

### 43. Erich Adler und Bertil Stenemur Ligninchemische Modellstudien: Über Chinonmethide

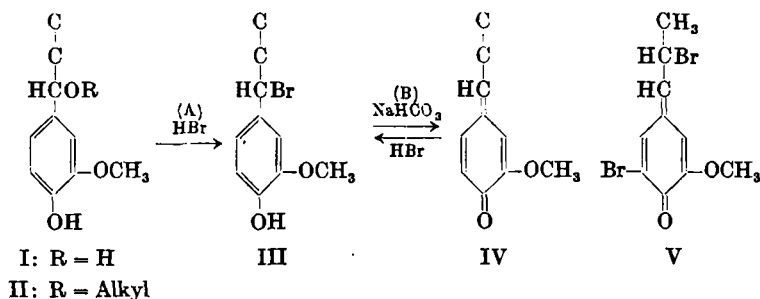
[Aus dem Institut für organische Chemie, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, Schweden]

(Eingegangen am 26. September 1955)

*Herrn Professor K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet*

Mit dem Ziel, die im Lignin vorkommenden *p*-Hydroxybenzylalkohol-(I) und *p*-Hydroxybenzyläther-Gruppierungen (II) durch deren Überführung in Chinonmethidgruppen (IV) spektrophotometrisch nachzuweisen, wurde die „Chinonmethidreaktion“ an Guajacyl-äthylcarbinol (VIa) und einigen Substitutionsprodukten desselben näher studiert. Coniferylalkohol gibt je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Bromide, die ihrerseits zwei verschiedene Chinonmethide liefern. Weiterhin wird über das Verhalten einiger cyclischer Benzyläther bei der „Chinonmethidreaktion“ berichtet.

Die vorliegende Arbeit knüpft an einen von E. Adler und J. Gierer<sup>1)</sup> kurz mitgeteilten Versuch an, *p*-Hydroxybenzylalkohol- und *p*-Hydroxybenzyläther-Gruppen (I bzw. II) im Lignin mit Hilfe der „Chinonmethidreaktion“ (Reaktion A+B) nachzuweisen und, wenn möglich, quantitativ zu erfassen.



Wenngleich das Vorkommen der Strukturen I und II, die erstmalig von B. Holmberg<sup>2)</sup> als Träger der wichtigsten Reaktionen des Lignins (mit Hydrogensulfit, mit alkohol. Salzsäure u. a.) betrachtet wurden, durch zahlreiche Tatsachen gestützt ist<sup>3)</sup>, erschien ihr direkter Nachweis von Interesse. J. Gierer<sup>4)</sup> gelang es kürzlich, die Gruppen I mit Hilfe einer Indophenolreaktion eindeutig nachzuweisen. Auf die Chinonmethidreaktion sollten aber beide Strukturen (I und II) ansprechen. Es ist nämlich schon seit langem bekannt<sup>5)</sup>, daß sowohl *p*-Hydroxybenzylalkohole wie *p*-Hydroxybenzyläther

<sup>1)</sup> XIIIth Internat. Congr. of Pure and Applied Chem., Stockholm 1953, Abstr., S. 259.

<sup>2)</sup> G. Berg u. B. Holmberg, Svensk kem. Tidskr. 47, 257 [1935]; S. Hedón u. B. Holmberg, ebenda 48, 267 [1936].

<sup>3)</sup> Vergl. E. Adler u. B. O. Lindgren, Svensk Papperstidn. 55, 563 [1952].

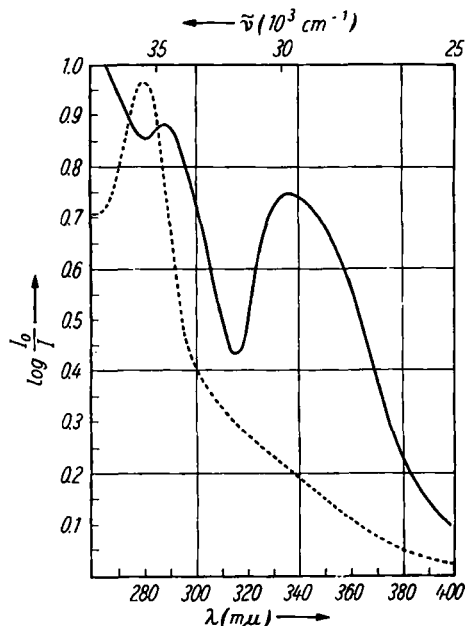
<sup>4)</sup> Acta chem. scand. 8, 1319 [1954].

<sup>5)</sup> a) K. Auwers u. O. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 114 [1902]. b) Th. Zincke u. O. Hahn, Liebigs Ann. Chem. 329, 1 [1903].

sich mit Bromwasserstoff sehr leicht zu *p*-Hydroxybenzylbromiden (III) umsetzen (Reaktion A), und daß die letzteren, in Äther- oder Chloroformlösung mit wäßrigen Lösungen von Natriumhydrogencarbonat oder Natriumacetat geschüttelt, in *p*-Chinonmethide (IV) übergehen (Reaktion B).

Während in der Methylengruppe unsubstituierte Chinonmethide in monomerer Form unbeständig sind und sich rasch durch verschiedene Dimerisierungsreaktionen stabilisieren<sup>6)</sup>, sind substituierte *p*-Chinonmethide, z.B. solche der allgemeinen Formel IV, wenigstens in Lösung ziemlich beständig<sup>5b,7)</sup>. Einige wenige Vertreter dieser Gruppe, z. B. das bromierte Chinonmethid V<sup>5b)</sup>, sind in kristallisierter Form bekannt. Für ein Chinonmethid vom Typus IV haben E. Adler und K. J. Björkqvist<sup>7)</sup> ein Absorptionsmaximum bei 312 m $\mu$ , für das kernbromierte Chinonmethid V ein Maximum bei 332 m $\mu$  ermittelt.

In den oben erwähnten Versuchen von Adler und Gierer<sup>1)</sup> wurde nun gefunden, daß in einer Dioxan-Chloroform-Lösung von Brauns-Lignin („native lignin“, „lösliches Lignin“, aus Fichtenholz), das zunächst die normale Absorptionsbande bei 280 m $\mu$  zeigt, eine neue, bei höheren Wellenlängen liegende Bande auftritt, wenn die Lösung der Reaktionsfolge A+B unterworfen wird (Abbild. 1). Für die Annahme, daß die neue Absorptionsbande von Chinonmethidgruppen herrührt, spricht der Befund<sup>8)</sup>, daß die Bande bei erneuter Zugabe von HBr verschwindet (vergl. Reaktion IV $\rightarrow$ III) und daß sie, wenn die Lösung nun abermals mit Hydrogencarbonat geschüttelt wird, wiederum erscheint (Reaktion B).



Abbild. 1. Chinonmethidreaktion von Brauns-Lignin (Fichte). Lichtabsorption des Lignins in Dioxan-Chloroform . . . . ., nach Behandeln der Lösung mit HBr, hierauf mit NaHCO<sub>3</sub> ———

<sup>6)</sup> Zur Dimerisierung von *p*-Chinonmethiden vergl. K. Fries u. E. Brandes, Liebigs Ann. Chem. 542, 48 [1939]; K. Hultsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 898 [1941]; E. Adler, H. v. Euler u. J. O. Cedwall, Ark. Kem., Mineralog. Geol. 15 A, Nr. 7 [1941].

<sup>7)</sup> Acta chem. scand. 7, 561 [1953]. <sup>8)</sup> E. Adler u. J. Gierer, unveröffentlicht.

Leider ließ sich diese „Chinonmethidreaktion“ des Lignins trotz vielfachen Variierens der Versuchsbedingungen bisher nicht reproduzierbar gestalten. Höhe und Lage des neuen Maximums waren bei verschiedenen Versuchen nicht konstant, und bisweilen versagte die Reaktion gänzlich. Offenbar wird beim Lignin die Reaktionsfolge A+B in bisher unkontrollierbarer Weise von anderen Reaktionen gestört.

Die nun zu beschreibenden Modellversuche wurden unternommen in der Absicht, die Bedingungen für die „Chinonmethidreaktion“ genauer kennen zu lernen und den Einfluß von Substituenten in Kern und Seitenkette auf die Lichtabsorption sowie einige Eigenschaften und Reaktionen der in Frage stehenden Chinonmethide zu untersuchen.

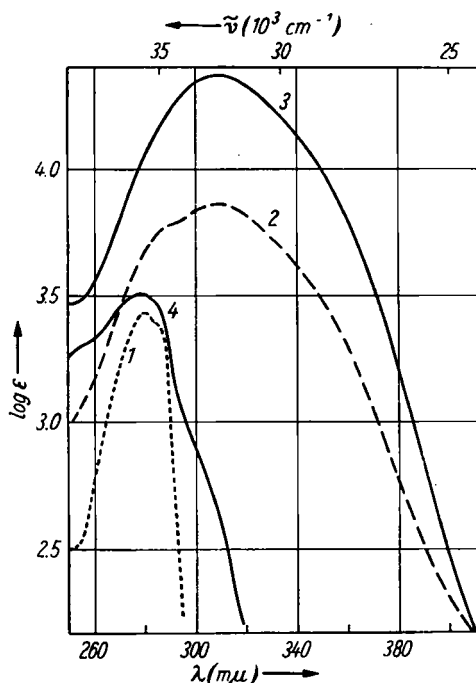
Von den Reaktionsbedingungen interessierten vor allem die Erfordernisse für eine möglichst vollständige Überführung der Carbinole bzw. Äther (I bzw. II) in die Bromide (III). Wegen ihrer Empfindlichkeit wurden die letzteren nicht isoliert, sondern direkt in Lösung nach B in die Chinonmethide übergeführt. Unter der Annahme, daß Reaktion B praktisch quantitativ verläuft, konnte aus der Absorption der erhaltenen Chinonmethidlösung auf das Ausmaß der Bildung von III in Reaktion A geschlossen werden. Die Berechtigung der oben gemachten Annahme ergab sich daraus, daß eine Lösung des Chinonmethids V, hergestellt aus der Lösung des entsprechenden Benzylbromids (XV)<sup>5)</sup> nach Reaktion B, denselben log $\epsilon$ -Wert im Absorptionsmaximum zeigte wie eine Lösung des isolierten, kristallisierten Produktes V.

Das einfachste der hierher gehörenden Ligninmodelle ist das Guajacyl-äthyl-carbinol (VIa)<sup>6)</sup>. Die Einwirkung eines 1.5-fachen Überschusses von HBr auf die Chloroformlösung dieser Verbindung während einer Minute genügte, um beim darauffolgenden Schütteln mit Hydrogencarbonat die hellgoldgelbe Farbe des Chinonmethids VIc hervorzurufen. Unter den genannten Bedingungen war jedoch die Bildung des Bromids VIb keineswegs vollständig. Die Extinktion der Chinonmethidlösung (Abbild. 2, Kurve 2)<sup>\*)</sup> entsprach einer Umsetzung von nur 30 %, berechnet auf die nach Einwirkung eines 500-fachen HBr-Überschusses auf VIa, ebenfalls während einer Minute, und anschließender Hydrogencarbonatbehandlung erhaltene (Kurve 3). Verlängerung der Reaktionszeit oder weiteres Erhöhen der HBr-Menge bewirkten dann keine weitere Zunahme der Extinktion der Chinonmethidlösung. Unter den im Versuch zu Kurve 3 angewandten Bedingungen war also offenbar Reaktion A vollständig verlaufen.

Daß Kurve 3 wirklich dem Chinonmethid (VIc) entspricht, geht aus folgenden Befunden hervor: Zusatz eines Überschusses von HBr brachte die

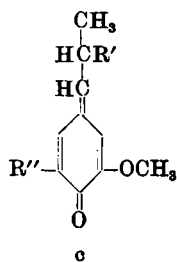
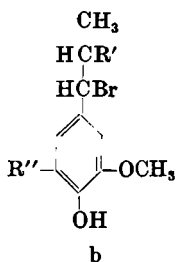
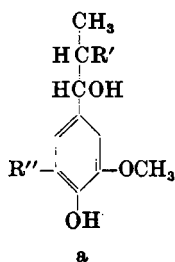
<sup>5)</sup> In Übereinstimmung mit K. Freudenberg u. H. Schlüter (Chem. Ber. 88, 617 [1955]) verwenden wir hier die in der Ligninchemie übliche Benennung „Guajacyl“ für den 4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl-Rest.

<sup>\*)</sup> Für die Berechnung der molaren Extinktion des Chinonmethids wurde – wie in allen übrigen Fällen – die Konzentration des Ausgangsmaterials (hier des Carbinols VIa) zugrunde gelegt.



Abbild. 2. Lichtabsorption von Guajacyl-äthyl-carbinol (VIa) (Kurve 1), der Lösung von VIa nach Chinonmethidreaktion, 1.5 HBr, 1 Min.\*) (Kurve 2), 500 HBr, 1 Min. (= Chinonmethid VIc) (Kurve 3), der Lösung zu Kurve 3 nach Zusatz von Methanol und 0.1 HBr (Kurve 4).

\*) Die Zahlen bedeuten den in Reaktion A (s. Formelschema S. 291) angewandten Überschuß an HBr, bezogen auf das reagierende Carbinol, sowie die Einwirkungsdauer des HBr. Lösungsmittel in allen Versuchen zu Abbild. 2–8: Chloroform.



VI:  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$  VII:  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$  VIII:  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}'' = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$

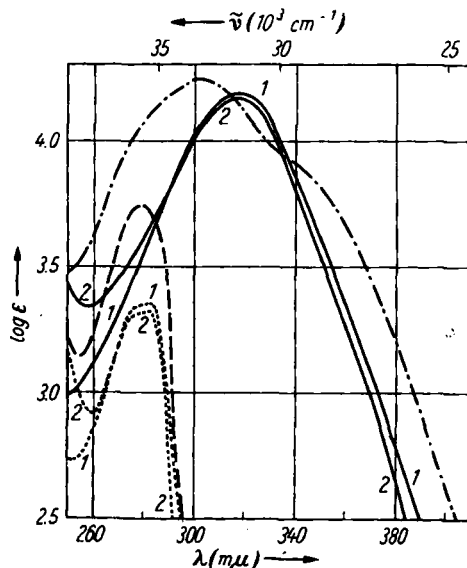
IX:  $\text{R}' = -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ ,  $\text{R}'' = \text{H}$  X: Wie IX, jedoch  $\text{CH}_2\text{OH}$  statt  $\text{CH}_3$  in der Seitenkette

gelbe Farbe und die Chinonmethidabsorption sofort zum Verschwinden, in Übereinstimmung mit der schon von Zincke<sup>5b)</sup> beobachteten Eigenschaft solcher Chinonmethide, Bromwasserstoff anzulagern unter Bildung des ent-

sprechenden Benzylbromids (Reaktion IV→III). Zugabe von Methanol bewirkte ein langsames, über etwa 60 Stdn. sich erstreckendes Absinken des Chinonmethidmaximums. Die Methanolanlagerung wurde jedoch sehr stark beschleunigt, wenn gleichzeitig 0.1 Mol HBr (pro Mol eingesetzten Carbinols VIa) zugegeben wurde; die Chinonmethidabsorption (Kurve 3) ging dabei innerhalb weniger Minuten in Kurve 4 über, die im wesentlichen dem Benzylmethyläther (VIa,  $\text{OCH}_3$  statt OH in der Seitenkette) entsprechen muß. Mit 0.01 Mol HBr war die Reaktion innerhalb von 6 Stdn. beendet. Die katalytische Wirkung des Bromwasserstoffs ist so zu erklären, daß dieser sich an das Chinonmethid rasch anlagert, und daß das gebildete Bromid VIIb sich viel rascher mit Methanol zum Methyläther umsetzt als das Chinonmethid selbst. Dabei regenerierter Bromwasserstoff reagiert von neuem mit Chinonmethid usw., bis dieses völlig umgesetzt ist. Die Chloroformlösung des Chinonmethids VIc ist relativ beständig. Nach 80 Stdn. war die Absorption im Maximum um 35% gesunken.

Auch Isoeugenol gibt die Chinonmethidreaktion. Die nach Behandeln mit 100-fachem Überschuß an HBr (30 Min.) und Durchschütteln mit Hydrogencarbonat erhaltene Chloroformlösung zeigte die für das Chinonmethid VIc typische Absorptionskurve (Max. 307 m $\mu$ ). Unter den hier angewandten Bedingungen konkurriert also die Anlagerung von HBr an die Doppelbindung des Isocugenols unter Bildung des Bromids VIIb erfolgreich mit der unter der Einwirkung von Säuren sonst leicht verlaufenden Dimerisierung zu Diisoeugenol<sup>10</sup>).

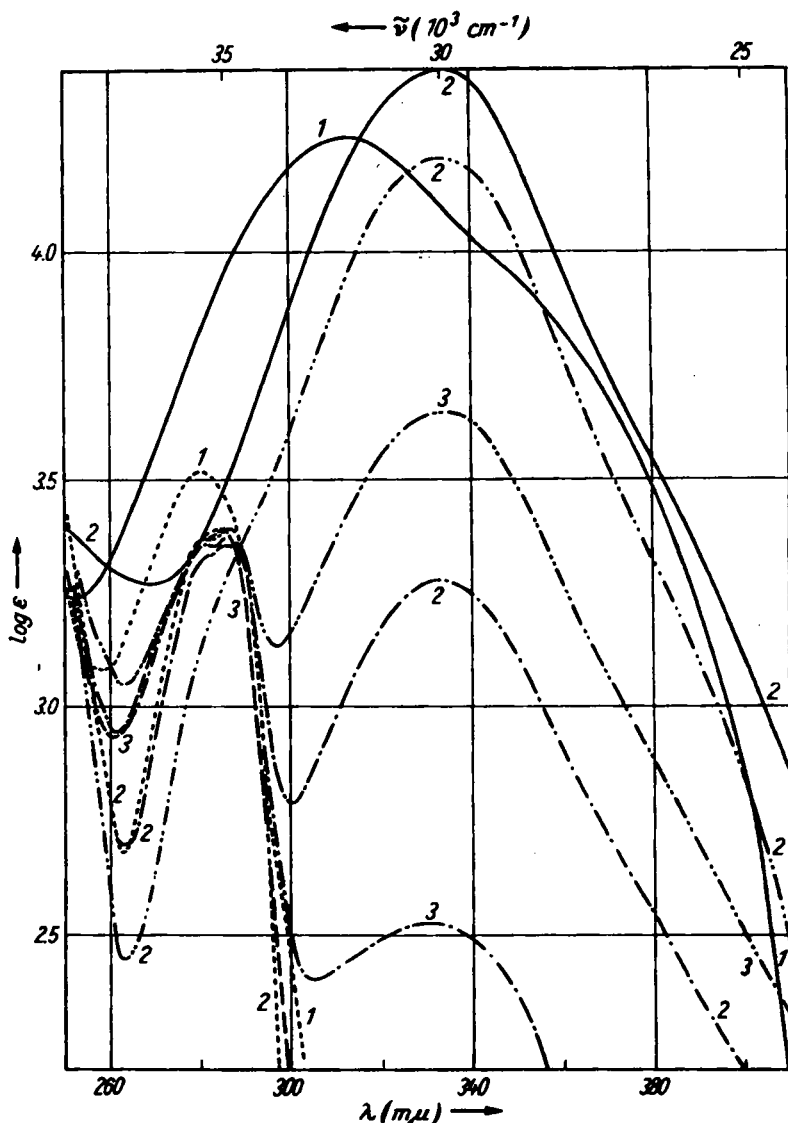
Substitution des Carbinols VIa mit einer *n*-Propylgruppe (VIIa) bzw. einer Isopropylgruppe (VIIIa) in 5-Stellung ist ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf als solchen. Sie bedingt jedoch eine Verschiebung des Chinonmethidmaximums auf 317 m $\mu$  (Abbild. 3).



Abbild. 3. Lichtabsorption von Carbinol VIIa ... (1), Chinonmethid VIIc — (1), Carbinol VIIIa ..... (2), Chinonmethid VIIIc — (2), Carbinol IXa — — — —, Chinonmethid IXc - - - - - (100 HBr, 30 Min.)

<sup>10</sup>) F. Tiemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 2870 [1891]; A. Müller u. A. Horváth, ebenda 76, 855 [1943].

Ligninchemisch besonders interessant war die Untersuchung der Guajacylpropan- $\beta$ -guajacyläther IXa<sup>11a)</sup> und Xa<sup>11b)</sup>, da Guajacylglycerin-



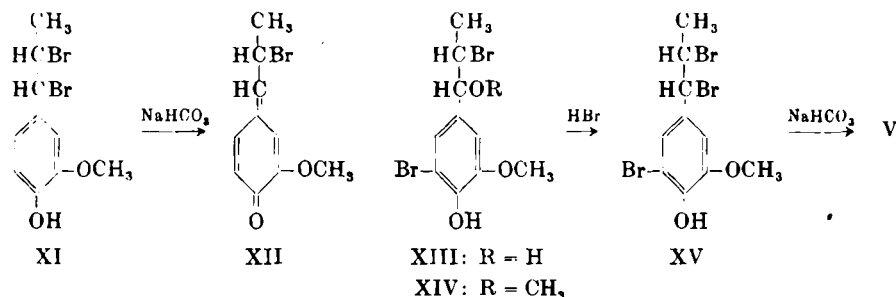
Abbild. 4. Lichtabsorption von Isoeugenoldibromid (XI) ..... (1), Chinonmethid XII (durch Schütteln der Lösung von XI mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung) ——— (1); Carbinol XIII ..... (2), der Lösung von XIII nach Chinonmethidreaktion, 100 HBr, 1 Min. — · — · — (2), 100 HBr, 30 Min. — · — · — (2), 500 HBr, 30 Min. ——— (2) (= Chinonmethid V); Methyläther XIV — — — (3), der Lösung von XIV nach Chinonmethidreaktion, 100 HBr, 1 Min. — · — · — (3), 100 HBr, 30 Min. — · — · — (3)

<sup>11)</sup> a) E. Adler u. S. Delin, unveröffentlicht; b) E. Adler u. E. Eriksoo, Acta chem. scand. 9, 341 [1955].

$\beta$ -aryläther-Gruppierungen nunmehr mit großer Sicherheit im Lignin angenommen werden können<sup>3,12</sup>). Die „Chinonmethidreaktion“ verläuft bei IXa (Abbild. 3) und der nicht mit eingezeichneten Verbindung Xa ebenso leicht wie bei den voranstehenden, am mittleren Kohlenstoffatom der Seitenkette unsubstituierten Verbindungen VIa–VIIIa. Das Absorptionsmaximum der Chinonmethide (IXc, Xc) ist gegenüber VIc ein wenig nach kürzeren Wellenlängen (303 m $\mu$ ) verschoben.

Das von Zincke und Hahn<sup>5b</sup>) bereits beschriebene (ölige) Chinonmethid XII, das aus Dibrom-iso Eugenol (XI)<sup>5</sup>) erhalten wird, hat sein Maximum bei 312 m $\mu$  (Abbild. 4). Ist außerdem noch der Kern bromiert (kristallisiertes Chinonmethid V), so zeigt sich eine weitere Rotverschiebung des Maximums (332 m $\mu$ )<sup>7</sup>), welche über die bei den alkylsubstituierten Chinonmethiden VIIc und VIIIc beobachtete noch hinausgeht.

Da sowohl das Carbinol XIII wie dessen Methyläther XIV gut kristallisieren<sup>5b</sup>), wurde an diesen beiden Verbindungen die Bildung des Benzylbromids (XV) vergleichend untersucht. Aus Abbild. 4 ergibt sich, daß Reaktion A beim Carbinol XIII wesentlich schneller verläuft als beim Methyläther XIV. Dies dürfte sich daraus erklären, daß die Ablösung des OCH<sub>3</sub>-Anions aus XIV infolge der elektronenabstoßenden Wirkung der CH<sub>3</sub>-Gruppe erschwert ist im Vergleich zur Ablösung des OH-Anions aus XIII. Bei genügend großem HBr-Überschuß wird jedoch auch die OCH<sub>3</sub>-Gruppe in XIV rasch und vollständig durch Br ersetzt.



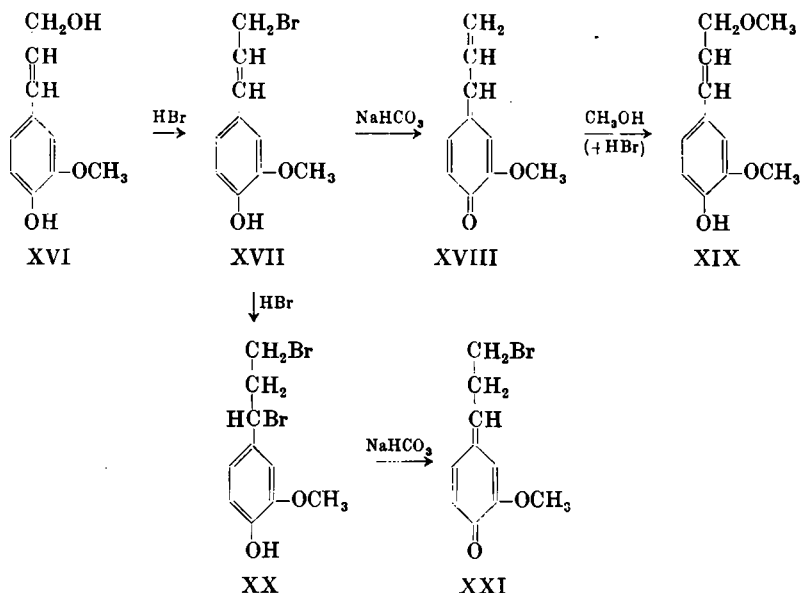
### Coniferylalkohol

Coniferylalkohol (XVI), der Grundkörper der biologischen Ligninsynthese, ist ein vinyloger Benzylalkohol; es war deshalb von Interesse, sein Verhalten bei der Chinonmethidreaktion zu untersuchen.

Wurde eine Chloroformlösung von XVI (UV-Spektrum s. Abbild. 5, Kurve 1) während 1 Min. mit einem kleinen (1.5-fachen) Überschuß von HBr behandelt und hierauf mit wäßrigem Hydrogencarbonat geschüttelt, so nahm sie eine goldgelbe Farbe an, welcher die Absorptionskurve 2 mit einem Maximum bei 343 m $\mu$  entspricht. Da dieses Maximum im Vergleich zu dem der oben beschriebenen Chinonmethide (z. B. VIc, 307 m $\mu$ ) stark nach Rot ver-

<sup>12</sup>) E. Adler u. S. Yllner, *Svensk Papperstidn.* 57, 78 [1954]; K. Freudenberg u. H. Schlüter, l. c.<sup>9</sup>); K. Freudenberg u. W. Eisenhut, *Chem. Ber.* 88, 626 [1955].

schoben war, konnte angenommen werden, daß in der gelben Verbindung ein neuer Chinonmethidtyp mit verlängerter Konjugation (Formel XVIII) vorlag. Versuche, dieses „ $\omega$ -Vinyl-chinonmethid“\*) zu isolieren, scheiterten an seiner Unbeständigkeit. Die Richtigkeit der Annahme konnte aber durch die



Anlagerung von Methanol, die zum Coniferyl-methyläther (XIX)<sup>13</sup> führte, bewiesen werden. Wie beim Chinonmethid VIc, verlief diese Reaktion sehr langsam, wurde aber durch Zusatz einer kleinen Menge von HBr stark beschleunigt. Der Methyläther XIX wurde durch sein UV-Spektrum (Abbild. 5, Kurve 3) und durch Überführung in das Phenylurethan vom Schmp. 119°<sup>13</sup>) charakterisiert.

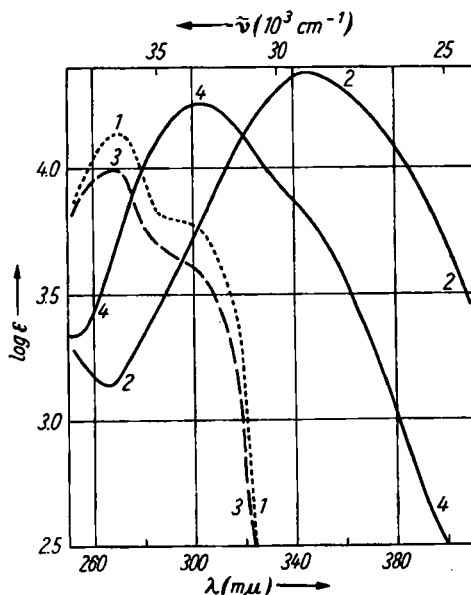
Ließ man statt eines verhältnismäßig geringen Überschusses einen großen Überschuß an HBr auf Coniferylalkohol einwirken, so nahm die Chloroformlösung beim Schütteln mit Hydrogencarbonat eine heller gelbe Farbe an und gab eine kürzerwellige Absorption (Abbild. 5, Kurve 4). Die Lage des Maximums (303 m $\mu$ ) gibt an, daß sich nun ein „normales“ Chinonmethid gebildet hat. Man muß annehmen, daß sich der überschüssige Bromwasserstoff an die Doppelbindung des primär entstandenen Bromids XVII angelagert hat unter Bildung des Dibromids XX, aus dem sich dann mit Hydrogencarbonat das bromierte Chinonmethid XXI ergibt.

Die Bildung der beiden Bromide XVII bzw. XX in Abhängigkeit vom HBr-Überschuß läßt sich an Hand der Absorptionskurven der entsprechenden Chinonmethidlösungen gut verfolgen (Abbild. 6). Ist der molare HBr-Über-

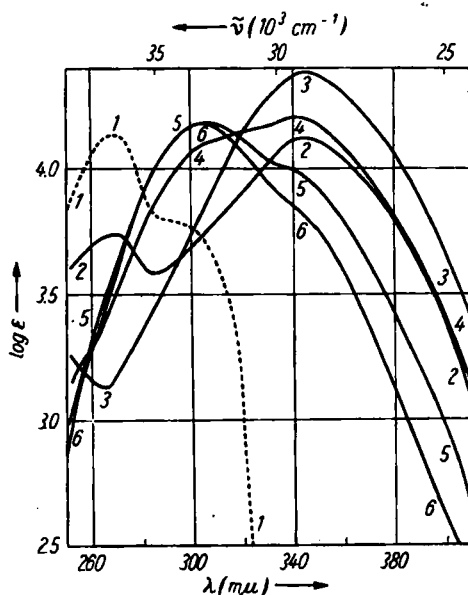
\*) Diese Nomenklatur wurde in Übereinkunft mit dem Beilstein-Institut gewählt. Hrn. Dr. F. Richter danken wir für seine Hilfe.

<sup>13</sup>) K. Freudenberg u. F. Bittner, Chem. Ber. 85, 86 [1952].





Abbild. 5. Lichtabsorption von Coniferylalkohol (XVI) (Kurve 1),  $\text{X}^{\text{r}}$ Chinonmethid XVIII (100 HBr, 1 Min.) (Kurve 2), Coniferyl-methyläther (XIX) aus XVIII (Kurve 3), Chinonmethid XXI (4000 HBr, 1 Min.) (Kurve 4)

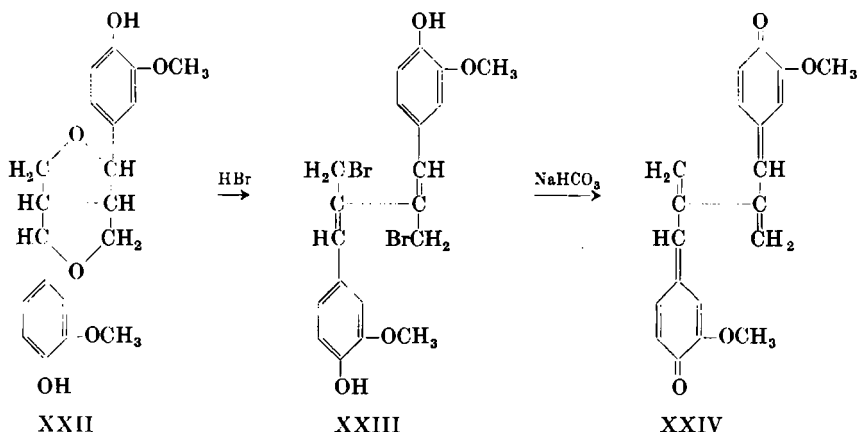


Abbild. 6. Lichtabsorption von Coniferylalkohol (XVI) (Kurve 1), der Lösung von XVI nach Chinonmethidreaktion: 1.5 HBr (Kurve 2), 100 HBr (Kurve 3), 275 HBr (Kurve 4), 350 HBr (Kurve 5), 500 HBr (Kurve 6). Einwirkungsduer des HBr in allen Versuchen 1 Min.

schuß mehr als 100-fach (Kurven 4, 5), so erhält man Gemische der beiden Chinonmethide XVIII und XXI; bei 500-fachem Überschuß entsteht praktisch ausschließlich das letztere.

### Cyclische *p*-Hydroxybenzyläther

Eine dem langwellig absorbierenden Chinonmethid XVIII entsprechende Struktur scheint sich auch aus *p*-Pinoresinol (XXII) zu bilden. Dieses liefert nämlich bei der Chinonmethidreaktion ein bei 355 m $\mu$  absorbierendes Produkt (Abbild. 7), was auf die Struktur XXIV mit konjugierten und gekreuzt konjugierten Doppelbindungen hinweist. Die Reaktion kann vielleicht folgendermaßen formuliert werden, was noch näher untersucht werden soll:



Im Gegensatz zu Pinoresinol gab Dihydro-dehydro-diisoeugenol (XXV) keine Chinonmethidreaktion; die Verbindung wurde unverändert zurückgehalten.

Wiederum anders verhielt sich der Dihydro-dehydro-diconiferylalkohol (XXVI)<sup>14</sup>). Dessen Chloroformlösung zeigte nach der HBr- und NaHCO<sub>3</sub>-Behandlung ein Absorptionsmaximum bei etwa 310 m $\mu$  (Abbild. 8, —). Im Gegensatz zu den Chinonmethidspektren fiel jedoch die Kurve gegen 340 m $\mu$  steil ab; die Lösung war farblos. Das erhaltene Spektrum war auffallend ähnlich demjenigen des Cumarons XXVII, das kurz vorher im hiesigen Institut bei längerem Erhitzen des Cumarans XXVI mit 0.5-proz. methanolischer Salzsäure erhalten worden war<sup>11a</sup>). Tatsächlich konnte das Cumaron XXVII (Schmp. 172–173°) auch aus der eben genannten Chloroformlösung isoliert werden.

Diese Reaktion beginnt zweifellos mit einer Öffnung des Cumaranrings in XXVI durch HBr. Das entstehende Intermediärprodukt lagert sich aber unter erneutem Ringschluß in das Cumaronsystem XXVII um, und die Chinonmethidbildung bleibt aus.

<sup>14</sup>) K. Freudenberg u. H. H. Hübner, Chem. Ber. 85, 118 [1952].

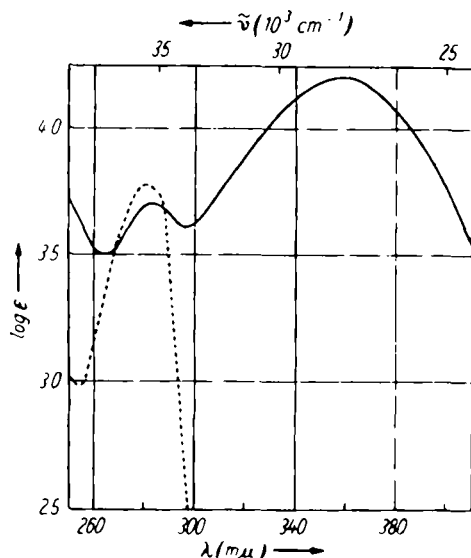


Abb. 7. Lichtabsorption von p-Pinoresinol (XXII) ..... der Lösung von XXII nach Chinonmethidreaktion —

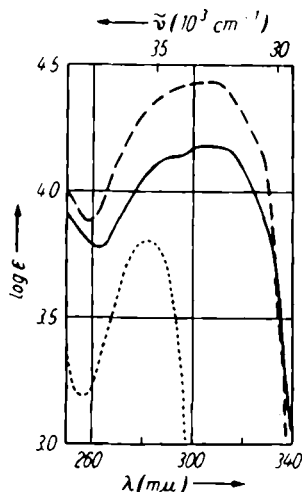
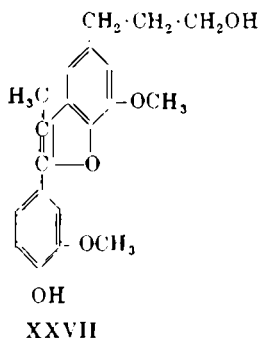
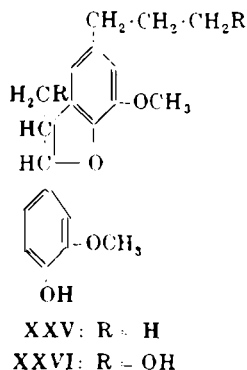


Abb. 8. UV-Absorption von Dihydrodehydro-diconiferylalkohol (XXVI) ..... der nach „Chinonmethidreaktion“ von XXVI erhaltenen Lösung — ..... des Cumarons XXVII - - -

Die voranstehend beschriebenen Erfahrungen über die Chinonmethidreaktion bei Guajacylcarbinolen und deren Äthern sollen nun in Fortsetzung dieser Untersuchungen auf das Lignin übertragen werden.



Des weiteren ist beabsichtigt, die Anlagerungs- und Stabilisierungsreaktionen der Chinonmethide näher zu untersuchen. Sie sind von Interesse im Hinblick auf die Biosynthese des Lignins. Dieser liegt ja, wie die eleganten Arbeiten von K. Freudenberg und seinen Mitarbeitern gezeigt haben<sup>15)</sup>, die enzymatische Dehydrierung von Coniferylalkohol zugrunde. Wie es zuerst

<sup>15)</sup> K. Freudenberg, in Zehmeisters Fortschr. d. Chemie org. Naturstoffe XI, 43 [1954].

von H. Erdtman<sup>16)</sup> für die Biosynthese von Naturprodukten vom dimeren und polymeren Phenylpropanotypus allgemein formuliert wurde, führt die Dimerisierung des dabei zunächst entstehenden mesomeren Radikals zu Intermediärprodukten, welche die Chinonmethidgruppierung aufweisen. Diese werden dann, je nach ihrer Struktur, in verschiedener Weise abgesättigt, wobei die „sekundären Ligninbausteine“, der Dehydro-diconiferylalkohol, das D1-Pinoresinol und der Guajacylglycerin- $\beta$ -coniferyläther<sup>9)</sup>, entstehen. Auch der weitere Aufbau zum Ligninmolekül dürfte über Chinonmethidstufen führen<sup>12)</sup>. Ein Studium der Anlagerungs- und Stabilisierungsreaktionen von Modellchinonmethiden sollte daher einen Einblick vermitteln können in die Möglichkeiten, die für die Ausbildung von Verknüpfungsstrukturen im Ligninmolekül bestehen.

Dem „Fonden för skoglig forskning“ danken wir für die Gewährung eines Forschungsbeitrags.

### Beschreibung der Versuche

Die Ausführung der Chinonmethidreaktion geschah nach folgender Vorschrift:

Die Lösung von 0.005–0.05 mMol des Carbinols oder Äthers in 5 ccm Chloroform wird in einem Schütteltrichter mit der gewünschten Menge Bromwasserstoff in Chloroform versetzt. Nach Ablauf der gewünschten Reaktionszeit wird die Lösung zweimal mit je 30 ccm einer gesättigten wäßrigen Lösung von Natriumhydrogencarbonat durchgeschüttelt. Die Chloroformschicht wird filtriert und auf ein für die Messung der Chinonmethidabsorption geeignetes Volumen mit Chloroform verdünnt.

Um sichtbar gelbe Chinonmethidlösungen zu erhalten, müssen größere Konzentrationen an Ausgangssubstanz verwendet werden.

Der benötigte Bromwasserstoff wurde aus Tetralin und Brom hergestellt, mit einer Lösung von Phenol in Chloroform gewaschen und unter Feuchtigkeitsausschluß in Chloroform bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung, die etwa 0.5 Mol HBr/l. enthält, wurde, vor Luftfeuchtigkeit und Licht geschützt, in einem auf eine Bürette aufgeschliffenen Tropftrichter verwahrt.

4-Hydroxy-3-methoxy-5-propyl-propiophenon: In die Lösung von 15.1 g 6-Propyl-guajacol<sup>17)</sup> in 13.5 g Propionsäure wurden 13.1 g Bortrifluorid unter Eis-Kochsalz-Kühlung eingeleitet<sup>18)</sup>. Das Gemisch wurde dann 1.5 Stdn. bei 70° gehalten und hierauf in eine wäßrige Lösung von 24 g Natriumacetat eingetragen, wobei das Reaktionsprodukt kristallisierte. Aus Hexan Prismen vom Schmp. 85–86°; Ausb. 14.2 g (70% d. Th.).

$C_{15}H_{16}O_3$  (222.3) Ber. C 70.24 H 8.16  $OCH_3$  13.96 Gef. C 70.17 H 8.27  $OCH_3$  13.73

Äthyl-[4-hydroxy-3-methoxy-5-propyl-phenyl]-carbinol (VIIa): Die Lösung von 10 g des voranstehenden Ketons und 2 g NaOH in 100 ccm Wasser wurde mit 1.3 g Natriumborhydrid versetzt und bei 50° gehalten, bis eine Probe nach Ansäuern mit Salzsäure keine Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin mehr gab (etwa 20 Stdn.). Nach Neutralisieren mit Kohlendioxyd wurde mit Chloroform extrahiert und die getrocknete Chloroformlösung vorsichtig eingedampft. Es hinterblieb ein schwach gelbliches Öl, das nicht kristallisierte. Da es auch nicht ohne Wasserabspaltung destillierbar ist, wurde auf die Analyse verzichtet. Das Produkt gab die für *p*-Hydroxybenzylalkohole charakteristische violettrote Farbreaktion mit starker Schwefelsäure.

<sup>16)</sup> Research 3, 63 [1950]; vergl. auch in K. Paech u. M. V. Tracey, Moderne Methoden der Pflanzenanalyse III, 428, Springer, 1955.

<sup>17)</sup> J. Kurosawa, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1603 [1915].

<sup>18)</sup> Vergl. D. Kästner, Dissertat. Marburg 1937.

4-Hydroxy-3-methoxy-5-isopropyl-propiofenon: Darstellung aus 6-Iso-propylguajacol<sup>19)</sup> analog dem obigen propylsubstituierten Keton. Aus Hexan und Benzol-Hexan umkristallisiert, Prismen vom Schmp. 87–88°; Ausb. 60% d. Theorie.

$C_{13}H_{18}O_3$  (222.3) Ber. C 70.24 H 8.16 OCH<sub>3</sub> 13.96 Gef. C 70.07 H 8.16 OCH<sub>3</sub> 13.80

Äthyl-[4-hydroxy-3-methoxy-5-isopropyl-phenyl]-carbinol (VIIIa): Darstellung analog dem voranstehenden *n*-Propylderivat. Helles Öl, das nicht kristallisierte.

Coniferyl-methyläther (XIX): Die Lösung von 1 g Coniferylalkohol (XVI) in 80 ccm Chloroform wurde mit 80 ccm einer gesättigten (ca. 0.5 *m*) Lösung von trockenem HBr in Chloroform, entspr. ca. 6 Moll. HBr pro Mol. XVI, versetzt. Nach 1 Min. wurde zweimal mit je 200 ccm gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung durchgeschüttelt. Zu der durch Filtrieren getrockneten gelben Chloroformlösung wurden 20 ccm Methanol und 0.25 ccm HBr in Chloroform (entspr. 0.02 Mol. HBr pro Mol. XVIII) gegeben. Nach 15 Min. wurde die nun farblose Lösung mit verd. NaHCO<sub>3</sub> durchgeschüttelt, hierauf mit entwässertem Gips getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl wurde i. Hochvak. bei 150° Badtemp. destilliert. Ausb. 0.40 g eines fast farblosen Öls (XIX, UV-Spektrum s. Abbild. 5, Kurve 3).

Aus 0.35 g des öligen Produkts wurden bei Umsetzung mit Phenylisocyanat 0.49 g des Phenylurethans von XIX erhalten. Schmp. 118° (Lit.<sup>19)</sup>, 119°).

$C_{18}H_{19}O_4N$  (313.3) Ber. N 4.47 OCH<sub>3</sub> 19.81 Gef. N 4.56 OCH<sub>3</sub> 19.24

#### 44. Werner Kuhn: Über das Alter der Sauerstoffatmosphäre der Erde

[Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel]

(Eingegangen am 26. September 1955)

*Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet*

Es ist wahrscheinlich, daß an Stelle der heute vorhandenen Sauerstoff-Stickstoff-Atmosphäre der Erde ursprünglich eine reduzierende Atmosphäre, d. h. eine Atmosphäre mit bedeutendem Wasserstoffüberschuß vorhanden war. Die heutige Atmosphäre ist dieser Auffassung gemäß aus der ursprünglichen Atmosphäre dadurch entstanden, daß zunächst überschüssiger Wasserstoff und anschließend aus Ammoniak und Wasser chemisch freigesetzter Wasserstoff das Schwerefeld der Erde verlassen hat. Eine genauere Untersuchung der Bedingungen, welche für das Entweichen von Wasserstoff als H-Atome, H-Ionen usw. gültig sind, zeigt, daß eine Zeit von etwa  $2 \cdot 10^9$  Jahren für die Umwandlung der ursprünglichen Atmosphäre mit Wasserstoffüberschuß in die heutige Sauerstoff-Stickstoff-Atmosphäre tatsächlich genügt hat. Dies bedeutet, daß der Beginn des Lebens auf der Erde in einer Zeit stattgefunden haben dürfte, in welcher der heutige Sauerstoffüberschuß in der Atmosphäre noch nicht oder kaum und dafür mehr organische Substanz vorhanden war.

##### 1. Problemstellung

In einer Arbeit über den Zustand des Erdinnern und seine Entstehung aus einem homogenen Urzustande haben W. Kuhn und A. Rittmann u. a. hervorgehoben<sup>1)</sup>, daß die heute an der Oberfläche der Erde vorhandene Sauer-

<sup>19)</sup> R. Adams, M. Hunt u. R. C. Morris, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2972 [1938].

<sup>1)</sup> Geol. Rdsch. **32**, 215 [1941], insbes. S. 251 ff.