

Zur Sauerstoffoxidation von Kreosolderivaten in alkalisch-wäßriger Lösung

Von

Friedrich W. Vierhapper, Erich Tengler und Karl Kratzl

Aus dem Institut für Organische Chemie, Lehrkanzel für Allgemeine
und Organische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 2. Mai 1975)

Oxygenation of Creosol Derivates in Aqueous Alkaline Solution

Creosol (**1**), bicroscol (**4**) and other monomeric and dimeric creosols are oxidized in 0.25*M*-NaOH (5 equivalents base per phenolic hydroxyl group) by molecular oxygen at 70°C. Creosol is fragmented under these conditions to low molecular weight products without previous dimerization. The importance of fragmentation processes without cleavage of the C—C-bond between the oxygen substituted ring atoms in the case of bicroscol, and its considerable stability against oxidation compared with other compounds investigated can be explained by the ability of the monoanion of **4** to exist in a conformation allowing hydrogen bonding between the phenolic oxygens of the two rings.

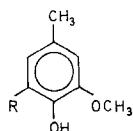
Die Sauerstoffoxidation von Guajacylverbindungen in alkalisch-wäßriger Lösung ist wegen des Vorliegens derartiger Strukturen im Lignin von beträchtlichem Interesse. Auf Grund der steigenden Bedeutung, die Umweltschutzfragen für die Entwicklung neuer Technologien haben, ist die Suche nach schwefel- und halogenfreien Holzaufschluß- und Bleichprozessen intensiviert worden, und die Sauerstoff—Alkali-Delignifizierung und Bleiche scheint eine der Lösungen dieses Problems zu sein¹.

Untersuchungen an Ligninen führen wegen deren komplexer und schwer definierbarer Struktur selten zu eindeutigen Aussagen über die Vorgänge, die während ihrer Umsetzung ablaufen. Häufig werden daher Modellverbindungen untersucht^{1-7, 10, 11}, die Teile des Ligninmoleküls repräsentieren.

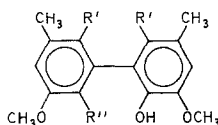
Frühere Versuche zeigten, daß Oxidation von Kreosol (**1**) in 0,2 *M*-wäßr. NaOH mit Sauerstoff bei Anwendung äquivalenter Mengen Base hohe Ausbeuten an Dimerisierungsprodukt (Bikreosol, **4**) ergibt². Fortge-

setzte Oxidation nach Zugabe weiterer Natronlauge führte dann zu einem Abbau des Dimeren in Bruchstücke niedrigen Molekulargewichts (CO_2 , Aceton, Methanol).

Untersuchte Modellverbindungen



- 1: $\text{R} = \text{H}$
 2: $\text{R} = \text{CH}_3$
 3: $\text{R} = \text{COOH}$



- 4: $\text{R}' = \text{H}, \quad \text{R}'' = \text{OH}$
 5: $\text{R}' = \text{H}, \quad \text{R}'' = \text{OCH}_3$
 6: $\text{R}' = \text{CH}_3, \quad \text{R}'' = \text{OH}$

Um zu einem besseren Verständnis der Fragmentierungsprozesse zu gelangen, wurden Markierungsversuche mit ^{14}C an Bikreosol durchgeführt^{3, 4}, da Dimerisierung des Kreosols als erster Abbauschritt angenommen wurde². Unter den Bedingungen der früheren Versuche wurde Bikreosol wegen der Abnahme des pH des Reaktionsmediums durch saure Abbauprodukte nur zu etwa 40% umgesetzt. Da bei den markierten Verbindungen ein möglichst weitgehender Abbau mit hohen Ausbeuten an niedermolekularen Bruchstücken wünschenswert war, wurden die Reaktionsbedingungen abgeändert^{4, 5}.

Tabelle 1. Versuchsbedingungen bei der Oxidation von Kreosol (1) und Bikreosol (4)

	1 a	1 b	4 a	4 b
Ausgangs- subst. (mMol)	10	8	10	4
Konz. der gelösten Ausgangssubst.	0,2 M	0,05 M	0,1 M	0,025 M
gelöst in (ml)	50	160	100	160
wäßr. NaOH	0,2 M	0,25 M	0,2 M	0,25 M
d. s. Äquiv. Base pro phenol. Hydroxylgruppe	1	5	1	5 ^c
Isoliertes 4 (%)	~ 40 ^d	< 5 ^d	~ 60 ^e	~ 5 ^e

a Bedingungen nach Lit.²; die Experimente wurden wiederholt.

b Lit.^{4, 5} und die vorliegende Arbeit. Bedingungen für 1 wurden auch für 2 und 3, Bedingungen für 4 wurden für 5 und 6 angewendet.

c Im Fall von 5: 10.

d Reaktionsprodukt.

e Nicht umgesetztes Ausgangsmaterial.

Das Verhältnis Base zu Phenol wurde vergrößert, und — um ein Ausfallen der Phenolate zu vermeiden — die Konzentration an Ausgangssubstanz verringert.

Ergebnisse

Sowohl aus der Zeitabhängigkeit der Sauerstoffaufnahme (Abb. 1) als auch aus den Produktspektren war ersichtlich, daß der oxidative Abbau von **1** unter den abgeänderten Bedingungen nicht über das

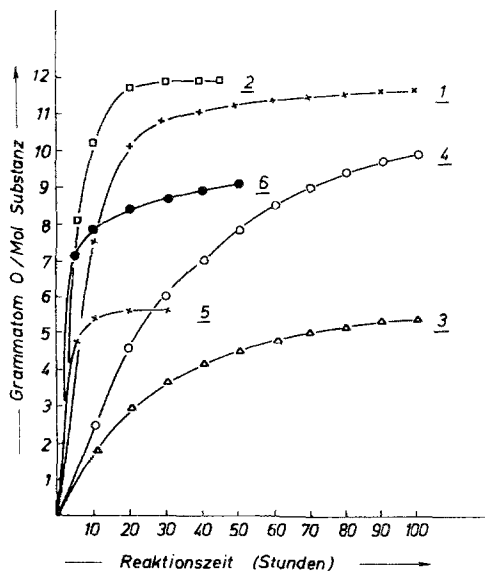


Abb. 1. Sauerstoffaufnahme; Reaktionsbedingungen siehe Tab. 1, Fußnote^b

Tabelle 2. Ausbeuten^a an niedermolekularen Produkten

Ausg. subst.	Oxid.-dauer ^b	CO	CO ₂	CH ₃ COCH ₃	HCOOH	CH ₃ COOH	COOH COOH
1	100	4,1	89	2,0	34	17	10
2	45	2,0	74	3,4	55	49	10
3	100	3,6	120	6,5	32	17	16
4	100	4,0	296	35	73	47	22
5	28	2,0	97	1,0	58	15	10
6	50	3,4	110	4,5	68	57	5

^a In Molprozent, bezogen auf umgesetzte Ausgangsverbindung.

^b In Stunden. Oxidationen wurden beendet, wenn die Sauerstoffaufnahme nicht mehr meßbar war. Eine Ausnahme war **1**, dessen Oxidation zu verschiedenen Zeiten beendet wurde (siehe Exper. Teil).

Dimere führt. Die Sauerstoffaufnahme von **1** war nahezu gleich der von 4,6-Dimethylguajacol (**2**), das keine zur Radikalkopplung freie Position ortho zur OH-Gruppe besitzt, aber sehr verschieden von der von **4**: bei

Umwandlung von **1** in **4** als erstem Reaktionsschritt müßte die Sauerstoffaufnahme von **1** nach einiger Zeit der von **4** parallel werden. Das Abbauprodukt Aceton, das bei der Oxidation von **4** in beträchtlicher Menge (35% d. Th.) entsteht, konnte aus der Reaktionsmischung von **1** nur in etwa 2% Ausbeute isoliert werden. Schließlich wurden, wenn die Oxidation von **4** nach 40 Stunden abgebrochen wurde, etwa 40% nicht umgesetztes Ausgangsmaterial isoliert; das Produktspektrum, bezogen auf umgesetztes **4**, war identisch mit dem nach 100 Stunden Oxidationszeit (5% nicht umgesetztes Ausgangsmaterial) erhaltenen. Im Gegensatz dazu war bei einem Abbruch der Oxidation von **1** nach 20 Stunden, wenn die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme sehr wesentlich abnimmt, bereits das gesamte Ausgangsmaterial umgesetzt, aber nur 2% **4** entstanden. Untersuchung der Produkte von **1** nach verschiedener Reaktionsdauer ergab eine ständige Zunahme der niedermolekularen Bruchstücke, besonders des CO₂.

Diskussion der Ergebnisse

Das gegenüber ² geänderte Reaktionsverhalten von **1** muß als Folge der höheren Alkalireserve verstanden werden. Bei dem molaren Verhältnis Alkali : Phenol = 5 : 1 bleibt der pH-Wert der Lösung trotz der entstehenden sauren Abbauprodukte (CO₂, Ameisen-, Essig- und Oxalsäure) im stark basischen Bereich, und das gesamte Ausgangsmaterial unterliegt dem Ringaufbruch. Unter den Bedingungen von ² (Alkali : Phenol = 1 : 1) sinkt das pH der anfänglich stark basischen Lösung rasch ab, und der überwiegende Teil von **1** wird zu **4** dimerisiert, das dann wegen seiner höheren Beständigkeit (siehe unten) nur mehr geringfügig abgebaut wird. Seit wir über die pH-Abhängigkeit des Oxidationsverhaltens von **1** berichtet haben⁶, sind ähnliche Ergebnisse auch bei der Oxidation von 4-Äthylguajacol erhalten und auf die mehr oder weniger starke Dissoziation der Hydroperoxygruppe eines (nicht isolierten) Hydroperoxid-Zwischenprodukts zurückgeführt worden⁷. Eine andere Erklärung wäre, daß bei niedrigem pH-Wert ein bestimmter Abbau-schritt (etwa Demethoxylierung einer Guajacyl- zu einer Brenzcatechin-Struktur) nicht mehr stattfinden kann und die Konkurrenzreaktion Dimerisierung an Bedeutung gewinnt.

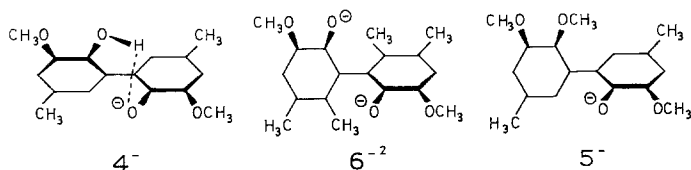
Eine Erklärung für die große Stabilität von **4** im Vergleich zu **1** wurde zunächst im Diphenylcharakter des Bikreosols gesucht. Eine koplanare Einstellung der beiden Ringe von **4** sollte in einer *trans*-oiden Form unbehindert und in einer *cis*-oiden nur mäßig behindert sein⁸. Eine derartige Einstellung sollte durch zusätzliche Substituenten an den Positionen 6 und 6' in **4** erschwert werden, und tatsächlich verhielt sich das 2,2'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-5,5',6,6'-tetramethyl-biphenyl (**6**)

sowohl hinsichtlich der Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme als auch der Reaktionsprodukte Aceton und Oxalsäure wesentlich ähnlicher **1** und **2** als **4**. Andererseits ist die Ausbildung zumindest seiner *trans*-oiden Konformation mit koplanaren Ringen im Falle des 2-Hydroxy-2',3,3'-trimethyl-5,5'-dimethyl-biphenyl (**5**) möglich, das jedoch ebenfalls ein Oxidationsverhalten ähnlich **1**, **2** und **6**, aber verschieden von **4** zeigt. Darüber hinaus scheint es, daß **4** im Bereich nahe dem Neutralpunkt leichter als **1** oxidiert wird (Bestimmung des „kritischen Oxidationspotentials“^{2, 11}); die Umkehrung dieses Verhaltens im stark basischen Bereich ist nur durch ein Zusammenwirken von Struktur und pH zu begründen.

Zufriedenstellend kann die verschiedene Oxidationsempfindlichkeit der untersuchten Substanzen durch die relativen Aciditäten und die Ausbildungsmöglichkeit intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden. Untersuchungen von *Musso* und *Matthies* zeigten⁹, daß der p*K*-Wert von o,o'-Dihydroxybiphenyl in der ersten Dissoziationsstufe (p*K* 7,46) um 2 bis 2,5 p*K*-Einheiten niedriger ist als der von Dihydroxybenzolen (Orcin 9,48) und p,p'-Dihydroxybiphenyl (9,62), die Abtrennung des zweiten OH-Protons dagegen stark behindert ist (p*K* > 13); daß diese Erhöhung der Acidität der ersten OH-Gruppe durch Blockierung der 6,6'-Positionen durch raumerfüllende Gruppen aufgehoben wird (2,2'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-biphenyl: 10,45) und daß die Acidität bei Verätherung einer der beiden OH-Gruppen (2-Hydroxy-2'-methoxybiphenyl 10,40) ähnlich der des 2-Hydroxybiphenyls (10,01) wird. Als Ursache geben die Autoren eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den OH-Gruppen an, die nach Abdissoziation des nicht-assoziierten Wasserstoffs im Monoanion verfestigt wird. Raumfüllende Substituenten in 6,6' lassen die notwendige Annäherung der beiden OH-Gruppen nicht zu und sie dissoziieren unabhängig voneinander. Im Fall des Monoäthers ist die Abdissoziation des einen vorhandenen Hydroxylwasserstoffs durch die Wasserstoffbrücke erschwert und das Anion nicht stabilisiert⁹.

Anwendung dieser Beobachtungen auf die Verbindungen **1** bis **6** zeigt eine vollständige Übereinstimmung mit ihrer relativen Stabilität gegenüber der Sauerstoffoxidation. Die Monomeren **1** und **2** liegen als Phenolat anionen vor und verlieren leicht ein Elektron; ihre primären Oxidationsprodukte, vermutlich Dicarbonsäuren¹⁰, sind stabiler als die Ausgangsverbindungen und werden langsam zu Bruchstücken mit einem bis drei Kohlenstoffatomen weiterfragmentiert. **4**, das unter den Reaktionsbedingungen als Monoanion vorliegt, in dem die phenolischen Sauerstoffe durch eine stabile Wasserstoffbrücke geschützt sind, verliert nur schwer ein Elektron; es ist zumindest von gleicher Stabilität wie seine primären Oxidationsprodukte, deren Fragmentierung die

niedermolekularen Bruchstücke ergibt: das Produktspektrum, bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial, ändert sich nicht mit zunehmender Oxidationsdauer. Im Gegensatz dazu können in **6** wegen der Methylgruppen in **6** und **6'** die phenolischen Sauerstoffe den zur Ausbildung der Wasserstoffbrücke erforderlichen Abstand nicht erreichen, und das Dianion **6**⁻² wird wie zwei unabhängige Phenolatreste angegriffen.



5, mit nur einer Hydroxylgruppe, verhält sich wie **1** und **2**; die geringe Sauerstoffaufnahme erklärt sich aus der Unempfindlichkeit der nicht mehr phenolischen Reaktionsprodukte. Die substituierte Salicylsäure **3** (2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzoesäure), ein Zwischenprodukt des Abbaus von **4**^{2, 5}, ist die stabilste der untersuchten Modellverbindungen. Zweifellos wirkt hier die COO⁻-Gruppe oxidationshemmend; eine Abschirmung der phenolischen Hydroxylgruppe dürfte ohne Bedeutung sein, da 3-Methoxy-4-hydroxybenzoesäure (Vanillinsäure) unter analogen Bindungen vergleichbar schwer abgebaut wird¹².

Ein Vergleich der Ausbeuten an niedermolekularen Bruchstücken aus **1**, **2** und **4** zeigt, daß aus den beiden monocyclischen Verbindungen wesentlich weniger Aceton entsteht. Untersuchungen an ¹⁴C-markierten Verbindungen haben die Ringatome 4 und 5 und die Methylgruppe als die Quelle des überwiegenden Anteils des Acetons aus **4** nachgewiesen^{4, 5}, was bei einem Ringaufbruch zwischen den sauerstoffs substituierten Ringatomen 2 und 3 schwer verständlich ist. Daß ein zusätzlicher Aufbruchsweg unter Erhaltung der Bindung zwischen diesen C-Atomen abläuft, konnte durch die spezifische Aktivität der Oxalsäure aus ¹⁴C-**4** nachgewiesen werden^{4, 5}. Es liegt nahe, die beträchtlichen Mengen Aceton aus **4** mit einer größeren Bedeutung dieses zusätzlichen Aufbruchsweges, und diese mit der relativen Stabilität der oxidierten Substanz unter den vorliegenden Bedingungen in Zusammenhang zu bringen. Umgekehrt scheint dieser Aufbruchsweg bei den leicht oxidierbaren Verbindungen **1**, **2**, **5** und **6** nur von sehr untergeordneter Bedeutung zu sein, und die Mengen isolierten Acetons sind gering. Vergleichsweise viel Aceton (7%) aus **3** wäre mit dessen hoher Oxidationsstabilität im Einklang; allerdings können bei dieser Verbindung zusätzliche Aufbruchsmechanismen (etwa über einen Decarboxylierungsschritt) ablaufen. Weitergehende Aussagen lassen sich ohne zusätzliche Mar-

kierungs- und Abbauprodukte, und ohne Kenntnis der primären und sekundären Abbauprodukte kaum treffen und schwer beweisen^{4, 13}.

Wir danken für finanzielle Förderung aus den Fonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung. Herrn Doz. Dr. *P. K. Claus* danken wir für zahlreiche aufschlußreiche Diskussionen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte wurden mittels Kofler-Heiztisch bestimmt und sind unkorrigiert. Proton-Kernresonanzspektren wurden an einem Varian-A 60-Spektrometer aufgenommen. Die CH-Analysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* am Physik.-Chem. Institut der Universität Wien ausgeführt.

Ausgangs- und Vergleichssubstanzen

Kreosol (**1**)¹⁴ und Bikreosol (**4**)³ wurden aus Vanillin beziehungsweise Dehydrodivanillin dargestellt. 4,6-Dimethylguajacol (**2**) wurde durch Reduktion nach *Huang-Minlon*¹⁵ aus 2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzaldehyd, und 2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzoesäure (**3**) durch Oxidation³ mit Ag₂O aus diesem Aldehyd synthetisiert.

2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzaldehyd¹⁶

Die Lösung von 13,8 g Kreosol in 85 ml 50proz. Essigsäure wurde mit 25 g Hexamethylentetramin unter N₂ 2,5 Std. zum Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 37,5 ml konz. HCl wurde noch 10 Min. erhitzt, und danach auf 300 g Eis gegossen. Der entstandene Aldehyd wurde mit Wasserdampf abdestilliert, aus dem Destillat mit CH₂Cl₂ extrahiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Ausb. 11,6 g (70% d. Th.), Schmp.: 77° (Lit.¹⁷).

2',3,3'-Trimethoxy-5,5'-dimethyl-biphenyl-2-ol (**5**)

5,48 g Bikreosol wurde in 20 ml wasserfr. DMF mit 8 g K₂CO₃ und 2,12 g Dimethylsulfat methyliert. Nach Hydrolyse wurde das Produkt mit CHCl₃ extrahiert, die CHCl₃-Lösung mit 5proz. NaOH und Wasser gewaschen und eingedampft. **5** wurde aus langsam verdunstendem Äther kristallisiert. Ausb. 5,18 g (80% d. Th.), Schmp. 90—92°.

NMR (CDCl₃, TMS): CH₃: 2,33 (s, 6H); OCH₃ (2'): 3,65 (s, 3H); OCH₃ (3,3'): 3,90 (s, 6H); OH: 6,33 (s, 1H); arom. CH: 6,74 ppm (breites s, 4H).

3,3'-Dimethoxy-5,5',6,6'-tetramethyl-biphenyl-2,2'-diol (**6**)

wurde durch Dimerisierung von 2-Methyl-4-hydroxy-5-methoxybenzaldehyd (6-Methylvanillin) und Reduktion des Dimeren dargestellt.

6-Methylvanillin

In die eisgekühlte Lösung von 5-Methylguajacol (13,8 g; aus Isovanillin durch Reduktion nach *Huang-Minlon*¹⁵) und 30 g Methylchloromethylsulfid in 650 ml wasserfr. CH₂Cl₂ wurden langsam 60 g SnCl₄ getropft; die Temp.

wurde unter $+5^{\circ}$ gehalten; dann wurde noch 30 Min. gerührt, und danach langsam in eine Lösung von 62,1 g HgCl_2 in eiskalter verd. HCl gegossen. Die Phasen wurden 30 Min. mittels Vibromischers heftig durchmischt, die organ. Phase abgetrennt, und die wäßr. Phase zusammen mit dem entstandenen CH_3SHgCl 24 Stdn. mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten CH_2Cl_2 -Lösungen wurden eingedampft und der Rückstand aus Äthanol—Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 11,8 g (71% d. Th.), Schmp. $175\text{—}176^{\circ}$ (Lit.¹⁸; $174\text{—}175^{\circ}$).

3,3'-Dimethoxy-5,5',6,6'-tetramethyl-biphenyl-2,2'-diol (6)

6-Methylvanillin (6,65 g) wurde in 250 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst, die Lösung mit 250 ml heißem Wasser verdünnt und etwas FeSO_4 zugefügt. Unter Rühren und Durchleiten von N_2 wurde auf dem sied. Wasserbad eine konz. wäßr. Lösung von 6,2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ während 30 Min. zugetropft. Nach weiteren 30 Min. Rühren wurde auf 500 ml Wasser gegossen, mit HCl angesäuert und auf 100 ml eingengt. Nach Erkalten wurde abgesaugt und über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 5,45 g.

Das Produkt bestand aus einer Mischung von Ausgangsmaterial und *6,6'-Dihydroxy-5,5'-dimethoxy-2,2'-dimethyl-biphenyl-3,3'-dicarbaldehyd*. Trennung mittels präparativer DC (Kieselgel PF_{254} , Benzol: Eisessig: Wasser = 4:2:1, org. Phase) ergab reinen Dialdehyd.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 65,45, H 5,49. Gef. C 65,32, H 5,58.

NMR (Aceton- d_6 , TMS): CH_3 : 2,27 (s, 6H); OCH_3 : 3,94 (s, 6H); arom. H: 7,48 (s, 2H); CHO: 10,33 ppm (s, 2H).

Zur Synthese von **6** wurde das Gemisch der Aldehyde in 55 ml Triäthanolamin zusammen mit 16,5 g pulv. KOH und 26 ml Hydrazinhydrat in N_2 -Atmosphäre 15 Stdn. auf 155° erhitzt. Dann wurde auf Wasser gegossen, mit HCl auf pH 1 gebracht und erschöpfend mit Äther extrahiert. Die äther. Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet, eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr fraktioniert:

4,5-Dimethylguajacol (680 mg) bei $110\text{—}120^{\circ}$ Luftbadtemp./ 10^{-3} Torr; Schmp. $67\text{—}68^{\circ}$ (Lit.¹⁹ $68,5^{\circ}$).

2,65 g (= 42,5% d. Th.) 3,3'-Dimethoxy-5,5',6,6'-tetramethyl-biphenyl-2,2'-diol (**6**): $160\text{—}170^{\circ}$ Luftbadtemp./ 10^{-3} Torr; Schmp. $169\text{—}170^{\circ}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 71,50, H 7,33. Gef. C 71,28, H 7,30.

NMR (CDCl_3 , TMS): CH_3 (6,6'): 1,82 (s, 6H); CH_3 (5,5'): 2,25 (s, 6H); OCH_3 : 3,86 (s, 6H); OH: 5,24 (s, 2H); arom. H: 6,74 ppm (s, 2H).

Zur Identifizierung von geringen Mengen 5-Methylvanillin und 5-Methylvanillinsäure, die bei der Oxidation von **2** isoliert wurden, wurden diese Verbindungen auf einem neuen Weg dargestellt.

5-Methylvanillin¹⁶

6-Methylguajacol (12,9 g; aus ortho-Vanillin nach Huang-Minlon²⁰) wurde in 50proz. Essigsäure mit Hexamethylenetetramin wie oben umgesetzt. Nach Hydrolyse der Reaktionsmischung wurde abgesaugt, über P_2O_5 getrocknet und im Kugelrohr destilliert: 11,7 g 5-Methylvanillin (75,5% d. Th.); Schmp. $98\text{—}99^{\circ}$ (Lit.¹⁸; 99°).

5-Methylvanillinsäure

Ag_2O (aus 8,5 g AgNO_3 und 2,2 g NaOH , nitratfrei gewaschen) wurde in einer Lösung von 40 g NaOH in 200 ml Wasser suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dann wurde unter heftiger Durchmischung 5-Methylvanillin (4,15 g) zugefügt, nach vollständiger Zugabe weitere 30 Min. erhitzt und auf Eis gegossen. Nach Filtration wurde die Lösung mit etwas NaHSO_3 versetzt, mit HCl stark sauer gemacht und mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels sublimierte die Säure im Kugelrohr (Luftbadtemp. 130—140°/0,3 Torr). Ausb. 2,41 g (53% d. Th.), Schmp. 205—206°.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 59,34, H 5,53. Gef. C 59,38, H 5,54,

NMR (Aceton- d_6 , TMS): CH_3 : 2,27 (s, 3H); OCH_3 : 3,90 (s, 3H); arom. H: 7,51 ppm (m, 2H).

Oxidation

Die Verbindungen **1**—**6** wurden in der angegebenen Menge (Tab. 1) wäsr. NaOH gelöst, und die Lösung nach Verdrängung der Luft durch CO_2 -freien Sauerstoff bei 70° mittels Magnetrührer mit konstanter Geschwindigkeit gerührt. Die Sauerstoffaufnahmen (Abb. 1) wurden volumetrisch bestimmt.

Die Auftrennung der Reaktionsprodukte (CO , Aceton, CO_2 , Essigsäure und Ameisensäure) erfolgte in der bereits beschriebenen Weise^{4,5}; die Ausbeuten an diesen Produkten sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Nach Isolierung dieser niedermolekularen Produkte wurde mit NaHCO_3 auf pH 8 gebracht und mit Äther 48 Stdn. extrahiert („phenolische Fraktion“). Danach wurde mit verd. H_2SO_4 auf pH 1 angesäuert und abermals mit Äther 72 Stdn. extrahiert („saure Fraktion“). Nach Abtrennung der Oxalsäure⁵ konnten neben größeren Mengen undefinierter dunkler Produkte aus „sauren“ und „phenolischer“ Fraktion verschiedene Abbauprodukte sowie nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien nachgewiesen und mittels *DC* identifiziert bzw. präparativer *DC* isoliert werden. Diese Ergebnisse sind im folgenden zusammengefaßt. Bedingungen ^a und ^b sind die in Tab. 1 angegebenen; die angeführte Zeit ist die jeweilige Oxidationsdauer bis zum Versuchsabbruch.

Kreosol (1)

a) Bed. **1**^a, 25 Stdn. „Phen. Fr.“ 860 mg; daraus mittels Säulenchrom. (Kieselgel, CHCl_3) 38 mg (2,8%) **1**, 469 mg (34%) **4**.

b) Bed. **1**^a, 100 Stdn. „Phen. Fr.“ 486 mg; „saure Fr.“ 1227 mg; daraus durch Kugelrohrdest. 162 mg: **3**, und zwei weitere, nicht identifizierte Substanzen.

c) Bed. **1**^b, 15,5 Stdn. 52% CO_2 . „Phen. Fr.“ 6,2% **1**, 2% **4**.

d) Bed. **1**^b, 18 Stdn. 76% CO_2 . „Phen. Fr.“ 80 mg: Spuren **1**, etwas Vanillin (identifiziert durch *DC*) und **4**.

e) Bed. **1**^b, 45 Stdn. 89% CO_2 .

4,6-Dimethylguaiacol (2)

a) Bed. **1**^b, 7,5 Stdn. 31% CO_2 . „Phen. Fr.“ 15% **2**.

b) Bed. **1**^b, 20 Stdn. 57% CO_2 . „Phen. Fr.“: etwas 5-Methylvanillin und 5-Methylvanillinsäure, kein **2**.

c) Bed. **1**^b, 45 Stdn. 74% CO_2 . „Phen. Fr.“ wie b.

Bikreosol (4)

a) Bed. **4**^a, 100 Stdn., pH der Reaktionsmischung vor Aufarbeitung: 6,4—6,7. „Phen. Fr.“ 1500 mg: **4**, schwach verunreinigt. „Saure Fr.“ 1180 mg; Kugelrohrdest. (Luftbad bis 200°/10⁻³ Torr) ergibt 250 mg: **3** und eine weitere nicht identifizierte Substanz.

b) Bed. **4**^b, 40 Stdn. 307% CO₂. 42% Essigsäure, 71% Ameisensäure. „Phen. Fr.“ 473 mg **4** (42,5%, nicht umges.), und 7% 2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzaldehyd.

c) Bed. **4**^b, 100 Stdn. „Phen. Fr.“ 5% **4**, 2,5% 2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzaldehyd. „Saure Fr.“ 6% **3**.

2',3,3'-trimethoxy-5,5'-dimethyl-biphenyl-2-ol (5)

a) Bed. **4**^b, 28 Stdn. Aus der alkal. Mischung nach der Acetonbestimmung⁵ 50 mg: 2,3-Dimethoxy-5-methylbenzaldehyd¹⁷ und eine zweite nicht identifizierte Substanz. „Phen. Fr.“ 75 mg: hauptsächlich **5** und zwei nicht identifizierte Substanzen. „Saure Fr.“ 1052 mg; Kugelrohrdest. (Luftbad bis 200°/0,4 Torr): 322 mg 2,3-Dimethoxy-5-methylbenzoesäure¹⁷.

Literatur

- ¹ Siehe z. B. H.-m. Chang, W. T. McKean, J. S. Gratzl und C. K. Lin, Tappi **56**, Nr. 9, 116 (1973); H.-m. Chang, J. S. Gratzl und W. T. McKean, Tappi **57**, Nr. 5, 123 (1974), und die dort zitierte Literatur.
- ² K. Kratzl, J. Gratzl und P. Claus, Adv. Chem. Series **59**, 157 (1966).
- ³ K. Kratzl und F. W. Vierhapper, Mh. Chem. **102**, 224, 425 (1971).
- ⁴ K. Kratzl, F. W. Vierhapper und E. Tengler, Mh. Chem. **106**, 321 (1975).
- ⁵ K. Kratzl, P. Claus und F. W. Vierhapper, Mh. Chem. **103**, 100 (1972).
- ⁶ K. Kratzl, P. Claus, F. W. Vierhapper und E. Tengler, Vortrag Fourth Canadian Wood Chemistry Symposium, Quebec, Canada, Juli 1973. Vortrag 166th National Meeting, ACS, Chicago, USA, August 1973.
- ⁷ S. Sundin, M. R. SanClemente und K. V. Sarkanen, Vortrag 167th National Meeting, ACS, Los Angeles, März-April 1974.
- ⁸ E. L. Eliel, Stereochemistry of Carbon Compounds. McGraw-Hill. 1962; K. Mislow, Einführung in die Stereochemie. Verlag Chemie. 1967.
- ⁹ H. Musso und H.-G. Matthies, Chem. Ber. **94**, 356 (1961); s. auch W. F. Baltinger, Jr., P. v. R. Schleyer und K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3168 (1965).
- ¹⁰ C. W. Bailey und C. W. Dence, Tappi **52**, 491 (1969).
- ¹¹ K. Kratzl, P. Claus, W. Lonsky und J. S. Gratzl, Wood Science and Technology **8**, 35 (1974).
- ¹² F. W. Vierhapper und E. Tengler, unveröffentlichte Beobachtungen. An der vergleichenden Oxidation von Carbonsäuren mit Guajacylstruktur wird gearbeitet.
- ¹³ Überlegungen dieser Art aus Ergebnissen mit tert. Butylguajakolen: R. C. Eckert, H.-m. Chang und W. P. Tucker, Tappi **56**, Nr. 6, 134 (1973); J. Gierer und F. Insgard, Vortrag 166th National Meeting, ACS, Chicago, USA, August 1973.
- ¹⁴ R. Schwarz und H. Herling, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 203.
- ¹⁵ Huang-Minlon, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2487 (1946).

- ¹⁶ Modifiziert nach der Darstellung von 4-Hydroxy-5-methoxy-isophthalaldehyd: *E. Profft* und *W. Krause*, *Arch. Pharm.* **298**, 148 (1965).
¹⁷ *R. H. F. Manske* und *A. E. Ledingham*, *Canad. J. Res.* **22 B**, 115 (1944).
¹⁸ *J. Koetschet* und *P. Koetschet*, *Helv. Chim. Acta* **13**, 474 (1930).
¹⁹ *J. M. Bruce* und *F. K. Sutcliffe*, *J. Chem. Soc.* 3824 (1956).
²⁰ *S. L. Cosgrove* und *W. A. Waters*, *J. Chem. Soc.* **1949**, 3189.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. K. Kratzl
Institut für Organische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich