sup>, die ebenfalls eine Eliminierung der Seitenkette aus einer chinoiden Zwischenstufe als Aldehyd annimmt.

<sup>16</sup> A. Rieche, Privatmitteilung.

<sup>17</sup> D. H. R. Barton, A. M. DeJlorin und O. E. Edwards, J. Chem. Soc. [London] **1956**, 530; E. Müller und K. Ley, Chem. Ber. **87**, 922 (1954); K. Ley, E. Müller, R. Mayer und K. Scheffler, Chem. Ber. **91**, 2670 (1958); H. R. Gersmann und A. F. Bickel, J. Chem. Soc. [London] **1962**, 2356.

<sup>18</sup> K. Lundquist und G. E. Miksche, Tetrahedron Letters **1965**, 2131; H. Nímz, Chem. Ber. **98**, 3153 (1965); **99**, 2638 (1966).

### Experimenteller Teil\*

*Darstellung der  $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindungen I a, I b, III a—c*

*Essigsäureanhydrid-1,1'- $^{14}\text{C}$* : Natriumacetat-1- $^{14}\text{C}$ <sup>19</sup> wird mit der erforderlichen Menge  $\text{Ac}_2\text{O}$  (je nach erwünschter molarer Aktivität des Produktes) 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht (Äquilibrierung). Spuren Wasser begünstigen die Reaktion. Der Austausch erfolgt praktisch quantitativ.

*Propionylchlorid-1- $^{14}\text{C}$* : Natriumpropionat-1- $^{14}\text{C}$ <sup>19</sup> wird mit der erforderlichen Menge Propionylchlorid und einer Spatelspitze  $\text{AlCl}_3$  3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Austausch erfolgte zu 98%.

*Guajacolacetat- $^{14}\text{C}$* : 15 g frisch destill. Guajacol wurden in 15 ml frisch destill.  $\text{Ac}_2\text{O}$ -1,1'- $^{14}\text{C}$  gelöst, 1 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben und nach der anfänglichen starken Wärmeentwicklung 1 Stde. am Wasserbad erhitzt. Dann wurden 70 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben und eine weitere Stde. erhitzt. Es wurde dann 3mal mit Äther extrahiert und das nach Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abdampfen des Äthers zurückbleibende Öl destilliert. Sdp.<sub>10</sub> 110—112°; Ausb. 20,0 g (99%).

*Acetoguaiacon- $^{14}\text{C}$*  (III b): 33 g  $\text{AlCl}_3$  wurden in 75 ml frisch destill. Nitrobenzol gelöst und dem Gemisch unter Kühlung 20 g Guajacolacetat- $^{14}\text{C}$  zugesetzt. Nach Abklingen der  $\text{HCl}$ -Entwicklung wurde 1 Stde. am Wasserbad erwärmt, dann einige Stdn. stehengelassen, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert, mit Benzol bis zur Farblosigkeit des Filtrates und schließlich noch mit Petroläther gewaschen. Das gelbliche Pulver wurde unter Röhren in 200 ml Eiswasser und 20 ml konz.  $\text{HCl}$  eingetragen, wobei die Temp. auf 0° gehalten wurde. Das abgeschiedene Produkt wurde aus Wasser umkristallisiert; Ausb. 11 g (53%), Schmp. 114—115°.

*Apocynol-1- $^{14}\text{C}$*  (I a): 10 g III b- $^{14}\text{C}$  wurden in 150 ml Alkohol gelöst und bei Raumtemp. hydriert (*Raney-Ni*, hergest. aus 3,5 g Legierung). Der Rückstand nach Entfernen des Katalysators und des Lösungsmittels wurde destilliert. Sdp.<sub>0,001</sub> 100—120°; Ausb. 9 g (80%); Schmp. 101°.

*Propioguaiacon- $^{14}\text{C}$*  (III c): 3,25 g Veratrol, gelöst in 6 ml  $\text{CS}_2$ , wurden unter intensivem Röhren zu 6,5 g  $\text{AlCl}_3$  und 2,5 g Propionylchlorid-1- $^{14}\text{C}$  in 10 ml  $\text{CS}_2$  langsam zugetropft (etwa 6 Tr. pro Min.). Das Gemisch wurde über Nacht stehengelassen,  $\text{CS}_2$  abgegossen, stark gekühlt und mit zerstoßenem Eis portionenweise vermischt. Das gebildete Aluminiumhydroxid wurde mit wenig  $\text{HCl}$  gelöst, die Mischung mit Äther extrahiert und die Ätherphase mit 2*n*- $\text{NaOH}$  ausgeschüttelt, bis die wäßr. Phase nur noch schwach gelb gefärbt wurde. Die wäßrigen Extrakte wurden vorsichtig mit  $\text{HCl}$  angesäuert, wieder mit Äther extrahiert, die Ätherextrakte über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Destillation des Rückstandes ergab 1,6 g (40%); Sdp.<sub>1</sub> = 130°, Schmp. 61—62°.

*4-n-Propylguaiacon- $\alpha$ - $^{14}\text{C}$*  (II a): Amalgamiertes Zn (aus 15 g Zn-Granalien und 6 ml 5proz.  $\text{HgCl}_2$ -Lösung) wurde mit 8 ml konz.  $\text{HCl}$  zum Sieden erhitzt

\* Nähere experimentelle Angaben siehe Dissertation *W. Schäfer*, Universität Wien 1966.

<sup>19</sup> *A. Murray* und *D. L. Williams*, *Organic Synthesis with Isotopes*, Interscience Publishers Inc., 1958, Bd. I, S. 34.

und 2,8 g IIIc- $^{14}\text{C}$ O in 5 ml Alkohol und 15 ml konz. HCl zugetropft. Nach dem Zutropfen wurde weitere 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, abdekantiert, das Zink mit Benzol gewaschen und die wäbr. Phase mit Benzol ausgeschüttelt. Waschen der Benzolphase mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Destillation im Kugelrohr ergab 2,04 g (77%).  $\text{Sdp.}_{10} = 125^\circ$ .

*Vanillin- $^{14}\text{C}$ O* (IIIa): 4,5 g IIIb- $^{14}\text{C}$ O in 100 ml 2*n*-NaOH und 20 ml Nitrobenzol wurden im Drehautoklaven 3 Stdn. auf  $165^\circ$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde 3mal mit  $\text{CHCl}_3$  und 3mal mit Äther extrahiert. Die wäbr. Phase wurde durch Erwärmen von organ. Lösungsmitteln befreit, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisiert (pH = 7,5), von allenfalls ausfallendem Niederschlag abfiltriert und im Soxhlet-Extraktor 48 Stdn. mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Extraktes wurde bei  $130^\circ$  (10 Torr) sublimiert. Ausb. 2,0 g (47%), Schmp.  $82^\circ$ . Analoge Oxydation von IIIc- $^{14}\text{C}$ O ergab 17,5% IIIa- $^{14}\text{C}$ O.

### Oxydationen

Jeweils 10 mMol wurden unter  $\text{CO}_2$ -freiem  $\text{N}_2$  in 50 ml 0,2*n*-NaOH gelöst. Die Lösung wurde nach Verdrängung des  $\text{N}_2$  durch  $\text{CO}_2$ -freien  $\text{O}_2$  bei  $70^\circ$  mit einem Magnetrührer intensiv gerührt. Der  $\text{O}_2$ -Verbrauch wurde volumetrisch gemessen.

### Bestimmung der Abbauprodukte

$\text{CO}_2$ : Das Reaktionsgefäß wurde mit einer  $\text{CO}_2$ -Absorptionsapparatur verbunden (modifiziert nach <sup>20</sup>), die Reaktionsmischung mit 10 ml konz. HCl angesäuert und das freigesetzte  $\text{CO}_2$  im langsamen  $\text{N}_2$ -Strom in das Absorptionsgefäß übergetrieben, wo es in  $\text{CO}_2$ -freier NaOH aufgefangen wurde. Nachdem das entstandene  $\text{CO}_2$  durch Erwärmung der Reaktionsmischung vollständig übergetrieben worden war, wurde es nach Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung durch Fällung mit  $\text{BaCl}_2$  als  $\text{BaCO}_3$  bestimmt und der Aktivitätsmessung zugeführt.

### Bestimmung der aliphatischen Abbausäuren

*Essigsäure*: Die Reaktionslösung (pH nach Beendigung der Oxydation von IIIb etwa 6,5) wurde durch Zusatz von  $\text{NaHCO}_3$  auf pH = 7,5 gebracht und im Soxhlet-Extraktor 72 Stdn. mit Äther extrahiert. Die wäbr. Lösung wurde sodann mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert (pH = 1), einer langsamen Wasserdampfdestillation unterworfen und das Destillat mit 0,1*n*-NaOH (Phenolphthalein) titriert. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis sich im Destillat keine weitere Säure feststellen ließ. Nach Bestimmung der Gesamtaktivität  $A$  der erhaltenen Acetatlösung (Messung an Natriumacetat in „unendlich dünner Schicht“) wurde ein Fünftel der Acetatlösung mit  $y$  Molen inaktiven Natriumacetats verdünnt, der *p*-Bromphenacylester hergestellt und dessen molare Aktivität  $A_{x+y}$  durch Messung an sogenannter „endlich dicker Schicht“ bestimmt. Die Ausbeute an Essigsäure  $x$  (in Molen) aus der Reaktionslösung errechnet sich nach  $x = 5 \left( \frac{A}{5 A_{x+y}} - y \right)$ , die molare Aktivität  $A_x$  der abgespaltenen Essigsäure nach  $A_x = A/x$ .

*Propionsäure* wurde nach gleichem Verfahren bestimmt.

<sup>20</sup> H. Schmid und K. Schmid, Helv. Chim. Acta **36**, 489 (1953).

*Ameisensäure* wurde wie oben mit einigen Modifizierungen bestimmt. Die Extraktion der bicarbonatalkalischen Reaktionslösung erfolgte mit peroxidfreiem Äther. Nach Extraktion wurde mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  angesäuert, im Vak. bei  $25\text{--}30^\circ$  destilliert und das Destillat in einer stark gekühlten Vorlage aufgefangen.

*Bestimmung der aliphatischen Abbaualdehyde (Acetaldehyd, Propionaldehyd)*

Die Aldehyde wurden bei schwachem Unterdruck in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre langsam mit Wasserdampf überdestilliert und in einer mit schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung beschickten Vorlage aufgefangen. Die Identifizierung der erhaltenen Hydrazone erfolgte durch Mischschmelzpunkt und chromatographischen Vergleich (Dünnschicht- oder absteigende Papierchromatographie; Entwicklung mit methanolgesättigtem *n*-Hexan). Die Aktivitätsbestimmungen erfolgen durch Messung an den Hydrazone in „endlich dicker Schicht“.

Der West Virginia Pulp and Paper Co., New York, danken die Autoren für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Doz. Dr. *G. Billek* sind wir für wertvolle Ratschläge bei experimentellen Problemen zu Dank verpflichtet.