

Alkalische Carbonsäure-Eliminierung durch Nachbargruppeneffekt

Alwin Topp und Peter Boldt*

Lehrstuhl B für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
D-3300 Braunschweig, Pockelsstr. 4

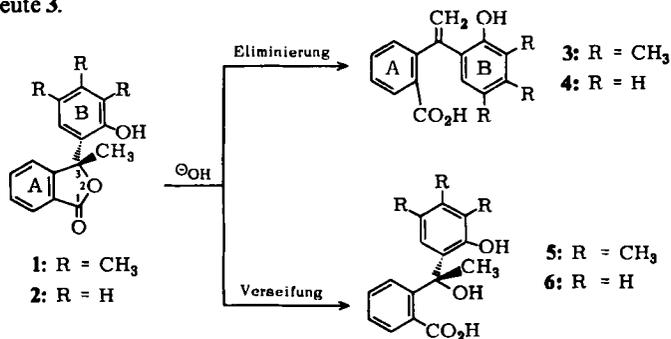
Eingegangen am 11. Juni 1975

3-(2-Hydroxy-3,4,5-trimethylphenyl)-3-methylphthalid (**1**) und 3-(2-Hydroxyphenyl)-3-methylphthalid (**2**) geben in Alkali unter intramolekularer Carbonsäure-Eliminierung in hohen Ausbeuten die 1,1-Diphenyläthylene **3** bzw. **4**. Es wird gezeigt, daß diese Eliminierungsreaktionen durch den Nachbargruppeneffekt des Phenolat-Sauerstoffes schneller ablaufen als die Verseifung der Lactonringe. Erst bei höheren Hydroxyionen-Konzentrationen wird im Falle von **2** die Verseifungsreaktion schneller. Dieser Nachbargruppeneffekt ermöglicht ferner – wenn auch in langsamer Reaktion – alkalische β -Eliminierung von Wasser aus den tert. Alkoholen **11c**, **e** unter Bildung der 1,1-Diphenyläthylene **12c**, **e**.

Alkaline Carboxylic Acid Elimination by Neighbouring Group Participation

3-(2-Hydroxy-3,4,5-trimethylphenyl)-3-methylphthalide (**1**) and 3-(2-hydroxyphenyl)-3-methylphthalide (**2**) react in alkali by way of intramolecular carboxylic acid elimination to give the 1,1-diphenylethylenes **3** and **4** in high yields. It is shown that this elimination reaction dominates over the saponification of the lactone ring by the neighbouring group effect of the phenolate oxygen. Only with higher concentrations of hydroxylic ions the saponification reaction becomes faster in the case of **2**. This neighbouring group effect, though in a slow reaction, causes β -elimination of water in the tert. alcohols **11c**, **e** yielding the 1,1-diphenylethylenes **12c**, **e**.

Wie wir fanden¹⁾, liefert **1** bei 2.5 stündigem Kochen in 2 N NaOH / 25proz. Ammoniak mit 92% Ausbeute **3**.



Diese Reaktion schien deswegen bemerkenswert, weil γ -Lactone in der Regel rasch verseift werden und β -Eliminierungen mit Carboxylat als austretender Gruppe unter milden

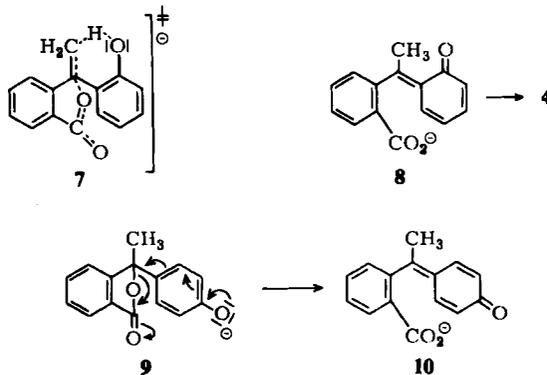
¹⁾ A. Topp, P. Boldt und H. Schmand, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1167.

alkalischen Bedingungen nur an Substraten mit aciden α -Protonen²⁾ oder bei Verwendung von Kaliumamid als Base³⁾, in diesem Fall unter Bildung von Stilben, beobachtet wurden. Bei sterischer Hinderung der Esterspaltung konnte β -Eliminierung einer Carbonsäure – ebenfalls unter Bildung von Stilben – auch mit Kalium-*tert*-butylat herbeigeführt werden⁴⁾.

Auch im vorliegenden Falle könnte man vermuten, daß die Verseifung durch den hochsubstituierten Ring B in **1** so stark gehindert wird, daß die in der Regel langsamere Eliminierungsreaktion praktisch ausschließlich zum Zuge kommt. Wie Modellbetrachtungen zeigen und wie durch die Raumformel von **1** deutlich gemacht, befindet sich jedoch Ring B in **1** so weit von der Lactoncarbonylgruppe entfernt, daß eine sterische Hinderung der Verseifung unwahrscheinlich ist. Ferner gibt das niedriger substituierte **2** unter den gleichen Bedingungen wie **1** ebenfalls Eliminierung (82%), während die Methyläther von **1** und **2** nach Ansäuern des Reaktionsgemisches unverändert zurückgewonnen werden können⁵⁾. Demnach sind die glatt verlaufenden Eliminierungsreaktionen **1** \rightarrow **3** und **2** \rightarrow **4** an das Vorhandensein der freien Hydroxygruppe in Ring B gebunden.

Diese Beobachtung legt den Schluß nahe, daß ein Proton der 3-Methylgruppe intramolekular durch das in Alkali rasch gebildete Phenolat-Sauerstoffatom abgespalten wird. Die Geometrie von **1** bzw. **2** erlaubt die Annäherung eines Methylprotons und des Phenolat-Sauerstoffs bis auf ca. 1.2 Å in einer Sechsringanordnung. Dadurch wird die Freie Enthalpie des Übergangszustandes der Eliminierungsreaktion (**7**) erniedrigt⁶⁾.

Die Tatsache, daß bei **1** und **2** unter den angegebenen Bedingungen die Eliminierungsreaktion schneller abläuft als die Verseifung des Lactons, dürfte daher im wesentlichen darauf zurückzuführen sein, daß die Eliminierungsgeschwindigkeit durch den Nachbargruppeneffekt des Phenolat-Sauerstoffs stark erhöht wird, und nicht auf eine Verlangsamung der Verseifung durch sterische Hinderung.



²⁾ Siehe z. B. L. R. Fedor, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 908, 913 (1969), sowie A. Mursili und M. Isola, Tetrahedron **23**, 1037 (1967).

³⁾ C. R. Hauser, J. C. Shrivvers und P. K. Skell, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 409 (1945).

⁴⁾ D. Y. Curtin und D. B. Kellom, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6011 (1953).

⁵⁾ Wie aus der Beschreibung der Darstellung von **1** bzw. dem Methyläther von **2** hervorgeht¹⁾, geben die Hydroxycarbonsäure **5** bzw. der Methyläther von **6** bereits in schwach saurem Medium bei Raumtemperatur die Lactone. Bei Verseifung des Lactonringes gewinnt man demnach nach dem Ansäuern das Lacton zurück.

⁶⁾ M. I. Page, Chem. Soc. Rev. **2**, 295 (1973).

Ein alternativer Reaktionsmechanismus über die intermediäre Bildung des *o*-Chinonmethids **8**, das sich dann zu **4** umlagert („Chinonmethid-Mechanismus“), konnte dadurch weitgehend ausgeschlossen werden, daß beim Erwärmen von **9** mit Natronlauge nach Ansäuern⁵⁾ – den gleichen Bedingungen wie für **1** und **2** – **9** unverändert zurückgewonnen wurde. Nach dem Chinonmethid-Mechanismus müßte **9** leichter als **2** Eliminierung zu **10** geben, da **10** als *p*-Chinonmethid stabiler als **8** sein sollte.

Die Geschwindigkeit der Eliminierungsreaktion müßte bei Vorliegen eines Nachbargruppeneffektes vom Ausmaß der Ionisierung der phenolischen Hydroxygruppe abhängen, d. h. mit steigendem pH-Wert zunehmen und nach Überschreitung des pK_a -Wertes des Phenols annähernd konstant werden. Zur Überprüfung dieser Voraussage wurde **2** in wäßrig-methanolischen Puffergemischen 2.5 Stunden auf 50°C erwärmt und nach dem Aufarbeiten der Anteil von **4** neben **2** im Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch und durch potentiometrische Titration bestimmt. Wie die Abb. zeigt, steigt die Eliminierungsgeschwindigkeit, gemessen durch die Ausbeute an **4** unter Standardbedingungen, im Bereich von pH 11 bis 11.7 erwartungsgemäß stark an, fällt aber bis pH 14 wieder fast auf Null zurück.

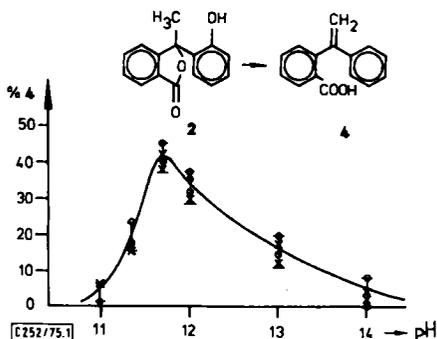


Abb. Ausbeute an **4** nach 2.5stündigem Erwärmen (50°C) von **2** in Abhängigkeit vom pH-Wert. ○ NMR-spektroskopische, × titrimetrische Bestimmung

Die Ausbeutebestimmungen weisen eine große Streubreite auf, sie wird in der Abb. durch senkrechte Striche wiedergegeben. Sie ist auf Fehler bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische zurückzuführen. Die Rückgewinnung von **2** und **4** aus den Puffergemischen erfolgte zwar mit über 96% Ausbeute, jedoch dürfte die Rückreaktion **4** → **2** nicht vernachlässigbar klein sein (80% Umsatz bei 30 Minuten in 2 N methanolischer Salzsäure, 50°C). Bei analoger Aufarbeitung und Analyse von vorgegebenen 1 : 1-Gemischen von **2** und **4** betrug der maximale relative Fehler 20%.

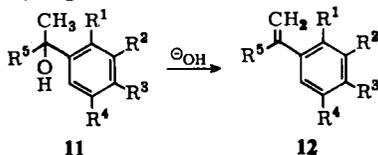
Die Abnahme der Ausbeute an Eliminierungsprodukt **4** bei pH > 11.7 ist auf die Erhöhung der Verseifungsgeschwindigkeit als Konkurrenzreaktion bei erhöhter Alkalikonzentration zurückzuführen. Das Ausmaß der Verseifung wurde wegen der Rückbildung des Lactonringes⁵⁾ beim Aufarbeiten direkt NMR-spektroskopisch in alkalischem Medium untersucht. Im NMR-Spektrum von **2** in 0.1 N NaOD in Deuteriomethanol (pH ≈ 14) erkennt man das Signal der 3-Methylgruppe bei $\delta = 2.15$ ppm. Nach 30 Minuten bei 45°C hat dieses Signal stark abgenommen, während ein neues Singulett bei $\delta = 1.94$ ppm erscheint, das – wie aus dem Vergleichsspektrum von **11e** hervorgeht – dem Ringöffnungsprodukt **6** zuzuordnen ist. Aus dem Intensitätsverhältnis der Banden läßt sich auf 80% Verseifung schließen. Im Bereich der Methylenprotonen ist kein Signal zu erkennen, d. h. Eliminierung hat zu weniger als 5% stattgefunden. Bei pH 12–13 beobach-

tet man nach 4 Stunden bei 45°C neben Ausgangsprodukt 15% des Ringöffnungsprodukts **6** und anhand der Methylenprotonensignale⁷⁾ bei $\delta = 5.23$ ($J = 2$ Hz) und 5.39 ($J = 2$ Hz) ppm 35% des Eliminierungsprodukts **4**.

Der in der Abb. wiedergegebene Kurvenverlauf wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Verseifungsreaktion in Bezug auf die Hydroxyl-Ionen-Konzentration 1. Ordnung sein sollte, während die Eliminierungsreaktion nach vollständiger Ionisierung der phenolischen Hydroxygruppe im wesentlichen unabhängig von der Alkalikonzentration sein muß.

1 liefert im Gegensatz zu **2** selbst in 1 N methanolischer Natronlauge bei 45°C innerhalb 10 Minuten fast quantitativ das Eliminierungsprodukt **3**. Da auch bei einem pH-Wert von 12, bei dem Verseifung von **2** nur in geringem Maße stattfindet, die Eliminierungsreaktion von **1** viel schneller als bei **2** abläuft, ist eine stärkere sterische Hinderung der Verseifung in **1** durch die Methylgruppen im Ring B auszuschließen. Die Wirkung der Methylgruppen muß daher in erster Linie auf die Erhöhung der Basizität des Phenolat-Sauerstoffs zurückgeführt werden.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß **2** – wie erwähnt – bei pH 12–13 nach 4 Stunden bei 45°C neben Eliminierungsprodukt 15% **6** liefert, nach weiteren 13 Stunden im NMR-Spektrum aber nur noch Eliminierungsprodukt beobachtet werden kann. Danach muß man annehmen, daß der Nachbargruppeneffekt des Phenolat-Sauerstoffs eine β -Eliminierung von Wasser aus **6** ermöglicht mit Hydroxyl-Ionen als nucleofuger Abgangsgruppe. Alkalische β -Eliminierung von Wasser wird sonst nur unter besonderen Umständen beobachtet, so beim Vorliegen eines aciden α -Protons und Bildung einer konjugierten, energiearmen Doppelbindung. 1,3-Diphenyl-3-hydroxy-1-butanon geht z. B. mit Natriummethylat als Base in 1,3-Diphenyl-2-buten-1-on über. Die durch Nachbargruppeneffekt induzierte Wassereliminierung aus **6** läßt sich jedoch nicht verallgemeinern, wie das Erwärmen 10proz. Lösungen der tertiären Alkohole **11 a–g** in methanolischer Natronlauge (pH \approx 14, 35 Stunden) zeigt.



Tab. Versuche zur alkalischen Wassereliminierung aus den tert. Alkoholen **11** zu den Diphenyläthylenen **12**

11	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Reaktions-temp.	12	%
a	OH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	80°C	a	0
b	OH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	80°C	b	0
c	OH	H	H	H	C ₆ H ₅	50°C	c	3
d	H	H	OH	H	C ₆ H ₅	80°C	d	0
e	OH	H	H	H	<i>o</i> -HOC ₆ H ₄	50°C	e	20
f	OCH ₃	H	H	H	C ₆ H ₅	50°C	f	0
g	H	H	H	H	C ₆ H ₅	50°C	g	0

⁷⁾ Gegenüber Chloroform als Lösungsmittel sind die Methylenprotonen-Signale um 0.3 ppm zu höheren Feldern verschoben.

Wie aus der Tab. hervorgeht, lieferten lediglich **11c** und **11e** Reaktionsgemische, in denen sich nach der Aufarbeitung neben Ausgangsprodukt NMR-spektroskopisch die Alkene **12c** bzw. **12e** mit 3 bzw. 20% Ausbeute nachweisen ließen [=CH₂ **12c** δ = 5.34 (d, J = 1.5 Hz), 5.77 (d, J = 1.5 Hz); **12e** δ = 5.57 ppm (s), in CDCl₃]. **11c** liefert unter den gleichen Bedingungen, aber bei pH 12, 11% **12c**. Alle anderen Alkohole konnten unverändert zurückgewonnen werden. In Anbetracht des geringen Effektes wurde auf die Isolierung von **12c** und **12e** und die weitere Untersuchung dieser Eliminierungsreaktion verzichtet.

Die Darstellung der für die vorliegenden Untersuchungen benötigten neuen Verbindungen **2**, **9**, **11a**, **b**, **c**, **e** sowie des Methyläthers von **1** wird im experimentellen Teil beschrieben.

Diese Arbeit wurde durch Forschungsmittel der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, des *Fonds der Chemischen Industrie* und des *Landes Niedersachsen* unterstützt.

Experimenteller Teil

3-(2-Hydroxyphenyl)-3-methylphthalid (2): Eine Mischung von 10 g (41 mmol) 3-(2-Methoxyphenyl)-3-methylphthalid¹¹, 100 ml Eisessig und 100 ml wäbr. Bromwasserstoff (48proz.) kochte man 5 h und dampfte i. Vak. zur Trockene. Den Ätherextrakt des Abdampfrückstandes schüttelte man nach Waschen mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat mit 2 N NaOH aus. Die alkalische wäbr. Phase wurde nach Ansäuern dreimal mit Äther extrahiert. Den Abdampfrückstand der vereinigten Ätherauszüge filtrierte man aus Chloroform/Äthanol (9 : 1) über neutrales Kieselgel. Der Abdampfrückstand des Filtrates lieferte nach Umkristallisieren aus Benzol 7.8 g (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 145°C (korr.). – IR (KBr): 3220 (OH), 1720 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.07 (s; CH₃), 6.7–8.0 ppm (m; 8 Aromaten-H). – Die Analysenprobe wurde bei 90°C i. Hochvak. sublimiert.

C₁₅H₁₂O₃ (240.3) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 75.01 H 4.97

2-(2-Hydroxy- α -metylenbenzyl)benzoesäure (4): Das Gemisch aus 1.0 g (4.0 mmol) **2**, 25 ml 25proz. wäbr. Ammoniak und 25 ml 2 N NaOH schüttelte man nach 2.5 stdg. Kochen und Ansäuern (5 N HCl) dreimal mit Äther aus. Die vereinigten Ätherphasen extrahierte man mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat und extrahierte die wäbr. Phase nach Ansäuern mit 2 N HCl wieder mit Äther. Der Abdampfrückstand der Ätherphase lieferte nach Umkristallisieren aus Benzol 820 mg (82%) vom Schmp. 149°C (korr.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.41 (d; J = 1.2 Hz) und 5.52 (d; J = 1.2 Hz, CH₂), 6.7–8.0 (m, 8 Aromaten-H), 8.5 ppm (s; OH). – Die Analysenprobe wurde bei 40°C i. Hochvak. getrocknet.

C₁₅H₁₂O₃ (240.3) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 74.95 H 5.17

3-(2-Methoxy-3,4,5-trimethylphenyl)-3-methylphthalid: Zur ätherischen Lösung von 50 mmol Methylmagnesiumjodid gab man unter Eiskühlung 500 mg (1.7 mmol) 2-(2-Methoxy-3,4,5-trimethylbenzoyl)benzoesäure¹¹ in 100 ml trockenem Äther, rührte 2 h stark bei Raumtemp. und versetzte mit Eis und 2 N HCl. Den Abdampfrückstand der mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat gewaschenen und getrockneten Ätherphase chromatographierte man aus Chloroform/Benzol (3 : 1) auf neutralem Kieselgel. Der Abdampfrückstand des Eluats mit R_F = 0.4 (DC: Chloroform, neutrales Kieselgel) lieferte nach Umkristallisieren aus Cyclohexan 74 mg (15%) des Phthalids vom Schmp. 100°C (korr.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.03 (s; CH₃), 2.11 (s; CH₃), 2.25 (s; CH₃), 3.35 (s; OCH₃), 7.13 (s) und 7.2–8.0 ppm (m; 5 Aromaten-H). – Zur Analyse wurde bei 80°C i. Hochvak. sublimiert.

C₁₉H₂₀O₃ (296.4) Ber. C 77.00 H 6.80 Gef. C 77.00 H 6.72

3-(4-Hydroxyphenyl)-3-methylphthalid (9): Zu 0.10 mol Methylmagnesiumjodid in 100 ml Äther gab man eine Suspension von 4.0 g (16.5 mmol) 2-(4-Hydroxybenzoyl)benzoesäure in 150 ml Äther, rührte 20 h bei 20°C, versetzte mit Eis und 2 N HCl, trennte die Ätherphase ab und extrahierte noch einmal mit Äther. Den Abdampfrückstand der vereinigten, mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat gewaschenen und getrockneten Ätherphasen chromatographierte man aus Chloroform/Aceton (10:1) an neutralem Kieselgel. Der Abdampfrückstand des Eluats mit $R_F = 0.45$ (DC; Chloroform, neutrales Kieselgel) lieferte nach Umkristallisieren aus Cyclohexan 0.60 g (15%) vom Schmp. 142°C (korr.). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.99$ (s; CH_3), 6.77 (d; $J = 8.9$ Hz, 2 Aromaten-H), 7.23 (d; $J = 8.9$ Hz, 2 Aromaten-H), 7.3–8.0 ppm (m; 4 Aromaten-H).

2-Hydroxy-3,4,5-trimethylacetophenon: Diese Verbindung wurde bisher durch Fries-Verschiebung des 2,3,4-Trimethylphenylacetats hergestellt. Ausbeuteangaben liegen nicht vor⁸⁾. Wir führten die Darstellung des Acetats und die Fries-Verschiebung in einem Eintopfverfahren durch: Zu einer Mischung von 8.1 g (59 mmol) 2,3,4-Trimethylphenol, 20 g (0.15 mol) Aluminiumchlorid und 150 ml Schwefelkohlenstoff tropfte man unter Eiskühlung 6.6 g (82 mmol) Acetylchlorid in 50 ml Schwefelkohlenstoff, rührte 4 h bei Raumtemp., dampfte das Lösungsmittel ab, versetzte mit 2 N HCl und extrahierte mit Äther. Den Abdampfrückstand des Ätherextraktes kochte man mit 100 ml 1 N NaOH (Methanol/Wasser 1:1), engte ein und schüttelte nach Ansäuern mit 2 N HCl mit Äther aus. Der Abdampfrückstand der mit 2 N NaOH und Wasser gewaschenen und getrockneten Ätherphase lieferte nach Umkristallisieren aus Methanol (–45°C) 5.8 g (55%) 2-Hydroxy-3,4,5-trimethylacetophenon. — IR (KBr): 1625 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.11, 2.15, 2.16$ (s; 3 CH_3), 2.45 (s; COCH_3), 7.16 (s; 1 Aromaten-H), 12.45 ppm (s; OH).

2-(2-Hydroxy-3,4,5-trimethylphenyl)-2-propanol (11a): Zu einer Lösung von 1.0 g (6.0 mmol) 2-Hydroxy-3,4,5-trimethylacetophenon in 30 ml Äther tropfte man bei Raumtemp. eine Grignard-Lösung aus 1.2 g Magnesium und 7.1 g (55 mmol) Methyljodid in 50 ml Äther (Bildung eines farblosen Niederschlags), rührte 3.5 h, goß auf Eis und neutralisierte mit 50 proz. wäbr. Ammoniumchlorid. Der Abdampfrückstand des Ätherextraktes lieferte nach Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther (1:1) 0.95 g (87%) vom Schmp. 109°C (korr.). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 1.55$ (s; 2 CH_3), 2.11, 2.16 (s; 3 CH_3), 6.72 ppm (s; 1-Aromaten-H). — Die Analysenprobe wurde bei 70°C i. Hochvak. sublimiert.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 74.30 H 9.30

1-(2-Hydroxy-3,4,5-trimethylphenyl)-1-phenyläthanol (11b): Aus 2.0 g (11 mmol) 2-Hydroxy-3,4,5-trimethylacetophenon in 50 ml Äther und einer Grignard-Lösung aus 1.8 g Magnesium und 11.9 g (75 mmol) Brombenzol in 30 ml Äther wie vorstehend beschrieben. Aus Petroläther 1.95 g (68%), Schmp. 88°C (korr.). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 1.86$ (s; CH_3), 2.07, 2.10, 2.15 (s; 3 CH_3), 6.73 (s; 1 Aromaten-H), 7.1–7.4 ppm (m; 5 Aromaten-H). — Zur Analyse trocknete man bei 60°C i. Hochvak.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (256.3) Ber. C 79.65 H 7.86 Gef. C 79.68 H 7.93

1-(2-Hydroxyphenyl)-1-phenyläthanol (11c): Zu einer Grignard-Lösung aus 12.1 g Magnesium und 80 g (0.50 mol) Brombenzol in 250 ml Äther gab man bei Raumtemp. 10 g (73 mmol) 2-Hydroxyacetophenon und rührte 3.5 h. Aufarbeitung wie bei 11a. Aus Petroläther/Tetrachlorkohlenstoff (2:1) 13 g (83%), Schmp. 114°C (korr.). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 1.88$ (s; CH_3), 6.6–7.5 ppm (m; 9 Aromaten-H). — Die Analysenprobe wurde bei 90°C i. Hochvak. sublimiert.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (214.3) Ber. C 78.48 H 6.59 Gef. C 78.46 H 6.59

1,1-Bis(2-hydroxyphenyl)äthanol (11e): Zu 0.10 mol Methylmagnesiumjodid in 100 ml Äther gab man bei Raumtemp. 2.0 g (11 mmol) 2,2'-Dihydroxybenzophenon in 100 ml Äther und rührte

⁸⁾ Siehe z. B. G. Baddely, J. Chem. Soc. 1943, 273.

4 h, bis sich der zunächst gebildete Niederschlag gelöst hatte. Aufarbeitung wie bei 11a. Aus Tetrachlorkohlenstoff 2.03 g (93%), Schmp. 108°C (Zers.). – ¹H-NMR (CHCl₃): δ = 1.94 (s; CH₃), 6.6–7.4 ppm (m; 10 Aromaten-H). – Die Analysenprobe wurde bei 30°C i. Hochvak. getrocknet.

C₁₄H₁₄O₃ (230.3) Ber. C 73.02 H 6.13 Gef. C 72.99 H 6.10

Eliminierungsgeschwindigkeit von 2 in Abhängigkeit vom pH-Wert (Abb.): Für den pH-Bereich 11–12 wurden Na₂HPO₄/NaOH, für pH 12–13 KCl/NaOH als Puffer verwendet⁹⁾, für pH 14 0.1 N NaOH. Als Lösungsmittel diente Wasser/Methanol (2:3), für pH 14 Wasser/Methanol (1:9). 120 mg 2 löste man in 25 ml Puffer, hielt 2.5 h auf 50°C, engte im Rotationsverdampfer innerhalb von 3–4 min auf 10 ml ein (Raumtemp.), kühlte auf 0°C ab, säuerte mit 2 N HCl an und extrahierte dreimal mit Äther. Beim Abdampfen der vereinigten, mit Calciumsulfat getrockneten Ätherextrakte erhielt man ein Gemisch von 2 und 4 mit 96–99% Ausbeute. Nach Aufnahme des NMR-Spektrums wurde das Reaktionsgemisch in Methanol/Wasser (3:1) gelöst und potentiometrisch mit 0.1 N NaOH titriert (automatische Bürette).

Direkte NMR-Messungen der Eliminierungs- bzw. Verseifungsreaktionen: pH 12–13: Eine Lösung von 3.6 mg 1, 2 oder 11a – g in 0.5 ml Deuteriomethanol versetzte man mit 5 µl Deuterionatronlauge (40proz.). – pH 14: Die Lösung von 3.5 mg Lacton oder Alkohol in 0.3 ml Deuteriomethanol versetzte man mit 0.15 ml Deuterionatronlauge (10proz.).

⁹⁾ Handbook of Chemistry and Physics, 42. Aufl., The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio 1960.