

## Substituierte Guajacole und methoxylhaltige Chinonmethide als Modelle für die Ligninchemie

Von

H. Hemetsberger\* und D. Knittel\*\*

Aus dem Institut für Organische Chemie  
und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 26. Februar 1971)

### *Substituted Guaiacols and Methoxyl-containing Quinone Methides as Models in Lignin Chemistry*

Derivatives of 6-tert.-butylguaiacol, and cyclic acetals structurally related to p-hydroxybenzaldehyde were prepared as precursors of methoxyl-containing quinone methides, and their oxidation to quinone methides studied (IR, NMR, and UV data are given).

Dehydrodiisoeugenol and dihydrodehydro-diisoeugenol, when treated with K-tert.-butylate at 120—140°, give strong UV-absorption bands at 328 m $\mu$  which are assigned to a quinonoid form of the anions.

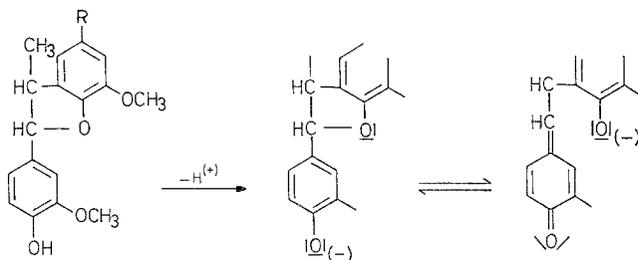
Als Vorstufen für methoxylhaltige Chinonmethide wurden Derivate des 6-tert.-Butylguajacols und cyclische Acetale, die sich vom p-Hydroxybenzaldehyd ableiten, dargestellt und ihre Oxidation zu Chinonmethiden untersucht (IR-, NMR- und UV-Daten sind angegeben).

Dehydrodiisoeugenol und Dihydrodehydrodiisoeugenol geben mit K-tert.-Butylat und 120—140° starke UV-Absorptionen bei 328 m $\mu$ , die einer chinoiden Form der Anionen zugeordnet wurden.

Bei der alkalischen Hydrolyse der beiden Ligninmodelle Dehydrodiisoeugenol (1) und Dihydrodehydrodiisoeugenol (2) war bisher unklar, ob der Angriff des Hydroxylions den Benzofuranring primär zum Benzylalkoholderivat öffnet, aus dem erst durch Wasserspaltung die Chinonmethide 1 a und 2 a entstehen, oder ob daneben noch direkt aus dem Phenolat die chinoiden Form durch „Tautomerie“ entstehen kann<sup>1</sup>.

Neue Anschriften: \* Org.-Chemie II, Ruhr-Universität Bochum, D-463 Bochum. \*\* Kernforschungsanstalt, D-517 Jülich.

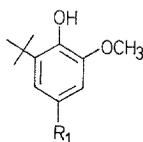
<sup>1</sup> J. Gierer und I. Noren, Acta Chem. Scand. 16, 1713, 1976 (1962).



- 1:** R = CH=CH—CH<sub>3</sub>  
**2:** R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>  
**1 a:** R = CH=CH—CH<sub>3</sub>  
**2 a:** R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

Der Nachweis der direkten Bildung der Chinonmethidstruktur sollte bei Verwendung einer nicht-nucleophilen Base durch Messung der UV-Absorption möglich sein.

Zur Prüfung dieser Annahme war es notwendig, verschiedene Guajacolderivate als Modellverbindungen darzustellen und sie in Chinonmethide überzuführen. Deren UV-Daten sollten zur Einengung des bei der Messung an **1** und **2** zu erwartenden Wellenlangensbereiches dienen, da die von anderen Autoren an einigen methoxylhaltigen Chinonmethiden gemessenen Maxima ( $\lambda_{\text{max}}$  von 300—340 m $\mu$ ) einen zu großen Bereich überstreichen<sup>2, 3, 4</sup>.

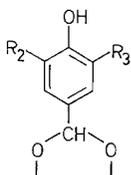


- 3:** R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>  
**4:** R<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
**5:** R<sub>1</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>  
**6:** R<sub>1</sub> = Isopropyl  
**7:** R<sub>1</sub> = Allyl  
**8:** R<sub>1</sub> = Propenyl  
**9:** R<sub>1</sub> = CHO  
**10:** R<sub>1</sub> = CH<sub>2</sub>OH  
**11:** R<sub>1</sub> = CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
**12:** R<sub>1</sub> = CHCl<sub>2</sub>  
**13:** R<sub>1</sub> = CHBr<sub>2</sub>

<sup>2</sup> E. Adler und B. Stenemur, Chem. Ber. **89**, 291 (1955).

<sup>3</sup> J. C. Pew, W. C. Connors und A. Kumishi, Chimie et Biochimie de la Lignine. Actes du Sympos. Internat. Grenoble, **1964**, 229.

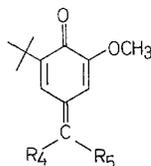
<sup>4</sup> K. Freudenberg und H. K. Werner, Chem. Ber. **97**, 579 (1964).



**14:** R<sub>2</sub> = tert. Butyl, R<sub>3</sub> = OCH<sub>3</sub>

**15:** R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = OCH<sub>3</sub>

**16:** R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = Br



**17:** R<sub>4</sub> = R<sub>5</sub> = H

**18:** R<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>5</sub> = H

**19:** R<sub>4</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>5</sub> = H

**20:** R<sub>4</sub> = R<sub>5</sub> = CH<sub>3</sub>

**21:** R<sub>4</sub> = Vinyl, R<sub>5</sub> = H

**22:** R<sub>4</sub> = Cl, R<sub>5</sub> = H

**23:** R<sub>4</sub> = Br, R<sub>5</sub> = H

+ = tert. Butyl.

Um bei der Oxidation der Guajacole Dimerisierung zu Diphenylderivaten zu vermeiden<sup>5</sup>, mußte ein sperriger, oxidationsbeständiger Substituent in die zweite ortho-Stellung zum Hydroxyl eingeführt werden. Es wurden daher geeignete Guajacolderivate und methoxylhaltige Chinonmethide synthetisiert.

Die Verbindungen 3—5 konnten isomerenfrei durch Umsetzung der 4-Alkylguajacole mit tert. Butylalkohol/Bortrifluoridätherat erhalten werden, die Isopropylverbindung 6 wurde über das 4-Lithiumderivat dargestellt. Die Eugenol- und Vanillinderivate 7—9 wurden analog der Synthese des Syringaaldehyds nach *Pearl*<sup>6</sup> synthetisiert. Die Allyl—Propenylumlagerung (7 → 8) wurde hiebei modifiziert, da die Verwendung von K-tert.-Butylat in Dimethylsulfoxid bessere Ausbeuten ergab. Durch Reduktion des Aldehydes 9 mit Lithiumaluminiumhydrid wurde der Alkohol 10 und daraus der Äther 11 erhalten. Ein bei der Reduktion auftretendes Nebenprodukt konnte als 1.2-Di-(6-tert.-butylguajacyl)-äthan identifiziert werden.

Die cyclischen Acetale 14—16 wurden aus den Aldehyden nach *Ceder*<sup>7</sup> dargestellt. Sie sind sehr labil und hydrolyseempfindlich und werden auch durch Alkali schnell gespalten. Die Benzaldihalogenide 12 und 13 wurden durch Umsetzung von 9 mit PX<sub>5</sub> dargestellt, konnten aber wegen ihrer großen Unbeständigkeit nicht völlig aldehydfrei erhalten werden.

Die Struktur aller Modellverbindungen wurde durch IR- und NMR-Spektren gesichert.

<sup>5</sup> H. Musso, U. v. Gizycki, H. Krämer und H. Döpp, Chem. Ber. **98**, 3952 (1965).

<sup>6</sup> I. A. Pearl, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1746 (1948).

<sup>7</sup> O. Ceder, Arkiv Kemi **6**, 523 (1954).

Den Spektren der 6-tert.-Butylguajacole ist die scharfe Hydroxylbande bei 3540—3590  $\text{cm}^{-1}$  gemeinsam, wie sie für nichtassoziiierende Phenole zu erwarten ist. In den Verbindungen 3—8 tritt weiters eine für 4-alkylierte Phenole charakteristische Bande bei 1150—1160  $\text{cm}^{-1}$  auf<sup>8</sup>. Die Absorption der tert. Butylgruppe ist bei 1370 und 1390  $\text{cm}^{-1}$  zu finden. Der sicherste Beweis für das Eintreten der tert. Butylgruppe in die 6-Stellung liegt in der Verschiebung der Methoxybande nach 1069—1075  $\text{cm}^{-1}$ , die in unsubstituierten Guajacolen bei 1032—1042  $\text{cm}^{-1}$  auftritt.

Im NMR liegt das Singlett der tert.-Butylprotonen bei  $\delta$  1.37—1.41, das Methoxylsignal bei  $\delta$  3.85—3.95; das Signal der Protonen der phenolischen Hydroxylgruppe tritt stets als scharfes Singlett im Bereich von  $\delta$  5.65—5.96 auf ( $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{CCl}_4$ ). Die Dioxolanprotonen von 14 zeigen im NMR 2 überlagerte Triplets bei  $\delta$  4.02 und 3.99, während bei den Acetalen 15 und 16 für die Athylenbrucke nur ein Singlett auftritt.

Zur Darstellung der Chinonmethide wurden Oxidationsversuche in  $10^{-4}$ - bis  $10^{-5}$ -molarer Lösung vorgenommen und die UV-Absorption über einen längeren Zeitraum verfolgt, um Aufschluß über die Stabilitäten der Oxidationsprodukte zu erhalten. Im Gegensatz zu den kristallinen Di-terti.-butylchinonmethiden von E. Müller<sup>9</sup> zeigte sich, daß der stabilisierende Einfluß der Methoxy—tert. Butyl-Gruppierung zu gering ist. Es konnten daher nur 10—15proz. Lösungen der Chinonmethide 18—21 (in  $\text{CCl}_4$ , Cyclohexan, Benzol) erhalten werden. Bei höheren Konzentrationen trat Polymerisation ein; das Chinonmethid 17 ist nur kurzzeitig im UV nachweisbar. Molekulargewichtsbestimmungen an 18—21, unmittelbar nach der Darstellung durchgeführt, ergaben bereits Werte von 400—600. Die IR- und UV-Spektren der Lösungen beweisen jedoch eindeutig die Chinonmethidstruktur (keine OH-Bande, C=O-Doppelbande bei 1660 und 1621  $\text{cm}^{-1}$ ).

Bei Oxidationsversuchen mit aktivem Bleidioxid in Benzol zeigte Dunkelfärbung der Lösungen, daß Polymerisation der gebildeten Chinonmethide eintrat, ehe das gesamte Phenol umgesetzt war; als Endprodukt wurden nur gelbbraune, amorphe Produkte mit Molekulargewichten von 1500—3500 erhalten. Bei Oxidationen mit alkalischem K-Ferricyanid in  $10^{-2}$ -molaren Lösungen war kurzzeitig eine Grünfärbung zu beobachten, die von den methoxylhaltigen Aroxyradikalen verursacht wurde, vgl.<sup>10</sup>

In der folgenden Tabelle sind die  $\lambda_{\text{max}}$  der untersuchten Chinonmethide angegeben in  $\mu$ .

<sup>8</sup> D. D. Shrewsbury, Spectrochim. Acta **16**, 1924 (1960).

<sup>9</sup> E. Müller, R. Mayer, U. Heilmann und K. Scheffler, Ann. Chem. **645**, 66 (1965).

<sup>10</sup> J. Petranek, J. Pilar und D. Doskocilova, Tetrahedron Letters **21**, 1979 (1967).

Tabelle 1

Nr.	CCl <sub>4</sub>	Benzol	Cyclohexan	log ε
<b>17</b>	300—302	—	297—298	—
<b>18</b>	311—313	314—316	302—304	4.31
<b>19</b>	313—315	315—316	306—308	4.27
<b>20</b>	315—316	316—317	316—317	4.22
<b>21</b>	350—353	351—353	346—348	4.54
<b>22</b>	—	—	331—332	ca. 4.2
<b>23</b>	323—324	—	322—324	ca. 4.4

Die UV-Maxima von **18—21** in CCl<sub>4</sub> werden durch Zusatz von tert. Butylalkohol (bis zu 75proz.) nach 318—320 m $\mu$  verschoben.

Die Oxidation der Verbindung **3** ergab als Endprodukt das Stilbenochinon **24** (vgl. die Oxidation des 2,6-Dimethylcreosols<sup>11</sup>), aus dem Aldehyd **9** wurde ein Diphenochinon **25** erhalten, vgl.<sup>12, 13</sup>.

Zur Untersuchung der Umwandlung **1**  $\rightarrow$  **1 a** (bzw. **2**  $\rightarrow$  **2 a**) wurden Lösungen von **1** und **2** in absol. tert. Butylalkohol ( $8 \cdot 10^{-5}m$ ) mit K-tert.-Butylat kurz auf 120—160° C erhitzt, rasch gekühlt, um das Gleichgewicht zwischen Phenolat und Chinonmethid einzufrieren, und das UV-Spektrum gegenüber einer gleichmolaren, nichterhitzten Lösung aufgenommen. Dabei wurden starke Absorptionen im Bereich von 327—329 (**1 a**) bzw. 328—330 m $\mu$  (**2 a**) beobachtet, die nach 2 Stunden auf etwa 39% abnahmen. Beim Ansäuern derartiger Lösungen konnte das Ausgangsmaterial nahezu quantitativ zurückgewonnen werden. Als einzige Reaktion, außer der Einstellung des Gleichgewichtes **1**  $\rightleftharpoons$  **1 a**, ist unter den Versuchsbedingungen nur die Bildung eines Stilbens möglich, dessen Anion aber nach *Voykowitsch* in Alkohol bei 311 m $\mu$  absorbiert<sup>14</sup>. Die hier gefundenen Maxima, die hohen Extinktionen, die keiner phenolischen Verbindung zuzuordnen sind, sowie die gute Übereinstimmung mit den an den Chinonmethiden **18—21** gefundenen Werten sind ein deutlicher Hinweis, daß die direkte Bildung von Chinonmethidstrukturen beim alkalischen Abbau des Dehydrodiisoeugenols in Betracht gezogen werden muß.

### Experimenteller Teil

Die Synthesen und UV-Messungen wurden unter Reinststickstoff durchgeführt.

Chromatographie: Dünnschicht auf Kieselgel G (Merck) mit CHCl<sub>3</sub>/Äthanol 100 : 1, Säulenchromatographie an Kieselgel Merck 0.05—0.20 mit

<sup>11</sup> *K. Fries* und *E. Brandes*, Ann. Chem. **542**, 48 (1939).

<sup>12</sup> *K. Ley*, Angew. Chem. **70**, 5019 (1957).

<sup>13</sup> *F. R. Hewgill* und *B. S. Middleton*, J. Chem. Soc. [London] **1965**, 2914.

<sup>14</sup> *A. v. Wacek* und *A. Voykowitsch*, Holzforsch. **22**, 77 (1968).

Benzol/Äthanol 100 : 3, Gaschromatographie auf 5% SE-30 und 6% Cyclohexandimethanolsuccinat auf Chromosorb W bei 120—150° C.

Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman DU- bzw. DB-Spektralphotometer (Maxima sind in  $m\mu$  angegeben), die IR-Spektren mit einem Beckman IR 5-A-Spektralphotometer (in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$ ) und die NMR-Spektren mit einem Varian A 60 A-Gerät mit *TMS* als innerem Standard aufgenommen.

Für alle stabilen Verbindungen wurden befriedigende Analysen für C, H und Methoxyl erhalten.

#### *Synthese der 4-n-Alkyl-6-tert.-butylguajacole (3—5)*

Zu 0.06 Mol 4-Alkylguajacol, gelöst in 50 ml absol. Äther, wurden 100 ml Bortrifluorid-ätherat gegeben. Bei 55—65° wurden 0.1 Mol absol. tert. Butylalkohol zuge tropft. Nach 1 Stde. wurde auf Eiswasser gegossen, die org. Phase abgetrennt, eingedampft, und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Zuerst wurde die Lösung mit 1*n*-, dann mit 2*n*-NaOH gewaschen; die Produkte wurden mit *Claisen*-Alkali (KOH/Methanol/ $\text{H}_2\text{O}$  1 : 2 : 1) extrahiert und nach dem Ansäuern in Benzol aufgenommen. Destillation im Vak. lieferte hellgelbe Öle, die durch Tiefkühlung weiße Kristalle ergaben.

#### *2-Methoxy-4-methyl-6-tert.-butylphenol (3)*

Ausb. 70% d. Th., Sdp.<sub>0,6</sub> 86—88°,  $n_D^{20} = 1.5153$ , Schmp. 15—16° (*P.Ä.*) (Lit.<sup>15</sup> 21°).

UV: 278—279 ( $\log \epsilon = 3.30$ ), 282—285 (Schulter), in Cyclohexan.

#### *2-Methoxy-4-äthyl-6-tert.-butylphenol (4)*

Ausb. 73% d. Th., Sdp.<sub>0,1</sub> 91—94°,  $n_D^{20} = 1.5125$ , Schmp. 16—17° (*P.Ä.*).

UV: 278—280 ( $\log \epsilon = 3.44$ ), 286—287 (Schulter), in Cyclohexan.

#### *2-Methoxy-4-propyl-6-tert.-butylphenol (5)*

Ausb. 75% d. Th., Sdp.<sub>0,5</sub> 100—103°,  $n_D^{20} = 1.5087$ , Schmp. 18—20° (*P.Ä.*).

UV: 279—281 ( $\log \epsilon = 3.36$ ), 283—285 (Schulter), in Cyclohexan.

NMR von **3—5** ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  6.69—6.71 (1H), 6.43—6.54 (1H), 5.80—5.91 (1H), 3.49—3.77 (3H), 1.42 (9H); — $\text{CH}_3$  (**3**) 2.22; — $\text{C}_2\text{H}_5$  (**4**) 2.53 und 1.19; — $\text{C}_3\text{H}_7$  (**5**) 2.53, 1.58 und 0.93.

#### *2-Methoxy-4-isopropyl-6-tert.-butylphenol (6)*

Zu 0.04 Mol 4-Brom-6-tert.-butylguajacol, gelöst in 75 ml absol. Tetrahydrofuran, wurden bei 0—10° 0.12 Mol Butyllithium in 200 ml Äther zuge tropft. Nach 30 Min. wurde auf 40° erwärmt und 0.12 Mol Aceton zugegeben. Nach 1 Stde. wurde mit gesätt.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, neutralisiert und getrocknet. Das nach Eindampfen erhaltene Rohprodukt wurde in 100 ml Eisessig nach Zugabe von 0.5 g Na-acetat und  $\text{PdCl}_2$ -Kohle bei 50° und 4 at  $\text{H}_2$  hydriert. Nach 10 Stdn. wurde analog zu **3** aufgearbeitet. Ausb. 45% d. Th., gelbes Öl, Sdp.<sub>0,4</sub> 105—107°,  $n_D^{20} = 1.5092$ .

UV: 278—279 ( $\log \epsilon = 3.35$ ), 281—287 (Schulter), in Cyclohexan.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  6.66 (1H), 6.47 (1H), 5.66 (1H), 3.85 (3H), 1.38 (9H), Isopropyl 2.42, 1.30 und 0.94.

*2-Methoxy-6-tert.-butylphenyläther*

Zu 0.06 Grammatomen K, gelöst in 150 ml absol. tert.-Butylalkohol, wurden 0.05 Mol 6-tert. Butylguajakol gegeben und das Solvens im Vak. völlig entfernt. Das erhaltene K-phenolat wurde in 150 ml absol. Dimethylformamid aufgenommen und dazu bei 50—60° 0.06 Mol Allylbromid getropft. Sobald die Lösung neutral war, wurde auf mit NaCl gesätt. H<sub>2</sub>O gegossen, das Produkt in Benzol aufgenommen, mit *Claisen*-Alkali gewaschen, neutralisiert und getrocknet. Destillation im Vak. ergab ein hellgelbes Öl, 84% Ausb., Sdp.<sub>0,6</sub> 92—95°,  $n_D^{20} = 1.5131$ , das zu weißen Kristallen vom Schmp. 31—32° (*PÄ*) erstarrte. IR: 1062, 990 und 916 cm<sup>-1</sup>.

*2-Methoxy-4-allyl-6-tert.-butylphenol (7)*

0.04 Mol des so erhaltenen Allyläthers wurden 20 Stdn. auf 180—190° erhitzt. Destillation im Vak. ergab 76% d. Th. eines hellgelben Öls, Sdp.<sub>0,1</sub> 90—92°,  $n_D^{20} = 1.5220$ , das zu weißen Kristallen, Schmp. 18—19° (*PÄ*), erstarrte. IR: 1152, 992, 914 cm<sup>-1</sup>.

UV: 280—281 (log  $\epsilon = 3.38$ ), 285—288 (Schulter), in Cyclohexan 286—287, in CHCl<sub>3</sub>.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  6.75 (1H), 6.50 (1H), 5.93 (1H), 3.58 (3H), 1.43 (9H), 3.29 (2H), 6.25—5.55 (1H), 5.20—4.80 (2H).

*2-Methoxy-4-propenyl-6-tert.-butylphenol (8)*

Methode A: 33 mMol **7** wurden in einer Mischung von 0.66 Mol KOH, 40 ml Methanol und 40 g Anilin gelöst. Es wurde Solvens bis zur Erreichung einer Innentemp. von 178° abdestilliert und nach 3 Stdn. abkühlen gelassen. Nach Extraktion des Anilins mit verd. HCl, Neutralisation und Trocknung wurde durch Destillation im Vak. in 73% Ausb. ein gelbes Öl erhalten, Sdp.<sub>0,1</sub> 84—88°,  $n_D^{20} = 1.5450$ , das zu gleichen Teilen aus *cis*- und *trans*-**8** bestand. Die *trans*-Verbindung konnte daraus durch Kühlen als gelbe, zersetzliche Kristalle vom Schmp. 53—55° (*PÄ*) gewonnen werden.

Methode B: 33 mMol **7** und 34 mMol K-tert.-Butylat wurden 10 Stdn. in 80 ml absol. Dimethylsulfoxid auf 115—120° erhitzt. Ausb. 86% d. Th. IR (*trans*-**8**): 958 cm<sup>-1</sup>.

*3-Methoxy-4-hydroxy-5-tert.-butylbenzaldehyd (9)*

Eine Mischung von 0.05 Mol **8**, 6.6 g NaOH, 6.6 g H<sub>2</sub>O und 40 g Nitrobenzol wurden unter heftigstem Rühren 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen und Neutralisieren wurde in Äther aufgenommen, der Aldehyd **9** mit 1*n*-NaOH extrahiert und aus der nach extractiver Aufarbeitung erhaltenen braunen Masse durch Sublimation bei 0.05 Torr und 90° fast reiner Aldehyd in 66% Ausb. erhalten. Kristallisation aus Äthanol/H<sub>2</sub>O ergab weiße Nadeln, Schmp. 103—104°.

*Semicarbazon*: Schmp. 215°, *Dimedonderivat*: Schmp. 220—222° (Äthanol).

IR: 2820, 2705, 1690 cm<sup>-1</sup>.

UV: 278—279 (log  $\epsilon = 4.06$ ), 297—299 (log  $\epsilon = 3.96$ ), Cyclohexan; 284—285, CHCl<sub>3</sub>.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.79 (1H), 7.35 (1H), 6.91 (1H), 3.39 (3H), 1.42 (9H).

### 3-Methoxy-4-hydroxy-5-tert.-butylbenzylalkohol (10)

18 mMol des Aldehyds **9** in 50 ml absol. äther wurden durch portionsweise Zugabe von 10 mMol LiAlH<sub>4</sub> unter Rückfluß reduziert, bis ein Chromatogramm neben **9** und **10** die Bildung von 1.2-Di-(3-methoxy-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-äthan anzeigt. Der Alkohol **10** wird durch Säulenchromatographie abgetrennt und durch Kristallisation aus äther/*PA* gereinigt. Ausb. 62% d. Th., Schmp. 50—51°. IR: 3598 cm<sup>-1</sup>.

UV: 277—278 (log  $\epsilon$  = 3.37), 284—285 (log  $\epsilon$  = 3.34), in Cyclohexan; 284—285, in CHCl<sub>3</sub>.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.81 (2H), 6.04 (1H), 4.49 (2H), 3.82 (3H), 1.37 (9H).

### 3-Methoxy-4-hydroxy-5-tert.-butylbenzyl-äthyläther (11)

5 mMol des Alkohols **10** wurden in 30 ml absol., mit HCl-Gas gesätt. äthanol 10 Stdn. bei Raumtemp. behandelt. Nach Neutralisation mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Produkt durch Säulenchromatographie und Sublimation bei 30° und 0.05 Torr gereinigt. Ausb. 68% d. Th., Schmp. 32—33°.

UV: 278—279 (log  $\epsilon$  = 3.35), 286—287 (log  $\epsilon$  = 3.30), in Cyclohexan; 285, in CHCl<sub>3</sub>.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.87 (2H), 6.07 (1H), 4.44 (2H), 3.89 (3H), 1.39 (9H), OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 3.55 und 1.24.

### 1.2-Di-(3-methoxy-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-äthan

Wurde bei der Reduktion des Aldehydes **9** das Hydrid in *einer* Portion zugesetzt, so entstand neben nur geringer Menge des Alkohols **10** vorwiegend die genannte Verbindung, die durch Säulenchromatographie und Sublimation bei 120° und 0.05 Torr gereinigt wurde. Ausb. 80% d. Th., Schmp. 123 bis 124° (äthanol).

UV: 278—286 (log  $\epsilon$  = 3.67), in Cyclohexan; 284—285, in CHCl<sub>3</sub>.

NMR (CCl<sub>4</sub>): Signale bei  $\delta$  6.82, 5.95, 4.44, 3.91 und 1.40 im Verhältnis 4 : 2 : 4 : 6 : 18.

### 4-Hydroxy-3-methoxy-5-tert.-butylbenzaldichlorid (12)

1.04 g tert. Butylvanillin wurden 5 Min. in einer Reibschale mit 2.1 g PCl<sub>5</sub> verrieben. Nach Verflüssigung der Mischung wurde rasch in wenig absol. äther aufgenommen; die Phosphorhalogenide wurden durch Zusatz von absol. *PA* gefällt. Nach Filtration und Einengen wurde der Rückstand bei 0.05 Torr und 80° sublimiert. Ausb. 0.9 g der sehr zersetzlichen Dichlor-Verbindung, **12**, die noch mit etwa 20% des Aldehydes verunreinigt war. Schmp. 65—75°.

### 4-Hydroxy-3-methoxy-5-tert.-butylbenzaldibromid (13)

Aus 520 mg tert. Butylvanillin und 1.1 g PBr<sub>5</sub> wurden, wie oben angegeben, 450 mg **13** erhalten (etwa 80%), Schmp. 72—82°.

### Synthesen der Acetale **14**, **15**, **16**:

15 mMol Aldehyd wurden in 120 ml absol. CHCl<sub>3</sub> mit 90 mMol äthylen-glykol und 0.1 ml 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> unter Rückfluß in einem Soxhlet-apparat

gekocht, dessen Hülse mit  $\text{CaCl}_2$  gefüllt war<sup>4</sup>. Nachdem auch das Glykol abgeschleppt war (etwa 20 Stdn.), wurde mit einem Ionenaustauscher (Merck II) neutralisiert und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden die Acetale als sehr labile Verbindungen erhalten.

*2-(3-Methoxy-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-1,3-dioxolan (14)*

Ausb. 95% d. Th., gelbes Öl.

UV: 277—278 ( $\log \epsilon = 3.61$ ), 398—300 (Schulter), in Cyclohexan; 284—285, in  $\text{CHCl}_3$ .

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.03 (1H), 6.92 (1H), 6.18 (1H), 5.92 (1H), 4.02 (2H), 3.99 (2H), 3.86 (3H), 1.41 (9H).

*2-(3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenyl)-1,3-dioxolan (15)*

Ausb. 92% d. Th., gelbes Öl.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.60 (2H), 5.95 (1H), 3.95 und 3.83 (10H), 3.62 (1H).

*2-(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)-1,3-dioxolan (16)*

Ausb. 83% d. Th., weiße Nadeln, Schmp. 71—72° aus *THF/PÄ*.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.82 (2H), 5.81 (1H), 5.56 (1H), 3.96 (4H).

*2-Methoxy-6-tert.-butyl-2,5-cyclohexadien-4-alkyliden-1-on (18—21)*

100—120 mg **4—7** wurden in 110 ml absol.  $\text{CCl}_4$  (Cyclohexan, Benzol) 20 Min. heftigst mit einer Lösung von 0.165 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  in 50 ml 2*n*-KOH geschüttelt.

Die erhaltene, rein gelbe org. Phase wird abgetrennt, neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und in einem Meßkolben auf 250 ml verdünnt (IR: C=O 1648 und 1632, C=C 1600  $\text{cm}^{-1}$ ). Völliges Einengen ergab hellbraune Öle. **18**: Molgew. 606 (Ber. 206); **19**: 570 (Ber. 220); **20**: 412 (Ber. 220); **21**: Molgew. wurde nicht bestimmt.

*2-Methoxy-6-tert.-butyl-2,5-cyclohexadien-4-chlor (brom)-methylen-1-on (22, 23)*

Durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  in  $\text{CCl}_4$ - bzw. Cyclohexanlösungen von **12** bzw. **13** und Filtration (IR: C=O 1640 und 1619  $\text{cm}^{-1}$ ); beim Konzentrieren entstanden braune, zähe Öle.

*3,3'-Dimethoxy-5,5'-di-tert.-butylstilbenchinon (24)*

400 mg **3** in absol. Äther wurden mit 600 mg  $\text{PbO}_2$  10 Stdn. dehydriert. Das Produkt wurde in viel Aceton aufgenommen und durch *PÄ* gefällt. Ausb. 35 mg eines roten amorphen Produktes. Schmp. 276—278° (Zers.), Molgew. 382 (massenspektrometrisch).

IR (KBr): 1622 und 1608, 1565, 1371 und 1359, 1052  $\text{cm}^{-1}$ .

UV: 482—484, Cyclohexan.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.20—7.00 (2H), 6.80 (2H), 3.91 (6H), 1.35 (18H).

*3,3'-Dimethoxy-5,5'-di-tert.-butyldiphenochinon (25)*

400 mg tert. Butylvanillin und 0.16 g NaOH, gelöst in 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , ergaben durch Oxidation mit 500 mg  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  nach 30 Min. einen harzigen,

roten Niederschlag, aus dem durch Lösen in äthanol und Fällen mit H<sub>2</sub>O 15 mg **25** als rotes amorphes Produkt erhalten wurden. Schmp. 268—270° (Zers.), (Lit.<sup>13</sup> 252—253°). Molgew. 356 (massenspektrometrisch).

IR (KBr): 1622 und 1610, 1558, 1371 und 1358, 1035 cm<sup>-1</sup>.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.80 (2H), 6.80 (2H), 3.93 (6H), 1.40 (18H).

Die Lösungen von Dehydrodiisoeugenol (**1**) und Dihydrodehydrodiisoeugenol (**2**) ( $8 \cdot 10^{-5}m$  an Phenol,  $8 \cdot 10^{-4}m$  an K-tert.-Butylat) in absol. tert. Butylalkohol wurden unter N<sub>2</sub> in Ampullen eingeschmolzen und 30 Min. auf jeweils 120°, 140° und 160° erhitzt, rasch auf Raumtemp. gekühlt und das UV-Spektrum vermessen (bezogen auf gleichmolare Lösungen von **1** bzw. **2** in tert. Butanol und K-tert.-Butylat).