

## Preliminary communication

### Die Addition von Allylmagnesium-halogeniden an 1-Alkene

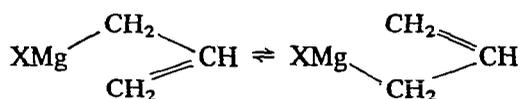
H. LEHMKUHL und D. REINEHR

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

(Eingegangen den 25. September 1970)

Die nicht-katalysierte<sup>★</sup> Addition von Magnesium-Kohlenstoff-Bindungen an isolierte C-C-Doppelbindungen<sup>★★</sup> ist bisher nur in einigen Sonderfällen beobachtet worden und zwar (1) bei tert-Butyl- oder Benzyl-magnesium-halogeniden an Fulvene<sup>6,7</sup>, (2) bei Allyl- und teilweise auch Benzyl-magnesium-Verbindungen an einige ungesättigte Alkohole (Vinyl-, Allyl- oder Butenyl-diphenylcarbinol) oder Amine<sup>8-10</sup>, sowie (3) bei intramolekularen Additionen von ungesättigten Grignard-Verbindungen an die C-C-Doppelbindung in 3,4-<sup>11</sup>, 4,5-<sup>12</sup> bzw. 5,6-Stellung<sup>13</sup>.

Methyl-, Äthyl- oder Phenyl-magnesium-Verbindungen reagieren mit den genannten ungesättigten Verbindungen nicht, sodass Allyl-, Benzyl- und tert-Butyl-magnesium-Verbindungen als besonders reaktiv für die Addition gelten können. Eine Anlagerung an Äthylen oder 1-Alkene war jedoch bisher nicht bekannt. Protonen-Resonanz-Spektren von Allylmagnesium-halogeniden sind vom Typ AX<sub>4</sub> und lassen sich durch Annahme eines raschen Wechsels der Magnesium-Kohlenstoff-Bindung zwischen den Positionen 1 und 3 der Allylgruppe deuten<sup>14</sup>:



Dabei handelt es sich formal um eine bereits bei 20° und darunter sehr rasch ablaufende intramolekulare Addition einer Magnesium-Kohlenstoff-Bindung an eine endständige Doppelbindung eines Olefins (dieses in Form eines an das Metall gebundenen Allylrestes).

Von dieser Addition erschien es möglich, dass sie intermolekular auch mit einem geeigneten Fremdolefin ablaufen könnte. Wir haben gefunden, dass Organomagnesium-halogenide mit allyl-ständiger Doppelbindung mit 1-Alkenen unter Addition reagieren und haben die Reaktion bisher mit Allyl-, Methallyl- und Crotyl-magnesium-halogenid gegenüber Äthylen und 1-Octen geprüft, siehe Tabelle 1 und Gleichungen (1) und (2).

<sup>★</sup>Über eine durch NiCl<sub>2</sub> katalysierte Addition von Grignard- an ungesättigte Verbindungen vgl. Ref. 1 und 2.

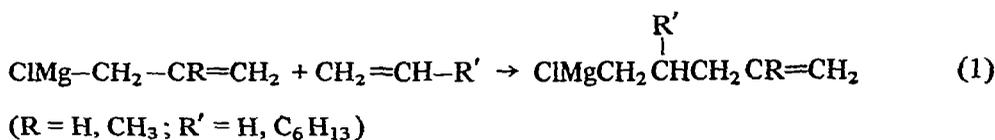
<sup>★★</sup>Über negativ verlaufene Versuche zur Addition von Grignard-Verbindungen an 1-Alkene vgl. Ref. 3-5.

TABELLE 1

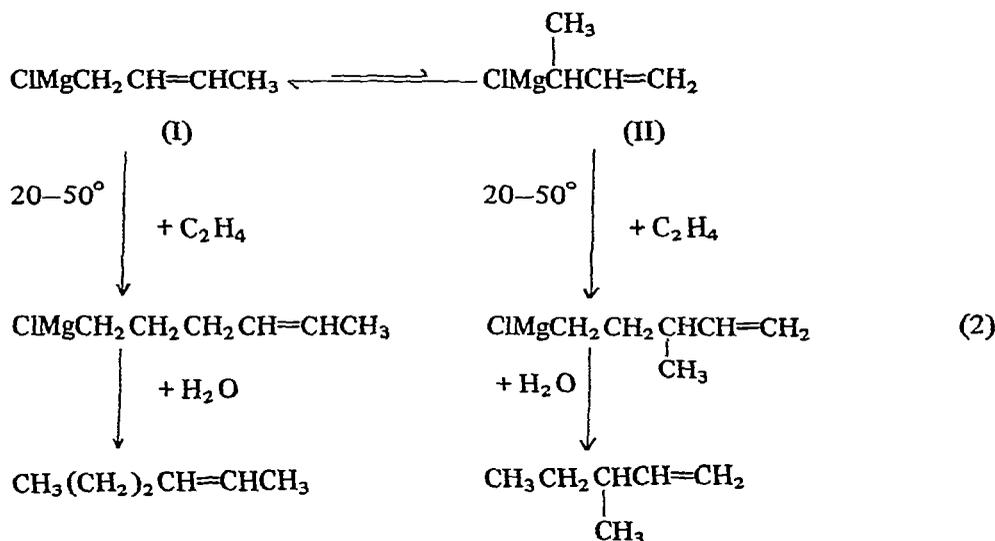
ADDITION VON ORGANOMAGNESIUMHALOGENIDEN  $\text{XMgR}'$  AN 1-ALKENE  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}''$ 

$\text{R}''$	X	Lösungsmittel	$\text{R}'$	Reaktionsbedingungen		Reaktionsprodukt	Hydrolyseprodukt	Ausbeute an diesem Olefin (%)
				Druck (at)	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )			
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Cl	Cyclohexan	H	30	25-75	$\text{XMgCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1-Penten	>41
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Cl	THF	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	-	85	$\text{XMgCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{CH}=\text{CH}_2$	4-Methyl-1-decen	28 <sup>a</sup>
$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	Cl	Äther	H	40-70	20-62	$\text{XMgCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	2-Methyl-1-penten	82
$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	Cl	1-Octen	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	-	120	$\text{XMgCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	2,4-Dimethyl-1-decen	33
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Cl	Äther	H	30-46	20-50	$\text{XMgCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	3-Methyl-1-penten	56
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Cl	Äther	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	-	80-100	$\text{XMgCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	3,4-Dimethyl-1-decen	18 <sup>b</sup>
						$\text{XMgCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	5-Methyl-2-undecen	

<sup>a</sup> Bei 35% Umsatz (Reaktionszeit: 2 Tage). <sup>b</sup> Bei 88% Umsatz (Reaktionszeit 1 Tag).



Crotylmagnesiumhalogenid reagiert bei 20–50° mit Äthylen praktisch ausschliesslich aus der isomeren Form (II) heraus

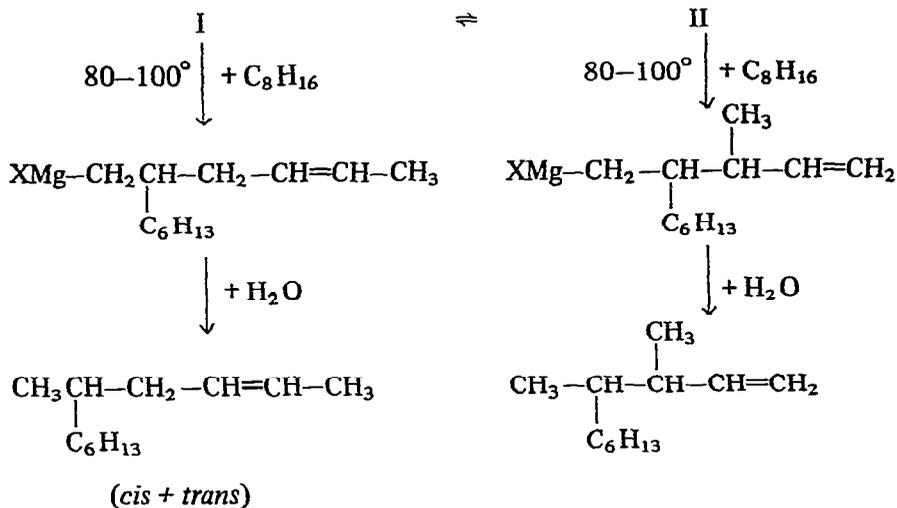


Das aus der Reaktion von I mit Äthylen und anschliessender Hydrolyse zu erwartende 2-Hexen findet sich nur zu 1.4% im 3-Methyl-1-penten.

Bei 80–100° reagieren mit 1-Octen beide isomeren Formen. Bei der Hydrolyse der Reaktionsmischung werden 3,4-Dimethyl-1-decen und 5-Methyl-2-undecen im Verhältnis 44/56 erhalten\*.

Die Ausbeuten an 1/1 Additionsprodukt von Organomagnesium-Verbindung an 1-Alken sind bisher noch mässig; offenbar sind unter den Reaktionsbedingungen auch intermolekulare Additionen von Mg–C-Bindungen an die C=C-Doppelbindung der an Metall in Allylstellung gebundenen Reste möglich.

\*Die erhaltenen Mischungen von Olefinen wurden mit Hilfe der GC-MS-Kombination analysiert. Die Trennungen wurden in den gaschromatographischen und massenspektrometrischen Abteilungen des Institutes durchgeführt; Leiter der Abteilungen: Dr. G. Schomburg und Dr. D. Henneberg.



## LITERATUR

- 1 A. Job und R. Reich, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 177 (1923) 1439; 179 (1924) 330.
- 2 L. Farády, L. Bencze und L. Markó, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 107.
- 3 H. Gilman und H.M. Crawford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45 (1923) 554.
- 4 H. Gilman und J.M. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48 (1926) 423.
- 5 H. Gilman und J.M. McGlumphy, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 47 (1928) 418.
- 6 R.C. Fuson und O. York, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 570, dort weitere Literatur.
- 7 R.C. Fuson und F.E. Mumford, *J. Org. Chem.*, 17 (1952) 255.
- 8a J.J. Eisch und G.R. Husk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4194.
- 8b M. Chérest, H. Felkin, C. Frajerman, C. Lion, G. Roussi und G. Swierczewski, *Tetrahedron Letters*, (1966) 875.
- 9 J.J. Eisch und J.H. Merkle, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P27.
- 10 J.J. Eisch und R.L. Harrel, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1969) 21.
- 11 M.S. Silver, P.R. Shafer, J.E. Nordlander, C. Rüchardt und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2646.
- 12 E.A. Hill, H.G. Richey und T.C. Rees, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2161.
- 13 H.G. Richey und T.C. Rees, *Tetrahedron Letters*, (1966) 4297.
- 14 J.E. Nordlander und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1769.