

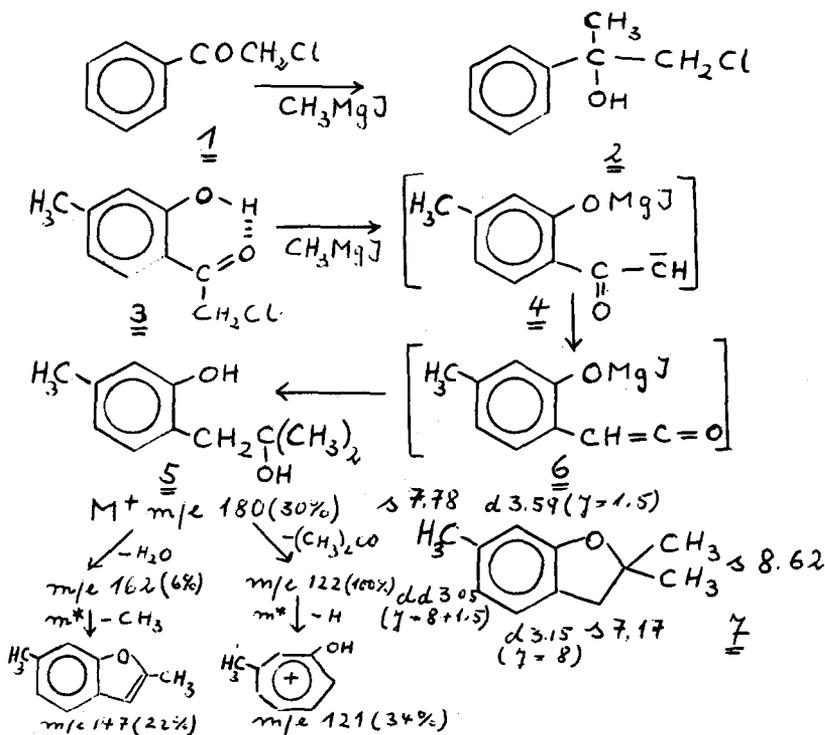
ÜBER EINE ANOMALE GRIGNARD-REAKTION

F. Bohlmann und C. Zdero

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 15 May 1968; received in UK for publication 23 May 1968)

Während bei der Umsetzung von 1-Chloracetophenon mit Methylmagnesiumjodid glatt das Chlorhydrin 2 gebildet wird, erhält man beim Zutropfen einer Tetrahydrofuran-Lösung des Chlorketons 3 zu einem Überschuss an Methylmagnesiumjodid eine Verbindung, die chlorfrei ist und die die Summenformel  $C_{11}H_{16}O_2$  besitzt. Das NMR-Spektrum (1) ist nur vereinbar mit der Struktur 5. Für die Bildung dieses Carbinols lässt sich der folgende Mechanismus angeben:



Das Massenspektrum (2) von 5 steht ebenfalls gut im Einklang mit der angenommenen Struktur.

5 lässt sich in den mono-Azobenzolcarbonsäureester überführen und liefert beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure in Benzol das Dihydrobenzofuran-Derivat 7.

Offensichtlich wird die anomale Grignard-Reaktion entscheidend durch die bei 3 vorhandene Wasserstoff-Brücke begünstigt. Der Mechanismus entspricht dem einer Wolff'schen-Umlagerung. Die Grignardierung des intermediär auftretenden Ketens führt dann zwangsläufig zu dem Carbinol 5.

2-2'-Methyl-2'-hydroxy-propyl-5-methylphenol (5): Farbloses Öl, Sdp.  $0.01$   $120^{\circ}$ . NMR:  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}<$  s 8.79  $\tau$  (6); Ph- $\text{CH}_3$  s 7.77 (3); Ph- $\text{CH}_2$ - s 7.31 (2); arom. H d 3.28 (1) (J = 8 Hz), d 3.42 (1) (J = 1.5), dd 3.49 (1) (J = 8 und 1.5).

Azobenzolcarbonsäureester: Orange Kristalle aus Petroläther, Schmp.  $128^{\circ}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$  (388.5) Ber. C 74.21 H 6.23 Gef. C 74.12 H 6.35

NMR:  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}<$  s 8.83  $\tau$  (6); Ph- $\text{CH}_3$  s 7.60 (3); Ph $\text{CH}_2$ - s 7.29 (2); arom. H d 2.81 (1) (J = 8 Hz), m 3.01 (2);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$ - d 1.78 (2) (J = 8), m 1.99 (4), m 2.52 (3).

2.3-Dihydro-2.2.6-trimethyl-benzofuran (7): Farbloses Öl, Sdp.  $12$   $120^{\circ}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$  Ber. C 81.55 H 8.71 Gef. C 82.04 H 8.90

Massenspektrum:  $\text{M}^+$  m/e 162 (92 %);  $-\text{CH}_3$  m/e 147 (100 %);  $-\text{C}_2\text{H}_2$  m/e 121 (25 %);  $-\text{CO}$  m/e 119 (28 %).

#### Literatur

- (1) Die NMR-Spektren wurden im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen.
- (2) Die Massenspektren wurden im MS 9 der Firma AEI aufgenommen.