

Methylthiomethylierung von Phenolen mit Dimethylsulfoxid— Essigsäureanhydrid *

Von

P. Claus

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. Januar 1968)

Versuche zur milden Oxydation alkohol. Gruppen in Ligninen führten zu einer Untersuchung der Reaktionen von ausgewählten Methoxyphenolen (Guajacol, Kreosol, 6-Methylguajacol, Vanillin, o-Vanillin, Pyrogallol-1,3-dimethyläther, 6-Hydroxymethylkreosol) mit Dimethylsulfoxid—Essigsäureanhydrid-Gemischen. Diese Untersuchungen führten zu ähnlichen Resultaten, wie sie kürzlich für Umsetzungen von hauptsächlich Alkylphenolen mit Dimethylsulfoxid—Dicyclohexylcarbodiimid—Phosphorsäure von *Burdon* und *Moffatt*⁵⁻⁷ berichtet wurden. Neben orthomethylthiomethylierten Produkten konnten in einigen Fällen als Nebenprodukte Methylthiomethyläther, bei 2,6-disubstituierten Phenolen auch meta- und para-methylthiomethylierte Produkte erhalten werden. Ortho-formyl- bzw. -Hydroxymethylgruppen wurden zum Teil durch Methylthiomethylgruppen ersetzt. Pyrogallol-1,3-dimethyläther lieferte nennenswerte Mengen an Cörolignon.

Investigations on the mild oxidation of alcoholic groups in lignins led to studies on the reactions of selected methoxyphenols (guaiacol, creosol, 6-methylguaiacol, vanillin, o-vanillin, pyrogallol-1,3-dimethylether, 6-hydroxymethylcreosol) with dimethylsulfoxide—acetic anhydride mixtures. The results obtained resemble those reported by *Burdon* and *Moffatt*⁵⁻⁷ who investigated the reaction of alkylphenols with dimethylsulfoxide—dicyclohexylcarbodiimide—phosphoric acid. Besides ortho-thiomethoxymethylated products thiomethoxymethyl ethers could be obtained in minor amounts. 2,6-Di-substituted phenols yielded meta- and para-thiomethoxymethylated products. Ortho-formyl- and -hydroxymethyl-groups, resp., were substituted by

* Herrn Prof. Dr. J. W. Breitenbach zum 60. Geburtstag gewidmet.

thiomethoxymethyl groups. Pyrogallol-1,3-dimethylether yielded substantial amounts of coerulignone.

Während der letzten Jahre wurde in einer Reihe von Arbeiten über milde Oxydation von Alkoholen mit Dimethylsulfoxid berichtet. *Epstein* und *Sweat*¹ geben in einem vor kurzem erschienenen zusammenfassenden Artikel einen Überblick über Oxydationen mit Dimethylsulfoxid. Den verschiedenen Methoden gemeinsam scheint die intermediäre Reaktion von Dimethylsulfoxid mit einem „aktivierenden“ elektrophilen Agens (z. B. CH_3CO^+). Allgemein wird angenommen, daß ein dabei entstehendes Sulfonium-Ion (z. B. **1** oder **5**) durch den zu oxydierenden Alkohol unter Bildung eines Alkoxydimethylsulfonium-Ions angegriffen wird.

Als besonders geeignet erwies sich die erstmals von *Pfitzner* und *Moffatt*² beschriebene Dimethylsulfoxid—Dicyclohexylcarbodiimid- (*DMSO*—*DCC*-) Methode; ähnliche Ergebnisse wurden bei Anwendung von Dimethylsulfoxid und Essigsäureanhydrid (*DMSO*—*Ac}_2\text{O}*-Methode)³ oder Dimethylsulfoxid und P_2O_5 ⁴ erzielt.

Wir beschäftigen uns seit einiger Zeit mit Möglichkeiten zur milden Oxydation alkoholischer Gruppen in Ligninen zu Carbonylgruppen. Bei Versuchen zur Oxydation nach der *DMSO*—*Ac}_2\text{O}*-Methode konnte ein erheblicher Einbau schwefelhaltiger Gruppen in das Lignin-Netzwerk festgestellt werden. Modelluntersuchungen an phenolischen Verbindungen mit ligninähnlichen Strukturen führten zu ähnlichen Ergebnissen, wie sie kürzlich in zwei ausführlichen Arbeiten von *Burdon* und *Moffatt*^{5, 6} unter Anwendung der *DMSO*—*DCC*-Methode an anderen Phenolen beschrieben wurden. Über ähnliche Beobachtungen wie in der ersten vorläufigen Mitteilung von *Burdon* und *Moffatt*⁷ wurde zugleich auch in einer Kurzmitteilung von *Pfitzner* et al.⁸ berichtet. In jüngster Zeit beschrieben zwei Kurzmitteilungen von *Hayashi* und *Oda*⁹ bzw. von *Pettit* und *Brown*¹⁰ Methylthiomethylierungen von Kresolen, Dimethylphenolen, p-Nitro-

¹ *W. W. Epstein* und *F. W. Sweat*, Chem. Rev. **67**, 247 (1967).

² *K. E. Pfitzner* und *J. G. Moffatt*, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3027 (1963); **87**, 5661, 5670 (1965).

³ *J. D. Albright* und *L. Goldman*, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4214 (1965).

⁴ *K. Onodera*, *S. Hirano* und *N. Kashimura*, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4651 (1965).

⁵ *M. G. Burdon* und *J. G. Moffatt*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 5855 (1966).

⁶ *M. G. Burdon* und *J. G. Moffatt*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4725 (1967).

⁷ *M. G. Burdon* und *J. G. Moffatt*, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4656 (1965).

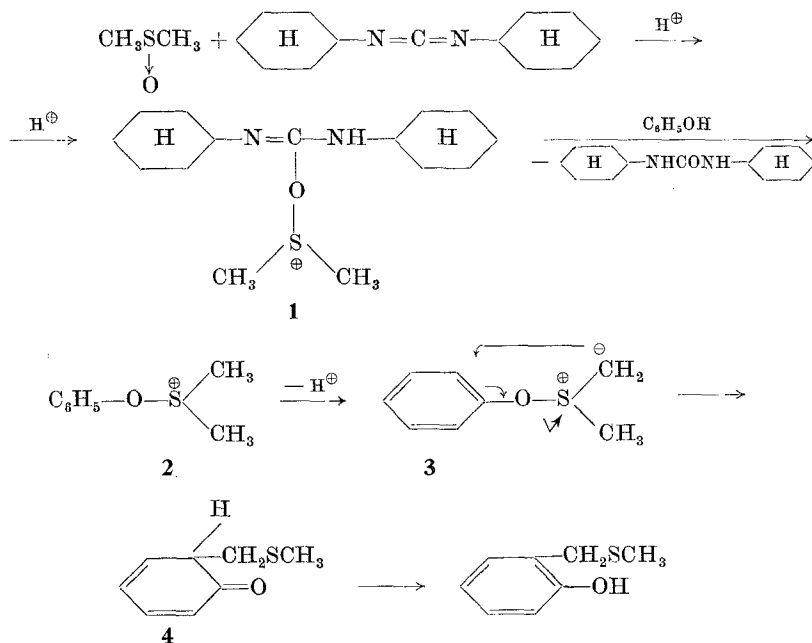
⁸ *K. E. Pfitzner*, *J. P. Marino* und *R. A. Olofson*, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4658 (1965).

⁹ *Y. Hayashi* und *R. Oda*, J. Org. Chem. **32**, 457 (1967).

¹⁰ *G. R. Pettit* und *T. H. Brown*, Canad. J. Chem. **45**, 1306 (1967).

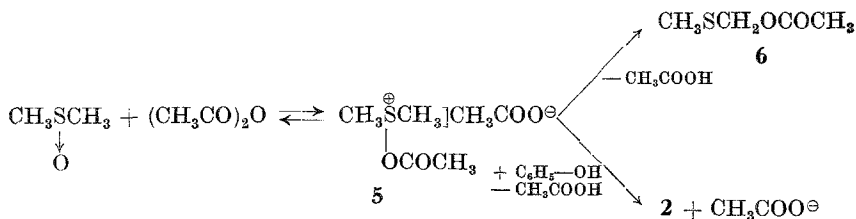
phenol und α - bzw. β -Naphthol auch bei Umsetzungen mit Dimethylsulfoxid—Essigsäureanhydrid-Gemischen. In der vorliegenden Arbeit wird über die Methylthiomethylierung von Methoxyphenolen mit Dimethylsulfoxid—Essigsäureanhydrid berichtet.

Burdon und *Moffatt*^{5, 7} beobachteten bei der Umsetzung von Phenol, Nitrophenolen, Alkylphenolen und Naphtholen mit *DMSO*—*DCC*— H_3PO_4 in erster Linie ortho-Alkylierungen, bei besetzten o-Stellungen auch para- und meta-Alkylierungen⁷, bei stark sauren Phenolen auch die Bildung von Methylthiomethyläthern^{5, 6}. Der von *Burdon* und *Moffatt* angenommene plausible Mechanismus führt nach einem Angriff der phenolischen Hydroxylgruppe auf das aus *DMSO* und *DCC* entstehende Zwischenprodukt **1** unter Bildung des Aryloxysulfonium-Ions **2** über das Sulfonium-Ylid **3** zum Dienon **4**.



Für die hier beschriebenen Methylthiomethylierungen mit *DMSO*— Ac_2O wird ein analoger Mechanismus angenommen, wie er auch von *Hayashi* und *Oda*⁹ bzw. von *Pettit* und *Brown*¹⁰ in ihren jüngst erschienenen Kurzmitteilungen aufgegriffen wurde. Dieser Mechanismus führt über das für die Umsetzung von *DMSO* und Essigsäureanhydrid allgemein angenommene Acetoxysulfonium-Ion **5** (an Stelle von **1** im obigen Schema), das bereits von *Horner* und *Kaiser*¹¹ formuliert worden war.

¹¹ L. Horner und P. Kaiser, Ann. Chem. **626**, 19 (1959).



Nach *Horner* und *Kaiser* erfolgt die Umsetzung von *DMSO* und *Ac*₂*O* zum Acetoxymethylsulfid **6** (*Pummerer*-Umlagerung, s. auch¹²) bei Zimmertemperatur innerhalb von drei Tagen in hohen Ausbeuten, so daß die *Pummerer*-Umlagerung zu **6** eine maßgebliche Konkurrenzreaktion zu der ebenfalls in mehrtägiger Reaktion bei Zimmertemperatur durchgeführten Methylthiomethylierung von Phenolen mit *DMSO*—*Ac*₂*O* darstellen könnte. Eigene NMR-Untersuchungen an *DMSO*—*Ac*₂*O*-Gemischen¹³ zeigten jedoch, daß die *Pummerer*-Umlagerung bei Zimmertemperatur tatsächlich wesentlich langsamer verläuft, so daß die von *Horner* und *Kaiser* angeführten Ausbeuten an **6** erst durch die erhöhte Temperatur während der destillativen Isolierung von **6** hervorgerufen werden dürften.

Eine Übersicht über die als Modelle verwendeten Methoxyphenole, über die bisher isolierten und identifizierten Produkte sowie über die NMR-Daten dieser Produkte, auf die sich in erster Linie ihre Identifizierung stützt, wird in Tab. 1 gegeben.

Die Umsetzungen wurden jeweils mit einem 10fachen molaren Überschuß an *DMSO*—*Ac*₂*O*-Gemisch bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Die bisher zur Verfügung stehenden kinetischen Daten über die Umsetzung von Sulfoxiden mit Säureanhydriden^{14, 15} erlauben keine klaren Rückschlüsse auf die jeweilige Konzentration des hypothetischen Schlüssel-Zwischenproduktes **5**. Die kürzlich erschienene Arbeit von *Jonsson*¹⁵ läßt es als möglich erscheinen, Oxydationen und Methylthiomethylierungen nach der *DMSO*—*Ac*₂*O*-Methode eventuell durch Zugabe von Lewis-Säuren zu katalysieren, indem die Bildung von **5** begünstigt wird.

Die Ergebnisse bestätigen auch für die *DMSO*—*Ac*₂*O*-Methode den von *Burdon* und *Moffatt*⁵⁻⁷ für die Umsetzungen mit *DMSO*—*DCC* berichteten Befund, daß in erster Linie Methylthiomethylierungen in o-Stellungen zu freien phenolischen Hydroxylgruppen erfolgen. Bei allen hier untersuchten Modellen mit einer freien o-Stellung war das o-*Mt*-substituierte * Produkt ein Hauptprodukt.

Die Isolierung der zumeist öligen Reaktionsprodukte erfolgte nach extraktiver Auftrennung in phenolische und nichtphenolische Fraktionen im

* *Mt* = Methylthiomethyl (CH₃SCH₂—)

¹² *R. Pummerer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1401 (1910).

¹³ *P. Claus* und *W. Vycudilik*, unveröffentlicht.

¹⁴ *S. Oae* und *M. Kise*, Tetrahedron Lett. **1967**, 1409.

¹⁵ *E. Jonsson*, Tetrahedron Lett. **1967**, 3675.

Tabelle 1. Reaktionsprodukte nach Umsetzung von Methoxyphenolen mit $DMSO-Ac_2O$ (NMR-Daten und Ausbeuten)

Ausgangssphenole	Produkte	Ausb., %	Protonensignale, CH_3O	δ (ppm) CH_3S $ArCH_3S$	Andere
Guajacol (7)	6- <i>Mt</i> -Guajacol (8)	40	3,81	1,95	3,68 OH 5,9; aromat. CH 6,6—6,9
	O- <i>Mt</i> -Guajacol (9)	4	3,81	2,20	— OCH ₂ S 5,09; aromat. CH 6,8—6,9
	O,6-Di- <i>Mt</i> -Guajacol (10)	4	3,86	2,27 2,02	OCH ₂ S 5,20; aromat. CH 6,6—7,0
Kreosol (11)	6- <i>Mt</i> -Kreosol (12)	18	3,80	2,23	3,60 OH 5,5; CH ₃ 1,98; aromat. CH 6,45—6,65
	2-Methoxy-4-methyl-6,6-di- <i>Mt</i> -cyclohexa-dienon (13)	40 ^a	3,78	2,08	(2,92) CH ₃ 2,08; CH=C 5,8, 6,1
Vanillin (14)	6- <i>Mt</i> -Vanillin 15	15	3,98	2,09	3,81 OH 6,7; CHO 9,82; aromat. CH 7,35—7,5
	O- <i>Mt</i> -Vanillin 16	5	3,91	2,23	— OCH ₂ S 5,23; CHO 10,10; aromat. CH 6,9—7,5
	O,6-Di- <i>Mt</i> -Vanillin (17)	3	3,95	2,28 2,05	OCH ₂ S 5,28; CHO 9,88; aromat. CH 7,3—7,6
	4,6-Di- <i>Mt</i> -Guajacol (18)	4	3,92	2,00 1,95	3,63 OH 5,6; aromat. CH 6,7—6,8

Ausgangphenole	Produkte	Ausb., %	Protonensignale, CH ₃ O CH ₃ S	δ (ppm) ArCH ₂ S	Andere
o-Vanillin (19)	o-Vanillinacetat (20) ^b	—	3,85	—	CH ₃ CO 2,38; CHO 10,20; aromat. CH 7,0—7,6
	6-Mt-Guajacol (8) ^c	11	siehe oben	—	—
	O,6-Di-Mt-Guajacol (10) ^c	3	siehe oben	—	—
6-Hydroxymethyl- kresol (21)	6-Mt-Kresol (12)	39	siehe oben	—	—
	O,6-Di-Mt-Kresol (22)	1	3,78	2,28 2,21	OCH ₂ S 5,08; CH ₃ 1,98; aromat. CH 6,4—6,8
	6-Hydroxymethyl- kresoldiacetat (23)	15	3,70	—	CH ₃ CO 2,32, 2,22; CH ₃ 1,97; ArCH ₂ O 4,90; aromat. CH 6,55—6,7
6-Methylguajacol (24)	4-Mt-6-methyl- guajacol (25)	25 ^d	3,79	2,20	CH ₃ 1,92; OH 5,70; aromat. CH 6,5—6,6
	Cörlignon (27)	13	—	—	—
Pyrogallol-1,3- dimethyläther (26)	4-Mt-pyrogallol-1,3- dimethyläther (28)	4	3,91 3,87	2,00	OH 5,4; aromat. CH 6,4—6,8 ^e

^a Die Ausbeute ist schwer reproduzierbar und scheint auch von Lichteinwirkung abhängig zu sein.

^b Reaktion mit *DMSO*—*Ac*₂O.

^c Reaktion mit *DMSO*—*DCC*—H₃PO₄.

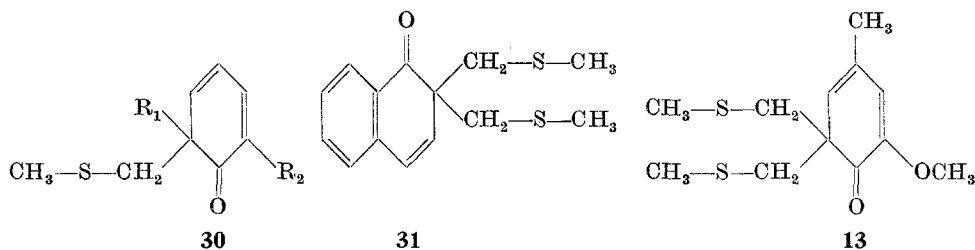
^d Ausbeute an einem schwer trennbaren Gemisch von **25** und **3**- (oder **5**-?) *Mt*-6-methylguajacol (**29**), aus dem bisher nur **25** rein abgetrennt werden konnte.

^e Zwei Dubletts, *J* = 9.

wesentlichen durch Säulenchromatographie. Die Isolierung der aus Methoxyphenolen erhaltenen Produkte war häufig durch das Auftreten größerer Mengen von stark gefärbten, wahrscheinlich chinoiden Neben- und Zersetzungsprodukten erschwert, wie dies bei analogen Umsetzungen mit Phenol oder Kresolen beobachtet werden konnte.

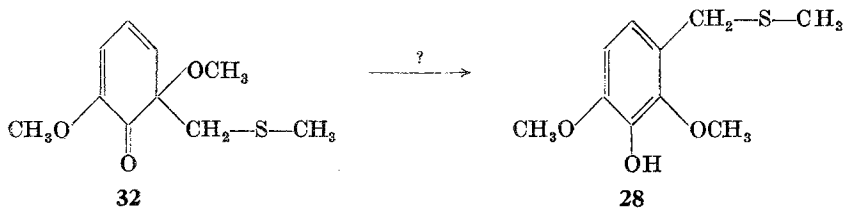
Methylthiomethyläther konnten in mehreren Fällen (Umsetzung mit **7**, **14** und **21**) aufgefunden werden, die Ausbeute überschritt jedoch nie einige Prozent; *Burdon* und *Moffatt*⁵⁻⁷ nehmen auf Grund ihrer Versuche mit Nitrophenolen und Pentachlorphenol an, daß eine Verätherung mit *Mt*-Gruppen im wesentlichen nur bei stark sauren Phenolen eintritt. Die hier untersuchten Methoxyphenole weisen allerdings eine deutlich höhere Acidität als Phenol und Kresole auf (z. B. pK_a^{25} von Guajacol 7,0, z. U. von o-Kresol: 10,2), so daß das Ergebnis keinen Widerspruch zu der von *Burdon* und *Moffatt* gemachten Feststellung bedeutet.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 2,6-disubstituierten Phenolen war jeweils mindestens ein o-Substituent eine Methoxylgruppe. Bei alkylsubstituierten Phenolen konnten bisher in einigen Fällen o-Methylthiomethylierungen auch bei besetzten o-Stellungen beobachtet werden^{5-7,9}, bei Naphtholen auch eine zweifache o-Methylthiomethylierung^{5-8,10}. In diesen Fällen konnten Cyclohexadienone des Typs **30** bzw. **31** isoliert werden.



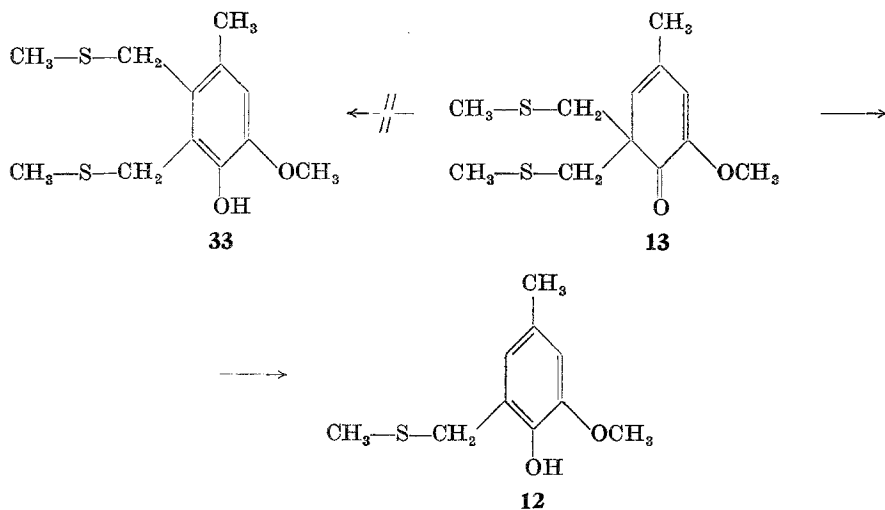
Bei den Umsetzungen der in dieser Arbeit untersuchten Methoxyphenole konnte bisher nur das aus Kresol (**11**) erhältliche 2-Methoxy-4-methyl-6,6-dimethylthiomethylcyclohexadienon (**13**) rein isoliert werden. Ähnliche Cyclohexadienone dürften auch aus Guajacol und 6-Methylguajacol (**24**) als Hauptprodukte entstehen, konnten aber bisher nicht gefaßt bzw. rein isoliert werden. Hinweise auf die Entstehung von Cyclohexadienonen des Typs **30** mit R₁ = OCH₃ konnten bisher nicht erhalten werden, allenfalls ausgenommen die Isolierung von **28**, welches in Analogie zu den interessanten Versuchen von *Burdon* und *Moffatt*⁶ mit Polymethylcyclohexadienonen durch Umlagerung aus dem Dienon **32** entstanden sein könnte.

Die Identifizierung von **28** erfolgte auf Grund des NMR-Spektrums, welches die unsymmetrische Natur des Produktes durch Anzeige von zwei unterschiedlichen Methoxylgruppen (3,91 bzw. 3,87 ppm) und zweier nachbarständiger Protonen am Kern ($J = 9$) ergab.



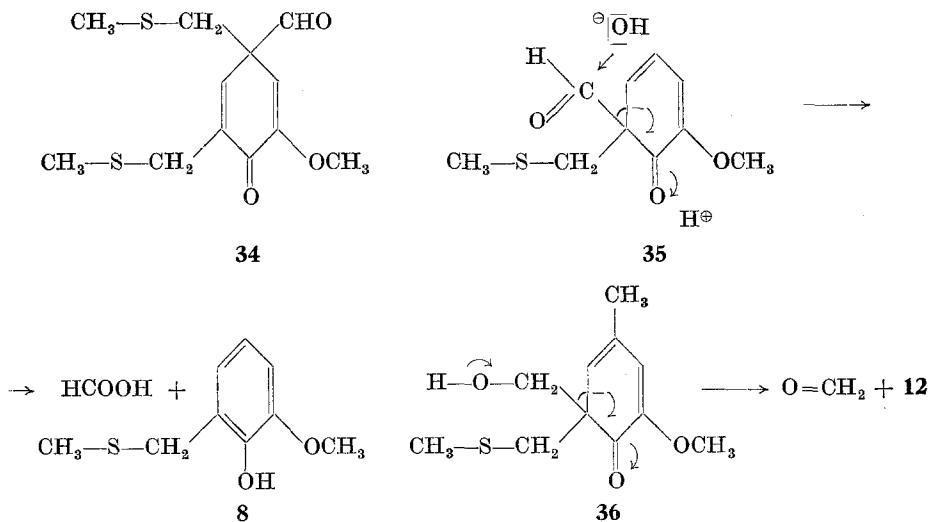
6-Methylguajacol (**24**) lieferte neben Ausgangsmaterial als phenolisches Hauptprodukt ein schwer trennbares Gemisch an mono-methylthiomethylierten Produkten, aus dem bisher nur 4-*Mt*-6-methylguajacol (**25**) rein abgetrennt werden konnte. Das NMR-Spektrum des Gemisches zeigt eindeutig die Anwesenheit eines weiteren mono-methylthiomethylierten Produktes an, wobei zunächst offenbleibt, ob die Substitution in 3- oder 5-Stellung erfolgte.

Das Dienon **13** geht unter den Bedingungen einer Dienon—Phenol-Umlagerung (Behandlung mit Ac_2O unter Zusatz von katalytischen Mengen H_2SO_4) unter Abspaltung einer *Mt*-Gruppe in das Acetat von **12** über. Eine Wanderung einer *Mt*-Gruppe unter Bildung von 5,6-Di-*Mt*-Kreosol (**33**) konnte nicht beobachtet werden, während *Burdon* und *Moffatt*⁶ bei der Behandlung von Polymethylcyclohexadienonen mit Trifluoressigsäure intra- und intermolekulare Wanderungen von *Mt*-Gruppen in freie m- oder p-Ringpositionen beobachteten und nur bei Fehlen solcher freien Stellen eine einfache Hydrolyse feststellten.



o- bzw. p-Formylgruppen, insbesondere aber o-Hydroxymethylgruppen können bei Umsetzungen mit $DMSO-Ac_2O$ oder $DMSO-DCC$ durch Methylthiomethylgruppen ersetzt werden. Ein erstes, nur ganz kurz

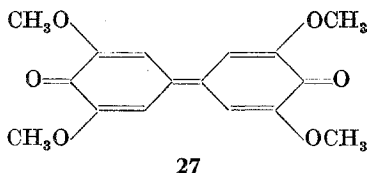
erwähntes Beispiel einer Formylgruppenabspaltung durch Umsetzung mit *DMSO*—*DCC* findet sich bei *Pfitzner et al.*⁸, welche aus Salicylaldehyd 2-*Mt*-Phenol erhielten. Die Formylgruppenabspaltung scheint aber i. a. nur eine Nebenreaktion zu sein. Vanillin (14) lieferte nach der *DMSO*—*Ac*₂*O*-Methode etwa 4% 4,6-Di-*Mt*-Guajacol (18), o-Vanillin (19) nach der *DMSO*—*DCC*-Methode 11% 6-*Mt*-Guajacol (8) und 3% O,6-Di-*Mt*-Guajacol (10) (19 konnte nach der *DMSO*—*Ac*₂*O*-Methode nicht methylthiomethyliert werden, da rasche Acetylierung eintrat). Die Abspaltung der o-Hydroxymethylgruppe aus 6-Hydroxymethylkreosol (21) hingegen stellt eine Hauptreaktion dar. Es kann angenommen werden, daß diese Abspaltungen über die Dienone 34, 35 bzw. 36 verlaufen und möglicherweise erst während der Aufarbeitung erfolgen.



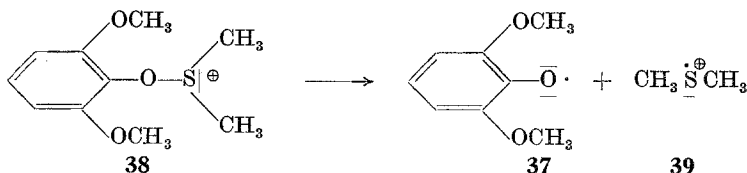
o-Vanillin (19) wird bei Umsetzung mit *DMSO*—*Ac*₂*O* bei Zimmertemperatur in relativ rascher Reaktion acetyliert. Auch die Acetylierung von 21 zum Diacetat 23 erfolgt relativ rasch und bildet so eine Konkurrenzreaktion zur Abspaltung der Hydroxymethylgruppe. *DMSO* wirkt hier offensichtlich als Acetylierungskatalysator, indem es die Eigendissoziation des Essigsäureanhydrids durch die Bildung des Acetoxysulfonium-Ions 5 begünstigt.

Bemerkenswert ist die Bildung wesentlicher Mengen an Cörolignon (27) aus Pyrogallol-1,3-dimethyläther (26), die auch bei Durchführung der Reaktion unter sauerstofffreiem Stickstoff erfolgt.

27 entsteht aus 26 bei zahlreichen Oxydationsreaktionen, seine Bildung ist aber ohne Beteiligung des Aryloxyradikals 37 schwer verständlich. Radikalische Schritte als Nebenreaktionen können bei Methylthiomethylierungen nicht von vornherein ausgeschlossen werden; für die



Pummerer-Umlagerung wurden auch Radikalmechanismen diskutiert und nicht zweifelsfrei ausgeschlossen (siehe z. B.¹⁶). Außer der Bildung von Radikal-Zwischenstufen bereits im Reaktionsmedium kann auch eine Homolyse der S—O-Bindung im Phenoxysulfonium-Ion **38** unter Bildung von **37** und dem Sulfinium-Radikalkation **39** ähnlich der Bildung von Sulfinium-Radikationen beim Lösen von Sulfoxiden in Schwefelsäure¹⁷ in Betracht gezogen werden.



Aus 6-Hydroxymethylkreosol (**21**) und Pyrogallol-1,3-dimethyläther (**26**) konnten außer den in obiger Tabelle genannten Produkten zwei weitere kristalline, schwefelfreie Produkte isoliert werden, deren Identifizierung noch nicht abgeschlossen ist. Darüber wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Durchführung der Methylthiomethylierungen nach der *DMSO*—*Ac*₂*O*-Methode

40 mMol Ausgangsphenol wurden in 0,4 Mol destill. *DMSO* gelöst, 0,4 Mol destill. *Ac*₂*O* zugefügt und bei Zimmertemp. 4 Tage stehen gelassen. Bei allen Versuchen trat nach 5—30 Stdn. Verfärbung nach gelb bis orange ein; Lichteinwirkungen begünstigen stärkere Verfärbungen. Die Reaktionsmischung wurde in 200 ml Wasser gegossen, mit 2mal 100 ml Äther extrahiert, und die Ätherphase mit 3mal 100 ml Wasser, sodann mehrmals mit gesätt. *NaHCO*₃-Lösung und schließlich mit 25-ml-Portionen 0,2*n*-*NaOH* solange extrahiert, bis die alkal. Extrakte beim Ansäuern keine weitere Trübung ergaben. Die Ätherphase ergab die nichtphenolischen, die Ätherphase nach Extraktion der angesäuerten *NaOH*-Extrakte die phenolischen Produktfraktionen.

Die säulenchromatographische Auftrennung der einzelnen Fraktionen sowie die weitere Reinigung abgetrennter Fraktionen erfolgte an Kieselgelsäulen (Kieselgel Merck für Chromatographie, 0,05—0,2 mm); als Lösungsmittel wurde zumeist Benzol, für langsamer laufende Fraktionen Benzol—

¹⁶ S. Oae, T. Kitao, S. Kawamura und Y. Taoko, *Tetrahedron* [London] **19**, 817 (1963).

¹⁷ U. Schmidt, K. Kabitzke und K. Markau, *Angew. Chem.* **72**, 708 (1960).

Essigester-Gemische verwendet. Die Auftrennung der Fraktionen wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Soweit die isolierten Produkte destillierbar waren, wurden sie im Kugelrohr im Ölpumpenvak. destilliert.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60, zumeist in CCl_4 (**13**, **15** und **20** in CDCl_3), aufgenommen (TMS als innerer Standard). IR-Aufnahmen (Spektrometer von Perkin-Elmer, Mod. 237) erfolgten ebenfalls an CCl_4 - oder CHCl_3 -Lösungen.

Spezielle Angaben

2-Methoxy-4-methyl-6,6-dimethylthiomethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**13**)

Krist. aus der äther. Lösung der nichtphenol. Fraktion aus der Umsetzung von Kreosol. Schmp. 114—116° (aus Alkohol). IR: $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 1660 und 1680 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$. Ber. C 55,78, H 7,02. Gef. C 55,50, H 6,56.

6-Methylthiomethylvanillin (**15**): abgetrennt von nichtumgesetztem Vanillin, von dem es durch Chromatographie nur schwierig trennbar ist, durch frakt. Destillation im Kugelrohr oder durch Krist. aus Wasser: Schmp. 95—96°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$. Ber. C 56,59, H 5,69. Gef. C 56,38, H 5,79.

4-Methylthiomethyl-6-methylguaiajol (**25**): konnte durch Chromatographie des öligen Gemisches der mono-methylthiomethylierten 6-Methylguaiajole und Krist. aus Hexan rein erhalten werden: Schmp. 60—62°.

Alle übrigen in Tab. 1 angeführten Reaktionsprodukte (mit Ausnahme der bereits bekannten Substanzen **20** und **27**) sind nichtkristallisierende Öle. Sie gingen bei 0,4—1 Torr im Kugelrohr bei Luftbadtemp. zwischen 100 und 160° über.

Umsetzung von o-Vanillin (**19**) nach der DMSO—DCC-Methode

25 mMol **19** wurden in 10 ml absol. Benzol gelöst, und eine Lösung von 25 mMol DCC in 10 ml absol. DMSO (destill. über CaH_2) und 1,2 g H_3PO_4 (krist.) zugefügt. Nach wenigen Min. erfolgte unter starker Verfärbung des Reaktionsgemisches eine stark exotherme Reaktion. Die weitere Aufarbeitung erfolgte in Analogie zu den Angaben von Burdon und Moffatt⁶⁻⁷ bzw. zu obenstehenden Angaben über die chromatographische Auftrennung der Produkte.

Umsetzung von **13** mit $\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$

1 g **13** wurde in 20 ml Ac_2O gelöst, 3 Tropfen H_2SO_4 zugefügt und über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen. Nach Abfiltrieren einer geringen Menge eines nicht näher untersuchten Niederschlages wurde in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Dünnschichtchromatographie zeigte die Anwesenheit eines einzigen Produktes. Nach Kugelrohrdestillation erfolgte die Identifizierung durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen eines authent. *Acetats* von **12**.

Herrn Prof. Dr. K. Kratzl danke ich für sein Interesse sowie für die verständnisvolle Hilfe, durch die diese Arbeit ermöglicht wurde. Der West Virginia Pulp and Paper Co., New York, danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau Dr. I. Schuster bin ich für die Aufnahme der Kernresonanzspektren zu Dank verpflichtet.