Organomagnesium-Reagentien

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201505414
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201505414

Direkte Umwandlung von Estern in Arene mit 1,5-difunktionellen Organomagnesium-Reagentien

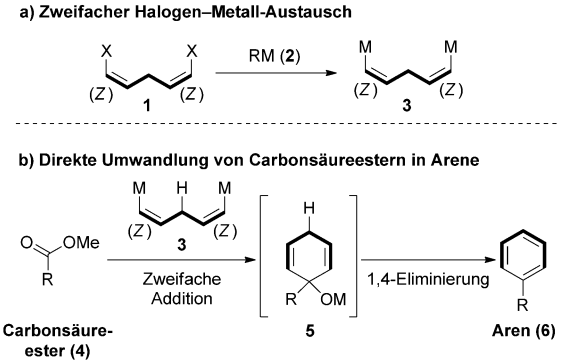
*Achim Link, Christian Fischer und Christof Sparr**

Professor Steven V. Ley zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: *Es wird eine direkte defunktionalisierende Umwandlung von Carbonsäureestern in Arene unter Verwendung von 1,5-difunktionellen Organomagnesium-Reagentien beschrieben. Ausgehend von diversen Carbonsäureestern erlaubt diese effiziente und praktikable Methode die einstufige Herstellung von Benzol-, Anthracen-, Tetracen- und Pentacenderivaten. Der zweifache nukleophile Angriff des 1,5-Organodimagnesium-Reagens am Ester mit nachfolgender 1,4-Eliminierung führt zu einer unmittelbaren [5+1]-Bildung des aromatischen Ringes.*

Organomagnesium-Reagentien haben eine ideale Reaktivität für die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, wie durch die fortwährende Relevanz der Grignard-Chemie verdeutlicht wird.[1] Darüber hinaus hat sich in den letzten Jahren die Zugänglichkeit von Organomagnesium-Verbindungen dank der Entwicklung milder Halogen-Metall-Austauschmethoden drastisch verbessert. Wegweisende Studien von Knochel et al. haben gezeigt, dass Grignard-Verbindungen auch in Gegenwart diverser reaktiver Gruppen hergestellt und eingesetzt werden können.[2] Verglichen mit der Insertion von elementarem Magnesium in C-X-Bindungen haben diese Austauschreaktionen eine bemerkenswerte Anwendungsbreite. Beispielsweise konnten Oshima et al. und Forscher von Banyu Pharmaceuticals mit Lithiumtrialkylmagnesaten (R_3MgLi) selbst *Z*-Alkenyliodide ohne chelatisierende Gruppen effizient in die analogen Alkenylmagnesium-Verbindungen überführen.[3] Diese Magnesierungen verliefen mit vollständiger Retention der Doppelbindungskonfiguration und ohne dass unerwünschte Eliminierungsreaktionen stattgefunden hätten.

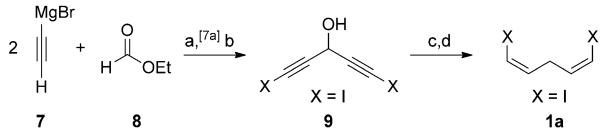
Angesichts dieser Fortschritte haben wir uns die Entwicklung neuer Synthesemethoden unter Verwendung difunktioneller Organomagnesium-Verbindungen zum Ziel gesetzt, die aus einem zweifachen Halogen-Metall-Austausch hervorgehen.[4] Von (1*Z*,4*Z*)-1,5-Dihalopenta-1,4-dien (**1**) ausgehend führt ein stereospezifischer zweifacher X-M-Austausch mit einem Austausch-Reagens **2** zu einem 1,5-difunktionellen Organometall-Reagens **3** (Schema 1a). Der zweifache nukleophile Angriff des Reagens **3** am Carbonsäureester **4** ergibt wiederum ein Cyclohexa-2,5-dienolat **5**, das über eine 1,4-Eliminierung direkt in ein Aren umgewandelt wird (Schema 1b).



Schema 1. a) Zweifacher Halogen-Metall-Austausch zur Herstellung eines (1*Z*,4*Z*)-1,5-Dimetalla-1,4-pentadiens **3**. b) Direkte Umwandlung von Carbonsäureester **4** in Aren **6** durch zweifache Addition des (1*Z*,4*Z*)-1,5-Dimetalla-1,4-pentadiens **3**, gefolgt von einer 1,4-Eliminierung.

Mit etablierten Methoden benötigt eine entsprechende [5+1]-Bildung eines aromatischen Ringes mehrere Stufen und harsche Reaktionsbedingungen.[5] Demzufolge würde aufgrund der guten Verfügbarkeit von Carbonsäureestern ein milder Einstufenprozess Zugang zu Verbindungen eröffnen, die üblicherweise durch Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen aus komplementären Substraten hergestellt werden.[6] Diese vielversprechende Ausgangslage bewegte uns dazu, die Durchführbarkeit einer direkten Umwandlung von Estern in Arene mit 1,5-difunktionellen Organomagnesium-Verbindungen zu untersuchen.

Wir starteten unsere Studien mit der Entwicklung einer zweckmäßigen Synthese von (1*Z*,4*Z*)-1,5-Diiodpenta-1,4-dien (**1a**) aus gut zugänglichen Ausgangsmaterialien (Schema 2).[7] Einer Addition von zwei Äquivalenten Ethinylmagnesiumbromid (**7**) an Ethylformiat (**8**) folgte die



Schema 2. Synthese von (1*Z*,4*Z*)-1,5-Diiodpenta-1,4-dien (**1a**). a) THF, RT; b) *N*-Iodsuccinimid, $AgNO_3$, Aceton, RT; c) $KO_2CN{=}NCO_2K$, Pyridin, AcOH, MeOH, RT, dann wässr. HCl; d) Et_3SiH, CF_3CO_2H, CH_2Cl_2, 0 °C; 41 % über vier Stufen.

[*] A. Link, C. Fischer, Dr. C. Sparr
Departement Chemie, Universität Basel
St. Johanns-Ring 19, 4056 Basel (Schweiz)
E-Mail: christof.sparr@unibas.ch
Homepage: http://www.chemie.unibas.ch/~sparr

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505414 zu finden.

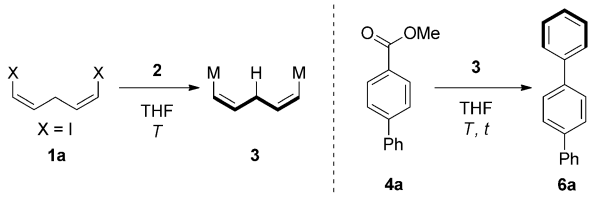
 © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Diiodierung mit *N*-Iodsuccinimid. Die anschließende *Z*-selektive zweifache Alkin-Reduktion mit Diimid und die durch Trifluoressigsäure vermittelte Dehydroxylierung mit Triethylsilan ermöglichten den effizienten Zugang zu **1a** in 41 % Ausbeute über vier Stufen.[8]

Daraufhin untersuchten wir verschiedene Methoden für die zweifache Metallierung zur Bildung der 1,5-Organodimagnesium-Reagentien **3** (Tabelle 1, M = Li oder Mg). Der von Jutzi et al. beschriebene, zweifache Iod-Lithium-Austausch bei −40 °C führte zu einer hochreaktiven Dilithium-Spezies,[9] die mit 4-Biphenylcarbonsäuremethylester (**4a**) in vielversprechender Ausbeute zum *p*-Terphenyl **6a** reagierte (Tabelle 1, Nr. 1, 46 %). Da nach Transmetallierung mit MgX_2 keine Produktbildung beobachtet wurde und die entsprechenden Organomagnesium-Reagentien über die direkte Reaktion von **1a** mit elementarem Magnesium nicht zugänglich sind, fokussierten wir uns auf *Z*-Alkenyliodid-Magnesium-Austauschreaktionen.[10] Die Umsetzung von **1a** mit *i*PrMgCl·LiCl führte auch bei längerer Reaktionszeit hauptsächlich zum monometallierten Reagens. Dagegen konnte mit *s*Bu_2Mg·LiCl ein vollständiger Halogen-Metall-Austausch sowohl an der 1- als auch an der 5-Position beobachtet werden. Die daraus resultierende Verbindung reagierte allerdings nicht mit **4a** zum gewünschten *p*-Terphenyl **6a**.[11] Angesichts der außerordentlichen Modulierbarkeit von Magnesat-Reagentien versetzten wir **1a** mit äquimolaren Mengen des kommerziell erhältlichen, heteroleptischen *i*Pr*n*Bu_2MgLi.[12] Das (*Z*,*Z*)-1,4-Pentadien-1,5-diyl **3a**[13] bildete sich bereits bei 0 °C innerhalb von 5 min, und eine markante Ausbeutesteigerung der direkten Umwandlung des Carbonsäureesters in das Phenylderivat **6a** wurde erreicht (Tabelle 1, Nr. 2, 70 %). *i*Pr*n*Bu_2MgLi kann alternativ auch ohne Weiteres aus *i*PrMgCl und zwei Äquivalenten *n*BuLi hergestellt werden (Tabelle 1, Nr. 3). Zudem überprüften wir *n*Bu_3MgLi und *s*Bu*n*Bu_2MgLi und identifizierten *i*Pr*n*Bu_2MgLi als das optimale Halogen-Metall-Austausch-Reagens (Tabelle 1, Nr. 4 und 5, vgl. 3). Durch die Optimierung der Reaktionsdauer und Temperatur konnte die Ausbeute weiter erhöht werden (Tabelle 1, Nr. 6–8, 82 %), und die nachfolgenden Versuche wurden jeweils für 2 h bei −20 °C durchgeführt. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn das in situ hergestellte Reagens **3a** direkt verwendet und allfällige Zersetzungsprozesse durch einen Überschuss kompensiert wurden (Tabelle 1, Nr. 9 und 10, vgl. 7).

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen ermittelten wir die Substratbandbreite der beschriebenen direkten Überführung von Carbonsäureestern in Benzole (Tabelle 2).

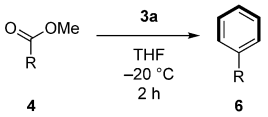
Tabelle 1: In-situ-Herstellung von Reagens **3**[a] und Reaktionsoptimierung der direkten Umwandlung von Carbonsäureestern in Arene.[b]

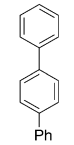
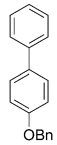
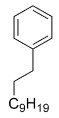
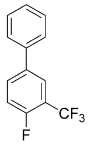
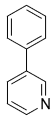
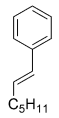
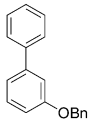
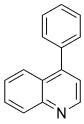
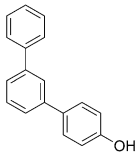


Nr.	X-M-Austausch-Reagens (**2**)	*T* [°C]	*t*	Ausb. [%][c]
1	*n*BuLi[d]	−40	2 h	46
2	*i*Pr*n*Bu_2MgLi[e]	0	30 min	70
3	*i*Pr*n*Bu_2MgLi	0	30 min	70
4	*n*Bu_3MgLi	0	30 min	64
5	*s*Bu*n*Bu_2MgLi	0	30 min	56
6	*i*Pr*n*Bu_2MgLi	−20	30 min	69
7	*i*Pr*n*Bu_2MgLi	−20	2 h	**82**
8	*i*Pr*n*Bu_2MgLi	−40	2 h	61
9	*i*Pr*n*Bu_2MgLi[f]	−20	2 h	70
10	*i*Pr*n*Bu_2MgLi[g]	−20	2 h	73

[a] 200 µmol **1a** und 200 µmol **2** für 5 min bei *T*. [b] 100 µmol **4a** und in situ gebildetes **3** für *t* bei *T*, gefolgt von einer wässrigen Aufarbeitung (HCl 1.0 mol L^{-1}). [c] Ausbeute an isoliertem Produkt **6a**. [d] In Et_2O durchgeführt. [e] Von Sigma-Aldrich erworben, Nr. 683418. [f] Aufbewahrung von **3a** über 2 h bei −20 °C vor der Reaktion mit **4a**. [g] 160 µmol **1a** und 160 µmol **2**.

Tabelle 2: Substratbandbreite der direkten Umwandlung von Carbonsäureestern in Benzolderivate mit Reagens **3a**.[a]



Nr.	Produkt[b]	Nr.	Produkt[b]	Nr.	Produkt[b]
1	 **6a**, 82 %	4	 **6d**, 57 %[c]	7	 **6g**, 68 %
2	 **6b**, 80 %	5	 **6e**, 72 %	8	 **6h**, 60 %
3	 **6c**, 59 %	6	 **6f**, 68 %	9	 **6i**, 80 %[c]

[a] 100 µmol **4** und in situ gebildetes **3a** (aus je 200 µmol **1a** und **2**) für 2 h bei −20 °C, gefolgt von einer wässrigen Aufarbeitung (HCl 1.0 mol L^{-1}). [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Aus 300 µmol **1a** und **2**.

Mit elektronenziehenden Gruppen wurden ebenfalls hohe Ausbeuten erzielt, wohingegen sich die geringere Reaktivität elektronenreicherer Estersubstrate durch eine geringere Ausbeute bemerkbar machte (Tabelle 2, Nr. 1, vgl. 2–4). Auch phenylsubstituierte heterocyclische Verbindungen konnten in guten Ausbeuten hergestellt werden (Tabelle 2, Nr. 5 und 6). Selbst Alkyl- und Alkenylester wurden in die entsprechenden Benzolderivate **6g** und **6h** umgewandelt, was die vielfältige

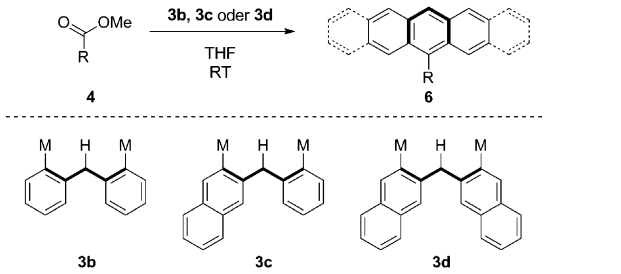
 © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

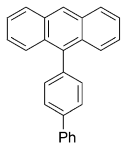
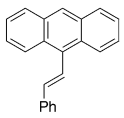
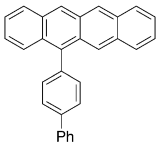
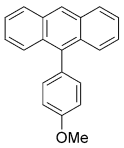
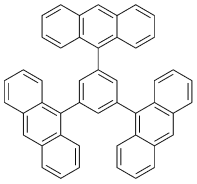
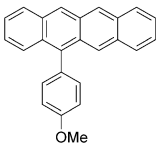
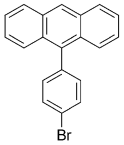
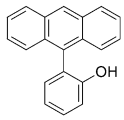
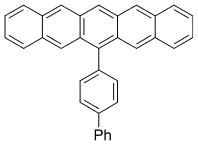
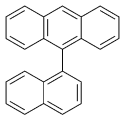
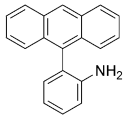
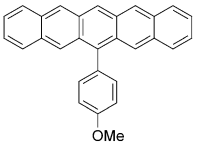
Anwendbarkeit der Methode aufzeigt (Tabelle 2, Nr. 7 und 8). Des Weiteren wurde unter Verwendung eines zusätzlichen Äquivalents des Reagens **3a** selbst ein protisches Substrat toleriert und effizient in das entsprechende Benzolderivat **6i** überführt (Tabelle 2, Nr. 9, 80 %).

Nachdem wir eine Methode für die direkte Umwandlung von Carbonsäureestern in Benzolderivate entwickelt hatten, legten wir unser Augenmerk auf 1,5-difunktionelle Diarylmagnesium-Reagentien **3b**–**3d** zur Umwandlung von Estern in Anthracen-, Tetracen- und Pentacenderivate. Erfreulicherweise konnten die wesentlich stabileren Reagentien **3b**–**3d** durch die direkte Insertion von metallischem Magnesium aus *o,o'*-Dibromdiarylmethanen erzeugt werden.[14] Die Addition von **3b** an Ester **4a** lieferte das Anthracenderivat **6j** mit außerordentlicher Effizienz (Tabelle 3, Nr. 1, 99 %). Auch ein elektronenreicher Arylester konnte in exzellenter Ausbeute in das Biarylprodukt umgesetzt werden (Tabelle 3, Nr. 2). Die Erhöhung des Reaktionsmaßstabes belegte zudem die Skalierbarkeit der Reaktion (Tabelle 3, Nr. 3 und 4, 1.00 mmol und 10.0 mmol). Außerdem konnten das Phenylanthracen mit einem Bromsubstituenten sowie das sterisch anspruchsvollere Naphthylderivat in sehr hohen Ausbeuten erhalten werden (Tabelle 3, Nr. 5 und 6, 99 % bzw. 97 %). Die Umsetzung eines Alkenylesters verdeutlichte die Substratbandbreite (Tabelle 3, Nr. 7, 87 %) und eine dreifache Carbonsäureester-in-Aren-Umwandlung die Robustheit der Reaktion (Tabelle 3, Nr. 8, 55 % für drei Anthracenbildungen). Durch einen Überschuss des Reagens **3b** konnten auch Ester mit protischen Gruppen ergiebig umgesetzt werden (Tabelle 3, Nr. 9 und 10). Erfreulich war, dass auch in der 5-Position substituierte Tetracenderivate in guter Ausbeute erhalten wurden (Tabelle 3, Nr. 11 und 12). Es zeigte sich, dass in entgastem THF im Dunkeln sogar monosubstituierte Pentacenderivate hergestellt und durch Kristallisation isoliert werden konnten (Tabelle 3, Nr. 13 und 14). Als präparativ besonders anspruchsvolle Substanzklasse zeigen monosubstituierte Pentacene die Vorzüge der direkten Umwandlung von Estern in Arene auf. Durch die milden Reaktionsbedingungen können auch empfindliche Verbindungen in hohen Ausbeuten hergestellt werden.

Zusammenfassend haben wir eine direkte Umwandlung von Carbonsäureestern in analoge Benzol- und Acenderivate unter Verwendung 1,5-difunktioneller Organomagnesium-Reagentien entwickelt. Für die Bildung von Phenylderivaten wurden Dialkenyldimagnesium-Reagentien intermediär durch einen Iod-Magnesium-Austausch mit Lithiumtrialkylmagnesaten gebildet. Im Gegensatz dazu konnten die Diaryldimagnesium-Reagentien mit metallischem Magnesium aus *o,o'*-Dibromdiarylmethan-Verbindungen hergestellt werden, um damit effizient Anthracene, Tetracene und Pentacene zu bilden. Die Umsetzung von Carbonsäureestern mit 1,5-difunktionellen Organomagnesium-Reagentien erlaubte durch die milden Reaktionsbedingungen eine einstufige Herstellung verschiedenster Arene in Ausbeuten von bis zu 99 %. Wir erwarten, dass diese Methode für die allgemeine Synthese- und nachhaltige Prozesschemie, besonders für die Herstellung von Acenen für organische Funktionsmaterialien, breite Anwendung finden wird. Zukünftige Studien werden sich mit weiteren ausgewählten Substratklassen und Reagentien, der Struktur von 1,5-Dimagnesium-Reagentien und dem Mechanismus dieser praktikablen Synthesemethode befassen.

Tabelle 3: Substratbandbreite der direkten Umwandlung von Carbonsäureestern in Anthracen-, Tetracen- und Pentacenderivate mit den 1,5-difunktionellen Organomagnesium-Reagentien **3b**–**3d**.[a]



Nr.	Produkt[b]	Nr.	Produkt[b]	Nr.	Produkt[b]
1	 **6j**, 99 %	7	 **6n**, 87 %	11	 **6r**, 61 %
2–4	 **6k**, 97 % 99 %,[c] 94 %[d]	8	 **6o**, 55 %[e]	12	 **6s**, 89 %
5	 **6l**, 99 %	9	 **6p**, 88 %[f]	13	 **6t**, 97 %
6	 **6m**, 97 %	10	 **6q**, 99 %[g]	14	 **6u**, 82 %

[a] 100 µmol **4** in 1.0 mL THF und 140 µmol **3** für 4 h bei Raumtemperatur, gefolgt von einer wässrigen Aufarbeitung (HCl 1.0 mol L^{-1}). [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] 1.00-mmol-Maßstab. [d] 10.0-mmol-Maßstab. [e] Dreifache Carbonsäureester-in-Aren-Umwandlung mit 420 µmol **3b**; die dritte Arenbildung erfolgte nach zusätzlicher Zugabe von konz. HCl. [f] 200 µmol **3b**. [g] 240 µmol **3b**.

Danksagung

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die großzügige finanzielle Unterstützung, der Novartis AG für ein Excellence Scholarship for Life Sciences und PD Dr.

 © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

D. Häussinger für die NMR-Spektroskopie. Weiterhin danken wir Prof. K. Gademann und Prof. D. Seebach für wertvolle Diskussionen.

Stichwörter: Acene · Arene · Carbonsäureester · Grignard-Reaktionen · Organomagnesium-Reagentien

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12163 – 12166
Angew. Chem. **2015**, *127*, 12331 – 12334

[1] a) *Grignard Reagents: New Developments* (Hrsg.: H. G. Richey, Jr.), Wiley, Chichester, **2000**; b) *The Chemistry of Organomagnesium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2008**; c) P. Knochel, A. Krasovskiy, I. Sapountzis *in Handbook of Functionalized Organometallics: Applications in Synthesis* (Hrsg.: P. Knochel), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; d) R. Mulvey, S. D. Robertson, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *45*, 103 – 140.

[2] a) L. Boymond, M. Rottländer, G. Cahiez, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1701 – 1703; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1801 – 1803; b) P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F. F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4302 – 4320; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4438 – 4456; c) A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333 – 3336; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396 – 3399.

[3] a) K. Kitagawa, A. Inoue, H. Shinokubo, K. Oshima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2481 – 2483; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2594 – 2596; b) A. Inoue, K. Kitagawa, H. Shinokubo, K. Oshima, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4333 – 4339; c) T. Iida, T. Wada, K. Tomimoto, T. Mase, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4841 – 4884; d) H. Yorimitsu, K. Oshima in *Grignard Reagents: New Developments* (Hrsg.: H. G. Richey, Jr.), Wiley, Chichester, **2000**, Kap. 15, S. 681 – 715; e) F. Gallou, R. Haenggi, H. Wirt, W. Marterer, F. Schaefer, M. Seeger-Weibel, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5024 – 5027.

[4] Beispiele für den zweifachen Halogen-Metall-Austausch unter Bildung 1,4-difunktioneller Reagentien: a) Z. Xi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1342 – 1351; Magnesiacyclopentadien: b) J. Wei, L. Liu, M. Zhan, L. Xu, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5634 – 5638; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5740 – 5744.

[5] a) M. Fields, M. A. Leaffer, J. Rohan, *Science* **1949**, *109*, 35; b) A. Necula, A. Racoveanu-Schiketanz, M. D. Gheorghiu, L. T. Scott, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3448 – 3451; geminale Disubstitution von Carbonyl-Sauerstoffatomen: c) D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 96 – 101; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 99 – 105.

[6] Kürzlich wurde über eine Nickel-katalysierte, decarbonylierende Organobor-Kreuzkupplung von Carbonsäureestern berichtet: K. Muto, J. Yamaguchi, D. G. Musaev, K. Itami, *Nature Commun.* **2015**, doi: 10.1038/ncomms8508.

[7] Synthese von **1a** über Dibutyl-1-stanna-2,5-cyclohexadien: P. Jutzi, J. Baumgartner, W. Schraut, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 333 – 338.

[8] Synthese von 1,4-Pentadiin-3-ol: a) E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3483 – 3489; verwendete Methoden: b) H. Hofmeister, K. Annen, H. Laurent, R. Wiechert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 727 – 729; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 720 – 722; c) C. Lüthy, P. Konstantin, K. G. Untch, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6211 – 6217; d) D. P. Curran, H. Liu, H. Josien, S.-B. Ko, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 11385 – 11404.

[9] **3** (M = Li) und seine Reaktivität mit Me_3SiCl und Me_2SiCl_2: siehe Lit. [7]; mit $ArGaCl_2$ zu Gallatabenzol: a) A. J. Ashe III, S. Al-Ahmad, J. W. Kampf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1357 – 1359; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1479 – 1481; mit $ArSnX_3$ zu Stannabenzolen: b) Y. Mizuhata, N. Noda, N. Tokitoh, *Organometallics* **2010**, *29*, 4781 – 4784.

[10] Li-Mg-Transmetallierung: a) C. E. Tucker, T. N. Majid, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3983 – 3985; b) M. S. Maji, T. Pfeifer, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5872 – 5875; Mg-Insertion in das 1,5-Dibrompentan: c) V. Grignard, G. Vignon, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1907**, *144*, 1358 – 1360; in das *Z*-Vinylalkyldibromid: d) P. Canonne, R. Boulanger, P. Angers, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5861 – 5864; I-Mg-Austausch an *Z*-Alkenyliodiden mit *i*PrMgCl·LiCl: e) H. Ren, A. Krasovskiy, P. Knochel, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4215 – 4217.

[11] A. Krasovskiy, B. F. Straub, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 159 – 162; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 165 – 169.

[12] Reaktivität von Bimetall-Reagentien in X-M-Austauschreaktionen: D. Tilly, F. Chevallier, F. Mognin, P. C. Gros, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1207 – 1257; Iod-at-Intermediate beim X-M-Austausch: a) H. J. Reich, N. H. Phillips, I. L. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4101 – 4103; b) V. Schulze, M. Brönstrup, V. P. W. Böhm, P. Schwerdtfeger, M. Schimeczek, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 824 – 826; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 869 – 871; wir nehmen an, dass der Magnesat-Charakter und der Reaktivitätstrend weitgehend auf die difunktionellen Organomagnesium-Reagentien übertragen werden.

[13] Das Schlenk-Gleichgewicht von Di-Grignard-Verbindungen führt je nach Solvens, R und X zu unterschiedlich assoziierten cyclischen und acyclischen difunktionellen Organomagnesium-Verbindungen, die bei Raumtemperatur im Gleichgewicht sind:

$$XMgRMgX \rightleftharpoons \frac{1}{n}\left[Mg\text{-}R\right]_n + MgX_2$$

Wegweisende Untersuchungen: a) F. Bickelhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 990 – 1005; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1020 – 1035; b) M. A. G. M. Tinga, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, E. Horn, H. Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2808 – 2817; c) R. Fischer, R. Suxdorf, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2012**, *31*, 7579 – 7585; strukturelle Komplexität der Magnesate: d) D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3726 – 3731; e) R. E. Mulvey, F. Mongin, M. Uchiyama, Y. Kondo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 3802 – 3824; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3876 – 3899; f) J. Francos, B. J. Fleming, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, K. Reilly, G. M. Robertson, S. D. Robertson, C. T. O'Hara, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14424 – 14431.

[14] P. Jutzi, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 354; die Herstellung der Diaryldibromide für **3b – d** ist in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Eingegangen am 12. Juni 2015
Online veröffentlicht am 19. August 2015

 © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim