

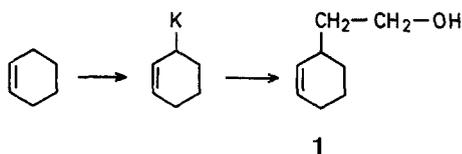
## Metallierung allylständiger Methylen- und Methin-Gruppen

Jürgen HARTMANN und Manfred SCHLOSSER\*

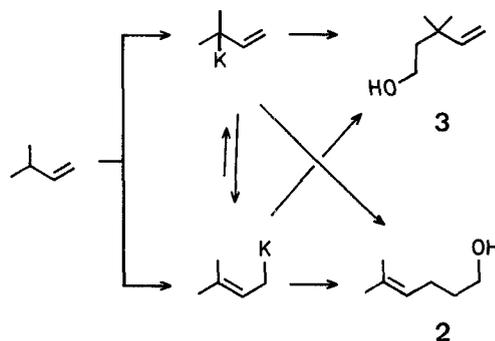
Institut de Chimie Organique de l'Université, Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne, Schweiz

Butyllithium vermag Methyl-Gruppen, die einer olefinischen<sup>1,2,3</sup> oder aromatischen<sup>1,2,4</sup> Doppelbindung benachbart sind, in Gegenwart von Kalium-*t*-butanolat glatt zu metallieren. Dem Alkoholat fällt dabei die Aufgabe zu, die Reaktivität des Organolithiums, das alleine genommen keine Wirkung erzielt, auf den Pegel einer Organonatrium- oder Organokalium-Verbindung<sup>5-8</sup> hochzustufen. Allylständige Methylen- oder Methin-Gruppen unterziehen sich bei Behandlung mit der gleichen Reagenskombination jedoch nur noch sehr zögernd, wenn überhaupt, dem Wasserstoff/Metall-Austausch. Es galt, nach einem leistungsfähigeren Metallierungsmittel Ausschau zu halten.

In systematischen Untersuchungen, für die wir Cyclohexen als Substrat ausersehen hatten, behauptete sich Trimethylsilylmethylkalium<sup>9</sup> am besten. In Petroläther-Suspension entstand das 3-Cyclohexenyl-kalium nahezu quantitativ; Einwirkung von Äthylenoxid (Oxiran) und Hydrolyse überführten es in 2-(3-Cyclohexenyl)-äthanol (**1**, 83%). Bei gleicher Reaktionsfolge erzielte Butyllithium in Gegenwart von Kalium-*t*-butanolat nur 46%, in Gegenwart von Tetramethyl-äthylendiamin (TMEDA) sogar nur 8% Ausbeute.



Das Organokalium-Reagenz bezwingt sogar Methin-Gruppen. 3-Methyl-1-buten lieferte nach Behandlung mit Trimethylsilylmethylkalium (5 h / -78°, in Tetrahydrofuran) und anschließender Einwirkung von Äthylenoxid ein Gemisch bestehend aus 37% 5-Methyl-4-hexen-1-ol (**2**) und 28% 3,3-Dimethyl-4-penten-1-ol (**3**).



Im Lichte früherer Befunde<sup>10</sup> betrachtet, überrascht der hohe Anteil des doppelt verzweigten Produktes **3**. Es bleibt zu klären, welche Umstände für diese ungewöhnliche Verteilung verantwortlich sind und wie sich das Produktverhältnis gezielt beeinflussen läßt.

### Abwandlung von Cyclohexen:

Kalium/Natrium-Legierung (0.35 g; Gew.-Verhältnis 5:1) und Bis-[trimethylsilylmethyl]-quecksilber<sup>11</sup> (0.96 g) gaben beim Mischen in Pentan (10 ml) und 30 min Rühren eine graue Suspension, die 5.1 mmol Trimethylsilylmethylkalium enthalten haben dürfte.

Man fügte die äquivalente Menge Cyclohexen (5.1 mmol) zu, rührte 20 h bei 25°, versetzte bei 0° mit Äthylenoxid (0.5 ml in 1 ml Pentan, ungefähr 10 mmol), rührte 30 min bei 25° und goß 10 ml Kochsalz-gesättigtes Wasser ein. Laut gaschromatographischem Vergleich (2 m, 20% Carbowax 20 M, Glassäule, 100→200°; 2 m 20% Apiezon L, Glassäule, 100°→200°; „innerer“ Standard: 1-Octanol) mit authentischem Material<sup>12</sup> enthielt die organische Schicht 83% 2-(3-Cyclohex-1-enyl)-äthanol (1).

#### Abwandlung von 3-Methyl-1-buten:

Mit entsprechend vergrößerten Mengen wurde eine Suspension von Trimethylsilylmethylkalium (60 mmol) bereitet. Die schmutzig-weiße Masse, die beim Abpumpen (2 Torr) des Lösungsmittels zurückblieb, ließ sich – vom Amalgam abgesehen – bei –78° in Tetrahydrofuran (100 ml) auflösen. Nach Eintropfen von 3-Methyl-1-buten (10 ml, 90 mmol) und 5 h Rühren bei –78°, versetzte man mit vorgekühltem Äthylenoxid (4.5 ml; ungefähr 90 mmol), ließ den Ansatz 25° erreichen und rührte weitere 30 min. Es folgte vorsichtige Hydrolyse (bei 0°) mit zuerst Methanol (3 ml) und dann Wasser (40 ml), Sättigen der wäßrigen Schicht mit Kochsalz, dreimaliges Ausschütteln mit Äther (je 20 ml) sowie Trocknen und Einengen (Widmer-Kolonnen) der organischen Phase. Im Siedebereich 65–70°/17 Torr gingen 5.04 g eines Produktgemisches über, bestehend aus 37% 5-Methyl-4-hexen-1-ol (2), 28% 3,3-Dimethyl-4-penten-1-ol (3) und 8% 3-(Trimethylsilyl)-propanol.

#### 5-Methyl-4-hexen-1-ol (2):

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O ber. C 73.63 H 12.36  
(114.2) gef. C 73.84 H 12.55

Massenspektrum (70 eV; 200°): *m/e* = 114 (38%, M<sup>+</sup>), 81 (100%).

I.R. (Film):  $\nu$  = 3320 (s, breit, O—H), 1060 (s, C—O), 910 (w) und 830 cm<sup>-1</sup> (w, >C=C—H—).

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.16 (t, verbreitert, *J* = 7 Hz, olefin. H), 3.63 (t, *J* = 6.5 Hz, sauerstoffbenachbarte Methylen-Gruppe), 2.37 (s, Hydroxyl-H), 2.0 (m, q-ähnlich, allylständige Methylen-Gruppe), 1.70 und 1.63 (2 s, zwei Methyl-Gruppen, in *trans*- bzw. *cis*-Stellung bzgl. Hydroxypropyl-Rest) sowie 1.5 ppm (m, pent-ähnlich, übrige Methylen-Gruppe).

#### 3,3-Dimethyl-4-penten-1-ol (3):

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O ber. C 73.63 H 12.36  
(114.2) gef. C 73.70 H 12.37

Massenspektrum (70 eV; 200°): *m/e* = 96 (27%, M<sup>+</sup>—H<sub>2</sub>O), 69 (100%).

I.R. (Film):  $\nu$  = 3330 (s, breit, O—H), 1640 (m, —CH=CH<sub>2</sub>), 1055 (s, C—O) sowie 1010 und 910 cm<sup>-1</sup> (s, —CH=CH<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 5.78 (dd, *J* = 18 und 10 Hz, innenständige olefin. H), 4.92 und 4.90 (2 dd, *J* = 18 und 2 Hz bzw. 10 und 2 Hz, 2 endständige olefin. H), 3.53 (t, *J* = 7.5 Hz, sauerstoffbenachbarte Methylen-Gruppe), 3.29 (s, Hydroxyl-H); 1.55 (t, *J* = 7.5, andere Methylen-Gruppe) und 1.02 ppm (s, 2 Methyl-Gruppen).

*Dank für finanzielle Unterstützung und Chemikalienspenden sei abgestattet dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Bern, (Projekt 2.0530.73), der ROUSSEL UCLAF S.A., Romainville, und der BASF AG, Ludwigshafen.*

Eingang: 30. Dezember 1974

<sup>1</sup> M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **8**, 9 (1967).

<sup>2</sup> M. Schlosser, J. Hartmann, *Angew. Chem.* **85**, 544 (1973); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **12**, 439 (1973).

<sup>3</sup> M. Schlosser, J. Hartmann, V. David, *Helv. Chim. Acta* **57**, 1567 (1974).

<sup>4</sup> L. Lochmann, J. Pospíšil, D. Lím, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 257.

<sup>5</sup> A. A. Morton, *Chem. Rev.* **35**, 1 (1944).

<sup>6</sup> R. A. Benkeser, D. J. Foster, D. M. Sauve, J. F. Nobis, *Chem. Rev.* **57**, 867 (1957).

<sup>7</sup> M. Schlosser, *Angew. Chem.* **76**, 124, 258 (1964); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **3**, 287, 362 (1964).

<sup>8</sup> H. F. Ebel, A. Lüttringhaus, U. Schöllkopf, in: Houben/Weyl, *Methoden der organischen Chemie* (Hsg. E. Müller), Band 13/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.

<sup>9</sup> A. J. Hart, D. H. O'Brien, C. R. Russell, *J. Organometal. Chem.* **72**, C 19 (1974).

<sup>10</sup> M. Schlosser, *Angew. Chem.* **86**, 751 (1974); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **13**, 701 (1974).

<sup>11</sup> D. Seyferth, W. Freyer, *J. Org. Chem.* **26**, 2604 (1961).

<sup>12</sup> Identität durch Elementaranalyse sowie Massen-, Infrarot- und Kernresonanzspektren gesichert (J. Hartmann, unveröffentlichte Versuche).