

METHOXYMETHYL-LITHIUM

U.Schöllkopf und H.Küppers

Organisch-Chemisches Institut der Universität

Heidelberg<sup>1</sup>

(Received 20 April 1964)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Alkoxy-carbene<sup>2</sup> benötigten wir Methoxymethyl-lithium (I) als mögliche Vorstufe für Methoxy-diazomethan. Orientierende Versuche<sup>3</sup> in Äther oder Tetrahydrofuran ausgehend von Chlormethyl-methyläther und Lithium stabile Lösungen von I zu gewinnen, schlugen fehl. Angeregt durch die Befunde von F. Runge und Mitarbb.<sup>4</sup>, denen kürzlich die Grignardierung des Chlormethyl-methyläthers gelang, prüften wir daraufhin Methylal als Solvens und fanden, dass sich darin in der Tat beständige Lösungen bzw. Suspensionen von I bereiten lassen. Fügt man beispielsweise bei  $-25$  bis  $-30^{\circ}$  zu einer Suspension von ca. 0,35 gät gepulvertem Lithium in 30 bis 40 ccm Methylal allmählich unter Rühren eine Lösung von 0,12 Mol Chlormethyl-methyläther in 40 ccm Methylal, so sind Ausbeuten bis zu 80 % erzielbar. Es ist allerdings unerlässlich, die Reaktion bei  $0^{\circ}$  zunächst anspringen zu lassen.

Bei etwa  $-70^{\circ}$  ist I in Methylal tagelang beständig. Bei Temperaturen um  $0^{\circ}$  zerfällt es jedoch in wenigen Stunden, wobei hauptsächlich Äthylen und Lithium-methanolat entstehen. Daneben bildet sich noch Lithium-äthanolat, vermutlich das Produkt einer Wittig-Umlagerung.

Mit Kohlendioxyd reagiert Methoxymethyl-lithium (I) erwartungsgemäß zu Methoxy-essigsäure (Ausb.ca. 59 %), mit Ketonen und Aldehyden zu tert. bzw. sek. Carbinolen (vgl. Tabelle 1).

TABELLE 1

Carbonylverbindungen und Methoxymethyl-lithium

Carbonyl- Verbindung	Produkt	Ausb. %
Aceton	Dimethyl-methoxymethyl-carbinol	51
Diäthylketon	Diäthyl-methoxymethyl-carbinol	75
Methyl-äthylketon	Methyl-äthyl-methoxymethyl-carbinol	60
Acetophenon	Phenyl-methyl-methoxymethyl-carbinol	67
Benzophenon	Diphenyl-methoxymethyl-carbinol	72
Benzaldehyd	Phenyl-methoxymethyl-carbinol	54

Zur Addition an die (nichtaktivierte) olefinische Doppelbindung ist Methoxymethyl-lithium (I) nicht befähigt<sup>5</sup>. Jedenfalls konnten wir kein Methoxymethylcyclohexan<sup>2</sup> (und auch kein Norcaran) nachweisen, als wir eine Suspension von I in Methylal bei  $-70^{\circ}$  mit Cyclohexen versetzten, auf  $-40^{\circ}$  aufwärmen liessen und nach der Hydrolyse die Produkte gaschromatographisch

analysierten. Weiterhin ergab sich, dass ein Zusatz von Cyclohexen die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme von I (bei 3°) praktisch nicht erhöht, wie das der Fall sein müsste, wenn I mit der Doppelbindung reagieren würde (vgl. Tabelle 2).

TABELLE 2

Stabilität von I in Gegenwart von Cyclohexen und Cyclohexan (bei 3°)

Reaktions- medium	% noch vorhandenes I nach		
	0	2	3 (Stdn)
Methylal/ Cyclohexan (1:1)	100	44	29
Methylal/ Cyclohexen (1:1)	100	39	25

Die Tendenz einer Kohlenstoff-Lithium-Bindung zur Anlagerung an ein Olefin wird offenbar durch eine  $\alpha$ -ständige Methoxygruppe nicht gesteigert, jedenfalls nicht wesentlich<sup>5</sup>. Wir möchten daher meinen, dass die von H. Hoberg<sup>6</sup> beobachtete Bildung von Morcaran bei der Metallierung einer Lösung von Methyl-butyläther in Cyclohexen mit Butyllithium in Wirklichkeit auf eine Reaktion des Methylens zurückzuführen ist und nicht auf eine Reaktion des Lithiummethyl-butyläthers<sup>7</sup>.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> Neue Anschrift: Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.
- <sup>2</sup> U.Schöllkopf und W.Pitteroff, Chem.Ber. 97,636 (1964); dort frühere Literatur.
- <sup>3</sup> W.Pitteroff, Dissertation Univ.Heidelberg 1963.
- <sup>4</sup> F.Runge, E.Taeger, Ch.Fiedler und E.Kahlert, J.prakt. Chem. 291, 36 (1963).
- <sup>5</sup> Wir untersuchen gegenwärtig, ob sich I an Olefine mit aktivierter Doppelbindung -etwa an 1.1-Diphenyläthylen- rascher oder langsamer addiert als gewöhnliche lithiumorganische Verbindungen.
- <sup>6</sup> H.Hoberg, Liebigs Ann.Chem. 656, 1 (1962).
- <sup>7</sup> Vgl. die von uns bereits früher beobachtete Bildung von 7-Phenylnorcaradien bei der Umsetzung von Benzylphenyläther mit Butyllithium in Gegenwart von Cyclohexen. U.Schöllkopf und M.Eisert, Angew.Chem. 72,349 (1960); Liebigs Ann. Chem. 664,76 (1963).