

Oxydation von ^{14}C -kernmarkiertem Bikreosol in wäßrig-alkalischer Lösung mit Sauerstoff

Spezifisch ^{14}C -kernmarkierte Phenolderivate, 3. Mitt.

Von

K. Kratzl*, **P. Claus** und **F. W. Vierhapper**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 23. März 1971)

Oxygenation of ^{14}C -Ring Labelled Bicareosol in Aqueous-alkaline Solution. (Specifically ^{14}C -labelled Phenol Derivatives, III¹)

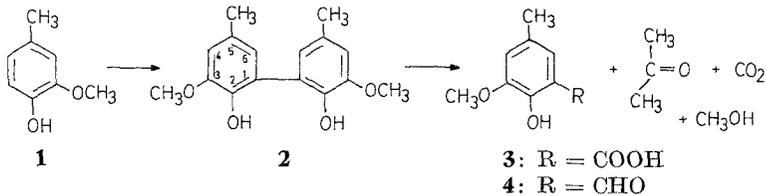
Bicareosol, labelled in different ring positions (2,2' or 3,3' or 6,6') with ^{14}C , was oxygenated in 0,25*m*-NaOH at 70°. A number of low molecular fragments was isolated and their specific activities were determined. It was possible to show, that most of the isolated acetone, formed by ring splitting, originates from ring-C-atoms 4 and 5 and the methyl group; the largest part of the isolated oxalic acid (formed in relatively small amounts) derives from ring-C-atoms 2 and 3, which are mainly split off as CO_2 .

Bikreosol (2,2'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-5,5'-dimethylbiphenyl), spezifisch in verschiedenen Ringpositionen (2,2' bzw. 3,3' bzw. 6,6') mit ^{14}C markiert, wurde bei 70° in 0,25*m*-wäßr. NaOH mit Sauerstoff oxydiert; eine Reihe von niedermolekularen Bruchstücken wurde isoliert und deren spezif. Aktivitäten bestimmt. Es konnte gezeigt werden, daß durch Ringaufbruch entstandenes Aceton größtenteils aus den Ringpositionen 4 und 5 und der Methylgruppe stammt; in relativ geringer Menge gebildete Oxalsäure entsteht zum größten Teil aus den Ring-C-Atomen 2 und 3, die aber vorwiegend als CO_2 abgespalten werden.

Bei Verfahren zur Bleiche von Zellstoff gewinnt die Oxydation des Lignins mit molekularem Sauerstoff immer mehr an Bedeutung. Unsere Arbeitsgruppe hat schon seit einigen Jahren das Verhalten gewisser Gruppierungen im Lignin unter vergleichbaren Bedingungen an Hand von Modellsubstanzen untersucht²⁻⁵. Bei Untersuchungen über die oxydative Entmethylierung von Methoxyphenolen in wäßrig-alkalischem Milieu war nach der Umsetzung von Kreosol (2-Methoxy-4-methyl-

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny in Freundschaft gewidmet.

phenol, 1) Aceton als Ringbruchstück gefunden worden. Nähere Untersuchungen zeigten, daß das Aceton zumindest größtenteils aus dem während der Oxydation gebildeten Dimeren, Bikreosol (2), stammte⁵.



Neben 60% nicht umgesetzten Ausgangsmaterials konnten aus der Reaktionslösung weiters CO₂, Methanol und 2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzoesäure (3) isoliert werden⁵.

Über das Aufbruchschema waren bisher nur Vermutungen möglich. Am besten schien die Entstehung der isolierten Bruchstücke durch eine Ringöffnung zwischen C-2 und C-3 und spätere Bildung des Acetons aus den Ringatomen C-5 und C-6 und der Methylgruppe erklärbar⁵.

Um diese Annahme zu belegen und nach Möglichkeit weitere Informationen über die Reaktionsfolgen während des Ringabbaus zu erhalten, wurde nun Bikreosol (2) in den Ringpositionen 2,2' bzw. 3,3' bzw. 6,6' spezifisch mit ^{14}C markiert und dem erwähnten oxydativen Abbau unterworfen. Aus der spezifischen Aktivität der isolierten, niedermolekularen Bruchstücke sollte ihre Herkunft geklärt werden.

Reaktionsbedingungen

Reaktionstemperatur und Versuchsbedingungen früherer Versuche⁵ wurden im wesentlichen nicht verändert. Während der Oxydation sank bei dem gewählten Molverhältnis Alkali/Bikreosol der pH-Wert der Lösung durch gebildete Säuren so stark ab, daß Ausgangsmaterial (Bikreosol) ausfiel, und die Reaktion nach etwa 40% Umsatz praktisch beendet war⁵.

Da einer Erhöhung der NaOH-Ausgangskonzentration wegen der relativ geringen Löslichkeit des Na-Salzes von **2** Grenzen gesetzt sind, wurde nun eine größere Menge NaOH in entsprechender Verdünnung eingesetzt; so führte der Einsatz von 5 Äquiv. NaOH pro phenol. OH-Gruppe bei einer Reaktionsdauer von 100 Stdn. (frühere Versuche⁵: 1 Äquiv., 25 Stdn.) zu einem Umsatz von etwa 95% bei einer Sauerstoffaufnahme von insgesamt 11,4 gAtom pro Mol umgesetztes Bikreosol.

Ergebnisse

Die so erhöhten Ausbeuten an niedermolekularen Bruchstücken sind aus Tab. 1 ersichtlich. Gegenüber früheren Versuchen⁵ konnten einige weitere Bruchstücke in nennenswerten Mengen isoliert werden (Ameisen-, Essig- und Oxalsäure; in geringer Menge 2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzaldehyd, 4).

Tabelle 1. Ausbeuten an Abbauprodukten aus Bikreosol und spezifische Aktivitäten

Abbauprodukt	Ausbeute (Mol/Mol umgesetz- tes 2)	Spezif. Akt.* der Produkte aus ¹⁴ C-Bikreosol **		
		2,2'-	3,3'-	6,6'-
CO ₂	2,96	11,9 (29,3)	9,6 (27,4)	5,5 (14,1)
Aceton	0,35	0,17 (0,4)	0,19 (0,5)	2,33 (5,9)
Oxalsäure	0,22	30,9 (75,3)	35,2 (76,3)	5,0 (12,8)
Ameisensäure	0,73	1,05 (2,5)	0,95 (2,7)	10,0 (25,6)
Essigsäure	0,47	0,31 (0,8)	0,11 (0,3)	0,26 (0,7)
2-Hydroxy-3-methoxy- 5-methylbenzoesäure	0,06	38,8 (95)	33,6 (96)	38,4 (99)
2-Hydroxy-3-methoxy- 5-methylbenzaldehyd	0,02 ₅			

* In dpm · 10⁻⁵/mMol; in Klammer: radiochemische Ausb. in %, bezogen auf die Aktivität eines Ringes als 100%.

** Spezif. Aktivität der Ausgangsbikreosole: 2,2'-¹⁴C: 82,0; 3,3'-¹⁴C: 70,3; 6,6'-¹⁴C: 77,8 (dpm · 10⁻⁵/mMol).

Nach Oxydation der verschieden markierten Bikreosole wurden die niedermolekularen Bruchstücke aufgetrennt und die spezifischen Aktivitäten ermittelt (Tab. 1).

Die Aktivität des nach der Oxydation jeweils wiedergewonnenen Bikreosols war praktisch gleich der der eingesetzten Verbindung. Die Aktivität der 2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzoesäuren (3) war erwartungsgemäß fast genau gleich der halben Aktivität der Ausgangsbikreosole.

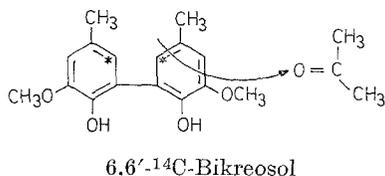
Aktiv waren die Bruchstücke CO₂ und Oxalsäure aus allen drei eingesetzten Bikreosolen, sowie Aceton und Ameisensäure aus Bikreosol-6,6'-¹⁴C. Inaktiv waren (d. h. die Aktivität lag unter 3% der halben spezif. Aktivität des Ausgangsbikreosols) Aceton und Ameisensäure aus 2,2'- und 3,3'-¹⁴C-Bikreosol, und Essigsäure aus allen drei markierten Ausgangsverbindungen.

Diskussion der Ergebnisse

Wegen der hohen chemischen Ausbeute (etwa 3 Mol/Mol umgesetztes Bikreosol) sind Aussagen über die Herkunft des CO₂ nur sehr beschränkt möglich. Die während der Oxydation entstehenden, einkernigen Bruchstücke, wie z. B. 3, liefern, wie Versuche ergaben, unter analogen Abbaubedingungen ebenfalls beträchtliche Mengen CO₂, was die Ergebnisse zusätzlich verschleiert. Immerhin wurde die Erwartung, daß die sauerstofftragenden Ringkohlenstoffe stark zur CO₂-Bildung beitragen,

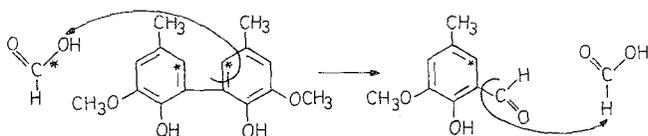
bestätigt. Aus der spezifischen Aktivität und der chemischen Gesamtausbeute ergibt sich, daß die C-Atome 2 und 3 zu 42—85% zur CO_2 -Bildung beitragen, je nachdem, ob die entsprechenden C-Atome beider Ringe oder nur die Ringkohlenstoffe des zuerst aufgebrochenen Ringes in CO_2 übergeführt werden. Aus den Ringpositionen 2, 3 und 6 stammen insgesamt 70% des gebildeten CO_2 .

Aceton aus 2,2'- und 3,3'- ^{14}C -Bikreosol war erwartungsgemäß inaktiv. Überraschenderweise war auch das aus dem 6,6'- ^{14}C -Bikreosol entstandene Aceton nur sehr schwach aktiv; die geringe Aktivität (radiochem. Ausbeute 6%) war in der Methylgruppe des Acetons lokalisiert, wie durch Abbau zu CH_3I nachgewiesen wurde. Die Hauptmenge des Acetons entsteht also nicht, wie ursprünglich angenommen, aus den C-Atomen 6 und 5 und der CH_3 -Gruppe, sondern wahrscheinlich, wie im untenstehenden Formelbild angedeutet, aus C-4, C-5 und der CH_3 -Gruppe. Ob die geringe Menge aktiven Acetons in einer Nebenreaktion nach dem ursprünglich angenommenen Aufspaltungsschema entsteht oder ob sie durch Oxydation eines einkernigen Abbauproduktes wie etwa **3** gebildet wird (**3** liefert bei analoger Oxydation ebenfalls Aceton, allerdings in sehr geringen Mengen), kann auf Grund der vorliegenden Versuche nicht entschieden werden.

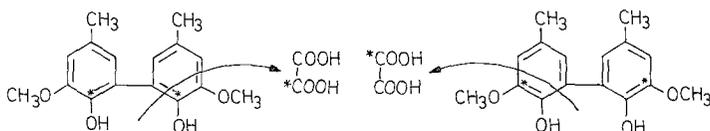


Die Aktivität der Ameisensäure aus 6,6'- ^{14}C -Bikreosol zeigte, daß etwa ein Viertel der gesamten entstandenen Ameisensäure aus den Ring-C-Atomen 6 bzw. 6' gebildet wird. Ameisensäure aus 2,2'- und 3,3'- ^{14}C -Bikreosol war inaktiv.

Eine mögliche Quelle für einen Großteil der restlichen Ameisensäure stellt das Ring-C-Atom 1 dar, falls der nur in geringer Menge isolierte 2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzaldehyd (**4**) ein bedeutendes Zwischenprodukt des Abbaus darstellt; die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen leicht ablaufende *Dakin*-Reaktion⁶ sollte instabiles o-Chinon und Ameisensäure ergeben.



Es wird meist angenommen, daß beim oxydativen Abbau von Guajacylstrukturen Ringaufbruch zwischen den Sauerstoff tragenden C-Atomen (im Fall des Bikreosols zwischen C-2 und C-3) erfolgt^{5, 7-9}. Sowohl aus 2,2'- als auch aus 3,3'-¹⁴C-Bikreosol entsteht aber Oxalsäure mit etwa gleich hoher (jeweils etwa 75%) radiochemischer Ausbeute. Dieses Ergebnis läßt sich nur so erklären, daß der größere Teil (65—75%) der gebildeten Oxalsäure aus den Ring-C-Atomen 2 und 3 entsteht, daß also entlang des Reaktionsweges, der zu diesem Anteil an Oxalsäure führt, kein Ringaufbruch zwischen diesen beiden C-Atomen eintritt.



Wieder kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, daß die Oxalsäure nicht nur aus dem primär aufgebrochenen Ring, sondern auch aus der Oxydation eines einkernigen Abbauproduktes stammt. Darüber hinaus zeigt die (relativ geringe) chemische Ausbeute an Oxalsäure und ihre spezifische Aktivität, daß die Oxalsäurebildung aus C-2 und C-3 gegenüber der CO₂-Bildung aus diesen C-Atomen als Nebenreaktion etwa im Verhältnis 1 : 6 abläuft, so daß die Hauptreaktion offenbar doch über den erwarteten Ringaufbruch zwischen den C-Atomen 2 und 3 verläuft. Eine Bildung von Oxalsäure aus den Ring-C-Atomen 1 und 2 bzw. 3 und 4 kann keine sonderliche Rolle spielen (maximal je etwa 10% der isolierten Oxalsäure), was auch mit der chemischen Ausbeute und den spezifischen Aktivitäten des isolierten CO₂ übereinstimmt.

Die bei der Oxydation des 6,6'-¹⁴C-Bikreosols entstehende Oxalsäure ist zu 13% aktiv. Dieses Ergebnis wird sich besser diskutieren lassen, wenn auch Untersuchungen an 1,1'- bzw. 5,5'-¹⁴C-markierten Bikreosolen zur Verfügung stehen; an der Synthese dieser Modellsubstanzen wird derzeit gearbeitet.

Die Essigsäure aus allen drei markierten Bikreosolen war erwartungsgemäß nicht aktiv. Sie dürfte ausschließlich aus dem Ring-C-Atom 5 und dem Methyl-C-Atom entstehen, die in keinem Fall Träger von Aktivität waren.

Schlußfolgerungen

Eine vollständige Materialbilanz kann nicht erstellt werden, da beträchtliche Mengen der Ausgangsverbindung zu undefinierbaren Harzen umgesetzt werden, und außerdem bisher nur die Ergebnisse von Untersuchungen an drei verschieden spezifisch markierten Bikreosolen zur Verfügung stehen. Eine Hauptschwierigkeit für die Erstellung der

Materialbilanz liegt darin, daß auch der zweite Kern weitgehend angegriffen wird, wie die geringen Ausbeuten an einkernigen aromatischen Abbauprodukten zeigen. Es scheint plausibel anzunehmen, daß der größere Teil der undefinierten, dunkel gefärbten Harzprodukte aus solchen einkernigen Zwischenprodukten entsteht, so daß umgekehrt der größere Teil der isolierten, niedermolekularen Abbauprodukte tatsächlich aus dem primär aufgebrochenen Ring stammt. Die Isolierung dieser Abbauprodukte kann nicht völlig quantitativ sein; so ist es z. B. im Falle von Aceton fraglich, inwieweit es bei den gegebenen Reaktionsbedingungen von Sekundärreaktionen verschont bleibt.

Unter diesen Umständen erfaßt die in Tab. 2 zusammengestellte Bilanz die Ring-C-Atome 2, 3, 5 und 6 relativ gut. Die Ausbeute an niedermolekularen Bruchstücken, die aus den C-Atomen 2 und 3 gebildet wurden, beträgt selbst bei der sicherlich unzutreffenden Annahme eines Abbaus beider Ringe von **2** in gleichem Ausmaß etwa 50% d. Th.

Die Bilanz für C-5 wurde unter der Annahme erstellt, daß die gesamte aufgefundene Essigsäure aus der Methylgruppe und dem C-5-Atom gebildet wird.

Eine ähnliche Bilanz für die Atome C-1 und C-4 wird erst nach Abbau der entsprechend markierten Verbindungen möglich sein. Eine Oxydation dieser Modelle, an deren Synthese, wie bereits erwähnt, gearbeitet wird, sollte auch Aufklärung über die Herkunft der Ameisensäure und eine endgültige Sicherstellung der Art der Entstehung des Acetons liefern.

Tabelle 2. Stoffbilanz des oxydativen Abbaus von Bikreosol (errechnet auf Grund der chemischen und radiochemischen Ausbeuten)

Aus Ring- Atom:	Ausbeute (in Mol pro Mol umgesetztes Bikreosol)					Gesamt
	als CO_2	als Oxal- säure	als Essig- säure	als Amei- sensäure	als Ace- ton	
C-2	0,87	0,17	0,00	0,00	0,00	1,04
C-3	0,81	0,17	0,00	0,00	0,00	0,98
C-5	?	?	0,47	?	0,35	0,82
C-6	0,42	0,03	0,00	0,19	0,02	0,66

Um einen Reaktionsmechanismus für den Aufbruch des Bikreosols bei der Sauerstoffoxydation in alkalisch wäßriger Lösung formulieren zu können, müßten Zwischenprodukte vor oder unmittelbar nach dem Ringaufbruch erfaßt werden. Schon ohne diese vermutlich nur schwer erhältlichen Informationen lassen sich folgende zusammenfassende Aussagen treffen:

1. Es laufen mindestens zwei, möglicherweise aber mehrere Ringspaltungsmechanismen nebeneinander ab.

2. Einer dieser Wege verläuft wahrscheinlich über eine Ringöffnung zwischen den Ringatomen 2 und 3 und ergibt aktives CO_2 beim Abbau von 2,2'- ^{14}C - und 3,3'- ^{14}C -Bikreosol. Möglicherweise führt dieser Weg über eine 2-Phenyl-4-methylmuconsäure, wie dies von *Bailey*⁷ für den oxydativen Abbau von Kreosol mit alkalischem H_2O_2 vorgeschlagen worden ist.

3. Daneben existiert aber zumindest ein Nebenweg, bei dem die Bindung zwischen C-2 und C-3 nicht gesprengt wird; die beiden C-Atome werden als Oxalsäure abgespalten.

4. Aceton entsteht überwiegend nicht aus C-6, C-5 und der CH_3 -Gruppe, sondern wahrscheinlich aus C-4, C-5 und der CH_3 -Gruppe.

Für finanzielle Förderung aus den Fonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung sei an dieser Stelle bestens gedankt. Herrn Doz. Dr. *H. Kindl* danken wir für seine freundliche Hilfe bei der Messung der Aktivitäten.

Experimenteller Teil

Ausgangs- und Vergleichssubstanzen

Die Synthese der markierten Bikreosole wurde bereits ausführlich beschrieben¹.

2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzaldehyd (**4**): Aus Kreosol mittels *Duff*-Reaktion¹⁰.

2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzoesäure (**3**): 0,1 Mol **4** wurde in chloridfreier, wäßr. NaOH mit 0,11 Mol Ag_2O oxydiert. Neben 20% Ausgangsprodukt und 50% **3** wurden noch 13% 2-Hydroxy-3-methoxy-5-formylbenzoesäure isoliert.

Oxydation

4 mMol Bikreosol wurden in 160 ml 0,25*m*-NaOH aufgenommen, und die Lösung nach Verdrängung der Luft durch CO_2 -freien Sauerstoff bei 70° mit einem Magnetrührer mit konstanter Geschwindigkeit intensiv gerührt. Die Sauerstoffaufnahme wurde volumetrisch bestimmt. Während der Reaktion verfärbte sich die Lösung von blaßgelb nach dunkelbraun.

Nach 100 Stdn. waren 10,4 gAtom Sauerstoff pro Mol eingesetztes Bikreosol aufgenommen worden.

Isolierung der Abbauprodukte (Ausb. siehe Tab. 1)

Aceton

Nach Ende der Reaktionszeit wurden bei etwa 70 Torr und 65° (Wasserbadtemp.) aus der Reaktionsmischung Aceton und Wasser abdestilliert. Ungefähr die Hälfte der wäßr. Lösung wurde abdestilliert. Die Apparatur wurde mit CO_2 -freiem N_2 gespült, und das Destillat direkt in 250 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, gel. in 75 ml konz. H_2SO_4 ; verdünnt mit Eiswasser auf 1 l; nach 48 Stdn. filtriert) geleitet. Das ausgefallene Hydrazon wurde abgesaugt und getrocknet. *DC*-Unter-

suchungen (Laufmittel CHCl_3 oder *n*-Hexan + 5% Methanol oder Benzol : Eisessig : Wasser = 4 : 2 : 1, organische Phase) zeigten nur das Hydrazon von Aceton. Schmp. nach Umkrist. aus verd. Äthanol: 124—128°.

CO_2

Nach Abdestillieren des Acetons wurde das Reaktionsgefäß an die CO_2 -Bestimmungsapparatur (modifiziert nach¹¹) angeschlossen. Durch langsames Zutropfen von 25 ml 6*n*- H_2SO_4 wurde das CO_2 unter Rühren in Freiheit gesetzt und mit N_2 in die vorgelegten 40 ml *n*-NaOH übergetrieben. Nach beendeter Entwicklung wurde die Reaktionslösung kurz auf 100° erhitzt, um restliches CO_2 auszutreiben. Das CO_2 wurde nach Zugabe von NH_4Cl mit BaCl_2 -Lösung gefällt, abgeseugt, gewaschen und getrocknet.

Essigsäure und Ameisensäure (als Na-Salze)

Nach Freisetzen des CO_2 wurde die Reaktionslösung unter N_2 einer langsamen Wasserdampfdestillation unterworfen und das Destillat laufend mit 0,1*n*-NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Neben den flüchtigen Säuren wurde der wasserdampfvlüchtige 2-Hydroxy-3-methoxy-5-methyl-benzaldehyd sowie Spuren Bikreosol miterfaßt. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis der Verbrauch an NaOH für 50 ml Destillat unter 0,5 ml gesunken war. Insgesamt wurden etwa 800 ml Destillat gesammelt. Die vereinigten Destillate wurden nach der Titration stark eingeeengt, mit verd. H_2SO_4 schwach sauer gemacht und mit NaHCO_3 auf etwa pH 8 gebracht. Dann wurden die mitdestillierten Phenole 24 Stdn. mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung wurde 2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzaldehyd (**4**) durch präparative DC (Kieselgel Merck PF 254 + 366; Benzol : Eisessig : Wasser = 4 : 2 : 1, org. Phase), isoliert.

Die vom Äther befreite, wäßr. Lösung wurde angesäuert und CO_2 -frei gemacht, die aliphatischen Säuren wurden ein zweites Mal wasserdampfdestilliert, titriert und die Salzlösung zur Trockne eingedampft.

Das Verhältnis Essigsäure—Ameisensäure wurde gaschromatographisch (Säulenfüllung Porapak Q; N_2 ; 205° C) und mittels Kernresonanzspektroskopie (Lösungsmittel D_2O) festgestellt.

Beide Methoden ergaben ein Verhältnis von 39% Essigsäure zu 61% Ameisensäure. Aus der durch Titration bestimmten Gesamtausbeute an Säuren (1,2 Mol/Mol umgesetztes Bikreosol) ließen sich die in der Tab. 1 angegebenen Ausbeuten berechnen.

Phenolische Fraktion

Die Reaktionslösung nach Abdestillieren der wasserdampfvlüchtigen Säuren wurde mit NaHCO_3 auf pH 8 gebracht und mit Äther 48 Stdn. extrahiert. DC (System wie oben) zeigte Ausgangsmaterial (**2**) und Spuren eines zweiten Phenols. Das Bikreosol wurde säulenchromatographisch (10 cm; Durchmesser 2 cm; Kieselgel, CHCl_3) isoliert.

Oxalsäure

Nach der Ätherextraktion wurde die Reaktionslösung mit verd. H_2SO_4 auf pH 1 gebracht und mit Äther 72 Stdn. extrahiert. Der Äther wurde abdestilliert, der Rückstand in verd. wäßr. NH_3 aufgenommen und schwach essigsauer gemacht.

Aus der zum Sieden erhitzten Lösung wurde die Oxalsäure mit CaCl_2 -Lösung gefällt, der Niederschlag nochmals umgefällt und bei 110° getrocknet.

2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzoesäure (3)

Nach Abfiltrieren des Calciumoxalats wurde die wäßr. Lösung mit HCl auf pH 1 gebracht und 72 Stdn. mit Äther extrahiert. *DC*-Untersuchung der Ätherlösung zeigte **3** in nennenswerten Mengen neben Spuren anderer Substanzen. Am Start blieben größere Mengen eines braunen Harzes.

3 wurde mittels präp. *DC* (System wie oben) isoliert und im Kugelrohr sublimiert.

Bestimmung der Aktivitäten

Sämtliche Messungen wurden mit einem Flüssigkeits-Szintillationszähler, Modell Nuclear Chicago, Serie 720, durchgeführt.

Die Szintillatorlösungen

a) Toluolszintillator,

b) Naphthalin—Toluol—Dioxan-Szintillator,

wurden nach Angaben von *Kindl*¹² hergestellt.

Die Zählhausbeute wurde mit Hilfe der Kanalverhältnismethode bestimmt.

Bikreosol: 4—10 mg wurden in je 15 ml Szintillatorlösung b) gelöst und gezählt.

CO_2 : 5—10 mg BaCO_3 wurden nach Stabilisierung mit CAB-O-SIL (Packard Instrument Comp., Downers Grove, Ill., USA) in 15 ml Szintillatorlösung a) als Gel gezählt.

Aceton: Aceton wurde aus dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon mit H_2SO_4 freigesetzt, und ein Teil in das farblose p-Bromphenylhydrazon übergeführt. Lösung und Zählung in 15 ml Szintillatorlösung b). Der übrige Teil wurde nach einer Vorschrift von *Hanahan*¹³ in CHJ_3 umgewandelt und dieses in Szintillatorlösung b) gelöst und gezählt.

Oxalsäure: Die Oxalsäure wurde aus dem Calciumoxalat mit verd. HCl freigesetzt, durch Extraktion der wäßr. Lösung mit Äther isoliert, sublimiert und mit CH_3N_2 methyliert. Der Dimethylester wurde sublimiert, 5—10 mg in 15 ml Szintillatorlösung b) gelöst und gezählt.

Ameisensäure und Essigsäure: Aus der Mischung der Na-Salze der beiden Säuren wurde die Ameisensäure mit Hg(II) -Acetat zum CO_2 oxydiert, dieses als BaCO_3 gefällt und gezählt¹⁴. Aus der Mischung der beiden Salze wurde die Mischung der p-Bromphenacyl ester hergestellt¹⁵ und 5—10 mg davon in Szintillatorlösung b) gelöst und gezählt. Aus diesen Ergebnissen und dem molaren Verhältnis Essigsäure/Ameisensäure ließ sich die spezif. Aktivität der Essigsäure berechnen.

2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzoesäure: Nach Sublimation wurden 2—5 mg in 15 ml Szintillatorlösung b) gelöst und gezählt.

Literatur

¹ 2. Mitt.: *K. Kratzl* und *F. W. Vierhapper*, *Mh. Chem.* **102**, 425 (1971).

² *K. Kratzl* und *J. Gratzl*, hinterlegt in der Österr. Akademie d. Wissenschaften, Wien, am 16. Januar 1963.

³ *K. Kratzl*, *W. Schäfer*, *P. Claus*, *J. Gratzl* und *P. Schilling*, *Mh. Chem.* **98**, 891 (1967).

⁴ *K. Kratzl*, *Cellulose Chem. and Techn.* **1**, 379 (1967).

- ⁵ *K. Kratzl, J. Gratzl und P. Claus*, Adv. in Chem. Series (Amer. Chem. Soc.) **59**, 157 (1966).
- ⁶ *H. Dakin*, Amer. Chem. J. **42**, 477 (1909).
- ⁷ *C. W. Bailey und C. W. Dence*, Tappi **52**, 492 (1969).
- ⁸ *Y. Z. Lai und K. V. Sarkanen*, Tappi **51**, 449 (1968).
- ⁹ *J. C. Farrand*, Ph. D.-Dissertation, Lawrence University, Appleton, Wisconsin (1969).
- ¹⁰ *R. H. F. Manske und A. E. Ledingham*, Canad. J. Res. **22 B**, 115 (1944).
- ¹¹ *H. Schmid und K. Schmid*, Helv. Chim. Acta **36**, 489 (1953).
- ¹² *H. Kindl und S. Schiefer*, Mh. Chem. **100**, 1773 (1969).
- ¹³ *D. J. Hanahan und S. J. Wakil*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 273 (1953).
- ¹⁴ *H. Simon und J. Steffens*, Chem. Ber. **95**, 358 (1962).
- ¹⁵ *E. G. Gros und E. Leete*, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3479 (1965).