

## Die direkte Umsetzung von Phenolen mit Dimethylsulfoxid Methylthiomethylierung von Anilinen und Phenolen, 6. Mitt.<sup>1, 2</sup>

Von

**P. Claus, N. Vavra und P. Schilling**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. Februar 1971)

### *Reactions of Phenols with Dimethyl Sulfoxide*

It is demonstrated that phenols are methylthiomethylated by mere refluxing in *DMSO*. Also under these conditions methylthiomethylation occurs preferably in *o*-positions to the phenolic hydroxyl group. It is assumed that a similar mechanism is valid as proposed for methylthiomethylation of phenols and anilines with "activated" *DMSO*. Compared with other methods known as yet, higher amounts of phenyl methylthiomethyl ethers are formed but slowly decomposed under the given conditions.

Es wird gezeigt, daß Phenole durch Umsetzung mit *DMSO* bei dessen Siedetemperatur auch ohne Zusatz aktivierender Stoffe methylthiomethyliert werden. Es tritt auch unter diesen Bedingungen stark bevorzugt Methylthiomethylierung am *o*-C-Atom zur phenolischen Hydroxylgruppe ein. Es wird angenommen, daß auch hier der für Methylthiomethylierungen von Phenolen und Anilinen mit „aktiviertem“ *DMSO* vorgeschlagene Mechanismus wirksam ist. Verglichen mit bisher bekannten Methoden, tritt unter den Bedingungen der direkten Umsetzung eine verstärkte Bildung von Phenyl-methylthiomethyläthern ein, die allerdings bei den gegebenen Reaktionsbedingungen allmählich wieder zersetzt werden.

Eine kürzlich erschienene Arbeit über eine Reaktion von aromatischen Hydroxyaldehyden mit Dimethylsulfoxid<sup>3</sup> veranlaßt uns, eigene Ergebnisse über ähnliche Umsetzungen bekanntzugeben.

<sup>1</sup> 5. Mitt.: P. Claus, *Mh. Chem.* **102**, 913 (1971).

<sup>2</sup> Teile dieser Arbeit wurden im Rahmen eines Vortrags über „Methylthiomethylation of Methoxyphenols“ anlässlich des 158. ACS National Meetings, Division of Cellulose, Wood and Fiber Chemistry, im September 1969 in New York referiert.

<sup>3</sup> J. Doucet, D. Gagnaire und A. Robert, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **268**, 1700 (1969).

Die Umsetzung von Phenolen mit Dimethylsulfoxid (*DMSO*) unter Zusatz von aktivierenden Agentien zu o-Methylthiomethylphenolen ist bereits in mehreren Arbeiten beschrieben worden (siehe z. B.<sup>1, 4, 5</sup> sowie weitere Literaturangaben in<sup>1</sup>). Die mechanistische Analogie zur Oxydation von Alkoholen mit *DMSO*<sup>6, 7</sup> ist mehrfach herausgestellt worden.

Da gewisse Alkohole (bes. Benzylalkohole) von *DMSO* bei höheren Temperaturen auch ohne Zusatz von aktivierenden Agentien zu den entsprechenden Carbonylverbindungen oxydiert werden können<sup>8, 9</sup>, lag es nahe, auch die Umsetzung von Phenolen in siedendem *DMSO* zu versuchen.

### Diskussion der Ergebnisse

Es zeigte sich an Hand von zahlreichen Beispielen (siehe Tab. 1), daß Phenole durch Umsetzung in siedendem *DMSO* auch ohne Zusatz von weiteren Reagentien methylthiomethyliert werden können. Andere Methoden unter Verwendung von aktivierenden Agentien führen zwar meist zu höheren Ausbeuten (siehe z. B.<sup>1</sup>), doch verdient die bevorzugte Umsetzung zu o-Methylthiomethylphenolen in Anbetracht der drastischen Reaktionsbedingungen ebenso Beachtung wie das Ausmaß der Umsetzungen, verglichen mit der geringen Reaktivität von Alkoholen (mit Ausnahme von Benzylalkoholen) unter vergleichbaren Bedingungen.

Die Umsetzungen wurden durch einfaches Kochen unter Rückfluß in überschüss. *DMSO* durchgeführt. Die Ausbeuten lassen sich meist erhöhen, wenn die flüchtigen Zersetzungsprodukte des *DMSO* durch kontinuierliche Destillation entfernt werden, um ein zu starkes Absinken der Siedetemp. des Gemisches zu verhindern. Die Reaktion setzt je nach dem verwendeten Phenol zwischen 120° und 180° ein (acidere Phenole reagieren meist bei den niedrigeren Temperaturen). Auch die weitere Reaktionsführung sowie das Ausmaß der Zersetzung von überschüssigem Sulfoxid ist stark von der Struktur des eingesetzten Phenols abhängig, so daß keine allgemeine optimale Reaktionsdauer angegeben werden kann.

Die isolierten Reinprodukte wurden durch ihre NMR-Spektren sowie durch Vergleich mit Literaturangaben über authentische Verbindungen, soweit diese schon beschrieben waren<sup>1, 4, 5</sup>, charakterisiert. Es wurden

<sup>4</sup> M. G. Burdon und J. G. Moffatt, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4656 (1965); **88**, 5855 (1966).

<sup>5</sup> K. E. Pfitzner, J. P. Marino und R. A. Olofson, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4658 (1965).

<sup>6</sup> K. E. Pfitzner und J. G. Moffat, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3027 (1963).

<sup>7</sup> J. D. Albright und L. Goldman, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4214 (1965).

<sup>8</sup> V. J. Traynelis und W. J. Hergenrother, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 298 (1964).

<sup>9</sup> T. Sato, A. Takatsu, Y. Saito, T. Tohyama und K. Hata, Bull. Chem. Soc. Japan **41**, 221 (1968) und frühere Arbeiten.

folgende Produkttypen aufgefunden: 2-Methylthiomethylphenole (**a**), 2,6-Dimethylthiomethylphenole (**b**), 4-Methylthiomethylphenole (**c**), Phenyl-methylthiomethyläther (**d**), 2-methylthiomethyl-substituierte Phenyl-methylthiomethyläther (**e**), Methylthiomethylester (**f**) sowie einige andere Produkte, die in Tab. 1 angeführt sind. Nicht aufgefunden wurden Cyclohexadienone<sup>1, 4, 5</sup> sowie Benzoxathiane<sup>4, 5</sup>.

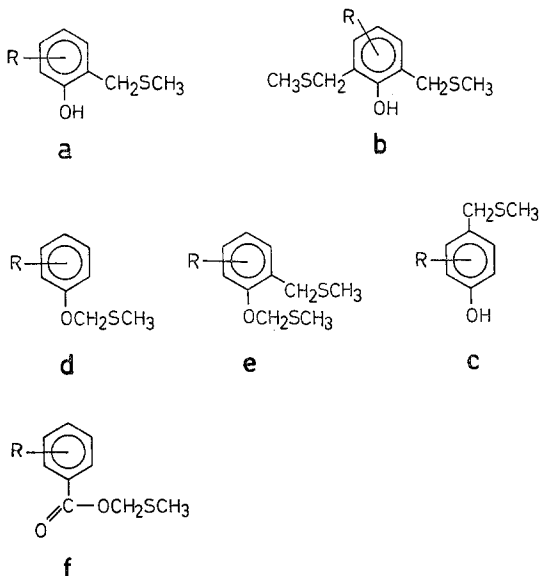


Tabelle 1. Produkte der Umsetzungen von Phenolen in siedendem Dimethylsulfoxid

Ausgangsphenole	Reaktionsdauer (Stdn.)	Produkte*	Ausb., (%)
Phenol ( <b>1</b> )	30	2- <i>Mt</i> -phenol ( <b>1a</b> )	14
		2,6-Di- <i>Mt</i> -phenol ( <b>1b</b> )	16
		4- <i>Mt</i> -phenol ( <b>1c</b> )	2
	6	O- <i>Mt</i> -phenol ( <b>1d</b> )	10
		O,2-Di- <i>Mt</i> -phenol ( <b>1e</b> )	4
o-Kresol ( <b>2</b> )	10	6- <i>Mt</i> -o-kresol ( <b>2a</b> )	14
		4- <i>Mt</i> -o-kresol ( <b>2c</b> )	3.5
p-Kresol ( <b>3</b> )	10	2- <i>Mt</i> -p-kresol ( <b>3a</b> )	18
		2,6-Di- <i>Mt</i> -p-kresol ( <b>3b</b> )	8
2,4-Dimethylphenol ( <b>4</b> )	8	2,4-Dimethyl-6- <i>Mt</i> -phenol ( <b>4a</b> )	17
		O- <i>Mt</i> -2,4-dimethylphenol ( <b>4d</b> )	14
		O,6-Di- <i>Mt</i> -2,4-dimethylphenol ( <b>4e</b> )	6

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Ausgangs- phenole	Reaktionsdauer (Std.n.)	Produkte *	Ausb., (%)
o-Nitrophenol (5)	8	6- <i>Mt</i> -o-nitrophenol (5a)	22
		O- <i>Mt</i> -o-nitrophenol (5d)	2
p-Nitrophenol (6)	20	2- <i>Mt</i> -p-nitrophenol (6a)	25
		2,6-Di- <i>Mt</i> -p-nitrophenol (6b)	13
		O- <i>Mt</i> -p-nitrophenol (6d)	3
		O,2-Di- <i>Mt</i> -p-nitrophenol (6e)	0.5
Kreosol (7)	7.5	6- <i>Mt</i> -kreosol (7a)	11
		O- <i>Mt</i> -kreosol (7d)	26
		O,6-Di- <i>Mt</i> -kreosol (7e)	8
Vanillin (8)**	16	6- <i>Mt</i> -vanillin (8a)	26
		O- <i>Mt</i> -vanillin (8d)	2
		O,6-Di- <i>Mt</i> -vanillin (8e)	2
		4,6-Di- <i>Mt</i> -guajacol (14)	1
o-Chlorphenol (9)	1.5	3-Chlorsalicylaldehyd (15)	12
6,6'-Dikreosolmethan (10)	8	6- <i>Mt</i> -kreosol (7a)	11
4-n-Propyl-6-formyl- guajacol (11)	12	4-n-Propyl-6- <i>Mt</i> -guajacol (16a)	60†
		4-n-Propyl-O,6-di- <i>Mt</i> -guajacol (16e)	10†
4-n-Propyl-6-hydroxy- methylguajacol (12)	60††	4-n-Propyl-6- <i>Mt</i> -guajacol (16a)	13
		4-n-Propyl-6-formylguajacol (11)	10.5
		$\alpha,\beta$ -Di-(2-hydroxy-3-methoxy- 5-n-propylphenyl)-äthan (17)	4
		4-n-Propyl-O,6-di- <i>Mt</i> -guajacol (16e)	22
Vanillinsäure (13)	8	Vanillinsäure- <i>Mt</i> -ester (13f)	23
		6- <i>Mt</i> -vanillinsäure- <i>Mt</i> -ester [ <i>Mt</i> -ester von (13a)]	5
		O- <i>Mt</i> -vanillinsäure- <i>Mt</i> -ester [ <i>Mt</i> -ester von (13d)]	6

\* *Mt* = Methylthiomethyl (CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>-).

\*\* Siehe auch <sup>3</sup>.

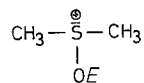
† Ausb. abgeschätzt auf Grund des NMR-Spektrums des Rohdestillats (ohne präp. Trennung der Produkte).

†† Bei 130° (ohne Rückfluß).

### Zum Mechanismus der Umsetzung

Für die Umsetzung von Phenolen mit *DMSO* und geeigneten aktivierenden Agentien wurde von *Burdon* und *Moffatt*<sup>4</sup> ein Mechanismus vorgeschlagen, der — allerdings ohne bewiesen zu sein — allgemein angenommen wurde (nähere Erläuterungen siehe auch<sup>1</sup>). Ein Argument für

diesen Mechanismus, der eine intramolekulare Umlagerung eines Phenoxy-methylsulfonium-methylids einschließt, stellt die Bildung von o-Methylthiomethylphenolen dar, die auch dann fast ausschließlich eintritt, wenn die p-Stelle ebenfalls frei ist. Dies kann auch bei den hier berichteten Umsetzungen von Phenolen in siedendem *DMSO* festgestellt werden, so daß auch hier ein ähnlicher Mechanismus angenommen werden kann. Für die Bildung der p-Methylthiomethylphenole, die bei der Umsetzung in siedendem *DMSO* doch in etwas größeren Mengen als bei anderen Methoden entstehen, dürfte ein Angriff durch intermediär entstehende  $(\text{CH}_3\text{S}=\text{CH}_2)^+$ -Ionen verantwortlich sein<sup>4, 5</sup>. Die Andeutung in der Arbeit von *Doucet*<sup>3</sup>, daß o-Methylthiomethylphenole durch Reaktion der Phenole mit Zersetzungsprodukten des *DMSO*, wie insbesondere Dimethylsulfid, entstehen könnten, kann unseres Erachtens nicht zutreffen. Allenfalls könnte eine Art *Mannich*kondensation mit Formaldehyd und Methylmercaptan (beides Zersetzungsprodukte von *DMSO*) in Erwägung gezogen werden, doch gelang uns nicht, solche Kondensationen bei vergleichbaren Bedingungen in nennenswertem Ausmaß durchzuführen oder durch Zusatz eines Überschusses eines anderen Mercaptans zu einer Umsetzung eines Phenols in siedendem *DMSO* auch nur geringe Mengen eines entsprechenden Alkylthiomethylphenols nachzuweisen.



## 18

Der angenommene Mechanismus setzt eine Aktivierung des *DMSO* durch Bildung einer reaktiven Sulfonium-Zwischenstufe **18** voraus. Bei den hier beschriebenen Umsetzungen wird kein weiteres Reagens zugesetzt, welches eine solche Aktivierung bewirken könnte. Es muß angenommen werden, daß protoniertes *DMSO* (**18**,  $E = \text{H}$ ) die Rolle der reaktiven Zwischenstufe übernimmt. Die geringere Reaktivität dieser Zwischenstufe bei Substitution am Sulfonium-Schwefelatom durch angreifendes Phenol (entsprechend der geringeren Abgangstendenz von Hydroxylion gegenüber der von Gruppen, wie sie für andere reaktive Sulfonium-Zwischenstufen **18** diskutiert werden) könnte durch die hohe Reaktionstemperatur ausgeglichen werden.

Für diese Annahme spricht auch die Beobachtung, daß die Zersetzung des *DMSO* während der Umsetzung und die Methylthiomethylierung des eingesetzten Phenols offenbar parallel laufen: solange keine Zersetzungsprodukte des *DMSO* (z. B. infolge zu niedriger Reaktions-

temperatur) gebildet werden, läßt sich auch keine Bildung von Methylthiomethylphenolen feststellen. Es ist bekannt, daß die Zersetzung von *DMSO* durch anwesende acide Verbindungen begünstigt wird<sup>10</sup>. Dies trifft auch bei Anwesenheit von Phenolen zu, wobei offenbar auch die Acidität des eingesetzten Phenols das Ausmaß der Zersetzung beeinflusst. Es ist weiters bekannt, daß Phenole mit *DMSO* 1 : 1- bzw. 2 : 1-Assoziate bilden (zusammenfassende Literaturangaben siehe<sup>11</sup>), die vermutlich als H-verbrückte Ionenpaare vorliegen. Bei der Umsetzung von *DMSO* mit Alkoholen hingegen reicht deren geringe Acidität offenbar nicht mehr aus, um den Sulfoxid-Sauerstoff zu protonieren und so die reaktive Zwischenstufe zu bilden.

Aniline können durch einfaches Kochen in *DMSO* nicht methylthiomethyliert werden; bei der Methylthiomethylierung von Phenolen in siedendem *DMSO* behindert ein Zusatz von Basen die Reaktion. In beiden Fällen stehen keine Protonen für die primäre Protonierung des Sulfoxids zur Verfügung. Andererseits bringt ein Zusatz von starken Protonensäuren bei der Methylthiomethylierung von Phenolen keine Vorteile, vermutlich weil der zweite Schritt, die Substitution am Schwefelatom von **18** ( $E = H$ ), infolge der Protonierung der Hydroxylgruppe des angreifenden Phenols behindert wird.

Die Methylthiomethylierung von Phenolen in siedendem *DMSO* ergibt höhere Ausbeuten an Phenyl-methylthiomethyläthern (Typ **d** und **e**) als andere Methoden. Wir glauben, daß auch diese Produkte aus der Zwischenstufe der Phenoxy-sulfoniumylide durch 1.2-Verschiebung gebildet werden. Die höheren Ausbeuten können darin eine Erklärung finden, daß bei den gegebenen hohen Reaktionstemperaturen die 1.2-Verschiebung gegenüber der symmetrieerlaubten 1.5-Umlagerung<sup>12</sup>, welche hier zu den *o*-Methylthiomethylphenolen führt, an relativer Bedeutung gewinnt (siehe z. B. auch<sup>13</sup>).

#### Weitere Bemerkungen zu einzelnen Umsetzungen

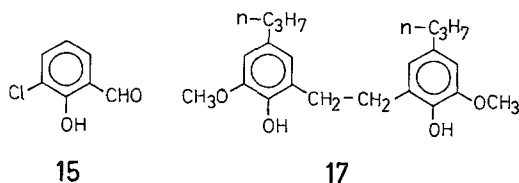
*o*-Chlorphenol (**9**) verhielt sich abweichend; als einziges isolierbares Produkt konnte 3-Chlorsalicylaldehyd (**15**) identifiziert werden. Pentachlorphenol wurde unverändert zurückgewonnen (im Gegensatz zu seinem Verhalten bei Umsetzung mit dem *Pfitzner-Moffatt*-Reagens<sup>4</sup>).

<sup>10</sup> V. J. Traynelis und W. L. Hergenrother, *J. Org. Chem.* **29**, 221 (1964).

<sup>11</sup> D. Martin, A. Weise und H. J. Nielas, *Angew. Chem.* **79**, 340 (1967).

<sup>12</sup> J. E. Baldwin, R. E. Hackler und D. P. Kelly, *Chem. Comm.* **1968**, 538.

<sup>13</sup> J. E. Baldwin und R. E. Hackler, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3646 (1969); J. E. Baldwin und F. J. Urban, *Chem. Comm.* **1970**, 165; J. E. Baldwin, J. de Bernardis und J. E. Patrick, *Tetrahedron Letters* **1970**, 353.



Formylgruppen und o-Hydroxymethylgruppen (insbesondere in o-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe) können durch eine Methylthiomethylgruppe substituiert werden (siehe Tab. 1: **14** aus **8**, **16 a** und **16 e** aus **11** bzw. **12**), wie schon in einer früheren Arbeit gefunden wurde<sup>14</sup>. Für die Bildung von **17** aus **12** könnte ein radikalischer Ablauf verantwortlich sein. Ähnlich wie Formyl- und Hydroxymethylgruppen in o-Stellung kann auch eine o-ständige Benzylgruppe durch eine Methylthiomethylgruppe substituiert werden (z. B. Bildung von **7 a** aus **10**; zum Mechanismus siehe<sup>1, 14</sup>).

Bei der Umsetzung von Phenol (**1**) in siedendem *DMSO* werden zu Beginn der Reaktion hauptsächlich die Äther **1 d** und **1 e** gebildet (Maximum der gaschromatographisch festgestellten Konzentration an **1 d** im Reaktionsgemisch nach etwa 10 Stdn.: 20–25% d. Th.; danach sinkt sie — offenbar infolge von Zersetzung — allmählich wieder ab).

Vanillinsäure (**13**) lieferte beträchtliche Mengen an Methylthiomethylestern. Es zeigte sich in einigen orientierenden Versuchen, daß Methylthiomethylester von Carbonsäuren, die bisher durch Umsetzung dieser Säuren mit „aktiviertem“ *DMSO* erhalten werden konnten<sup>15–17</sup>, durch einfaches Kochen der Säuren in *DMSO* zugänglich sind, vor allem wenn die entstehenden Zersetzungsprodukte des *DMSO* kontinuierlich abdestilliert werden (Benzoesäure lieferte 53%, o-Methylbenzoesäure 42%, Veratrumsäure 63% und o-Chlorbenzoesäure 3,5% des entsprechenden Methylthiomethylesters); ein analoger Mechanismus wie bei der Oxydation von Alkoholen mit *DMSO* bzw. der Methylthiomethylierung von Phenolen muß angenommen werden. Die  $pK_a$ -Werte von Phenolen und Carbonsäuren sind in *DMSO* einander ziemlich ähnlich<sup>11</sup>, so daß verständlich wird, daß bei der Umsetzung von Vanillinsäure (**13**) die Esterbildung mit der Methylthiomethylierung bzw. mit der Ätherbildung durchaus konkurrieren kann, ja sie sogar übertrifft.

<sup>14</sup> P. Claus, Mh. Chem. **99**, 1034 (1968).

<sup>15</sup> L. Horner und P. Kaiser, Ann. Chem. **626**, 19 (1959).

<sup>16</sup> W. R. Sorensoen, J. Org. Chem. **34**, 978 (1959).

<sup>17</sup> K. Onodera, S. Hirano, N. Kashimura und T. Yajima, Tetrahedron Letters **1965**, 4327.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Arbeitsweise:* 50 mMol des betreffenden Phenols (oder der Carbonsäure) wurden in 50 ml absol. *DMSO* (Trocknung über  $\text{CaH}_2$  oder Molekularsieb 4 A) gelöst, und die Mischung wurde zum Sieden erhitzt (Reaktionszeit: siehe Tab. 1). In manchen Fällen wurden die entstehenden Zersetzungsprodukte des *DMSO* kontinuierlich abdestilliert; bei der Darstellung der Methylthiomethylester (Typ **f**) bewirkt dies eine wesentliche Ausbeutenerhöhung. Die Aufarbeitung erfolgte durch Eingießen der meist dunkel gefärbten Reaktionsmischung in Wasser und Extraktion der Produkte mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Die Auftrennung der Produkte wurde den jeweiligen Erfordernissen angepaßt. In vielen Fällen wurden zunächst phenolische von nichtphenolischen Produkten durch Extraktion abgetrennt. Die Auftrennung der Fraktionen erfolgte durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel PF<sub>254+366</sub> von Merck; Laufmittel Benzol/Eisessig/Wasser 10:1:1 oder 4:2:1 [organische Phase] oder  $\text{CHCl}_3$ /Triäthylamin 100:1) oder Säulenchromatographie auf Kieselgel (Korngröße 0.05—0.2 mm; Laufmittel Benzol).

Die so erhaltenen Produkte wurden jeweils im Ölpumpenvakuum (etwa 0.4 Torr) im Kugelrohr destilliert und durch Aufnahme der IR- und NMR-Spektren identifiziert. Die meisten der erhaltenen Produkte wurden bereits in der Literatur beschrieben<sup>1, 4, 5, 14</sup>. Nicht beschrieben wurden bisher die untenstehend angeführten Produkte (Öle, mit Ausnahme von **17** und der *Mt*-Ester von **13 a** und **13 d**).

Die in Tab. 1 angegebenen Ausb. beziehen sich zumeist auf chromatographisch isolierte und redestillierte Produkte; sie sind nicht als optimal anzusehen.

Die gaschromatographische Verfolgung der Bildung von *O-Mt*-phenol **1 d** erfolgte auf Trimethylolpropan-tripelargonat als stationäre Phase (15% auf Celit 545; Trägergas  $\text{N}_2$ ; Säulentemperatur 160°).

*NMR-Daten neuer Produkte* (in ppm, bezogen auf *TMS* als Standard; Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$ ; Signale (bis auf die der Aromatenprotonen) Singletts; in Klammer Protonenzahl:

4-*Mt*-phenol (**1 c**): 1.92 (3), 3.55 (2), 5.5 (1), 6.6—7.4 (4).

*O-Mt*-phenol (**1 d**): 2.19 (3), 5.06 (2), 6.8—7.5 (5).

*O.2-Di-Mt*-phenol (**1 e**): 1.98 (3), 2.26 (3), 3.66 (2), 5.14 (2), 6.7—7.4 (4).

*O-Mt-2.4-dimethylphenol* (**4 d**): 2.18 (6), 2.24 (3), 5.1 (2), 6.6—7.05 (3).

*O.6-Di-Mt-2.4-dimethylphenol* (**4 e**): 2.04 (3), 2.30 (9), 3.71 (2), 5.0 (2), 6.7—7.05 (2).

Vanillinsäure-*Mt*-ester (**13 f**): 2.30 (3), 4.0 (3), 5.37 (2), 6.0 (1), 6.85—7.8 (3).

6-*Mt*-vanillinsäure-*Mt*-ester (*Mt*-ester von **13 a**)\*: 2.11 (3), 2.34 (3), 3.81 (2), 3.98 (3), 5.44 (2), 6.4 (1), 7.6—7.8 (2).

*O-Mt*-vanillinsäure-*Mt*-ester (*Mt*-ester von **13 d**)\*: 2.28 (3), 2.35 (3), 4.00 (3), 5.36 (2), 5.45 (2), 7.0—7.8 (3).

*o*-Methylbenzoesäure-*Mt*-ester: 2.29 (3), 2.61 (3), 5.26 (2), 7.0—8.05 (4).

Veratrumsäure-*Mt*-ester: 2.30 (3), 3.88 (6), 5.38 (2), 6.8—7.8 (3).

*o*-Chlorbenzoesäure-*Mt*-ester: 2.28 (3), 5.35 (2), 7.2—8.0 (4).

$\alpha,\beta$ -Di-2-hydroxy-3-methoxy-5-n-propylphenyl-äthan (**17**): Schmp. 97 bis 98° (Petroläther); 0.9—2.5 (7; Multiplett), 2.9 (4), 3.85 (6), 5.7 (2), 6.6 (4).

\* Aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ .



Die NMR-Aufnahmen wurden von Frl. *H. Martinek* durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. *K. Kratzl* danken wir für sein großes Interesse und die großzügige Förderung dieser Arbeit. Der Westvaco Pulp and Paper Co., New York, sind wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.