

Über die Spaltung von Cyclopropylcarbinyl-phenyl-äther mit Alkalimetallen

von *Adalbert Maercker* *)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D-852 Erlangen
Eingegangen am 30. Mai 1969

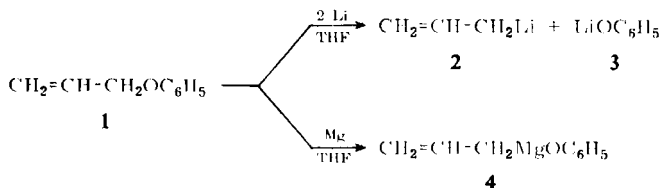
Das aus Cyclopropylcarbinyl-phenyl-äther (**5**) mit Lithium primär neben Lithiumphenolat entstehende Cyclopropylcarbinyllithium wird nach der Umlagerung in Allylcarbinyllithium vom Ausgangsmaterial (**5**) protoniert, wobei Buten-(1) und *o*-Cyclopropylmethoxy-phenyllithium (**6**) gebildet werden. Anisol liefert entsprechend *o*-Methoxy-phenyllithium (**10**), im Gegensatz zu Allyl-phenyl-äther (**1**), bei dem diese *o*-Metallierung unterbleibt.

On the Cleavage of Cyclopropylcarbinyl Phenyl Ether by Alkali Metals

Cyclopropylcarbinyl phenyl ether (**5**) is cleaved by lithium metal with the formation of lithium phenoxide and cyclopropylcarbinyllithium. The latter rearranges to allylcarbinyllithium before it is protonated by the starting material (**5**) whereby 1-butene and *o*-cyclopropylmethoxy-phenyllithium (**6**) are formed. Similarly anisole yields *o*-methoxyphenyllithium (**10**) while no such metallation of starting material occurs with allyl phenyl ether (**1**).

Allyl-phenyl-äther (**1**) läßt sich besonders leicht mit Alkalimetallen nach K. Ziegler spalten.

Mit Lithium in Tetrahydrofuran (THF) erhält man aus **1** z. B. schon bei -15° Allyllithium (**2**) und Lithiumphenolat (**3**) in guten Ausbeuten¹⁾. Wir haben kürzlich festgestellt, daß diese Spaltung sogar mit metallischem Magnesium durchführbar ist, wobei man direkt zum Allylmagnesiumphenolat (**4**) gelangt²⁾.



Es lag nahe, die Doppelbindung des Allyl-phenyl-äthers (**1**) durch einen Cyclopropan-Ring zu ersetzen; denn es war von Interesse festzustellen, ob der Quasi-

*) Auszugsweise vorgetragen auf der Chemie-Dozenten-Tagung in Hamburg, 3.–5. 4. 1968.

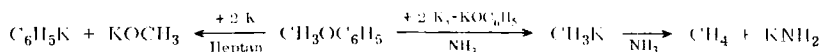
1) J. J. Eisch und A. M. Jacobs, J. org. Chemistry **28**, 2145 (1963).

2) A. Maercker, J. organometal. Chem. **18**, 249 (1969).

Doppelbindungscharakter des Dreiringes³⁾ auch im Cyclopropylcarbinyl-phenyl-äther (5) zu einer erhöhten Reaktivität gegenüber Metallen führt.

Cyclopropylcarbinyl-phenyl-äther (5) reagierte jedoch unter den Bedingungen, die zur Spaltung des Allyl-phenyl-äthers (1) führen, nicht mit Magnesium. Selbst mehrmalige Zugabe von Äthylenbromid zur siedenden Mischung in THF²⁾ brachte keinen Erfolg. Wir untersuchten daher die Spaltung mit Alkalimetallen. Dabei mußte man – wie beim Anisol – mit zwei verschiedenen Spaltungsmöglichkeiten rechnen.

Anisol wird in unpolaren Lösungsmitteln, z. B. in Heptan, von metallischem Kalium unter Aufspaltung der Phenyl-Sauerstoff-Bindung zu Phenylkalium und Kaliummethylat⁴⁾ zerlegt. In polaren Lösungsmitteln, z. B. in flüssigem Ammoniak^{5,6)} oder in Hexamethylphosphorsäuretriamid⁷⁾, erfolgt dagegen Aufspaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung; man erhält allerdings keine metallorganische Verbindung, sondern ausschließlich Kaliumphenolat, da das daneben entstehende Methylkalium sofort mit dem relativ aciden Lösungsmittel zu Methan weiterreagiert:



Da in unserem Falle lediglich die Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung interessierte, kam nur ein polares Lösungsmittel in Frage. Andererseits sollte aber auf die Isolierung der dabei entstehenden metallorganischen Verbindung – primär vermutlich ein Cyclopropylcarbinyl-Anion – nicht verzichtet werden, so daß die oben erwähnten Lösungsmittel ungeeignet waren. Wir wählten daher THF und versuchten die Spaltung zunächst mit Lithium, da von allen Alkalimetallorganen nur die Lithiumalkyle eine gewisse Beständigkeit in THF erwarten ließen. Zwar beobachtete Eisch⁸⁾ bei der Spaltung von Anisol mit dem 2:1-Komplex aus Lithium und Biphenyl in THF ebenfalls eine Gasentwicklung – vermutlich Methan und Äthylen –, doch war bei der hydrolytischen Aufarbeitung, die lediglich Phenol lieferte, nicht auszuschließen, daß sich noch unzersetzte metallorganische Verbindung dem Nachweis entzogen hatte.

Tatsächlich entstand beim Kochen von Cyclopropylcarbinyl-phenyl-äther (5) mit Lithium in THF nach Zugabe von etwas Biphenyl als Katalysator eine tiefrote, metallorganische Lösung, die einen positiven Gilman-Test⁹⁾ zeigte. Das Ergebnis war jedoch überraschend: Anstelle von Cyclopropylcarbinyllithium¹⁰⁾ bzw. dessen Umlagerungs-

³⁾ C. A. Coulson und W. E. Moffitt, J. chem. Physics **15**, 151 (1947); A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. **45**, 179 (1949); G. S. Handler und J. H. Anderson, Tetrahedron [London] **2**, 345 (1958); D. Peters, ebenda **19**, 1539 (1963); M. Y. Lukina, Russ. Chem. Reviews (Engl. Transl.) **31**, 419 (1962).

⁴⁾ A. A. Morton und E. J. Lanpher, J. org. Chemistry **23**, 1636 (1958).

⁵⁾ K. Freudenberg, W. Lautsch und G. Piazzolo, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1879 (1941), und zwar S. 1886.

⁶⁾ C. D. Hurd und G. L. Oliver, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2795 (1959).

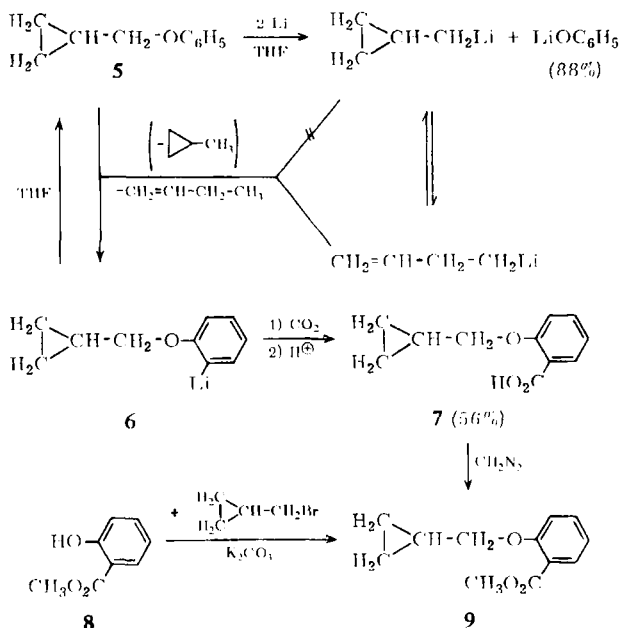
⁷⁾ H. Normant und Th. Cuvigny, Bull. Soc. chim. France **1966**, 3344.

⁸⁾ J. J. Eisch, J. org. Chemistry **28**, 707 (1963).

⁹⁾ H. Gilman und F. Schulze, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2002 (1925).

¹⁰⁾ P. T. Lansbury, V. A. Pattison, W. A. Clement und J. D. Sidler, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2247 (1964).

produkt Allylcarbinyllithium erhielt man das in THF relativ beständige *o*-Cyclopropylmethoxy-phenyllithium (6), das nach der Carboxylierung *o*-Cyclopropylmethoxy-benzoesäure (7) lieferte. Offensichtlich hatte die im ersten Schritt bei der Äther-Spaltung neben Lithiumphenolat entstehende lithiumorganische Verbindung – im Gegensatz zum Allyllithium (2) – ein zweites Mol Ausgangsverbindung (5) angegriffen unter Bildung des Metallierungsproduktes 6, das man auch aus Phenyllithium oder Butyllithium und Cyclopropylcarbinyl-phenyl-äther (5) erhalten kann. Die *o*-Stellung der Metallierung wurde durch die Synthese des Vergleichspräparates 9 aus Salicylsäuremethylester (8) bewiesen.



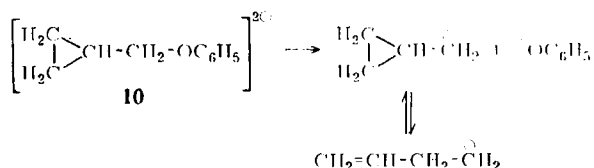
Daß vor der Metallierung bereits die Umlagerung des Cyclopropylcarbinyllithiums stattgefunden haben mußte, erwies sich, als man das bei der Reaktion entstehende Gas in einer Kühlfalle kondensierte. Sowohl das NMR-Spektrum vom Kondensat als auch von dessen Bromierungsprodukt 1.2-Dibrom-butan bewiesen, daß es sich um reines Buten-(1) handelte und nicht um Methylcyclopropan. Daneben war wenig Äthylen vorhanden, das bei der Zersetzung von THF durch alkalimetallorganische Reagentien auftritt. Da aus der lithiumorganischen Verbindung 6 dabei wieder Ausgangsmaterial (5) zurückgebildet wird, läßt sich nach längerem Erhitzen der gesamte Cyclopropylcarbinyl-phenyl-äther (5) in Phenol und Buten-(1) zerlegen. Das gleiche Ergebnis erhält man sofort bei Verwendung von Natrium-Kalium-Legierung anstelle

von Lithium, da die der Verbindung **6** entsprechende Kalium-Verbindung unter den Reaktionsbedingungen in THF kaum beständig sein dürfte. Ob das *o*-Metallierungsprodukt hier tatsächlich intermediär auftritt, ist allerdings noch nicht bewiesen; die primär entstehende Kalium-Verbindung könnte — zumindest teilweise — auch direkt das Lösungsmittel metallieren. Bewiesen ist aber, daß auch hier der Metallierung die Umlagerung des Cyclopropylcarbinylkaliums vorausgeht. Dies ist insofern bemerkenswert, als das ähnlich gebaute Cyclocholestanylnatrium¹¹⁾ schon bei Raumtemperatur, ohne umzulagern, aus Äther ein Proton abstrahiert. Es handelt sich dabei allerdings um ein sekundäres Cyclopropylcarbinyl-Anion.

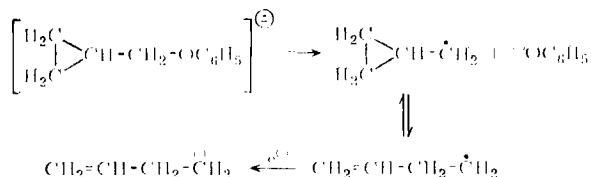
Aus unseren Versuchen geht hervor, daß das unsubstituierte Cyclopropylcarbinyl-Anion — im Gegensatz zum Diphenylcyclopropylcarbinyl-Anion¹²⁾ — äußerst instabil ist und umlagert, ehe es Metallierungsreaktionen einzugehen vermag. Da kein Methylcyclopropan gefunden wurde, muß die Umlagerung um mindestens zwei Zehnerpotenzen rascher verlaufen als die Metallierung¹³⁾.

Ein ähnliches Ergebnis erhielten *Hoffmann* und *Eicken*¹⁴⁾ bei dem Versuch, das Cyclopropylcarbinyl-Anion durch Fragmentierung darzustellen: es lagerte um, ehe es vom Lösungsmittel protoniert werden konnte.

Diese Überlegungen gelten nur, wenn die Äther-Spaltung mit Alkalimetallen tatsächlich über das Dianion⁸⁾ **10** verläuft, das unmittelbar in Phenolat und ein Carbanion zerfällt:



Die alternative Reaktion über Radikal-Anionen ließe in unserem Fall auch die Umlagerung über Radikale¹⁵⁾ zu¹⁶⁾:



¹¹⁾ S. J. Cristol und R. V. Barbour, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4262 (1966).

¹²⁾ A. Maercker und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1742 (1966).

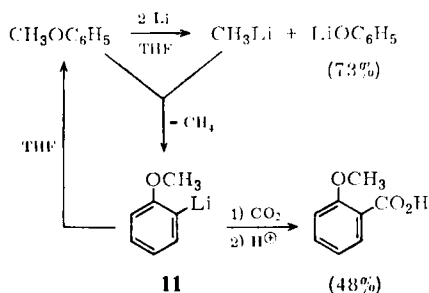
¹³⁾ Andererseits erfolgt die Metallierung des Cyclopropylcarbinyl-phenyl-äthers (**5**) offenbar sehr viel rascher als dessen Spaltung.

¹⁴⁾ R. W. Hoffmann und K. R. Eicken, Chem. Ber. **100**, 1465 (1967).

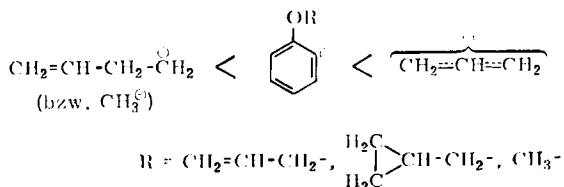
¹⁵⁾ E. Renk, P. R. Shafer, W. H. Graham, R. H. Mazur und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1987 (1961); L. K. Montgomery und Mitarbeiter, ebenda **89**, 923, 934, 3050, 6556 (1967); T. A. Halgren, M. E. H. Howden, M. E. Medof und J. D. Roberts, ebenda **89**, 3051 (1967).

¹⁶⁾ Mit der Klärung dieser Frage sind wir z. Zt. noch beschäftigt.

Nach diesen unerwarteten Ergebnissen bei der Spaltung des Äthers **5** sollte untersucht werden, ob auch die Spaltung von Anisol unter denselben Bedingungen zu einem 2-metallierten Produkt führt. Tatsächlich erhält man bei der Spaltung mit Lithium das *o*-Methoxy-phenyllithium (**11**), das auch bei der Einwirkung von Butyllithium auf Anisol entsteht¹⁷⁾. Bei Verwendung von Natrium-Kalium-Legierung anstelle von Lithium wird die der Verbindung **11** entsprechende Kalium-Verbindung vermutlich wieder rasch durchlaufen, da sie mit dem Lösungsmittel unter Rückbildung von Anisol reagiert; es entsteht daher ausschließlich Phenol, wie dies auch mit Lithium nach längerem Kochen in THF der Fall ist. In Heptan als Lösungsmittel ist dagegen das bei der Spaltung mit Natrium entstehende *o*-Methoxy-phenyllithium¹⁸⁾ stabil.



Der Cyclopropylcarbinyl-phenyl-äther (**5**) ähnelt somit in seiner Reaktion gegenüber Alkalimetallen weit mehr dem Anisol als dem Allyl-phenyl-äther (**1**). Dies liegt offenbar daran, daß das Allylcarbinyl-Anion — trotz möglicher Homoallylresonanz¹⁹⁾ — sehr viel stärker basisch ist als das Allyl-Anion, weshalb es hier zur raschen Metallierung von noch nicht umgesetztem Ausgangsprodukt (**5**) kommt. Aus dem unterschiedlichen Verhalten der beiden Äther **1** und **5** kann man schließen, daß die Stabilität der zur Diskussion stehenden Carbanionen in der folgenden Reihe zunimmt:



Herrn Professor Dr. G. Hesse, Erlangen, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

¹⁷⁾ H. Gilman und R. L. Bebb, J. Amer. chem. Soc. **61**, 109 (1939).

¹⁸⁾ A. A. Morton und A. E. Brachman, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2973 (1954).

¹⁹⁾ M. E. H. Howden und J. D. Roberts, Tetrahedron [London] **19**, Suppl. 2, 403 (1963).

Beschreibung der Versuche

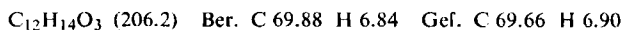
Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Spaltung von Cyclopropylcarbiny-phenyl-äther (5)

Mit Lithium: a) In einem 50-ccm-Zweihalskolben mit Magnetrührer wurden unter Stickstoff 1.48 g (10 mMol) Äther **5**²⁰⁾ in 15 ccm absol. THF mit 1.0 g (144 mg-At.) Li-Schnitzel 0.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach setzte man einige Kristalle Biphenyl⁸⁾ als Katalysator zu. Schon nach wenigen Minuten entstand eine tiefrote²¹⁾ Lösung, die einen positiven Gilman-Test⁹⁾ zeigte. Man kochte etwa 2.5 Stdn. unter Rückfluß und rührte dann 12 Stdn. bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wurde in Aceton/Trockeneis gekühlt und durch Zugabe von festem, gepulvertem Kohlendioxid carboxyliert, wobei die Farbe verschwand. Nachdem sich die Mischung auf über 0° erwärmt hatte, filtrierte man durch Glaswolle in einen Scheidetrichter mit Wasser und wusch mehrmals mit THF. Die Emulsion wurde mit Äther versetzt und mit 2*n* HCl angesäuert, wobei zwei klare Phasen entstanden. Die wäßrige Phase wurde zweimal ausgeäthert und dann verworfen. Die vereinigten organischen Phasen schüttelte man mehrmals mit Na₂CO₃-Lösung und dann mit 2*n* NaOH aus, wusch mit NaCl-Lösung neutral und trocknete über Na₂SO₄. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 0.053 g Neutralsubstanzen, die nach dem Gaschromatogramm (2-m-Säule mit 15% Silikonfett DC auf Celite, 150°, 25 ccm N₂/Min.) hauptsächlich **5** enthielten.

Die NaOH-Phase wurde unter Eiskühlung und magnetischem Rühren mit konz. Salzsäure angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben 0.412 g (4.4 mMol = 88%) krist. Phenol, das gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch identifiziert wurde.

Aus der Na₂CO₃-Phase erhielt man auf dieselbe Weise 0.536 g (2.8 mMol = 56%) *o*-Cyclopropylmethoxy-benzoesäure (**7**). Die rohe Säure wurde mit Diazomethan verestert, wobei gaschromatographisch reiner *o*-Cyclopropylmethoxy-benzoesäuremethylester (**9**) gebildet wurde (identisch mit dem Vergleichspräparat von S. 98). Der rohe Ester wurde vor der C-H-Bestimmung in einem Kragenkölbchen bei Ölpumpenvakuum mikrodestilliert.



b) Bei einem weiteren Ansatz mit der dreifachen Menge Cyclopropylcarbiny-phenyl-äther (**5**) verband man den Rückflußkühler der Apparatur mit einer Kühlfalle, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, und verdrängte die gasförmigen Reaktionsprodukte mit einem langsamen N₂-Strom in die Kühlfalle. Man versetzte das Kondensat mit CCl₄ und Tetramethylsilan (TMS), ließ auftauen und überführte in ein NMR-Röhrchen. NMR-spektroskopisch waren Buten-(1) und THF sowie eine Spur Äthylen nachweisbar. Die Probe wurde gaschromatographisch untersucht (2-m-Säule mit 15% Silikonfett DC auf Celite, 20°, 25 ccm N₂/Min.); sie enthielt lediglich Buten-(1), TMS, THF und CCl₄.

²⁰⁾ J. v. Braun, R. Fußgänger und M. Kühn, Liebigs Ann. Chem. **445**, 201 (1925), und zwar S. 214.

²¹⁾ Die rote Farbe hängt mit der Anwesenheit von Biphenyl zusammen; sie entsteht auch bei der Bereitung von **6** aus **5** mit Phenyllithium (Biphenyl-haltig!), nicht aber mit Butyllithium.

c) Bei einem weiteren Ansatz (30 mMol) wurden die gasförmigen Reaktionsprodukte durch eine Frittenwaschflasche geleitet, die 4.0 g (25 mMol) *Brom* in 25 ccm CCl_4 enthielt. Nachdem die Brom-Lösung entfärbt war, wurde mit NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 3.8 g rohes 1.2-Dibrom-butan, das etwas Äthylenbromid enthielt. Bei der Destillation i. Vak. ließ sich das Äthylenbromid abtrennen, und man erhielt 1.42 g (7 mMol = 46%) reines 1.2-Dibrom-butan, identisch mit einem authent. Präparat. Auch im Rohprodukt ließ sich außer diesen beiden Dibromiden gaschromatographisch keine weitere Substanz nachweisen.

Mit Natrium-Kalium-Legierung: In einem 50-ccm-Dreihalskolben (Magnetrührer, Tropftrichter, Stickstoff-Einleitungsrohr und Rückflußkühler), verbunden mit einer Kühlfalle (flüss. Stickstoff), tropfte man 3.0 g (20 mMol) *Cyclopropylcarbiny-phenyl-äther* (5) in 15 ccm absol. THF zu einer turbinierten Mischung von 2.2 ccm (40 mg-At. K) *Natrium-Kalium-Legierung* und 15 ccm THF. Man kochte 2 Stdn. unter Rückfluß, wobei zunächst Gelbfärbung, später Rotfärbung eintrat und etwa die Hälfte des Metalls verbraucht wurde. Der Gilman-Test⁹⁾ war jedoch negativ. Zur Vernichtung des Alkalimetall-Überschusses trug man nach dem Abkühlen vorsichtig einige ccm Quecksilber ein, wobei unter heftiger Reaktion ein Amalgam-Kuchen entstand, von dem dekantiert wurde. Dann wurde mit Wasser und Äther versetzt und, wie voranstehend beschrieben, aufgearbeitet. Man erhielt 1.48 g (50%) 5, (gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch identifiziert). Aus der alkalischen Phase isolierte man 0.73 g (7.8 mMol = 39%) krist. *Phenol*.

Der Inhalt der Kühlfalle wurde mit CCl_4 + TMS versetzt und nach dem Auftauen in ein NMR-Röhrchen übergeführt. Neben den Hauptsubstanzen *Buten*-(1) und THF waren auch etwas *Buten*-(2) sowie eine Spur Äthylen nachweisbar. Gaschromatographisch (2-m-Säule mit 15% Silikonfett DC auf Celite, 20°, 25 ccm N_2 /Min.) zeigte sich, daß das *Buten*-(2) sowohl in der *cis*- als auch in der *trans*-Form vorlag. Die anderen im Gaschromatogramm nachweisbaren Komponenten waren *Buten*-(1), THF, TMS und CCl_4 .

Umsetzung von 5

a) *Mit Phenyllithium:* 1.5 g (10 mMol) *Cyclopropylcarbiny-phenyl-äther* (5) in 10 ccm absol. THF wurden mit 10 ccm (11 mMol) äther. 1.1 *n* Phenyllithium-Lösung versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach 12 Stdn. bei Raumtemperatur wurde die tiefrote Lösung wie voranstehend *carboxyliert*, wobei Entfärbung eintrat. Nach der üblichen Aufarbeitung isolierte man 0.66 g Neutralsubstanzen, die nach dem Gaschromatogramm (150°, sonstige Bedingungen wie voranstehend) und dem NMR-Spektrum aus 84% 5 und 16% *Biphenyl* bestanden. Die teilweise kristallisierte Säure (1.30 g) bestand nach dem NMR-Spektrum aus 69% *o-Cyclopropylmethoxy-benzoesäure* (7) und 31% *Benzoesäure*. Nach dem Verestern mit *Diazomethan* konnten die beiden Komponenten in Form ihrer *Methylester* auch gaschromatographisch (200°, sonstige Bedingungen wie voranstehend) charakterisiert werden.

b) *Mit Butyllithium:* Wie voranstehend wurden 1.5 g (10 mMol) *Cyclopropylcarbiny-phenyl-äther* (5) in 10 ccm absol. THF mit 10 ccm (13 mMol) äther. 1.3 *n* Butyllithium-Lösung versetzt und 2.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch *Carboxylieren*. Die Neutralsubstanz (0.32 g = 21%) erwies sich als reines 5. Außerdem isolierte man 1.22 g (6.4 mMol = 64%) reine *o-Cyclopropylmethoxy-benzoesäure* (7). Nach dem Verestern mit

Diazomethan wurde die Reinheit auch gaschromatographisch (200°, sonstige Bedingungen wie voranstehend) bestätigt. Der Ester war identisch mit dem nach der folgenden Vorschrift dargestellten Vergleichspräparat.

Darstellung von *o*-Cyclopropylmethoxy-benzoesäuremethylester (9)

In die magnetisch gerührte Mischung von 7.0 g (46 mMol) *Salicylsäuremethylester* (8), 6.4 g (46.3 mMol) K_2CO_3 und 10 ccm Aceton trug man bei Eiskühlung 6.24 g (46 mMol) *Cyclopropylcarbinylbromid*²²⁾ (dargestellt aus Cyclopropylcarbinol²³⁾) ein und erhitzte 18 Stdn. unter Rückfluß. Nach Zugabe von Wasser und Äther wurde die wäßrige Phase nochmals ausgeäthert; die vereinigten Ätherphasen schüttelte man mehrmals mit 2*n* NaOH aus, wusch mit NaCl-Lösung neutral und trocknete über Na_2SO_4 . Nach dem Abdestillieren des Äthers stellte man im Rohprodukt (4.3 g) gaschromatographisch (200°, sonstige Bedingungen wie voranstehend) eine tiefer siedende Verunreinigung fest, die durch fraktionierende Destillation i. Vak. weitgehend entfernt werden konnte. Die dritte Fraktion (2.35 g; Sdp._{0.01} 88–93°) war gaschromatographisch, IR- und NMR-spektroskopisch identisch mit dem aus Cyclopropylcarbinyl-phenyl-äther (5) erhaltenen 9.

Spaltung von Anisol

a) *Mit Lithium*: 3.25 g (30 mMol) *Anisol* wurden unter Stickstoff mit 1.0 g (144 mg-Ät.) *Lithium*-Schnitzeln in 20 ccm absol. THF 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Man gab 0.15 g (1 mMol) *Biphenyl*⁸⁾ zu, wobei sofort eine tief rotviolette Färbung auftrat; der Gilman-Test⁹⁾ fiel positiv aus. Nach weiteren 2 Stdn. Rückfluß wurde wie üblich *carboxyliert* und aufgearbeitet. Man erhielt 1.28 g Neutralsubstanzen, bei denen es sich nach dem Gaschromatogramm (100°, sonstige Bedingungen wie S. 97) im wesentlichen um *Anisol* und etwas *Triphenylcarbinol* handelte. Aus der NaOH-Phase isolierte man 1.02 g (10.9 mMol = 73%) *Phenol* als fast farblose Kristalle. Die Na_2CO_3 -Phase enthielt 1.1 g (7.2 mMol = 48%) rohe *o*-Methoxy-benzoesäure vom Schmp. 76–79.5°, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 98–101° schmolz und mit einem authent. Vergleichspräparat aus *Anisol* und Butyllithium keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Auch das NMR-Spektrum war mit einem in der Literatur²⁴⁾ beschriebenen identisch.

b) *Mit Natrium-Kalium-Legierung*: 2.2 g (20 mMol) *Anisol* wurden mit 1.1 ccm (20 mg-Ät. K) *Natrium-Kalium-Legierung* in 20 ccm absol. THF einige Zeit unter Rückfluß gekocht. Man setzte etwas *Biphenyl* zu, wobei sofort eine intensive Grünfärbung auftrat, die später nach Rot umschlug. Nach 12stdg. Kochen isolierte man bei der üblichen Aufarbeitung 0.55 g (5 mMol = 25%) *Anisol* und 1.09 g (11.5 mMol = 57.5%) *Phenol* als fast farblose Kristalle. Nur 0.1 g einer unbekannten, vermutlich polymeren Säure fiel als rotes Glas an.

c) *Mit *n*-Butyllithium*: 3.25 g (30 mMol) *Anisol* in 20 ccm absol. THF wurden mit 25 ccm (34 mMol) äther. 1.35 *n*-Butyllithium-Lösung versetzt und 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde die dunkelgelbe Mischung wie üblich *carboxyliert* und aufgearbeitet. Die Neutralsubstanzen (0.90 g), farbl. Kristalle vom Schmp. 98.5–171°, bestanden nach dem

²²⁾ J. S. Meek und J. W. Rowe, J. Amer. chem. Soc. 77, 6675 (1955).

²³⁾ L. I. Smith und S. McKenzie jr., J. org. Chemistry 15, 74 (1950).

²⁴⁾ Varian-Spektren-Katalog Nr. 195.

NMR-Spektrum aus 31% *Anisol*, 41% *2,2'-Dimethoxy-benzophenon* und 28% *Tris-o-anisylcarbinol*. Durch Umkristallisieren aus CCl_4 konnte man das Carbinol auf über 90% anreichern; man erhielt 86 mg vom Schmp. $168-179.5^\circ$ (Lit.²⁵⁾ 181°). Aus der Mutterlauge isolierte man 60 mg reines Keton in farblosen Kristallen vom Schmp. $98-102^\circ$ (Lit.²⁶⁾ Schmp. 98°).

Aus der *alkalischen Phase* erhielt man 2.83 g ($18.5 \text{ mMol} = 62\%$) rohe *o-Methoxy-benzoesäure* vom Schmp. $90-100.5^\circ$, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 98 bis 101° schmolz (Lit.²⁷⁾ 98.5°); Reinausbeute 2.25 g ($14.8 \text{ mMol} = 49.5\%$) farblose Nadeln. Bereits das Rohprodukt war frei von Valeriansäure. — In reinem *Diäthyläther* war bei dieser Reaktion nur eine Ausbeute von 19% d. Th. an *o-Methoxy-benzoesäure* erreicht worden¹⁷⁾.

²⁵⁾ A. Baeyer und V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3013 (1902), und zwar S. 3025.

²⁶⁾ R. Richter, J. prakt. Chem. [2] **28**, 287 (1883).

²⁷⁾ C. Graebe, Liebigs Ann. Chem. **139**, 139 (1866).

[127/69]