

ÄTHERSPALTUNGEN MIT MAGNESIUM: EIN DIREKTER ZUGANG ZU ALLYLMAGNESIUM-PHENOLATEN*

ADALBERT MAERCKER

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, 852 Erlangen (Deutschland)

(Eingegangen den 23. April 1969)

SUMMARY

Allyl phenyl ether and some of its derivatives are cleaved by metallic magnesium whereby allylmagnesium phenoxides are formed in excellent yields. Wurtz-type coupling products, *i.e.* diallyl compounds, are only observed working in very concentrated solutions. The corresponding cleavage of 2*H*-chromene yields an interesting cyclic allylmagnesium phenoxide.

ZUSAMMENFASSUNG

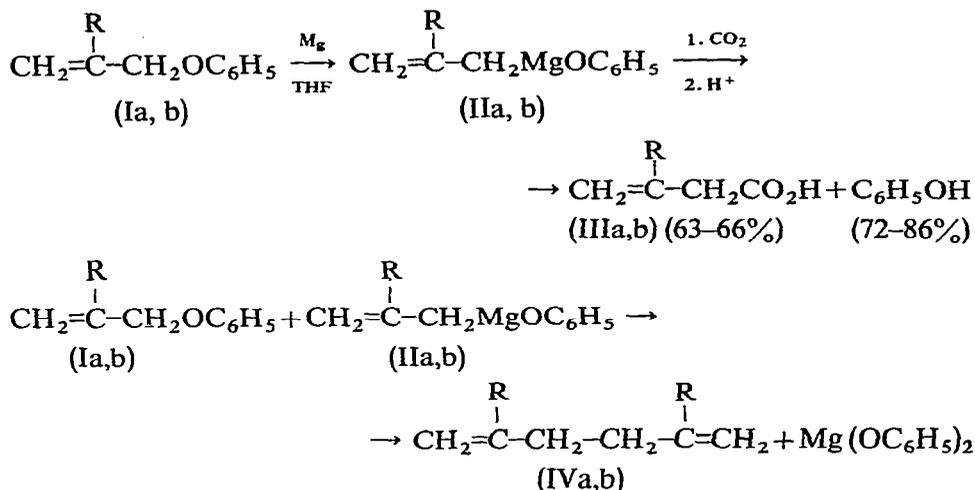
Allyl-phenyl-äther und einige seiner Derivate lassen sich mit metallischem Magnesium spalten, wobei in ausgezeichneten Ausbeuten Allylmagnesium-phenolate entstehen. Wurtz-Kupplungen zu Diallyl-Verbindungen werden nur in stark konzentrierten Lösungen beobachtet. Bei der entsprechenden Spaltung von 2*H*-Chromen entsteht ein interessantes cyclisches Allylmagnesium-phenolat.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Diallyl-äther und Allyl-phenyl-äther (Ia) lassen sich bekanntlich mit Alkali-metallen nach Ziegler spalten; man erhält dabei z.B. Allylkalium¹, Allylnatrium² und Allyllithium³ in guten Ausbeuten. Zur Lösung eines präparativen Problems versuchten wir diese Reaktion auf den 2-Phenylallyl-phenyl-äther (Ib) zu übertragen, erhielten hier allerdings nur polymeres Material. Wir machten aber schliesslich die Beobachtung, dass sich der Äther (Ib) glatt mit Magnesium in Tetrahydrofuran (THF) spalten lässt, wobei man in ausgezeichneten Ausbeuten direkt zum (2-Phenylallyl)magnesium-phenolat (IIb) gelangte. Dieser überraschende Befund forderte dazu heraus, Untersuchungen anzustellen, ob auch andere Äther mit Magnesium spaltbar sind.

Der unsubstituierte Allyl-phenyl-äther (Ia), der zunächst untersucht wurde, liess sich ebenfalls mit metallischem Magnesium umsetzen: Die Reaktion wurde zweckmässig durch Eintragen einiger Tropfen Äthylenbromid in die siedende THF-Lösung von Allyl-phenyl-äther (Ia) in Gang gebracht und war bei Anwendung der

* Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Hamburg, April 1968.

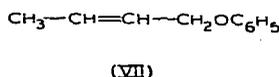
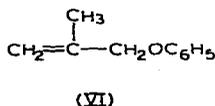
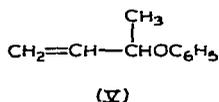


(a, R = H; b, R = C₆H₅)

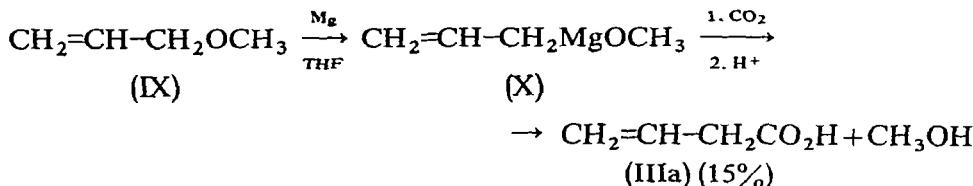
doppelten Magnesiummenge nach zwei bis drei Stunden zu über 90% abgelaufen. Bei Verwendung stöchiometrischer Mengen war die Umsetzung erst nach 6–8-stündigem Erhitzen beendet. Man erhielt eine klare, farblose Lösung von Allylmagnesium-phenolat (IIa), deren ¹H-NMR-Spektrum die typischen AX₄-Signale des Allylmagnesium-bromids⁴ aufwies, zusätzlich aber das Signal der aromatischen Protonen des Phenolatrestes. Die Carboxylierung der Lösung lieferte 3-Butensäure (IIIa) und Phenol in guten Ausbeuten. Erstaunlicherweise enthielt die Neutralphase nur beim Arbeiten in stark konzentrierten Lösungen (> 25%) neben Ausgangsmaterial (Ia) eine kleine Menge Biallyl (1,5-Hexadien) (IVa). Bei Verwendung einer 1 N, d.h. 12-proz. Lösung von Allyl-phenyl-äther (Ia) konnte bereits keine Spur von Biallyl (IVa) mehr nachgewiesen werden, während gerade diese Wurtz-Kupplungen verantwortlich sind für die schlechten Ausbeuten bei der üblichen Darstellung von Allyl-Grignardverbindungen⁵. Offensichtlich erfolgt die heterogene Reaktion des Allyl-phenyl-äthers (Ia) mit dem metallischen Magnesium sehr viel rascher als die homogene Reaktion mit dem Allylmagnesium-phenolat (IIa). Die Kupplung von Allyl-phenyl-äther (Ia) mit Alkyl- und Arylmagnesium-halogeniden gelingt dagegen leicht⁶.

Geht man vom Allyl-*p*-tolyl-äther aus, so erhält man entsprechend das Allylmagnesium-*p*-kresolat (nach dem ¹H-NMR-Spektrum in praktisch quantitativer Ausbeute). Der Ersatz eines Wasserstoffs im Phenylrest des Allyl-phenyl-äthers (Ia) durch eine Methylgruppe hat demnach keinen grösseren Einfluss auf die Reaktivität gegenüber dem Magnesium. Dies wird anders bei der Substitution eines Wasserstoffs im Allylrest durch eine Methylgruppe: So gelang z.B. die Spaltung der 1-, 2- und 3-Methylallyl-phenyl-äther (V), (VI) und (VII) überhaupt nicht mehr unter den Bedingungen, die bei der Spaltung von Allyl- und 2-Phenylallyl-aryl-äthern glatt zum Ziele führten. Auch der cyclische Allyl-äther, 2,5-Dihydrofuran (VIII) konnte nicht mit Magnesium zur Reaktion gebracht werden.

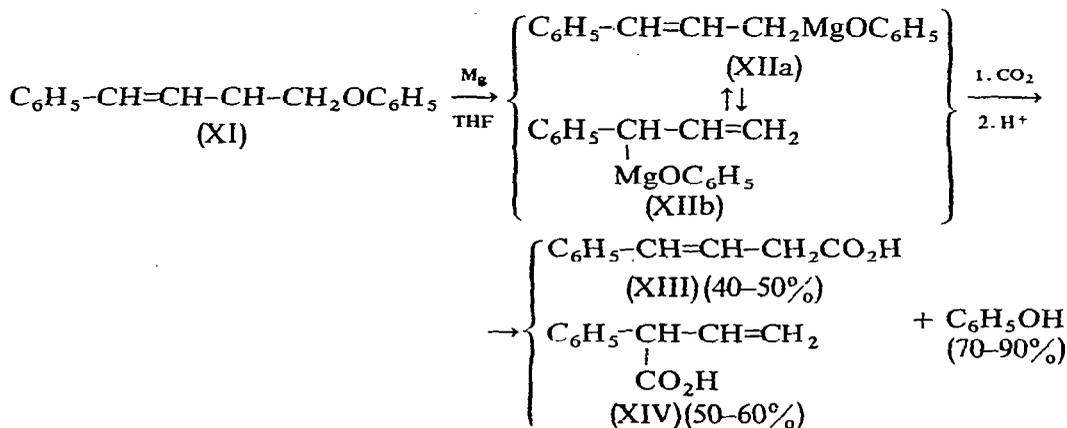
Dass die Reaktion andererseits prinzipiell auch bei Allyl-alkyl-äthern anwendbar ist, zeigt die Spaltung von Allyl-methyl-äther (IX) mit Magnesium, die zwar



extrem langsam verläuft, doch konnten nach 56-stündigem Erhitzen bei der Carboxylierung immerhin 15% 3-Butensäure (IIIa) isoliert werden*:



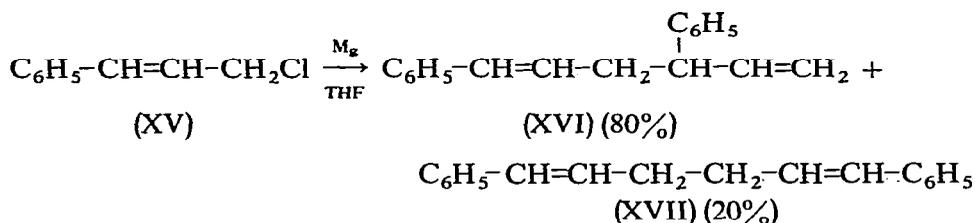
Besonders interessante Ergebnisse—auch in präparativer Hinsicht—erhielt man bei der Spaltung von Cinnamyl-phenyl-äther (XI) mit Magnesium. Dies ist ein Äther, der sich mit Alkalimetallen wiederum nicht spalten liess, sondern—auch bei der Reaktion mit Lithium—nur zu polymeren Produkten führte. Während Cinnamylmagnesium-chlorid⁸ bei der Carboxylierung in schlechten Ausbeuten ausschliesslich die 2-Phenyl-3-butensäure (XIV) liefert, führte die Carboxylierung von Cinnamylmagnesium-phenolat (XII) in Ausbeuten bis zu 90% zu einem 1/1-Gemisch der 2- und 4-Phenyl-3-butensäuren (XIV) und (XIII).



Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten muss jedoch nicht unbedingt im Phenolat-Anion gesucht werden, obwohl z.B. Magnesium-alkoholate die Reaktion von Grignardverbindungen mit Kohlendioxid beeinflussen können⁹. Vielmehr könnte auch das Lösungsmittel eine Rolle spielen; das Cinnamylmagnesium-chlorid war nämlich in Diäthyläther, das Phenolat (XII) in THF dargestellt worden. Bei dem Versuch, das Cinnamylmagnesium-chlorid ebenfalls in THF darzustellen, machte man die überraschende Feststellung, dass dies gar nicht möglich

* Das Allylmagnesium-methylat (X) erinnert an das n-Butylmagnesium-isopropylat⁷, das auf ganz anderem Wege—nämlich aus Isopropanol und überschüssigem n-Butylmagnesium-chlorid—in Petroläther bereitet worden war.

war: Trotz langsamer Zugabe des Cinnamyl-chlorids (XV)—über $2\frac{1}{2}$ Stunden—zur turbinierten Mischung des Magnesiums in THF erhielt man ausschliesslich die Wurtz-Kupplungsprodukte (XVI) und (XVII) in etwa dem gleichen Verhältnis (80/20) wie bei der Einwirkung von Cinnamyl-chlorid (XV) auf Cinnamylmagnesium-chlorid in Diäthyläther¹⁰. Das 1,4-Diphenyl-1,5-hexadien (XVI) und das Bicinnamyl (1,6-Diphenyl-1,5-hexadien) (XVII) fallen dagegen bei der Darstellung von Cinnamylmagnesium-phenolat (XII) in siedendem THF nur in ganz unbedeutenden Mengen an.

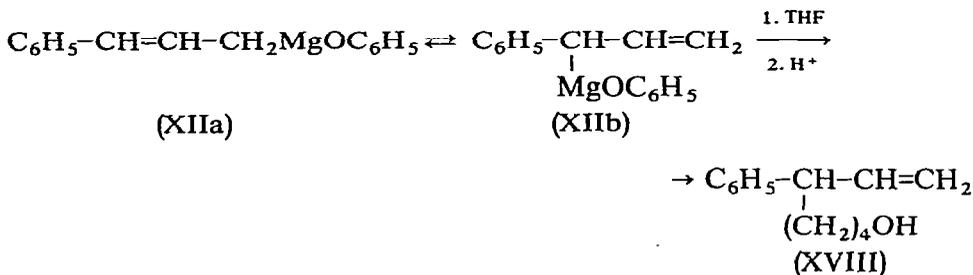


Um den Einfluss von THF auf die Carboxylierung von Cinnamylmagnesium-chlorid zu studieren, blieb schliesslich nur die Möglichkeit, diese Grignardverbindung zunächst in Diäthyläther darzustellen und dann erst THF zuzugeben. Tatsächlich erhielt man dann auch hier ein Gemisch beider Carbonsäuren (XIII) und (XIV), sogar im Verhältnis 55/45 zugunsten der 4-Phenyl-3-butensäure (XIII). Dieses Verhältnis liess sich durch Variation des Lösungsmittels nicht mehr weiter zugunsten (XIII) verschieben; selbst bei Zugabe des—im Vergleich zu THF—noch viel stärker solvatisierenden Hexamethylphosphorsäuretriamids (HMPT) zur ätherischen Lösung blieb es bei 55/45. Auch bei der Carboxylierung von Cinnamylnatrium in flüssigem Ammoniak wird von der Bildung beider Carbonsäuren (XIII) und (XIV) berichtet¹¹, jedoch im Verhältnis 10/90 zugunsten der 2-Phenyl-3-butensäure (XIV) und in einer Gesamtausbeute von nur 2%. Für die Entstehung der 4-Phenyl-3-butensäure (XIII) bei der Carboxylierung von Cinnamylmagnesium-phenolat (XII) ist also nicht das Phenolat-Anion verantwortlich, sondern das Lösungsmittel. Vielmehr scheint der Übergang vom Chlorid (XV) zum Phenolat (XII) sogar das Verhältnis von 4-Phenyl-3-butensäure (XIII) zu 2-Phenyl-3-butensäure (XIV) etwas zugunsten (XIV) zu verschieben; denn auch nach Zugabe von HMPT zur THF-Lösung des Cinnamylmagnesium-phenolats (XII) erhielt man die beiden Säuren maximal im Verhältnis 50/50.

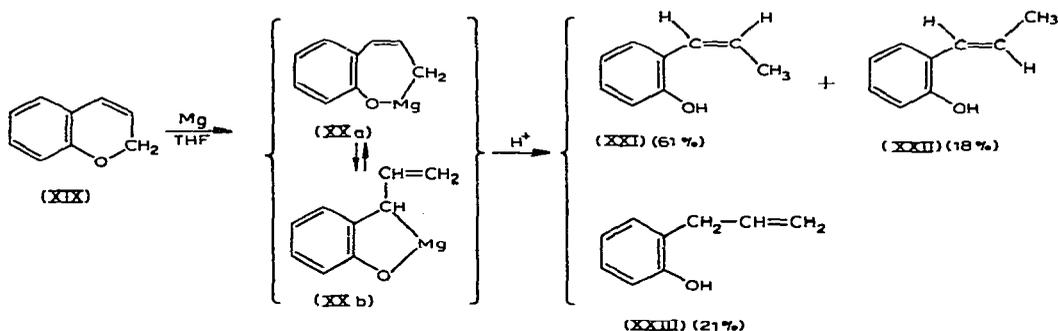
In Dimethoxymethan als Lösungsmittel entstanden die Säuren im Verhältnis 5/95 [(XIII)/(XIV)] zugunsten (XIV). In reinem Diäthyläther war dagegen keinerlei Reaktion des Cinnamyl-phenyl-äthers (XI) mit dem Magnesium festzustellen, so dass ein direkter Vergleich mit Cinnamylmagnesium-chlorid in diesem Lösungsmittel nicht möglich war.

Auffällig war, dass das Verhältnis der beiden Säuren offenbar nicht nur vom Lösungsmittel abhängig war, sondern auch von der Menge des zur Aktivierung des Magnesiums zugesetzten Äthylbromids, d.h. von der in der Lösung vorliegenden Magnesiumbromid-Konzentration. Bei Anwesenheit von viel Magnesiumbromid erhielt man sowohl in reinem THF als auch in Gemischen von THF mit Diäthyläther, HMPT oder 1,2-Dimethoxyäthan (DME) stets 50/50-Gemische der 2- und 4-Phenyl-3-butensäuren [(XIV) und (XIII)], während bei sparsamer

Zugabe von Äthylenbromid das Verhältnis in reinem THF bis auf 40/60 zugunsten der 2-Phenyl-3-butensäure (XIV) zurückging. Verzichtete man ganz auf die Zugabe von Äthylenbromid, so sprang die Reaktion mitunter schlecht an, und das Verhältnis der beiden Säuren ging weiter zurück auf 35/65 in reinem THF, in einem 1/1-Gemisch von THF mit Diäthyläther sogar auf 22/78. Aussagen über die Lage des Gleichgewichtes (XIIa)⇌(XIIb) lassen sich selbstverständlich auf Grund dieser Carboxylierungsergebnisse nicht machen; hierüber sollen spektroskopische Untersuchungen an der metallorganischen Lösung selbst Auskunft geben.

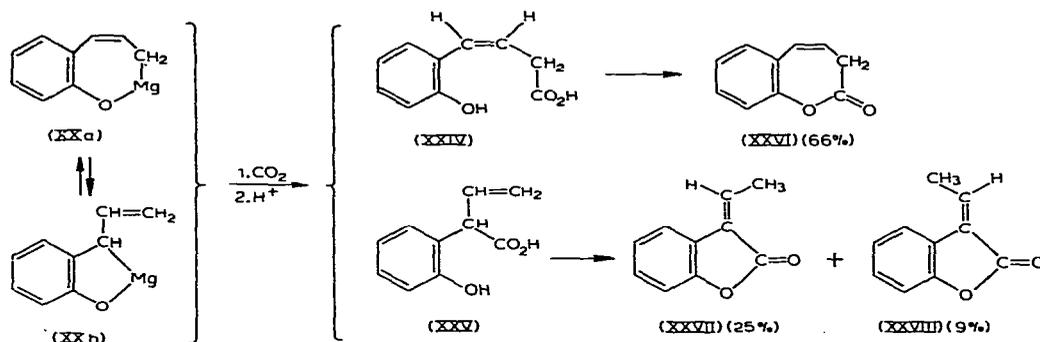


Bei längerem Kochen von Cinnamylmagnesium-phenolat (XII) in THF stellte man die allmähliche Konzentrationsabnahme der magnesiumorganischen Verbindung fest. Dabei handelte es sich nicht um die übliche Reaktion metallorganischer Verbindungen mit THF—Metallierung mit anschließender Fragmentierung zu Äthylen und dem Enolat des Acetyldehys¹²—sondern das Cinnamylmagnesium-phenolat (XII) addierte sich an das THF unter Aufspaltung einer C–O-Bindung, wobei merkwürdigerweise ausschliesslich das verzweigte 5-Phenyl-6-hepten-1-ol (XVIII) entstand. Eine analoge Spaltung von THF wurde bei der Einwirkung von Tritylmagnesium-bromid beobachtet¹³, während für die entsprechende Reaktion mit Tritylnatrium die gleichzeitige Anwesenheit von Lewis-Säuren, z.B. Triphenylbor, erforderlich ist^{14,15}. Auch unter den Zersetzungsprodukten des Äthyllithiums in THF wurde etwas n-Hexanol nachgewiesen¹².



Ein besonders hübsches Beispiel für die Reaktion eines Allyläthers mit Magnesium ist die Spaltung des 2H-Chromens (XIX), die zu einem cyclischen Allylmagnesium-phenolat (XX) führte*. Die Hydrolyse dieser neuartigen magnesiumorganischen Verbindung (XX), zu der es erstmalig keine analog gebaute Grignardverbindung

* Auch hier ist die Lage des Gleichgewichtes (XXa)⇌(XXb) noch nicht bestimmt.

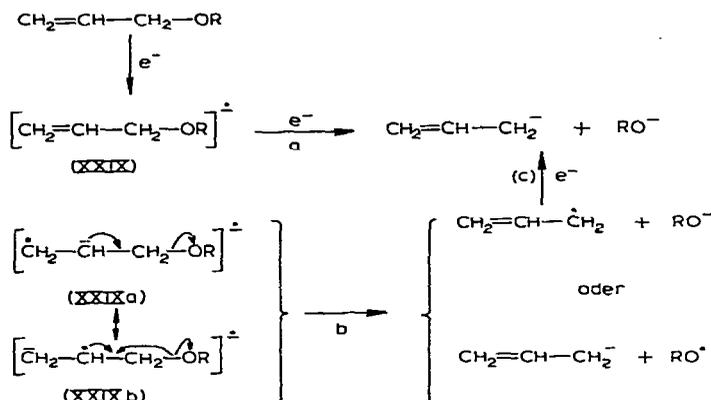


gibt, lieferte überwiegend *o*-*cis*-Propenylphenol (XXI) neben *o*-*trans*-Propenylphenol (XXII) und *o*-Allylphenol (XXIII). Das Hauptprodukt der Carboxylierung war ein 7-Ring-Lacton (XXVI), das noch zwei weitere Substanzen enthielt, bei denen es sich wahrscheinlich um die beiden *cis,trans*-isomeren Lactone (XXVII) und (XXVIII) handelt, deren endgültiger Strukturbeweis noch aussteht. Diese drei Lactone sind bei der Aufarbeitung—insbesondere während der Destillation—aus den primär entstandenen Säuren (XXIV) und (XXV) gebildet worden, doch waren sie auch schon im Rohprodukt neben der Hauptschubstanz (XXIV) NMR-spektroskopisch nachweisbar. Bei einigen Ansätzen war die 2-(*o*-Hydroxyphenyl)-3-butensäure (XXV) selbst im Rohprodukt nicht mehr enthalten; hier scheint der Ringschluss und die Wasserstoffverschiebung zu den beiden 5-Ring-Lactonen (XXVII) und (XXVIII) besonders begünstigt zu sein.

Interessanterweise gelang die Spaltung des 2,2-Dimethyl-2H-chromens unter denselben Bedingungen nicht, so wie ja auch alle Versuche erfolglos geblieben waren, methylsubstituierte, offenkettige Allyl-phenyl-äther, z.B. (V), (VI) und (VII) mit Magnesium zur Reaktion zu bringen.

Der Mechanismus dieser Ätherspaltungen ist noch weitgehend ungeklärt. Der primäre Angriff des Metalls am Phenylring, wie er für die Spaltung des Allylphenyl-äthers (Ia) mit Alkalimetallen diskutiert wird³, muss hier nicht unbedingt gefordert werden, zumal die Reaktion auch mit Allyl-alkyl-äthern durchführbar ist. Da die Spaltung andererseits nur mit Allyl-äthern gelang, nicht aber z.B. mit Benzylphenyl-äther, der ja auch zu einem sehr stabilen Carbanion führen würde, liegt es nahe, der Allylgruppe die besondere Reaktivität gegenüber dem metallischen Magnesium zuzuschreiben. Hierfür spricht auch die starke Abhängigkeit der Reaktivität von der Substitution an der Allylgruppe und die Unabhängigkeit von der Substitution an der Phenylgruppe bei den bisher untersuchten Beispielen. Dass der Zerfall eines intermediär entstehenden—hypothetischen—Dianions nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann, geht aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge des verwendeten Magnesiums hervor. Wir nehmen an, dass zunächst nur ein Elektron übertragen wird unter Bildung eines Radikal-Anions (XXIX)*, wobei die katalytische Wirkung des Magnesiumbromids nicht nur auf dessen koordinative Bindung mit dem Allyl-äther zurückgeführt werden kann, sondern eventuell auch auf die Ausbildung einwertiger Magnesiumzwischenstufen¹⁷. Ob die Übertragung

* Dass Magnesium unter bestimmten Voraussetzungen dazu in der Lage ist, Kohlenwasserstoffe in Radikal-Anionen zu überführen, ist bekannt¹⁶.



des zweiten Elektrons erst nach dem Zerfall des Radikal-Anions (XXIX)—vielleicht aus einer der beiden mesomeren Grenzformeln (XXIXa) bzw. (XXIXb) heraus—erfolgt [Weg (b), (c)] oder schon vorher [Weg (a)]—ob synchron oder über ein Dianion sei dahingestellt—lässt sich bis jetzt nicht entscheiden. Es wäre denkbar, dass beim Arbeiten in homogener Phase—etwa mit Naphthalinmagnesium oder mit Lösungen von Magnesium in HMPT¹⁶—die Elektronenübertragung sehr viel rascher erfolgt und die Geschwindigkeit der Spaltung schliesslich von der Magnesiumkonzentration unabhängig wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Alle Arbeiten mit magnesiumorganischen Verbindungen wurden unter Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel Diäthyläther und THF wurden durch adsorptive Filtration über Aluminiumoxid (basisch, Akt. I) gereinigt¹⁸ und durch Destillation über Lithiumalanat unter Stickstoff absolutiert. Zur Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren diente ein C-60 Spektrometer der Firma JEOL, Japan. Die Gaschromatogramme wurden mit dem Perkin-Elmer-Fraktometer F 20 aufgenommen, das mit einem Zusatzgerät zur linearen Temperaturprogrammierung ausgerüstet war.

Allylmagnesium-phenolat (IIa)

In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler wurde eine Lösung von 2.7 g (20 mMol) Allyl-phenyl-äther (Ia)¹⁹ in 20 ml THF mit 0.5 g (20.5 mg-Atom) Magnesiumspänen unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Eintragen einiger Tropfen Äthylenbromid kochte man 8 Stdn. am Rückfluss. Schon nach kurzer Zeit war der Gilman-Test²⁰ positiv. Man liess noch über Nacht stehen und carboxylierte dann durch Eintragen von festem Kohlendioxid bei Aceton/Trockeneis-Kühlung. Nach dem Auftauen filtrierte man durch Glaswolle in einen Scheidetrichter mit Wasser, wusch mehrmals mit THF und Wasser nach, säuerte schliesslich mit 2 N HCl an und ätherte mehrmals aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden je zweimal mit Soda-Lösung und 2 N NaOH ausgeschüttelt, mit Kochsalz-Lösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 0.287 g Ausgangsmaterial (Ia), das

zwar noch etwas THF enthielt, aber *kein* Biallyl (IVa). Nach der Destillation i.Vak. erhielt man 0.11 g reinen Allyl-phenyl-äther (Ia) vom Sdp. 79°/14 mm.

Aus der NaOH-Phase isolierte man 1.625 g (17.2 mMol, 86% d.Th.) kristallisiertes Phenol, das durch Umsetzung mit Benzylchlorid zum Benzyl-phenyl-äther charakterisiert wurde (Mischprobe mit authentischem Material!).

Die Soda-Phase lieferte nach dem Ansäuern 1.095 g (12.7 mMol, 63.5% d.Th.) 3-Butensäure (IIIa), die nach dem ¹H-NMR-Spektrum noch *ca.* 2.5% Phenol enthielt.

In einem weiteren Ansatz wurde nur 3 Stdn. am Rückfluss erhitzt, allerdings unter Verwendung der doppelten Menge Magnesium. Man erhielt 1.350 g (14.3 mMol, 71.5% d.Th.) Phenol und 1.148 g (13.3 mMol, 66.5% d.Th.) 3-Butensäure (IIIa). Auch hier konnte in der Neutralphase (0.609 g) keine Spur von Biallyl (IVa) nachgewiesen werden.

Um die für die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums optimale Konzentration an Allylmagnesium-phenolat (IIa) zu erhalten, wählte man in einem weiteren Ansatz nur 8 ml THF auf wiederum 20 mMol Ausgangsmaterial (Ia). Nach 2.5-stdg. Erhitzen am Rückfluss liess man über Nacht absitzen und überführte dann einen Teil der klaren, farblosen Lösung mit Hilfe einer gasdichten Spritze unter Stickstoff in ein NMR-Röhrchen, das schliesslich abgeschmolzen wurde. Der Rest der Lösung wurde wie üblich carboxyliert und lieferte 1.07 g Phenol und 0.79 g 3-Butensäure (IIIa). Diesmal konnte in der Neutralphase (0.24 g) neben Allyl-phenyl-äther (Ia) NMR-spektroskopisch etwas Biallyl (IVa) nachgewiesen werden. Das ¹H-NMR-Spektrum des Allylmagnesium-phenolats (IIa) zeigte ein Phenyl-Singulett (τ 2.95 ppm; 5 H), sowie ein AX₄-Quintett (τ 3.5 ppm; $J = 12$ Hz; 1 H) nebst Dublett (τ 7.4 ppm; $J = 12$ Hz; 4 H). Daneben waren noch etwa 10% Ausgangsmaterial (Ia) erkennbar.

Allyl-p-tolyl-äther

Die Darstellung erfolgte wie die des Allyl-phenyl-äthers (Ia) und zwar erhielt man durch 8-stdg. Erhitzen von 24.2 g (0.2 Mol) Allylbromid mit 21.6 g (0.2 Mol) *p*-Kresol und 28.0 g (0.2 Mol) Kaliumcarbonat in 30 ml Aceton 24.68 g eines Rohproduktes, das nach der Destillation i.Vak. 23.24 g (0.157 Mol, 78.5% d.Th.) reinen Allyl-*p*-tolyl-äther lieferte; Sdp. 92–92.5°/14 mm; n_D^{20} 1.5172. (Gef.: C, 81.44; H, 8.32. C₁₀H₁₂O ber.: C, 81.04; H, 8.16%.)

Allylmagnesium-p-kresolat

2.96 g (20 mMol) Allyl-*p*-tolyl-äther wurden nach Zugabe von etwas Äthylenbromid mit 0.5 g (20.5 mg-Atom) Magnesium in 8 ml absol. THF 3 Stdn. am Rückfluss gekocht. Dann überführte man einen Teil der Lösung, die einen positiven Gilman-Test²⁰ zeigte, unter Stickstoff in ein Kernresonanzröhrchen. Im ¹H-NMR-Spektrum waren neben Allylmagnesium-*p*-kresolat noch erhebliche Mengen Ausgangsmaterial nachweisbar. Der Rest der Lösung wurde daher nach Zugabe von weiteren 0.5 g Magnesium noch einmal 3 Stdn. am Rückfluss erhitzt. Danach war im ¹H-NMR-Spektrum keine Ausgangsverbindung mehr nachweisbar. Es zeigte vielmehr lediglich ein Phenyl-Singulett (τ 3.05 ppm; 4 H), ein AX₄-Quintett (τ 3.5 ppm; $J = 12$ Hz; 1 H) nebst Dublett (τ 7.45 ppm; $J = 12$ Hz; 4 H), sowie ein Methyl-Singulett (τ 7.8 ppm; 3 H). Interessanterweise war das Allyl-Dublett im Vergleich zum Allylmagnesium-phenolat (IIa) nach höherem Feld verschoben, woraus man auf eine

höhere Polarität der Magnesium-Kohlenstoff-Bindung schliessen kan. Bei der Zersetzung des Allylmagnesium-*p*-kresolats mit Wasser erhielt man reines *p*-Kresol, bei der Reaktion mit Benzophenon Allyldiphenylcarbinol in 67% Ausbeute.

Allylmagnesium-methylat (X)

1.44 g (20 mMol) Allyl-methyl-äther (IX)²¹ wurden mit 1.0 g (41 mg-Atom) Magnesium in 8 ml THF 56 Stdn. unter Stickstoff am Rückfluss gekocht, wobei anfangs zur Aktivierung des Magnesiums einige Tropfen Äthylenbromid eingetragen wurden. Bereits nach 1.5 Stdn. war der Gilman-Test²⁰ positiv. Das Fortschreiten der Reaktion konnte anhand des Temperaturanstiegs in der siedenden Mischung verfolgt werden: Die Temperatur stieg von anfangs 60° mit dem Verbrauch des tiefer siedenden Allyl-methyl-äthers (IX) kontinuierlich auf 65° an, die Reaktionsmischung war dann fast erstarrt. Da die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums daher ohnehin nicht möglich war, gab man nach dem Stehen über Nacht nochmals 10 ml THF zu und carboxylierte dann wie üblich. Dabei isolierte man 0.252 g (3 mMol, 15% d.Th.) fast reine 3-Butensäure (IIIa), die bei der Destillation 0.17 g reine Säure lieferte.

Cinnamyl-phenyl-äther (XI)

Das aus Zimtalkohol und wässriger Bromwasserstoffsäure leicht zugängliche Cinnamylbromid²² wurde wie bei der Darstellung der anderen Allyl-phenyl-äther mit Phenol und Kaliumcarbonat in Aceton umgesetzt. Der Cinnamyl-phenyl-äther (XI) entsteht auch bei der Einwirkung von methylalkoholischem Natriumphenolat auf Cinnamylbromid²².

Cinnamylmagnesium-phenolat (XII)

A. Hydrolyse. In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler trug man unter Stickstoff in die siedende Mischung aus 2.0 g (82 mg-Atom) Magnesium und 4.2 g (20 mMol) Cinnamyl-phenyl-äther (XI), Schmp. 67–68.5°, in 35 ml absol. THF einige Tropfen Äthylenbromid ein. Bereits nach 10 Min war der Gilman-Test²⁰ positiv und die Lösung nahm eine intensiv grüne Farbe an. Nach insgesamt 4 Stdn. Rückfluss versetzte man mit 0.4 ml (22 mMol) Wasser, wobei Entfärbung eintrat, dekantierte vom überschüssigen Magnesium ab, wusch mit THF nach und säuerte mit 2 N HCl an. Die Mischung wurde mehrmals ausgeäthert, die vereinigten Ätherphasen wurden zweimal mit 2 N NaOH ausgeschüttelt, mit Kochsalz-Lösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 2.367 g (20 mMol, 100% d.Th.) Rohprodukt, das nach dem ¹H-NMR-Spektrum zu 80% aus einem Gemisch aus Allyl- und Propenylbenzol im Verhältnis 64/36 bestand. Bei der Destillation erhielt man drei Fraktionen: (a) 0.374 g, Sdp. 70–80°/14 mm; (b) 0.994 g, Sdp. 145–150°/14 mm; (c) 0.633 g, Sdp. 160–170°/14 mm. Fraktion (a) bestand aus Allyl- und Propenylbenzol im Verhältnis 76/24, enthielt daneben aber auch noch nahezu 20% THF. Fraktion (b) bestand ausschliesslich aus 66% Allylbenzol und 34% Propenylbenzol, während in Fraktion (c) neben diesen beiden Komponenten auch noch 5-Phenyl-6-hepten-1-ol (XVIII), 1,4-Diphenyl-1,5-hexadien (XVI) sowie etwas Bicinnamyl (1,6-Diphenyl-1,5-hexadien) (XVII) nachgewiesen werden konnten.

Aus der wässrig-alkalischen Phase isolierte man nach dem Ansäuern und Ausäthern 1.9 g (20 mMol, 100% d.Th.) kristallisiertes Phenol.

B. Carboxylierung. Das Cinnamylmagnesium-phenolat (XII) wurde wie oben

bereitet und zwar aus 2.1 g (10 mMol) Cinnamyl-phenyl-äther (XI) und 1.0 g (41 mg-Atom) Magnesium in 20 ml THF. Die grüne Reaktionsmischung wurde nach 4 Stdn. Rückfluss wie üblich mit Trockeneis carboxyliert. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Allylmagnesium-phenolat (IIa) beschrieben und lieferte 0.337 g Neutralsubstanzen —im wesentlichen 5-Phenyl-6-hepten-1-ol (XVIII)—0.778 g (8.3 mMol, 83% d.Th.) kristallisiertes Phenol sowie 1.45 g (9 mMol, 90% d.Th.) eines teilweise kristallisierenden Säuregemisches, nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestehend aus 60% 2-Phenyl-3-butensäure (XIV) und 40% 4-Phenyl-3-butensäure (XIII). Ein Teil der kristallisierten Säure (XIII) konnte durch Zugabe von Pentan abgetrennt werden: 0.228 g weisse Kristalle vom Schmp. 77–85.5°, die nach zweimaligem Umkristallisieren—einmal aus CCl_4 und dann aus Wasser—bei 85.5–88° schmolzen (Lit.²³ Schmp. 86°). Der Rest wurde im Kragenkölbchen bei 0.01 mm mikrodestilliert und bestand dann aus 83% (XIV) und 17% (XIII). Durch 0.5-stdg. Kochen in 2 N NaOH konnte die 2-Phenyl-3-butensäure (XIV) in diesem Gemisch quantitativ in die Methylatropasäure umgelagert werden, die mit einem aus Cinnamylmagnesium-chlorid bereiteten Vergleichspräparat⁸ identisch war.

In weiteren Ansätzen wurden die Bedingungen—Reaktionszeit, Lösungsmittel, Art und Menge des Katalysators u.s.w.—in weiten Grenzen variiert. Die wichtigsten Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

TABELLE 1

DARSTELLUNG UND CARBOXYLIERUNG VON CINNAMYLMAGNESIUM-PHENOLAT (XII) UNTER VERSCHIEDENEN BEDINGUNGEN

Bedingungen			Phenol Ausb. (%)	Gesamtsäure Ausb. (%)	Proz. Zusammen- setzung	
Lösungs- mittel	Kataly- sator	Reaktionszeit (Rückfluss)			(XIII)	(XIV)
THF	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2^{a,b}$	4 Stdn.	83	90	40	60
			98	78	45	55
			79	67	48	52
THF	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2^a$	2 Stdn. (Luft)	75	59	50	50
THF	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2^a$	4 Stdn. ^c	63	45	50	50
THF	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2^a$	46 Stdn.	85	31 ^k	41	59
THF	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2^a$	140 Stdn.	85	9 ^k	29	71
THF	Ohne	20 Stdn.	79	65	35	65
THF	MgBr_2	4 Stdn.	70	74	50	50
THF	AlCl_3	2 Stdn.	72	66	32	68
THF	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2^a$	4 Stdn. ^d	83	70	50	50
THF	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2^a$	1 Std. ^d	77	64	44	56
THF/ Et_2O^e	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2^a$	72 Stdn.	73	54	41	59
THF	Ohne	6 Stdn. ^d	82	78	22	78
THF	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2^a$	4 Stdn. ^f	52	42.5	50	50
THF	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2^a$	2 Stdn. ^g	59	42.5	48	52
THF	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2^a$	2 Stdn. ^h	64	48	47	53
THF	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2^a$	3 Stdn. ⁱ	78	48	50	50
DMM ^j	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2^a$	2 Stdn.	80	74	5	95

^a 1,2-Dibromäthan. ^b Steigende Mengen $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$. ^c Kein Mg-Überschuss. ^d Dann Et_2O (1/1). ^e THF/ Et_2O 1/1. ^f Dann DME (1,2-Dimethoxyäthan) 1/1. ^g Dann DME 1/6. ^h Dann DME 3/2. ⁱ Dann HMPT 8/1. ^j Dimethoxymethan. ^k Hauptprodukt: 5-Phenyl-6-hepten-1-ol.

C. *Reaktion mit Tetrahydrofuran*. Eine wie oben aus 10.5 g (50 mMol) Cinnamyl-phenyl-äther (XI) und 10 g (410 mg-Atom) Magnesium bereitete Lösung von Cinnamylmagnesium-phenolat (XII) in 150 ml THF wurde 140 Std. am Rückfluss gekocht; danach war der Gilman-Test²⁰ nur noch schwach positiv. Die Aufarbeitung erfolgte durch Carboxylierung wie üblich. Dabei erhielt man 0.730 g (4.5 mMol, 9% d.Th.) eines Säuregemisches bestehend aus 30% 4-Phenyl-3-butensäure (XIII) und 70% 2-Phenyl-3-butensäure (XIV), sowie 3.978 g (42 mMol, 84.5% d.Th.) rohes, kristallisiertes Phenol vom Schmp. 33.5–39.5°. Die Neutralsubstanzen (7.399 g) bestanden nach dem ¹H-NMR-Spektrum zu 85% aus 5-Phenyl-6-hepten-1-ol (XVIII), ausserdem konnten gaschromatographisch (2 m Silikonfett-Säule; 220°) 1,4-Diphenyl-1,5-hexadien (XVI) und Bicinnamyl (XVII) nachgewiesen werden. Allyl- und Propenylbenzol waren nur in Spuren vorhanden. Die Destillation i.Vak. lieferte 2.87 g (15.1 mMol, 30% d.Th.) reines Carbinol (XVIII) vom Sdp. 154–154.5°/13 mm, dessen Konstitution IR- und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch gesichert wurde. (Gef.: C, 82.04; H, 9.65. C₁₃H₁₈O ber.: C, 82.05; H, 9.54%.)

Cinnamylmagnesiumchlorid

A. *In Diäthyläther*^{8,24}. Die Grignardverbindung wurde wie üblich dargestellt und zwar durch langsames Zutropfen—innerhalb von 2.5 Std.—einer Lösung von 3.05 g (20 mMol) Cinnamylchlorid (XV)²⁴ in 25 ml Äther in eine turbinierte Mischung von 1.0 g (41 mg-Atom) Magnesium und 10 ml Äther. Die Carboxylierung lieferte 1.363 g Neutralsubstanzen, nach dem ¹H-NMR-Spektrum bestehend aus 88% 1,4-Diphenyl-1,5-hexadien (XVI), 5% Bicinnamyl (XVII) und 7% Propenylbenzol, sowie 0.991 g (6.1 mMol, 30.5% d.Th.) reine, isomerenfreie 2-Phenyl-3-butensäure (XIV), die durch 0.5-stdg. Kochen in 2 N NaOH quantitativ in Methylatropasäure umgelagert werden konnte. Letztere schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus CCl₄ oder Wasser bei 134–136.5° (Lit.⁸ Schmp. 135–136°).

B. *In Tetrahydrofuran*. Ein entsprechender Ansatz ausgehend von 3.05 g (20 mMol) Cinnamylchlorid (XV) in 20 ml absol. THF und 2.0 g (82 mg-Atom) Magnesium in 15 ml THF lieferte nach der Carboxylierung *keine* Carbonsäure. Man erhielt lediglich Neutralsubstanzen (2.287 g, teilweise kristallisiert), die nach dem ¹H-NMR-Spektrum aus 80% 1,4-Diphenyl-1,5-hexadien (XVI) und 20% Bicinnamyl (XVII) bestanden. Das Rohprodukt wurde i.Vak. destilliert, wobei drei Fraktionen erhalten wurden: (a) 0.729 g, Sdp. 113–120°/0.01 mm; (b) 0.526 g, Sdp. 120–123°/0.01 mm; (c) 0.341 g, Sdp. 123°/0.01 mm. In Fraktion (c) war das Bicinnamyl (XVII) auf nahezu 50% angereichert und liess sich nach Abpressen auf Ton durch Umkristallisieren aus Äthanol in reiner Form gewinnen.

C. *In Diäthyläther/Tetrahydrofuran (1/1)*. Die Grignardverbindung wurde wie oben bereitete und zwar aus 3.05 g (20 mMol) Cinnamylchlorid (XV) und 2.0 g (82 mg-Atom) Magnesium in insgesamt 35 ml Diäthyläther. Nun wurden 35 ml THF zugegeben, wobei unter Aufsieden eine intensiv grüne, homogene Lösung entstand. Die Carboxylierung lieferte 1.229 g Neutralsubstanzen bestehend aus 78% 1,4-Diphenyl-1,5-hexadien (XVI), 13% Bicinnamyl (XVII) und 9% Propenylbenzol, sowie 1.314 g (8.1 mMol, 40.5% d.Th.) eines teilweise kristallisierten Säuregemisches, das nach dem ¹H-NMR-Spektrum aus 55% 4-Phenyl-3-butensäure (XIII) und 45% 2-Phenyl-3-butensäure (XIV) bestand.

D. In Diäthyläther/Hexamethylphosphorsäuretriamid (3/1). Die Grignard-Verbindung wurde aus 0.85 g (5.5 mMol) Cinnamylchlorid (XV) und 1.0 g (41 mg-Atom) Magnesium in insgesamt 15 ml Diäthyläther wie oben bereitet. Bei Zugabe von 5 ml HMPT nahm die Reaktionsmischung eine tiefrote Farbe an. Die Carboxylierung lieferte 0.243 g (1.5 mMol, 27% d.Th.) eines Säuregemisches bestehend aus ca. 55% 4-Phenyl-3-butensäure (XIII) und ca. 45% 2-Phenyl-3-butensäure (XIV).

Spaltung von 2H-Chromen (XIX) mit Magnesium

A. Hydrolyse des Reaktionsproduktes (XX). In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler wurden unter Stickstoff 2.64 g (20 mMol) 2H-Chromen (XIX)²⁵ in 30 ml THF mit 4.0 g (164 mg-Atom) Magnesium zum Sieden erhitzt. Nach dem Eintragen von 200 μ l Äthylenbromid mit Hilfe einer Gaschromatographiespritze erhitze man 1 Std. am Rückfluss; danach war der Gilman-Test²⁰ jedoch negativ. Man versetzte noch einmal mit 200 μ l Äthylenbromid und erhitze eine weitere Std. am Rückfluss; der Gilman-Test²⁰ war dann positiv. Nach weiteren 15 Stdn. Rückfluss wurde die ockergelbe Reaktionsmischung durch Glaswolle vom überschüssigen Magnesium in einen Scheidetrichter mit Wasser abfiltriert, mehrmals mit THF und Äther nachgewaschen, mit 2 N HCl angesäuert und einige Male ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen wurden von einem weissen, unlöslichen Niederschlag, bei dem es sich nach dem IR-Spektrum vermutlich um eine kleine Menge polymerisiertes Chromen handelte (Schmp. > 300°), abfiltriert, mit Kochsalz-Lösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Lösungsmittels hinterblieben 2.144 g (15.6 mMol, 78% d.Th.) eines hellbraunen Rohproduktes, das im Kragenkölbchen unter Wasserstrahlvakuum mikrodestilliert wurde (Badtemp. maximal 130°). Man erhielt 0.90 g (6.6 mMol, 33% d.Th.) einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem ¹H-NMR-Spektrum aus 61% *o*-cis-Propenylphenol (XXI), 18% *o*-trans-Propenylphenol (XXII) und 21% *o*-Allylphenol (XXIII) bestand. Andere Produkte konnten—auch gaschromatographisch (2 m Silikonfett-Säule; 100–200° programm. 5°/Min)—nicht nachgewiesen werden. (Gef.: C, 80.68; H, 7.51. C₉H₁₀O ber.: C, 80.56; H, 7.52%.)

Durch Kochen in methanolischer Kalilauge konnte das *o*-Allylphenol (XXIII) quantitativ, das *o*-cis-Propenylphenol (XXI) weitestgehend in das *o*-trans-Propenylphenol (XXII) umgelagert werden. Man erhielt ein Gemisch bestehend aus 20% *o*-cis- (XXI) und 80% *o*-trans-Propenylphenol (XXII).

Die als Vergleichssubstanzen benötigten Verbindungen (XXI), (XXII) und (XXIII) wurden aus Allyl-phenyl-äther (Ia) bereitet²⁶, der zunächst durch eine Claisen-Umlagerung in *o*-Allylphenol (XXIII) übergeführt wurde. Daraus entstand beim Kochen in methanolischer Kalilauge das gleiche Gemisch wie oben, nämlich 20% *o*-cis-Propenylphenol (XXI) und 80% *o*-trans-Propenylphenol (XXII).

B. Carboxylierung des Reaktionsproduktes (XX). Die magnesiumorganische Verbindung (XX) wurde unter Stickstoff wie oben bereitet und zwar aus 6.6 g (50 mMol) 2H-Chromen (XIX) und 10.0 g (410 mg-Atom) Magnesium in 75 ml THF. Erst nach dreimaliger Zugabe von je 200 μ l Äthylenbromid in die siedende Mischung—in Abständen von 0.5 Std.—war der Gilman-Test²⁰ positiv. Man kochte noch 16 Stdn. am Rückfluss; dann wurde die tiefgrüne Lösung wie üblich durch Eintragen von festem Kohlendioxid bei Aceton/Trockeneis-Kühlung carboxyliert. Nach dem Auftauen gab man noch etwas THF zu und gerade so viel Wasser (wenige ml), dass eine

völlig klare, grüne Lösung entstand, die durch Glaswolle vom überschüssigen Magnesium abfiltriert wurde. Man wusch nochmals mit THF nach, versetzte mit Äther und Wasser, säuerte mit 2 *N* HCl an und ätherte mehrmals aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden von wenig weissem Polymerisat abfiltriert, mehrmals mit Natriumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt, mit Kochsalz-Lösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 1.733 g Neutralsubstanzen als braunes Öl, in dem sich gaschromatographisch die im letzten Ansatz beschriebenen Hydrolyseprodukte (XXI), (XXII) und (XXIII) nachweisen liessen, daneben aber auch noch etwas Ausgangsmaterial (XIX).

Aus der Bicarbonat-Phase isolierte man 5.771 g (36 mMol, 72% d.Th.) eines rohen Säuregemisches, das nach dem ¹H-NMR-Spektrum aus 64% 4-(*o*-Hydroxyphenyl)-3-butensäure (XXIV) und 10% 2-(*o*-Hydroxyphenyl)-3-butensäure (XXV) bestand, ausserdem aber die Lactone (XXVI) (10%), (XXVII) und (XXVIII) (zusammen 16%) enthielt. Eine kleine Probe wurde im Kragenkölbchen unter Ölvakuum mikrodestilliert. Man erhielt ein Gemisch bestehend aus 57% (XXIV), 0% (XXV), 22% (XXVI), 16% (XXVII) und 5% (XXVIII). Die Hauptmenge wurde in einer Destillationsapparatur i.Vak. destilliert, wobei drei Fraktionen erhalten wurden: (a) 0.08 g, Sdp. 93–95°/0.2 mm; (b) 2.68 g, Sdp. 95–101°/0.2 mm; (c) 0.18 g; Sdp. 101°/0.2 mm.

Fraktion (a) bestand nach dem ¹H-NMR-Spektrum und dem Gaschromatogramm (2 m Silikonfett-Säule; 175°) aus 19% 4-(*o*-Hydroxyphenyl)-3-butensäure-lacton (XXVI), 56% 2-(*o*-Hydroxyphenyl)-*cis*-crotonsäure-lacton [2-(*o*-Hydroxyphenyl)-*cis*-2-butensäure-lacton] (XXVII) und 25% 2-(*o*-Hydroxyphenyl)-*trans*-crotonsäure-lacton [2-(*o*-Hydroxyphenyl)-*trans*-2-butensäure-lacton] (XXVIII). Fraktion (b) enthielt 65% (XXVI), 26% (XXVII) und 9% (XXVIII), während Fraktion (c) reines 4-(*o*-Hydroxyphenyl)-3-butensäure-lacton (XXVI) darstellte. (Gef.: C, 74.87; H, 5.16. C₁₀H₈O₂ ber.: C, 74.98; H, 5.03%.) Umgerechnet auf die Gesamtmenge des Destillates, 2.94 g (18.3 mMol, 37% d.Th.) ergibt sich folgende Zusammensetzung: 66% (XXVI), 25% (XXVII) und 9% (XXVIII).

Das ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, in CDCl₃) des 4-(*o*-Hydroxyphenyl)-3-butensäure-lactons (XXVI) zeigte ein schwach aufgespaltenes Phenyl-Singulett (τ 2.75 ppm; 4 H), ein 4-Vinyl-Dublett (τ 3.2 ppm; $J = 10$ Hz; 1 H), ein 3-Vinyl-Dublett von Triplets (τ 4.0 ppm; $J_{34} = 10$ Hz; $J_{23} = 7$ Hz; 1 H) sowie ein 2-Methylen-(Allyl-) Dublett (τ 7.0 ppm; $J = 7$ Hz; 2 H). Das 2-(*o*-Hydroxyphenyl)-*cis*-crotonsäure-lacton (XXVII) zeigte im ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, in CDCl₃) stark aufgespaltene Phenyl-Banden, die das Vinyl-Proton überlagerten (τ 2.3–3.1 ppm; 5 H), sowie ein Methyl-Dublett (τ 7.85 ppm; $J = 7.5$ Hz; 3 H). Die entsprechende *trans*-Verbindung (XXVIII), deren Methylgruppe zur Phenylgruppe *cis*-ständig ist, zeigte das Methyl-Dublett bei τ 7.70 ppm.

Andere Äther

Die Darstellung der Crotyl-phenyl-äther (V) und (VII)²⁷, des 3-Methylallyl-phenyl-äthers (VI)²⁸, des Benzyl-phenyl-äthers²⁹ sowie des 2,2-Dimethyl-2*H*-chromens³⁰ erfolgte nach Literaturvorschriften. Diese Äther konnten unter den oben beschriebenen Bedingungen nicht mit Magnesium zur Reaktion gebracht werden.

DANK

Für sein Interesse an dieser Arbeit und ihre grosszügige Förderung durch Institutsmittel möchte ich Herrn Professor Dr. G. Hesse herzlich danken. Herrn Dr. A. Haag danke ich für die Aufnahme und Diskussion der IR- und Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für wertvolle Sachbeihilfen.

LITERATUR

- 1 A. A. MORTON, E. E. MAGAT UND R. L. LETSINGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 959.
- 2 R. L. LETSINGER UND J. G. TRAYNHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 3342.
- 3 J. J. EISCH UND A. M. JACOBS, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 4 J. E. NORDLANDER UND J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1769; G. M. WHITESIDES, J. E. NORDLANDER UND J. D. ROBERTS, *Disc. Faraday Soc.*, 34 (1962) 185.
- 5 M. S. KHARASCH UND O. REINMUTH, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice Hall, New York, 1954, S. 27.
- 6 A. LÜTTRINGHAUS, G. V. SÄÄF UND K. HAUSCHILD, *Ber.*, 71 (1938) 1673.
- 7 D. BRYCE-SMITH UND B. J. WAKEFIELD, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 376.
- 8 H. GILMAN UND S. A. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49 (1927) 1825; 53 (1931) 3541.
- 9 C. R. KINNEY UND M. L. MAYHUE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53 (1931) 190.
- 10 H. GILMAN UND S. A. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932) 2072.
- 11 T. W. CAMPBELL UND W. G. YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 3066.
- 12 A. REMBAUM, S. P. SIAO UND N. INDICTOR, *J. Polym. Sci.*, 56 (1962) S 17.
- 13 F. R. JENSEN UND R. L. BEDARD, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 874.
- 14 G. WITTIG UND O. BUB, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 566 (1950) 113.
- 15 G. WITTIG UND G. KOLB, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1469.
- 16 (a) C. IVANOFF UND P. MARKOV, *Naturwissenschaften*, 50 (1963) 688;
(b) M. FONTANILLE UND P. SIGWALT, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C.*, 262 (1966) 1208; 263 (1966) 316;
(c) J. P. PASCAULT UND J. GOLÉ, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C.*, 264 (1967) 115, 220, 326.
- 17 (a) M. GOMBERG UND W. E. BACHMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49 (1927) 236;
(b) M. D. RAUSCH, W. E. MCEWEN UND J. KLEINBERG, *Chem. Rev.*, 57 (1957) 417.
- 18 G. HESSE, *Chromatographisches Praktikum*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1968, S. 55.
- 19 L. CLAISEN, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 418 (1919) 78.
- 20 H. GILMAN UND F. SCHULZE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2002.
- 21 R. SKRABAL, *Z. Physik. Chem.*, 185 (1940) 92.
- 22 L. CLAISEN UND E. TIETZE, *Ber.*, 58 (1925) 279.
- 23 R. FITTIG UND H. W. JAYNE, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 216 (1883) 98.
- 24 H. GILMAN UND S. A. HARRIS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 50 (1931) 1053.
- 25 W. E. PARHAM UND L. D. HUESTIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 815.
- 26 D. S. TARBELL, *Org. Reactions II*, Wiley, New York, 1944, S. 27.
- 27 L. CLAISEN UND E. TIETZE, *Ber.*, 59 (1926) 2349.
- 28 O. SCHALES, *Ber.*, 70 (1937) 119.
- 29 F. BRYANS UND F. L. PYMAN, *J. Chem. Soc.*, (1929) 554.
- 30 R. L. SHRINER UND A. G. SHARP, *J. Org. Chem.*, 4 (1939) 579.