

ADDITION VON ORGANOMAGNESIUM-VERBINDUNGEN AN NICHT AKTIVIERTE C=C-DOPPELBINDUNGEN

III*. 2-ALKENYLMAGNESIUMHALOGENIDE UND BICYCLO[2.2.1]- HEPT-2-EN

HERBERT LEHMKUHL und DIETER REINEHR**

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)

(Eingegangen den 11. Dezember 1972)

SUMMARY

2-Methyl-2-propenyl- (I) and 2-Butenylmagnesium halide (II) react with bicyclo[2.2.1]hept-2-ene (III) primarily to the 1/1 adducts (IV) and (V), which are converted by heating under opening of one 5-ring. On the basis of the products of hydrolysis, the dialkenylcyclopentanes (X) and (XI), formed by conversion of (V), the mechanism of this reaction hitherto unknown for a saturated 5-cyclic compound is discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Die primär aus 2-Methyl-2-propenyl- (I) und 2-Butenylmagnesiumhalogenid (II) mit Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (III) erhaltenen 1/1-Addukte (IV) und (V) lagern sich beim Erhitzen unter Öffnung eines 5-Rings um. An Hand der Hydrolyseprodukte Dialkenylcyclopentan (X) und (XI) aus der Umlagerung von (V) wird der Reaktionsmechanismus dieser am gesättigten Fünfring bisher nicht bekannten Reaktion diskutiert.

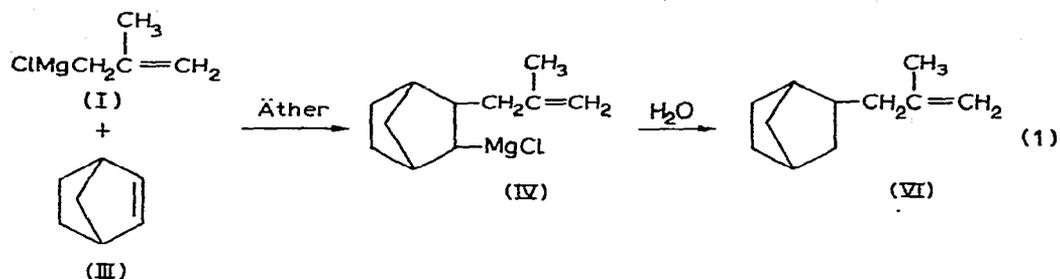
EINLEITUNG UND DISKUSSION

Heimbach und Schimpf haben gefunden³, dass Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (III) als stark gespanntes Cycloolefin sehr leicht mit Trialkylaluminium reagiert.

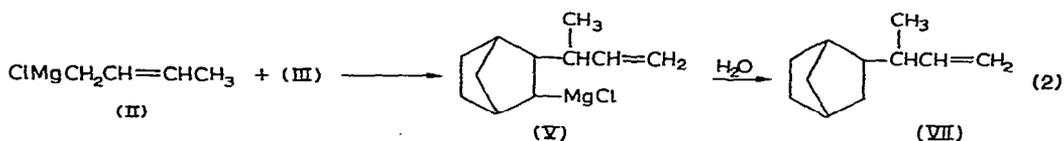
Eine Mg-C-Addition von 2-Methyl-2-propenylmagnesiumchlorid (I) an Bicyclo[2.2.1]hepten (III) erfolgt in Diäthyläther oberhalb +60° (Autoklav). Die Umsetzung bei +76° ergab nach der Hydrolyse das zu erwartende 2-[2-Methyl-2-propenyl]bicyclo[2.2.1]heptan (VI) in 90% Ausbeute mit 96% Reinheit¹:

* Für II. Mitteilung siehe Ref. 1.

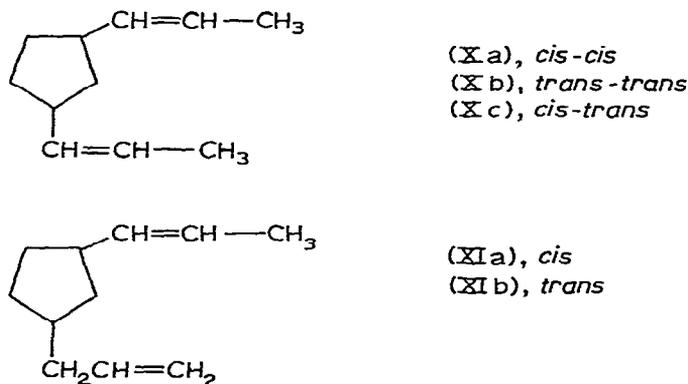
** Die Arbeit enthält Teile der Ref. 2.



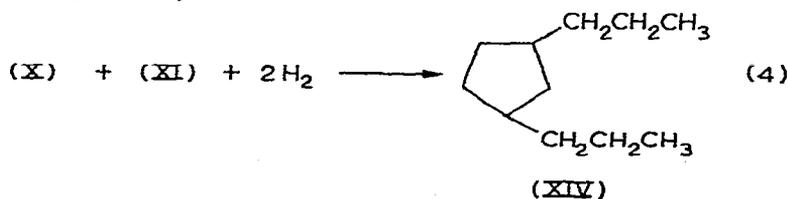
Neben dem Hauptprodukt lagen noch 4% eines unbekanntes C_{11} -Olefins vor. Die gleiche Reaktion läuft in Cyclohexan mit einer bei $20^\circ/0.1$ mm Hg weitgehend vom nichtkomplexierten Äther befreiten Suspension von (I) bereits bei $+40^\circ$ ab. Die Ausbeute an (VI) (48 Std.) war 78%. 2-Butenylmagnesiumchlorid (II) addiert sich bei $+40^\circ$ ebenfalls glatt an (III) (24 Std.). In THF-Lösung bei $+75^\circ$ betrug der Umsatz dagegen nur ca. 12% (72 Std.):



Erhitzt man (V) 24 Std. auf 85° so erhält man nach der Hydrolyse eine Mischung von C_{11} -Kohlenwasserstoffen, in der folgende Diolefine, die mit 60% Hauptbestandteil waren, mit hoher Sicherheit nachgewiesen werden konnten:



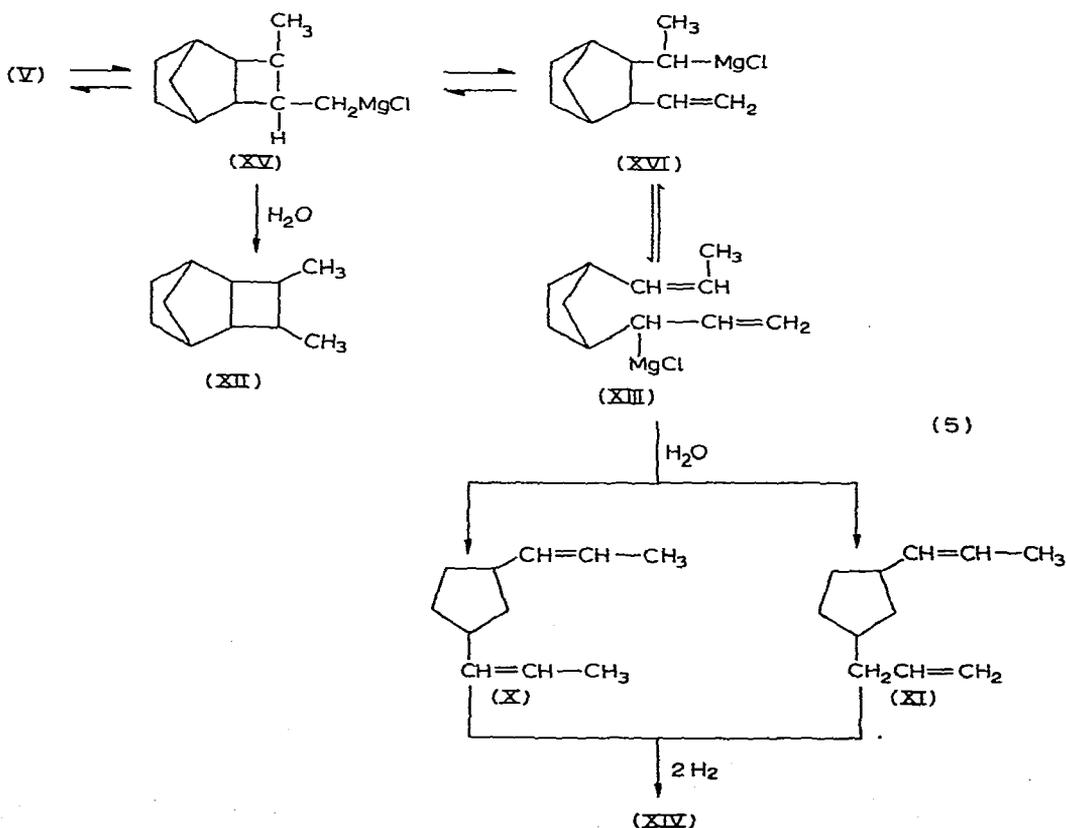
Die Mischung der C_{11} -Diolefine nahm bei der Hydrierung ca. 2 Mol H_2 pro Mol auf und ging erwartungsgemäss in einheitliches 1,3-Dipropylcyclopentan (identisches IR-Spektrum) über:



Die Mischung der Diolefine zeigte folgende charakteristische IR-Banden (cm^{-1}): 715 ($\delta(\text{CH})$, *cis*); 965 ($\delta(\text{CH})$, *trans*) beide relativ stark; 910 und 990 ($\delta(\text{CH})$, Vinyl) schwach; 1640 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, *cis* und Vinyl); 1655 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, *trans*). Nach dem ^1H -NMR-Spektrum waren ca. 70% Verbindungen mit *cis*- bzw. *trans*-Doppelbindungen und ca. 30% mit Vinyldoppelbindung vorhanden. Gaschromatographisch konnten vier verschiedene Verbindungen mit 15,8, 14,3, 10,5 und 18,8% nachgewiesen werden. Die Bildung von (XIV) bei der Hydrierung beweist, dass es sich bei den mindestens 4 Komponenten um Doppelbindungsisomere handelt.

Daneben waren mit $\sim 32\%$ zwei—wahrscheinlich—tricyclische $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ -Isomere vorhanden. Es kann sich u.a. um (XII) (siehe Reaktionsschema 5) handeln. Für (XII) ergibt sich die Möglichkeit der *cis-trans*-Isomerie am Vierring.

Nach GC- und GC-MS-Kopplungsanalyse sind zwei isomere $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ -Kohlenwasserstoffe im Verhältnis $\sim 1/2$ vorhanden. Die Massenspektren beider Verbindungen unterscheiden sich voneinander, sie bleiben bei Hydrierung der Probe jedoch unverändert (m/e 150). Daraus geht hervor, dass es sich bei den beiden Verbindungen um Tricyclen verschiedenen Kohlenstoffgerüsts oder um *cis-trans*-Isomere tricyclischer Verbindungen handeln kann. Die Bildung des zu (XII) isomeren Tricyclus kann man sich aus einer analogen Addition von (I) aus der Crotylform— $\text{ClMgCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ —heraus an (III) und anschließende Cyclisierung zum Vierring denken. (Siehe Anmerkung bei der Korrektur, S. 37.)



Mit Hilfe teilweise bekannter Reaktionstypen lässt sich das Reaktionsschema (5) für die Umlagerung formulieren. Die Isomerisierung von (V) in (XVI), die über eine Cyclisierung zum Vierring (XV) verläuft, ist auf Grund der Arbeiten von Richey und Hill^{5a,b} an einfachen 4-Alkenyl-mg-Verbindungen nicht unwahrscheinlich. Die Umlagerung von (XVI) in die den Kohlenwasserstoffen (X) und (XI) zugrunde liegende Magnesiumverbindung (XIII) ist unseres Wissens der erste Fall einer Öffnung eines gesättigten Fünfringes in einer metallorganischen Reaktion. Dieser Typ war bisher nur an Drei- und Vierringen und gespannten ungesättigten Fünfringen^{5c} beobachtet worden.

Richey und Hill⁶ erhielten bei der Reaktion von Cyclopentylchlorid mit Natrium keine Produkte, die auf eine Ringspaltung hinweisen.

Norborylmagnesiumchlorid⁷ gab selbst beim Erhitzen auf 170° keine Ringöffnung, und als man Bicyclo[2.1.1]hexylmagnesiumchlorid erhitze⁸, wurde der Vierring und nicht der Fünfring geöffnet:

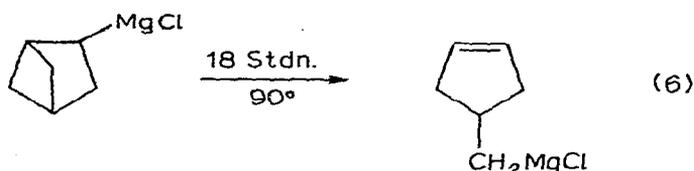


TABELLE 1

ERGEBNIS DER GC-MS-KOPPLUNGSANALYSE EINES KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHES AUS (X), (XI), (XII) UND EINER UNBEKANNTEN VERBINDUNG

GC-Peak	Flächen-%	MS-Kommentar	
		unhydrierte Probe (m/e)	hydriert n.d. GC-Säule (m/e)
(1)	10.3	150	150 = MP ^a
(2)	21.7	150	150 = MP ^{a,b} (von (1) verschieden)
(3)	15.7	150	154 111 = MP - C ₃ H ₇
(4)	14.3	150	154 = MP 126 = MP - C ₂ H ₄ 111 = MP - C ₃ H ₇
(5)	10.5	150	154 = MP 126 = MP - C ₂ H ₄ 111 = MP - C ₃ H ₇
(6)	18.8	150	154 = MP 126 = MP - C ₂ H ₄ 111 = MP - C ₃ H ₇ (ähnlich 4)

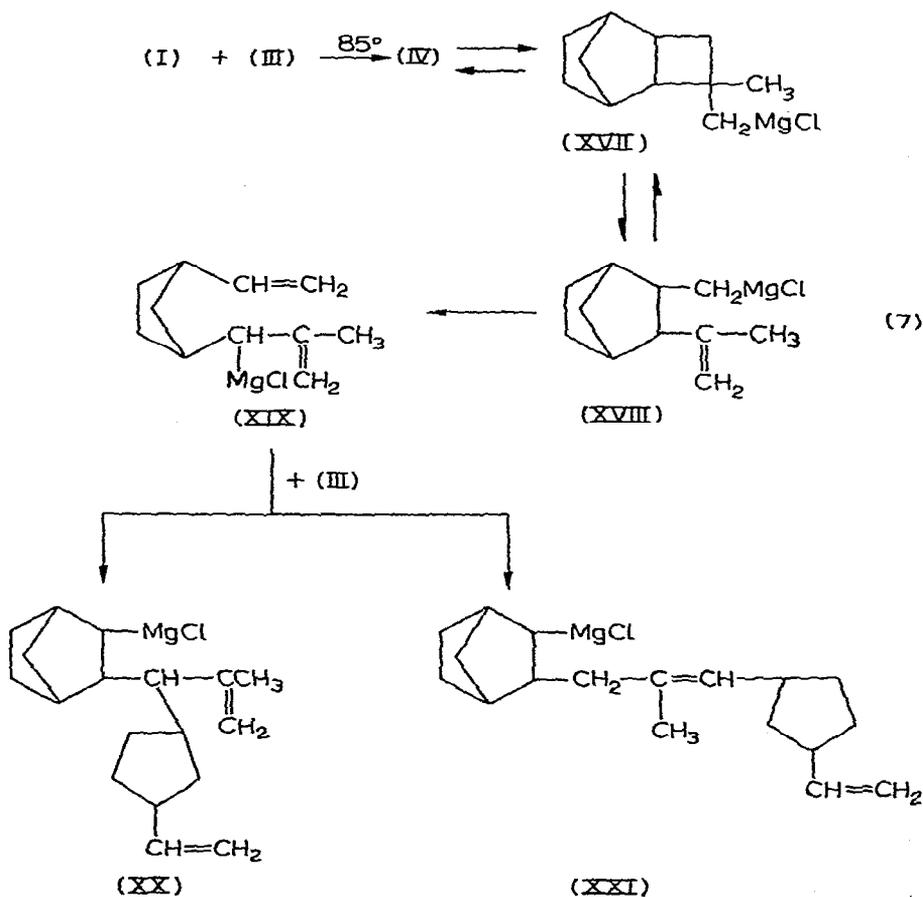
^a Die Massenspektren von unhydrierter und hydrierter Form sind identisch.

^b Die Massenspektren von Peak 1 und 2 sind nicht identisch. Sie stimmen zwar in den charakteristischen Bruchstückmassen überein (150 (MP); 135 = MP - CH₃; 121 = MP - C₂H₅; 107 = MP - C₃H₇; 94; 93; 79; 68; 55 - 29) zeigen jedoch unterschiedliche Intensitätsverhältnisse.

Setzte man (I) mit einem Überschuss an (III) (1/2,2) gleich bei 85° um, so wurde in einer Ausbeute von 64% bezüglich des eingesetzten (I) eine Mischung von C_{11} -, C_{18} - und C_{25} -Cycloalkenen im Verhältnis 1/3/0.7 erhalten.

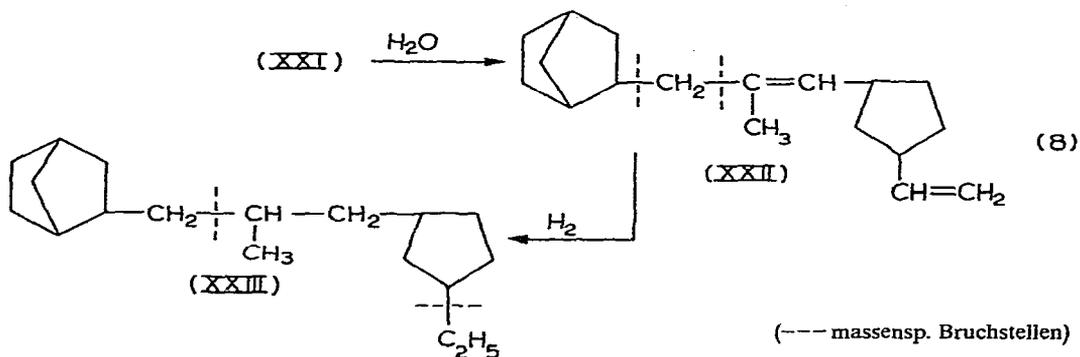
Nach gaschromatographischer Analyse bestand die Mischung der C_{18} - wie auch der C_{25} -Kohlenwasserstoffe aus jeweils zwei Komponenten mit dem gleichen Kohlenstoffgerüst. Das Gaschromatogramm der hydrierten Probe zeigte im C_{18} - und im C_{25} -Bereich nur eine Komponente an. Das Massenspektrum des C_{18} -Kohlenwasserstoffs zeigt neben der Molmasse 244 die Massen $136 = 244 - 108$, $135 = 244 - 109$ und 95; bei der hydrierten Probe ist die Molmasse 248, daneben treten folgende Bruchstücke auf; $219 = 248 - 29$, $138 = 248 - 110$ und $137 = 248 - 111$.

Das IR-Spektrum zeigt die Anwesenheit einer Vinyl-doppelbindung $CH_2=CH-$ ($\nu(C=C)$ 1638 cm^{-1}) und einer trisubstituierten Doppelbindung (1660 cm^{-1}). Diese Angaben lassen auf folgenden Reaktionsweg zum C_{18} -Kohlenwasserstoff (XXII) schliessen:

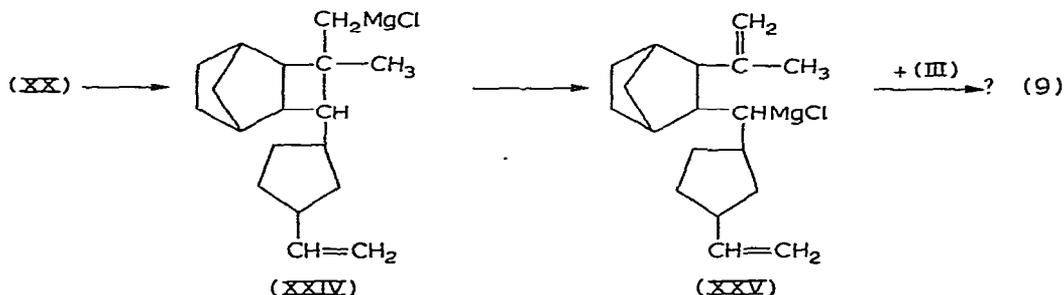


Die Ringöffnung im Anschluss an die Isomerisierung ist analog zum Übergang von (XV) über (XVI) in die Magnesiumderivate von (X) und (XI). Die an-

schliessende Addition der 2-Alkenylmagnesium-Verbindung mit an Metall gebundenem sekundärem Kohlenstoff an (III) zu zwei möglichen Produkten ist aus der Kenntnis der Reaktionen von 2-Alkenylmagnesiumchlorid vernünftig¹. Zwischenprodukt (XXI) hat offenbar nur noch geringe Möglichkeiten weiterzureagieren; es konnte durch Hydrolyse zu den C₁₈-Kohlenwasserstoffen (XXIIa) (*cis*) und (XXIIb) (*trans*) nachgewiesen werden:



Die analytischen Befunde (IR, Raman, NMR, MS) über den Kohlenwasserstoff stehen mit der Struktur (XXII) in vollem Einklang. Zwischenprodukt (XX) dagegen scheint noch weitere Reaktionsmöglichkeiten, u.U. unter primärer intramolekularer Mg-C-Addition an die Vinyl-doppelbindung, zu haben:



(XXV) wäre wieder an sekundäres Alkylmagnesiumhalogenid und könnte mit (III) zu einem C₂₅-Kohlenwasserstoff reagieren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Herstellung und Identifizierung von (IV) und (V) ist an anderer Stelle beschrieben^{1,9}.

Umlagerung von (V)

131 ml einer ätherischen Lösung mit 200 mEq. (II) wurden bei 20° und zuletzt 0.1 mm Hg eingengt und getrocknet, der Rückstand in 100 ml Cyclohexan aufgeschwemmt und zusammen mit 23.5 g (250 mMol) (III) 24 Std. auf 40° erwärmt. Danach wurden Lösungsmittel und nicht umgesetztes (III) abdestilliert, der Rückstand

in 100 ml Cyclohexan aufgenommen und jetzt 24 Std. auf 85° erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Reaktionsprodukt hydrolysiert, die organische Phase getrocknet und fraktioniert.

Siedebereich 81–85°/14 mm Hg; Menge 9.1 g folgender Zusammensetzung (GC 1):

$$\left. \begin{array}{l} 10.3\% (1) \\ 21.7\% (2) \\ 15.8\% (3) \\ 14.3\% (4) \\ 10.5\% (5) \\ 18.8\% (6) \end{array} \right\} (X) + (XI) = 8.3 \text{ g} = 55 \text{ mMol, d.s. } 28\% \text{ d.Th.}$$

Mit Hilfe einer kombinierten GC–MS-Analyse konnten die Peaks (1) und (2) einem tricyclischen C₁₁-Kohlenwasserstoff (MS: *m/e* 150; n.d. Hydrierung *m/e* 150, C₁₁H₁₈), wahrscheinlich (XII) und einem weiteren Tricyclus, zugeordnet werden (siehe Tabelle 1). Für die Mischung von (X) und (XI) konnte durch NMR ein Verhältnis der CH₂=C– (5.08, 5.11 ppm) zu den –CH=CH–Protonen (4.67 ppm) von 30/70 errechnet werden.

Die Mischung zeigte nach der Hydrierung folgende Zusammensetzung (GC 1):

$$\left. \begin{array}{l} 10.2\% (1) \\ 21.8\% (2) \end{array} \right\} = 2.9 \text{ g} = 19.4 \text{ mMol C}_{11}\text{H}_{18} \text{ (XII)}$$

$$58.6\% = 5.4 \text{ g} = 36.0 \text{ mMol (XIV)}$$

(XIV) wurde durch fraktionierte Destillation abgetrennt und über IR durch Vergleich mit authentischer Probe identifiziert (MS: *m/e* 154 (MP); 126 = MP – C₂H₄; 111 = MP – C₃H₇).

Reaktion von (I) mit (III)

400 ml ätherischer Lösung mit 196 mEq (I) wurden bei 20°/0.1 mm Hg eingeeengt und getrocknet und der Rückstand mit 40.3 g (428 mMol) (III) 24 Std. auf +80° erhitzt. Das nichtumgesetzte (III) destillierte man bei 20°/0.1 mm Hg ab, hydrolysierte den Rückstand und fraktionierte die organische Phase nach dem Trocknen über Na₂SO₄.

1. *Fraktion*. Siedebereich 79°/13 mm Hg bis 130°/0.5 mm Hg; Menge: 18.1 g mit (4.7 + 7.3 + 9.4 =) 21.4% (4.05 g = 27 mMol) C₁₁-Kohlenwasserstoffe und 40.0% (7.3 g = 29.6 mMol) bzw. 29.0% (5.2 g = 21.5 mMol) (XXIIa) und (XXIIb) (GC 2). NMR-Spektrum siehe Fig. 1 und Tabelle 2. Nach der Hydrierung zeigt die Probe im Bereich der C₁₈-Kohlenwasserstoffe eine Hauptmenge mit 67.0% (XXIII) und eine kleine Menge eines Isomeren mit 1.9% (GC 2). Sdp. (XXIIa) + (XXIIb) 134–134.5°/0.2 mm Hg, *n*_D²⁰ 1.503; (XXIII), *n*_D²⁰ 1.4702.

IR: (XXII), $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1638; $\delta(\text{CH})$ 905 und 988; $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ 1660 cm⁻¹.*

MS: (XXII), *m/e* 244 (MP); 136 = MP – 108; 135 = MP – 109; 95.

MS: (XXIII), *m/e* 248 (MP); 219 = MP – C₂H₅; 138 = MP – 110; 137 = MP – 111.

2. *Fraktion*. Siedebereich 140–157°/0.001 mm Hg; Menge: 14.3 g mit (22.9 + 23.8 =) 46.7% (6.7 g = 27.4 mMol) C₁₈-Kohlenwasserstoffe, die bei der Hydrierung der Probe in 43.5% (XXIII) (GC) und 1.9% (?) übergehen, und (3.4 + 1.3 + 22.8 +

* Raman: (XXII) $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ 1667 cm⁻¹.

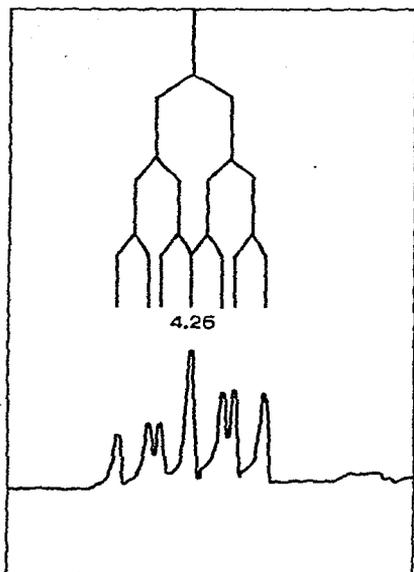
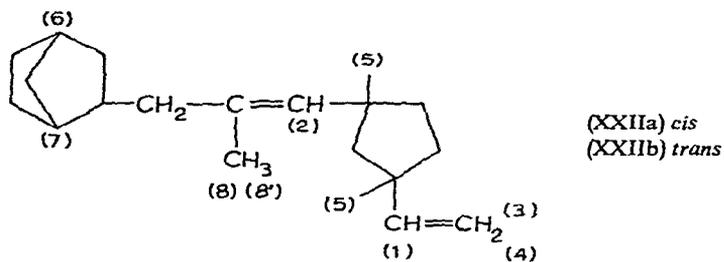


Fig. 1. Aufspaltung des Proton (1) durch die Protonen (3), (4) und (5) in (XXII).

TABELLE 2

NMR (ohne Lösungsmittel) VON DEN VERBINDUNGEN XXIIa UND XXIIb



Proton	τ (ppm)	Kopplungs- konst. (Hz)	Intensitäten	
			Gef.	Ber.
(1)	4.26 m	$J_{1,3}$ 16.5 $J_{1,4}$ 10.0 $J_{1,5}$ 7.5	1.0	1
(2)	4.94 d	}	3.0	1
(3)	5.07 d			1
(4)	5.19 d			1
(5)	7.44 m (breit)		2.0	2
(6)	7.81 m			1
(7)	8.07 m			1
(8)	8.36 s	}		3
(8')	8.42 s			

12.0=) 39.5% C₂₅-Kohlenwasserstoffe, die bei der Hydrierung der Probe in eine Mischung von 2 Kohlenwasserstoffen von 36.9 und 2.5% übergehen, die jedoch noch nicht näher identifiziert wurden.

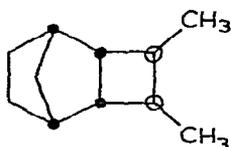
Gaschromatographische Bestimmungen. GC 1: 50 m Säule; DC 200; 120°; Argon. GC 2: 50 m Säule; SF 96, 180–200°; Argon; FID.

Die MS Messungen wurden in der MS-Abteilung des Institutes (Leiter Dr. D. Henneberg), die gaschromatographische Bestimmungen in der GC-Abteilung des Institutes (Leiter Dr. G. Schomburg), und die NMR-Messungen in der spektroskopischen Abteilung des Institutes (Leiter Dr. E. G. Hoffmann) ausgeführt.

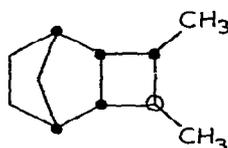
LITERATUR

- 1 H. Lehmkuhl und D. Reinehr, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 1.
- 2 D. Reinehr, *Dissertation*, Universität Bochum, 1971.
- 3 R. Schimpf und P. Heimbach, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2122.
- 4 H. Lehmkuhl, D. Reinehr, D. Henneberg und G. Schroth, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 49.
- 5 (a) H. G. Richey und T. C. Rees, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 4297; (b) E. A. Hill, H. G. Richey und T. C. Rees, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2161; (c) G. Wittig und G. Klumpp, *Tetrahedron Lett.*, (1963) 607; P. K. Freeman, D. E. George und V.N.M. Rao, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3234; 29 (1964) 1682; 32 (1967) 3958.
- 6 H. G. Richey und E. A. Hill, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 421.
- 7 E. A. Hill, R. J. Theissen, A. Doughty und R. Müller, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 3681.
- 8 E. A. Hill, R. J. Theissen und K. Toucher, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 3061.
- 9 H. Lehmkuhl, D. Reinehr und R. Paul, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

Anmerkung bei der Korrektur: In der Zwischenzeit wurden die beiden Tricyclen C₁₁H₁₈ durch präp. GC isoliert und mit Hilfe der Protonenresonanz identifiziert. Es handelt sich um *cis-trans* Isomere (XIIa) und (XIIb) folgender Geometrie (zusammen mit G. Schomburg und G. Schroth).



(XIIa)



(XIIb)