

ADDITION VON ORGANOMAGNESIUM-VERBINDUNGEN AN NICHTAKTIVIERTE C=C-DOPPELBINDUNGEN

V.* INTRAMOLEKULARE CYCLISIERUNG VON 4-ALKENYL-MAGNESIUMHALOGENIDEN ZU CYCLOBUTYLDERIVATEN

HERBERT LEHMKUHL, DIETER REINEHR, DIETER HENNEBERG und GERHARD SCHROTH
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)
 (Eingegangen den 11. Dezember 1972)

SUMMARY

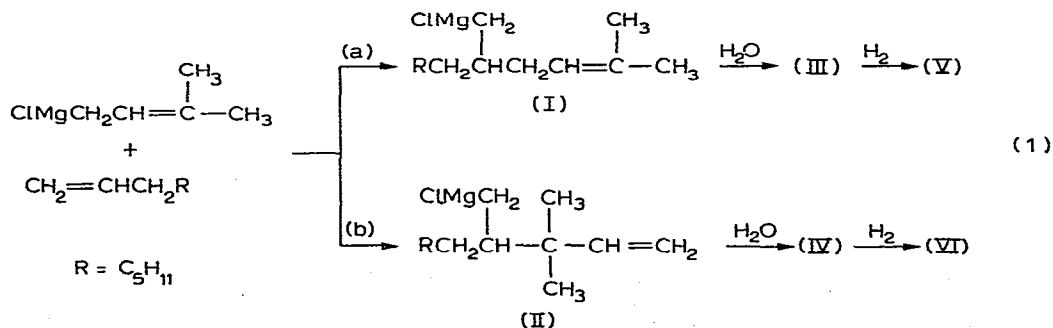
The primary reaction products of the addition of 3-methyl-2-butenylmagnesium chloride to 1-octene are partially converted to cyclobutyl derivatives of magnesium by intramolecular metal-C addition to the C=C double bond in 4-position.

ZUSAMMENFASSUNG

Die primären Reaktionsprodukte der Addition von 3-Methyl-2-butenylmagnesiumchlorid an 1-Octen lagern sich teilweise durch intramolekulare Metall-C-Addition an die in 4-Stellung befindliche C=C-Doppelbindung in Cyclobutylderivate des Magnesiums um.

EINLEITUNG UND DISKUSSION

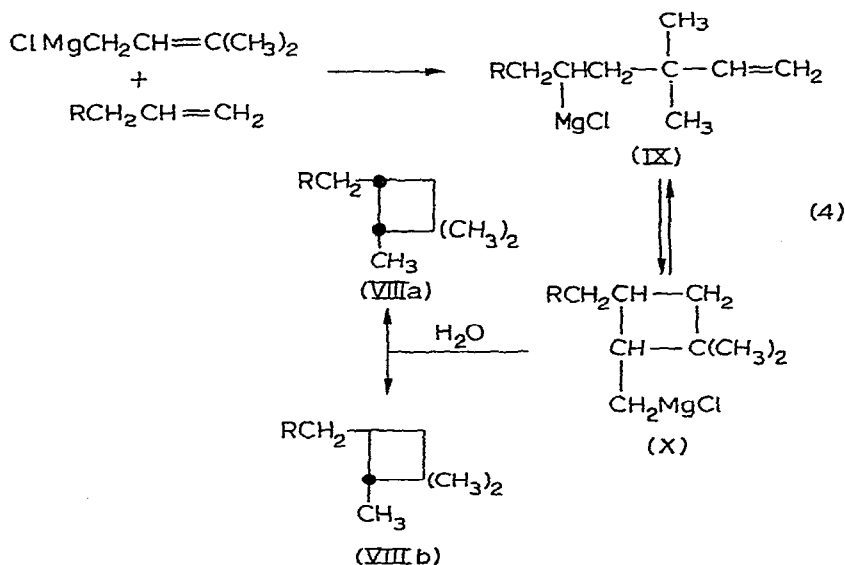
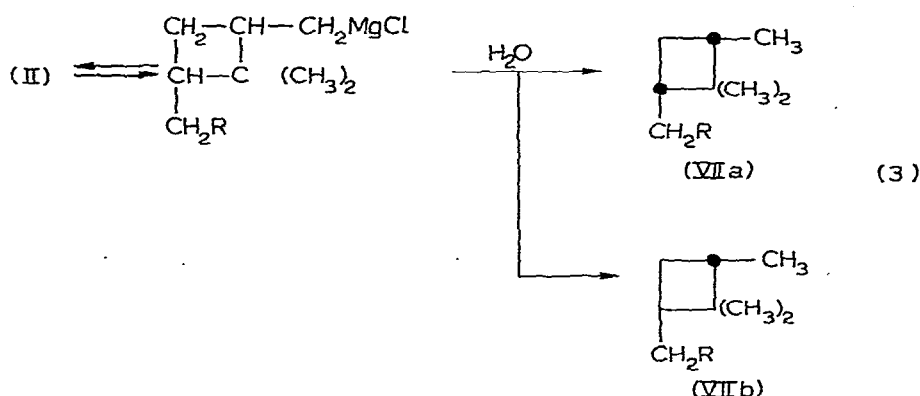
Die Anlagerung von 3-Methyl-2-butenylmagnesiumchlorid an 1-Octen bei 123° erfolgt nebeneinander mit einer Addition von C-Atom (1) oder von C-Atom (3) des Alkenylrestes an die Doppelbindung des Olefins:



* Für IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Nach der Hydrolyse können die Kohlenwasserstoffe 2,5-Dimethyl-2-undecen (III) und 3,3,4-Trimethyl-1-decen (IV) nachgewiesen werden, die bei der Hydrierung in 2,5-Dimethylundecan (V) bzw. 3,3,4-Trimethyldekan (VI) übergehen.

Daneben werden noch 3 ^{13}C -Kohlenwasserstoffe mit dem massenspektrometrisch bestimmten Molgewicht 182 erhalten, die sich bei der Hydrierung der Probe nicht verändern. Es handelt sich um die isomeren Trimethyl-hexylcyclobutane (VIIa), (VIIb), und (VIII), die durch intramolekulare Mg-C-Addition an die C=C-Doppelbindung in 4-Stellung aus (II) sowie aus einem weiteren magnesiumorganischen Reaktionsprodukt (IX), das durch Metall-an-C(2)-Addition des Octens gebildet wird, stammen müssen:

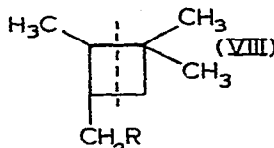
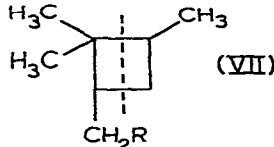
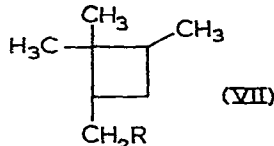


GC-MS-Kopplungsanalyse der Mischung der Kohlenwasserstoffe erlaubt auf Grund der Bruchstücke eine Zuordnung der Verbindungen (VII) und (VIII). In (VII) ist die Abspaltung von C_3H_6 (siehe Tabelle 1) und in (VIII) die von C_4H_8

TABELLE 1

ERGEBNIS DER GC-MS-KOPPLUNG VON UNHYDRIERTER UND VON NACH DER GC-SÄULE HYDRIERTER PROBE

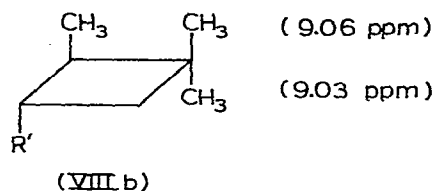
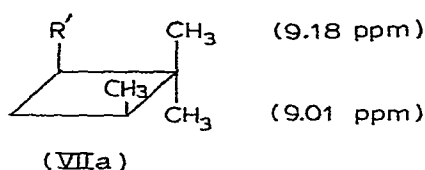
(GC-Bedingungen: 75 m Säule; SF 96; Glas $\varnothing$ 0.35 mm; 80°; 1.2 atü He)

Peak	Flächen-%	Massenspektrum (m/e)		Zuordnung
		Unhydriert	Hydriert	
(1)	22.0	182 (MP) (wenig intensiv) 126 = MP - C ₄ H ₈ (intensiv) 98 = MP - C ₆ H ₁₂ 97 = MP - C ₆ H ₁₃ 84, 83, 70 (intensiv; base peak) 57, 56, 55	Identisch mit unhydrierter Probe	 (VIII)
(2)	19.0	182 (MP) (wenig intensiv) 140 = MP - C ₃ H ₆ (intensiv) 70 (base peak), 69, 57, 56, 55	Identisch mit unhydrierter Probe	 (VII)
(3)	2.9	182 (MP) (wenig intensiv) 140 = MP - C ₃ H ₆ 71 = C ₅ H ₁₁ 70 (intensiv, base peak) 57, 56, 55, 43, 42, 48	184 (MP) identisch mit 3,3,4-Trimethyldekan (Test) (VI)	(IV)
(4)	5.3	Identisch mit MS von Peak 2	Identisch mit unhydrierter Probe	 (VII)
(5)	{ 1.2 1.2 1.3	Gemisch von Verbindungen mit Mol-Gew. 180 und 182 126, 98-95, 84-81, 71-67, 57-55, 43-41	182 (MP)	Cycloalkan (?)
(6)	23.7	182 (MP) (intensiv) 97 = MP - C ₆ H ₁₃ 83 = MP - C ₇ H ₁₅ 71-69 57 (intensiv) 43-41	184 (MP) identisch mit 2,5-Dimethylundekan Test (V)	(III)

charakteristisch⁴. Die beiden Cyclobutanderivate (VII) und (VIII) bilden mit zusammen 41% die Hauptanteile an Reaktionsprodukt. Die beiden Substanzen wurden gaschromatographisch abgetrennt und durch NMR charakterisiert. (VII) liegt wahrscheinlich als *cis*-Isomeres vor, denn die beiden geminalen Methylgruppen sind durch die auf einer Seite des Ringes befindliche Methyl- und Hexylgruppe sehr unterschiedlich abgeschirmt. Die chemischen Verschiebungen der zwei geminalen Methyl-

gruppen unterscheiden sich um 0.17 ppm.

Für (VIII) ist die Zuordnung auf Grund des NMR-Spektrums schwieriger. Die beiden geminalen Methylgruppen unterschieden sich nur um 0.03 ppm, was auf eine *trans*-Anordnung hindeuten könnte.



Bei geringem Einfluss der diagonal stehenden Alkylgruppe R' würde aber auch eine *cis*-Anordnung mit dem NMR-Spektrum im Einklang stehen.

Auf Grund der Mengenverhältnisse der Kohlenwasserstoffe kann auf eine Bildung der magnesiumorganischen Verbindungen (I), (II) und (IX) im Verhältnis 6/6.8/5.5 geschlossen werden. Das Verhältnis von Metall-an-C(1)-Addition zu Metall-an-C(2)-Addition der "tertiären" Organomagnesiumverbindung ist 1.24/1, berechnet aus dem Verhältnis der Verbindungen $(IV + VII)/(VIII) = 6.8/5.5$. Offenkettiges Aikenylmagnesium (II) und Cycloalkylmagnesiumverbindung stehen im Verhältnis 0.5/4.2; dies lässt sich aus dem Verhältnis von (IV) zu (VII) berechnen. Man erkennt eine deutliche Bevorzugung der cyclischen Verbindung.

In (IX) liegt eine sehr reaktive Bindung des Magnesiums an einen sek. Alkylrest vor; deshalb scheint (IX) sich rasch in (X) umzulagern. In (I) befindet sich in 4-Stellung zum Metall eine trisubstituierte, sehr wenig reaktive C=C-Doppelbindung; intramolekulare Cyclisierung tritt offenbar nicht ein. In (II) ist das Magnesium an ein primäres C-Atom gebunden, die Doppelbindung befindet sich in einer Vinylgruppe; es liegen offenkettige Alkenylform (II) und Cyclobutylmethylverbindung nebeneinander vor.

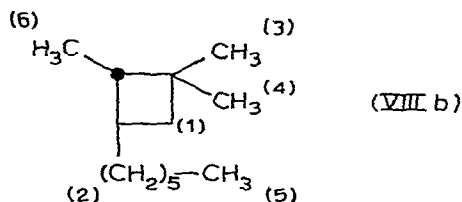
Damit ist die Bildung von Cyclobutylmethylmagnesiumverbindungen durch intramolekulare Mg-C-Addition an eine C=C-Doppelbindung in 4-Stellung des Alkenylrestes, die Ritchie, Hill und Rees^{2,3} aus der Beobachtung der Isomerisierung von 4-Alkenylmagnesiumverbindungen gefordert hatten, nachgewiesen.

BESCHREIBUNG DES VERSUCHES

70 ml einer ätherischen Lösung mit 48.3 mEq 3-Methyl-2-butenylmagnesiumchlorid wurden von Äther bei 20°/0.001 mmHg weitgehend befreit, der Rückstand in 35.8 g (320 mMol) 1-Octen suspendiert und 24 Stdn. lang auf 123° erhitzt. Das überschüssige 1-Octen wurde bei 20°/0.1 mmHg abgezogen, der Rückstand mit verd. Salzsäure hydrolysiert. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde bei 13 mmHg destilliert; 4.5 g einer zwischen 85 und 95° siedenden Flüssigkeit fielen an, die neben 12.9% 1-Octen 8 Komponenten im Bereich der ¹³C-Kohlenwasserstoffe enthielt (GC: 50 m Säule; DC 200; 120°; Argon; FID); zur Identifizierung wurde die GC-MS-Kopplung der unhydrierten Probe sowie die der nach Verlassen der gaschromatographischen Säule hydrierten Probe herangezogen (Tabelle 1). Die Peaks (1) und (2)

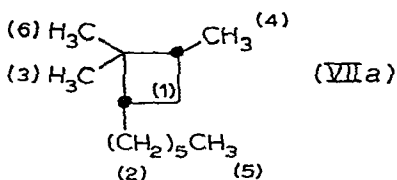
wurden durch präparative GC ausgefroren und NMR-spektroskopisch untersucht (GC-Bedingungen: 4 m Säule; P 4000; 100°; 75 ml He/min) NMR (CCl₄ 100 MHz):

Peak (1)



Proton	$\tau(\text{ppm})$	Intensität	
		Gef.	Ber.
(1)	8.2–8.7 m	13.6	4
(2)	8.76 m		10
(3)	9.03 s	12,3	3
(4)	9.06 s		3
(5)	9.12 t		3
(6)	9.16 d		3

Peak (2)



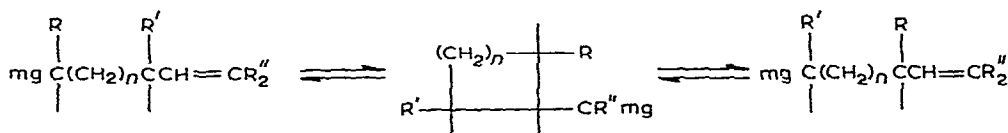
Proton	$\tau(\text{ppm})$
(1)	8.0–8.7 m
(2)	8.75 m
(3)	9.01 s
(4)	9.07 d
(5)	9.14 m
(6)	9.18 s

IR-Spektrum der Mischung aus (III), (IV), (VII) und (VIII): $\nu(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 1638; $\delta(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 908, 985; $\nu(\text{C}=\text{CH})$ 1670 cm^{-1} .

LITERATUR

- 1 H. Lehmkuhl und D. Reinehr, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 49.
- 2 E. A. Hill, H. G. Richey und T. C. Rees, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2161.
- 3 H. G. Richey und T. C. Rees, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 4297.
- 4 Houben-Weyl-Müller, *Methoden der Org. Chem.*, Band IV/4, S. 26; Stuttgart 1971, bearbeitet von D. Seebach.

Anmerkung bei der Korrektur. Wir prüfen derzeit, den Übergang von sek. und tert. in thermodynamisch stabileres prim. Organomagnesium zur Synthese von Cyclopropylmethyl- oder Cyclobutylmethylmagnesium sowie zur Ringöffnung im Cyclopentylmethylmagnesium zu nutzen:



$n=0,1$; $R, R' = \text{Alkyl}$; $R'' = \text{H}$
 $n=2$; $R, R' = \text{Alkyl}$; H ; $R'' = \text{Alkyl}$