

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

IV*. BENZYL MAGNESIUMCHLORID UND OLEFINE

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

SUMMARY

Benzylmagnesium chloride (I) adds to ethylene and 1-alkenes, to the strained C=C double bonds in bicyclo[2.2.1]hept-2-ene and bicyclo[2.2.1]heptadiene and to 1,3-alkadienes if the reaction of the etherate of (I) with the olefin is carried out in an apolar reaction medium between 60 and 130°. Reaction products of the monoolefins are the 1,1-adducts; derivatives of divinylcyclohexane are formed with butadiene as 1,3-adducts. With bicyclo[2.2.1]heptadiene the addition of the magnesium compound is followed by an intramolecular Mg-C-addition to the second double bond forming 2-benzyltricyclo[2.2.1.0¹]hept-3-ylmagnesium chloride.

ZUSAMMENFASSUNG

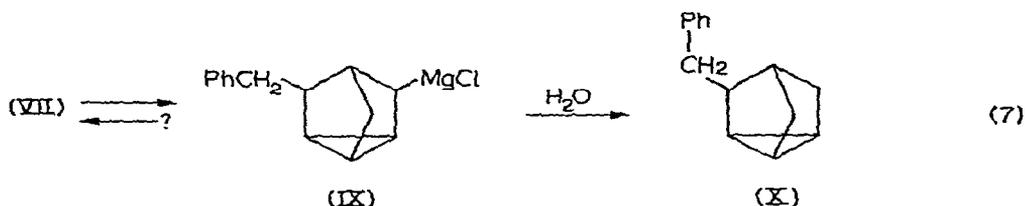
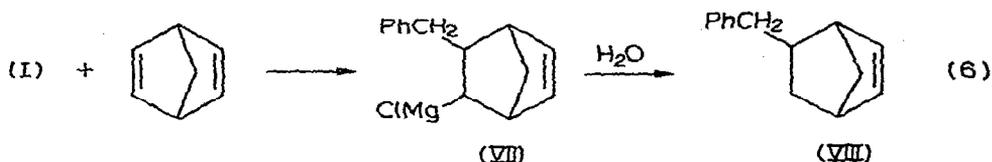
Benzylmagnesiumchlorid (I) addiert sich an Äthylen, 1-Alkene sowie an gespannte C=C-Doppelbindungen, wie sie im Bicyclo[2.2.1]hepten und Bicyclo[2.2.1]heptadien vorliegen, und an 1,3-Alkadiene, wenn man das Ätherat von (I) in unpolarem Reaktionsmedium bei 60-130° mit dem Olefin umsetzt. Reaktionsprodukte der Monoolefine sind die 1,1-Addukte, beim Butadien das 1,3-Addukt als Divinylcyclohexanderivat. Beim Bicyclo[2.2.1]heptadien folgt der Anlagerung der Magnesiumverbindung eine intramolekulare Mg-C-Addition an die zweite Doppelbindung zum 2-Benzyltricyclo[2.2.1.0¹]hept-3-ylmagnesiumchlorid.

EINLEITUNG UND DISKUSSION

Wir haben unsere Untersuchungen über die Addition von Grignard-Verbindungen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe fortgesetzt und gefunden, dass auch Benzylmagnesiumchlorid sich an Olefine addiert, wenn man die Umsetzung nicht in Äther sondern im Olefin oder in einem gesättigten Kohlenwasserstoff durchführt. Bei 100° in Pentan kann man mit Äthylen unter Druck (Autoklav) einen 70-80%igen Umsatz erzielen; Reaktionsprodukte sind Propylbenzol (1,1-Addukt) und Pentyl-

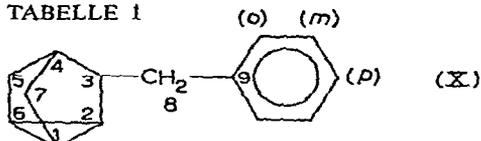
* Für III. Mitteilung siehe Ref. 1.

sekundäre³ Alkylmetall-Verbindung, die unter intramolekularer Metall-C-Addition an die zweite gespannte Doppelbindung zum Tricyclus weiterreagiert⁴:*



Wenn überhaupt ein Gleichgewicht zwischen der Bicycloalkenyl-mg-Verbindung (VII) und dem Tricyclus (IX) existiert, so scheint es weitgehend auf der rechten Seite zu liegen; (VIII) konnte nicht sicher nachgewiesen werden; die entsprechende Siedefraktion des hydrolysierten Reaktionsproduktes enthielt eine geringe Menge (3–5%) eines olefinischen Kohlenwasserstoffs (NMR). Die Struktur (X) würde die einfachste Erklärung für den Ablauf der chemischen Reaktion bieten.

TABELLE 1



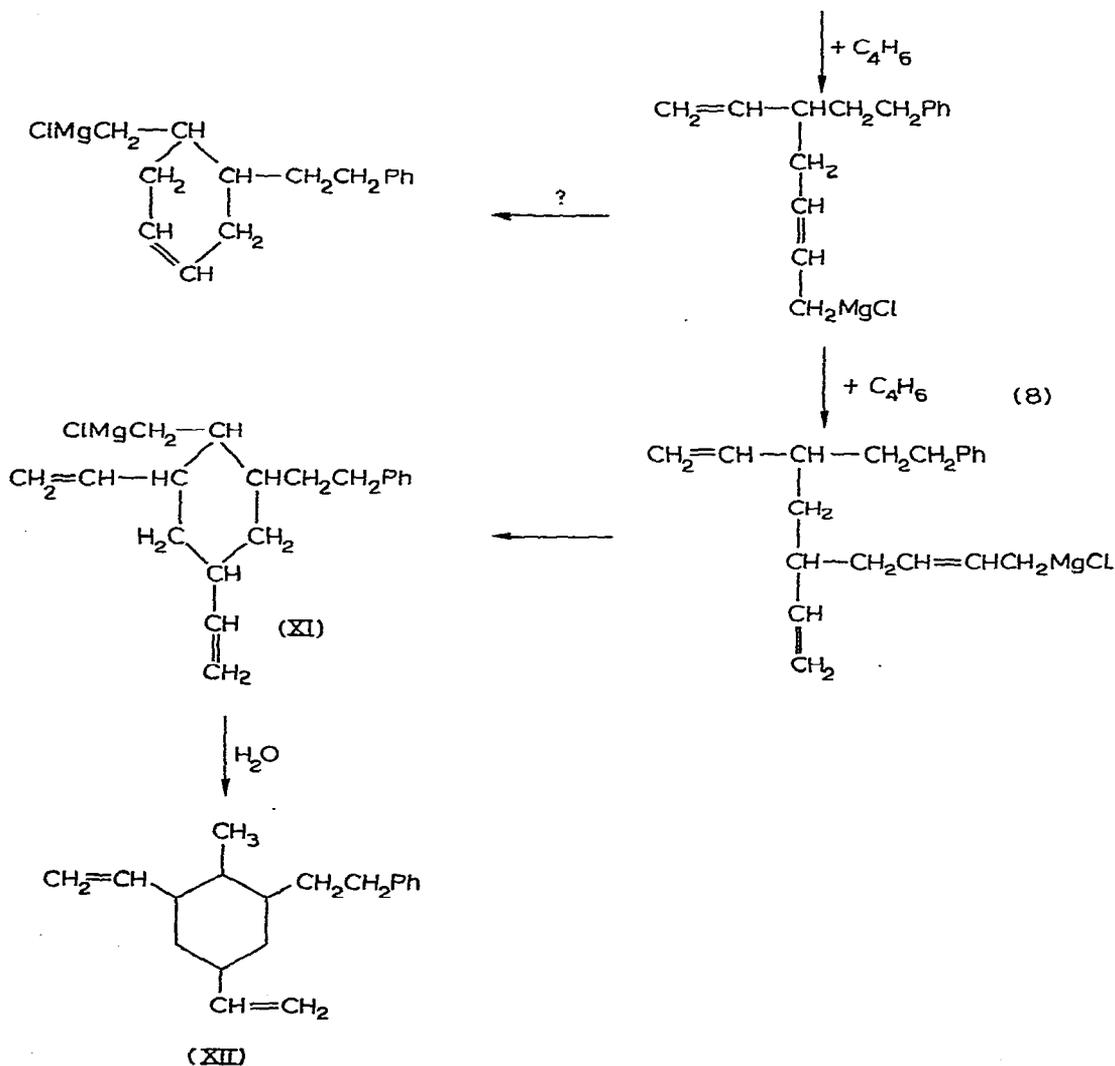
$\delta(^{13}\text{C})^a$	Zuordnung	zum Vergleich
51	C-9	48 ^{c,d}
64.3	o	64 ^d
65.1	m	65 ^d
67.6	p	68 ^d
145.4	C-3	143 ^c
156.4	C-8	154 ^c
158.7	C-5	^b
159.9	C-7	159.6 ^b
163.5	C-4	163.1 ^b
178.5	C-2	^b
181.9	C-1	182.9 ^b
183.7	C-6	182.9 ^b

^a Chemische Verschiebungen des ¹³C bezogen auf CS₂, Referenz: C₆D₆ = 65.5 ppm, ca. 30%ige Lösung von (X) in C₆D₆. ^b Tricyclo[2.2.1.0¹]heptan (Nortricyclen)⁵. ^c Abgeschätzt mit Hilfe der Differenzen aus den von Savitsky und Namikawa⁷ angegebenen Inkrementen. ^d Toluol⁶.

* Wittig und Otter haben analoge Nor-tricyclen-Derivate aus Butyllithium und Bicycloheptadien erhalten^{4c}.

Das massenspektroskopisch gefundene Molgewicht (Molekülpeak bei m/e 184) führt zu der Summenformel $C_{14}H_{16}$. Die sich daraus ergebenden Doppelbindungsäquivalente können, ausser C=C-Doppelbindungen, tricyclischen Ringsystemen zugeordnet werden. Im 1H -NMR-Spektrum fehlen die Signale von Olefinprotonen. Dagegen beobachtet man eine Signalgruppe, deren Intensität 3 Protonen entspricht, bei $\tau \sim 9.0$ ppm, die—da Methylgruppen fehlen—einem substituierten Dreiringsystem zuzuschreiben wären. Die weitere Aufklärung der Struktur ergibt sich aus dem 1H -rauschenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum (Siehe Tabelle 1).

Die Signallagen des ^{13}C -NMR-Spektrums stimmen sehr gut mit den erwarteten Werten überein. Für die Berechnung der Verschiebung am C-2 wurde die Differenz



der von Savitsky⁷ für einfache Aliphaten angegebenen Inkremente benutzt. Das erscheint berechtigt, da z.B. der Wert der entsprechenden Differenz im Falle des 2-Methylnorbornans dem von Roberts⁵ angegebenen Inkrement sehr gut entspricht.

Die Substitution an C-3 gibt sich besonders dadurch zu erkennen, dass durch den Verlust der C_{3v}-Symmetrie des Tricyclens die Kohlenstoffatome 1,2,6, sowie 3,5,7 nicht mehr äquivalent sind und bei verschiedenem Feld erscheinen. Für die Entscheidung zwischen C-1 und C-6 wurde die Beobachtung herangezogen, dass im *endo*-2-Methyl-norbornan das (entsprechende) C-4 um 0.9 ppm tiefer erscheint als in der *exo*-Verbindung.

Mit einem konjugierten Dien (Butadien) kommt es offenbar überwiegend zur Bildung eines 1,3-Adduktes (30% C₁₉-Kohlenwasserstoff, ~4% C₁₅- und 5-6% C₂₃-Kohlenwasserstoff <1,2- bzw. 1,4-Addukt>).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Argonatmosphäre durchgeführt. Die Ausbeuten sind noch relativ niedrig; sie wurden noch nicht optimiert.

Benzylmagnesiumchlorid und Äthylen

190 ml ätherischer Lösung mit 109 mEq Benzylmagnesium wurden vom Lösungsmittel weitgehend befreit, zuletzt bei 20°/0.001 mm Hg. Die Suspension von (I) in 70 ml Pentan wurde mit 220 at Äthylen im 200 ml-Autoklaven auf 100° 6 Stdn. lang erhitzt. Nach der Hydrolyse mit verd. Salzsäure wurden 7.1 g flüssiges Reaktionsprodukt folgender Zusammensetzung erhalten (GC 1): 30.6% (=2.2 g=23.7 mMol) Toluol; 26.4% (=1.9 g=15.9 mMol) Propylbenzol; 15.6% (=1.1 g=9.3 mMol) Allylbenzol; 13.3% (=0.94 g=6.3 mMol) Pentylbenzol; MS: *m/e* 148 (MP); 120 (MP); 118 (MP); 117; 92 (MP); 91.

Benzylmagnesiumchlorid und 1-Octen

157 mEq weitgehend von Äther befreites Benzylmagnesiumchlorid und 36.2 g (323 mMol) 1-Octen wurden 48 Stdn. auf 123° erhitzt, anschliessend mit verd. Salzsäure hydrolysiert, über Na₂SO₄ getrocknet und fraktioniert.

1. *Siedebereich*. Menge 47.1 g mit 26.4% (12.4 g=135 mMol) Toluol und 57.5% (27.0 g=241 mMol) Octen.

2. *Siedebereich*. Menge 3.5 g mit 78.2% (2.74 g=13.5 mMol) (IV) (GC 2). NMR-Spektrum siehe Tabelle 2. Undestillierbarer Rückstand: 0.4 g.

Benzylmagnesiumchlorid und Bicyclohepten

105 mEq weitgehend von Äther befreites Benzylmagnesium wurden in 25 ml Bicyclohepten suspendiert und 19 Stdn. auf 110° (Badtemperatur) erhitzt. Nach Hydrolyse und Trocknen der organischen Phase über Na₂SO₄ wurde destilliert.

1. *Siedebereich bis 102°*. Menge 4.7 g mit (GC 2) 67.3% Bicyclohepten, 31.1% (1.47 g=15.9 mMol) Toluol.

2. *Siedebereich bis 90°/1 mm Hg*. Menge 2.7 g mit 9.8% Bicyclohepten, 14.6% (0.4 g; 4.2 mMol) Toluol, 63.0% (1.7 g=9.2 mMol) (VI). NMR siehe Tabelle 2. MS: *m/e* 186 (MP); 95=MP-CH₂C₆H₅; 92; 66.

(Fortsetzung s.S. 46)

TABELLE 2

IDENTIFIZIERUNG DER DURCH HYDROLYSE ERHALTENEN KOHLENWASSERSTOFFE (IV), (VI), (X) UND (XII) DURCH H-NMR-SPEKTROSKOPIE

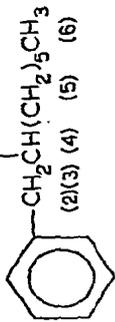
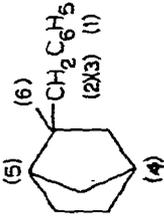
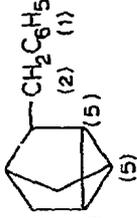
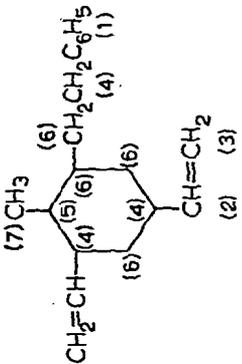
Mg-Verbindung	Hydrolyseprodukt	Chemische Verschiebungen der Protonen (τ , ppm)						
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
(III)	 <p>(1) CH_2 (2)(3) (4) CH (5) CH_3 (6) (7) CH_3</p>	2,95 m [5.0]	7,42 dd [1,0]	7,75 dd [0,9]	8,33 m [10,9]	8,76 m [10,9]	9,14 t [5,2]	9,20 d [5,2]
(V)	 <p>(5) CH_2 (6) C_6H_5 (7) (2)(3) (1) (4)</p>	2,96 m [5,1]	7,54 dd [2,2]	7,69 dd [2,2]	7,84 m [2,2]	8,07 m [2,2]	8,33 m [1,2]	8,5-9,1 m [7,2]
(IX)	 <p>(5) CH_2 (6) C_6H_5 (7) (2) (1) (4)</p>	2,90 m [4,8]	7,6; 7,7 d [1,8]	8,4 m [3,2]	8,9 m [6,2]	9,0-9,1 m [6,2]		
(XI)	 <p>(7) CH_3 (6) CH_2 (5) CH (4) CH_2 (6) CH_2 (4) C_6H_5 (1) (6) (4) $\text{CH}=\text{CH}_2$ (2) (3)</p>	2,91 m [4,3]	4,26 m [2,1]	5,10 m [4,2]	(4) bis (6) 7,3-9,1 mehrere Gruppen [12,5]			9,35 d [3,1]

TABELLE 3

BEDINGUNGEN, UMSÄTZE UND AUSBEUTEN, SOWIE REAKTIONSPRODUKTE DER ADDITION VON BENZYL-MAGNESIUMCHLORID AN OLEFINE

Olefin	Lösungsmittel	Temp. (°C)	Dauer (Stdn.)	Umsatz (%)	Reaktionsprodukte (H = Hydrolyse)	Ausbeute (%) bez. auf umgesetzte Mg- Verbindung
Äthylen (220 atü)	Pentan	100	4	78	H: Propylbenzol	18.5
					Allylbenzol	11
1-Octen	Octen	123	12	14	H: Pentylbenzol	9
					H: Toluol	22 ^a
					H: 1-Phenyl-2-methyl-octan (IV)	43
Bicyclo[2.2.1]hept-2-en	ohne	95	40	81	H: Toluol	86 ^a
					H: 2-Benzylbicyclo[2.2.1]- heptan (VI)	11
					H: Toluol	19 ^a
Bicyclo[2.2.1]heptadien	ohne	95	30	87	H: 2-Benzyl-tricyclo[2.2.1.0 ¹]- heptan (X)	14
					H: Toluol	13 ^a
Butadien	Pentan	75	19	63	H: C ₁₀ H ₂₆ u.a. (XII)	30
					H: Toluol	37 ^a

^a Auf eingesetztes (I) bezogen.

Benzylmagnesiumchlorid und Bicycloheptadien

150 ml ätherischer Lösung von 150 mEq Benzylmagnesium wurden bei 20° und zuletzt 0.001 mm Hg weitgehend von Äther befreit und mit 33 g (359 mMol) Bicycloheptadien 30 Stdn. auf 95° erhitzt. Anschliessend wurde hydrolysiert, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und fraktioniert. (der Umsatz an (I) betrug etwa 86 %).

1. *Siedebereich* 90°/760 mmHg bis 35°/30 mmHg. Menge 1.9 g folgender Zusammensetzung (GC): 15.1% Äther, 72.2% (15.0 mMol) Bicycloheptadien, 11.2% (2.3 mMol) Toluol.

2. *Siedebereich* bis 40°/40 mmHg. Menge 2.8 g (GC 2) 39.4% (12.0 mMol) Bicycloheptadien, 58.3% (17.7 mMol) Toluol.

3. *Siedebereich* bis 110°/1 mmHg. Menge 3.9 g (n_D^{20} 1.5452) mit 84.4% (3.3 g = 17.9 mMol) (X) und zwei weiteren Verbindungen; (3.3 und 1.9%) im gleichen Flüchtigkeitsbereich (GC). NMR siehe Tabelle 2; ohne Lösungsmittel, 100 MHz. MS: *m/e* 184.

4. *Siedebereich* 120–130°/0.1 mmHg. Menge 4.0 g (n_D^{20} 1.5604) mit 6.2% einer Verbindung mit einer C-Zahl zwischen 16 und 18 und fünf Verbindungen im Bereich der C-Zahl 21 mit 3.0, 4.0, 30.5, 27.7 und 8.3%. MS: *m/e* (20°) 276 (MP C₂₁H₂₄); 233 = 276 – C₃H₇; 185 = 276 – C₇H₇. Nicht destillierbarer Rückstand 14.5 g (!).

Benzylmagnesiumchlorid und Butadien

105 mEq von Äther befreites Benzylmagnesium in Form von (I) wurde in 50 ml Pentan suspendiert und zusammen mit 30 g Butadien im Autoklaven 19 Stdn. auf 75° erhitzt. Die durch Hydrolyse erhaltene Reaktionsmischung wurde destilliert.

1. *Siedebereich* 20–32°/1 mmHg. Menge 5.0 g mit (GC 2) 71.0% (3.55 g = 38.6 mMol) Toluol.

2. *Siedebereich* 20–93°/0.001 mmHg. Menge 6.5 g, (n_D^{20} 1.5204) mit 8.0% C₁₅-Kohlenwasserstoff, 22.0% (= 4.6 g = 18.1 mMol)

48.9% C₁₉-Kohlenwasserstoff. MS: *m/e* 254 (MP C₁₉H₂₆); 226 = MP – 28; 225 = MP – 29; 163 = MP – CH₂C₆H₅; 149 = MP – CH₂CH₂C₆H₅. NMR siehe Tabelle 2.

3. *Siedebereich* 100–123°/0.001 mmHg. Menge 3.5 g (n_D^{20} 1.5222) mit 53.8% (= 1.89 g = 6.1 mMol) C₂₃-Kohlenwasserstoff, MS: *m/e* 308 (MP C₂₃H₃₂); 280 = MP – 28; 279 = MP – 29; 217 = MP – CH₂C₆H₅; 203 = MP – CH₂CH₂C₆H₅.

Gaschromatographische Bedingungen. GC 1: 50 m Säule; DC 200; 100°, Argon; FID. GC 2: 50 m Säule; DC 200; 150°, Argon; FID.

Kernresonanzmessungen. Die ¹H-NMR-Spektren wurden an Varian A 60 bzw. HA 100 Spektrometern unter den üblichen Bedingungen aufgenommen; die ¹³C-Spektren wurden gemessen an einem Varian XL 100 Spektrometer bei 25.2 MHz mit ²H-Feldstabilisierung und gegebenenfalls ¹H-Rauschentkopplung (100 MHz). Als innerer Standard diente C₆D₆.

LITERATUR

- 1 H. Lehmkuhl und D. Reinehr, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 29.
- 2 (a) R. Schimpf und P. Heimbach, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2122; (b) J. E. Mulvaney und Z. G. Garland, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 917.

- 3 (a) H. Lehmkuhl und D. Reinehr, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 1; (b) *U.S. Patent*, 3,597,488 (1971; Prior. 1969) Ethyl Corp., Erf. L. Shepherd.
- 4 (a) M. S. Silver, P. R. Shafer, J. E. Nordlander, C. Rüchardt und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2646; (b) T. P. Lansbury, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1886; (c) G. Wittig und E. Hahn, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 781 und G. Wittig und J. Otten, *Tetrahedron Lett.*, (1963) 601; (d) J. D. Roberts, E. R. Trumbull, W. Bennett und R. Armstrong, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3116.
- 5 J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7107.
- 6 G. G. Levi und G. L. Nelson, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley, 1972, S. 81.
- 7 G. B. Savitsky und Keishi Namikawa, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 1956.