

ZWEI NEUE REAKTIONSWEISEN VON ALKYL-Mn(II)-VERBINDUNGEN: 1,4-ADDITION
AN CYCLOHEX-2-ENON(1) UND DESOXYGENIERUNG VON OXIRANEN (1)

Thomas Kauffmann* und Monika Bisling

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster, West-Germany

Abstract: Alkyl Mn(II) compounds react like alkyl Cu(I) compounds specifically or highly selectively with cyclohex-2-enone(1) to give 3-alkylhexanones (Alk = Me, Bu) in medium or good yields. By reacting with oxiranes corresponding alkenes are produced, a reaction not observed so far with alkyl Cu(I) reagents.

In den letzten Jahren wurden Reaktionen von Alkyl-Mn(II)-Verbindungen gefunden, die in der organischen Synthese nützlich werden könnten: Verbindungen des Typs AlkMnI reagieren mit Carbonsäurehalogeniden oder -anhydriden in ausgezeichneten Ausbeuten zu Ketonen, während Aldehyde und Ketone sowie Ameisensäureester unter Übertragung von 1 bzw. 2 Alkylgruppen in entsprechende Alkohole übergeführt werden (2). Homoalkylmanganat-Komplexe Alk_3MnLi (Alk = CH_3 , Bu) reagieren mit Alkyl-, Alkenyl- und Phenylhalogeniden unter CC-Verknüpfung, wobei z.T. gute Ausbeuten erzielt werden (3).

Im Rahmen vergleichender Untersuchungen an Alkylübergangsmetallverbindungen (1,4) haben wir zwei Reaktionsweisen von Alkyl-Mn(II)-Verbindungen gefunden, die u. W. bisher nicht bekannt waren. Die erste zeigt eine weitere Parallele zu den Alkyl-Cu(I)-Verbindungen auf, während die zweite einen deutlichen Unterschied im Reaktionsprofil der beiden Substanzklassen erkennen läßt.

1,4-Addition: Alle eingesetzten Typen von Alkyl-Mn(II)-Verbindungen (in situ hergestellt) reagierten wie Alkylcuprate mit dem α,β -ungesättigten Keton 1 spezifisch oder hochselektiv nach Schema 1 unter 1,4-Addition (Tabelle 1). Die besten Ausbeuten wurden mit Homoalkylmanganat-Komplexen erzielt. Entsprechende Komplexe mit Fe, Co oder Ni als Zentralatom (5) zeigten diese Selektivität nicht (Tabelle 1).

Schema 1

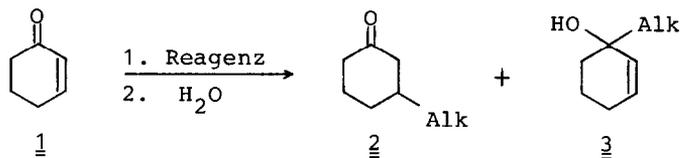


Tabelle 1. 1,4-Addition an Cyclohex-2-enon(1) nach Schema 1 in THF (1 h bei -30°C , dann innerhalb von 20 h auf $+20^\circ\text{C}$ erwärmt; Mn-Verbindung vorgelegt).

Reagenz	Molverhältnis Reagenz : <u>1</u>	Ausbeute (%)		Rückgewinnung von <u>1</u> (%)
		<u>2</u>	<u>3</u>	
MeMnCl	1:1	88	1	0
MeMnCl	3:1	77	1	0
Me ₂ Mn	1.5:1	68	5	0
Me ₃ MnLi	1:1	95	2	2
BuMnCl	3:1	61 ^{a)}	2	1
Bu ₃ MnLi	1:1	56	1	1
Me ₃ FeLi	1:1	26	28	b)
Me ₃ CoLi	1:1	16	27	b)
Me ₃ NiLi	1:1	2	14	b)

a) Umsetzung: 1 h bei -30°C , dann innerhalb von 1.5 h auf $+20^\circ\text{C}$ erwärmt.

b) Nicht bestimmt.

Oxiran-Desoxygenierung: Anders als Alkyl-Cu(I)-Verbindungen (6) (Sprenzung nur einer C-O-Bindung) reagierten die eingesetzten Alkyl-Mn(II)-Verbindungen (in situ hergestellt) mit Oxiranan nach Schema 2 unter Deoxygenierung (Tabelle 2). Bei leicht reduzierbaren Oxiranan (Phenylloxiran, Cyclohexenoxid) wurden die besten Ausbeuten mit MeMnCl erzielt. Bei schwer reduzierbaren Oxiranan erwies sich dagegen das elektronenreichere Bu₃MnLi als das günstigere Reagenz.

Schema 2

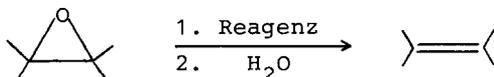
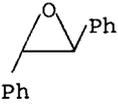
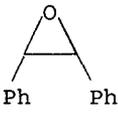
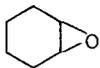
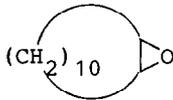


Tabelle 2. Desoxygenierung von Oxiranen nach Schema 2 in THF (falls nicht anders angegeben: Molverhältnis Reagenz: Oxiran 3:1; Reaktionsbedingung: 1 h bei -30°C , dann innerhalb von 20 h auf $+20^{\circ}\text{C}$ erwärmt; Mn-Verbindung vorgelegt).

Reagenz	Oxiran	erhaltenes Olefin		zurückge=wonnes Oxiran (%)
		Ausbeute (%)	Z/E-Verhältnis	
MeMnCl		63 [37] ^{a)}	-	0 [5] ^{a)}
MeMnCl		7	0:100	72
Bu ₃ MnLi		58 ^{b)}	0:100	0
Bu ₃ MnLi		66 ^{b),c)}	0:100	0
Bu ₃ MnLi		16	6:94	18
Bu ₃ MnLi		59 ^{d)}	10:90	0
MeMnCl		71	-	0
MeMnCl		0	-	100
Bu ₃ MnLi		Z:E = 95:5 65 ^{d)}	94:6	14

a) Werte in Klammern: Molverhältnis 2:1 statt 3:1.

b) Bei diesen Versuchen entstanden 2-5% Dibenzyl.

c) Umsetzung: 1 h bei -30°C , dann in 2 h auf $+20^{\circ}\text{C}$ erwärmt.

d) Umsetzung: 1 h bei -30°C , dann in 2 h auf ca. $+60^{\circ}\text{C}$ erwärmt.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ka 144/35-2) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- (1) Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 14. Mitteilung.
- 13. Mitteilung: Th. Kauffmann, B. Ennen, J. Sander, R. Wieschollek, Angew. Chem. 95, 237 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 22, 244 (1983); Angew. Chem. Suppl. 1983, 222.
- (2) Übersicht: J.-F. Normant, G. Cahiez in "Modern Synthetic Methods 1983", S. 173, Salle Verlag, Frankfurt/M. 1983.
- (3) E.J. Corey, G.H. Posner, Tetrahedron Lett. 1970, 315.
- (4) Th. Kauffmann, E. Antfang, B. Ennen, N. Klas, Tetrahedron Lett. 1982, 2301; Th. Kauffmann, A. Hamsen, C. Beirich, Angew. Chem. 94, 145 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 144 (1982).
- (5) Versuche von D. Wingbermhühle, Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, 1983.
- (6) R.W. Herr, D.M. Wieland, C.R. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 92, 3813 (1970); J. Staroscik, B. Rickborn, J. Am. Chem. Soc. 93, 3046 (1971); D.M. Wieland, C.R. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 93, 3047 (1971).

(Received in Germany 20 October 1983)