

Chem. Ber. 117, 383 – 388 (1984)

Addition von Organomagnesiumhalogeniden an C = C-Bindungen, XVII<sup>1)</sup>

## Reaktionen von Organomagnesiumhalogeniden mit (Trimethylsilyl)ethylen

Herbert Lehmkuhl\*, Klaus Hauschild und Marita Bellenbaum

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 28. März 1983

Ethyl- (2), Isopropyl- (3) und die 2-Alkenylmagnesiumhalogenide 4 und 15 addieren sich zu >95% regioselektiv an die C = C-Bindung in (Trimethylsilyl)ethylen (1) zu den 1:1-Addukten 5–7 und 16, aus denen durch Hydrolyse die (Trimethylsilyl)kohlenwasserstoffe 8–10 und 17 erhalten werden. Bei 15 erfolgt bei der Addition Inversion des 2-Butenyl- zum 1-Methylallyl-Rest unter Bildung von 16.

Addition of Organomagnesium Halides to C = C Bonds, XVII<sup>1)</sup>

Reactions of Organomagnesium Halides with (Trimethylsilyl)ethylene

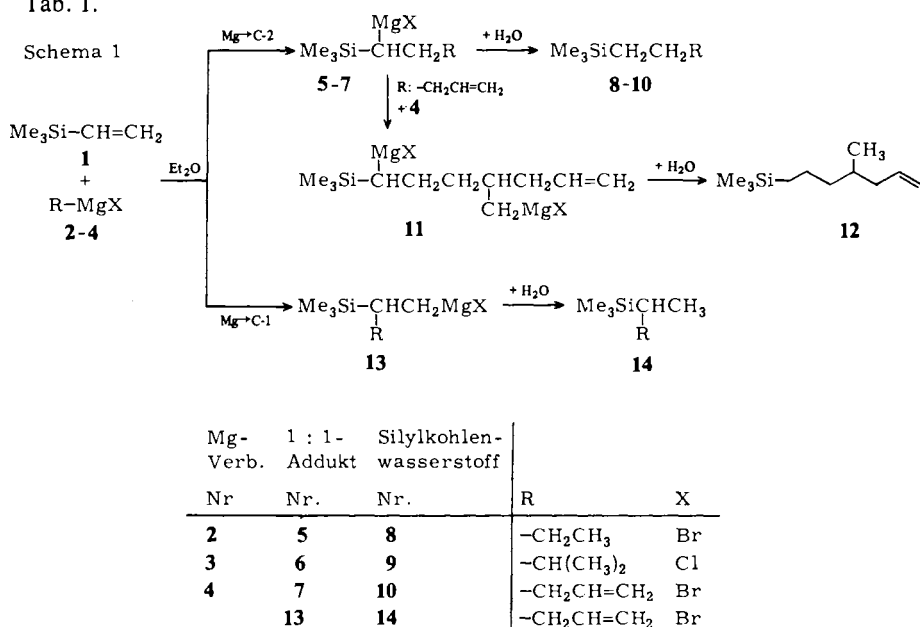
Ethyl- (2), isopropyl- (3), and the 2-alkenylmagnesium halides 4 and 15 add with >95% regioselectivity to the C = C bond of (trimethylsilyl)ethylene (1) to give the 1:1 adducts 5–7 and 16 which upon hydrolysis are converted into the (trimethylsilyl)hydrocarbons 8–10 and 17. In the case of 15, addition is accompanied by inversion of the 2-butenyl to the 1-methylallyl group to give 16.

Organolithium-Verbindungen addieren sich an (Triorganosilyl)ethylen regioselektiv mit dem Metall an das substituierte C-Atom 2 der C = C-Bindung<sup>2–6)</sup>. Beim Phenyl- oder *n*-Butyllithium und (Triphenylsilyl)ethylen<sup>2,3)</sup> bzw. Ethyl- oder *tert*-Butyllithium und (Trimethylsilyl)ethylen (1)<sup>5,6)</sup> konnten Derivate der primären Reaktionsprodukte in 47–93% Ausbeute isoliert werden. Die erzielbaren Ausbeuten hängen stark von den Reaktionsbedingungen ab, da Organolithium-Verbindungen die Polymerisation von (Triorganosilyl)ethylen initiieren<sup>2,3,7,8)</sup>.

### Additionen von Organomagnesiumhalogeniden an (Trimethylsilyl)ethylen

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über die Addition von Organomagnesiumhalogeniden an C = C-Bindungen in Alkenen und Alkadienen<sup>9)</sup> haben wir auch die Reaktionen mit (Trimethylsilyl)ethylen (1) untersucht. Unter Standardbedingungen (ca. 2 M etherische Lösungen, 48 h, 90°C im Autoklaven) beobachteten wir bei Methyl-, *tert*-Butyl-, Phenyl-, Benzyl-, Vinyl- und Homoallylmagnesiumhalogeniden keine oder nur geringfügige Umsätze mit 1. Nach <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen lagen nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischungen die Organomagnesiumhalogenide

unverändert vor, charakteristische Resonanzsignale Trimethylsilyl-Gruppen enthaltender Derivate wurden nicht beobachtet. Anders verhalten sich Ethyl- (2), Isopropyl- (3) und Allylmagnesiumhalogenide (4). Diese addieren sich an 1 in dieser Reihenfolge steigender Reaktivität, und es bilden sich mit über 95% Regioselektivität die 1:1-Produkte einer (Metall-an C-2)-Addition 5–7. Bei den Umsetzungen von 2 bzw. 3 mit 1 konnten durch inverse Addition gebildete Verbindungen nicht nachgewiesen werden, bei 4 beträgt ihr Anteil ca. 4% für 13, das nach Hydrolyse zu 14 durch präparative Gaschromatographie isoliert und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. Aus 5–7 entstehen durch Hydrolyse die (Trimethylsilyl)kohlenwasserstoffe 8–10, s. Schema 1 und Tab. 1.



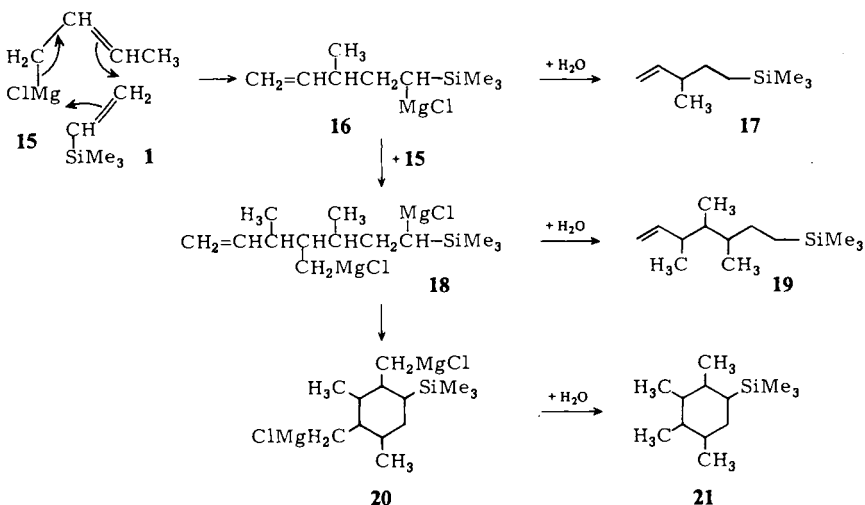
Tab. 1. Bedingungen, Umsätze und Ausbeuten der Reaktionen von 1 mit 2–4 und 15

Mg-Verb. Nr.	Mg:1	Temp. <sup>a)</sup> [°C]	Umsatz Mg-Verb. [%]	(Trimethylsilyl)kohlenwasserstoff	
				Nr.	Ausb. [%] <sup>b)</sup>
2	1	90	56 <sup>c)</sup>	8	25
2	0.5	90	85 <sup>c)</sup>	8	52
3	1	100	85 <sup>d)</sup>	9	54
4	1	90	>85 <sup>d)</sup>	10	47
				14	2
				12	4
5	1	90	>95 <sup>d)</sup>	17	77
				19	1 <sup>e)</sup>

<sup>a)</sup> Reaktionszeiten: 48 h. – <sup>b)</sup> Nicht optimiert; auf eingesetzte Mg-Verb. bezogen; gaschromatographisch bestimmt. – <sup>c)</sup> Bestimmung durch Messen der Ethanmenge bei Hydrolyse. – <sup>d)</sup> <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt. – <sup>e)</sup> Außerdem entstanden ca. 1.7% isomere Verbindungen.

Bei der Addition von 2-Butenylmagnesiumchlorid (**15**) an **1** bildet sich unter Inversion des 2-Butenyl- zum 1-Methylallyl-Rest **16** bzw. nach Hydrolyse **17**. Wir erklären die Allylinversion, wie bereits früher in analogen Fällen<sup>9,10</sup>, durch Annahme eines sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustands bei der Addition, s. Schema 2.

Schema 2



Die besondere Reaktionsfähigkeit von **1** im Vergleich zu alkylsubstituierten Ethylenen zeigt sich daran, daß *tert*-Butylethylen (Neohexen) unter vergleichbaren Bedingungen (48 h, 90°C) nicht mit **15** reagiert. Bei den Umsetzungen von **4** oder auch **15** mit **1** beobachtet man jedoch in geringem Ausmaß von ca. 3–5% Addition von **4** bzw. **15** an die C=C-Bindung der 1:1-Addukte **7** bzw. **16** zu **11** bzw. **18**. Neben **18** entstehen mehrere isomere Verbindungen, deren Struktur nicht im einzelnen aufgeklärt wurde. Nach Hydrolyse liegen neben **19** offenbar auch Cyclohexanderivate gleicher Molmasse 212 vor, die durch intramolekulare Mg–C-Addition an die C=C-Bindung<sup>11</sup> in **18** gebildet sein können. Bei Hydrierungsexperimenten mit **21** ändert sich im Gegensatz zu **19** deren Molmasse nicht.

## Experimenteller Teil

Die Versuche mit Organomagnesiumverbindungen wurden unter Argon ausgeführt. Die Analyse der (Trimethylsilyl)kohlenwasserstoffe erfolgte durch Gaschromatographie (GC), Massenspektrometrie (MS), Kopplung von gaschromatographischer Trennung und massenspektrometrischer Analyse (GC-MS) einschließlich Hydrierung zwischen gaschromatographischer Säule und Massenspektrometer (GC-H-MS). Die Identifizierung erfolgte nach Trennung durch präparative Gaschromatographie (präp. GC) durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie.

Gaschromatographische Bedingungen: GC 1 = 100 m Squalan (Glas); 60°C; 0.8 bar N<sub>2</sub>; FID. – GC 2 = 110 m OV 101 (Glas); 60–240°C; 1 bar N<sub>2</sub>; FID. – GC 3 = 100 m OV 101 (Glas);

60–200°C; 0.4 bar He; FID. – GC 4 = 70 m OV 101 (Glas); 60–280°C; 0.3 bar He; FID. – Präp. GC 1 = 2 m SF 96 (10% auf Chromosorb P), Durchmesser 10 mm; 30°C; 290 ml N<sub>2</sub>/min. – Präp. GC 2 = 6 m OV 101 (20% auf Chromosorb P), Durchmesser 10 mm; 90°C; 550 ml N<sub>2</sub>/min. – Präp. GC 3 = 4 m SF 96 (20% auf Chromosorb P), Durchmesser 20 mm; 80°C; 640 ml N<sub>2</sub>/min. – Präp. GC 4 = 8 m CW 20 M (20% auf Chromosorb P), Durchmesser 40 mm; 120°C; 675 ml N<sub>2</sub>/min. – Präp. GC 5 = 8 m SF 96 (10% auf Chromosorb P), Durchmesser 10 mm; 40°C; 540 ml N<sub>2</sub>/min. – Präp. GC 6 = 4.5 m DC 200 (20% auf Chromosorb P), Durchmesser 8 mm; 80°C; 200 ml N<sub>2</sub>/min. – Präp. GC 7 = 6 m OV 101 (20% auf Chromosorb P), Durchmesser 10 mm; 130°C; 460 ml N<sub>2</sub>/min.

*Umsetzungen von 1 mit 2–4 und 15. Allgemeine Vorschrift:* 50–100 ml 1.8 bis 2 M etherischer Lösungen der Magnesiumverbindungen 2–4 bzw. 15 und äquivalente Mengen von 1 werden im Autoklaven 48 h bei den in Tab. 1 angegebenen Temperaturen gehalten. Anschließend destilliert man i. Vak. die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung ab und bestimmt im Destillat den Gehalt an nicht umgesetztem 1 (GC 1). Nach Trocknen des Rückstands bei 20°C/10<sup>-3</sup> Torr wird eine Probe in [D<sub>8</sub>]THF gelöst, um den Gehalt an nicht umgesetzter Magnesiumverbindung zu bestimmen (<sup>1</sup>H-NMR). Die Hauptmenge nimmt man in Ether auf und protolysiert mit verd. Salzsäure oder durch Zugabe einer äquivalenten Menge Chlorwasserstoff in Ether. Nach Extraktion mit Ether werden die Extrakte mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und fraktionierend destilliert. In den Fraktionen wurden die Gehalte an (Trimethylsilyl)kohlenwasserstoffen nach Zugabe einer eingewogenen Menge *n*-Heptan als internem Standard gaschromatographisch bestimmt. Die Identifizierung erfolgte nach Trennung durch präp. Gaschromatographie <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch und/oder durch Massenspektrometrie.

*n-Butyltrimethylsilan (8):* Aus 21.0 g (210 mmol) 1 und 100 mmol 2 in 42 ml Ether wurden durch Destillation bei 20–50°C (Bad)/0.1 Torr 19.1 g Destillat mit 6.71 g (51.5 mmol; 51.5%) 8 (GC 2) erhalten.

8 (Präp. GC 1: 99.9proz.): <sup>1</sup>H-NMR<sup>12)</sup> (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30 (3-H, 2-H, m), 0.88 (4-H, t), 0.47 (1-H, m), 0.00 (CH<sub>3</sub> an Si, s); Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.): 4.1:3.0:2.1:8.7 (4:3:2:9). – MS (70 eV): *m/e* = 130 (0.7%, M<sup>+</sup>), 115 (17, M<sup>+</sup> – 15), 73 (100, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 59 (41).

*Umsetzung von 1 mit Isopropylmagnesiumchlorid (3):* Aus 10.5 g (105 mmol) 1 und 100 mmol 3 in 55 ml Ether wurde nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile ein Gemisch aus 15% 3 und 85% 6 erhalten. Nach Hydrolyse ergab die Destillation bei 20–40°C (Bad)/0.1 Torr 14.0 g mit 7.7 g (53.5 mmol; 54%) 9 (GC 3).

*3-Methyl-1-(trimethylsilyl)butylmagnesiumchlorid (6):* <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, [D<sub>8</sub>]THF)<sup>12)</sup>: δ = 0.72 (2 CH<sub>3</sub> an C-3, d), –0.17 (CH<sub>3</sub> an Si, s), –0.99 (1-H, t).

*Trimethyl(3-methylbutyl)silan (9)* (Präp. GC 2, 99.9%): <sup>1</sup>H-NMR<sup>12)</sup> (400 MHz, CCl<sub>4</sub>, [D<sub>6</sub>]Benzol δ ≡ 7.25): δ = 1.43 (3-H, sept), 1.15 (2-H, m), 0.86 (2 CH<sub>3</sub> an C-3, d), 0.45 (1-H, m), –0.03 (CH<sub>3</sub> an Si, s); Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.): 1.3:2.0:6.1:2.0:9.0 (1:2:6:2:9). – MS (70 eV): *m/e* = 144 (1%, M<sup>+</sup>), 129 (15, M<sup>+</sup> – 15), 101 (12, M<sup>+</sup> – 43), 73 (100, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

*Umsetzung von 1 mit Allylmagnesiumbromid (4):* Aus 22.5 g (225.0 mmol) 1 und 217 mmol 4 in 120 ml Ether wurde nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile bei zuletzt 20°C/10<sup>-3</sup> Torr ein Rückstand erhalten, der überwiegend aus 7 bestand. Nach Hydrolyse wurden bei fraktionierender Destillation (20–30°C (Bad)/0.1 Torr) 16.55 g Destillat mit 14.5 g (101.5 mmol, 46.8%) 10 und 0.53 g (3.7 mmol, 1.7%) 14 (GC 2) erhalten. 10 und 14 wurden durch präp. GC abgetrennt. 1.02 g einer bis 50°C/0.1 Torr siedenden Fraktion enthielten 3.8 mmol (3.5%) 12, die ebenfalls durch präp. GC abgetrennt wurden.

*1-(Trimethylsilyl)-4-pentenylmagnesiumbromid (7)*:  $^1\text{H-NMR}^{12}$  (80 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 5.71$  (4-H, m), 4.73 (5-H (Z), bezüglich des Substituenten höchster Priorität, m), 4.66 (5-H (E), m),  $-0.15$  ( $\text{CH}_3$  an Si, s),  $-1.09$  (1-H, t).

*Trimethyl(4-pentenyl)silan (10)* (Präp. GC 3, 97.6%):  $^1\text{H-NMR}^{12}$  (80 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 5.83$  (4-H, m), 4.97 (5-H (Z), m), 4.92 (5-H (E), m), 2.09 (3-H, q), 1.43 (2-H, m), 0.56 (1-H, m), 0.06 ( $\text{CH}_3$  an Si, s).  $-^{13}\text{C-NMR}^{12}$  (25.2 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 139.5$  (C-4, d), 114.7 (C-5, t), 38.5 (C-3, t), 24.3 (C-2, t), 16.9 (C-1, t),  $-1.64$  ( $\text{CH}_3$  an Si, q).  $- \text{MS}$  (70 eV):  $m/e = 127$  (1.6%,  $\text{M}^+ - 15$ ), 114 (0.6,  $\text{M}^+ - 28$ ), 101 (20,  $\text{M}^+ - 41$ ), 99 (22), 73 (100,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 59 (13).

*Trimethyl(1-methyl-3-butenyl)silan (14)* (Präp. GC 5, 97.2%):  $^1\text{H-NMR}^{12}$  (400 MHz,  $\text{CCl}_4$ ,  $[\text{D}_6]\text{Benzol } \delta \equiv 7.25$ ):  $\delta = 5.77$  (3-H, m), 4.96 (4-H (Z)), 4.93 (4-H (E)), 2.23 (2-H, m), 1.81 (2-H', m), 0.90 ( $\text{CH}_3$  an C-1, d), 0.67 (1-H, m),  $-0.03$  ( $\text{CH}_3$  an Si, s);  $^3J_{3,4(\text{Z})} = 17.1$ ,  $^3J_{3,4(\text{E})} = 10.2$ ,  $^3J_{3,2} = 6.2$ ,  $^3J_{3,2'}$  = 7.8,  $^2J_{2,2'}$  =  $-14.1$ ,  $^3J_{2,1}$  = 4.1,  $^3J_{2',1}$  = 10.2,  $^3J_{1,\text{CH}_3}$  = 7.3 Hz.  $- \text{MS}$  (GC-MS, 70 eV):  $m/e = 127$  (7%,  $\text{M}^+ - 15$ ), 111 (0.6), 99 (12), 73 (100), 59 (14.8).

*Trimethyl(4-methyl-6-heptenyl)silan (12)* (Präp. GC 4, 95.6%):  $^1\text{H-NMR}^{12}$  (400 MHz,  $\text{CCl}_4$ ,  $[\text{D}_6]\text{Benzol } \delta \equiv 7.25$ ):  $\delta = 5.77$  (6-H, m), 4.97 (7-H (Z), m), 4.96 (7-H (E), m), 2.04 (5-H, m), 1.86 (5-H', m), 1.49 (4-H, m), 0.85 ( $\text{CH}_3$  an C-4, d), 0.45 (1-H, m),  $-0.04$  ( $\text{CH}_3$  an Si, s); Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.): 1.0:2.0:1.0:1.0:1.0:3.3:2.0:8.3 (1:2:1:1:1:3:2:9);  $^3J_{6,7(\text{Z})} = 16.2$ ,  $^3J_{6,7(\text{E})} = 10.1$ ,  $^2J_{7,7}$  = 2.2,  $^3J_{6,5}$  = 6.7,  $^3J_{6,5'}$  = 7.1,  $^2J_{5,5'}$  =  $-13.4$ ,  $^3J_{4,\text{CH}_3}$  = 6.8 Hz.  $- \text{MS}$  (70 eV):  $m/e = 184$  (0.2%,  $\text{M}^+$ ), 169 (8,  $\text{M}^+ - 15$ ), 141 (3,  $\text{M}^+ - 43$ ), 113 (4), 99 (6), 87 (2), 73 (100), 59 (19).

*Umsetzung von 1 mit 2-Butenylmagnesiumchlorid (15)*: Aus 10.0 g (100 mmol) **1** und 100 mmol **15** in 50 ml Ether wurde nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile bei zuletzt  $20^\circ\text{C}/0.1$  Torr ein Rückstand erhalten, der überwiegend aus **16** bestand. Nach Hydrolyse erhielt man durch fraktionierende Destillation bei  $40-60^\circ\text{C}$  (Bad)/0.1 Torr 16.7 g Destillat, die außer Ether 12.1 g (77.4 mmol, 77.4%) **17** (GC 4) enthielten und 0.56 g (GC 4) einer höher siedenden Fraktion, die mindestens 7 isomere (Trimethylsilyl)kohlenwasserstoffe mit gleicher Molmasse 212 (GC-MS) enthielt. Bei Hydrierung blieben einige Isomere unverändert, andere gingen in Kohlenwasserstoffe der Molmasse 214 (GC-H-MS) über. Aus dieser Fraktion wurde **19** durch präp. GC angereichert.

*3-Methyl-1-(trimethylsilyl)-4-pentenylmagnesiumchlorid (16)*:  $^1\text{H-NMR}^{12}$  (80 MHz,  $[\text{D}_8]\text{-THF}$ ):  $\delta = 5.64$  (4-H, m), 4.7 (5-H, mehrere m), 1.5 (2-H, 3-H, mehrere m), 0.83 ( $\text{CH}_3$  an C-3, d),  $-0.18$  ( $\text{CH}_3$  an Si, s),  $-1.00$  (1-H, m).

*Trimethyl(3-methyl-4-pentenyl)silan (17)* (Präp. GC 6, 99.9%):  $^1\text{H-NMR}^{12}$  (80 MHz,  $\text{CCl}_4$ ,  $[\text{D}_6]\text{Benzol } \delta \equiv 7.20$ ):  $\delta = 5.65$  (4-H, m), 4.93 (5-H (Z), m), 4.90 (5-H (E), m), 1.98 (3-H, sept), 1.24 (2-H, m), 0.95 ( $\text{CH}_3$  an C-3, d), 0.43 (1-H, m),  $-0.02$  ( $\text{CH}_3$  an Si, s); Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.): 1.1:2.0:1.1:2.0:3.0:2.0:8.7 (1:2:1:2:3:2:9).  $-^{13}\text{C-NMR}^{12}$  (25.2 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ):  $\delta = 144.7$  (C-4, d), 112.9 (C-5, t), 41.1 (C-3, d), 31.2 (C-2, t), 19.9 ( $\text{CH}_3$  an C-3, q), 14.2 (C-1, t),  $-1.7$  ( $\text{CH}_3$  an Si, q).  $- \text{MS}$  (70 eV):  $m/e = 141$  (0.3%,  $\text{M}^+ - 15$ ), 128 (1,  $\text{M}^+ - 28$ ), 113 (5), 101 (11), 73 (100), 59 (8).

*Trimethyl(3,4,5-trimethyl-6-heptenyl)silan (19)* (Präp. GC 7, 63%):  $^1\text{H-NMR}^{12}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.67$  (6-H, m), 4.9 (7-H, mehrere m), 2.05 (5-H, sex), 0.96, 0.76 und 0.74 ( $\text{CH}_3$  an C-5, C-4 und C-3), 0.00 ( $\text{CH}_3$  an Si, s), Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.): 1.0:1.9:1.0:3.1:5.8:8.9 (1:2:1:3:6:9).

- <sup>1)</sup> XVI. Mitteil.: *H. Lehmkuhl* und *K. Mehler*, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 2244.
- <sup>2)</sup> *L. F. Cason* und *H. G. Brooks*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4582 (1952).
- <sup>3)</sup> *L. F. Cason* und *H. G. Brooks*, J. Org. Chem. **19**, 1278 (1954).
- <sup>4)</sup> *J. E. Mulvaney* und *Z. G. Gardlund*, J. Org. Chem. **30**, 917 (1965).
- <sup>5)</sup> *R. F. Cunico*, J. Organomet. Chem. **60**, 219 (1973).
- <sup>6)</sup> *P. F. Hudrlik* und *D. Peterson*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1464 (1975).
- <sup>7)</sup> *N. S. Nametkine*, *A. V. Topchiev* und *S. G. Dourgarian*, J. Polymer. Sci. (C) **4**, 1053 (1963).
- <sup>8)</sup> *M. R. Stober*, *K. W. Michael* und *J. L. Speier*, J. Org. Chem. **32**, 2740 (1967).
- <sup>9)</sup> Zusammenfassung: *H. Lehmkuhl*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1981/II** 87.
- <sup>10)</sup> *H. Lehmkuhl*, *D. Reinehr*, *D. Henneberg*, *G. Schomburg* und *G. Schroth*, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 119.
- <sup>11)</sup> *H. Lehmkuhl*, *D. Reinehr*, *G. Schomburg*, *D. Henneberg*, *H. Damen* und *G. Schroth*, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 103.
- <sup>12)</sup> NMR-Datensammlung des MPI für Kohlenforschung.

[114/83]