

## KARL FREUDENBERG und HANS-KARSTEN WERNER \*)

## Die Polymerisation der Chinonmethide

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg

(Eingegangen am 24. Juli 1963)

Wegen der zentralen Stellung der Chinonmethide in der Chemie des Lignins wurden 3 niedermolekulare *p*-Chinonmethide auf ihre chemischen Reaktionen und ihre Polymerisation untersucht. Die Polymerisate sind zur monomeren Stufe abzubauen und bestehen aus fortlaufend verätherten *p*-Hydroxy-benzylalkoholen (Polybenzylaryläthern) vom Typus XX.

In den letzten Jahren trat die Rolle der Chinonmethide als Zwischenprodukte der Ligninbildung immer deutlicher hervor<sup>1)</sup>. Im Zusammenhang mit der Chemie des Lignins haben ihnen E. ADLER und B. STENEMUR<sup>2)</sup> eine Untersuchung gewidmet. In der Zwischenzeit sind neue Fragen aufgetreten, insbesondere die nach der Polymerisation der *p*-Chinonmethide, weshalb eine erneute Untersuchung angezeigt war. Für die Chemie des Lignins ist das aus Tribromisoeugenol (I) leicht zugängliche, kristallisierte Dibromchinonmethid IX von TH. ZINCKE und O. HAHN<sup>3)</sup> ein geeignetes Modell. Wir haben des weiteren, vom Dibromisoeugenol II ausgehend, das Monobromchinonmethid X kristallin gewonnen. Es steht den Ligninbausteinen näher, weil die 5-Stellung unbesetzt ist. Aus dem kristallisierenden 1-Chlor-1-guajacyl-äthan XI ließ sich dagegen das entsprechende Chinonmethid XIV nur in Lösung gewinnen, die wegen der Zersetzlichkeit des Produktes sofort weiter verarbeitet werden mußte. Die Umsetzungen entsprechen denen der Chinonmethide IX und X.

An solche Chinonmethide addieren sich Phenole<sup>4)</sup>, Zucker<sup>5,6)</sup>, Wasser und Methanol. Andere Alkohole reagieren langsamer, offenbar wegen der zu geringen Dissoziation. Die Dissoziationskonstanten der genannten Hydroxylverbindungen sind<sup>7,8)</sup>:

Phenole	$10^{-8} - 10^{-10}$	Methanol	$10^{-17}$
Zucker	$10^{-13} - 10^{-15}$	Äthanol	$10^{-20}$ oder weniger
Wasser	$10^{-14}$		

Höhere Alkohole sind nicht mehr meßbar.

\*) Der DEUTSCHEN GESELLSCHAFT FÜR HOLZFORSCHUNG danken wir für die Bereitstellung von Mitteln.

1) K. FREUDENBERG, *Angew. Chem.* **68**, 84 [1956]; K. FREUDENBERG, G. GRION und J. M. HARKIN, *Angew. Chem.* **70**, 743 [1958].

2) *Chem. Ber.* **89**, 291 [1956].

3) *Liebigs Ann. Chem.* **329**, 1 [1903].

4) K. FREUDENBERG und M. FRIEDMANN, *Chem. Ber.* **93**, 2138 [1960].

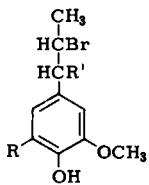
5) K. FREUDENBERG und G. GRION, *Chem. Ber.* **92**, 1355 [1959].

6) K. FREUDENBERG und J. HARKIN, *Chem. Ber.* **93**, 2814 [1960].

7) LANDOLT BÖRNSTEIN, *Physikalisch-chemische Tabellen*, 5. Aufl., 1. Erg., S. 650, 2. Erg., S. 1080.

8) PH. S. DANNER, *J. Amer. chem. Soc.* **44**, 2841 [1922].

Die Addition der Hydroxylverbindungen, die ihrer Dissoziationskonstante entspricht und vom Äthanol an äußerst langsam vor sich geht, wird durch geringe Mengen Säure stark beschleunigt. Dies haben bereits früher E. ADLER und B. STENEMUR<sup>2)</sup> sowie C. D. COOK und B. F. NORCROSS<sup>9)</sup> festgestellt. Mit Säure als Katalysator ist es möglich, jeden primären aliphatischen oder olefinischen Alkohol mit dem Chinonmethid zum Benzyläther umzusetzen. Die Methyläther bilden sich aus den Chinonmethiden IX, X und XIV mit Methanol bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb weniger Minuten. Zur Beschleunigung kann statt Mineralsäure auch das zugehörige Halogenid I, II und XI als Katalysator verwendet werden. Noch einfacher ist es, diese Halogenide selbst umzusetzen.



I: R, R' = Br

II: R = H, R' = Br

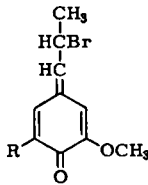
III: R = Br, R' = OH

IV: R = H, R' = OH

V: R = Br, R' =  $-\text{OCH}_2\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5$ VI: R = Br, R' =  $\text{OCH}_3$ 

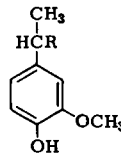
VII: R = Br, R' = Cl

VIII: R = H, R' = Cl



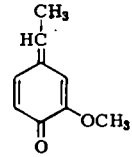
IX: R = Br

X: R = H

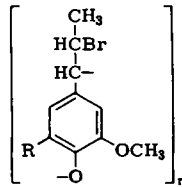


XI: R = Cl

XII: R = OH

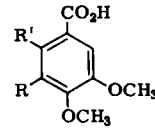
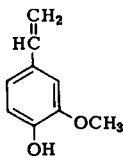
XIII: R =  $\text{OCH}_3$ 

XIV

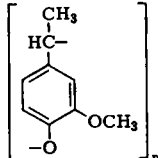


XV: R = Br

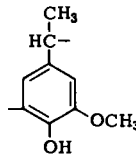
XVI: R = H

XVII: R =  $\text{CO}_2\text{H}$ , R' = HXVIII: R = H, R' =  $\text{CO}_2\text{H}$ 

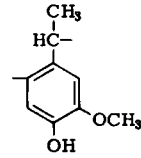
XIX



XX



XXI



XXII

Auch die Carbinole III, IV, XII lassen sich mit Alkohol in Gegenwart von geringen Mengen Mineralsäure leicht veräthern.

#### DIE POLYMERISATION DER *p*-CHINONMETHIDE

Die Entdecker des Chinonmethids IX<sup>3)</sup> haben bereits beobachtet, daß sich die Chinonmethide leicht polymerisieren. Aber bisher sind nur die thermischen Stabili-

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. 78, 3797 [1956].

sierungsprodukte bearbeitet worden, die an der Methidgruppe unsubstituiert sind<sup>10,11</sup>). Es handelt sich hierbei um dimere und bei den *o*-Chinonmethiden auch um trimere Produkte ohne Ätherbindungen.

Die drei Chinonmethide IX, X und XIV polymerisieren sich beim Stehen ihrer nicht zu verdünnten Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. in Aceton. Es genügt auch, sie auf eine Temperatur von etwa 20° unterhalb des Schmelzpunktes zu erwärmen. Aus diesem Grund mißlingt häufig die Gewinnung monomerer Chinonmethide in kristalliner Form<sup>12</sup>) sowie die nachträgliche Reinigung durch Umkristallisieren. Die Schmelzpunkte der „monomeren“ Chinonmethide sind meist Erweichungspunkte der Polymerisate und von der Geschwindigkeit des Erhitzens stark abhängig. Tertiäre Amine, wie Pyridin, beschleunigen die Polymerisation sehr stark. Wenn Brom in der Seitenkette vorhanden ist, wie bei IX und X, können sich quartäre Ammoniumsalze als Nebenprodukte bilden. Das beste Verfahren der Polymerisation besteht in der heterogenen Katalyse an Oberflächen hydratisierter Salze unter organischen Lösungsmitteln. Besonders geeignet sind Natriumthiosulfat (5 H<sub>2</sub>O) und Natriumacetat (3 H<sub>2</sub>O) unter Dioxan oder Aceton. Wasserfreies Natriumacetat ist nahezu unwirksam.

#### DIE POLYMERISATION DES CHINONMETHIDS IX

Im Gegensatz zum leuchtend gelben Chinonmethid IX sind dessen Polymerisate farblose oder hellbraune amorphe Pulver, die sich in Aceton, Dioxan, Chloroform, Methylenchlorid, Essigester und Pyridin lösen. Sie sind im Gegensatz zum leichtlöslichen Chinonmethid unlöslich oder schwerlöslich in Äther, Alkoholen und Eisessig. Im UV-Spektrum ist statt der Chinonmethidbande des Monomeren (318 m $\mu$ ) ein Maximum bei 288 und eine Schulter bei 265 m $\mu$  entstanden. Bei 260 m $\mu$  beginnt der Anstieg einer starken Absorptionsbande. Demnach liegt das Spektrum eines benzoiden Systems vor. Im IR-Spektrum ist die Bande des Chinonmethids bei 1650/cm (konjugierte Carbonylbande) verschwunden. Die Hydroxylbande ist sehr schwach. In Aceton werden im Osmometer Molekulargewichte von 5000 bis 14000 gemessen. Der Polymerisationsgrad liegt demnach zwischen 15 und 42. Die höchsten Molekulargewichte werden beim Erhitzen der kristallinen Chinonmethide erhalten. Es liegt auf der Hand, daß Ketten der Einheit IX vorliegen. Den Abbruch besorgen Wasser, Alkohole oder aus dem Molekül stammender Bromwasserstoff. Es handelt sich um Ketten von der Art der Polybenzyläryläther (XV)<sup>13</sup>). Einen weiteren Beweis für die Struktur bildet die Aufspaltung der Polymeren mit Methanol/Chlorwasserstoff (0.5 %) in Dioxan bei 20°. Innerhalb von 24 Stdn. bilden sich 90% des kristallinen, von TH. ZINCKE und O. HAHN<sup>3</sup>) beschriebenen Benzylmethyläthers VI<sup>14</sup>). Zum gleichen Ergebnis führt Toluolsulfonsäure in Methanol; mit Äthanol/Chlorwasserstoff bildet sich der Äthyläther. Mit Chlorwasserstoff in Chloroform, Methylenchlorid oder Eisessig wird aus dem Polymerisat bei Raumtemperatur in wenigen Minuten das von TH. ZINCKE und O. HAHN beschriebene Chlorid VII erhalten, aus dem das monomere Chinonmethid IX wieder hergestellt werden kann.

10) Übersicht: K. HULTZSCH, Chemie der Phenolharze, Springer-Verlag, Heidelberg 1950.

11) K. FRIES und E. BRANDES, Liebigs Ann. Chem. 542, 48 [1939].

12) S. WINSTEIN, Tetrahedron Letters [London] 25, 9 [1960].

13) K. FREUDENBERG, J. M. HARKIN und H.-K. WERNER, Naturwissenschaften 50, 476 [1963].

14) E. ADLER und J. GIERER, Acta chem. scand. 9, 84 [1955]; weitere Zitate dort.

Da die Polymerisation durch Basen katalysiert wird, ist auf einen Ionenmechanismus zu schließen, und zwar reagiert das Chinonmethid in seiner zwitterionischen Grenzform<sup>15)</sup>. Wasser ist wohl die häufigste Ursache für den Abbruch der Ketten. Bei der Katalyse mit Natriumthiosulfat wird kein Schwefel gebunden, sondern vermutlich Wasser. Daß kein Radikalmechanismus vorliegt, geht auch aus folgendem hervor. Tri-tert.-butyl-phenoxy, das blaue Radikal E. MÜLLERS<sup>16)</sup>, oder in Dehydrierung befindlicher Coniferylalkohol bewirken keine Polymerisation. Ein Tropfen Pyridin, nachträglich diesen Ansätzen zugegeben, führt hingegen rasch zur Polymerisation.

#### CHINONMETHID X UND SEIN POLYMERISAT XVI

Dieses Chinonmethid ist von besonderem Interesse, weil die 5-Stellung unbesetzt ist. Die Kristallisation gelang nach der Abspaltung des Bromwasserstoffs aus II mit Natriumcarbonat in Abwesenheit von Wasser. Die Substanz selbst und ihr Polymerisat verhalten sich völlig analog dem Chinonmethid IX und dessen Polymerem. Das Addukt mit Chlorwasserstoff, die Chlorbromverbindung VIII konnte kristallin gewonnen werden, und zwar in gleicher Weise aus dem monomeren wie aus dem polymeren Chinonmethid. Daß das Polymere die Konstitution XVI hat, geht auch aus folgendem Versuch hervor. Wenn es mit Diazomethan behandelt und dann oxydiert wird, treten keine methylierten Dicarbonsäuren auf. Neben wenig Vanillinsäure bildet sich wenig Veratrumsäure, die von der Endgruppe herrührt. Isohemipinsäure (XVII) entsteht überhaupt nicht.

#### CHINONMETHID XIV UND SEIN POLYMERISAT XX

Aus dem über das Carbinol XII zugänglichen Chlorid XI, die beide kristallisieren, läßt sich die Lösung des instabilen Chinonmethids XIV herstellen. Es kristallin oder in anderer Form rein zu gewinnen, ist uns nicht gelungen, hauptsächlich wegen der Polymerisation, ferner wegen der Zersetzlichkeit des Chlorides XI, das als Ausgangsmaterial dient und nicht einheitlich zum Chinonmethid XIV reagiert. Schließlich ist XIV schon von der Entstehung her oder durch nachträgliche Umlagerung von dem öligen 4-Hydroxy-3-methoxy-styrol (XIX) begleitet. Bei dem Versuch, den Cinnamyläther des Carbinols XII im Hochvakuum zu destillieren, entstanden hauptsächlich das genannte Styrol und Zimtalkohol. Der Abbau des Polymerisats mit Methanol/Chlorwasserstoff oder mit Chlorwasserstoff allein verläuft wie bei den Polymerisaten XV und XVI.

Wenn die Halogenide II und XI bei der Aufbewahrung eine mehr oder weniger starke Zersetzung erlitten haben und in diesem Zustand über das naturgemäß unreine Chinonmethid in ein Polymerisat verwandelt werden, so treten nach der Behandlung mit Diazomethan und nachfolgender Oxydation neben Veratrumsäure kleinere oder größere Mengen von Isohemipinsäure (XVII) und Metahemipinsäure (XVIII) auf, letztere stets in viel geringerer Menge. Dies bedeutet, daß neben XX Bauelemente von

<sup>15)</sup> K. HULTZSCH, *Chemie der Phenolharze*, S. 64, Springer-Verlag, Heidelberg 1950.

<sup>16)</sup> E. MÜLLER, K. LEY und W. KIEDAISCH, *Chem. Ber.* **87**, 1605 [1954].

der Art von XXI und XXII aufgetreten sind. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn die Polymerisate mit wenig Säure in Berührung bleiben. Die Reaktion entspricht der Kondensation von Benzylchlorid mit Phenolen.

Von besonderem Interesse für die Chemie des Lignins ist der folgende Versuch. Wenn das Polymerisat XX, das normalerweise am Ende eine freie Phenolgruppe besitzt, nach H. BROCKMANN und G. MEYER<sup>17)</sup> mit Colaminnatrium in Äthylendiamin titriert wird, so wird pro Einheit eine Phenolgruppe gefunden. Demnach wird das gesamte Polymerisat aufgerollt, weil die *p*-Hydroxy-benzyläther-Bindung während der Titration gespalten wird. Wird im Polymerisat mit Diazomethan die endständige Phenolgruppe blockiert, so zeigt die Titration überhaupt keine Phenolgruppe an. Mit Methanol/Chlorwasserstoff oder mit Chlorwasserstoff allein wird dagegen das methylierte Polymerisat zum monomeren Methyläther XIII bzw. dem Chlorid XI abgebaut.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bei der Bromierung des *Isoeugenols* zum *5-Brom-4-hydroxy-3-methoxy-1-[1.2-dibrompropyl]-benzol* (I, 5-Brom-*isoeugenoldibromid*) ist doppelt soviel *Brom* zu verwenden, wie TH. ZINCKE und O. HAHN<sup>3)</sup> angeben. Durch Umsetzung der ätherischen Lösung mit wäbr. *Natriumacetat* entsteht *5-Brom-3-methoxy-1-[2-brom-propyliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)* (Chinonmethid IX).

Zur Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit wird die gelbe ätherische Lösung des Chinonmethids mit dem gleichen Vol. der zu untersuchenden Alkohole oder ihrer ätherischen Lösung versetzt. Methanol entfärbt augenblicklich, Äthanol nach einigen Sek., Isopropylalkohol und *n*-Butanol nach etwa 3 Min., *n*-Hexanol nach etwa 10 Min., Benzyl- und Hydrozimtalkohol nach 30 bis 40 Min., Zimtalkohol nach 2–3 Stdn. Wäbr. Aceton entfärbt nach etwa 10 Min. In absol. Essigsäure kann das Chinonmethid unzersetzt gelöst werden. Bei Zugabe von Wasser, Natriumacetat oder einem Tropfen Pyridin reagiert es augenblicklich zum Acetat des Carbinols III. Sehr wenig *p*-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure, Halogenwasserstoff oder Tribromisoeugenol I katalysieren die Anlagerungsreaktionen stark. Auch Zimtalkohol reagiert unter diesen Bedingungen nach einigen Min.

*5-Brom-4-hydroxy-3-methoxy-1-[2-brom-1-cinnamyloxy-propyl]-benzol* (V): Lösungen von 150 mg *Chinonmethid IX* und 500 mg *Zimtalkohol* in 20 ccm Methylenchlorid wurden einmal mit 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure/H<sub>2</sub>O, zum anderen mit 10 mg der Substanz I versetzt. Nach 1 Stde. waren beide Lösungen fast entfärbt. Im Papierchromatogramm erscheint in beiden Fällen als Hauptprodukt der rotkuppelnde *Cinnamyläther V* und daneben durch Einwirkung von Feuchtigkeit der gelbkuppelnde Alkohol III, der auf dem Papier auch mit dem Chinonmethid allein oder mit I wahrgenommen wird. Die Ansätze werden mit Natriumcarbonat ausgeschüttelt und auf einer Kieselgel-Celite-Säule (10:3) mit Chloroform gereinigt. Danach wird über eine Aluminiumoxydsäule (Aktivitätsstufe 1) geführt und nacheinander mit Cyclohexan, Chloroform/Essigester und Aceton/Wasser (9:1) entwickelt. Schließlich wird noch einmal über Kieselgel-Celite mit Chloroform gereinigt, wonach die Substanz im Papier- und Dünnschichtchromatogramm einheitlich ist, aber nicht kristallisiert. Eine Probe wurde eingedampft, zuletzt bei 35°/0.1 Torr, und das farblose Öl analysiert.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (456.2) Ber. C 50.02 H 4.42 Br 35.06 OCH<sub>3</sub> 6.81  
Gef. C 49.26 H 4.20 Br 35.87 OCH<sub>3</sub> 7.07

<sup>17)</sup> Chem. Ber. 86, 1514 [1953].

Bei kurzem Erwärmen in 50-proz. Dioxan mit einer Spur Salzsäure entstehen der Alkohol III, Zimtalkohol und nicht untersuchte Umsetzungsprodukte des Zimtalkohols.

*Polymerisat XV aus Chinonmethid IX*

Die Lösungen von IX in Äther, Aceton, Dioxan, Methylchlorid und Chloroform entfärben sich nach Zugabe eines Tropfens Pyridin und anderer tertiärer Amine. Die ätherischen Lösungen scheiden amorphe Flocken aus. Entfernt man die Lösungsmittel i. Vak., so hinterbleiben häufig ölige Rückstände, deren Lösungen in Methylchlorid mit Petroläther gefällt werden. Die amorphe Substanz ist nach Absaugen und Trocknen elektrisch geladen.

$(C_{10}H_{10}Br_2O_2)_n$ (322.0) <sub>n</sub>	Mol.-Gew. <sup>18)</sup> (in Aceton)
Ber. C 37.30 H 3.13 Br 49.46	(c = 3.6) 5283; n = 16.4
Gef. C 37.78 H 3.93 Br 49.56	(c = 7.3) 5174; n = 16.1

Stickstoff ist nicht nachweisbar.

Der Zers.-P. ist unscharf bei 143–150°. Die Ausb. der ersten Fällung beträgt aus 500 mg 320 mg. Aus den Mutterlaugen kann noch weiteres Polymerisat gewonnen werden. In Aceton polymerisiert IX auch ohne Katalysator. 1 g wird mit 10 ccm trockenem Aceton übergossen. Nach einigen Min. ist alles gelöst. Aus der noch schwach gelben Lösung wird das Aceton i. Vak. entfernt, der Rückstand in Methylchlorid aufgenommen und mit Petroläther versetzt. Die erste Fällung wiegt 700 mg, Schmelzbereich 155–165°. Durch erneute fraktionierte Fällung können Präparate vom Schmelzbereich 165–173° bis abwärts 146–150° erhalten werden. Eine Fraktion vom Schmelzbereich 153–160° ergab:

Ber. C 37.30 H 3.13 Br 49.46	OCH <sub>3</sub> 9.64
Gef. C 37.29 H 3.35 Br 50.45	OCH <sub>3</sub> 9.61

Mol.-Gew. 6772, n = 21.0 (Osmometer, Aceton, c = 11.5)

Eine Fraktion vom Schmelzbereich 140–144° ergab in 13.1-proz. Lösung n = 17.4.

*Polymerisation des Chinonmethids IX durch Erwärmen*

1.00 g IX wird 5 Min. auf 120–125° erwärmt. Das erkaltete Präparat wird in Methylchlorid gelöst, von 40 mg Ungelöstem abfiltriert und mit Petroläther fraktioniert gefällt. Dabei werden 0.92 g festes *Polymerisat XV* gewonnen. Die 1. Fraktion (Schmelzbereich 152–156°, 670 mg) ergibt in Aceton (c = 14.1) das Mol.-Gew. 13480; n = 41.8. Die 4. Fraktion (40 mg, Schmelzbereich 136–141°) ergibt in 6.2-proz. Lösung (Aceton) 4532; n = 14.0.

Gute Polymerisationsmittel sind gepulvertes, wasserhaltiges Natriumthiosulfat oder Natriumacetat. Schüttelt man eine Lösung des Chinonmethids in Dioxan mit diesen Salzen, so ist die gelbe Farbe nach 5 bis 10 Min. verschwunden. Nach Filtration wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Methylchlorid und Petroläther gefällt. Das Präparat ist besonders hell, es enthält keinen Schwefel.

*5-Brom-4-hydroxy-3-methoxy-1-[2-brom-1-methoxy-propyl]-benzol (VI)*: Die Lösung von 500 mg *Polymerisat XV* in Dioxan wird mit dem gleichen Vol. *Methanol* versetzt, das 1% HCl enthält. Nach 24 Stdn. wird i. Vak. eingeengt und das Öl mit warmem Petroläther extrahiert. Beim Eindunsten werden 380 mg *Methyläther* erhalten. Die Mutterlauge ergab weitere 90 mg. Dicke, rechteckige Kristalle. Schmp. 103° (Lit.<sup>3)</sup>: 104–107°. Mischprobe mit Material aus monomerem Chinonmethid. Die IR-Spektren und Chromatogramme sind identisch. Statt Chlorwasserstoff kann auch Toluolsulfonsäure verwendet werden. Mit *äthanolischer* Chlorwasserstofflösung entsteht in analoger Weise der *Äthyläther*.

<sup>18)</sup> Osmometer 301 A Kipp & Zonen.

*5-Brom-4-hydroxy-3-methoxy-1-[1-chlor-2-brom-propyl]-benzol (VII)*: In die Lösung des monomeren *Chinonmethids IX* oder seines *Polymerisats XV* in Chloroform wird *Chlorwasserstoff* wenige Min. bei Raumtemperatur eingeleitet. Schmp. 109–110° in Übereinstimmung mit TH. ZINCKE und O. HAHN<sup>3)</sup>. Mit wäbr. Natriumacetat bildet sich das monomere kristalline *Chinonmethid IX*.

*5-Brom-3,4-dimethoxy-1-[2-brom-1-methoxy-propyl]-benzol*: Der *Methyläther VI* wird 48 Stdn. in einer ätherischen Lösung von *Diazomethan* stehengelassen. Nach Verdunsten des Äthers bleibt ein Öl zurück, das sich fast vollständig in kaltem Petroläther löst und nach Animpfung innerhalb einiger Stdn. kristallisiert. Die Substanz wird mehrmals aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 52–53°.

$C_{12}H_{16}Br_2O_3$  (368.1) Ber. C 39.15 H 4.38 Br 43.42  $OCH_3$  25.28  
Gef. C 38.39 H 4.79 Br 43.96  $OCH_3$  25.13

Das UV-Spektrum stimmt nahezu überein mit dem des polymeren *Chinonmethids XV*, dessen Werte in Klammern beigefügt sind.  $\lambda_{max}$  284 m $\mu$  (288), Nebenmaximum 278 (283),  $\lambda_{min}$  259 (265). Dann folgt in beiden Fällen starker Anstieg der Absorption.

*3-Methoxy-1-[2-brom-propyliden]-cyclohexadien-(2,5)-on-(4) (X)*: Die Lösung von 5 g frisch hergestelltem *Dibromisoeugenol II*<sup>3)</sup> (Schmp. 94–95°) in möglichst wenig absol. Aceton wird mit dem gleichen Vol. Petroläther versetzt und mit 5–10 g wasserfreiem Natriumcarbonat 3 Min. geschüttelt. Die Salze werden von der gelben Lösung abfiltriert und mit Aceton/Petroläther (1:1) gewaschen. Das Filtrat wird mit Aceton/Trockeneis abgekühlt, bis sich 2 Schichten bilden. Beim langsamen Erwärmen und nach Reiben kristallisiert das *Chinonmethid X* in gelben Nadeln aus. Es wird abgesaugt und mit wenig kaltem Aceton/Petroläther gewaschen. Das anhaftende Lösungsmittel wird sofort i. Vak. bei Raumtemperatur entfernt. Die Kristalle sind einige Tage haltbar. Ausb. 1.6 g, Schmp. 96°. Durch Umkristallisieren wird der Schmp. nicht erhöht.

$C_{10}H_{11}BrO_2$  (243.1) Ber. C 49.40 H 4.56 Br 32.88  $OCH_3$  12.77  
Gef. C 49.18 H 4.61 Br 32.60  $OCH_3$  12.67

X absorbiert bei 309 m $\mu$  (Dioxan); E. ADLER und B. STENEMUR<sup>2)</sup> finden 312 m $\mu$  (Chlf.).

In der Mutterlauge befinden sich Polymerisate neben weiterem X, das gewonnen werden kann (Gesamtausb. 58%). Methanol, Äthanol, n-Butanol, Hydrozimtalkohol, Zimtalkohol und 3,4-Dimethoxy-zimtalkohol werden von X schneller addiert als von IX. Bei den höheren Alkoholen ist dennoch der Zusatz geringer Säuremengen nötig. Die Äther kuppeln mit roter, das Wasseraddukt dagegen mit gelber Farbe. Der  $R_F$ -Wert des Carbinols IV ist im Gemisch I<sup>19)</sup> 0.45, der des Methyläthers (VIII, R' =  $OCH_3$ ) 0.75. Schneller entstehen die Äther beim Lösen von II in den Alkoholen. Sie sind nicht kristallin erhalten worden (vgl. TH. ZINCKE und O. HAHN<sup>3)</sup>).

*4-Hydroxy-3-methoxy-1-[1-chlor-2-brom-propyl]-benzol (VIII)*: Durch *Chlorwasserstoff* bildet sich in einer Lösung des *Chinonmethids X* in Chloroform oder Methylenchlorid augenblicklich *VIII*. Die Lösung wird mit Petroläther versetzt und in Aceton/Trockeneis gekühlt, bis farblose Nadeln erscheinen. Schmp. 87–88°.

$C_{10}H_{12}BrClO_2$  (279.6) Ber. C 42.96 H 4.49 Cl+Br 41.26  
Gef. C 42.99 H 4.51 Cl+Br 42.04

Mit *Methanol* entsteht der *Methyläther*, mit *Natriumcarbonat* wieder das *Chinonmethid X*.

<sup>19)</sup> K. FREUDENBERG und B. LEHMANN, Chem. Ber. 93, 1354 [1960].

*Polymerisat XVI*

Das *Chinonmethid X* polymerisiert sich nach demselben Verfahren, aber etwas langsamer, als das kernbromierte IX. Am besten bewährt sich die Polymerisation durch heterogene Katalyse mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in Dioxan. Das UV-Spektrum des Polymerisats hat ein Maximum bei 281  $\text{m}\mu$ , ein Minimum bei 263 und ab 260 einen starken Anstieg. Die Polymerisation von 5 g X in 50 ccm Aceton und 0.5 ccm Pyridin dauert mehrere Stdn. Offenbar bildet sich während dieser Zeit ein wenig Pyridiniumsalz, denn das Produkt enthält 0.6% Stickstoff und weist nur den Polymerisationsgrad 8 auf. Trimethylamin führt zu demselben Ergebnis. Als X jedoch in trockenem Dioxan 5 Min. mit gepulvertem Natriumthiosulfat geschüttelt wurde, entfärbte sich die Lösung und hinterließ ein farbloses Öl, das mit Methylenechlorid und Petroläther fest wurde. Der Schmelzbereich lag zwischen 118 und 124°.

$(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}_2)_n$  (243.1)<sub>n</sub> Ber. C 49.40 H 4.56 Br 32.88 OCH<sub>3</sub> 12.77  
Gef. C 49.48 H 4.84 Br 33.19 OCH<sub>3</sub> 12.96

Mol.-Gew. 5176,  $n = 21.3$ ; 5294,  $n = 21.8$  (osmometrisch in Aceton,  $c = 9.9$  und 5.2).

Die Substanz enthielt keinen Schwefel. Wenn Chlorwasserstoff in die Lösung des polymeren Chinonmethids in Methylenechlorid geleitet wird, so entsteht die *Chlorbromverbindung VIII*.

*4-Hydroxy-3-methoxy-1-[1-chlor-äthyl]-benzol (XI) und Chinonmethid XIV*: In eine gesättigte Lösung von *4-Hydroxy-3-methoxy-1-[1-hydroxy-äthyl]-benzol (1-Guajacyl-äthanol-(1)) (XII)*<sup>20)</sup> in Methylenechlorid wird bei 10° 2 Min. lang ein kräftiger Strom *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Die frisch bereitete Lösung des *Chlorids XI* wird sofort weiter bearbeitet, weil es trotz guten Kristallisationsvermögens nicht haltbar ist.

Die Lösung in Methylenechlorid/Petroläther (1:1) wird mit wasserfreiem Natriumcarbonat geschüttelt und nach 5 Min. abfiltriert. Die stark gelbe Lösung zeigt im IR-Spektrum außer der Chinonbande (1610/cm) (*XIV*) eine Bande bei 1830/cm, die für Vinylgruppen, z. B. Styrol, charakteristisch ist. Offenbar ist bereits *4-Hydroxy-3-methoxy-styrol (XIX)* beige-mischt. Auch Polymerisat ist vorhanden.

*4-Hydroxy-3-methoxy-1-[1-methoxy-äthyl]-benzol (1-Methoxy-1-guajacyl-äthan, XIII)*: Die Lösung des *Chinonmethids XIV* entfärbt sich bei Zugabe von *Methanol* augenblicklich. Nach Entfernung der Lösungsmittel wird bei 20° mit Petroläther extrahiert und die Lösung mit Aceton/Trockeneis gekühlt, bis der *Methyläther XIII* auskristallisiert ist, Schmp. 51–52°. Das gleiche Produkt wird einfacher und von vornherein sauberer durch Lösung des frisch bereiteten *XI* in *Methanol* erhalten.

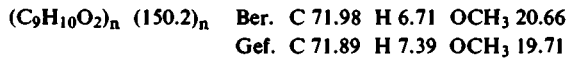
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (182.2) Ber. C 65.92 H 7.75 OCH<sub>3</sub> 34.06  
Gef. C 65.92 H 7.76 OCH<sub>3</sub> 33.86

*4-Hydroxy-3-methoxy-1-[1-cinnamyloxy-äthyl]-benzol (XII, R = OCH<sub>2</sub>–CH=CH–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*: 5 g *Chlorid XI* in Methylenechlorid/Petroläther (1:1) wird 3 Min. mit wasserfreiem *Natriumcarbonat* geschüttelt, filtriert und die Lösung von *XIV* mit 5 g *Zimtalkohol* und 1 Körnchen *p-Toluolsulfonsäure* versetzt. Nach einigen Minuten ist die gelbe Lösung entfärbt. Sie wird mit Natriumcarbonat geschüttelt, filtriert und eingengt. Das zurückbleibende Öl wird mit Petroläther extrahiert. In der Lösung befindet sich neben Zimtalkohol der rot kuppelnde *Cinnamyläther*;  $R_F$  0.80 in Gemisch 1<sup>19)</sup>. Bei dem Versuch der Destillation wird neben Zimtalkohol ein Öl erhalten, das im Infrarot sehr stark die Vinylbande bei 1830/cm zeigt. Offenbar tritt hierbei *4-Hydroxy-3-methoxy-styrol (XIX)* auf.

<sup>20)</sup> E. ADLER und S. HERNESTAM, Acta chem. scand. 9, 331 [1955].



Die Lösung des Chinonmethids XIV in Methylenchlorid wird über Natriumcarbonat nach 1–2 Stdn. oder durch Zusatz von wenig Pyridin in einigen Min. entfärbt. Sie enthält ein in Petroläther unlösliches *Polymerisat*, das im IR keine Hydroxylgruppen erkennen läßt. Schmelzbereich 84–94°.

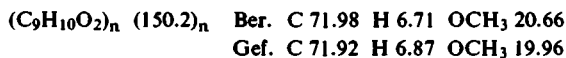


Mol.-Gew. (osmometrisch in Aceton,  $c = 3.3$ ) 2100;  $n = 13.9$ .

Das Polymerisat wird in Methylenchlorid durch *Chlorwasserstoff* in das kristallisierende *Chlorid XI* und durch *Methanol*, das 0.5% Chlorwasserstoff enthält, zur Hauptsache in den *Methyläther XIII* verwandelt.

#### Kondensationen

Wenn die kristalline, ursprünglich farblose Substanz XI einige Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen wird, so beginnt sie sich zu verfärben. Nach weiteren 24 Stdn. sind die Kristalle unter Abgabe von *Chlorwasserstoff* zu einem roten Sirup zerflossen. Wird auf 35° erwärmt, so hört die Gasentwicklung nach 2 Stdn. auf. Der tiefrote sirupöse Schaum ist in Methylenchlorid löslich und wird durch Petroläther in roten amorphen Flocken ausgefällt, während das Ausgangsprodukt XI in Petroläther leichtlöslich ist. Die amorphen Flocken werden noch zweimal durch Petroläther aus Methylenchlorid gefällt, wobei die Farbe verblaßt. Im Vak. verschwindet die rote Farbe völlig und das Pulver hinterbleibt mit schmutziggelber Farbe. Es wird in Gegenwart von Chlorwasserstoff wieder intensiv rot. In den Chromatogrammen treten lediglich langgezogene Flecke auf, die zu rotbraunen Produkten kuppeln. Im IR-Spektrum wird viel *Hydroxyl* angezeigt. Die Substanz ist frei von Chlor. Die Analyse entspricht dem Polymerisat XX oder seinen Umwandlungsprodukten XXI und XXII.



(Mittel aus 2 übereinstimmenden Analysen). Mol.-Gew. (osmometrisch in Aceton,  $c = 3.8$ ) 683.7;  $n = 4.53$ .

Eine Probe des hellbraunen Pulvers wird in Dioxan/Methanol (9 : 1) mit überschüss. *Diazomethan* in Äther 3 Tage methyliert. Im Vak. hinterbleibt eine Masse, die nicht mit diazotierter Sulfanilsäure kuppelt. Sie wird, wie früher beschrieben, mit Permanganat oxydiert und ergibt ein Gemisch, das auf Papier in Butanol/Morpholin/Wasser<sup>21)</sup> entwickelt wird. Das Chromatogramm wird mit Rhodamin B in Methanol besprüht. Unter der UV-Lampe sind zu identifizieren: *Isohemipinsäure* (XVII),  $R_F$  0.11, *Metahemipinsäure* (XVIII),  $R_F$  0.15, *Veratrumsäure*,  $R_F$  0.45. Die Methylester ergaben in Dimethylformamid/Cyclohexan (1 : 40) die  $R_F$ -Werte 0.33, 0.14, 0.30. Das Dibromisoeugenol II verhält sich ebenso und liefert nach der Zersetzung und Kondensation dieselben Abbausäuren. Dagegen ist das Tribromisoeugenol I beständig.

*Umwandlung von 4-Hydroxy-3-methoxy-1-[1-hydroxy-äthyl]-benzol (XII): 1-Guajacyl-äthanol-(1) (XII) wurde 5 Tage bei 20° in einer Pufferlösung vom pH 5.5 gehalten und zeigte keine Umwandlung zu Produkten, aus denen Isohemipinsäure und Metahemipinsäure erhalten werden konnten. Wenn XII aber 5 Tage bei 60° und pH 5.5 aufbewahrt wurde, war eine geringe Umwandlung wahrzunehmen. In  $n/100$  HCl war bei 20° nach 2 Tagen eine geringe Umwandlung, bei 60° eine sehr starke festzustellen.*

21) K. FREUDENBERG, C.-L. CHEN und G. CARDINALE, Chem. Ber. 95, 2814 [1962].