

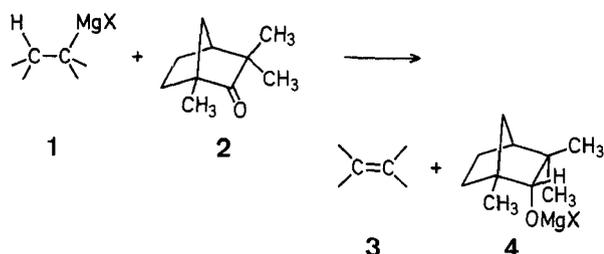
## Inverse Anwendung der Grignard-Reduktion zur Synthese von Alkenen

M. T. REITZ, C. WEIS

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg

Bei der in der Regel als Nebenreaktion ablaufenden Reduktion von sterisch gehinderten Carbonyl-Verbindungen mit Alkylmagnesium-halogeniden („Grignard-Reduktion“) wird aus der  $\beta$ -Stellung zum Mg-Atom ein Hydrid-Ion abgespalten und auf das Carbonyl-C-atom übertragen<sup>1</sup>. In einigen Fällen wurde diese Reduktion zur Herstellung von Alkoholen angewendet, wobei das gleichzeitig entstehende Alken flüchtig bzw. ohne Interesse war. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Hydrid-Übertragungsreaktionen prüften wir, ob diese Reaktion in anderer Weise zur allgemeinen Synthese von Olefinen herangezogen werden kann, und zwar unabhängig von den sterischen Verhältnissen am metallorganischen Substrat. Hierbei interessierte auch die Frage, wie bei unsymmetrischen *sec*-Alkylmagnesium-halogeniden die Abspaltung erfolgt (Hofmann- oder Saytzeff-Eliminierung) und wie das *cis/trans*-Verhältnis der entstehenden Alkene ist.

Als Hydrid-Akzeptor wählten wir Fenchon (**2**) aus den folgenden Gründen: Es besitzt eine sterisch abgeschirmte Carbonyl-Gruppe, es ist nicht enolisierbar, es kann durch Oxidation des entstehenden Fenchols leicht wiedergewonnen werden, und das bei der Reaktion zunächst anfallende Fencholat (**4**) kann bequem von der etherischen Lösung des Reaktionsgemisches abfiltriert werden.



Auf diese Weise läßt sich eine Anzahl strukturell unterschiedlicher Alkylmagnesium-halogenide (**1**) glatt in Alkene (**3**) überführen. Diese Umwandlung stellt eine „Umpolung“ der normalen basen-induzierten Halogenwasserstoff-Eliminierung dar, bei welcher die H-Atome als Protonen abgespalten werden<sup>2</sup>. *prim*-Alkylmagnesium-halogenide gehen ohne Isomerisierung in 1-Alkene über. Bei den stereochemisch relevanten Fällen von *sec*-Alkylmagnesium-halogeniden zeigt die beobachtete Eliminierungsrichtung, daß das thermodynamisch instabilere Hofmann-Produkt stark bevorzugt

ist. Dies dürfte weniger auf unterschiedlicher Basizität (Hydrid-Charakter) der zum Mg-Atom  $\beta$ -ständigen H-Atome beruhen als auf sterischen Einflüssen, da die H-Atome an weniger substituierten Alkyl-Resten von der sterisch gehinderten Carbonyl-Gruppe des Fenchons leichter erreichbar sind als an stärker substituierten Alkyl-Resten. Eine analoge Selektivität wurde von Brown<sup>3</sup> schon für die HX-Eliminierung aus Haloalkanen durch sperrige Basen postuliert. Bei einem von uns untersuchten Fall (letztes Beispiel in der Tabelle) wird die Hofmann-Saytzeff-Orientierung durch die Wahl des Halogen-Atoms in **1** praktisch nicht beeinflusst, im Gegensatz zu den basen-induzierten Halogenwasserstoff-Eliminierungen<sup>2</sup>. Die beobachteten *cis/trans*-Verhältnisse von **3** im Fall von 2-Hexyl- und 4-Heptylmagnesium-halogeniden sind schwieriger zu erklären, obgleich auch hier sterische Faktoren eine Rolle spielen können.

Zur Erzielung guter Ausbeuten ist es notwendig, die für die Herstellung der Grignard-Verbindungen **1** eingesetzten Alkylhalogenide sorgfältig zu destillieren bzw. mittels Molekularsieben zu trocknen. Es sei ferner erwähnt, daß bei der Herstellung von Alkylmagnesium-halogeniden gewöhnlich 4–10% Alkane bzw. Alkene als Nebenprodukt entstehen<sup>4</sup>. Diese altbekannte Tatsache beruht auf der Anwesenheit von Spuren von Schwermetallen im Magnesium<sup>5,6</sup>, läßt sich aber für unseren Zweck präparativ nicht ausnutzen. Bei Versuchen mit Decylmagnesium-chlorid fanden wir, daß der Zusatz von geringen Mengen an Schwermetall-salzen (z. B. FeCl<sub>3</sub>) keine höheren Ausbeuten ergibt; es kommt vielmehr zu Isomerisierungen der primär gebildeten Alkene.

**Tabelle.** Alkene (**3**) aus Alkylmagnesium-halogeniden (**1**) und Fenchon<sup>a</sup> (**2**)

Grignard-Verbindung	Reaktionszeit [h]	Alken <sup>b</sup>	Ausbeute <sup>c</sup> [%]
Octylmagnesium-chlorid	1	1-Octen	78
1-Decylmagnesium-chlorid	1	1-Decen	80
Cyclohexylmethylmagnesium-bromid	1.5	Methylen-cyclohexan	91
2-Norbornylmagnesium-bromid	1	Norbornen	90
Cyclohexylmagnesium-chlorid	1	Cyclohexen	93
4-Heptylmagnesium-chlorid	1	<i>trans</i> -3-Hepten (88%) <i>cis</i> -3-Hepten (12%)	91
2-Hexylmagnesium-chlorid	1	1-Hexen (84%) <i>trans</i> -2-Hexen (10%) <i>cis</i> -2-Hexen (6%)	94
2-Hexylmagnesium-bromid	1.5	1-Hexen (83%) <i>trans</i> -2-Hexen (11%) <i>cis</i> -2-Hexen (6%)	90

<sup>a</sup> Ein geringer Überschuss an (+)- oder (-)-Fenchon (**2**) und das Grignard-Reagenz wurden in Ether für die angegebene Zeit unter Rühren zum Rückfluß erhitzt.

<sup>b</sup> Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch gas-chromatographischen Vergleich mit authentischem Material.

<sup>c</sup> Die Ausbeuten an 1-Octen und 1-Decen wurden destillativ bzw. durch Säulen-Chromatographie (Kieselgel, Tetrachloromethan) ermittelt; diese beiden Produkte enthalten laut <sup>1</sup>H-N.M.R. weniger als 4% Octan bzw. Decan. Die übrigen Ausbeuten sind Mittelwerte aus mehreren gas-chromatographischen Bestimmungen (Squalan, 90 m, 70°, 40 ml He/min sowie 5% SE 52 G AW DMCS, 3 m, 40°, 45 ml N<sub>2</sub>/min).

Für den Mechanismus der Grignard-Reduktion wird allgemein ein sechsgliedriger Übergangszustand angenommen, bei dem ein Hydrid-Ion und  $^{\ominus}\text{MgX}$  aus der Organomagnesium-Verbindung auf die Carbonyl-Gruppe übertragen werden<sup>8</sup>. Es liegen jedoch nicht genügend experimentelle Daten und Hinweise vor, um andere Möglichkeiten, z. B. einen radikalischen Mechanismus, auszuschließen.

#### 1-Octen:

Zur Grignard-Verbindung aus 1-Chlorooctan (50 g, 0,34 mol) und Magnesium<sup>6</sup> (10 g, 0,4 g-atom) in absolutem Ether (600 ml) läßt man unter Stickstoff und unter Rühren eine Lösung von (+)-Fenchon (**2**; 60 g, 0,4 mol) in absolutem Ether tropfen. Das Gemisch wird anschließend noch 1 h unter Rückfluß gerührt. Dann filtriert man vom Fencholat ab und gibt 10%ige Ammoniumchlorid-Lösung (100 ml) zu. Die wäßrige Phase wird mit Ether extrahiert, die organischen Phasen werden vereinigt, mit Natriumhydrogensulfid-Lösung geschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Äther wird abgezogen und der Rückstand an einer wirksamen Kolonne (z. B. Spaltrohr-Kolonne) destilliert: Ausbeute: 29,5 g (78%); Kp: 120–122°/760 torr. Aufgrund der <sup>1</sup>H-N.M.R.-Analyse enthält das Produkt weniger als 4% Octan.

*Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.*

Eingang: 10. Juni 1976

(überarbeitete Fassung: 17. September 1976)

\* Korrespondenz an diese Adresse richten.

<sup>1</sup> K. Nützel, in: Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von E. Müller, Band XIII/2a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 297.

<sup>2</sup> Zusammenfassung: M. Schlosser, in: Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von L. Müller, Band V/1b, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, S. 134.

<sup>3</sup> H. C. Brown, I. Moritani, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4112 (1953).  
D. I. Griffith, D. L. Meges, H. C. Brown, *Chem. Commun.* **1968**, 90.

<sup>4</sup> Der Einfluß auf die in der Tabelle angegebenen Isomeren-Verhältnisse ist dabei nicht nennenswert.

<sup>5</sup> R. G. Lawler, P. Livant, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3710 (1976); dort frühere Lit.

Vgl. B. J. Schaart, H. W. Bodewitz, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3712 (1976).

<sup>6</sup> Benutzt wurde Magnesium der Fa. Riedel-deHaen: 99,5% Mg, 0,05 Eisen.

<sup>7</sup> W. Stephan, geplante *Diplomarbeit*, Universität Marburg, 1976.

<sup>8</sup> C. G. Swain, H. Boyles, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 870 (1951).  
D. O. Cowan, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **27**, 1 (1962).  
T. Holm, *Acta Chem. Scand.* **27**, 1552 (1973).