

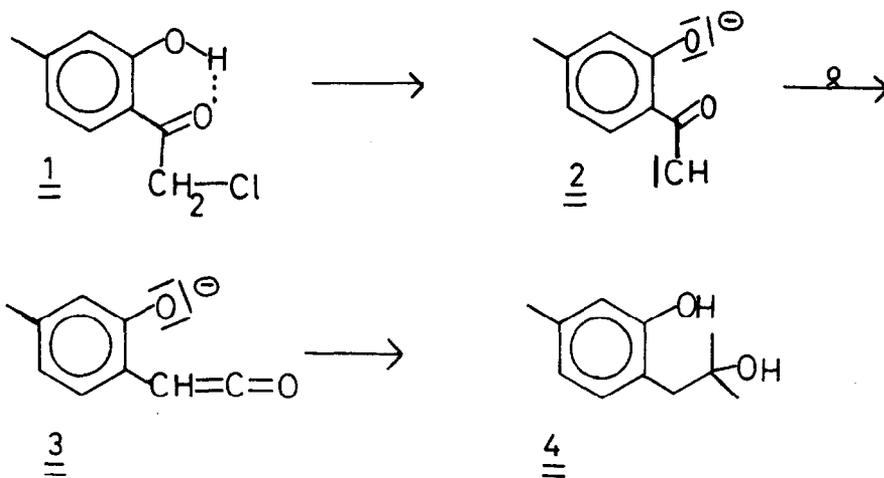
GRIGNARD-REAKTIONEN MIT ω -CHLORACETOPHENONEN

Ferdinand Bohlmann und Hans Kapteyn

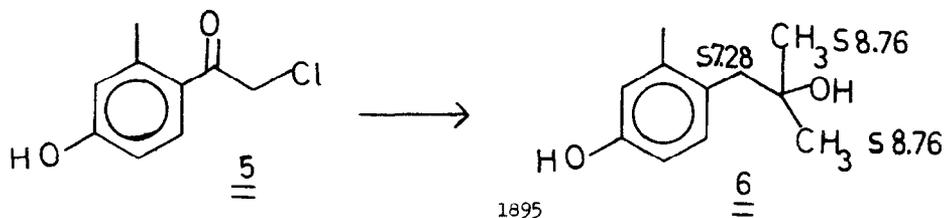
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Germany

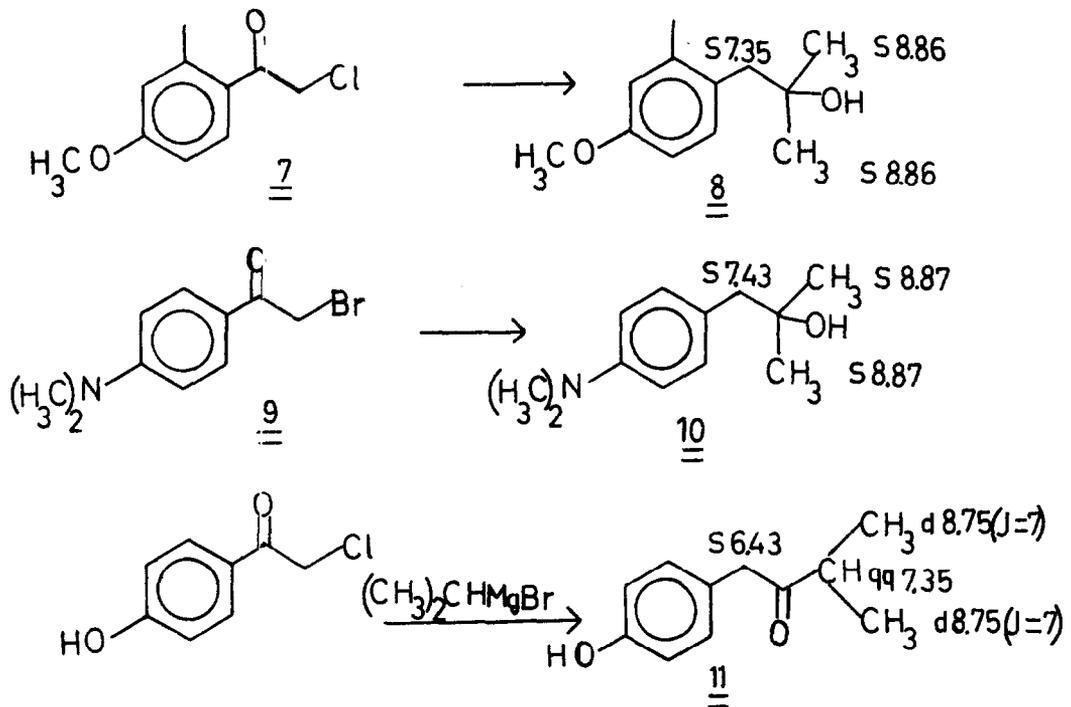
(Received in Germany 17 March 1972; received in UK for publication 30 March 1972)

Bei der Umsetzung des Acetophenon-Derivats 1 mit $\text{CH}_3\text{Mg J}$ erhält man das Carbinol 4 (1). Zur Deutung dieser unerwarteten Reaktion wurde die intermediäre Bildung eines Carbens (2) diskutiert und die geringe Reaktivität der Carbonylgruppe auf die H-Brücke zurückgeführt:

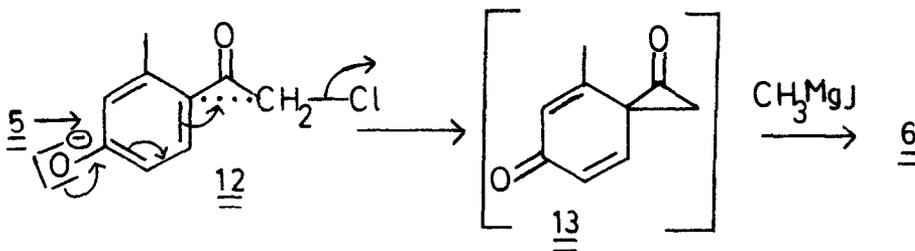


Die Umsetzung weiterer ω -Halogenacetophenone zeigt jedoch, dass auch para-substituierte Ketone analog reagieren:



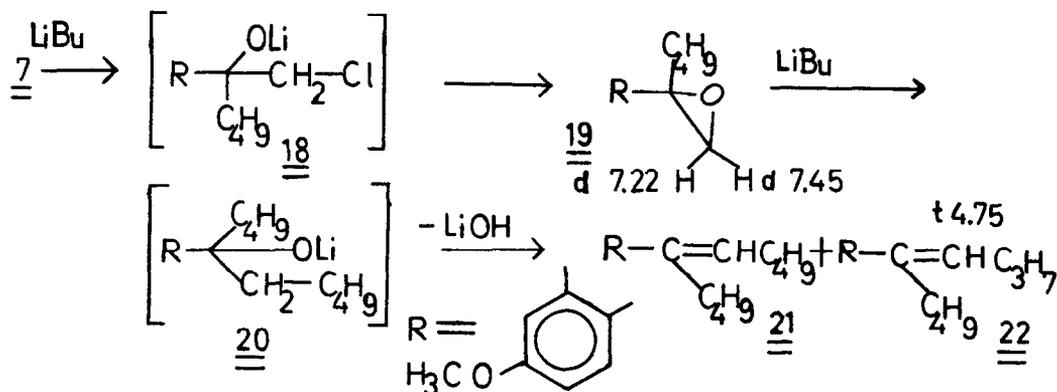
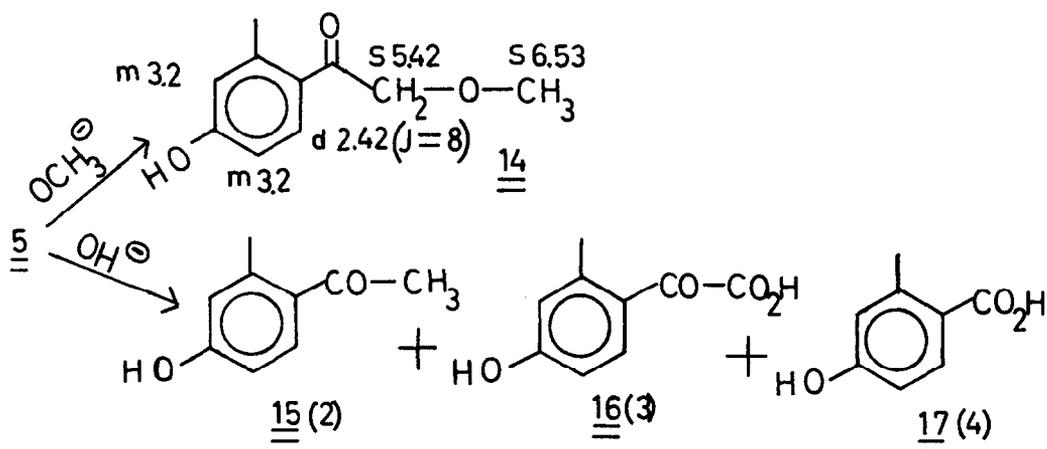


Analoge Verbindungen erhält man mit Äthyl- und n-Butylmagnesiumbromid, während Isopropylmagnesiumbromid offensichtlich aus sterischen Gründen nur das Keton 11 ergibt. Neben einer primären Carben-Bildung (1 \longrightarrow 2) erscheint auch der Übergang in Cyclopropanon-Derivate nach folgendem Schema denkbar:



Dieser Mechanismus würde zweifellos die Beteiligung der Elektronendonatoren besser erklären als derjenige über Carben-Zwischenstufen, bei dem lediglich die Desaktivierung der Ketogruppe auf die Donatorwirkung zurückzuführen wäre.

Versuche, 2 mit Olefinen abzufangen, blieben erfolglos. Ebenso gelang es nicht, 13 zu isolieren. 5 liefert zwar bei der Umsetzung mit N,N-Dicyclohexyl-äthylamin in Äther ein Hydrochlorid, das auf die Bildung von 13 hindeuten könnte, eine Isolierung gelang jedoch nicht. Reaktionen von 5 mit anderen Protonenacceptoren geben je nach Bedingungen unterschiedliche Verbindungen, deren Strukturen jedoch keinen entscheidenden Beitrag zum Reaktionsmechanismus liefern. Methylat ergibt das normale Substitutionsprodukt 14 und wässrige KOH ein Gemisch von 15 - 17.



Die Strukturen der Isomeren 21 und 22 folgen aus dem MS-Spektrum. Während bei 21 nur die Abspaltung von C_3H_7 ein intensives Fragment liefert, ist bei 22 die Abspaltung von C_4H_9 charakteristisch.

- (1) F. Bohlmann und C. Zdero, *Tetrahedron Letters* 1968, 3683
- (2) K. v. Auwers und W. Mauss, *Liebigs Ann. Chem.* 464, 309 (1928)
- (3) J. F. Eijkman, *Chem. Weekbl. I*, 453 (1904)
- (4) O. Jacobson, *Ber.* 14, 38 (1881)