

## ADDITION VON ORGANOMAGNESIUM-VERBINDUNGEN AN NICHT AKTIVIERTE C=C-DOPPELBINDUNGEN. II\*

H. LEHMKUHL UND D. REINEHR

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

(Eingegangen den 23. Juni 1971)

### SUMMARY

Organomagnesium compounds with allylic double bonds (allyl-, methallyl- and crotylmagnesium halides and octadienediylmagnesium) react with 1,2-dienes (allene) or 1,3-dienes (butadiene, isoprene) to yield cyclohexane derivatives. Compounds of the crotylmagnesium type add predominantly in the isomeric  $\alpha$ -methylallyl form. In addition alkylmagnesium halides with tertiary or secondary alkyl groups show enhanced reactivity towards olefines.

### ZUSAMMENFASSUNG

Organomagnesium-Verbindungen mit allylständiger Doppelbindung (Allyl-, Methallyl- und Crotylmagnesium-halogenid, Octadiendiyl-magnesium) reagieren mit 1,2-Alkadien (Allen) oder 1,3-Alkadienen (Butadien, Isopren) zu Cyclohexan-Derivaten. Dabei addieren sich Verbindungen vom Typ der Crotylmagnesium-Derivate bevorzugt aus der isomeren  $\alpha$ -Methylallyl-Form heraus. Auch Alkylmagnesium-halogenide mit tertiären oder sekundären Alkylresten zeigen gegenüber Olefinen eine gesteigerte Reaktivität.

---

Bei der Fortführung<sup>1</sup> unserer Untersuchungen über die Addition von Grignard-Verbindungen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe haben wir folgendes gefunden:

- (1). Ausser Organomagnesium-halogeniden mit allylständiger Doppelbindung<sup>1</sup> addieren sich auch Alkylmagnesium-halogenide mit tertiären oder sekundären Alkylresten an 1-Alkene (Zeilen 1 und 2 in Tabelle 1).
- (2). Allylmagnesium-halogenide reagieren mit 1,3-Alkadienen im Molverhältnis 1/2 zu Divinylcyclohexanderivaten (Zeilen 4 und 5).
- (3). Allylmagnesium-halogenide reagieren mit 1,2-Alkadienen (Allene) zu Dimethylencyclohexan-Derivaten (Zeile 6).
- (4). Allylmagnesium-halogenide addieren sich auch an innenständige Doppelbindungen in gespannten Cycloolefinen (Zeile 7) (Vgl. die erleichterte Addition von Al-C-Bindungen an Doppelbindungen in gespannten Ringen<sup>2</sup>).
- (5). An Stelle der Allylmagnesium-halogenide können auch die durch Reaktion von

---

\* Für I. Mitteilung siehe Ref. 1.

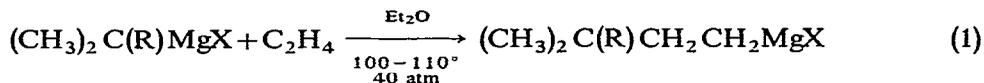
TABELLE I

BEDINGUNGEN UND PRODUKTE DER ADDITION VON ORGANOMAGNESIUM-VERBINDUNGEN AN UNGESÄTTIGTE KOHLENWASSERSTOFFE

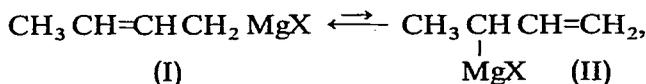
Organomagnesium	Olefin	Olefin- druck (atm.)	Temp. (°C)	Lösungs- mittel	Reaktions- dauer (Stdh.)	Ausbeute <sup>b</sup> (%)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{MgCl})$	Äthylen	35-40	100-110	Äther	18	49
	Äthylen	80-85	90-100	Äther	19	19
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$	40-70	25 } 65 }	Äther	144 } 2 }	95
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{MgCl})$	Butadien	3-5	52	Äther	85	42
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{MgCl})$	Isopren		90	THF	16	40
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{MgCl})$	Allen	10	80-88	Äther	18	44
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{MgCl})$	Bicyclo- [2.2.1]- hept-2-en		76	Äther	20	90
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{MgCl})$	Äthylen	70	70-80	THF	10	43
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{MgCl})$	Äthylen	67	70-85	THF	48	45

Magnesium mit Butadien oder Isopren erhältlichen (Octadiendiylmagnesium-Derivate<sup>3</sup> an 1-Alkene addiert werden.

Die an Lithium-<sup>4</sup> und Aluminium-<sup>5</sup>Verbindungen beobachtete erleichterte Addition Metall-gebundener tertiärer und sekundärer Alkylreste an 1-Alkene zeigt sich auch bei den Alkylmagnesium-halogeniden:



Bei der Addition von Allylmagnesium-halogeniden an 1,3-Alkadiene wie z.B. Butadien oder Isopren entstehen als primäre Reaktionsprodukte wieder Organomagnesium-Verbindungen mit allylständiger Doppelbindung, sodass erneut Addition an ein weiteres Alkadien eintreten kann. Anschliessend kommt es dann offenbar rascher zum Ringschluss durch intramolekulare Mg-C-Addition an die C=C-Doppelbindung in 6-Stellung als zur weiteren Wachstumsreaktion mit dem Alkadien\*. Dabei ist zu beachten, dass beim Crotylmagnesiumbromid durch H-NMR- und IR-Untersuchungen nur die Form(I) nachgewiesen werden konnte<sup>7</sup>. Die C-C-Verknüpfung bei der Reaktion mit Äthylen findet jedoch überwiegend am C-Atom 3 statt\*\*, wobei mit zunehmender Reaktionstemperatur die Selektivität abnimmt: Das Verhältnis der durch Hydrolyse erhaltenen Kohlenwasserstoffe 3-Methyl-1-penten und 2-Hexen sinkt von 53/1 (Reaktionstemp. 20–40°) auf 29/1 (100°). Es muss vorläufig noch offenbleiben, ob doch ein Gleichgewicht beider isomerer Formen(I) und (II) vorliegt,



aus dem heraus überwiegend die reaktivere Form (II) mit Äthylen reagiert oder ob ein anderer Mechanismus vorherrscht, wie er beispielsweise bei der Oligomerisation von 1,3-Dienen mit Nickel-allyl-Katalysatoren diskutiert wird<sup>9</sup>:



In den Zwischenprodukten bei der Addition von Allylmagnesium-halogenid an Butadien oder Isopren liegen wiederum Verbindungen vom Typ des Crotylmagnesium-halogenids vor. Hier scheint ebenfalls die C-C-Verknüpfung ganz bevorzugt an der 3-Position zu erfolgen. So entsteht aus dem Reaktionsprodukt von Äthylen mit der aus 4-Chlor-2-methyl-2-buten und Magnesium hergestellten Grignard-Verbindung bei der Hydrolyse 3,3-Dimethyl-1-penten<sup>10</sup>:

\* Analoge intramolekulare Additionen von Organomagnesium-Verbindungen, die entweder zu Isomerisierungen oder zur Bildung cyclischer Verbindungen führen, sind bekannt<sup>6</sup>.

\*\* Vgl. ein ähnliches Verhalten von Crotylmagnesium-halogenid gegenüber Carbonyl-Verbindungen, z. B. Ref. 8.





- 4 P. D. BARTLETT, S. FRIEDMAN UND M. STILES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1771.
- 5 H. LEHMKUHL, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 719 (1968) 40.
- 6 M. S. SILVER, P. R. SHAFER, J. E. NORDLANDER, C. RÜCHARDT UND J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2646; E. A. HILL, H. G. RICHEY UND T. C. REES, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2161.
- 7 J. E. NORDLANDER, W. G. YOUNG UND J. R. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 494; M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1958) 1475.
- 8 OU KIUN-HOUO, *Ann. de Chem.*, (1940) 175; J. D. ROBERTS UND W. G. YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67 (1945) 148; 68 (1946) 1472.
- 9 P. HEIMBACH, *Aspects Homogenous Catal.*, in Vorbereitung, (1971).
- 10 H. STAUDINGER, W. KREIS UND W. SCHILT, *Helv. Chim. Acta*, 5 (1922) 744.

*J. Organometal. Chem.*, 34 (1972)