

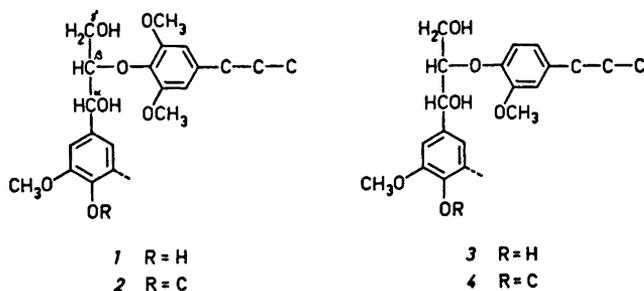
Zum alkalischen Abbau von Arylglycerin- β -(2,6-dimethoxy-4-alkylaryl)-ätherstrukturen*

GERHARD E. MIKSCHÉ

*Institutionen för organisk kemi, Chalmers Tekniska Högskola
och Göteborgs Universitet, Fack, S-402 20 Göteborg 5, Schweden*

Die β -Alkyl-arylätherbindung in Ligninmodellverbindungen für *p*-Hydroxyarylglycerin- β -(2,6-dimethoxy-4-alkylaryl)-ätherstrukturen mit freier (Typ 1) und verätherter (Typ 2) phenolischer Hydroxylgruppe wurde beim Erhitzen in Natronlauge gespalten; der Mechanismus der Spaltungsreaktionen wird diskutiert. Die Ergebnisse dieser Modellversuche tragen zur Kenntnis des Verhaltens von Laub- und Nadelholzligninen unter den Bedingungen der technischen Soda- und Sulfatcelluloseprozesse bei.

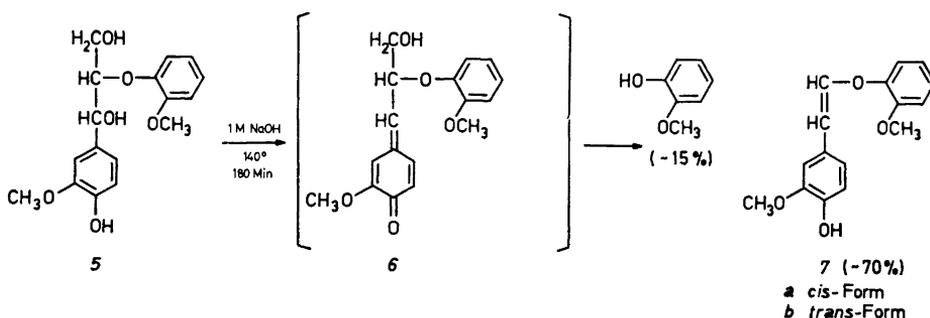
Die Lignine vieler Laubhölzer sind zu etwa gleichen Teilen aus Guajacylpropaneinheiten und Syringylpropaneinheiten aufgebaut. Wie am Lignin der Warzenbirke (*Betula verrucosa*) – einem typischen Laubholzlignin – gezeigt wurde, liegen die Syringylpropaneinheiten zum Grossteil als Aroxylreste in Arylglycerin- β -(2,6-dimethoxy-4-alkylaryl)-ätherstrukturen mit freier (1) oder verätherter (2) phenolischer Hydroxylgruppe vor.^{1a} Die Kenntnis des Verhaltens dieser Strukturen beim Erhitzen unter alkalischen Bedingungen ist daher eine der Voraussetzungen für das Verständnis des Abbaus von Laubholzligninen beim technischen Soda- und Sulfatcelluloseprozess (Erhitzen des



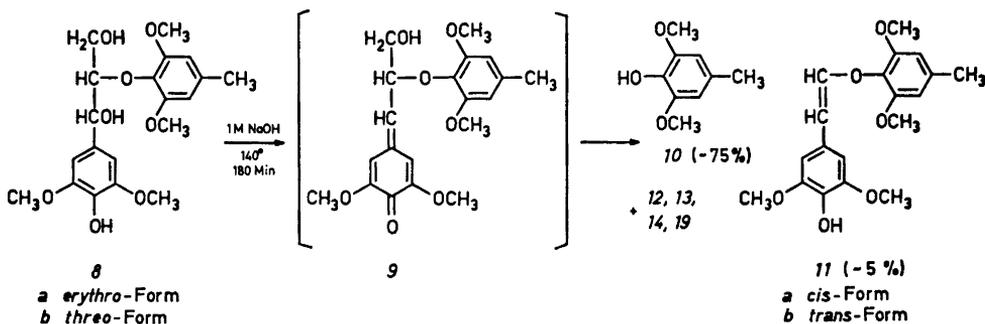
* IX. Mitteilung in der Reihe: Über das Verhalten des Lignins bei der Alkalikochung. VIII. Mitt. siehe Lit. 6b.

Holzes mit Natronlauge bzw. natriumsulfidhaltiger Natronlauge). Die den Gegenstand dieser Arbeit bildenden Abbauprobe an Modellen der Strukturtypen 1 und 2 sollen hierzu einen Beitrag liefern.

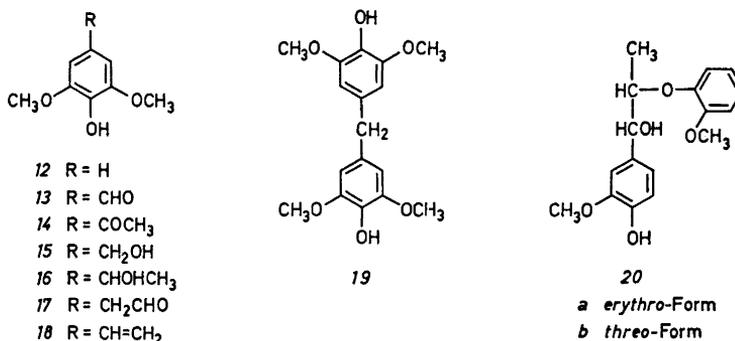
Abbau von *p*-Hydroxyaryl-glycerin- β -(2,6-dimethoxy-4-alkylaryl)-ätherstrukturen (1). Der Verlauf des alkalischen Abbaus der *p*-Hydroxyaryl-glycerin- β -(2-methoxy-4-alkylaryl)-ätherstrukturen (3) des Nadelholzlignins ist aufgrund von Modellversuchen bekannt; Strukturen vom Typ 3 sind in geringerer Frequenz auch in Laubholzligninen enthalten.^{1a} Beim Erhitzen mit Natronlauge gab die Verbindung 5 (ein Modell für den Strukturtyp 3; das Fehlen des 4-Alkylsubstituenten am Aroxyrest von 5 ist ohne wesentlichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf, vergl. Lit. 2) als Hauptprodukt (ca. 70 % d. Th.) den Styryl-aryläther 7.^{3,4}



Ein dem Modell 5 entsprechendes Verhalten konnte beim alkalischen Abbau des 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl-glycerin- β -(2,6-dimethoxy-4-methylphenyl)-äthers (8), einem Modell für den Strukturtyp 1, erwartet werden. Die *erythro*- (8a) und die *threo*- (8b) Form dieses Modells gaben jedoch beim Erhitzen in 1 M NaOH auf 140° nur geringe Mengen (~5 %) der *cis*- (11a) und der *trans*- (11b) Form des erwarteten Styryl-aryläthers. Der Abbau von 8 verlief überwiegend unter Spaltung der Alkyl-arylätherbindung, wobei als Hauptprodukt (ca. 75 % d. Th.) 2,6-Dimethoxy-4-methyl-phenol (10) entstand.



Weiters wurden geringe Mengen der Phenole 12, 13, 14 und 19 aufgefunden; aus der Arylpropan-Einheit in 8 waren vorwiegend höhermolekulare Abbauprodukte gebildet worden.



Das beim Abbau von *8b* gebildete 2,6-Dimethoxy-4-methylphenol (*10*) wurde gaschromatographisch gemessen (Tab. 1). Die für eine Reaktion erster Ordnung in bezug auf Substrat berechneten Geschwindigkeitskonstanten fallen mit der Reaktionsdauer nur wenig ab. Sie zeigen auch, dass die Geschwindigkeit des Abbaus von *8b* unabhängig von der Hydroxidionenkonzentration ist. Dies stimmt mit experimentellen Befunden zur Kinetik des alkalischen Abbaus des Modells *5* überein; der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Abbau von *5* (*threo*- oder *erythro*-Form) ist die Bildung des Chinonmethids *6*.⁵ Da der Abbau von *8b* überdies mit etwa derselben Geschwindigkeit wie der von *threo-5*⁵ verläuft, kann die Bildung des Chinonmethids *9* im langsamen Schritt des Abbaus von *8b* (oder *8a*) als gesichert angesehen werden. Auch die Isomerisierung von *threo*- und *erythro-20* in verdünnter Natronlauge verläuft über ein Chinonmethid; die etwa das zweifache der Isomerisierungsgeschwindigkeit von *20b* ($T = 119,4^\circ$; $k \simeq 2 \times 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$)^{6b} betragende Bildungsgeschwindigkeit des Chinonmethids von *20* kommt der Abbaugeschwindigkeit des Phenols *8b* ($T = 120,0^\circ$; $k \simeq 3,5 \times 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$) nahe.

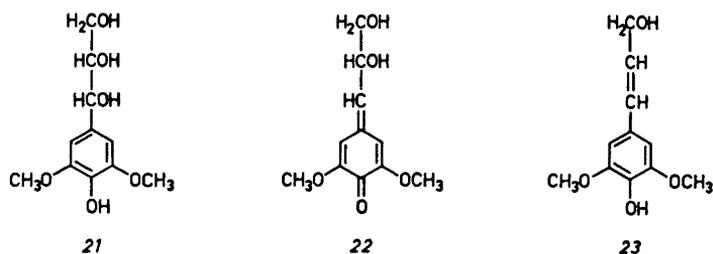
Bei der Sulfatkochung wurde *8b* mit fast der gleichen Geschwindigkeit abgebaut wie bei der Sodakochung (Tab. 1). Die bei der Sodakochung gebildeten Nebenprodukte *12*, *13*, *14*, und *19* fehlten jedoch fast vollständig. Auch hier ist Bildung des Chinonmethids *9* geschwindigkeitsbestimmend; entsprechendes wurde für die Sulfatkochung der beiden Formen von *5* und *20* gefunden.⁵

Für den Abbau des Modells *8* waren zunächst zwei mögliche Abbauewege in betracht zu ziehen, die zu einer hydrolytischen Spaltung der Alkyl-arylätherbindung führen; sie sollen anschliessend diskutiert werden.

Es ist bekannt, dass beim alkalischen Abbau des Modells *20* grössere Mengen Guajakol gebildet werden; die Bildung des Guajakols erfolgt allerdings langsam, verglichen mit der über das Chinonmethid von *20* verlaufenden Isomerisierung von *20a* bzw. *20b*.⁶ Für die Bildung von Guajakol aus *20* wurde eine intramolekulare nucleophile Substitution des Phenoxylrestes durch das Alkoxidion der benzylalkoholischen Hydroxylgruppe vorgeschlagen.^{6a} Eine entsprechende Reaktion des Methyläthers von *20* ist bekannt;³ sie folgt dem Gesetz erster Ordnung in bezug auf Substrat und Hydroxidion.⁷ Da die Ge-

schwindigkeit der Bildung von *10* beim alkalischen Abbau von *8b* von der Hydroxidionenkonzentration unabhängig ist (Tab. 1), kann dieser Weg für die Öffnung der Alkyl-arylätherbindung in *8* ausgeschlossen werden; vergl. auch die Geschwindigkeiten der Bildung von *10* aus *8b* und aus *37b* (s.u.).

Weiters war als Abbauweg von *8* eine mögliche nucleophile Substitution des Aroxyrestes im Chinonmethid *9* durch Hydroxidion inbetracht zu ziehen. Das hierbei zu erwartende Chinonmethid *22* gibt, wie durch Sodakochung von *erythro*-4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-phenylglycerin (*21*) gezeigt wurde, ein vorwiegend aus höhermolekularen Phenolen bestehendes Substanzgemisch. Letzteres ist wahrscheinlich durch *retro*-Aldolkondensation von *22* zu 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-phenylacetaldehyd (*17*) und Formaldehyd, gefolgt von Selbstkondensation von *17*, entstanden (vergl. Lit. 6a).

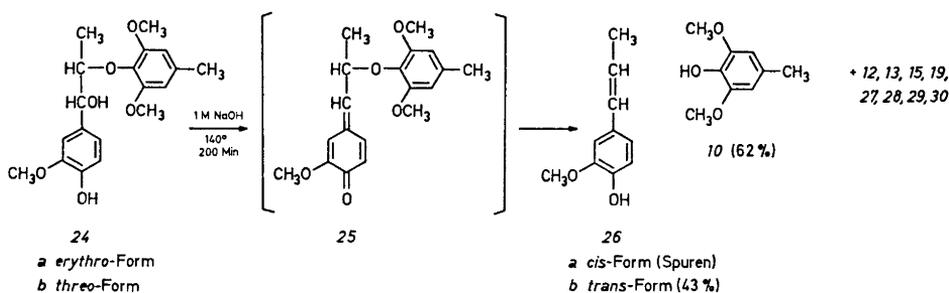


Tab. 1. Bildung von 2,6-Dimethoxy-4-methylphenol (*10*) aus *threo*-3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylglycerin- β -(2,6-dimethoxy-4-methylphenyl)-äther (*8b*) beim Erhitzen in alkalischer Lösung auf 120°.

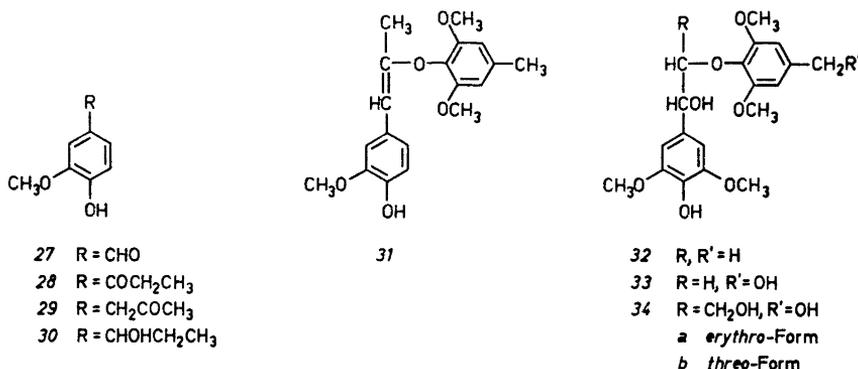
c_{NaOH} (Mol/l)	Reaktionszeit (Min)	gebildetes <i>10</i> (% d. Th.)	$k \times 10^{-3}$ (Min ⁻¹)
1	60	23,2 ^a	4,4
	68	23,3	3,9
	120	33,9 ^a	3,5
	120	32,4 ^a	3,3
	120	32,6	3,3
	123	35,8	3,6
	180	44,4 ^a	3,3
	180	42,7 ^a	3,1
	180	43,5 ^a	3,2
	189	42,1	2,9
0,3	112	36,4	4,0
	180	47,6	3,6
	285	60,5	3,3
	362	67,0	3,1
0,2 + 1 M Na ₂ S	65	24,3	4,3
	136	41,2	3,9
	207	53,3	3,7

^a Bestimmt als Acetat.

Die Zusammensetzung des beim Abbau von 8 erhaltenen Reaktionsgemisches sprach also weder für, noch gegen die Spaltung der Alkyl-arylätherbindung durch nucleophile Substitution des Chinonmethids 9. Um eine Entscheidung bezüglich dieses möglichen Abbauwegs zu treffen, wurde das Modell 24 dargestellt und alkalisch abgebaut. Da in 24 die Hydroxymethylgruppe des Modells 8 durch eine Methylgruppe ersetzt ist, war bei einer Substitution von OAr durch OH im Chinonmethid 25 die Bildung des relativ alkalistabilen Guajacylacetons (29) zu erwarten, das – im Gegensatz zur etwaigen Bildung von 17 beim Abbau von 8 – nachweisbar sein sollte (vergl. Lit. 6a).



Unter den Produkten der Sodakochung von 24 wurde Guajacylacetone (29) nur in Spuren aufgefunden. Als Hauptprodukte entstanden 10 und *trans*-Isoeugenol (26b). In geringeren Mengen wurden weiters die Phenole 12, 13, 15, 19, 26a, 27, 28, 29 und 30 nachgewiesen. Auf den Nachweis des etwa gebildeten Vinyl-aryläthers 31 wurde hier verzichtet; die gaschromatographische Untersuchung des acetylierten Reaktionsgemisches zeigte, dass schwerer flüchtige, zweikernige Reaktionsprodukte in jeweils nur geringen Mengen entstanden waren.

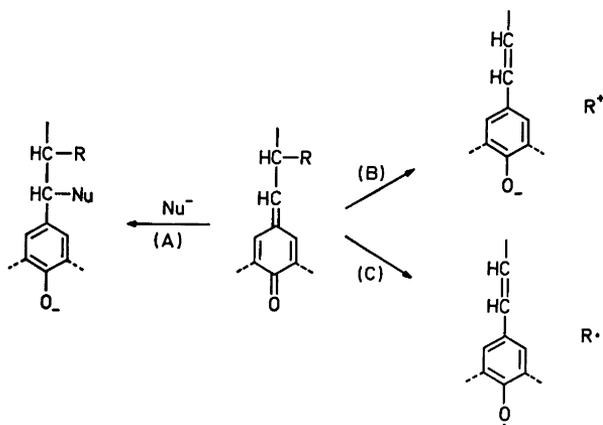


Das ebenfalls dargestellte Modell 32, in dem die Hydroxymethylgruppe der Verbindung 8 durch H ersetzt ist, gab bei der Sodakochung neben dem Haupt-

produkt *10* (75 %) 10–20 % d. Th. von jedem der folgenden Phenole: *13*, *14*, *16* und *18*, weiters die beiden Formen des Styryl-aryläthers *11* und Spuren der Phenole *12*, *15* und *19*.

Die beim Abbau der Verbindungen *24* und *32* erhaltenen Ergebnisse schliessen für diese Verbindungen – und auch für das Modell *8* – einen hydrolytischen Abbauweg, wie etwa die nucleophile Substitution von OAr durch OH⁻ in den entsprechenden Chinonmethiden, als Hauptreaktion aus. Die Spaltung der Alkyl-arylätherbindung in den Modellen vom Typ *1* ist vielmehr eine intramolekulare und, wie die Produktzusammensetzung aus dem Abbau von *24* zeigt, auch in gewissem Masse eine intermolekulare Redoxreaktion. Diese Ergebnisse ermöglichen jedoch nicht die detaillierte Angabe des Reaktionswegs; über letzteren können nur Vermutungen angestellt werden.

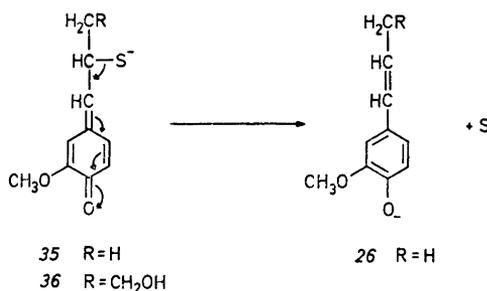
Alle bekannten Reaktionen von Chinonmethiden, die in alkalischer Lösung aus *p*-Hydroxybenzylalkoholen entstehen, führen unter Wiederausbildung des aromatischen Systems zu Phenolatanionen. Die Rearomatisierung erfolgt entweder durch Anlagerung von Nucleophilen an den Methid-Kohlenstoff des Chinonmethidsystems (Reaktionsweg A; vergl. z.B. Lit. 6a, 8, 9, 10) oder durch Heterolyse einer der von allylischen Kohlenstoffatom des Chinonmethids ausgehenden Bindungen (Reaktionsweg B; vergl. z.B. Lit. 2, 3, 4, 6a, 9, 10, 11) nach dem Schema:



Für die Spaltung der Alkyl-arylätherbindung ist also auch eine Heterolyse der allylischen C-OAr-Bindung in den Chinonmethiden der Modelle *8*, *24* und *32* inbetracht zu ziehen (Reaktionsweg B; R = 2,6-Dimethoxy-4-methylphenoxy). Sie führt zu den Phenolatanionen der *p*-Hydroxystyrole *23*, *26* und *18* sowie zum Phenoniumion von *10*. Die Verbindungen *26* und *18* wurden tatsächlich als mengenmässig bedeutende Produkte des Abbaus der Modelle *24* und *32* aufgefunden, der aus *8* zu erwartende Sinapylalkohol (*23*) ist dagegen unter den Bedingungen der Sodakochung instabil und konnte daher nicht als Abbauprodukt von *8* nachgewiesen werden. Das Phenol *10* sollte dann durch Reduktion des entsprechenden Phenoniumions beim Abbau jedes der drei Modelle (*8*, *24* und *32*) entstehen. Die gleichzeitig gebildeten Oxydations-

produkte stammen, wie insbesondere die Produktzusammensetzung aus dem Abbau von 24 zeigt, sowohl aus der Arylpropaneinheit als auch aus dem β -Aroxylrest. Die überraschend leichte Spaltbarkeit der C-OAr-Bindung in Chinonmethiden vom Typ der Verbindung 9 muss auf die *o,o*-Disubstitution des Phenoxylrestes zurückzuführen sein. Bei entsprechenden *o*-monosubstituierten Chinonmethiden ist eine analog verlaufende Spaltung der Alkyl-arylätherbindung bestenfalls eine Nebenreaktion (vergl. den Nachweis der Bildung geringer Mengen von 26 bei der Sodakochung von 20).^{6a, 10a}

Die heterolytische Spaltung der allylischen C-S Bindung in den bei der Sulfatkochung von 5 und 20 intermediär gebildeten Chinonmethiden 35 und 36 ist ebenfalls bekannt und als intramolekulare Redox-reaktion aufzufassen.¹⁰



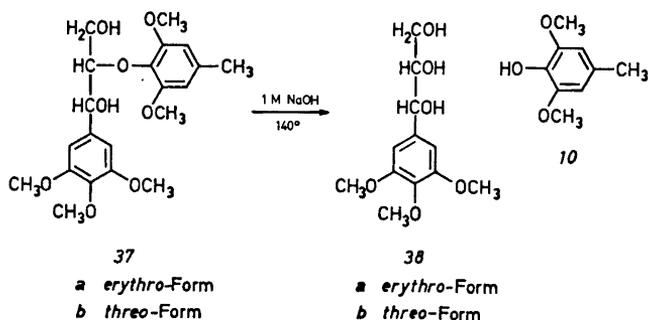
Neben einer Heterolyse der Alkyl-arylätherbindung in Chinonmethiden vom Typ der Verbindung 9, die durch den polaren Charakter des Lösungsmittels begünstigt werden sollte, kann eine Homolyse nicht ausgeschlossen werden (Abbauweg C). Es bestehen hier Analogien zum Verhalten von *p*-Chinoläthern. 4-Aryloxy-2,5-cyclohexadienone zerfallen in aprotischen Lösungsmitteln reversibel in die entsprechenden Phenoxyradikale.¹² Im Phenoxyrest 2,6-disubstituierte Chinoläther sind um etwa 5 kcal/Mol energiereicher als die in diesen Positionen unsubstituierten Verbindungen; diese Destabilisierung wurde auf sterische Einflüsse zurückgeführt.¹³ Im Aroxylrest 2,6-disubstituierte Chinonmethide vom Typ der Verbindung 9 sind vinyloge *p*-Chinoläther, was ihren spontanen Zerfall verständlich erscheinen lässt.

Vielleicht ist auch die Bildung¹⁴ von Dihydro-dehydro-diconiferylalkohol beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Guajacylglycerin- β -dihydroconiferyläther auf eine homolytische oder heterolytische Spaltung der Alkyl-arylätherbindung des entsprechenden Chinonmethids zurückzuführen.

Der für die Modelle vom Strukturtyp 1 gefundene Abbauweg sollte auch für andere, im Phenoxyrest *o,o*-disubstituierte *p*-Hydroxyaryl-glycerin- β -aryläther gelten, so beispielsweise für die in Alkyl-arylätherstrukturen verätherten phenolischen Kerne der 6,6'-Dihydroxy-5,5'-dimethoxy-biarylstrukturen und der 2-Hydroxy-3-methoxy-diarylätherstrukturen der Laubholz- und Nadelholzlignine.

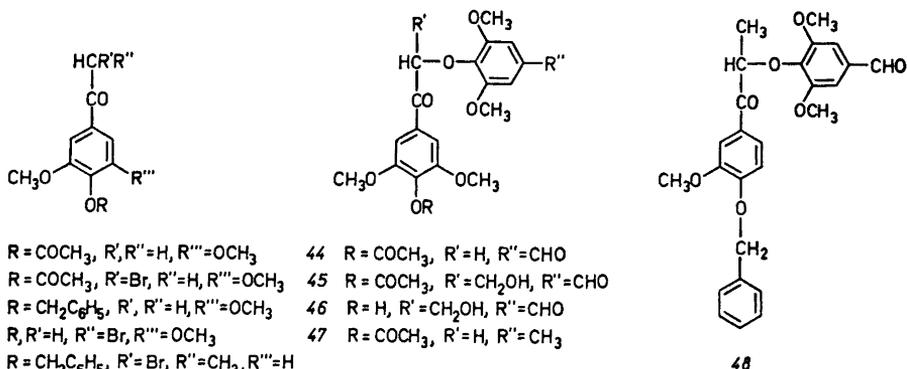
Abbau von *p*-Alkoxyaryl-glycerin- β -(2,6-dimethoxy-4-alkylaryl)-ätherstrukturen (2). *p*-Alkoxyaryl-glycerin- β -arylätherstrukturen, in denen der Aroxylrest

ein 2-Methoxy-4-alkyl-aroxyrest ist (Typ 4), werden durch Erhitzen mit Alkali über Epoxide zu den entsprechenden *p*-Alkoxyarylglycerinen und 2-Methoxy-4-alkylphenolen abgebaut.^{3,15} Die Verbindung 37*b*, ein Modell für die *p*-Alkoxyarylglycerin- β -arylätherstrukturen vom Typ 2 mit, gegenüber 4, einem zusätzlichen *o*-Methoxylsubstituenten im Aroxyrest, verhielt sich auf gleiche Weise. Die Spaltungsgeschwindigkeit, bestimmt durch gaschromatographische Messung von 10, war etwa gleich gross ($T = 139,4^\circ$, $k = 1,2 \times 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$) wie die des Methyläthers von 5*b* ($T = 139,4^\circ$, $k = 1,5 \times 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$).⁷ Neben 10 entstand als Hauptprodukt das als Acetat nachgewiesene Arylglycerin 38 (vermutlich *erythro*-Form, siehe exp. Teil).



Wie die Abbauprobe mit 37*b* zeigen, ist die Spaltungsgeschwindigkeit der Strukturen des Typs 2, verglichen mit der des Typs 1, gering. Beim alkalischen Abbau des Lignins wird also ein bedeutender Teil der Strukturen vom Typ 2 ($R =$ das β -C-Atom einer Propanseitenkette) in Strukturen vom Typ 1 umgewandelt und in Form der letzteren weiter abgebaut. Es verhält sich somit ein grösserer Teil der Arylglycerin- β -(2,6-dimethoxy-4-alkylaryl)-ätherstrukturen beim Abbau wie der Strukturtyp 1, als es aufgrund der Frequenz dieses Strukturtyps zu erwarten ist.

Darstellung der Modellverbindungen 8, 24 und 32. Die Synthese dieser Modelle lehnt sich an die von Adler und Eriksoo beschriebene Darstellung¹⁶ des Modells 5 an; die Verbindungen 39–48 wurden als Zwischenstufen dargestellt.



Über die sterische Zuordnung der beiden Formen von **8** zur *erythro*- bzw. *threo*-Reihe mit Hilfe der Protonenresonanzspektren der Triacetate wurde bereits berichtet,¹⁷ die Zuordnung der beiden Formen von **24** erfolgte auf gleiche Weise.

EXPERIMENTELLER TEIL

Abbauversuche

Arbeitsweise bei Abbauversuchen, die eine Identifizierung der Reaktionsprodukte zum Ziel hatten. Etwa 20 mg der Modellverbindung in 2 ml 1 M NaOH (**37b** in 1 M NaOH in 20-proz. Dioxan) wurden unter N₂ in einem Autoklaven mit Teflonauskleidung auf 140° erhitzt. Nach Sättigen mit CO₂ wurde 3 × mit CHCl₃ ausgezogen. Der mit Acetanhydrid-Pyridin 1:1 acetylierte Verdampfungsrückstand wurde zur gaschromatographischen Untersuchung verwendet.

Durch Ansäuern der bicarbonatalkalischen wässrigen Phase mit H₃PO₄ auf pH 1–2 und Extrahieren mit CHCl₃ wurden die sauren Reaktionsprodukte isoliert, die aber nicht weiter untersucht wurden.

Bei jedem Versuch wurde angegeben: eingesetztes Modell (mg), Reaktionsdauer (Min), Neutralprodukte (mg), saure Produkte (mg).

Abbau von 8b (23,1; 180; 19,9; 2,2). Als Acetate wurden nachgewiesen: **10** (73 %), **11a** und **11b** (Ausbeute insgesamt ~ 5 % d. Th.), **12** (Spuren), **13** (~ 5 %), **14** (~ 10 %), **19** (Spuren). Die Zuordnung der *cis*-Form für **11a** und der *trans*-Form für **11b** erfolgte durch Vergleich des gaschromatographischen Verhaltens mit dem des *cis*- und des *trans*-Acetats von **7**; das *cis*-Acetat von **7** (stereochemische Zuordnung aufgrund des Protonenresonanzspektrums) besitzt die kürzere Retentionszeit (stationäre Phase SE-30) von beiden.⁹ Die *erythro*-Form **8a** gab die gleichen Abbauprodukte wie **8b**.

Abbau von 21 (15,2; 60; 14,2; nicht bestimmt). Als Abbauprodukte wurden nachgewiesen: **13** und **14**. Der grösste Teil des Reaktionsprodukts wanderte nicht im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G; Aceton-Hexan 2:1, Sprühreagens H₂SO₄-Formalin 9:1).

Die hier verwendete höherschmelzende Form der Verbindung **21** (Schmp. 127°)¹⁸ besitzt, wie bereits früher angenommen,¹⁸ *erythro*-Konfiguration. Dies zeigt der Vergleich des Protonenresonanzspektrums des Tetraacetats der höherschmelzenden Form von **21** (Schmp. 88–89° aus Essigester-Hexan) mit dem von *erythro*-Guaajacylglycerin-tetraacetat.⁹ NMR (10 %): 2,00 (3) s, C-OCOCH₃; 2,05 (3) s, C-OCOCH₃; 2,14 (3) s, C-OCOCH₃; 2,32 (3) s, Ar-OCOCH₃; 3,85 (6) s, 2 OCH₃; 4,28 (2) d, H_γ; 5,42 (1) dt, H_β; 6,02 (1) d, H_α; 7,14 (2) s, H_{ar}. $J_{\alpha\beta} = 5,1$ Hz; $J_{\beta\gamma} = 5,7$ Hz.

Abbau von 24 (90 % *erythro*-, 10 % *threo*-Form. (22,1; 180; 19,8; 2,6). Als Acetate wurden nachgewiesen: **10** und **26b** (Hauptprodukte), weiters **12**, **13**, **15**, **19**, **26a**, **27**, **28**, **29** und **30**.

Nach einem gesonderten Abbauversuch (200 Min) wurden **10** und **26b** als Acetate gaschromatographisch bestimmt (auf einer 2 m langen, 3 Gew.-% des Trägermaterials an SE-30 enthaltenden Trennsäule; innerer Standard Anissäure-methylester, Retentionszeit (160°) 2,4 Min; Bedingungen für die Gaschromatographie siehe unten). Die Ausbeute an **10** betrug 62 %, die an **26b** 43 % d. Th.

Abbau von 32 (23,4; 120; 20,8; 3,1). Aufgefunden wurden: **10** (Hauptprodukt) **11a**, **11b**, **12** (Spuren), **13**, **14**, **15** (Spuren), **16**, **18** und **19** (Spuren).

Abbau von 37b (23,7; 1200; nicht best.; nicht best.). Die Lösung der Abbauprodukte wurde mit Essigsäure neutralisiert und zur Trockene gebracht. Nach zweimaligem Abdampfen des Rückstands mit Pyridin im Vakuum wurden 5 ml eines Gemisches von Acetanhydrid-Pyridin (1:1) zugegeben und die Suspension wurde 2 Stunden auf 85° erhitzt. Dann wurde ein Überschuss an Methanol zugesetzt und nach 30 Min das Lösungsmittelgemisch im Vakuum vertrieben. Die gaschromatographische Untersuchung des Verdampfungsrückstands zeigte, dass **10** und **38** (stereochemische Zuordnung unsicher, vergl. Lit. 15; das Massenspektrum des Triacetates zeigte mit dem eines Vergleichspräparates mit *erythro*-Konfiguration gute Übereinstimmung) als Hauptprodukte gebildet worden waren. Dünnschichtchromatographie des acetylierten Reaktionsproduktes

(Kieselgel G, Merck, Aceton-Hexan 1:2) zeigte keine langsamer als die Acetate von 37 und 38 laufende Verbindungen an und schliesst daher die Gegenwart von höhermolekularen Abbauprodukten aus.

Vergleichssubstanzen. Die Literaturangaben beziehen sich auf die Schmelzpunkts- oder Siedepunktangaben der Acetate. Letztere wurden, mit Ausnahme des Acetats von 29, aus den entsprechenden Phenolen bzw. Alkoholen mit Acetanhydrid-Pyridin dargestellt. Die Acetate sämtlicher Vergleichssubstanzen lieferten mit den angegebenen Strukturen im Einklang stehende Massenspektren. Literaturangaben (Acetate): 2,6-Dimethoxyphenol (12),¹⁹ Syringaaldehyd (13),²⁰ 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-acetophenon (14),²¹ 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzylalkohol (15),²² 4,4'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetramethoxy-diphenylmethan (19),²³ *cis*-Isoeugenol (26a),²⁴ *trans*-Isoeugenol (26b),²⁴ Vanillin (27),²⁵ 4-Hydroxy-3-methoxy-propiofenon (28),²⁶ 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanon (29),²⁷ 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-propanol (30).²⁸ Die Acetate der Verbindungen 10, 16, 18 und 33 waren bisher nicht beschrieben worden.

Acetat von 10. Aus 2,6-Dimethoxy-4-methyl-phenol (10)²⁰ mit Pyridin-Acetanhydrid. Farblose Nadeln vom Schmp. 77–78° aus Äther-Pentan.

Diacetat von 16. Aus 1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-äthanol (16)²⁹ mit Acetanhydrid-Pyridin. Farbloses Öl, Kp. 100–110°/0,01 Torr.

Acetat von 18. Das 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-styrol (18) ist bekannt.³⁰ Ein Vergleichspräparat für das Acetat von 18 wurde durch Decarboxylierung von Acetylsinapinsäure³¹ nach dem für die Darstellung von 4-Acetoxy-3-methoxy-styrol beschriebenen Verfahren²⁶ dargestellt. Gelbes Öl, Kp. 90–95°/0,005 Torr. Das Acetat von 18 konnte präparativ nicht vollkommen von Begleitsubstanzen befreit werden; das Vergleichsspektrum wurde mit einer geringen Menge von gaschromatographisch gereinigter Substanz aufgenommen.

Triacetat von erythro-38. Aus *erythro-21*¹⁸ mit Dimethylsulfat-KOH in wässrigem Methanol. Das so erhaltene farblose Harz gab mit Acetanhydrid-Pyridin ein gaschromatographisch einheitliches, öliges Triacetat. Für das Molekülion des Triacetats von *erythro-38* wurde eine Masse von 384,1407 gefunden (ber. für C₁₈H₂₄O₉: M = 384,1420).

Gaschromatographie. Gerät: Perkin-Elmer Modell 900. *Trennsäule:* aus nichtrostendem Stahl, 2 m lang, äusserer Durchmesser 0,3 cm. *Trägermaterial:* Chromosorb G, gewaschen mit Säure, behandelt mit Dimethyldichlorsilan. *Stationäre Phase:* Silikonelastomer SE-30, 3 Gew.-% des Trägermaterials. *Arbeitstemperaturen:* Injektor 250°, Trennsäule 160–255°, 5° per Min oder 160° bzw. 240° isotherm. *Trägergas:* N₂, Strömungsgeschw. 25 ml per Min. *Retentionszeiten der Acetate:* (Min). *T* = 160°: 10, 5,5; 12, 3,6; 13, 10,0; 14, 14,3; 15, 21,3; 16, 22,1; 18, 8,3; 26a, 6,8; 26b, 5,5; 27, 4,6; 28, 10,3; 29, 9,1; 30, 14,3. *T* = 240°: 8b, 38,9; 11a, 18,7; 11b, 24,2; 19, 17,9; 21, 7,6; 24b, 17,2; 32, 24,3; 37b, 29,1; 38, 4,3.

Identifizierung der Abbauprodukte. Mikrogrammengen der acetylierten Abbauprodukte wurden nach der gaschromatographischen Trennung in Kapillaren aufgefangen. Die Bedingungen der Gaschromatographie entsprechen den oben angegebenen, es wurde aber ein Perkin-Elmer Modell 880 Gerät mit einer 2 m langen Trennsäule (äusserer Durchmesser 6 mm) verwendet. Die mit einem AEI MS 20 Massenspektrometer (Elektronenstossionenquelle, Elektronenenergie 70 eV) aufgenommenen Massenspektren dieser Fraktionen wurden mit den mit dem gleichen Gerät aufgenommenen Spektren der synthetisch erhaltenen Verbindungen verglichen; im Falle des Acetats von 11 genügte der Vergleich mit dem Acetat von 7.

Massenspektren von 11a und 11b. Aufgenommen mit einem AEI MS 902 Massenspektrometer. *Elektronenenergie:* 70 eV. *Ionenquellentemperatur:* 120°.

Teilmassenspektrum von 11a. Nur Ionen mit einer Massenzahl von ≥ 100 und einer relativen Intensität von ≥ 10 wurden beachtet. *m/e, rel. Int.:* 388,35; 346, 100; 345, 11; 318, 48; 286, 13; 179, 17; 168, 16; 167, 18; 165, 12; 121, 13.

Teilmassenspektrum von 11b. Intensitätsgrenzen und Massenbereich wie bei 11a. *m/e, rel. Int.:* 388, 48; 346, 100; 345, 13; 318, 34; 286, 12; 179, 16; 168, 16; 167, 18; 165, 10; 121, 11. Die Masse des Molekülions wurde zu 388,1482 bestimmt (ber. für C₂₁H₂₄O₇: 388,1522). Die erheblich stärkere Fragmentierung des Molekülions der *cis*-Form 11a ist bemerkenswert.

Kinetische Messungen. siehe Best. von Guajakol;⁷ nur abweichende Bedingungen sind angegeben: Abbau in 1 M NaOH oder 1 M NaOH, enthaltend 1 Mol Na₂S/l, von 37b in 1 M NaOH in Dioxan-H₂O 1:4. Autoklav mit Tefloneinsatz. Ansäuern auf pH 5,5–6.

Bestimmung von 10 als Acetat. Der Rückstand des CHCl_3 -Auszugs der neutralisierten Kochlauge wurde mit 0,2 ml Pyridin-Acetanhydrid 1:1 acetyliert (48 Stunden, 25°). Dann wurde Methanol (2 ml) zugegeben und nach 30 Min bei 50°/1–2 Torr eingeeengt. Rückstand gelöst in 1 ml CHCl_3 , davon 1 μl zur gaschromatographischen Best.

Gaschromatographie. Siehe oben; davon abweichend: *Stationäre Phase:* Silikonelastomer XE-60, 5 Gew.-% des Trägermaterials. *Arbeitstemperaturen:* Trennsäule 170° (Best. von 10) oder 200° (Best. von 10 als Acetat). *Retentionszeiten (Min) T = 170°:* 2,4,5-Trimethylphenol (innerer Standard) 4,2; 10, 8,6. *T = 200°:* 2,4,5-Trimethylphenol-acetat, 1,5; Acetat von 10, 4,6. Berechnung über Standardkurven.

Die Ergebnisse des Abbaus von 8b sind in Tab. 1 angegeben. Für 37b wurde gefunden (Reaktionstemperatur 139,4° \pm 0,1°; Reaktionszeit 120 Min): 14,3 % und 14,8 % 10 $k = 1,19$ und $1,24 \times 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$.

Synthesen

4-Acetoxy-3,5-dimethoxy- α -brom-acetophenon (40). Zu einer Lösung von 10 g 4-Acetoxy-3,5-dimethoxy-acetophenon²¹ in 150 ml CHCl_3 wurden 6,7 g Br_2 in 50 ml CHCl_3 getropft. Die Reaktionslösung wurde mit wässr. Na-dithionit, NaHCO_3 und H_2O gewaschen. Farblose Kristalle (10,6 g) vom Schmp. 127–128° (Lit.²¹ Schmp. 122–125°). (Gef.: C 45,54; H 4,37. Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Br}$ (317,14): C 45,44; H 4,13.)

4-Hydroxy-3,5-dimethoxy- α -brom-acetophenon (42). Eine CHCl_3 -Lösung von 18 g 14²² in 150 mg CHCl_3 wurde, wie oben beschrieben, bromiert. Aus Äthanol kristallisierten 6,7 g schwach gefärbte Kristalle vom Schmp. 118–120°. (Gef.: C 44,00; H 4,25; Br 28,24. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Br}$ (275,12): C 43,66; H 4,03; Br 29,05. NMR (10 %): 3,94 (6) s, 2 OCH_3 ; 4,38 (2) s, CH_2 ; 7,25 (2) s, H_{ar} .)

4-Acetoxy-3,5-dimethoxy- α -(4-formyl-2,6-dimethoxy-phenoxy)-acetophenon (44). Ein Gemisch, bestehend aus 29 g 40, 20 g 13, 20 g K_2CO_3 und 10 g KJ in 250 ml Aceton wurde zwei Stunden am Rückfluss erhitzt. Aus wässr. Essigsäure kristallisierten 22,5 g 44 vom Schmp. 165–167°. (Gef.: C 59,88; H 5,45. Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_9$ (418,41): C 60,28; H 5,30.)

4-Acetoxy-3,5-dimethoxy- α -(2,6-dimethoxy-4-methyl-phenoxy)-acetophenon (47). Ein Gemisch, bestehend aus 1,0 g 40, 600 mg 10 und 200 mg KJ in 10 ml Aceton wurde, wie vorangehend beschrieben, umgesetzt. Farblose Kristalle (560 mg) vom Schmp. 112–114° (Äthanol). (Gef.: C 62,01; H 6,05. Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (404,42): C 62,37; H 5,98.)

1-(4-Acetoxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-(4-formyl-2,6-dimethoxy-phenoxy)-3-hydroxy-1-propanon (45). Zu einer Lösung von 22,5 g 44 in 80 ml Dimethylsulfoxid wurden 2,5 g K_2CO_3 und 1,7 g Paraformaldehyd (mittlerer Polymerisationsgrad 40) gegeben. Die Lösung wurde über Nacht unter N_2 geschüttelt. Farblose Kristalle (13,5 g) vom Schmp. 148–149° (Essigester). (Gef.: C 58,79; H 5,53. Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ (448,43): C 58,93. H 5,39.)

2-(4-Formyl-2,6-dimethoxy-phenoxy)-3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanon (46). Eine Lösung von 8 g 45 und 3 g Piperidin in 100 ml Äthanol wurde eine Stunde am Rückfluss erhitzt. Farblose Kristalle (5,1 g) vom Schmp. 158–161° (Essigester). (Gef.: C 59,30; H 5,68. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_9$ (406,40): C 59,11; H 5,46.)

1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-(4-hydroxymethyl-2,6-dimethoxyphenoxy)-1,3-propanediol (34). Die Verbindung 45 (12 g) wurde in Tetrahydrofuran bei 50° mit LiAlH_4 (5 g) reduziert (4 Stunden). Das ölige Reaktionsprodukt kristallisierte zum Teil aus Essigester-Hexan; Schmp. (*threo-Form 34b*) nach zweimaligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch 154–155°. (Gef.: C 58,33; H 6,43. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_9$ (410,43): C 58,53; H 6,39.)

Tetraacetat von 34b. Prismen vom Schmp. 104–105° aus Essigester-Hexan. (Gef.: C 57,95; H 5,90. Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_{13}$ (578,58): C 58,13; H 5,92.) NMR (15 %): 1,91 (3) s, α - oder γ - OCOCH_3 ; 1,94 (3) s, α - oder γ - OCOCH_3 ; 2,03 (3) s, α' - OCOCH_3 ; 2,24 (3) s, Ar-OCOCH_3 ; 3,72 (6) s, 2 OCH_3 ; 3,75 (6) s, 2 OCH_3 ; ca. 4,18 (2) m, H_γ ; ca. 4,48 (1) m, H_β ; 4,97 (2) s, H_α ; 6,08 (1) d, H_α ; 6,53 (2) s, H_{ar} am Phenoxyrest; 6,67 (2) s, H_{ar} am Phenylrest. $J_{\alpha\beta} = 6,0 \text{ Hz}$.

Die Mutterlauge von 34b wurde nach Abdampfen des Lösungsmittels auf einer Kieselgelsäule (Silicic acid, Mallinckrodt; Benzol-Essigester 1:2) chromatographiert. Dabei trennten die Diastereomeren teilweise auf, und zwar in schneller laufendes *threo-34* und langsamer laufendes *erythro-34*. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus wässr.

Äthanol wurden insgesamt 1,9 g *34a* und 0,55 g *34b* erhalten. Die *erythro*-Form *34a* schmilzt bei 178–180° (Äthanol-H₂O). (Gef.: C 58,50; H 6,52. Ber. für C₂₀H₂₆O₈ (410,43): C 58,53; H 6,39.)

Tetraacetat von *34a*. Farblose, kugelförmige Drusen vom Schmp. 86–87° (wässr. Äthanol). (Gef.: C 57,88; H 5,85. Ber. für C₂₈H₃₄O₁₃ (578,58): C 58,13; H 5,92.) NMR (15 %): 1,92 (3) s, γ -OCOCH₃; 2,05 (3) s, α' -OCOCH₃; 2,09 (3) s, α -OCOCH₃; 2,25 (3) s, 4-OCOCH₃; 3,71 (6) s, 2 OCH₃; 3,75 (6) s, 2 OCH₃; *ca.* 4,32 (2) m, H; *ca.* 4,57 (1) m, H; 4,96 (2) s, H; 6,03 (1) d, H; 6,50 (2) s, H_{ar} am Phenoxyrest; 6,61 (2) s, H_{ar} am Phenylrest. $J_{\alpha\beta} = 4,9$ Hz.

erythro-1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-(2,6-dimethoxy-4-methyl-phenoxy)-1,3-propandiol (8a). Eine Suspension von 100 mg *34a* in 5 ml Essigester-Äthanol 3:2 wurde nach Zusatz von 50 mg 10 % Pd/C hydriert. Aus Essigester-Hexan kristallisierten 54 mg *8a* in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 147–149° (Umwandlung bei 105°). (Gef.: C 60,78; H 6,64. Ber. für C₂₆H₂₈O₈ (394,43): C 60,90; H 6,64.)

Tetraacetat von *8a*. Rhomboedrische Stäbchen vom Schmp. 154,5–155° aus Äthanol. (Gef.: C 59,87; H 6,41. Ber. für C₂₆H₃₂O₁₁ (520,55): C 59,99; H 6,20.)

threo-1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-(2,6-dimethoxy-4-methyl-phenoxy)-1,3-propandiol (8b). Eine Suspension von 3,0 g *34b* und 100 mg 10 % Pd/C in 40 ml Äthylenglykol-monomethyläther wurde hydriert. Aus Essigester-Hexan kristallisierten 2,45 g *8b* in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 147–149°. Ein Gemisch von *8a* und *8b* zeigte Schmelzpunktsdepression. (Gef.: C 60,76; H 6,63. Ber. für C₂₆H₂₈O₈ (394,43): C 60,90; H 6,64.)

Tetraacetat von *8b*. Farblose Nadeln vom Schmp. 141,5° aus Essigester-Hexan. (Gef.: C 59,89; H 6,32. Ber. für C₂₆H₃₂O₁₁ (520,55): C 59,99; H 6,20.)

threo-1-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-2-(2,6-dimethoxy-4-methyl-phenoxy)-1,3-propandiol (37b). Aus *8b* mit Dimethylsulfat-KOH.³³ Farblose Kristalle vom Schmp. 79–81° aus Essigester-Hexan.

Triacetat von *37b*. Farblose Prismen vom Schmp. 122° (Essigester-Hexan).

Hydrierung von *46* (in Äthanol mit 10 % Pd/C). Führt zu einem vorwiegend aus *8b* und *34b* bestehenden Gemisch.

1-(4-Benzoyloxy-3-methoxyphenyl)-2-(4-formyl-2,6-dimethoxy-phenoxy)-1-propanon (48). Zu einer Lösung von 2,0 g *13* und 1,2 g *K-tert.*-butanolat in 10 ml Dimethylsulfoxid wurden 3,5 g *1-(4-Benzoyloxy-3-methoxyphenyl)-2-brom-1-propanon (43)*, wurde auch in einer isomeren Form vom Schmp. 96–97°, feine Nadeln aus Essigester-Hexan, erhalten; für die andere Form war ein Schmp. von 86–87° gefunden worden³³) gegeben. Das Gemisch wurde 30 Min unter Schütteln auf 80° erwärmt. Das Keton *48* kristallisierte aus wässrigem Methylglykol und wurde 2× aus Essigester-Hexan umgelöst. Feine, farblose Nadeln (1,22 g) vom Schmp. 101–102°. (Gef.: C 69,30; H 5,92. Ber. für C₂₆H₂₆O₇ (450,47): C 69,32; H 5,82.)

1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2,6-dimethoxy-4-methyl-phenoxy)-1-propanol (24). Eine Lösung von 0,90 g *48* in 50 ml Essigester (3:7) wurde in Gegenwart von 0,35 g 10 % Pd/C hydriert. Das Reaktionsprodukt wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt (Kieselgel HF 254, Merck; Aceton-Hexan 1:1). Isomergemisch, 626 mg, *ca.* 65 % *threo*- und 35 % *erythro*-Form.

Ein Teil des Reaktionsproduktes wurde auf analytischen Dünnschichtplatten (Kieselgel HF 254, Aceton-Hexan 1:2, 4× entwickelt) in langsamer laufende *threo*-Form und in schneller laufende *erythro*-Form getrennt. Beide Formen sind gaschromatographisch (Acetate) einheitliche, zähe farblose Öle; sie wurden durch die Diacetate charakterisiert.

Diacetat von *24a*. Zähes, farbloses Öl. NMR (5 %): 1,29 (3) d, H γ ; 2,17 (3) s, C-OCOCH₃; 2,28 (3) s, Ar-OCOCH₃; 2,30 (3) s, Ar-CH₃; 3,76 (6) s, 2 OCH₃; 3,80 (3) s, OCH₃; 4,41 (1) dqu, H β ; 5,90 (1) d, H α ; 6,35 (2) H_{ar} am Phenoxyrest; *ca.* 6,90 (3) m, H_{ar} am Phenylrest. $J_{\alpha\beta} = 3,6$ Hz; $J_{\beta\gamma} = 6,5$ Hz.

Diacetat von *24b*. Farblose Prismen vom Schmp. 104–105° aus Essigester-Hexan (Exakte Massenbestimmung am Molekülion. Gef.: M = 432,1765. Ber. für C₂₃H₂₈O₈: M = 432,1784.) NMR (3 %): 1,13 (3) d, H γ ; 1,95 (3) s, C-OCOCH₃; 2,28 (6) s, Ar-CH₃ und Ar-OCOCH₃; 3,78 (6) s, 2 OCH₃; 3,81 (3) s, OCH₃; 4,42 (1) dqu, H β ; 5,94 (1) d, H α ; 6,38 (2) s, H_{ar} am Phenoxyrest; *ca.* 7,01 (3) m, H_{ar} am Phenylrest. $J_{\alpha\beta} = 6,6$ Hz, $J_{\beta\gamma} = 6,5$ Hz. Für die Protonen des α -Acetoxyrests von *1-(4-Acetoxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-(2,6-dimethoxy-4-trans-propenylphenoxy)-propanol* wurden δ -Werte von 1,28 (*erythro*-

Form) bzw. 1,13 (*threo*-Form) beobachtet.³⁴

1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-(4-hydroxymethyl-2,6-dimethoxyphenoxy)-1-äthanol (33). Aus 44 (567 mg) mit LiAlH₄ (0,8 g) in THF (1 Stunde Rückfluss). Farblose Kristalle (396 mg) vom Schmp. 132–133° (Essigester-Hexan). (Gef.: C 59,86; H 6,41. Ber. für C₁₉H₂₄O₄ (380,38): C 60,00; H 6,36.)

1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-(2,6-dimethoxy-4-methyl-phenoxy)-1-äthanol (32). Aus 215 mg 33, suspendiert in 50 ml Äthanol, wurden durch Hydrierung unter Zusatz von 40 mg 10 % Pd/C 122,5 mg 32 in Form feiner, farbloser Nadeln vom Schmp. 97–98° (Essigester-Hexan) erhalten. (Gef.: C 62,81; H 6,61. Ber. für C₁₉H₂₄O₇ (364,38): C 62,62; H 6,64.)

Diacetat von 32. Rhomben vom Schmp. 127–128° (Essigester-Hexan). NMR (5 %): 2,09 (3) s, C–OCOCH₃; 2,30 (6) s, Ar–CH₃ und Ar–OCOCH₃; 3,69 (12) s, 4 OCH₃; 4,20 (2) d, H_β; 6,00 (1) t, H_α; 6,36 (2) s, H_{ar} am Phenoxyrest; 6,59 (2) s, H_{ar} am Phenylrest. *J* = 6,0 Hz.

Die Verbindung 32 wurde auch durch Reduktion von 47 mit LiAlH₄ in THF in 70-proz. Ausbeute erhalten.

Protonenresonanzspektren: 60 MHz; Tetramethylsilan als innerer Standard; in CDCl₃; δ-Werte.

Die Elementaranalysen wurden unter Leitung von Herrn Dr. J. Zak am Mikroanalytischen Laboratorium am Inst. f. physik. Chemie der Univ. Wien ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. Adler sei für wertvolle Diskussionen, Herrn Dipl. Ing. J. Bäckström, Frl. Ing. G. Karlsson und Herrn Ing. H. Gaber für experimentelle Mitarbeit gedankt. Diese Arbeit wurde von der Westvaco Corp., New York, sowie durch ein Stipendium von *Cellulosaindustriens stiftelse för skoglig forskning samt utbildning* unterstützt.

LITERATUR

1. a. Larsson, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **25** (1971) 647; b. Erickson, M., Larsson, S. und Miksche, G. E. *Ibid.* **27** (1973) 127.
2. Nimz, H. *Chem. Ber.* **99** (1966) 2638.
3. Gierer, J. und Norén, I. *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 1713.
4. Adler, E., Falkehag, I., Marton, J. und Halvarson, H. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1313.
5. Miksche, G. E. *et al. In Vorbereitung.*
6. a. Johansson, B. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 924; b. Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 4137.
7. Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 3275.
8. Hästbacka, K. *Soc. Sci. Fennica Commentationes Phys.-Math.* **26** (1961).
9. Johansson, B. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 289.
10. a. Brunow, G. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 1444; b. *Ibid.* **26** (1972) 1123.
11. Adler, E., Marton, J. und Falkehag, I. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1311.
12. Becker, H. D. *J. Org. Chem.* **30** (1965) 982. Cooper, C. D., Blanchard, H. S. und Finkbeiner, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 3996.
13. Mahoney, L. R. und DaRooge, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 890.
14. Nimz, H. *Angew. Chem.* **78** (1966) 821.
15. Gierer, J. und Norén, I. *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 1976.
16. Adler, E. und Eriksoo, E. *Acta Chem. Scand.* **9** (1955) 341.
17. Erickson, M. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 3085.
18. Nimz, H. *Chem. Ber.* **98** (1965) 315.
19. Græbe, C. und Hess, H. *Ann. Chem.* **340** (1905) 232.
20. Freudenberg, K. und Hübner, H. H. *Chem. Ber.* **85** (1952) 1181.
21. Brit. Pat. 1.188.480 (Zambeletti, Dr. L., S.p.A.); citiert in *Chem. Abstr.* **73** (1970) 3660.
22. Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 70.
23. Richtzenhain, H. *Ber.* **77** (1944) 409.
24. Boedecker, F. und Volk, H. *Ber.* **64** (1931) 61.

25. Tiemann, F. und Nagai, N. *Ber.* **11** (1878) 647.
26. Riegel, B. und Witcoff, H. *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 1913.
27. von Wacek, A. *Ber.* **77** (1944) 85.
28. Roberti, P. C., York, R. F. und MacGregor, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 5760.
29. Arlt, H. G., Gross, S. K. und Schuerch, C. *Tappi* **41** (1958) 64.
30. Lustre, A. O. und Issenberg, P. *J. Agr. Food Chem.* **17** (1969) 1387.
31. Gadamer, J. *Ber.* **30** (1897) 2330.
32. Bradley, W. und Robinson, R. *J. Chem. Soc.* **1928** 1541.
33. Adler, E., Delin, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 1035.
34. Wallis, A. F. A. *Austr. J. Chem. Im Druck.*

Eingegangen am 2. November 1972.