

## Darstellung und Oxydation von Hydroxybenzylalkoholen

Von

P. Claus, P. Schilling\*\* , J. S. Gratzl\*\*\* und K. Kratzl\*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien,  
Lehrkanzel für Allgemeine und Organische Chemie

(Eingegangen am 16. Dezember 1971)

### *Preparation and Oxidation of Hydroxybenzyl Alcohols*

Several hydroxy benzyl alcohols were prepared by reaction of phenols with formaldehyde, or by reduction of the corresponding hydroxy benzaldehydes with  $\text{NaBH}_4$ . Oxidation with  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  yielded mainly polymeric products by radicalic coupling and loss of hydroxymethyl groups as formaldehyde (in case of 2,6-disubstituted p-hydroxy benzyl alcohols linear poly-phenyleneoxides were obtained). p-Hydroxybenzyl alcohols with electron withdrawing substituents gave the corresponding benzaldehydes. Oxidation with  $\text{O}_2$  in *DMSO* in the presence of  $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$  afforded in the case of o-hydroxy derivatives mainly oligomeric products, whilst in the case of p-derivatives the corresponding benzaldehydes were obtained as main products besides some oligomeres and p-quinones.

Eine Reihe von Hydroxybenzylalkoholen wurde durch Reaktion von Phenolen mit Formaldehyd bzw. durch  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion der entsprechenden Hydroxybenzaldehyde dargestellt. Die Oxydation mit  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  führte in den meisten Fällen unter Abspaltung von Hydroxymethylgruppen als Formaldehyd zu polymeren Kupplungsprodukten, im Falle von 2,6-disubstituierten p-Hydroxybenzylalkoholen zu linearen Polyphenylenäthern. p-Hydroxybenzylalkohole mit elektronenanziehenden Substituenten ergaben die entsprechenden p-Hydroxybenzaldehyde. Die Oxydation mit  $\text{O}_2$  in *DMSO* in Gegenwart von  $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$  führte im Falle der o-Derivate meist zu oligomeren Produkten, die p-Derivate hingegen ergaben neben Oligomeren und p-Chinonen zumeist die entsprechenden Benzaldehyde als Hauptprodukte.

Die Reaktion von Ligninen mit Formaldehyd ist seit mehr als 40 Jahren bekannt<sup>1</sup>. Es besteht heute kein Zweifel, daß dabei im wesent

---

\* Herrn Prof. Dr. E. Ziegler zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* Gegenwärtige Adresse: Case Western Reserve University, Dept. of Chemistry, Cleveland, OH 44106, U.S.A.

\*\*\* Gegenwärtige Adresse: School of Forest Resources, North Carolina State University, Box 5488, Raleigh, NC 27607, U.S.A.

lichen Reaktion an freien Ringpositionen in o-Stellung zu freien phenolischen Hydroxylgruppen nach Art einer *Lederer—Manasse*-Reaktion eintritt; eine vor wenigen Jahren erschienene Arbeit<sup>2</sup> diskutiert ausführlich die Verfügbarkeit solcher reaktiver Zentren in *Björkman*-Lignin bzw. in technischen Kraftligninen sowie eine zweite Reaktionsmöglichkeit, die Reaktion von Formaldehyd mit Methylengruppen der Seitenketten des Lignins, die durch Carbonylgruppen aktiviert sind (*Tollens*-Reaktion). Die leichte Reaktion von Formaldehyd insbesondere mit Kraft- und Sodalignin führte zu verschiedenen Versuchen, Lignin—Formaldehyd-Kondensate als Ersatz für Phenol-Harze zu verwenden<sup>3</sup> oder die Eigenschaften des polymeren Lignins durch weitere Umsetzungen der primär entstehenden Hydroxybenzylalkoholgruppen zu modifizieren<sup>4-6</sup>. Ähnliche Zielsetzungen (wie etwa in Modellversuchen die Überführung nicht ausgehärteter Phenolharze in vernetzte Polymere durch Dehydrierung zu studieren) führten uns dazu, das Verhalten von Hydroxybenzylalkoholen gegenüber verschiedenen Oxydantien zu untersuchen. In diese Untersuchungen wurden schließlich auch p-Hydroxybenzylalkohole einbezogen, obwohl diese nur sehr bedingt als Modelle für Strukturen in technischen Ligninen gelten können. Über die bei diesen Versuchen gewonnenen präparativen Erfahrungen sowie das Reaktionsverhalten von Hydroxybenzylalkoholen gegenüber zwei der angewandten Oxydationsmittel  $[K_3Fe(CN)_6]$  bzw.  $O_2$  in *DMSO* in Anwesenheit von  $Cu(I)Cl$  soll im folgenden berichtet werden.

### Darstellung

Die Darstellung der Hydroxybenzylalkohole erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen:

- a) Kondensation der Phenole mit Formaldehyd in alkalischer Lösung,
- b) Reduktion der entsprechenden Hydroxybenzaldehyde mit  $NaBH_4$ .

Die Mehrzahl der in dieser Arbeit erwähnten Hydroxybenzylalkohole ist in der Literatur bereits beschrieben und oft unter Verwendung ähnlicher Methoden dargestellt worden; abgeänderte Reaktionsbedingungen führten aber in vielen Fällen zu wesentlich höheren Ausbeuten. Die Bildung von Diphenylmethanen konnte in den meisten Fällen weitgehend vermieden werden.  $\alpha$ -Carbonylgruppen in Seitenketten verhindern die *Lederer—Manasse*-Reaktion mit Formaldehyd praktisch vollständig, Phenolcarbonsäuren (wie etwa Vanillinsäure) reagieren hingegen weitgehend normal.

#### *Oxydationen mit $K_3Fe(CN)_6$ in alkalischer Lösung*

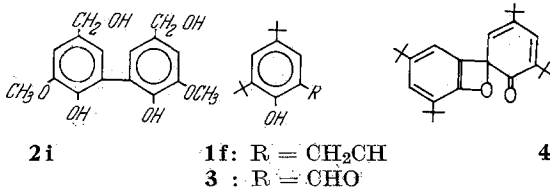
Über Oxydationen von Phenolen mit Einelektronentransfer-Reagentien, insbesondere mit  $K_3Fe(CN)_6$ , liegen sehr zahlreiche Abhandlungen vor. Phenolische Benzylalkohole wurden aber in nur sehr beschränktem Umfang untersucht; in einer ausführlichen Literaturzusammenstellung<sup>7</sup> finden sich doch nur zwei Beispiele einer Oxydation von Hydroxybenzylalkoholen.

Wir untersuchten die Umsetzung einer Reihe von o- bzw. p-Hydroxybenzylalkoholen mit  $K_3Fe(CN)_6$  in wäßrig-alkal. Äthylenglykolmonomethyläther-Lösung. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 kurz zusammengefaßt.

In den meisten Fällen schied sich sofort nach dem Eingießen der Lösung des Hydroxybenzylalkohols in Äthylenglykolmonomethyläther in die wäßrig-alkal. Lösung des Oxydans ein oligomeres (polymeres), hellgefärbtes Reaktionsprodukt ab. Die Ausbeuten an polymerem Produkt (etwa 40–90%) und das (dampfdruckosmometrisch bestimmte) mittlere Molekulargewicht (etwa 900–5000) hingen stark von der Substitution am Ring ab. In allen Fällen, bei denen polymere Reaktionsprodukte entstanden, wurde ein Teil der Hydroxymethylgruppen des Ausgangsmaterials als  $CH_2O$  abgespalten, und zwar meistens ungefähr in der dem gebildeten Polymeren entsprechenden Menge; sie hängt aber auch stark von sonstigen Bedingungen (Überschuß an Oxydans, Alkalität etc.) ab, was aber nur an einem Beispiel näher untersucht wurde. Bei der Umsetzung von **1 a** konnten maximal 67%  $CH_2O$  erhalten werden (Maximum bei mindest 3fach molarem Überschuß an Oxydans und an NaOH). Eine annähernd quantitative Abspaltung und Erfassung von Formaldehyd konnte in keinem Fall beobachtet werden.

Die Struktur der aus o-Hydroxybenzylalkoholen gebildeten Polymerprodukte wurde nicht näher untersucht. Die IR-Spektren zeigten weitgehend die Abwesenheit von Hydroxylgruppen, von chinoiden Strukturen sowie von sonstigen Carbonylgruppen. Die NMR-Spektren wiesen darauf hin, daß ein Teil der ursprünglich vorhandenen Methylengruppen noch im Polymeren erhalten ist, jedoch größtenteils nicht mehr in Form von Hydroxymethylgruppen (Benzyläther- oder Diphenyläthanstrukturen?); in einigen Fällen ließ sich auch eine Abnahme der  $\alpha$ -CH-Signale der Seitenketten beobachten.

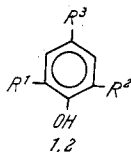
Hydroxybenzylalkohole mit unbesetzten Ringpositionen in o- oder p-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe (**1 c**, **2 g**, **2 h**)\* ergaben zum Unterschied von anderen untersuchten Hydroxybenzylalkoholen in organischen Lösungsmitteln vollkommen unlösliche Polymere. Vermutlich tritt C—C-Kupplung zu Diphenylstrukturen (die im Falle von **2 i**, welches ebenfalls unlösliche Produkte liefert, schon vorgegeben sind)



\* R-Schlüssel siehe Tab. 1 und 2.

sowie weitere Vernetzung zu Diphenylätherstrukturen unter Abspaltung der Hydroxymethylgruppe als Formaldehyd ein. Ähnlich vernetzte Polymere scheinen auch bei der Oxydation des bifunktionellen Benzylalkohols **1 d** zu entstehen.

Tabelle 1. Oxydation von Hydroxybenzylalkoholen mit  $K_3Fe(CN)_6$  in NaOH—Wasser—Methylcellosolve



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	CH <sub>2</sub> O (% d. Th)	Ausbeuten		Mittleres Mole- kularge- wicht***
					Poly- meres*	Aldehyd (% d.Th.)	
a) o-Hydroxybenzylalkohole:							
<b>1 a</b>	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	67	67	—	1930
<b>1 b</b>	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>2</sub> OH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	58	43	—	880
<b>1 c</b>	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>2</sub> OH	H	16	60	—	(unlös.)
<b>1 d</b>	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH	40	87	—	(unlös.)
<b>1 e</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	40	51	—	4810
<b>1 f</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	**	0††	—	—
b) p-Hydroxybenzylalkohole:							
<b>2 g</b>	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>2</sub> OH	67	78	—	(unlös.)
<b>2 h</b>	CH <sub>3</sub> O	H	CHOHCH <sub>3</sub>	47	70	—	(unlös.)
<b>2 i</b>	CH <sub>3</sub> O	†	CH <sub>2</sub> OH	62	50	—	(unlös.)
<b>2 j</b>	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>2</sub> OH	40	61	—	3250
<b>2 k</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	50	33	—	4810
<b>2 l</b>	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	77	85	—	4210
<b>2 m</b>	CH <sub>3</sub> O	Cl	CH <sub>2</sub> OH	41	42	—	1910
<b>2 n</b>	CH <sub>3</sub> O	Br	CH <sub>2</sub> OH	48	70	—	4240
<b>2 o</b>	CH <sub>3</sub> O	J	CH <sub>2</sub> OH	53	76	—	2580
<b>2 p</b>	CH <sub>3</sub> O	NO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OH	—	—	56 (7 p)	—
<b>2 q</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	—	—	68 (7 q)	—
<b>2 r</b>	Cl	Cl	CH <sub>2</sub> OH	—	—	59 (7 r)	—
<b>2 s</b>	Br	Br	CH <sub>2</sub> OH	—	—	78 (7 s)	—
<b>2 t</b>	J	J	CH <sub>2</sub> OH	—	—	85 (7 t)	—

\* In Gew% des Ausgangsmaterials.

\*\* Nicht bestimmt.

\*\*\* Dampfdruckosmometrisch nach *Knauer*.

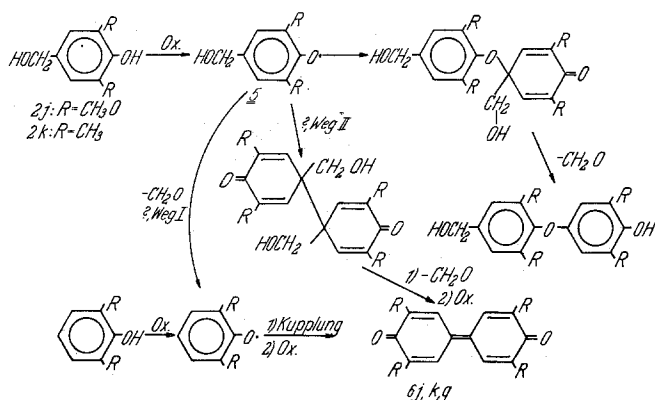
† R<sup>2</sup> = 2-Hydroxy-3-methoxy-5-hydroxymethylphenyl- (**2 i** = Dehydrodivanillylalkohol).

†† Produkt **4** (81%).

Eine Ausnahme unter den untersuchten *o*-Hydroxybenzylalkoholen bildet der sterisch stark gehinderte Salicylalkohol **1 f**, welcher in 81% Ausbeute den Spiran-chinoläther **4** liefert, der schon von *E. Müller*<sup>8</sup> durch Oxydation von 2,4-Di-*tert.*-butylphenol mit  $K_3Fe(CN)_6$  erhalten worden war. Die *o*-*tert.* Butylgruppe verhindert hier offenbar die Bildung von Diphenyläthern, andererseits verhindert die *o*-Hydroxymethylgruppe nicht die *o*-C—C-Diphenylverknüpfung. Es bleibt offen, ob die  $CH_2O$ -Abspaltung vor oder nach erfolgter Kupplung eintritt. Wie *Müller* beobachteten auch wir zunächst die Bildung eines dunkelblauen instabilen Zwischenprodukts, dem *Müller* die Struktur eines *o,o'*-Diphenochinons zuschrieb.

Zum Unterschied von *o*-Hydroxybenzylalkoholen ergaben 2,6-disubstituierte *p*-Hydroxybenzylalkohole mit aktivierenden Substituenten unter völligem Verlust der benzylalkoholischen Seitenkette lineare Polyphenylenäther (*PPO*). Die Bildung von linearen *PPO* unter Eliminierung einer *p*-Hydroxymethylgruppe als Formaldehyd ist ein bisher wenig beachteter Aspekt. Erst in einer vor wenigen Jahren erschienenen Arbeit<sup>9</sup> wird die Bildung eines *PPO* bei der oxydativen Dealkylierung von Mesityl über intermediär gebildeten Benzylalkohol **2 k** diskutiert. Oxydation von in *p*-Stellung unsubstituierten 2,6-disubstituierten Phenolen mit  $K_3Fe(CN)_6$  führt leicht zu *p*-Diphenochinonbildung (*p*-C—C-Kupplung); so lieferte 2,6-Dimethylphenol unter den von uns angewandten Bedingungen neben 53% *PPO* 42% 3,3',5,5'-Tetramethyldiphenochinon (**6 k**), 2,6-Dimethoxyphenol in hoher Ausbeute das entsprechende Diphenochinon **6 j** (83%). Während die Oxydation von 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzylalkohol (**2 k**) hinsichtlich der Produktzusammensetzung keine wesentlichen Unterschiede zur Oxydation von 2,6-Dimethylphenol zeigt (neben 33% *PPO* wurden 25% Diphenochinon **2 k** gebildet), gab Syringylalkohol (**2 j**) 61% *PPO* und kein Diphenochinon **6 j** (die Bildung von **6 j** bei katalytischen Oxydationen von 2,6-Dimethoxyphenol mit  $O_2$  wurde inzwischen durch Anwendung tiefer Reaktionstemperaturen ebenfalls weitgehend vermieden<sup>10</sup>). Ebenso entstand bei der Oxydation von **2 l**, **2 m**, **2 n** und **2 o** nur *PPO* und kein Diphenochinon. Dieses Ergebnis scheint dafür zu sprechen, daß das Primärradikal **5** in diesen Fällen unter den angewandten Bedingungen zunächst eine *O*—*p*-C-Bindung ausbildet, und daß dann erst die Abspaltung der Hydroxymethylgruppe als  $CH_2O$  unter Bildung des Diphenyläthers erfolgt. Ob im Falle der Oxydation von **2 k** das als zweites Produkt entstehende Diphenochinon **6 k** durch Abspaltung von  $CH_2O$  aus dem Primärradikal und nachfolgende Kupplung (Weg I) entsteht, oder ob zuerst das Primärradikal **5** unter C—C-Verknüpfung in eine Zweikernverbindung übergeht, die dann  $CH_2O$  abspaltet (Weg II), kann aus den Ergebnissen nicht entschieden werden. Nach einer neuen, Inter-

pretation von *Waters*<sup>11</sup> könnte die unterschiedliche Produktbildung auch dadurch erklärt werden, daß das leicht oxydierbare 2,6-Dimethoxyphenol bis zum entsprechenden Aryloxykation oxydiert wird, welches in einer elektrophilen Reaktion mit weiterem Phenol ausschließlich zum C—C-verknüpften Produkt **6 j** reagiert, während bei der Oxydation von Syringylalkohol (**2 j**) auf der Stufe des Aryloxy-Radikals **5** stark bevorzugt C—O—C-Verknüpfung eintritt.



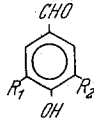
Das aus 2,6-Dimethoxyphenol bzw. aus Syringylalkohol **2 j** erhaltene *PPO* entsteht auch bei analoger Oxydation von Syringasäure mit  $K_3Fe(CN)_6$  in etwa 45% Ausbeute, wenn man die Reaktionstemperatur auf 100 °C erhöht (mittleres Molgewicht: 3690); auch hier wird kein Diphenochinon (**6 j**) gebildet. Es muß also auch in diesem Fall eher angenommen werden, daß Kupplung des Primärradikals vor der Decarboxylierung eintritt, während bei der Oxydation von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoesäure offenbar  $CO_2$  aus dem Primärradikal abgespalten wird und dann durch C—C-Kupplung das entsprechende Diphenochinon **6 q** entsteht<sup>12</sup>.

Die erhaltenen *PPO* sind durch ihre IR- und NMR-Spektren gut definiert, im Falle der 2,6-dimethyl-substituierten Derivate wurden die Spektren mit jenen eines nach *Hay*<sup>13</sup> durch katalytische Oxydation erhaltenen *PPO* verglichen. Die IR-Spektren sind durch das Fehlen von Hydroxyl- und Carbonylbanden ausgezeichnet. Die sehr einfachen NMR-Spektren zeigen nur die Signale der Substituenten sowie die der beiden m-ständigen Aromatenprotonen im berechneten Intensitätsverhältnis.

Wie sehr die Produktbildung allerdings von experimentellen Bedingungen abhängen kann, zeigt das Beispiel der Oxydation von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylalkohol (**2 q**), welche bei den von uns

angewandten Bedingungen 68% des entsprechenden Aldehyds **7 q** lieferte.

**2 q** war von *E. Müller*<sup>8</sup> durch heterogene Oxydation mit  $K_3Fe(CN)_6$  in benzol. Lösung in fast quantit. Umsetzung in das entsprechende Diphenochinon **6 q** übergeführt worden, die homogene Oxydation mit dem 2,4,6-Tri-tert.-butylphenoxy-Radikal ergab allerdings wieder den Aldehyd **7 q**.



**7 j–v**

**7 w:**  $R_1 = CH_3O$   
 $R_2 = CH_2OH$

Hydroxybenzylalkohole mit elektronenanziehenden Substituenten (**2 p**, **2 r**, **2 s** und **2 t**) ergeben bei Behandlung mit  $K_3Fe(CN)_6$  keine *PPO*; sie werden zu den entsprechenden Aldehyden **7 o**, **p**, **r**, **t** in 56–85% Ausbeute oxydiert (siehe auch Tab. 1). Nach anderen Versuchen bestehen qualitative Zusammenhänge zwischen der Richtung der Produktbildung und dem kritischen Oxydationspotential<sup>14</sup> des betreffenden Hydroxybenzylalkohols.

#### *Oxydationen mit O<sub>2</sub> in DMSO in Anwesenheit von Cu(I)Cl*

Die Oxydation von 2,6-disubstituierten Phenolen mit Sauerstoff in Gegenwart von Aminen und Cu-Salzen führt zu den auch technisch verwertbaren Polyphenyläthern (*PPO*)<sup>13</sup>. *Brackman* und *Havinga*<sup>15</sup> berichteten über die Oxydation von Phenolen mit O<sub>2</sub> in Gegenwart von Cu(II)-Salzen. Wir fanden, daß zahlreiche Phenole in *DMSO*-Lösung in Gegenwart von Cu(I)Cl bei Zimmertemperatur oxydiert werden können; Cu(II)Cl<sub>2</sub> hingegen ist nicht wirksam. *Lindberg*<sup>16</sup> berichtete nach Abschluß unserer Versuche über die Oxydation von 2,6-Dimethoxyphenol in *DMSO* durch O<sub>2</sub> in Gegenwart von Cu-Salzen. Über einige unserer Versuche soll hier zum Vergleich mit den Oxydationen mit  $K_3Fe(CN)_6$  berichtet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

o-Hydroxybenzylalkohole ergeben bei diesem Verfahren wieder bevorzugt Oligomere mit allgemein niedrigerem mittleren Molekulargewicht (etwa 800–1200) als bei den Oxydationen mit  $K_3Fe(CN)_6$ . Im Gegensatz zu den letztgenannten Oxydationen entsteht hier kein CH<sub>2</sub>O durch Abspaltung von Hydroxymethylgruppen.

Eine Ausnahme bildet auch hier der sterisch gehinderte Benzylalkohol **1 f**, doch verläuft die Oxydation hier nicht unter Diphenylkupplung zum Chinoläther **4**, sondern ergibt den Di-tert.-butylsalicyl-

aldehyd **3**. Ansonsten ist die Oxydation einer o-ständigen Hydroxymethylgruppe offenbar wenig begünstigt; der bifunktionelle Benzylalkohol **1 d** ergab unter selektiver Oxydation der p-ständigen Hydroxymethylgruppe 5-Hydroxymethylvanillin **7 w** in 55% Ausbeute, welches auf dem Weg einer direkten Umsetzung von Vanillin mit Formaldehyd nicht zugänglich ist, und **7 w** entstand sogar in allerdings geringer Ausbeute neben Oligomerem bei der Oxydation von „5-Hydroxymethylkreosol“<sup>\*\*\*</sup>, **1 u** (Tab. 2) (Oxydation der zum OH p-ständigen Methylgruppe).

Tabelle 2. Oxydation von Hydroxybenzylalkoholen mit O<sub>2</sub> in DMSO in Gegenwart von Cu(I)Cl

(Allgemeine Formel der eingesetzten Hydroxybenzylalkohole: s. Tab. 1)

	Polymere *	Ausbeuten	
		Aldehyde, % d. Th.	p-Chinone, % d. Th.
a) o-Hydroxybenzylalkohole:			
<b>1 a</b>	72	—	—
<b>1 d</b>	**	55 ( <b>7 w</b> )	—
<b>1 e</b>	76	—	—
<b>1 f</b>	**	46 ( <b>3</b> )	—
<b>1 u</b> †	69	3 ( <b>7 w</b> )	—
b) p-Hydroxybenzylalkohole:			
<b>2 j</b>	—	66 ( <b>7 j</b> )	—
<b>2 k</b>	66	10 ( <b>7 k</b> )	4 ( <b>8 k</b> )
<b>2 l</b>	—	72 ( <b>7 l</b> )	—
<b>2 m</b>	**	31 ( <b>7 m</b> )	—
<b>2 n</b>	**	37 ( <b>7 n</b> )	—
<b>2 o</b>	**	37 ( <b>7 o</b> )	—
<b>2 p</b>	keine	Reaktion	—
<b>2 v</b> ††	—	68 ( <b>7 v</b> )	—
<b>2 q</b>	—	23 ( <b>7 q</b> )	33 ( <b>8 q</b> )

\* In Gew% des Ausgangsmaterials.

\*\* Nicht bestimmt.

† R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>O, R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>OH, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>.

†† R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>O, R<sup>2</sup> = Allyl, R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>OH.

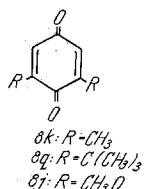
Die p-Hydroxybenzylalkohole lieferten wechselnde Mengen an Oligomeren als Nebenprodukte, die zumeist nicht weiter untersucht wurden; 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzylalkohol **2 k** bildete hier insofern eine Ausnahme, als die Oligomerenbildung die Hauptreaktion darstellte.

\*\*\* Wir schließen uns hier, bei Ligninmodellen, der in der Ligninchemie allgemein üblichen Bezeichnung des die p-Seitenkette tragenden C-Atoms als C<sub>1</sub> an.



Ansonsten konnten in diesen Fällen präparativ interessante Ausbeuten an den entsprechenden Aldehyden erhalten werden; da die 3,5-disubstituierten 4-Hydroxybenzylalkohole durch direkte Umsetzung der 2,6-disubstituierten Phenole mit  $\text{CH}_2\text{O}$  oft gut zugänglich sind, bietet sich dieser Weg als recht einfache Synthesemöglichkeit an.

Die Oxydation der symmetrischen Benzylalkohole **2 k** (3,5-Dimethyl-) und **2 q** (3,5-Di-tert.-butyl-) lieferte schließlich als weitere Produkte auch die p-Chinone **8 k** bzw. **8 q**. Zum Vergleich wurden auch einige 2,6-disubstituierte Phenole oxydiert: 2,6-Dimethylphenol und 6-Methyl-



guajacol ergaben in hohen Ausbeuten oligomere *PPO* (mittleres Molekulargewicht 800—1200), 2,6-Di-tert.-butylphenol und 2,6-Dimethoxyphenol hingegen in fast quantitativer Ausbeute die entsprechenden Diphenochinone. Syringasäure ergab neben 2,6-Dimethoxy-p-chinon (**8 j**) (23%) ein niedrigmolekulares Oligomeres (mittleres Molekulargewicht etwa 780); eine analoge Oxydation in Pyridin in Gegenwart von  $\text{Cu(I)Cl}$  lieferte hingegen über 90% *PPO* (mittleres *MG* etwa 3440), jedoch kein p-Chinon **8 j**.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß die untersuchten Oxydationen von Hydroxybenzylalkoholen ein eher uneinheitliches Bild zeigen: Menge und Art der Produkte hängt stark von der Substitution am Ring und von den Reaktionsbedingungen ab. In der Mehrzahl der Fälle wird die Hydroxymethylgruppe großteils als  $\text{CH}_2\text{O}$  abgespalten; meist werden Oligomere (Polymere) mit Diphenylätherstruktur gebildet. Eines der ursprünglichen Ziele, eine selektive Oxydation von o-Hydroxybenzylalkoholen zu o-Hydroxybenzaldehyden, konnte nur in Ausnahmefällen erreicht werden.

Die Autoren danken der Westvaco Pulp and Paper Co., New York, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Dr. *S. I. Falkehag* danken wir insbesondere für zahlreiche anregende Diskussionen.

### Experimenteller Teil

#### Darstellung von Hydroxybenzylalkoholen

##### a) Durch Umsetzung von Phenolen mit Formaldehyd

*Allgemeine Vorschrift:* 100 mMol des Phenols wurden in 100 ml 4,5proz. wäbr. NaOH gelöst. Die Lösung wurde mit 2—3 ml Arsenitlösung (2 g

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gelöst in 100 ml 2proz. wäbr. NaOH) und sodann mit dem 1,5fachen der ber. Menge an CH<sub>2</sub>O (als 35proz. wäbr. Lösung) versetzt. Die Mischung wurde 3 Tage bei Raumtemp. stehengelassen; dann wurde das Rohprodukt durch Zugabe von überschüss. NaHSO<sub>3</sub> abgeschieden und entweder abfiltriert oder mit geeigneten Lösungsmitteln (Essigester, Äther) extrahiert.

*2-Hydroxy-3-methoxy-5-n-propylbenzylalkohol (1a)*

Das erstarrte Rohprodukt wurde abgesaugt und aus CHCl<sub>3</sub>/Petroläther (*PÄ*) umkristallisiert (Abkühlung mit Aceton—Trockeneis); Ausb. 92% d. Th., Schmp. 58—59° (siehe auch <sup>2</sup>).

*2-Hydroxy-3-methoxy-5-tert. butylbenzylalkohol (1b)*

Wegen der Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials mußte die allgemeine Vorschrift abgewandelt werden: 27 g (150 mMol) 4-Tert.-butylguajacol wurden in 50 ml CH<sub>3</sub>OH gelöst, und eine Lösung von 10 g KOH in 10 ml H<sub>2</sub>O und 40 ml CH<sub>3</sub>OH, weiters 50 ml der Arsenitlösung und 35proz. wäbr. CH<sub>2</sub>O-Lösung (300 mMol) wurden hinzugefügt. Nach 4täg. Stehen bei Raumtemp. wurde in 1 l H<sub>2</sub>O gegossen, 30 g NaHSO<sub>3</sub> eingerührt und das Produkt mit Essigester extrahiert. Die org. Phase wurde mit H<sub>2</sub>O neutral gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vak. (Kugelrohr) destilliert. Die bei 0,5 Torr zwischen 135 und 165 °C (Luftbadtemp.) übergehende Fraktion wurde aus CHCl<sub>3</sub>—*PÄ* umkristallisiert; Ausb. 10,0 g (29% d. Th.), Schmp. 45—47°.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>O 14,76. Gef. CH<sub>3</sub>O 14,88.

NMR (CDCl<sub>3</sub>)\*: 1,22 (9), 3,0 (1), 3,85 (3), 4,73 (2), 6,48 (1), 6,90 (1).

*4,6-Di-hydroxymethyl-guajacol (1d)*<sup>17</sup>

Umsetzung von 100 mMol Guajacol mit 300 mMol CH<sub>2</sub>O ergab 8,6 g **1d** (46% d. Th.), Schmp. 106—107° (umkrist. aus Essigester).

NMR (Aceton): 3,84 (3), 4,54 (2), 4,72 (2), 6,97 (2), 3—5 (2).

*Triacetat*: Schmp. 50—51°.

*3,5-Di-tert. butyl-2-hydroxy-benzylalkohol (1f)*

100 mMol 2,4-Di-tert. butylphenol wurden mit 30 ml 20proz. wäbr. KOH versetzt, sodann wurde so viel CH<sub>3</sub>OH zugefügt, daß sich eine klare Lösung bildete. Nach Zugabe von 3 ml der Arsenitlösung und von 35proz. wäbr. CH<sub>2</sub>O-Lösung (175 mMol) wurde eine Woche bei Raumtemp. stehengelassen, in 1 l H<sub>2</sub>O gegossen, und wie bei **1b** aufgearbeitet. Die bei 0,5 Torr zwischen 140 und 170 °C (Luftbadtemp.) übergehende Fraktion wurde aus n-Hexan kristallisiert; Ausb. 6,3 g (31% d. Th.), Schmp. 99—100°.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76,27, H 10,17. Gef. C 76,02, H 9,98.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,30 (9), 1,42 (9), 2,20 (1), 4,85 (2), 6,98 (1), 7,40 (1), 7,60 (1).

*Syringylalkohol (2j)*<sup>18</sup>

100 mMol 2,6-Dimethoxyphenol wurden in 1 l H<sub>2</sub>O suspendiert und durch Zugabe von 5 g NaOH in 20 ml H<sub>2</sub>O gelöst. Nach Zugabe von 5 ml

\* Alle NMR-Spektren sind in δ-Werten gegen *TMS* (intern) angegeben.

der Arsenitlösung und 175 mMol  $\text{CH}_2\text{O}$  wurde eine Woche bei Raumtemp. stehengelassen. Ausfällen mit  $\text{NaHSO}_3$ , Extraktion mit Essigester und Krist. aus Essigester/ $\text{CHCl}_3$  ergab 9,6 g (52% d. Th.) **2j**, Schmp. 135—136°.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,65 (1), 3,98 (6), 4,70 (2), 5,60 (1), 6,72 (2).

#### 5-Methylvanillylalkohol (**2i**)<sup>19</sup>

Analog zu **2j** dargestellt; Ausb. 48% d. Th., Schmp. 81—82° ( $\text{CHCl}_3$ ).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,26 (3), 1,5—3 (1), 3,90 (3), 4,60 (2), 5,90 (1), 6,83 (2).

#### 3,5-Di-tert. butyl-4-hydroxy-benzylalkohol (**2q**)<sup>20</sup>

Darstellung analog zu der von **1f**; Ausb. 53% d. Th., Schmp. 137—138°.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,47 (18), 2,0 (1), 4,62 (2), 5,3 (1), 7,3 (2).

#### 2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzylalkohol (**1u**)<sup>21</sup>

Dargestellt nach allgemeiner Vorschrift. Die bei 0,5 Torr zwischen 135° und 165° (Luftbadtemp.) übergehende Fraktion wurde aus  $\text{CHCl}_3/\text{P}\ddot{\text{A}}$  umkrist.; Ausb. 62% d. Th., Schmp. 52—53°.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,21 (3), 3,77 (3), 4,75 (2), 4,80 (2), 6,61 (2).

#### 3-Allyl-4-hydroxy-5-methoxybenzylalkohol (**2v**)<sup>22</sup>

Dargestellt nach allgemeiner Vorschrift. Die bei 0,5 Torr zwischen 145° und 180° (Luftbadtemp.) übergehende Fraktion wurde aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{P}\ddot{\text{A}}$  umkrist.; Ausb. 74% d. Th., Schmp. 36—37°.

NMR: 3,28 (2, Dublett), 3,78 (3), 4,71 (2), 4,90 (1), 5,13 (2, Dublett, weitere Aufspaltung wird nicht aufgelöst), 6,0 (1, Multiplett), 6,69 (1), 6,81 (1).

#### 5-Hydroxymethyl-vanillinsäure

Dargestellt nach allgemeiner Vorschrift, jedoch unter Verwendung der doppelten Menge an  $\text{NaOH}$ . Das Produkt wurde durch Versetzen mit  $\text{NaHSO}_3$  und Ansäuern (pH = 1) mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgefällt. Umkrist. aus Methanol—Äther— $\text{P}\ddot{\text{A}}$ : Schmp. 188—190°, Ausb. 70% d. Th.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Ber.  $\text{CH}_3\text{O}$  15,65. Gef.  $\text{CH}_3\text{O}$  15,48.

NMR (Aceton): 3,89 (3), 4,75 (2), 7,55 (1), 7,84 (1).

#### 5-Hydroxymethyl-homovanillinsäure

Darstellung analog der von 5-Hydroxymethyl-vanillinsäure. Das Produkt wurde nach dem Ansäuern 48 Stdn. mit Äther extrahiert. Umkrist. aus Essigester: Schmp. 129—130°, Ausb. 65% d. Th.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ . Ber.  $\text{CH}_3\text{O}$  14,61. Gef.  $\text{CH}_3\text{O}$  14,47.

NMR (Aceton): 3,54 (2), 3,83 (3), 4,72 (2), 6,81 (1), 6,89 (1).

#### 4,6-Di-hydroxymethyl-5-bromguajacol

Darstellung aus 5-Bromguajacol analog zu der von **1d**. Umkrist. aus Essigester; Schmp. 129—130°, Ausb. 66% d. Th.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}_4$ . Ber.  $\text{CH}_3\text{O}$  11,78. Gef.  $\text{CH}_3\text{O}$  11,94.

NMR (Aceton): 3,89 (3), 3,65 (2), 4,92 (2), 7,22 (1).

*2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzylalkohol (1 e)*<sup>22</sup> und *4-Hydroxy-3,5-dimethylbenzylalkohol (2 k)*<sup>23</sup>

wurden der allgemeinen Vorschrift folgend dargestellt.

*b) Durch NaBH<sub>4</sub>-Reduktion von Hydroxybenzaldehyden*

*Allgemeine Ausführung:* 50 mMol des Hydroxybenzaldehyds wurden zusammen mit 70 mMol NaOH solange mit H<sub>2</sub>O versetzt, bis Lösung eintrat. Dann wurden 75 mMol NaBH<sub>4</sub> in kleinen Portionen zugegeben und nach dem Abklingen der Gasentwicklung 30 Min. am Wasserbad erwärmt. Es wurde abgekühlt und der Benzylalkohol durch Zugabe von NaHSO<sub>3</sub> ausgefällt. Weitere Aufarbeitung wie unter a).

*5-Chlorvanillylalkohol (2 m)*

Das Rohprodukt wurde aus CHCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub> umkristallisiert; Ausb. 70% d. Th. Schmp. 120—121°.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ClO<sub>3</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>O 16,44. Gef. CH<sub>3</sub>O 16,28.

NMR (Aceton): 3,60 (2), 3,93 (3), 4,61 (2), 7,05 (2).

*5-Bromvanillylalkohol (2 n)*<sup>24</sup>

Reinigung wie bei **2 m**; Ausb. 76% d. Th., Schmp. 137—139°.

NMR (Aceton): 3,92 (3), 4,2—4,5 (2), 4,64 (2), 7,06 (1), 7,20 (1).

*5-Jodvanillylalkohol (2 o)*

Umkrist. aus CHCl<sub>3</sub>; Ausb. 82% d. Th., Schmp. 131—132°.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>JO<sub>3</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>O 11,07. Gef. CH<sub>3</sub>O 10,91.

NMR (Aceton): 3,90 (3), 4,61 (2), 4,8—6,2 (2), 7,08 (1), 7,40 (1).

*5-Nitrovanillylalkohol (2 p)*<sup>25</sup>

Umkrist. aus Aceton/PÄ; Ausb. 65% d. Th., Schmp. 107—108°.

NMR (Aceton): 4,0 (3), 3,5—4,9 (2), 4,7 (2), 7,43 (1), 7,74 (1).

*5-Allylvanillylalkohol (2 v)*

Umkrist. aus CCl<sub>4</sub>/PÄ; Ausb. 82% d. Th., Schmp. 54—55°.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>O 15,97. Gef. CH<sub>3</sub>O 15,90.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,2 (1), 3,39 (2, Dublett; weitere Aufspaltung nicht aufgelöst), 3,83 (3), 4,52 (2), 5,02 (2, Multiplett), 5,8 (1), 5,87 (1, Multiplett), 6,75 (2).

*4-Hydroxy-3,5-dichlorbenzylalkohol (2 r)*<sup>26</sup>

Umkrist. aus CHCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>; Ausb. 77% d. Th., Schmp. 86—87°.

NMR (Aceton): 4,68 (2), 5,75 (2), 7,40 (2).

*4-Hydroxy-3,5-dibrombenzylalkohol (2 s)*<sup>27</sup>

Umkrist. aus CHCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>; Ausb. 80% d. Th., Schmp. 117—118°.

NMR (Aceton): 1,7 (1), 4,68 (2), 6,0 (1), 7,6 (1).

*4-Hydroxy-3,5-dijodbenzylalkohol (2t)*

Umkrist. aus Aceton/ $\text{CCl}_4$ ; Ausb. 90% d. Th., Schmp. 146—147°.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{J}_2\text{O}_2$ . Ber. C 22,34, H 1,59, J 67,55.

Gef. C 22,52, H 1,63, J 67,48.

NMR (Aceton): 4,22 (2), 4,6 (2), 7,82 (2).

*Vanillylalkohol (2g)*, *Apocynol (2b)* und *Dehydrodivanillylalkohol (2i)* wurden nach Adler<sup>28</sup> hergestellt; *o-Vanillylalkohol (1c)* in analoger Weise, oder nach Kämmerer<sup>29</sup>.

## Oxydation von Hydroxybenzylalkoholen

a)  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 

*Allgemeine Durchführung:* 6 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  und 1 g NaOH wurden in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, und dazu wurde eine Lösung von 5 mMol des Benzylalkohols in 50 ml Methylcellosolve gegossen und bei Raumtemp. (bei einigen Versuchen bei 100°) 30 Min. gerührt. Gebildete Oligomere wurden filtriert, mit  $\text{H}_2\text{O}$  mehrfach gewaschen und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/P\ddot{A}$  umgefällt. Die Menge des abgespaltenen  $\text{CH}_2\text{O}$  wurde durch Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin im Filtrat und in den Waschlösungen bestimmt. Gebildete Hydroxybenzaldehyde wurden abfiltriert oder (und) mit Äther kontinuierlich extrahiert.

*Monomere Produkte*

*Oxydation von 1f:* Der zuerst ausfallende tiefblaue Niederschlag wird bei weiterem Rühren hellgelb. Es wird filtriert, mit  $\text{H}_2\text{O}$  mehrmals gewaschen und aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  umkrist.; Ausb. 81% **4**, Schmp. 160—161° (siehe auch <sup>8</sup>).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,21 (9), 1,31 (9), 1,40 (9), 1,50 (9), 5,63 (1), 6,52 (1), 7,29 (1), 7,41 (1).

*Oxydationen von 2p, q, r, s und t*

Die gebildeten Hydroxybenzaldehyde wurden abfiltriert, und die Filtrate wurden zusätzlich mit Äther kontinuierlich extrahiert.

Aus **2q** wurde so *3,5-Di-tert. butyl-4-hydroxybenzaldehyd (7q)*<sup>19</sup> erhalten. Ausb. 68% d. Th., Umkrist. aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ : Schmp. 188—189°.

**2p** wurde bei 100° oxydiert und ergab nach Ansäuern der Reaktionslösung mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Filtration bzw. Extraktion 56% 5-Nitrovanillin (**7p**)<sup>30</sup>, Schmp. 179—180°, **2r** (oxydiert bei 100°) ergab nach analoger Aufarbeitung wie bei **2p** 59% *3,5-Dichlor-4-hydroxybenzaldehyd (7r)*<sup>31</sup>, Schmp. 158—159°. **2s** ergab analog 78% *3,5-Dibrom-4-hydroxybenzaldehyd (7s)*<sup>32</sup>, Schmp. 185—186°. **2t** ergab analog 85% *3,5-Dijod-4-hydroxybenzaldehyd (7t)*<sup>33</sup>, Schmp. 200—202° (Zers.).

b)  $\text{O}_2$  in DMSO in Gegenwart von  $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ 

*Allgemeine Durchführung:* Die Oxydationen wurden in einem Schliff-Erlenmeyerkolben durchgeführt, der mit einer kalibrierten Gasbürette verbunden war. Der Gasraum des geschlossenen Systems wurde mit  $\text{O}_2$  gefüllt; die Reaktionslösung wurde magnetisch gerührt, der  $\text{O}_2$ -Verbrauch wurde volumetrisch verfolgt. 10 mMol des Benzylalkohols wurden jeweils in 20 ml DMSO gelöst. Dann wurden 10 mMol  $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$  zugefügt und die Oxydation

bei Raumtemp. gestartet. Es wurde so lange gerührt, bis keine weitere nennenswerte  $O_2$ -Aufnahme mehr erfolgte. Dann wurde die Reaktionslösung mit 100 ml  $H_2O$  verdünnt und mit verd. wäsr. HCl angesäuert. Gebildete Oligomere und Diphenochinone fielen dabei aus; p-Hydroxybenzaldehyde wurden 48 Stdn. kontinuierlich im Extraktor mit Äther extrahiert und schließlich durch Kristallisation oder Destillation gereinigt. Oligomere Produkte wurden, wie oben beschrieben, umgefällt.

#### Monomere Produkte

Das nach Oxydation von **1 d** erhaltene Ätherextrakt lieferte nach Abdampfen des Lösungsmittels und Krist. aus  $CHCl_3$  55% 5-Hydroxymethylvanillin (**7 w**), Schmp. 131—132°.

NMR, aufgenommen in Aceton: 3,90 (3), 4,80 (2), 7,35 (1), 7,65 (1), 10,1 (1).

Das aus **1 f** erhaltene Produkt wurde im Vak. (Kugelrohr) destilliert: Sdp.<sub>0,5</sub> = 110—130° (Luftbadtemp.). Umkrist. aus  $CH_3OH$  lieferte 46% 2-Hydroxy-3,5-di-tert. butylbenzaldehyd (**3**), Schmp. 58—60°.

$C_{15}H_{22}O_2$ . Ber. C 76,92, H 9,40. Gef. C 76,78, H 9,11.

NMR ( $CDCl_3$ ): 1,30 (9), 1,44 (9), 7,56 (1), 7,80 (1), 10,16 (1), 12,0 (1).

Das aus **2 j** erhaltene Produkt wurde im Kugelrohr bei 0,5 Torr und 150—170° Luftbadtemp. destilliert. Umkrist. aus Ligroin lieferte 66% Syringaaldehyd (**7 j**)<sup>35</sup>, Schmp. 112—113°.

NMR (Aceton): 3,92 (6), 7,25 (2), 10,02 (1).

Oxydation von **2 k**: Nach Abtrennung (Filtration) des gebildeten Oligomeren wurde 24 Stdn. mit Äther extrahiert; der Rückstand wurde nach Trocknung des Extrakts und Abdampfen des Lösungsmittels im Kugelrohr fraktioniert destilliert. Die bei 16 Torr zwischen 80° und 100° (Luftbadtemp.) übergehende Fraktion ergab 4% 2,6-Dimethyl-p-benzochinon (**8 k**)<sup>36</sup>, Schmp. 72—73°; die bei 0,5 Torr zwischen 130° und 150° (Luftbadtemp.) übergehende Fraktion lieferte nach Umkrist. aus  $CCl_4$  10% 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd (**7 k**)<sup>37</sup>, Schmp. 112—113°.

**2 l** lieferte 72% 5-Methylvanillin (**7 l**)<sup>34</sup>, Schmp. 98—99°.

NMR ( $CDCl_3$ ): 2,31 (3), 3,90 (3), 6,7 (1), 7,3 (1), 9,92 (1).

**2 m** ergab analog 31% 5-Chlorvanillin (**7 m**)<sup>38</sup>, destilliert bei 0,5 Torr und 200—220° Luftbadtemp. im Kugelrohr, Schmp. 162—163°.

**2 n** ergab analog 37% 5-Bromvanillin (**7 n**)<sup>39</sup>, destilliert bei 0,5 Torr zwischen 200° und 220° (Luftbadtemp.) im Kugelrohr, Schmp. 166—167°.

**2 o** ergab analog 37% 5-Jodvanillin (**7 o**)<sup>40</sup>, destilliert bei 0,5 Torr und 210—230° (Luftbadtemp.) im Kugelrohr, Schmp. 186—187°.

**2 v** ergab analog 68% 5-Allylvanillin (**7 v**)<sup>41</sup>, destilliert im Kugelrohr bei 0,5 Torr und 140—160° (Luftbadtemp.), umkrist. aus  $CCl_4$ , Schmp. 85—86°; NMR (Aceton): 3,49 (2, Dublett, weitere Aufspaltung schlecht aufgelöst), 3,92 (3), 5,10 (2, Triplett, weitere Aufspaltung schlecht aufgelöst), 6,10 (1, Multiplett), 7,35 (2), 8,66 (1), 9,97 (1).

**2 q** ergab nach Ätherextraktion ein Gemisch: Lösen in wenig  $CH_3OH$  und Abkühlen lieferte 23% **7 q**; Abdampfen des Lösungsmittels vom Filtrat und Dest. im Kugelrohr bei 0,5 Torr und 80—90° (Luftbadtemp.) sowie Krist. aus  $CH_3OH$  lieferte 33% 2,6-Di-tert. butyl-p-benzochinon **8 q**<sup>42</sup>.

2,6-Dimethoxyphenol lieferte bei Oxydation mit O<sub>2</sub> in *DMSO*/CuCl 94% *Cörolignon* (**6 j**), 2,6-Di-tert. butylphenol in analoger Weise 96% 3,3',5,5'-Tetra-tert. butyl-diphenochinon (**6 q**)<sup>43</sup>, Schmp. 245—246°).

Syringasäure wurde entsprechend der allgemein gegebenen Vorschrift oxydiert. Der nach Ansäuern der mit H<sub>2</sub>O verdünnten Reaktionslösung ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat wurde 48 Stdn. mit Äther im Extraktor extrahiert, und das Extrakt wurde eingengt; 2,6-Dimethoxy-p-benzochinon (**8 j**)<sup>44</sup> (weiteres **8 j** wurde aus dem oben angeführten, zumeist aus Oligomeren bestehenden Niederschlag durch Lösen in CHCl<sub>3</sub> und Versetzen mit Äther isoliert; Gesamtausb. 23%).

Die angegebenen Schmp. sind unkorrigiert (*Kofler*-Heiztisch). Die Elementaranalysen wurden von Herrn *H. Bieler* bzw. von Herrn Dr. *J. Zak* ausgeführt. Die NMR-Spektren wurden von Frau Dr. *I. Schuster* bzw. von Herrn Dr. *W. Silhan* auf einem Varian A-60-Spektrometer aufgenommen. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden von Herrn *H. Bieler* mittels eines Dampfdruckosmometers nach *Knauer* bestimmt.

### Literatur

- <sup>1</sup> *J. H. Ross* und *S. C. Hill*, *Pulp Paper Mag. Can.* **27**, 541 (1929).
- <sup>2</sup> *J. Marton*, *T. Marton*, *S. I. Falkebag* und *E. Adler*, in: *Lignin, Structure and Reactions*, S. 129. *Advances in Chemistry Series 59*, ACS Washington, 1966.
- <sup>3</sup> *Y. Hachihama* und *S. Yjodai*, *J. Chem. Soc. Japan* **52**, 306 (1949); *J. H. Carroll* und *H. C. Wallin*, *Can. Pat.* 707 382 (1965); *F. J. Ball*, *J. B. Doughty* und *W. G. Vardell*, *US-Pat.* 3 185 654 (1965).
- <sup>4</sup> *H. Mikawa*, *K. Sato*, *C. Takasaki* und *K. Ebisawa*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **29**, 259 (1956).
- <sup>5</sup> *F. Gaslini*, *Tappi* **41**, 162 A (1958).
- <sup>6</sup> *G. G. Allan*, *US-Pat.* 3 470 148 (1969).
- <sup>7</sup> *H. Musso*, in: *Oxidative Coupling of Phenols*, S. 4—51 (*W. I. Taylor* und *A. R. Battersby*, ed.), New York: Marcel Dekker Inc. 1967.
- <sup>8</sup> *E. Müller*, *R. Mayer*, *U. Heilmann* und *K. Scheffler*, *Ann. Chem.* **645**, 66 (1961).
- <sup>9</sup> *E. McNelis*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1074 (1966); *J. Org. Chem.* **31**, 1255 (1966).
- <sup>10</sup> *J. J. Lindberg* und *A. Savolainen*, *Kem. Teollisuus* **26** (1), 25 (1969); *Chem. Abstr.* **71**, 39 400 w (1969).
- <sup>11</sup> *W. A. Waters*, *J. Chem. Soc. [London]* **B 1971**, 2026.
- <sup>12</sup> *C. D. Cook*, *E. S. English* und *B. J. Wilson*, *J. Org. Chem.* **23**, 755 (1958).
- <sup>13</sup> *A. S. Hay*, *H. S. Blanchard*, *G. F. Endres* und *J. W. Eustance*, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 6335 (1959).
- <sup>14</sup> *K. Kratzl*, *J. S. Gratzl* und *P. Claus*, in: *Lignin, Structure and Reactions*, *Advances in Chemistry Series 59*, S. 157, ACS, Washington 1966.
- <sup>15</sup> *W. Brackman* und *E. Havinga*, *Rec. trav. chim.* **74**, 937, 1070, 1108 (1955).
- <sup>16</sup> *J. J. Lindberg*, *A. Savolainen* und *P. Starck*, *Suomen Kemistilehti B* **42** (3), 120 (1969).
- <sup>17</sup> *G. Goethals*, *Naturw. Tijdskr.* **18**, 249 (1936); *H. v. Euler*, *E. Adler* und *D. Friedmann*, *Arkiv Kemi Mineral. Geol.* **13 B**, Nr. 12, 7 (1939).
- <sup>18</sup> *H. Jensch*, *Chem. Zentralbl.* **1928**, I, 2307.

- <sup>19</sup> *J. Knabe, H. Methews und A. Schepers*, Arch. Pharm. **296**, 650 (1963).
- <sup>20</sup> *G. M. Coppinger und T. W. Campbell*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 734 (1953).
- <sup>21</sup> *E. Ziegler und K. Mayer*, Mh. Chem. **92**, 246 (1961).
- <sup>22</sup> *O. Manasse*, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3844 (1902).
- <sup>23</sup> *K. Hultsch*, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1533 (1941).
- <sup>24</sup> *M. Brink*, Acta Chem. Scand. **19**, 255 (1965).
- <sup>25</sup> *L. Andersen*, Soc. Sci. Fennica Commentationes Phys. Math. **19**, Nr. 11, 51 (1956); Chem. Abstr. **54**, 22442e (1956).
- <sup>26</sup> *T. Yamasaki*, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. **58**, 972 (1955).
- <sup>27</sup> *S. R. Finn und J. W. G. Musty*, J. Appl. Chem. **2**, 88 (1952).
- <sup>28</sup> *E. Adler und S. Hernestam*, Acta Chem. Scand. **9**, 314 (1955).
- <sup>29</sup> *H. Kämmerer und A. Casacuberta*, Makromol. Chem. **67**, 167 (1963).
- <sup>30</sup> *H. Finger und W. Schott*, J. prakt. Chem. **115**, 288 (1927).
- <sup>31</sup> *H. H. Hodgson und J. Nixon*, J. Chem. Soc. [London] **1929**, 1461.
- <sup>32</sup> *H. Lindemann*, Ann. Chem. **431**, 283 (1923).
- <sup>33</sup> *T. A. Henry und T. M. Sharp*, J. Chem. Soc. [London] **121**, 1055 (1922).
- <sup>34</sup> *K. Freudenberg, V. Jovanovic und F. Topfmeier*, Chem. Ber. **94**, 3227 (1961).
- <sup>35</sup> *C. F. H. Allen und G. W. Leubner*, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 865 (1963).
- <sup>36</sup> *K. Auwers*, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2528 (1907).
- <sup>37</sup> *L. Gattermann*, Ann. Chem. **357**, 327 (1907).
- <sup>38</sup> *R. Raymond, M. Hann und G. C. Spencer*, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 535 (1927).
- <sup>39</sup> *R. L. Shriner und P. McCutchan*, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 2194 (1929).
- <sup>40</sup> *G. D. Thorn und C. B. Purves*, Can. J. Chem. **32**, 373 (1954).
- <sup>41</sup> *B. Leopold*, Acta Chem. Scand. **4**, 1523 (1950).
- <sup>42</sup> *T. J. Barnes und W. J. Hickinbottom*, J. Chem. Soc. **1961**, 153.
- <sup>43</sup> *E. Müller, A. Schick, R. Mayer und K. Scheffler*, Chem. Ber. **93**, 2649 (1960).
- <sup>44</sup> *R. L. Alimchandani*, J. Chem. Soc. [London] **125**, 542 (1924).