

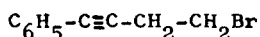
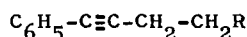
GRIGNARD-REAKTION EINES HOMOPROPARGYLBROMIDES

J.L.Derocque, U.Beisswenger und M.Hanack
Chemisches Institut der Universität Tübingen

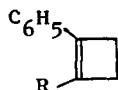
(Received in Germany 4 April 1969; received in UK for publication 28 April 1969)

Umlagerungen von Homopropargylderivaten bei Carboniumionenreaktionen zu Cyclobutanonen bzw. zu Alkylcyclopropylketonen sind an mehreren Beispielen beschrieben worden¹⁾. Die wenigen bisher untersuchten intramolekularen Additionen von Grignardverbindungen an Dreifachbindungen beschränken sich auf solche Fälle, bei denen nicht gespannte cyclische Kohlenwasserstoffe entstehen²⁾³⁾. Im folgenden soll gezeigt werden, daß diese Cyclisierungsreaktion ausgehend von Homopropargylderivaten grundsätzlich auch zu kleinen Ringen führen kann.

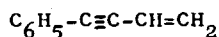
Unter Stickstoff wurden zu 35 mMol Magnesium in Äther (bzw. Tetrahydrofuran) langsam 33 mMol 4-Phenyl-butin-3-ylbromid (1) in Äther (bzw. THF) zugetropft, 20 Stdn. unter Rückfluß belassen und anschließend mit Wasser hydrolysiert. Dabei entstand, wie die gaschromatographische Analyse zeigte, eine Mischung der Kohlenwasserstoffe 2a, 3a und 4. Das 1-Phenyl-butin (2a) wurde durch präparative Gaschromatographie abgetrennt und durch sein NMR- und durch sein Massenspektrum identifiziert. Die Kohlenwasserstoffe 3a und 4 wurden mit Hilfe authentischer Vergleichspräparate durch ihre Massenspektren und ihre gaschromatographischen Retentionszeiten zugeordnet.

12

a : R=H
b : R=D
c : R=mg

3

a : R=H
b : R=D
c : R=mg

4

1-Phenyl-butin (2a): Molekularpeak m/e 130. NMR-Spektrum: Multipllett bei $\tau = 2,78$, 5 H (arom. Protonen); Quartett bei $\tau = 7,60$, $J = 7,0$ ppm, 2 H; Tripllett bei $\tau = 8,78$, $J = 7,1$ ppm, 3 H. 1-Phenyl-cyclobuten (3a): Molekularpeak m/e 130. NMR-Spektrum: Multipllett bei $\tau = 2,70$, 5 H (arom. Protonen); Multipllett bei $\tau = 3,80$, 1 H (olef. Proton); Multipllett bei $\tau = 7,2$ und $7,7$, 4 H (Ringprotonen). 1-Phenyl-buten-3-in-1 (4): Molekularpeak m/e 128. NMR-Spektrum: Multipllett bei $\tau = 2,80$, 5 H (arom. Protonen); Multipllett zwischen $\tau = 3,20$ und $4,0$, 3 H (olef. Protonen).

In einem weiteren Ansatz wurde 1 mit Magnesium umgesetzt, während 24 Stdn. in Abständen von 1/2 - 1 Stde. aliquote Mengen entnommen und mit Wasser hydrolysiert. Dabei änderte sich die relative Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe 2a, 3a und 4 nicht; die Umsetzung von 1 mit Magnesium in Äther war nach zwei Stunden beendet. In einem anderen Ansatz wurde die Grignard-Reaktion in Gegenwart von CoCl_2 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt.

Tabelle I

Reagens	Lösungsmittel	Temp.	Reaktionsprodukte in %			$\frac{3}{2a}$
			<u>2a</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	
<u>1</u> + Mg	Äther	35°C	91	3,5	5,5	0,039
<u>1</u> + Mg	THF	65°C	87	5,5	7,5	0,063
<u>1</u> +Mg+ CoCl_2	Äther	35°C	90	5	5	0,055

Nach zweistündiger Reaktion des Bromides 1 mit Magnesium in Äther wurde die Mischung mit D_2O hydrolysiert. Das Massenspektrum des 1-Phenyl-butins zeigte, daß neben 2a die deuterierte Verbindung 2b ($\approx 50\%$) entstanden war. 99 % des erhaltenen cyclischen Kohlenwasserstoffs 3 bestanden aus dem deuterierten 1-Phenyl-cyclobuten (3b).

Die Bildung des 1-Phenylcyclobutens (3a) bei der Umsetzung von 1 mit Magnesium zeigt, daß auch bei dieser Reaktion intramolekulare Cyclisierungen prinzipiell möglich sind, die zu kleinen Ringen führen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß das 1-Phenylcyclobuten (3a) aus einem instabilen Zwischenprodukt mit Cyclopropylidenstruktur gebildet wird, wie es im Fall der kationischen intramolekularen Cyclisierung von Homopropargylderivaten¹⁾ und bei der Umsetzung von 1,4-Dichlor-1-phenyl-buten-1 mit Magnesium bewiesen worden ist^{3c)}. Untersuchungen darüber mit Hilfe geeigneter deuterierter Verbindungen sind in Arbeit.

Aus dem Anteil an deuterierten Kohlenwasserstoffen 2b und 3b nach der Hydrolyse mit D_2O kann geschlossen werden, daß ihre Bildung vorwiegend aus den entsprechenden Grignardverbindungen 2c und 3c erfolgt. Die konstante Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei der Hydrolyse nach verschiedenen Zeiten deutet einerseits darauf hin, daß die Cyclisierung während der Entstehung der Grignardverbindung erfolgt andererseits aber auch darauf hin, daß eine Umlagerung von 2c in 3c zumindest bei den angewandten Temperaturen nicht eintritt.⁶⁾ Die Bildung von 2a bzw. 3a bei der Hydrolyse mit D_2O dürfte auf eine Reaktion der entsprechenden Radikale mit dem Lösungsmittel zurückzuführen sein. Ob der grössere Anteil an 3a bei der Umsetzung von 1 mit Magnesium in Tetrahydrofuran auf der höheren Reaktionstemperatur oder einem spezifischen Einfluß des Lösungsmittels beruht^{3a)} läßt sich bisher nicht entscheiden. Die Bildung von 4 erklärt sich aus einer Disproportionierungsreaktion. Der Zusatz von $CoCl_2$ das eine radikalische Reaktion besonders begünstigt, führt erwartungsgemäß zu einer Erhöhung des Anteils an cyclischem Produkt 3a.

Weitere Untersuchungen über den Mechanismus dieser Umlagerungsreaktion werden an anderer Stelle veröffentlicht werden. Eine Cyclisierung von

1 unter Bildung des Phenylcyclobutens (3a) tritt auch bei der Umsetzung von 1 mit n-Butyllithium ein⁷⁾. Darüber wird berichtet werden.

Dem Fonds der chemischen Industrie sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt. J.-L.D. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Literatur

1. M.Hanack, J.Häffner und I.Herterich, Tetrahedron Letters, 1965, 875; M.Hanack, I.Herterich und V.Vött, ibid., 1967, 3871; M.Hanack, S.Bocher, K.Hummel und V.Vött, ibid., 1968, 4613; M.Hanack, V.Vött und H.Erhardt, ibid., 1968, 4617.
2. a) S.A.Kandil und R.E.Dessy, J.Org.Chem., 30, 3857 (1965); J.Amer.Chem.Soc., 88, 3027 (1966); b) H.G.Richey und A.M.Rothman, Tetrahedron Letters, 1968, 1457, dort weitere Literatur.
3. Über intramolekulare Cyclisierungen von Grignardverbindungen mit Doppelbindungen s. z.B.: a) M.E.H.Howden, A.Maercker, J.Burdon und J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc., 88, 1732 (1966); A.Maercker und J.D.Roberts, ibid., 88, 1742, (1966), dort weitere Literatur; b) H.G.Richey und T.C.Rees, Tetrahedron Letters, 1966, 4297; c) M.S.Newman und G.Kaugans, J.Org.Chem., 30, 3295 (1965); A.J.Fry und R.H.Moore, ibid., 33, 425 (1968).
4. A. Burger und R.D.Bennet, J.Med.Pharm.Chem., 2, 687 (1960); C.A., 55, 11324 (1966).
5. F.H.Case, J.Amer.Chem.Soc., 56, 716 (1934).
6. vgl. aber Lit. 2b.
7. M.Hanack, U. Beisswenger und J.L.Derocque, unveröffentlichte Versuche.