

Über den Abbau von Lignin und Ligninmodellsubstanzen mit Hypochlorit. II. Mitteilung

HERMANN RICHTZENHAIN und BO ALFREDSSON

Holzchemische Abteilung der Schwedischen Holzforschungsanstalt, Stockholm, Schweden

Die Einwirkung von Hypochlorit auf verschiedene Typen von Ligninmodellsubstanzen, in welchen ein Guajacolrest ätherartig an das α -, β - und γ -Kohlenstoffatom einer Phenylpropaneinheit gebunden ist, wurde untersucht. Der ätherartig gebundene Guajacolrest wird unter gewissen strukturellen Voraussetzungen in α - und β -Äthern, nicht dagegen in γ -Äthern abgebaut. Das Vorkommen verschiedener Phenoläthergruppierungen im Lignin wird diskutiert.

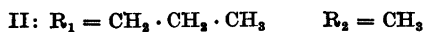
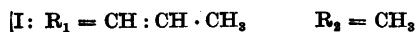
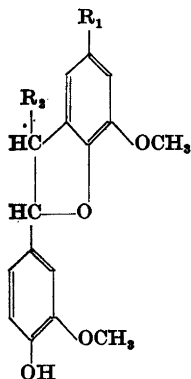
Dehydrierungspolymerisat aus Coniferylalkohol wird ähnlich wie Lignin abgebaut.

Die Synthese einiger Modellsubstanzen wird beschrieben.

In einer vorangehenden Mitteilung¹ wurde über das Verhalten von verschiedenen Ligninpräparaten, Phenolen und Phenoläthern gegen alkalische Hypochloritlösung berichtet. Es hat sich gezeigt, dass die Ligninpräparate in verschiedener Hinsicht (Reaktionsgeschwindigkeit, Hypochloritverbrauch, Veränderungen im UV-Spektrum während des Abbaus, Verhalten nach der Methylierung) mit phenolischen Substanzen vergleichbar sind. Dieses Ergebnis war insofern überraschend, als in den untersuchten Ligninpräparaten — mit Ausnahme des Sulfatlignins — nicht jede Lignineinheit, sondern höchstens jede 2.², möglicherweise sogar nur jede 4.—6.³ Einheit eine freie Phenolgruppe besitzt. Es galt daher, durch weitere Versuche mit teils bekannten, teils neuen Modellsubstanzen festzustellen, ob unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen auch nichtphenolische Einheiten abgebaut werden oder ob durch den Abbau vorhandener phenolischer Einheiten neue, ursprünglich verätherte Phenolgruppen freigelegt und dann ebenfalls weiter abgebaut werden können.

Die untersuchten Modellsubstanzen sollen zwei Lignineinheiten darstellen, von welchen die eine phenolätherartig an das α -, β - oder γ -Kohlenstoffatom der Seitenkette der anderen gebunden ist. Neben einfachen Phenoläthern wurden auch solche untersucht, bei welchen die Phenolätherbindung in einen Cumaron-, Cumaron- oder Flavanring eingebaut ist.

Unter den Modellsubstanzen mit einer einfachen Phenolätherbindung am α -Kohlenstoffatom der Seitenkette erwiesen sich Benzyl- und 4-Methoxybenzyl-guajacyläther bei 90—95° stabil gegen alkalisches Hypochlorit. Von Modellen mit einer in einen Cumaranring eingebauten α -Phenolätherbindung wurden untersucht: Dehydrodiisoeugenol (I), Dihydro-dehydrodiisoeugenol (II), der von Freudenberg und Hübner ⁴ dargestellte Dehydrodiconiferylalkohol (III) sowie die 2-(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-3-methyl-cumaran-5-carbonsäure (IV).



Letztere erhält man durch vorsichtige Permanganatoxydation von Dehydrodiisoeugenolacetat in Form ihres Acetats. Dieses wird mit Sodalösung möglichst unter Luftausschluss verseift, um eine oxydative Spaltung unter Bildung von Vanillin zu vermeiden.

Die Verbindung IV lässt sich bereits mit neutraler Sulfitlösung bei 135° sulfitieren, während ihr Methyläther, die sog. Erdtman'sche Säure in saurer Lösung leichter sulfitiert wird ⁵ als in neutraler oder schwach alkalischer Lösung, worauf in andrem Zusammenhang eingegangen werden soll.

Von diesen Verbindungen verbraucht I anfänglich rasch (innerhalb von 5 Min.) etwa 6 Mol Hypochlorit, worauf die Oxydation nur langsamer weitergeht, ohne nach etwa 2 Stunden bei einem Verbrauch von 11 Mol einen deutlichen Endpunkt erreicht zu haben, wie aus Fig. 1 hervorgeht. Der Anfangsverbrauch von etwa 6 Mol dürfte in Wirklichkeit noch höher sein, da bei Zugabe von I zur Hypochloritlösung zunächst ein Teil Substanz ausfällt und erst allmählich wieder gelöst wird. Die Oxydation von II wird durch die rasche Ausfällung eines harzigen Produkts unübersichtlich. Die Säure IV verbraucht bei 20° sehr rasch ein Mol Hypochlorit unter Bildung eines Monochlorderivats, in welchem das Chloratom vermutlich neben der Phenolgruppe sitzt. Bei 90—95° verbraucht IV rasch 9—10 Mol, worauf die Oxydation nur noch sehr langsam fortschreitet. Die UV-Absorption deutet darauf hin, dass das Abbauprodukt noch aromatisch sein muss. Absorptionsmaximum bzw. -minimum liegen vor der Oxydation bei 263 und 245 $m\mu$, nach der Oxydation bei 268 und 242 $m\mu$. Ist in I und IV die Phenolgruppe methyliert, so werden nur unbedeutende Mengen Hypochlorit verbraucht. Die Cumarangruppierung wird demnach nicht angegriffen. Bei III liegt der Anfangsverbrauch an Hypochlorit sehr hoch (15—16 Mol), was — in Übereinstimmung mit der niedrigen UV-Absorp-

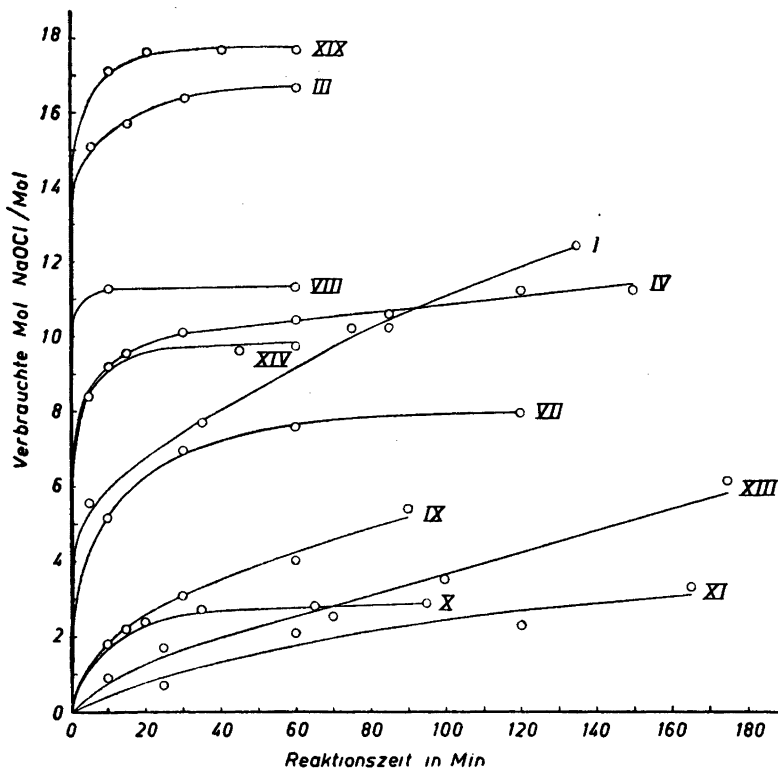
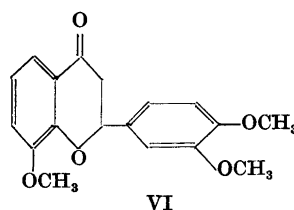
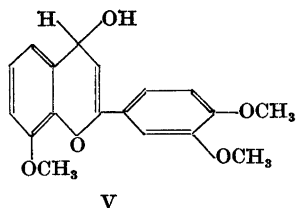


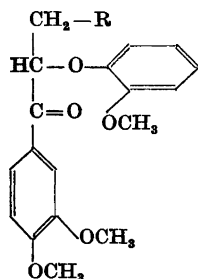
Fig. 1. Hypochloritverbrauch einiger Modellsubstanzen bei 90–95°.

tion nach der Oxydation — darauf hindeutet, dass in diesem Fall die phenolische *und* die phenolätherartig gebundene Einheit abgebaut werden. Die Anwesenheit solcher Dehydrodiconiferylalkohol-Gruppierungen — nach Freudenberg^{2,6} sollen sie mit 40–50 % am Aufbau des Lignins beteiligt sein — kann daher bis zu einem gewissen Grad erklären, warum im Lignin ausser den phenolischen Einheiten auch nichtphenolische Einheiten abgebaut werden. Dabei muss allerdings vorausgesetzt werden, dass die phenolische Gruppe in III bei der Weiterdehydrierung zum Lignin nicht verschwindet. Das durch Methylierung mit Diazomethan aus III erhältliche ölige Reaktionsprodukt verbraucht erwartungsgemäss bedeutend weniger Hypochlorit.

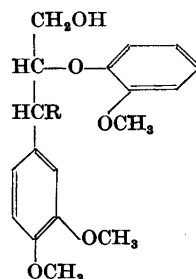
Von den Verbindungen, welche eine α -Phenylätherbindung in ein Chromansystem eingebaut enthalten, wurde 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4-oxy-8-methoxychroman (V) untersucht, welches sich stabil erwies. Das entsprechende Flavanon (VI) wird dagegen wegen der in alkalischer Lösung erfolgenden Aufspaltung zu einem Oxychalkon rasch oxydiert.



Unter den Modellsstoffen mit einer vom β -Kohlenstoffatom der Seitenkette ausgehenden Phenolätherbindung erwies sich der 3,4-Dimethoxyphenyläther des Guajacols ⁷ ziemlich stabil. (Verbrauch bei 95° etwa 1 Mol im Verlauf von 2 Stunden). Dagegen werden die von Adler, Lindgren und Saedén ⁷ dargestellten Verbindungen VII—X trotz Abwesenheit phenolischer Gruppen von Hypochlorit in verschiedenem Umfang angegriffen.



VII: R = OH

VIII: R = SO₃HXI: R = OCH₃

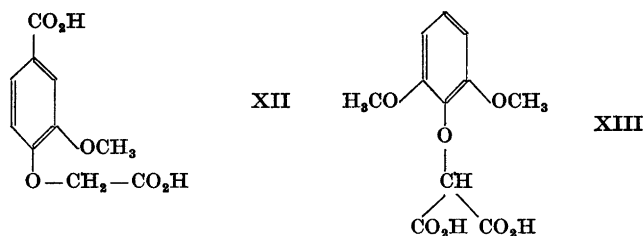
IX: R = OH

X: R = SO₃H

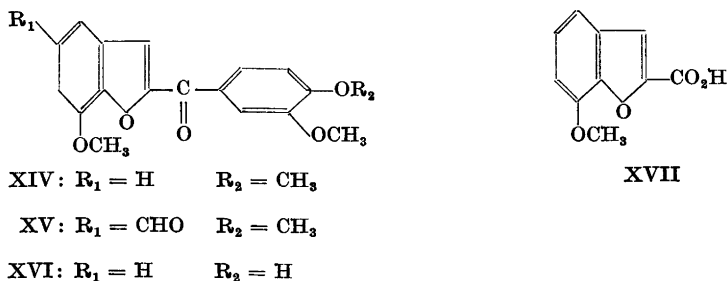
Die gegen Hypochlorit empfindlichste Struktur besitzen die Verbindungen VII und VIII. VII wird trotz seiner Unlöslichkeit relativ rasch oxydiert und verbraucht innerhalb von 2 Stunden etwa 9 Mol Hypochlorit. Bei der wasserlöslichen Sulfosäure VIII verläuft die Oxydation praktisch momentan. In beiden Fällen wird der in β -Stellung gebundene Guajacolrest sowie das β - und γ -Kohlenstoffatom der Seitenkette aboxydiert, sodass als aromatisches Abbauprodukt Veratrumssäure hinterbleibt. Der Abbau des ätherartig gebundenen Guajacolrestes beruht auf einer direkten Oxydation und nicht auf einer primär erfolgenden Alkalispaltung, denn VII wird durch Alkali gleicher Konzentration bei 95° innerhalb von zweieinhalb Stunden nur zu etwa 5 % gespalten. Ist in VII die in β -Stellung befindliche Carbonylgruppe zu einer sekundären Alkoholgruppe reduziert (IX), so verläuft die Oxydation wesentlich langsamer. Möglicherweise ist die Oxydation des α -Hydroxyls in diesem Fall die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion. Ersetzt man das α -Hydroxyl durch eine Sulfogruppe, so bleibt die Oxydation der Sulfosäure X nach Verbrauch von knapp 3 Mol Hypochlorit stehen, was nur auf eine Oxydation in der Seitenkette hindeutet.

Aus den Abbauprobeversuchen in dieser Substanzgruppe geht hervor, dass in β -Stellung phenolätherartig gebundene aromatische Reste einer Oxydation mit Hypochlorit zugänglich sind. Bei Vorhandensein einer Carbonylgruppe in α -Stellung kann der Abbau bisweilen ebenso schnell verlaufen wie bei phenolischen Substanzen. Dass im Lignin derartige Gruppierungen wie VII bzw. VIII vorkommen, ist durchaus möglich. Deren Menge kann jedoch

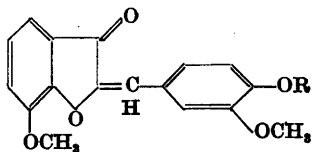
nicht sehr gross sein, denn die Ligninsulfosäure enthält nur auf etwa 12 Einheiten eine Carbonylgruppe, einschliesslich der von Adler und Mitarbeitern⁸ nachgewiesenen Coniferylaldehydgruppierungen. Der Hypochloritverbrauch der Ligninsulfosäure sinkt daher auch nicht wesentlich, wenn in ihr die Carbonylgruppen mit Natriumborhydrid reduziert werden. Wesentlich grössere Bedeutung als der Gruppierung VII messen Adler und Lindgren^{7,9} der Gruppierung gemäss IX bei, weil deren Vorkommen im Lignin Reaktionen wie Sulfiterung und Alkoholyse recht befriedigend erklären kann. Auch Freudenberg⁶ vermutet neuerdings, dass solche β -Phenyläther zu etwa 15 % am Aufbau des Lignins beteiligt sind. Der schnelle Abbau des Lignins mit Hypochlorit spricht jedoch nicht dafür, dass das Lignin zu einem wesentlichen Teil aus solchen — nur langsam oxydierbaren — Gruppierungen aufgebaut ist. Ob die in β -Stellung ätherartig gebundenen Einheiten in IX und X leichter abgebaut werden, wenn in p -Stellung zur Seitenkette statt einer Methoxylgruppe eine freie Phenolgruppe steht, bleibt noch zu untersuchen. Wahrscheinlich wird jedoch in diesem Fall die phenolische Einheit bevorzugt oxydiert, ohne dass der ätherartig gebundene Rest abgebaut wird. Er könnte z.B. in Form eines Guajacyläthers der Tartronsäure erhalten bleiben. Substanzen vom Typ der Phenoxyessigsäure oder der Phenoxy-malonsäure wie XII und XIII¹⁰ sind gegen Hypochlorit stabil. XII wurde erhalten, indem Vanillin zunächst mit Bromessigester kondensiert und der entstehende Phenoxyessigester verseift und mit Permanganat oxydiert wurde.



Im Gegensatz zu VII und VIII sind zwei kondensierte β -Phenyläther, nämlich 2-(3,4-Dimethoxybenzoyl)-7-methoxycumaron (XIV) und 2-(3,4-Dimethoxybenzoyl)-5-formyl-7-methoxycumaron (XV) gegen Hypochlorit stabil. Das phenolische Präparat XVI hingegen wird rasch angegriffen. Der Abbau erfasst jedoch nur den phenolischen Rest und nicht den Cumaronanteil, der in Form der 7-Methoxycumaron-2-carbonsäure (XVII) erhalten bleibt.



2-(3,4-Dimethoxybenzal)-7-methoxycumaranon-(3) (XVIII) wird von Hypochlorit nur langsam oxydiert, wobei aus dem Dimethoxybenzalrest Veratrum-säure gebildet wird. Die entsprechende phenolische Substanz XIX wird unter Verbrauch von 17 Mol Hypochlorit rasch total abgebaut.

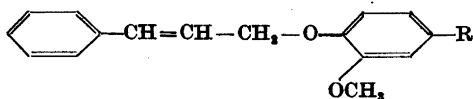


XVIII: R = CH₃

XIX: R = H

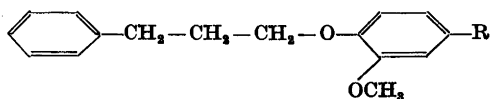
Über Synthese und weitere Umsetzungen der Verbindungen V, VI, XIV—XVI, XVIII und XIX wird in andrem Zusammenhang berichtet.

Unter den Verbindungen, die in γ -Stellung phenolätherartig verknüpft sind, erwies sich der Cinnamyläther des Guajacols (XX) ¹¹ sowie der daraus durch Hydrierung erhaltene γ -Phenylpropyl-guajacyläther (XXII) stabil gegen Hypochlorit. Auch der Cinnamyläther des Vanillins (XXI) und dessen Hydrierungsprodukt (XXIII) werden nicht abgebaut. Um wasserlösliche γ -Äther zu bekommen, wurde versucht, an die Doppelbindung in XX Sulfit zu addieren, was jedoch weder mit neutraler noch mit saurer Sulfitlösung gelang. Dagegen erhält man durch Anlagerung von Sauerstoff an XX mittels Benzopersäure das entsprechende, auf der Oxydationsstufe des Phenylglycerins stehende Oxyd XXIV. Dieses lässt sich im Vakuum bei 190° destillieren, ohne dass eine Umlagerung in ein entsprechendes Keton erfolgt. Auch durch Erwärmen mit Toluolsulfosäure findet keine merkliche Umlagerung statt. Der Äthylenoxydring in XXIV lässt sich mit neutralem Sulfit, nicht dagegen mit Bisulfit zu einer Oxysulfonsäure XXV aufspalten, welche in Form ihres β -Naphthylaminsalzes isoliert wurde. Ob in XXV die Hydroxyl- oder die Sulfogruppe in α -Stellung steht, ist noch nicht ermittelt. Weder XXIV noch XXV wird mit Hypochlorit abgebaut.



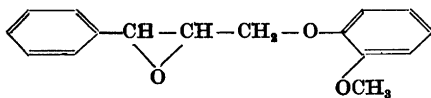
XX: R = H

XXI: R = CHO

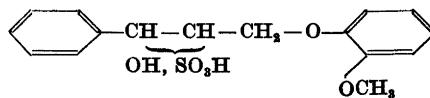


XXII: R = H

XXIII: R = CHO



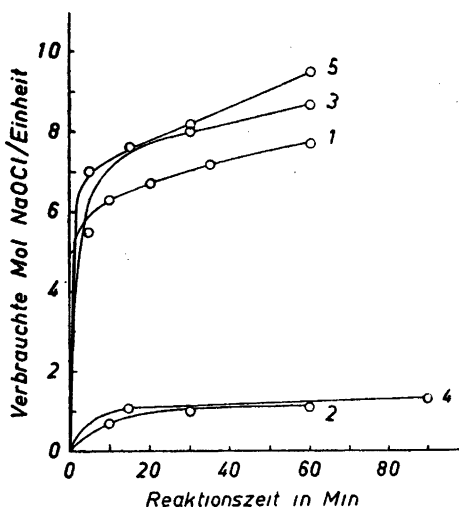
XXIV



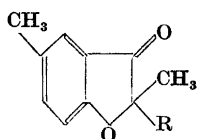
XXV

Aus diesen Oxydationsversuchen darf wohl der Schluss gezogen werden, dass γ -Phenyläther durch Hypochlorit nicht abgebaut werden. Die Anschauung von Hibbert und Mitarbeitern ¹², dass der Abbau des Lignins durch Hypochlorit auf einer Spaltung von γ -Äthern beruht, kann demnach nicht zutreffen.

Fig. 2. Hypochloritverbrauch von 1. Ligninsulfosäure, 2. methylierter Ligninsulfosäure, 3. und 5. Dehydrierungspolymerisat aus Coniferylalkohol und 4. mit Diazomethan methyliertem Dehydrierungspolymerisat (entsprechend 3) bei 95°.



Da von Holmberg¹³ und Erdtman^{14,15} auch die Möglichkeit acetalartiger Gruppierungen im Lignin erörtert wurde, lag es nahe, auch einige Versuche in dieser Richtung zu machen. Es wurde daher geprüft, wie sich das 2-Oxy-2,5-dimethylcumaranon (XXVI)¹⁶ sowie die daraus von Aulin-Erdtman, Björkman, Erdtman und Hägglund¹⁵ hergestellte Sulfonsäure XXVII gegenüber Hypochlorit verhält. Es zeigte sich, dass XXVI unter Verbrauch von 12—13 Mol sehr rasch abgebaut wird, während die Sulfosäure XXVII stabil ist. Mit der Einschränkung, dass bisher nur diese beiden Verbindungen geprüft wurden, lässt sich folgende Schlussfolgerung ziehen: Würde z. B. Salzsäurelignin solche halbacetalartige, abbaubare Gruppierungen wie XXVI enthalten, Ligninsulfosäure dagegen stabile Gruppierungen gemäss XXVII, so müssten sich die beiden Präparate in ihrem Verhalten gegenüber Hypochlorit deutlich unterscheiden. Dies ist jedoch wie früher gezeigt nicht der Fall.



XXVI: R = OH

XXVII: R = SO₃H

Ausser den genannten Modellsubstanzen wurde auch der Abbau zweier von Freudenberg und Heimberger¹⁷ aus Coniferylalkohol dargestellter Dehydrierungspolymerisate (DHP) untersucht, welche Dehydroconiferylalkohol-Gruppierungen neben Pinoresinoleinheiten und einer geringeren Menge von β -Phenoläther-gruppierungen enthalten sollen. Diese Präparate verbrauchen, wie aus Fig. 2 hervorgeht, etwas mehr Hypochlorit als Ligninsulfosäure. Die UV-Absorption der Oxydationslösung lässt vermuten, dass nicht sämtliche aromatische Einheiten vom Abbau erfasst werden. Nach der Methylierung mit Diazomethan verbrauchen die DHP-Präparate nur noch 1 Mol Hypo-

chlorit. Sie werden also durch Methylierung ebenso stabilisiert wie die früher untersuchten Ligninpräparate.

Zur Ergänzung der früheren Mitteilung betreffend die Reaktion von Hypochlorit mit Phenolen seien noch einige Versuche nachgetragen. Durch Chlorierung mit kalter Hypochloritlösung wurde aus Dihydroferulasäure deren 5-Chlorderivat, aus *o*-Vanillinsäure eine vermutlich in der *p*-Stellung zur Phenolgruppe chlorierte Substanz erhalten. Aus 4-Oxy-5-methoxy-isophthalsäure entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure 5-Chlorvanillinsäure. Auch aus Dehydrodivanillinsäure entsteht ein chloriertes Reaktionsprodukt. Dagegen wurden bei den zahlreichen Versuchen keinerlei Anzeichen dafür gefunden, dass auch Verbindungen mit verätherten Phenolgruppen durch alkalische Hypochloritlösung chloriert werden, wie von Hopkins und Chisholm¹⁸ beschrieben ist. Auch Verbindungen mit Dioxymethylengruppen wie z.B. Piperonal werden nicht chloriert.

In Zusammenhang mit der Frage, welche Abbauprodukte aus verschiedenen Phenolen entstehen, wurde der Abbau von 4-Oxy-3-methoxy-diphenylmethan untersucht. Diese Verbindung erhält man, indem Benzoylchlorid nach Friedel-Crafts mit Veratrol zu dem früher auf anderem Weg erhaltenen 4-Oxy-3-methoxybenzophenon¹⁹ kondensiert wird, welches nach einem modifizierten Wolff-Kishner-Abbau²⁰ reduziert wird. Der Hypochloritabbau liefert bei 95° nur Benzoesäure.

EXPERIMENTELLER TEIL

2-(3-Methoxy-4-oxyphenyl)-3-methylcumaran-5-carbonsäure (IV)

Zu einer Lösung von 4,35 g Dehydrodiisoeugenolacetat in 100 ml 70 % Aceton werden bei 0–4° im Verlauf von etwa 3 Stunden 4,8 g Kaliumpermanganat und 3,2 g Kaliumbiphosphat in 10 Portionen zugesetzt. Nach beendeter Oxydation wird das entstandene Mangandioxyd abgenutzt und mit wässrigem Aceton gewaschen. Aus dem Filtrat wird das Aceton im Vacuum abdestilliert, wobei sich Substanz ausscheidet, welche in Äther aufgenommen wird. Durch Ansäuern der wässrigen Lösung sowie eines Bicarbonat-extraktes der Ätherlösung wird das Acetat von IV ausgefällt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 2,17 g vom Schmp. 194–196°. (Gef. OCH₃ 16,74. Ber. für C₂₀H₂₀O₇ (372,4): OCH₃ 16,67). Diese werden durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad mit 35 ml 1 M Sodalösung unter Stickstoff verseift. Aus der angesäuerten Lösung wird IV mit Äther extrahiert. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 1,42 g farblose Nadeln vom Schmp. 196–198°. Der Mischschmp. mit dem Acetat liegt bei 164–178°. (Gef. C 65,16; H 5,46. Ber. für C₁₈H₁₈O₆ (330,3): C 65,45; H 5,49).

Sulfitierung. 0,22 g IV werden durch zwanzigstündiges Erhitzen mit 10 ml Sulfitlösung (1,1 g Natriumpyrosulfit und 0,4 g Natriumsulfit) bei 135° praktisch vollständig sulfitiert.

Monochlorderivat. Zu 0,32 g IV in 5 ml 2 N Natronlauge gibt man 10 ml etwa 0,4 N Hypochloritlösung. Nach etwa 15 Min. setzt man 1 g Natriumsulfit zu und säuert mit Schwefelsäure an. Das ausfallende Chlorprodukt wird aus verdünnter Essigsäure (1 : 1) in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 216–217,5° erhalten. (Gef. Cl 9,13. Ber. für C₁₈H₁₇O₆Cl (364,8): Cl 9,72).

β-Methoxy-α-(2-methoxyphenoxy)-propioveratron (XI)

Zu einer lebhaft gerührten Suspension von 6 g fein gepulvertem VII in 60 g 25 % Natronlauge werden langsam 15 ml Dimethylsulfat zugetropft. Die ungelöste Substanz wird abfiltriert und nochmals methyliert. Man erhält 5,12 g XI, welches nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 88–92° schmilzt. (Gef. OCH₃ 35,71. Ber. für C₁₈H₂₂O₆ (346,4): OCH₃ 35,79).

2-Methoxy-4-carboxy-phenoxyessigsäure (XII)

Zu einer Lösung von 2,3 g Natrium in 100 ml abs. Methanol gibt man zuerst 15,2 g Vanillin, kurze Zeit nachher 16,7 g Bromessigester. Die Mischung wird am Wasserbad 3 Stunden gekocht. Nach Abdestillieren des Methanols im Vacuum wird der Rückstand mit Wasser versetzt und das Reaktionsprodukt (2-Methoxy-4-formyl-phenoxyessigsäure-äthylester) abgenutscht. Aus Cyclohexan kristallisiert es in farblosen Nadeln vom Schmp. 94°. (Gef. C 60,26; H 6,03. Ber. für $C_{12}H_{14}O_5$ (238,2): C 60,55; H 5,92).

Durch Verseifen mit verdünnter Natronlauge entsteht 2-Methoxy-4-formyl-phenoxyessigsäure vom Schmp. 182°. (Gef. C 57,30; H 5,00. Ber. für $C_{10}H_{10}O_5$ (210,2): C 57,14; H 4,79).

In eine Lösung von 6,3 g der vorstehenden Substanz in 120 ml 1 % Natronlauge werden unter Rühren allmählich 5 g Kaliumpermanganat eingetragen. Nach Abnutschen des Mangandioxyds wird das Filtrat im Vacuum eingeengt und angesäuert. Man erhält XII nach Umkristallisieren aus Wasser in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 249–250,5°. (Gef. C 53,01; H 4,62. Ber. für $C_{10}H_{10}O_6$ (226,2): C 53,09; H 4,46).

7-Methoxy-cumaron-2-carbonsäure (XVII)

Zu 0,164 g XVI in 15 ml 0,3 N Natronlauge gibt man 60 ml etwa 0,4 N Hypochloritlösung bei 95°. Nach einer halben Stunde werden 3 g Natriumsulfit zugegeben und hierauf die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert. Das ausfallende Oxydationsprodukt (0,078 g) wird aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 213,5–215,5°. (Gef. C 62,42; H 4,34. Ber. für $C_{10}H_8O_4$ (192,2): C 62,48; H 4,19).

Das UV-Spektrum zeigt zwei Maxima bei 228 und 269 $m\mu$ und ein Minimum bei 243 $m\mu$.

 γ -Phenylpropyl-guajacyläther (XXII)

3 g XX werden in 200 ml Alkohol mit einem Palladium-Kohle-Katalysator hydriert. XXII wird aus Alkohol oder Cyclohexan umkristallisiert und schmilzt bei 72–73°. (Gef. OCH_3 12,62. Ber. für $C_{16}H_{18}O_2$ (242,3): OCH_3 12,81).

Vanillincinnamyläther (XXI)

Zu einer Lösung von 8,2 g Natrium in 150 ml abs. Methanol gibt man zuerst eine Lösung von 54 g Vanillin in 125 ml abs. Methanol, und dann eine Lösung von 70 g Cinnamylbromid in 100 ml abs. Methanol. Nach Stehen über Nacht werden die abgeschiedenen Kristalle abgenutscht und mit kaltem Methanol gewaschen (Ausb. 40 g). Nach Umkristallisieren aus Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff liegt der Schmp. bei 118–119°. XXI ist unlöslich in Alkali, gibt keine Eisenchloridreaktion und ist nicht acetylierbar zum Unterschied von dem gleichzeitig entstehenden Cinnamylvanillin. (Gef. C 75,75; H 6,28; OCH_3 12,04. Ber. für $C_{17}H_{16}O_3$ (268,3): C 76,10; H 6,01; OCH_3 11,57).

 γ -Phenylpropyl-vanillinäther (XXIII)

Wird aus XXI durch Hydrierung mit einem Palladium-Kohle-Katalysator in Alkohol erhalten. Schmp. 77–78°. (Gef. OCH_3 11,63. Ber. für $C_{17}H_{18}O_3$ (270,3): OCH_3 11,48).

Cinnamylguajacylätheroxyd (XXIV)

3,38 g XX werden mit etwas überschüssiger Benzopersäure in Chloroformlösung bei 0° stehen gelassen. Nach einer Woche wird die Chloroformlösung zur Entfernung der Benzoesäure mit Sodalösung ausgeschüttelt. Die im Chloroform gelöst bleibende Substanz wird in Vacuum destilliert. Bei einer Badtemp. von 190° (0,3 mm) erhält man 1,9 g XXIV vom Schmp. 45–46,5°. (Gef. OCH_3 12,02. Ber. für $C_{16}H_{16}O_3$ (256,3): OCH_3 12,11).

Sulfitierung von XXIV

0,26 g XXIV werden mit 0,26 g Natriumsulfit in 3 ml Wasser 23 Stunden auf 135° erhitzt. Die Lösung, welche nur Spuren ungelöste Substanz enthält, wird nach Kationen-austausch zur Entfernung von schwefliger Säure im Vacuum eingeeengt und dann mit Bariumcarbonat neutralisiert. Aus der Lösung des Bariumsalzes wird durch Zugabe von β -Naphthylaminhydrochlorid das β -Naphthylaminsalz von XXV gefällt. Schmp. 177—179,5°. (Gef. S 6,19; OCH₃ 6,28. Ber. für C₂₆H₂₇O₆NS (481,6): S 6,66; OCH₃ 6,44).

5-Chlordihydroferulasäure

Zu einer Lösung von 0,74 g Dihydroferulasäure in 10 ml 2 N Natronlauge werden 70 ml etwa 0,4 N Hypochloritlösung gegeben. Nach 25 Min. werden 2 g Natriumsulfit zugesetzt. Nach einigem Stehen wird die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand wird aus wenig Wasser umkristallisiert. Man erhält 0,48 g Chlordihydroferulasäure. Schmp. 119,5—121°. (Gef. Cl 15,68; OCH₃ 13,66. Ber. für C₁₁H₁₁O₄Cl (230,7): Cl 15,37; OCH₃ 13,46).

Einwirkung von Hypochlorit auf *o*-Vanillinsäure

Zu einer Lösung von 0,508 g *o*-Vanillin in 5 ml 2 N Natronlauge werden 35 ml etwa 0,4 N Hypochloritlösung gegeben. Nach 30 Min. werden 2 g Natriumsulfit zugesetzt. Nach einigem Stehen wird die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Man erhält 0,392 g einer chlorierten *o*-Vanillinsäure, welche nach Umkristallisieren aus Wasser bei 186—188° schmilzt. (Gef. C 47,65; H 3,38. Ber. für C₈H₆O₄Cl (202,6): C 47,42; H 3,49).

Einwirkung von Hypochlorit auf 4-Oxy-5-Methoxyisophtalsäure

Zu 0,156 g obiger Säure in 2 ml 2 N Natronlauge gibt man 30 ml etwa 0,4-n Hypochloritlösung. Nach einer Stunde werden 2 g Natriumsulfit zugesetzt und mit Schwefelsäure angesäuert. Durch Ausschütteln mit Äther werden 0,073 g 5-Chlorvanillinsäure erhalten. Schmp. und Mischschmp. 237—238°.

4-Oxy-3-methoxydiphenylmethan

In eine Mischung von 60 g Aluminiumchlorid und 225 ml Schwefelkohlenstoff werden 55 ml Veratrol und dann im Lauf einer Stunde unter Rühren 50 ml Benzoylchlorid eingetropft. Nach weiterem Zusatz von 60 g Aluminiumchlorid in 3 Portionen bleibt die Mischung über Nacht stehen. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt in Neutralteil, sowie einen soda- und alkalilöslichen Anteil zerlegt. Der letztere wird in Vacuum destilliert und liefert nach Umkristallisieren aus Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff 4-Oxy-3-methoxy-benzophenon. Schmp. 97—98°. (Gef. C 73,95; H 5,64. Ber. für C₁₄H₁₂O₃ (228,2): C 73,67; H 5,30).

Semicarbazon: Schmp. 225,5—226,5°. (Gef. C 63,14; H 5,54. Ber. für C₁₅H₁₅O₃N (285,3): C 63,15; H 5,30).

15,1 g 4-Oxy-3-methoxy-benzophenon werden mit 7,5 ml Hydrazinhydrat eine Stunde, nach Zusatz von 13 g Kaliumhydroxyd noch weitere zwei Stunden unter Rückfluss in einem Ölbad von 180° erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser wird Kohlensäure eingeleitet und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach Ausschütteln der Ätherlösung mit Bleiacetatlösung wird die im Äther verbleibende Substanz in Vacuum destilliert. Man erhält eine Hauptfraktion vom Kp_{0,5} 137—139°. (Gef. C 77,82; H 6,81. Ber. für C₁₅H₁₅O₃ (214,3): C 78,48; H 6,59).

p-Nitrobenzoat: Schmp. 84,5—85,5°. (Gef. C 68,78; H 4,77. Ber. für C₂₁H₁₇O₅N (363,4): C 69,41; H 4,72).

Für die freundliche Überlassung¹ verschiedener Präparate sind wir den Herren Prof. E. Adler, H. Erdtman und K. Freudenberg zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

1. Richtzenhain, H. und Alfredsson, B. *Acta Chem. Scand.* **7** (1953) 1177.
2. Freudenberg, K. und Rasenack, D. *Chem. Ber.* **86** (1953) 757.
3. Aulin-Erdtman, G. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 747.
4. Freudenberg, K. und Hübner, H. *Chem. Ber.* **85** (1952) 1181.
5. Freudenberg, K., Meister, M. und Flickinger, E. *Ber.* **70** (1937) 500.
6. Freudenberg, K. *Vortrag anlässlich der Arbeitstagung »Organische Stoffe im Boden«* Braunschweig, 31.3.1954.
7. Adler, E., Lindgren, B. O. und Saedén, U. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 252.
8. Adler, E., Björkqvist, K. J. und Häggroth, S. *Acta Chem. Scand.* **2** (1948) 839; Adler, E. und Ellmer, L. *Acta Chem. Scand.* **2** (1948) 839.
9. Adler, E. und Lindgren, B. O. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 263.
10. Richtzenhain, H. *Chem. Ber.* **81** (1948) 262.
11. Richtzenhain, H. *Ber.* **72** (1939) 2160.
12. White, E. V., Swartz, J. N., Peniston, Q. P., Schwartz, H., McCarthy, J. L. und Hibbert, H. *Tappi* **24** (1941) 179.
13. Holmberg, B. und Runius, S. *Svensk Kem. Tidskr.* **37** (1925) 189.
14. Aulin-Erdtman, G., Björkman, A., Erdtman, H. und Hägglund, S. E. *Svensk Papperstidn.* **50** (1947); *Hägglund-Festschrift* 80.
15. Erdtman, H. *Research* **3** (1950) 66.
16. Auwers, K. v. *Ber.* **47** (1914) 3295, 3297.
17. Freudenberg, K. und Heimberger, W. *Chem. Ber.* **83** (1950) 549.
18. Hopkins, C. Y. und Chisholm, M. J. *Can. J. Research, Sect. B* **24** (1946) 208.
19. Joffe, J. S. *Zhur. Obschei Khim.* **20** (1950) 346; *Chem. Abstracts* **44** (1950) 6130i.
20. Lock, G. *Österr. Chem.-Ztg.* **50** (1949) 5.

Eingegangen am 16. Juni 1954.