

Di-Grignard-Verbindungen und Metallacyclen

Von Friedrich Bickelhaupt*

In memoriam Georg Wittig

Entsprechend der berühmten Grignard-Reaktion, d. h. der Synthese von Organomagnesiumhalogeniden (Grignard-Verbindungen) aus organischen Halogeniden, kann man aus organischen Dihalogeniden unter gewissen Voraussetzungen Di-Grignard-Verbindungen erhalten. Schwierigkeiten ergeben sich vor allem, wenn die beiden Halogenfunktionen nur durch eine kurze Kohlenstoffkette voneinander getrennt sind, nämlich durch ein, zwei oder drei Kohlenstoffatome; in solchen Fällen überwiegen unerwünschte Reaktionen. In letzter Zeit ist es jedoch gelungen, auch solche „kurzen“ Di-Grignard-Verbindungen in präparativ brauchbarem Maßstab darzustellen. Dadurch eröffnen sich neue Perspektiven zur Synthese von metallacyclischen Verbindungen anderer Hauptgruppen- und Übergangsmetalle, insbesondere von Metallacyclobutanen.

1. Einleitung

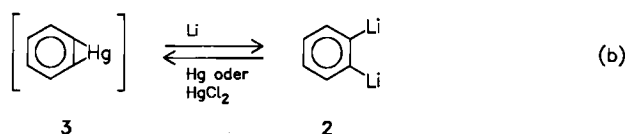
1.1. Historisch-persönliche Vorbetrachtung

Zu Beginn dieses Beitrags sei in einer kurzen persönlichen Notiz die – durchaus nicht geradlinige! – Verbindungslinie aufgezeigt, die von meinen Lehrjahren in *Georg Wittigs* Tübinger Laboratorium und von seiner Inspiration zu den hier besprochenen eigenen Arbeiten geführt hat.

Bei seinen Untersuchungen zur Bildung und zum Verhalten von at-Komplexen^[1] hatte *Wittig* die Komplexbildung zwischen Phenyllithium und Phenylnatrium gefunden, die eine Stabilisierung des sonst äußerst reaktiven Phenylnatriums bewirkt^[2]. Die „bemerkenswerte Haltbarkeit“ des Phenylnatriums in Diethylether wurde mit der Bildung des Diphenyllithiumnatriums (oder Natrium[diphenyllithiats]) **1** interpretiert [Gl. (a)].



Im Tübinger Laboratorium war mir die Aufgabe zugefallen, dieses Konzept auf andere Kombinationen von Aryl- und Alkylverbindungen des Lithiums und Natriums zu übertragen. Dieses Ziel wurde zwar erreicht, jedoch nur mit mäßigem Erfolg^[3]. Nach Abschluß meiner Diplomarbeit schlug *Wittig* daher für die Promotion ein anderes Thema vor, nämlich die Darstellung des *o*-Dilithiobenzols **2** aus *o*-Phenylenquecksilber **3**^[4–6] und Lithium in Diethylether [Gl. (b)].



[*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt
Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)

Die Faszination, die von dieser tiefroten und reaktiven Verbindung^[5] ausging, hat mich seither nicht mehr losgelassen, auch wenn mein aktives Interesse zwischenzeitlich auf andere Themen gerichtet war. Abgesehen von der schönen roten Farbe beruht diese Faszination zum einen auf der Kombination zweier hochpolarisierter Kohlenstoff-Metall-Bindungen. Diese sind eng benachbart; man darf daher erwarten, daß sie sich gegenseitig stark beeinflussen und dadurch eine besondere elektronische Struktur und Reaktivität erzeugen. Zum anderen lassen sich im Hinblick auf das bekannte Synthesepotential reaktiver Organometallverbindungen vielseitige Anwendungen für difunktionelle Verbindungen dieser Art vorhersagen. Ein einfaches Beispiel hierfür bietet die Rückumwandlung von **2** in **3** mit Quecksilber oder besser mit Quecksilberchlorid [Gl. (b)]^[5]; dem wären viele weitere Beispiele hinzuzufügen^[5,7].

1.2. Abgrenzung des Themas

In der präparativen Chemie spielen Organolithium- und Organomagnesiumverbindungen etwa gleich wichtige Rollen; sie können einander oft ersetzen. Organolithiumverbindungen sind reaktiver, doch ist dieser Unterschied häufig nicht entscheidend. Vielmehr ist es eine Frage der Zweckmäßigkeit, das heißt der Zugänglichkeit oder der Darstellungsmethode, welcher Klasse man den Vorzug gibt.

In dieser Übersicht über difunktionelle Organometallverbindungen sollen diejenigen Verbindungen besonders eingehend behandelt werden, deren Metallfunktionen nur durch eine kurze Kohlenstoffkette voneinander getrennt sind, nämlich durch ein, zwei oder drei Kohlenstoffatome. Gerade dieser Verbindungstyp ist in der Grignard-Reihe bisher wesentlich einfacher zugänglich als in der Lithiumreihe. Aus diesem Grunde, und weil das Gebiet der Polyolithiumverbindungen kürzlich mehrfach in Übersichten beschrieben wurde^[8–10], sollen hier vor allem difunktionelle Organomagnesiumverbindungen besprochen werden.

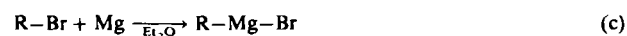
Eine zweite Beschränkung ergibt sich aus dem Umfang des Gebietes. Wie bereits angedeutet, ist eine wichtige

Zielsetzung beim Studium difunktioneller Organolithium- und Organomagnesiumverbindungen die Synthese anderer difunktioneller Derivate, insbesondere metallhaltiger, cyclischer Verbindungen (Metallacyclen). Diese Möglichkeit wurde schon bald nach *Grignards* Entdeckung der nach ihm benannten Verbindungen erkannt und intensiv untersucht. Es überrascht daher nicht, daß die Synthese von Metallacyclen auf diesem Wege zu einer unübersehbaren Fülle von Reaktionen und Verbindungen geführt hat^[11]. Aus diesem Grunde konzentriere ich mich im Folgenden hauptsächlich auf Ergebnisse aus dem eigenen Arbeitskreis; diese beziehen sich vor allem auf aliphatische Verbindungen und auf Arylalkylverbindungen.

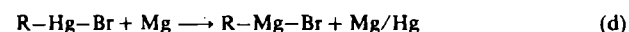
2. Di-Grignard-Verbindungen

2.1. Synthese aus organischen Dihalogenverbindungen oder Organoquecksilberverbindungen

Von den vielen Darstellungsweisen für Organomagnesiumverbindungen^[11a,c,12] spielen im betrachteten Zusammenhang vor allem zwei Methoden eine Rolle. Die Gewinnung aus organischen Dihalogeniden entspricht der berühmten, ursprünglichen Reaktion von *Grignard*^[13] [Gl. (c)] und ist auch wegen der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen sowie der – allerdings oft nur im Prinzip! – einfachen Ausführung präparativ am wichtigsten.



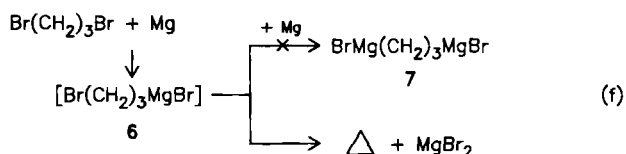
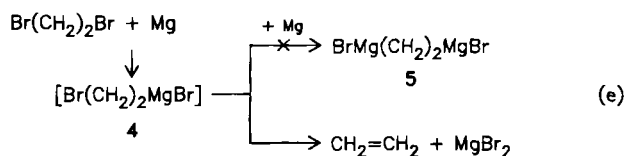
Daneben soll auch die Synthese aus Organoquecksilberhalogeniden [Gl. (d)] kurz erwähnt werden, da sie sehr reine Grignard-Verbindungen liefert.



2.1.1. Allgemeine und historische Bemerkungen

Nachdem es *Grignard* 1900 gelungen war, die ersten Mono-Grignard-Verbindungen darzustellen [Gl. (c)], lag es auf der Hand, auf analoge Weise organische Dihalogenverbindungen zu den entsprechenden Di-Grignard-Verbindungen umzusetzen. Tatsächlich unternahmen *Tissier* und *Grignard* schon ein Jahr später die ersten Versuche in dieser Richtung. Daß sie^[14] und andere^[15] damit zunächst keinen Erfolg hatten, beruhte nicht auf der Untauglichkeit der Idee, sondern auf der Wahl der Ausgangsverbindungen: 1,2-Dibromethan und 1,3-Dibrompropan waren die einzigen einfach zugänglichen Dibromide, doch ausgerechnet sie stellten sich für diesen Zweck als unbrauchbar heraus. Statt der erhofften Di-Grignard-Verbindungen **5** [Gl. (e)] bzw. **7** [Gl. (f)] wurden in hoher Ausbeute Ethen bzw. Cyclopropan erhalten. Sehr wahrscheinlich^[16] verlaufen diese Reaktionen in zwei Stufen, wobei die zunächst gebildeten Mono-Grignard-Verbindungen **4** bzw. **6** sehr schnell Magnesiumbromid abspalten.

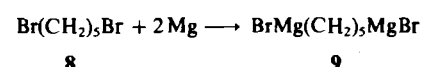
Damit bewahrheitete sich auch hier die jedem Chemiker vertraute Binsenweisheit: kein Produkt ohne (geeignetes) Ausgangsmaterial! Wie im vorliegenden Fall macht es dabei oftmals wenig aus, ob das erforderliche Ausgangsmaterial unbekannt oder nur schwer zugänglich ist. Höhere Ho-



mologe, z. B. 1,5-Dibrompentan **8**, mit denen sich die Grignard-Reaktion erfolgreich ausführen läßt, waren nämlich schon bekannt^[17]. Doch erst nachdem *J. von Braun* 1904 diese Verbindung durch Einwirkung von Phosphor-pentabromid auf Benzoylpiperidin bequem und in reiner Form zugänglich gemacht hatte^[18], konnten Fortschritte bezüglich der Di-Grignard-Verbindungen erzielt werden.

Dieser Prozeß vollzog sich jedoch nicht ohne Spannung und einen Schuß Dramatik. *J. von Braun* hatte zweifellos das Potential des neuen „Synthons“, wie wir heute sagen würden, sofort erkannt und in mehreren Richtungen mit großem Erfolg erforscht. Bereits 1905 erwähnte er in einer Arbeit mit *Steindorff*^[19] die Untersuchung der Reaktionsfähigkeit „... namentlich gegenüber dem Magnesium in absolut ätherischer Lösung. Über die Anwendung der Grignard'schen Reaktion auf 1,5-Dihalogenverbindungen der Pentamethylenreihe gedenken wir demnächst ausführlicher zu berichten“.

Mir ist nicht bekannt, aus welchen Gründen sich die Veröffentlichung dieser Resultate verzögerte. Fest steht jedenfalls, daß der erste detaillierte Bericht über die Darstellung sowie einige Umsetzungen des 1,5-Di(brommagnesium)pentans (oder Pentamethylenbis(magnesiumbromids)) **9** erst 1907, und zwar von *Grignard* und *Vignon*, erschien^[20,21].



Daß dieser Erfolg wesentlich auf der Verfügbarkeit des Ausgangsmaterials **8** beruhte, hob *Grignard* zwar deutlich hervor: „Malheureusement les dihalogénures intermédiaires étaient, jusqu'à ces dernières années, à peu près inaccessibles, lorsqu'en 1904, M. J. v. Braun⁽¹⁾ découvrit un élégant procédé d'obtention du dichloro- et du dibromopentane, ...“^[20]. Für *von Braun* muß es dennoch eine herbe Enttäuschung gewesen sein, denn er reagierte prompt und nicht ohne Bitterkeit und Schärfe^[22]. Zunächst betonte auch er die Schlüsselrolle der Ausgangsverbindungen und leitete daraus seinen Anspruch^[23] ab: „Daß ich mit diesbezüglichen Versuchen beschäftigt bin (und als Entdecker der Methode, durch welche die Pentamethylen-dihalogenkörper in größerer Menge überhaupt erst zugänglich wurden, hatte ich wohl ohne weiteres das Recht, die längst Gemeingut gewordene Grignardsche Reaktion hier anzuwenden), ...“, verweist dabei auf die oben erwähnte Veröffentlichung seiner Absichten^[19] und fährt fort: „Daß die betreffenden Stellen der Aufmerksamkeit der französischen

Fachgenossen entgangen sind, ist in beiderseitigem Interesse zu bedauern, ...“.

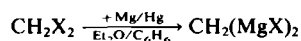
Tatsächlich hat *von Braun* entscheidend zur Erschließung und Anwendung der aliphatischen α,ω -Di-Grignard-Verbindungen beigetragen^[24]. Außerdem war er einer der ersten, die die neuen Dihalogenalkane zur Synthese von Metallacyclen anwendeten, nämlich des (oligomeren) Pentamethylenquecksilbers^[25]; hierbei benutzte er allerdings Natriumamalgam als Reagens, ebenso wie *Hilpert* und *Grüttner*^[26]. *Grüttner* und seine Schule, zu der auch der bekannte *E. Krause* gehörte, haben dann in schneller Folge die Synthese von Metallacyclen und anderen Heterocyclen mit Hilfe der Di-Grignard-Reagentien entwickelt^[27, 28].

Die Erfahrungen dieser frühen und auch vieler späterer Untersuchungen^[29] lassen sich wie folgt zusammenfassen: Di-Grignard-Verbindungen kann man aus den entsprechenden Dihalogeniden (meist den Dibromiden^[12, 29]) mit *einiger Vorsicht* ebenso darstellen wie die Mono-Grignard-Verbindungen, wenn sich mindestens vier Kohlenstoffatome zwischen den beiden Halogenatomen befinden. Die *Vorsicht* bezieht sich vor allem auf eine nicht zu schnelle Ausführung der Reaktion, da sonst intra- und intermolekulare Wurtz-Kupplung auftritt, wie dies übrigens von der normalen Grignard-Reaktion ebenfalls bekannt ist. In Abschnitt 2.2.1 wird gezeigt, daß die „Normalität“ dieser Art von Di-Grignard-Verbindungen nicht nur in ihrer Darstellungsweise, sondern auch in ihren Eigenschaften zum Ausdruck kommt.

Dagegen gelang die Grignard-Reaktion nicht oder nur viel schlechter bei Verbindungen, deren Halogenfunktionen nur durch ein, zwei oder drei Kohlenstoffatome getrennt sind. Diese Verbindungen sollen daher etwas näher erörtert werden.

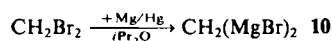
2.1.2. Geminale Di-Grignard-Verbindungen

Interessanterweise bilden gerade die einfachsten „kleinen“ Di-Grignard-Verbindungen insofern eine Ausnahme, als sie in verhältnismäßig guten Ausbeuten dargestellt werden können und wohl auch deshalb am längsten bekannt sind. Zum ersten Mal wurden sie 1926 von *Emschwiller* beschrieben^[30]. Ihre Synthese wurde durch *Cainelli et al.*^[31] wesentlich verbessert, wobei die Verwendung von Magnesiumamalgam statt Magnesium sowie eines Ether-Benzol-Gemisches (1 : 1) anstelle reinen wasserfreien Diethylethers die wichtigsten Veränderungen waren.



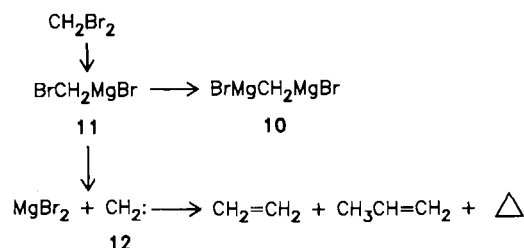
Trotzdem waren die Ausbeuten der Methylendi-Grignard-Reagentien schlecht reproduzierbar und lagen in der Regel nicht wesentlich über 50–60%^[31, 32]; Nebenprodukte waren Ethen, Propen, Cyclopropan und, für Organometallsynthesen besonders störend, Methylmagnesiumhalogenid. Bessere Ausbeuten wurden nur bei Reaktionen erzielt, die unter „Barbier-Bedingungen“ ausgeführt wurden, also durch gleichzeitige Umsetzung eines Dihalogemethans mit Magnesiumamalgam und dem Substrat (z. B. einem Keton)^[31]. Kürzlich gelang uns eine weitere Verbesserung durch Verwendung von Diisopropylether als Lösungsmittel. Hierdurch ist das Methylenbis(magnesium-

bromid) **10** reproduzierbar in 80% Ausbeute und frei von störenden Nebenprodukten zu erhalten^[33]. Verbindung **10** ist somit ein interessantes Synthons zur anionischen Einführung einer Methylengruppe geworden^[34].



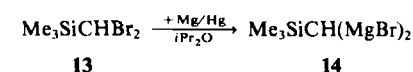
Der vorzügliche Reaktionsverlauf bei dieser Ausführung ist um so erstaunlicher, als die Reaktion in hohem Maße heterogen ist: **10** ist im Reaktionsgemisch praktisch unlöslich, ebenso wie das Amalgam und das als Nebenprodukt gebildete Magnesiumbromid. Andererseits beruht der Erfolg zum Teil gerade auf diesem Umstand: Alle anderen Nebenprodukte wie (ungesättigte) Kohlenwasserstoffe und Methylmagnesiumbromid lösen sich in Diisopropylether und können durch einfaches Dekantieren entfernt werden.

Zu erklären bleibt die intuitiv wohl nicht unbedingt erwartete, leichte Zugänglichkeit des „1,1-Di-Grignard-Reagens“ **10** im Gegensatz zum „1,2-Reagens“ **5** und zum „1,3-Reagens“ **7**. Wahrscheinlich beruht sie darauf, daß das auch hier zu postulierende Mono-Grignard-Reagens, das Carbenoid **11**, wesentlich stabiler als **4** und **6** ist. Die α -Eliminierung von **11** zum Carben **12** verläuft langsamer, da sie enthalpisch ungünstiger ist als die Bildung von Ethen [Gl. (e)] bzw. Cyclopropan [Gl. (f)].



Ganz kann die α -Eliminierung nicht unterdrückt werden; sie ist vermutlich die Ursache für die Bildung von Ethen, Propen und Cyclopropan^[32]. Durch vorsichtige Führung der Reaktion läßt sie sich aber weitgehend zurückdrängen. Insbesondere ist ein möglichst niedriger Amalgamgehalt (0.5–1% Magnesium) wichtig. Dadurch ergibt sich auch der einzige Schönheitsfehler dieser Synthese: Man benötigt relativ große Mengen Quecksilber (die natürlich zurückgewonnen werden).

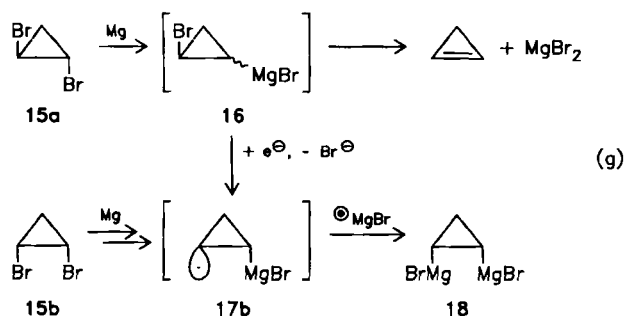
So erfolgreich diese Reaktion zur Darstellung von **10** auch ist – sie läßt sich nach den bisherigen Erfahrungen, von einer Ausnahme abgesehen, nicht auf andere 1,1-Dibromverbindungen übertragen. Zum Beispiel ergeben 1,1-Dibromethan, 1,1-Dibromneopentan und α,α -Dichlortoluol in Ether/Benzol keine nennenswerte Ausbeute an irgendeiner Organomagnesiumverbindung^[35]. Nur aus Dibrom(trimethylsilyl)methan **13** wurden in Diisopropylether 70% der Di-Grignard-Verbindung **14** erhalten^[36]; schon das Zinnanalogon von **13** ergab dagegen komplizierte Reaktionsgemische^[37].



2.1.3. Vicinale Di-Grignard-Verbindungen

Diese Verbindungsklasse hat allen Darstellungsversuchen bisher den größten Widerstand entgegengesetzt, vor allem in der aliphatischen Reihe. Auch in Zukunft dürften die Erfolgsaussichten nicht besonders günstig sein, da die in Gleichung (e) als Beispiel beschriebene β -Eliminierung sowohl durch die Enthalpie als auch durch die Entropie so stark begünstigt ist, daß ein Intermediat wie **4** eine zu kurze Lebensdauer hat, um in einem zweiten Schritt mit der Magnesiumoberfläche zu einer 1,2-Dimagnesiumverbindung (wie **5**) zu reagieren.

Bescheidene Erfolge wurden daher auch nur in solchen Fällen erzielt, in denen es gelang, die schnelle β -Eliminierung drastisch zu verzögern. Das klassische Beispiel in der aliphatischen Reihe ist die Synthese des *cis*-1,2-Di-Grignard-Reagens **18** durch *Wiberg* und *Bartley*^[38], und zwar aus *trans*-1,2-Dibromcyclopropan **15a**. Hier ist die β -Eliminierung aus dem Mono-Grignard-Reagens **16** erschwert, da sie unter Verdopplung der bereits hohen Spannungsenergie des Cyclopropan zum Cyclopropen führt [Gl. (g)].



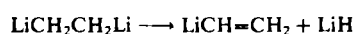
Mehrere Aspekte dieser Reaktion sind bemerkenswert – zunächst natürlich der Befund, daß **18** überhaupt gebildet wird. Die Ausbeute ist niedrig (ca. 10–15%), das Hauptprodukt ist wie in Gleichung (e) das Alken, d. h. Cyclopropen. Auffallend ist weiterhin die Bildung der *cis*-Verbindung **18** aus der *trans*-Verbindung **15a**; *Wiberg* und *Bartley* leiteten die Konfiguration von **18** aus seiner Umsetzung mit CO₂ und mit D₂O ab, bei der sie die erwarteten *cis*-Produkte erhielten. Sie versuchten die Bevorzugung der *cis*-Struktur durch die Formulierung **19** zu deuten, allerdings ohne nähere Begründung.



Wir haben die *Wiberg*schen Experimente nachgearbeitet und im wesentlichen bestätigt^[39]. Darüber hinaus konnten wir aber **18** wegen seiner Schwerlöslichkeit in Diethylether in reiner Form isolieren. Interessanterweise erhöht sich die Löslichkeit durch Zugabe von Magnesiumbromid beträchtlich (siehe Abschnitt 2.2.2), so daß das ¹H-NMR-Spektrum von **18** gemessen und die *cis*-Konfiguration dieser Verbindung direkt ermittelt werden konnte. Schließlich ergab sich, daß **18** auch aus dem *cis*-Dibromid **15b** in vergleichbarer Ausbeute entsteht. Da die Cyclopropyl-Magnesium-Bindung in der Regel konfiguratativ stabil ist^[40], muß die *cis*-Konfiguration von **18** also entweder thermo-

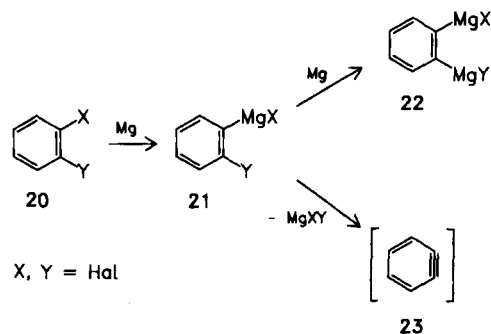
dynamisch stabiler sein, was einigermaßen überraschend wäre (siehe jedoch die Diskussion in Abschnitt 2.2.2), oder aber die Stereochemie wird auf der Stufe der konfigurativen flexiblen Cyclopropylradikale festgelegt^[55]. Hierfür kommt vor allem das Radikal **17b** als letzte Vorstufe für **18** in Betracht [Gl. (g)]. Theoretische Berechnungen zeigen, daß **17b** stabiler ist als sein *trans*-Isomer **17a**^[41]; dadurch gewinnt die Deutung an Glaubwürdigkeit, daß die *cis*-Konfiguration aufgrund kinetischer Faktoren bevorzugt ist.

Es bleibt vorläufig fraglich, ob eine einfache aliphatische 1,2-Dimagnesiumverbindung wie **5** überhaupt synthetisiert werden kann. Ebenso ist unklar, ob sie (thermisch) stabil wäre, denn entsprechende Lithiumverbindungen scheinen sich sehr leicht durch Abspaltung von Lithiumhydrid zu zersetzen^[10].

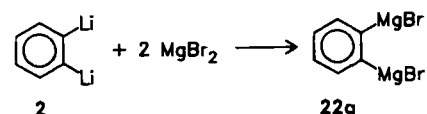


Angesichts dieser Befunde ist die Stabilität von **18** bei Raumtemperatur vermutlich auf zwei Faktoren zurückzuführen: die geringere Neigung des Magnesiums zur Hydridabspaltung und die bereits erwähnte Spannung im Produkt der Abspaltung von Magnesiumbromidhydrid aus **18**. Dieses Produkt wäre eine Grignard-Verbindung des Cyclopropens.

Auch in der aromatischen Reihe könnte man erwarten, daß die β -Eliminierung aus *o*-Dihalogenbenzolen **20** wegen der Bildung der gespannten Arin-Dreifachbindung erschwert ist.



Es hängt von der Art der Halogensubstituenten X und Y ab, welche Produkte entstehen. Die erste Stufe (**20** → **21**) verläuft nur dann befriedigend, wenn X = Br oder I^[42,43]. Die Mono-Grignard-Verbindungen **21** können recht stabil sein, insbesondere mit Y = Cl oder Br^[44,45]. Dies wurde mehrfach zu weiteren Umsetzungen von **21** genutzt^[42–46], doch hat **21** stets eine mehr oder weniger ausgeprägte Neigung zur Abspaltung von Magnesiumhalogenid zum Arin (z. B. **23**), wie vor allem *Wittig* gezeigt hat^[44]. Die Di-Grignard-Verbindungen **22** werden unter günstigen Umständen aus **20** (X = Y = Br^[12,47], X = I, Y = Br^[48]) in 20–40% Ausbeute erhalten. Diese an sich mäßige Ausbeute kann präparativ dennoch interessant sein, da man in Eintopfreaktionen aus dem leicht zugänglichen Ausgangsmaterial **20** zu difunktionellen oder cyclischen Produkten kommen kann. Um reines **22a** zu erhalten, muß man allerdings den Umweg über die Dilithiumverbindung **2** einschlagen^[5].

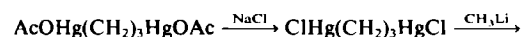
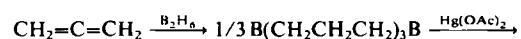


2.1.4. 1,3-Di-Grignard-Verbindungen

Die Chance zur Darstellung einer 1,3-Di-Grignard-Verbindung aus dem Dibromid [Gl. (f)] ist a priori größer als für eine 1,2-Di-Grignard-Verbindung [Gl. (e)]. Die meistens erfolgreich konkurrierende Eliminierung von Magnesiumbromid liefert in beiden Fällen vermutlich etwa den gleichen Enthalpiegewinn, aber die Entropie ist für die 1,2-Eliminierung deutlich günstiger, besonders da sie für eine so ideale Kombination einer starken elektrofugen (MgBr^\oplus) mit einer guten nucleofugen (Br^\ominus) Abgangsgruppe wohl nur geringe Anforderungen an die gegenseitige Orientierung der Gruppen stellt.

Dennoch verliefen alle Versuche zur Darstellung von **7** lange Zeit negativ^[15b,c]. *Zelinsky* und *Gutt* fanden zwar neben Propen als Nebenprodukt eine Di-Grignard-Verbindung; es war jedoch nicht **7**, sondern das Wurtz-Kuppelungsprodukt 1,6-Bis(brommagnesium)hexan **27**^[15c]. Hauptprodukt ist aber immer Cyclopropan. Verallgemeinert kann man sagen, daß die Bildung eines Dreirings aus einem 1,3-Dihalogenid derart glatt verläuft, daß sie sich zu einer vielseitigen Synthese von Cyclopropanen und Heterocyclopropanen entwickelt hat, wobei neben Magnesium auch Zink oder Alkalimetalle verwendet werden.

Auf einem Umweg über Bor- und Organoquecksilberverbindungen gelang *Costa* und *Whitesides* 1977 die erste Darstellung von **7**^[49].



7

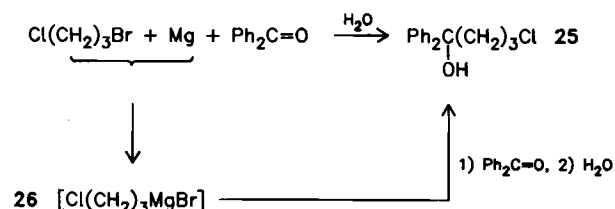


24

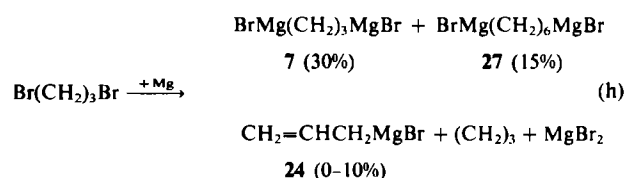
So elegant das Konzept dieser Synthese ist, so empfiehlt es sich doch wegen der Umständlichkeit, der niedrigen Ausbeuten und der zahlreichen Organomagnesium-Nebenprodukte nicht für präparative Anwendungen, obwohl *Costa* und *Whitesides* mit **7** ein Silacyclobutan darstellen konnten^[49].

Eine zufällige Beobachtung führte schließlich doch zu einem Durchbruch in der direkten Synthese von **7**. *F. A. Hartog* hatte in unserem Laboratorium die Barbier-Reaktion^[50] untersucht, unter anderem mit dem Ziel, auch instabile Grignard-Intermediate mit Carbonylverbindungen abzufangen^[51]. So bildete sich z. B. **25** in 6% Ausbeute; diese Verbindung kann als Produkt der Reaktion von **26** mit Benzophenon verstanden werden. Damit war die Möglichkeit angedeutet, daß Verbindungen dieses Typs, zu dem außer **26** auch **6** [Gl. (f)] gehört, zwar nur eine kurze Lebensdauer haben, in dieser Zeit aber weitere intermolekulare Umsetzungen eingehen können.

Mit dieser Erkenntnis sowie dem Nachweis der Existenzfähigkeit von **7**^[49] waren die psychologischen Barrieren beseitigt, die dem Versuch einer direkten Synthese von **7** aus 1,3-Dibrompropan so lange im Wege gestanden hat-

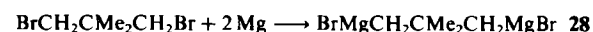


ten^[51,52]. Den ersten schwachen Hoffnungsschimmer bot ein Signal bei $\delta \approx 0$ bis -1 im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches. Es konnte nur von **7** herrühren, aber die Ausbeute lag zunächst unter einem halben Prozent. Durch Variation der Reagentien und der Bedingungen konnte die Ausbeute schließlich auf ca. 30% gesteigert werden [Gl. (h)]^[53].

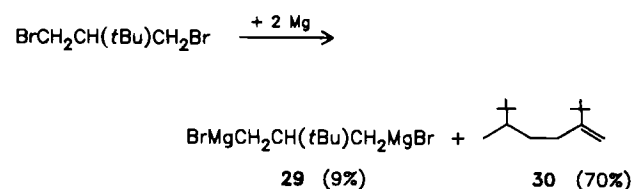


Wichtig für eine hohe Ausbeute an **7** sind eine langsame Reaktionsführung in Diethylether und die Anwendung eines großen Überschusses an Magnesium (das vorzugsweise durch doppelte Sublimation gereinigt und aktiviert sein sollte). Dies gelingt ziemlich mühelos, wenn man das Dibrompropan bei Raumtemperatur in einer abgeschmolzenen Glasapparatur mit Überlaufsystem innerhalb von zwei Tagen zum Magnesium laufen läßt. Auch unter diesen Bedingungen ist Cyclopropan das Hauptprodukt. Ihm sind wenige Prozent anderer Kohlenwasserstoffe beigemischt, nämlich Propen (1.1%), Propan (1.0%), Ethen (0.6%), Methan (0.4%) und Ethan (0.1%), was auf den komplizierten radikalischen Verlauf der Grignard-Reaktion hinweist^[55]. Falls erforderlich, kann **7** bequem durch Behandlung mit THF gereinigt werden (siehe Abschnitt 3).

Der Bereich direkt zugänglicher 1,3-Di-Grignard-Verbindungen hat sich als recht beschränkt erwiesen. Präparativ brauchbar ist noch die Darstellung des 2,2-Dimethylderivats **28**. Die Ausbeute an **28** beträgt zwar nur 10–15%, aber das Reagens ist weitgehend frei von Organomagnesium-Nebenprodukten und kann daher direkt zur Synthese von Metallacyclen verwendet werden; außerdem ist das Ausgangsmaterial bequem zugänglich^[56].

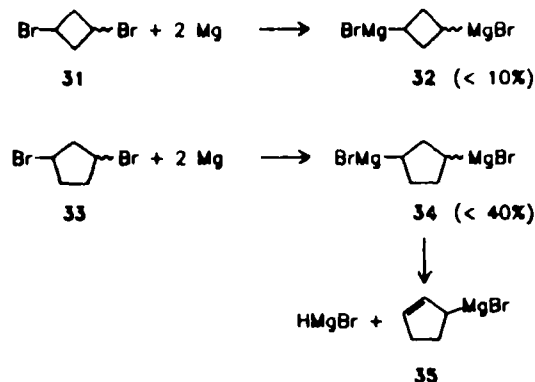


Dagegen verläuft die Bildung der 1,3-Grignard-Reagentien unbefriedigend, wenn sich in 2-Stellung noch ein Wasserstoffatom befindet, wie das Beispiel von **29** (9%) zeigt. Bemerkenswert an dieser Reaktion ist die hohe Ausbeute (70%) des Kohlenwasserstoffs **30**, der direkt im Reaktions-

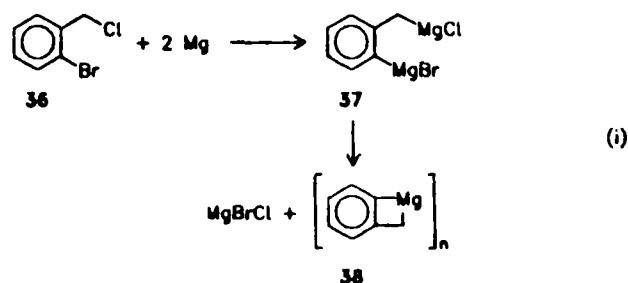


gemisch angetroffen wird und nicht etwa durch Hydrolyse einer Organomagnesiumvorstufe gebildet wird^[56]. Für die Bildungsweise von **30** gibt es noch keine befriedigende Erklärung^[52].

Ebenso hat sich die Erwartung nicht voll erfüllt, durch Verwendung der cyclischen Dibromide **31** bzw. **33** die Dreiringbildung wegen hoher Spannung im Produkt zugunsten der Bildung der Di-Grignard-Verbindungen zurückzudrängen^[52]. Die Produkte **32** bzw. **34** wurden in niedrigen Ausbeuten und zusammen mit mehreren Nebenprodukten erhalten; außerdem zersetzt **34** sich schnell zu **35** (siehe auch Abschnitt 2.2.2).



Kürzlich ist es allerdings gelungen, durch langsame Umsetzung von *o*-Brombenzylchlorid **36** mit Magnesium im Überschuß (sublimiert und auf Korngröße <2 mesh gesiebt) in Tetrahydrofuran das 1,3-Di-Grignard-Reagens **37** in 96–100% Ausbeute zu erhalten. Es disproportioniert sofort gemäß dem Schlenk-Gleichgewicht [Gl. (i)] in Abschnitt 2.2.1). Die Diorganomagnesiumverbindung **38** fällt als schwerlöslicher Niederschlag aus, der durch Dekantieren bequem von allen Verunreinigungen abgetrennt werden kann. Die Ausbeute an isoliertem **38** beträgt 85–90% [Gl. (i)] (vgl. auch Abschnitt 2.2.2).

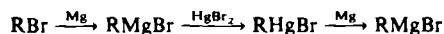


2.1.5. Zwischenbilanz

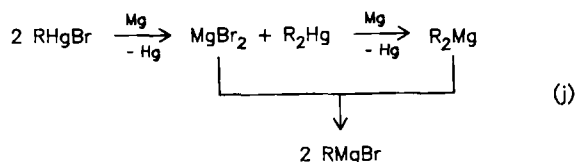
Zusammenfassend können wir feststellen, daß nicht nur die „normalen“ Di-Grignard-Verbindungen direkt aus den entsprechenden Dihalogeniden dargestellt werden können, sondern auch mehrere Verbindungen mit einem oder drei Kohlenstoffatomen zwischen den Organomagnesiumfunktionen. Dagegen sind 1,2-Di-Grignard-Verbindungen Raritäten, und es sieht danach aus, daß sich an dieser Situation nicht so schnell etwas ändern wird.

2.1.6. Di-Grignard-Verbindungen aus Quecksilberverbindungen

Normalerweise kommt der Synthese von Grignard-Verbindungen aus den entsprechenden Quecksilberverbindungen [Gl. (d)] keine präparative Bedeutung zu, da die Quecksilberverbindungen gerade über die Grignard-Verbindungen erhalten werden, wenn man vom Amalgamverfahren absieht. Dennoch kann diese umständliche Reaktionsfolge erforderlich sein, wenn das Grignard-Reagens für Strukturuntersuchungen in hoher Reinheit benötigt wird. Dies gilt immer dann, wenn die Ausbeute bei der Bildung aus dem organischen Halogenid niedrig ist, was bei Dihalogeniden besonders häufig vorkommt.

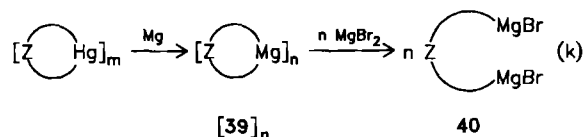


Diese Methode hat zwei Vorzüge: Erstens kann man die zunächst erhaltenen unreinen Grignard-Verbindungen zu stabilen Organoquecksilberbromiden umsetzen, die durch Kristallisation in hoher Reinheit zu erhalten sind. Zweitens verläuft die darauf folgende Umsetzung durch Schütteln mit Magnesium im Überschuß in THF zwar langsam, aber praktisch quantitativ. Mechanistisch vollzieht sich die Reaktion wahrscheinlich zunächst unter Reduktion zur Diorganoquecksilberverbindung, die mit weiterem Magnesium zum Diorganomagnesium reagiert; zwischen diesem und dem vorher gebildeten Magnesiumbromid stellt sich sodann das Schlenk-Gleichgewicht ein [Gl. (j)] (siehe Abschnitt 2.2).



Bei sperrigen Substituenten R ist die zweite Stufe sterisch gehindert, so daß die Reaktion bei der Diorganoquecksilberverbindung stehen bleibt^[58].

Die letzte Stufe von Gleichung (j), die Komproportionierung der Diorganomagnesiumverbindung mit Magnesiumbromid, kann man auch getrennt ausführen. Man setzt dann zum Beispiel eine cyclische Organoquecksilberverbindung zunächst zum Magnesacyclus um und fügt dann die stöchiometrische Menge Magnesiumbromid zu [Gl. (k)].

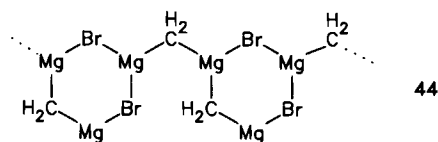


2.2. Struktur und Eigenschaften

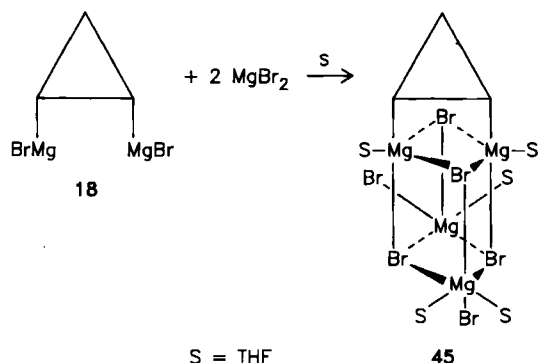
Kristallstrukturen von Di-Grignard-Verbindungen sind nicht bekannt. Die folgenden Ausführungen beziehen sich daher auf Lösungen, vor allem in THF.

2.2.1. „Normale“ Di-Grignard-Verbindungen

Die Struktur der Grignard-Reagentien in Lösung ist kompliziert, da mehrere Gleichgewichte nebeneinander

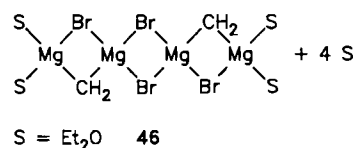
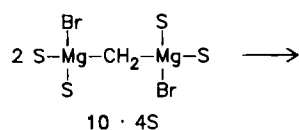


wird Magnesiumbromid genau im Molverhältnis 1:2 verbraucht, so daß man eine Komplexbildung wie z. B. **45**^[39] annehmen muß; für eine solche Struktur sind bei einfacheren Organomagnesiumverbindungen Analogien zu finden^[66].



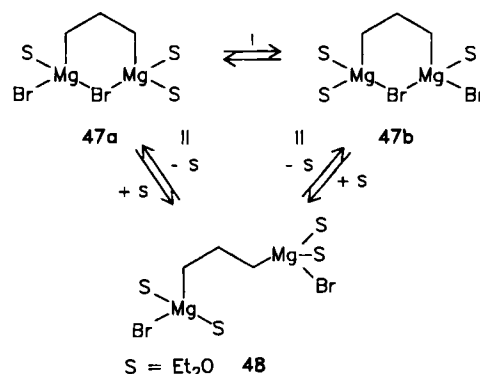
Offenbar dient diese ungewöhnlich starke Komplexbildung mit Magnesiumbromid zur Kompensation der hohen „Konzentration“ negativer Ladung auf engem Raum.

In Diethylether liegt das Schlenk-Gleichgewicht wie erwähnt stark auf der Seite der Organomagnesiumbromide^[62,63]; in diesem Lösungsmittel sind **10**, **18** und **7** (vermutlich mit der angegebenen Struktur) besser löslich. Die Löslichkeit ist jedoch nicht hoch, vor allem von **18** (siehe Abschnitt 2.1.3). Auffallend, und bisher ungeklärt, ist die deutliche Erhöhung der Löslichkeit von **10** in Diethylether/Benzol 1:1. Da das apolare Benzol sonst die Löslichkeit der (polaren) Grignard-Verbindungen herabsetzt, möchte man spekulieren, daß **10** zu einem nach außen relativ apolaren Dimer **46**^[67] aggregiert [Gl. (o)].



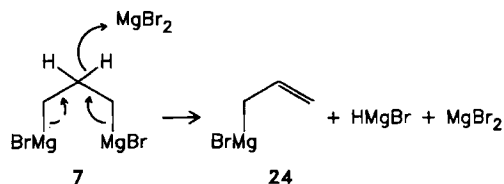
Auch für **7** haben wir in Diethylether eine Neigung zur Bildung der ladungskompensierenden Brombrücken beobachtet^[34,52]. Bei tiefen Temperaturen nimmt man Koaleszenzerscheinungen wahr, die durch das Gleichgewicht zwischen den beiden äquivalenten Strukturen **47a** und **47b** (zusammen 90%) sowie **48** (10%) gedeutet wurden. Das Verhältnis zwischen **47** und **48** ist temperaturunabhängig, das heißt, der Enthalpieunterschied ist null; die Begünstigung von **47** hat also entropische Gründe ($\Delta S = -4.3 \text{ J}$

$\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), wobei die Ringbildung in **47** offenbar durch die Bindung zusätzlicher Lösungsmittelmoleküle **S** in **48** überkompensiert wird.



Da die beiden α -Methylengruppen von **47a** bzw. **47b** sowie die von **48** verschiedene chemische Verschiebungen aufweisen, konnten durch Linienformanalyse die Aktivierungsparameter für die Gleichgewichte I ($\Delta H^\ddagger = 21 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -109 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) und II ($\Delta H^\ddagger = 28 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -117 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) bestimmt werden. Insbesondere die negative Aktivierungsentropie weist darauf hin, daß die Umlagerungen durch den Angriff des Lösungsmittels eingeleitet werden.

Schließlich müssen wir noch kurz auf eine Eigenschaft von **7** eingehen, die die Stabilität und Brauchbarkeit dieser Verbindung etwas beeinträchtigt. In Abschnitt 2.1.4 wurde erwähnt, daß eins der Nebenprodukte bei der Darstellung von **7** sowohl nach Whitesides' als auch nach unserer Methode Allylmagnesiumbromid **24** ist. Nähere Untersuchungen haben gezeigt^[52,53], daß **24** nichts mit der Entstehung von **7** zu tun hat, sondern ein Zersetzungsprodukt von **7** ist.

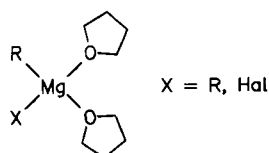


Die Wasserstoffatome am Kohlenstoffatom 2 sind nämlich beidseitig durch die Hyperkonjugation mit den beiden elektronenreichen Kohlenstoff-Magnesium-Bindungen hydridisch aktiviert, so daß Magnesiumbromidhydrid abgespalten werden kann. Magnesiumbromid wirkt hierbei als Lewis-Säure katalytisch; die Zersetzungsgeschwindigkeit von **7** hängt demnach von der MgBr_2 -Konzentration ab. Da die Anwesenheit von MgBr_2 bei beiden Synthesen unvermeidlich ist, findet man also immer mehr oder weniger große Anteile an **24**. Wenn **7** aber nach Gleichung (r) (Abschnitt 3) gereinigt und frei von überschüssigem Magnesiumbromid ist, weist es eine Halbwertszeit von ca. 120 Tagen in Lösung auf und ist somit recht stabil. Wir werden jedoch sehen, daß die doppelte hydridische Aktivität bei manchen Anwendungen sehr störend sein kann. Das 2,2-Dimethylderivat **28** kann naturgemäß kein Hydrid abspalten; es ist daher als solches stabil und zeigt auch bei seinen chemischen Umsetzungen keine ungewöhnlichen Nebenreaktionen.

3. Magnesacyclen

Synthese und Untersuchung von Magnesacyclen sind aus zwei Gründen von Bedeutung. Zum ersten beanspruchen sie grundsätzliches Interesse als metallhaltige Heterocyclen. So kann man zum Beispiel fragen, ob ein Magnesacyclohexan stabil ist und welche Struktur es hat. Zum zweiten ist die Kenntnis der Struktur der Magnesacyclen aber auch unerlässlich, wenn man die Struktur der Di-Grignard-Verbindungen (siehe Abschnitt 2.2) untersuchen will, besonders in THF als wichtigstem Lösungsmittel. Das Dilemma ist nämlich, daß man Grignard-Verbindungen in diesem System wegen des unvermeidlichen Schlenk-Gleichgewichtes [Gl. (l) und (m)] niemals rein erhalten kann. Diese Beschränkung gilt nicht für den anderen Partner des Schlenk-Gleichgewichtes, die Dialkylmagnesiumverbindung; so läßt sich reines $[39]_n$ aus der entsprechenden Quecksilberverbindung darstellen, wie es im ersten Schritt von Gleichung (k) angegeben ist. Eine andere Möglichkeit ist die schon von *Schlenk* entdeckte Methode^[68], das nach Gleichung (l) gebildete Magnesiumbromid als unlöslichen Komplex mit Dioxan auszufällen. Für die präparative Darstellung von Diorganomagnesiumverbindungen ist dieser Weg schneller und bequemer. Er empfiehlt sich jedoch nicht, wenn man für Strukturuntersuchungen sehr reine Verbindungen benötigt. Außerdem ergibt sich bei den Magnesacyclen das zusätzliche Problem, daß im Dioxanniederschlag nicht nur Magnesiumbromid, sondern auch Organomagnesiumverbindungen gebunden oder mitgerissen werden, so daß die Ausbeute an reinen Magnesacyclen in Lösung sehr niedrig ist.

Zunächst ist es nützlich, darauf hinzuweisen, daß normalerweise alle Komponenten des Schlenk-Gleichgewichtes [Gl. (l)] in THF monomer sind. Die starke Nucleophilie des THF-Moleküls gegenüber Magnesium führt bei Organomagnesiumverbindungen meistens zu einem tetrakoordinierten, koordinativ gesättigten Zustand^[11c, 69, 70].



Es war daher überraschend, daß zunächst für Magnesacyclohexan **50** eine starke Neigung zur Dimerisierung [vgl. k_D in Gl. (p)] festgestellt wurde^[63]; nur durch Messungen in sehr verdünnten Lösungen (0.001 bis 0.02 M) konnte das Monomer überhaupt nachgewiesen werden. Aus der Temperaturabhängigkeit des Dimerisierungsgleichgewichtes wurden die thermodynamischen Parameter abgeleitet (Tabelle 2).

Rätselhaft waren an diesem Ergebnis zwei Aspekte: 1) Warum ist Magnesacyclohexan **50** so instabil im Vergleich zum Dimer $[50]_2$? Bei tetrakoordiniertem Magnesium könnte man eine Sechsringstruktur an sich doch durchaus für möglich halten. 2) Wenn **50** schon instabil ist, wieso dimerisiert es dann, ohne weiter zu polymerisieren?

Die Antworten liefert die Röntgenstrukturanalyse von $[50]_2$ (Abb. 1)^[61]. Im Kristall ist die Verbindung dimer. Magnesium ist erwartungsgemäß tetrakoordiniert durch Komplexierung von zwei THF-Molekülen. Die Anordnung ist

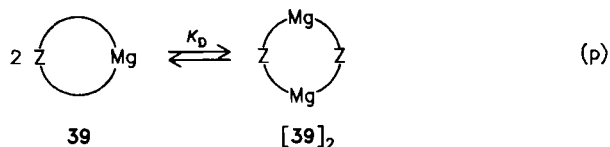


Tabelle 2. Assoziationsverhalten von Magnesacyclen vom Typ **39** in THF [71].

$2\ 39 \rightleftharpoons [39]_2$	Z	n [a]	Lit.
49	$(CH_2)_4$	2	[60, 74]
50	$(CH_2)_5$	1–2 [b]	[61]
51	$(CH_2)_6$	2	[72]
52	$(CH_2)_8$	2	[72]
53	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3$	1–2 [c]	[72]
54	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2$	1	[72]
55	$(CH_2)_5\text{O}(\text{CH}_2)_3$	1	[64, 65]
56	$(CH_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)_4$	1	[65]
57		1	[65]

[a] Assoziationszahl $n = c_f / c_{\text{osm}}$, wobei c_f = formale Konzentration bei 100% Monomer, c_{osm} = osmotisch bestimmte Teilchenkonzentration. [b] $\Delta H_D = -48.0 \pm 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_D = -106.0 \pm 10.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. [c] $\Delta H_D = -48.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_D = -118 \pm 12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

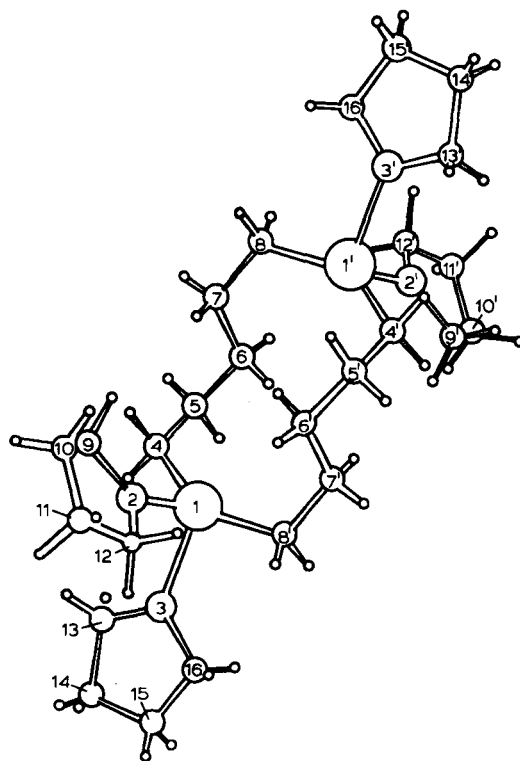


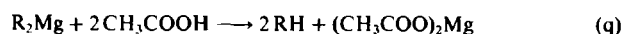
Abb. 1. Struktur von 1,7-Dimagnesacyclododecan $[50]_2$ im Kristall. 1 und 1' symbolisieren die Magnesiumatome, 2, 3, 2', 3' die Sauerstoffatome der vier THF-Moleküle, 4–8 und 4'–8' die Kohlenstoffatome der beiden Pentamethylenketten und 9–16 sowie 9'–16' die Kohlenstoffatome der vier THF-Moleküle.

aber nicht ideal tetraedisch, sondern der C–Mg–C-Winkel ist mit 141.5° sehr stumpf. Je nach Geschmack könnte man sagen, daß die sp -Hybridisierung des Magnesiums (Bindungswinkel 180° , vgl. Zink und Quecksilber!) durch den Ethersauerstoff nur schwach gestört ist, oder daß die Mg–C-Bindung gemäß der Regel von *Bent*^[73] viel stärkeren s -Charakter aufweist als die Bindung von Magnesium mit dem stärker elektronegativen Sauerstoff.

Das Resultat ist jedenfalls ein großer intraanularer Winkel am Magnesium; dieser ist im Sechsring von **50**

nicht, im Zwölfring von $[50]_2$ dagegen sehr wohl ohne Spannung unterzubringen. Die Spannung äußert sich in der exothermen Dimerisierungsenthalpie ($\Delta H_D = -48 \text{ kJ mol}^{-1}$). Der mit der Dimerisierung verbundene Entropieverlust ($\Delta S_D = -106 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) kompensiert diesen Effekt nur zum Teil ($\Delta G_D(25^\circ\text{C}) = -16 \text{ kJ mol}^{-1}$). Sobald aber die treibende Kraft der Spannung im Sechsring durch Dimerisierung zum Zwölfring verschwunden ist, wirkt die Entropiekomponente der weiteren Polymerisation stark entgegen. Übrigens kann man durch Eindampfen von Lösungen von $[39]_2$ und längeres Erwärmen Modifikationen von **39** [Gl. (m)] erhalten, die sich auch durch längeres Schütteln mit THF nur sehr schwer wieder lösen lassen. Offenbar hat hier durch Entzug des komplexierenden THF eine weitgehende Polymerisation zu $[39]_n$ stattgefunden.

Die Ringspannung in **50** wurde auch noch thermochemisch bestätigt. Durch Modellexperimente wurde zunächst festgestellt, daß die Reaktionsenthalpie nach Gleichung (q), bezogen auf eine Kohlenstoff-Magnesium-Bindung, unabhängig vom Rest R stets denselben Wert ($\Delta H = -220 \text{ kJ mol}^{-1}$) hat.



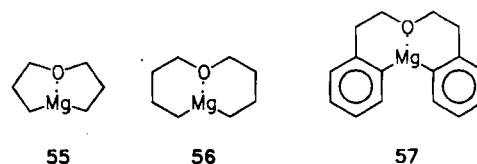
Abweichungen von diesem Standardwert signalisieren besondere Effekte, z. B. Ringspannung. Bei Kenntnis der Gleichgewichtslage für $2 \text{ 50} \rightleftharpoons [\text{50}]_2$ kann man daher aus der experimentell bestimmten Reaktionswärme die Ringspannung in **50** ermitteln unter der berechtigten Annahme, daß $[\text{50}]_2$ spannungsfrei ist. Dabei ergab sich für **50** ein Wert von $\Delta H = -45.4 \pm 6.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, der innerhalb der (in diesem Fall viel größeren) Fehlergrenze sehr gut mit dem aus Assoziationsmessungen erhaltenen Wert $\Delta H = -48.0 \pm 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Tabelle 2) übereinstimmt. Eine ähnliche Gleichgewichtslage und Ringspannung wurde für den anderen benzoanellierten Magnesa-Sechsring **53** ermittelt (Tabelle 2).

Nach dieser ausführlichen Diskussion der Ergebnisse für **50** lassen sich auch die anderen Daten von Tabelle 2 leicht erklären. Zunächst ist völlig klar, daß ein großer C-Mg-C-Valenzwinkel im Fünfring noch mehr Ringspannung erzeugt als im Sechsring; es überrascht also nicht, daß $[\text{49}]_2$ in THF keine Neigung zeigt, in den monomeren Fünfring **49** überzugehen. Im Kristall hat $[\text{49}]_2$ ebenfalls Zehnringstruktur^[74]. Man darf daher annehmen, daß die ausschließlich dimeren Verbindungen $[\text{51}]_2$ und $[\text{52}]_2$ ebenfalls eine Vierzehn- bzw. Zwanzigringstruktur aufweisen. Zunächst überrascht die völlige Dimerisierung von **52**, das als Monomer einen Zehnring wie $[\text{49}]_2$ hätte. Eine eingehende Analyse der Kristallstrukturen von $[\text{49}]_2$ und $[\text{50}]_2$ zeigt jedoch, daß die beiden Oligomethylenketten dieser Verbindungen durch die beiden großen Magnesiumatome ausreichend voneinander getrennt sind und dadurch keine transannuläre van-der-Waals-Abstoßung verursachen können. Der Zehnring von **52** enthielte dagegen nur ein Magnesiumatom, und daher spielt hier, wie bei **51**, die bekannte Spannung mittelgroßer Ringe eine ungünstige Rolle.

Übrigens ist es interessant, darauf hinzuweisen, daß es dem schnellen Austausch der Bindungen von Magnesium zum Kohlenstoff und zum Sauerstoff^[11c] zu verdanken ist, daß die oben erwähnten Systeme immer den thermodyna-

misch günstigsten Zustand aufsuchen können und müssen. Reine Kohlenstoffringe oder Hetero- und Metallacyklen mit stabilen Ringbindungen haben diese Möglichkeit nicht, und daher läßt sich die Spannung in solchen Systemen nur thermochemisch und nicht durch die experimentell an sich einfacheren Assoziationsmessungen bestimmen.

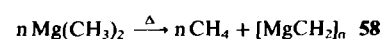
Bemerkenswert sind schließlich noch die letzten vier Verbindungen von Tabelle 2. Im Gegensatz zur allgemeinen Tendenz kommen sie ausschließlich als Monomere vor. Für **54** haben wir noch keine völlig befriedigende Erklärung; wahrscheinlich spielt die durch Benzoanellierung verkleinerte Ringspannung (das heißt das Wegfallen von einigen ungünstigen Wasserstoffwechselwirkungen) eine Rolle (vgl. auch ^[74b]). Bei **55**, **56** und **57** ist es dagegen eindeutig die intramolekulare Koordination, die den monomeren Zustand stabilisiert (siehe auch Abschnitt 2.2.2). Besonders aufschlußreich ist **56**, das ohne Sauerstoffkoordination einen Zehnring wie **52** enthielte. Monomeres **52** ist nicht stabil, wohl aber monomeres **56**, und zwar deshalb, weil es keinen Zehn-, sondern zwei Sechsringe enthält.



Anhand der Reaktionswärmen der Umsetzung von Dialkylmagnesiumverbindungen mit Essigsäure [Gl. (q)] kann man wiederum durch Vergleich mit Standardverbindungen die Stärke der intramolekularen Koordination abschätzen^[65]. Dies ist allerdings nur näherungsweise möglich, da Verbindungen wie **55–57** nicht die dargestellte idealisierte Geometrie haben; vielmehr weisen die Ringsysteme wegen der längeren Mg–C- und Mg–O-Bindungen eine dem Betrag nach nicht bekannte Ringspannung auf. Man kommt auf diesem Wege zu einer Untergrenze von $\Delta H = 90$ und 87 kJ mol^{-1} für die Stärke der Magnesium-Sauerstoff-Bindung in **55** bzw. **56**^[65]. Dieser Wert liegt bedeutend höher als der auf 68 kJ mol^{-1} geschätzte Wert der Magnesium-Sauerstoff-Bindung in $\text{Et}_2\text{Mg} \cdot 2 \text{THF}$, wobei zu bedenken ist, daß THF gegenüber Organomagnesiumverbindungen eine recht starke Base ist.

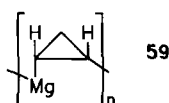
Über Struktur und Eigenschaften der den „kurzen“ Di-Grignard-Verbindungen **10**, **18** und **7** entsprechenden Dialkylmagnesiumverbindungen oder Magnesacyklen ist wenig bekannt. Im allgemeinen sind sie schlecht löslich und scheinen oligomer oder sogar polymer zu sein. Dies ist insofern verständlich, als die Bildung kleinerer Ringe nach den Erfahrungen mit größeren Systemen (Tabelle 2) äußerst unwahrscheinlich ist.

Wie schon in Abschnitt 2.2.3 erwähnt, kann man aus **10** durch Fällern und Auswaschen einen großen Teil des Magnesiumbromids entfernen, doch gelang es auf diesem Wege nicht, bromfreies Methylenmagnesium **58** zu erhalten^[32b]. Dagegen haben Ziegler et al. **58** durch Pyrolyse von Dimethylmagnesium als weißes, unlösliches Pulver dargestellt^[75].

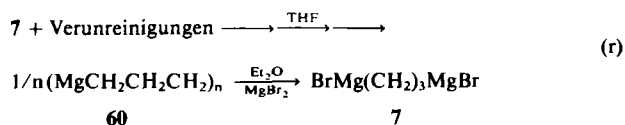


Erwähnenswert ist noch, daß das von uns erhaltene bromhaltige **58** bei manchen Anwendungen bessere Resultate liefert als **10**, z. B. bei der Synthese eines 1,3-Digermacyclobutans^[32b] (siehe Abschnitt 4.2.5).

Auch die Dialkylmagnesiumverbindung **59** aus der Di-Grignard-Verbindung **18** besteht aus einem Gemisch von Oligomeren. Man kann dies aus folgender Beobachtung schließen: Während **59** in THF fast unlöslich ist, löst es sich in $[D_{18}]HMPA$ (Hexamethylphosphorsäuretriämid). Im 1H -NMR-Spektrum von **59** zeigen sich die α -Protonen als breite Bande bei $\delta \approx -1.7$ (Signalbreite ca. 1 ppm). Läßt man die HMPA-Lösung einige Tage stehen, so überlagert sich der Bande eine unsymmetrische schwache Multiplettstruktur; schließlich zersetzt sich die Lösung langsam mit einer Halbwertszeit von ca. 16 Tagen^[39,52]. Wir nehmen an, daß festes **59** polymer oder hoch-oligomer ist; beim Lösen in HMPA bilden sich langsam kleinere oligomere Einheiten $[59]_n$ mit $n > 3$.



Auch die zur Di-Grignard-Verbindung **7** gehörende Dialkylmagnesiumverbindung **60** ist schwerlöslich in THF und kann rein erhalten werden, wenn man das aus 1,3-Dibrompropan hergestellte rohe **7** eindampft und das Magnesiumbromid (und andere Verunreinigungen [Gl. (h)]) mit kleinen Portionen THF auswäscht; große Volumina THF verbieten sich, da sonst zu viel **60** als THF-löslicher Komplex von **7** mit $MgBr_2$ verloren geht (vgl. Abschnitt 2.2.3). Somit ergibt sich ein präparativ einfacher Weg zur Gewinnung von sehr reinem **7**: Das durch Dekantieren von THF erhaltene reine **60**, ein trockenes weißes Pulver, wird mit Magnesiumbromid (im Molverhältnis 1:1) in Diethylether versetzt; da in diesem Lösungsmittel das Schlenk-Gleichgewicht auf der Seite der Grignard-Verbindung liegt (siehe Abschnitt 2.2.1), wird **7** quantitativ zurückgebildet und löst sich auf [Gl. (r)]^[54].



4. Anwendungen von Di-Grignard-Verbindungen

4.1. „Normale“ Di-Grignard-Verbindungen

Wie schon in den Abschnitten 1.2 und 2.1.1 kurz angedeutet, hat man die der direkten Synthese einfach zugänglichen „normalen“ Di-Grignard-Verbindungen mit mehr als vier Kohlenstoffatomen zwischen den Magnesiumfunktionen schon früh zur Synthese acyclischer und vor allem cyclischer Verbindungen verwendet, speziell auf dem Gebiet der Organometallchemie^[11,52]. Neben den bereits erwähnten Synthesen^[24–28] seien daher als subjektiv ausgewählte Beispiele für neuere Entwicklungen die Darstellung metallacyclischer Übergangsmetallverbindungen aus den Arbeitskreisen von Whitesides (Ti^[76], Pt^[77]) und Grubbs (Pt^[78], Ni^[79]) genannt sowie aus unserem Arbeitskreis die

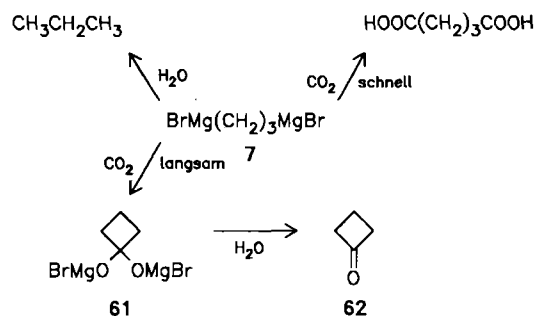
Synthese von Heterocyclen mit Hauptgruppenelementen^[46,80].

4.2. „Kurze“ Di-Grignard-Verbindungen

Das 1,1-Di-Grignard-Reagens **10** ist seit 1926 bekannt^[30], und seine Anwendung in der organischen Synthese wurde mehrfach untersucht^[31,32]. Dagegen wurde, von einer Ausnahme abgesehen^[81], sein Potential für Organometallsynthesen nicht genutzt. Dies gilt naturgemäß auch für die bis vor kurzem unbekannten 1,2- und 1,3-Reagentien. Im Folgenden wollen wir, anders als in den Abschnitten 2 und 3, mit den Anwendungen der 1,3-Di-Grignard-Reagentien **7** und **28** beginnen, da sie zeitlich vor den Anwendungen von **10** liegen und, wie gezeigt wird, konzeptuell zu gewissen Entwicklungen der Chemie von **10** beigetragen haben.

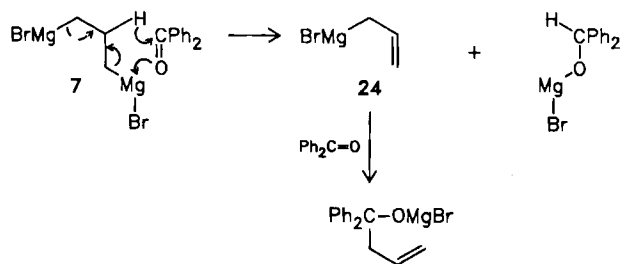
4.2.1. Organische Verbindungen aus 1,3-Di-Grignard-Verbindungen

Zunächst sollen einige Anwendungen von **7** und **28** in der organischen Synthese aufgeführt werden, wobei sich interessante Möglichkeiten, aber auch deutliche Beschränkungen zeigen. **7** reagiert gut mit harten Nucleophilen wie H_2O und CO_2 , wobei wie erwartet Propan bzw. Glutarsäure gebildet wird^[53].

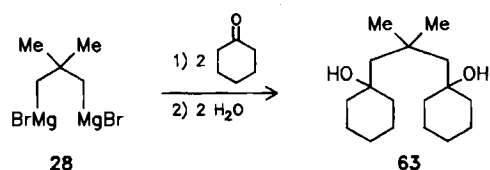


Glutarsäure erhält man nur beim Ausgießen von **7** auf Trockeneis als Hauptprodukt. Beim langsamen Überleiten von gasförmigem Kohlendioxid über **7** tritt die bekannte^[20,24] doppelte Reaktion im Molverhältnis 1:1 ein; dabei entsteht das Magnesiumsalz **61** des Cyclobutanonhydrats, dessen Hydrolyse Cyclobutanon **62** liefert^[82]. Obwohl die Ausbeute an **62** nur ca. 30% beträgt (bezogen auf **7**), ist diese Methode zu seiner Darstellung eine der schnellsten und billigsten. Auch die Ausführung ist einfach, da rohes **7** [Gl. (h)] verwendet werden kann. **61** ist das einzige schwerlösliche Produkt im Reaktionsgemisch, so daß man vor der Hydrolyse alle Nebenprodukte durch Abdekantieren entfernen kann; nach der Hydrolyse von **61** erhält man **62** durch einfache Destillation.

Die größte Beschränkung für die Anwendung von **7** liegt bei der Reaktion mit Carbonylverbindungen, insbesondere mit Ketonen. Hier tritt die doppelte hydridische Aktivierung der β -Wasserstoffatome völlig in den Vordergrund, und man erhält (mit Benzophenon) nur das Reduktionsprodukt Benzhydrol sowie durch Addition des intermediär gebildeten Allylderivats **24** den tertiären Alkohol 1,1-Diphenyl-3-buten-1-ol.

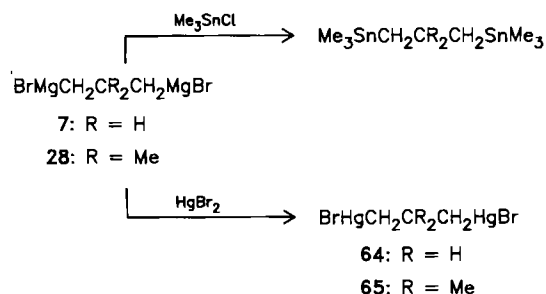


Mit **28** ergeben sich solche Probleme nicht, wie die Reaktion mit Cyclohexanon zum erwarteten Diol **63** zeigt.

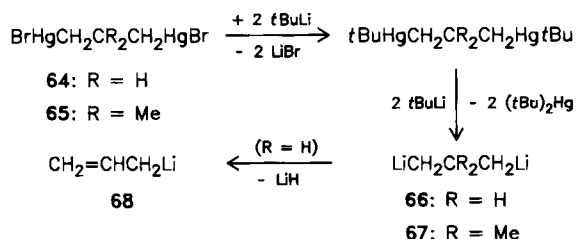


4.2.2. Acyclische 1,3-Dimetallverbindungen aus 1,3-Di-Grignard-Verbindungen

Die Umsetzung von **7** und **28** mit Chlortrimethylstannan und mit Quecksilberbromid verläuft sehr gut und kann zur Ausbeutebestimmung dienen.



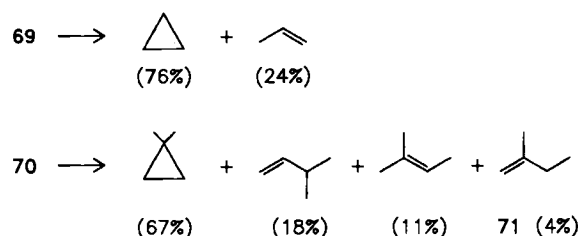
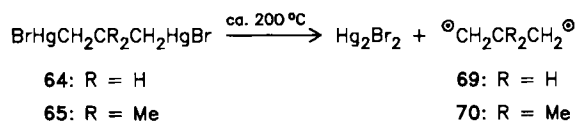
Die 1,3-Bis(bromomercurio)propane **64** und **65** bieten ihrerseits interessante Umsetzungsmöglichkeiten, wie an zwei Beispielen illustriert wird. Die zweistufige Umsetzung mit *tert*-Butyllithium lieferte die 1,3-Dilithiopropane **66** bzw. **67**^[83], die bisher auf anderem Wege nicht zugänglich waren^[10].



Verbindung **66** zeigt die für **7** diskutierte β -Hydridaktivierung in noch stärkerem Maße und spaltet selbst bei -60°C Lithiumhydrid ab, wobei Allyllithium **68** entsteht. Verbindung **67** ist dagegen für eine Organolithiumverbindung in Diethylether außerordentlich stabil, was nach Berechnungen von Schleyer et al. auf einer Struktur mit doppelter Lithiumbrücke beruhen könnte^[8, 84] (vgl. ^[10]).

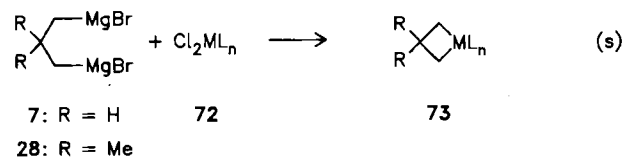
Eine zweite interessante Anwendung von **64** und **65** liegt in der Thermolyse, die unter Abspaltung von Di-

quecksilberdibromid vermutlich zu Trimethylen **69** bzw. seinem 2,2-Dimethylderivat **70** führt^[53, 85]. Interessanterweise weicht das Produktspektrum der so erzeugten Diradikale stark von demjenigen ab, das man normalerweise für **69** und **70** findet^[86]. Dies gilt zum einen für die verhältnismäßig geringe Ausbeute an Cyclopropan(derivat), ganz besonders aber für die ungewöhnliche Bildung von **71**, die vielleicht auf eine 1,2-Methylwanderung zurückzuführen ist. Eine mögliche Erklärung wäre die Entstehung der Diradikale in einem vibronisch angeregten Zustand^[85].



4.2.3. Metallacyclobutane aus 1,3-Di-Grignard-Verbindungen

Metallacyclobutane sind von großem Interesse wegen ihrer Struktur, ihrer Bindungseigenschaften und ihrer postulierten oder erwiesenen Rolle als katalytische Intermediate bei wichtigen industriellen Prozessen, z. B. der Olefinmetathese^[34, 57, 87, 88]. Sie wurden daher intensiv untersucht, doch fehlte bis vor kurzem ein allgemeiner Zugang zu dieser Verbindungsklasse. Hier bietet sich die bei größeren Ringen bewährte Di-Grignard-Route an, die nach Gleichung (s) im Prinzip sowohl mit Hauptgruppen- als auch mit Übergangsmetallchloriden **72** zu Metallacyclobutanen **73** führen sollte.



Wie so oft ist auch diese neue Methode nicht so universell wie man anfangs hoffte. Das größte, aber triviale Problem ist die in manchen Fällen inhärente Instabilität von **73**, z. B. für $\text{M} = \text{Ni}$ ^[89]. Dennoch ist auch in einem solchen Fall der Weg über Gleichung (s) von Nutzen; man kann nämlich mit größerer Wahrscheinlichkeit als sonst postulieren, daß **73** wirklich gebildet wurde, und daß die tatsächlich gefundenen Produkte über **73** entstehen.

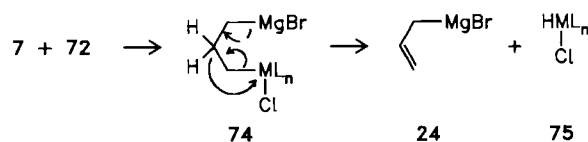


Tabelle 3. Metallacyclobutane vom Typ 73 aus 1,3-Di-Grignard-Verbindungen.

ML _n	R	Ausb. [%]	Lit.
TiCp ₂	H	< 5	[90]
TiCp ₂	Me	89	[90]
ZrCp ₂	H	< 5	[90]
ZrCp ₂	Me	76	[90]
HfCp ₂	Me	57	[90]
VCp ₂	Me	30 [a]	[56]
MoCp ₂	Me	80	[37]
WCp ₂	Me	18	[37]
Re(O)Cp* [b]	Me	50	[91]
Ni(PPh ₃) ₂	Me	(instabil)	[89b]
GeMe ₂	H	96	[54]
GeMe ₂	Me	98	[54]
SnMe ₂	H	10	[52, 92]
SnMe ₂	Me	48	[52, 92]

In diesem Beitrag kann auf die vielen interessanten Aspekte der einzelnen Reaktionen und Verbindungen nicht näher eingegangen werden; dafür sei auf die Originalliteratur (Tabelle 3) verwiesen. Es sei nur kurz angedeutet, daß viele der Metallacyclobutane aus Tabelle 3 zum ersten Mal (Hf) oder sogar ausschließlich (Zr, V, Re, Sn) auf diesem Wege erhalten wurden. Auf diesem Gebiet ist noch viel lohnende Arbeit zu tun.

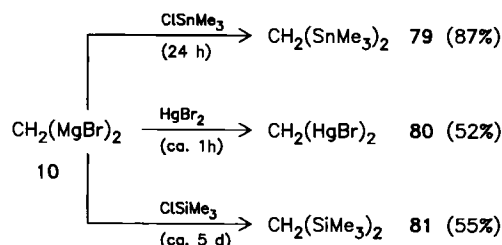
$$2 \begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{MgBr} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{MgBr} \end{array} + \text{MCl}_4 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad / \quad \diagdown \quad / \\ \text{C} \quad \text{M} \quad \text{C} \\ / \quad \diagdown \quad / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array} \quad (t)$$


28

76a: M = Si (50%)
76b: M = Ge (80%)

$$\begin{array}{ccccc}
 \text{Cp}^* \text{TiCp}_2 & \xleftarrow[93\%]{\text{Cp}_2\text{TiCl}_2} & \left[\text{Cp}^* \text{Mg} \right]_n & \xrightarrow[60\%]{\text{Cp}^* \text{ReOCl}_2} & \text{Cp}^* \text{ReCp}^* \text{O} \\
 \text{77} & & \text{38} & & \text{78}
 \end{array}$$

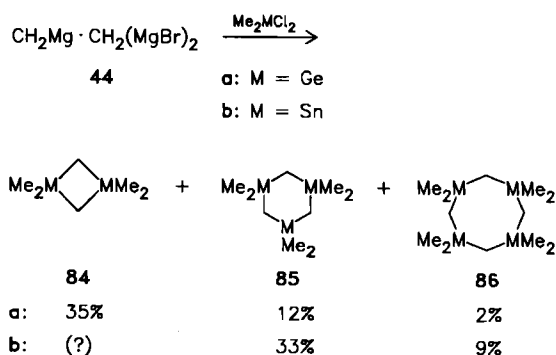
Auf die Möglichkeiten, die das Methylendi-Grignard-Reagens **10** in der organischen Synthese bietet, wurde bereits in Abschnitt 4.2 hingewiesen^[31,32,81]. Auch seine Anwendung zur Darstellung anderer Methylenkomplexe bedarf kaum eines weiteren Kommentars; zum Teil sind solche Verbindungen auch auf anderem Wege zugänglich. Ein gewisses Hindernis ist die im Vergleich zu anderen Grignard-Verbindungen auffallend verringerte Reaktivität von **10**; so gelingt die Darstellung von **79** und **80** zwar ohne weiteres, die von **81** jedoch nur schwer^[32b].



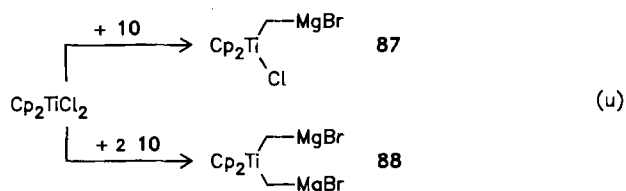
82  $\text{CH}_2(\text{ZnI})_2$ 83

Die Chemie dieser Verbindungen überlappt teilweise mit der von **10**. Es ist daher oft eine Frage kleinerer Nuancen und vor allem der präparativen Zugänglichkeit, welchem Reagens man den Vorzug gibt. Die Entwicklung der kommenden Jahre wird zeigen, welche Variante sich als praktischste erweist; **10** hat dabei wegen der kürzlich verbesserten Darstellung^[33] sicherlich keine schlechte Ausgangsposition.

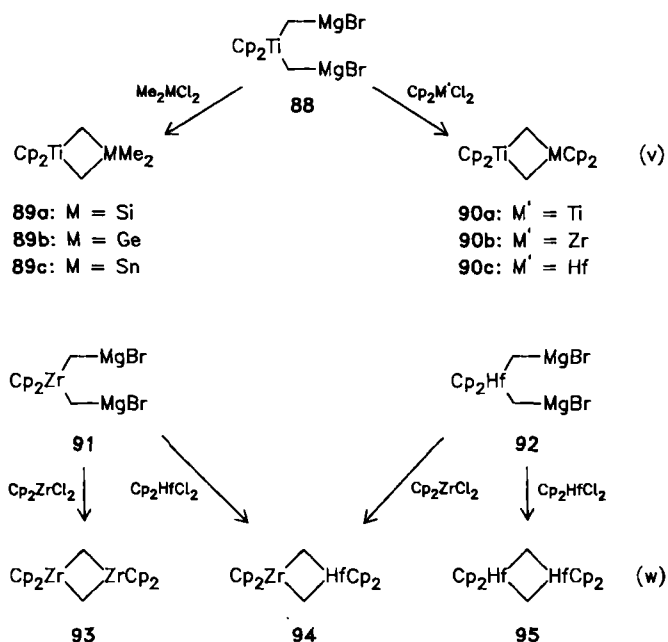
Die Umsetzung von **10** mit Me_2GeCl_2 und Me_2SnCl_2 führte bisher nur beim 1,3-Digermacyclobutan **84a** zum Ziel; es ist nicht sicher, ob das Zinnanalogon **84b** sich nicht bildete oder sich schnell zersetzte^[32b]. Das schwerlösliche, bromidarme Reagens **44** gab merklich höhere Ausbeuten an **84a**. Daneben wurden die an sich ebenfalls interessanten höheren Homologen **85** und **86** erhalten.



Am ausführlichsten sind bisher die Umsetzungen mit Cyclopentadienylderivaten von Titan, Zirkonium und Hafnium untersucht. Man kann, wie am Beispiel von Titanocendichlorid gezeigt [Gl. (u)], eine oder beide Chlorfunktionen mit **10** reagieren lassen, wobei man die Zwischenprodukte **87** bzw. **88** erhält.



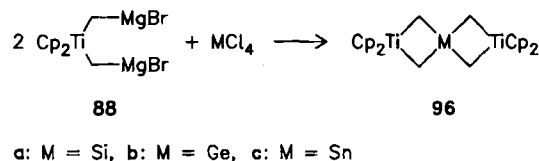
Auf das Verhalten von **87** wird in Abschnitt 4.2.6 näher eingegangen. Verbindung **88** kann als eine 1,3-Di-Grignard-Verbindung betrachtet werden, in der (im Gegensatz zu **7** und **28**) das Kohlenstoffatom 2 durch die Titanocen-Gruppe ersetzt ist. **88** kann auch völlig analog (vgl. Abschnitt 4.2.3) für Vierringsynthesen verwendet werden [Gl. (v)]. Das Gleiche gilt vermutlich analog für **91** und **92**, die man aus Zirconocendichlorid bzw. Hafnocendichlorid erhält [Gl. (w)]^[33].



Von den neun 1,3-Dimetallacyclobutanen in den Gleichungen (v) und (w) waren nur zwei (**89a**^[101] und **90a**^[102]) bereits auf anderem Wege dargestellt worden. Es soll nicht verschwiegen werden, daß manche dieser Verbindungen nur in schlechten Ausbeuten erhalten wurden. Dies gilt z. B. für **89c**, das allerdings als Stannacyclobutan inhärent instabil ist (vgl. ^[92]) und für **94** und **95**, wobei praktische Gründe wie die Löslichkeit von **91** sowie die Verunreinigung des Hafnocendichlorids mit dem Zirkoniumanalogon eine Rolle spielten. Inzwischen hat sich auch gezeigt, daß die publizierten Ausbeuten durch Veränderungen der Reaktionsbedingungen zu verbessern sind, z. B. für **95** von 3,5^[33] auf 24%^[37]. Für eine Diskussion der interessanten Spektren und Bindungsverhältnisse der 1,3-Dimetallacyclobutane sei auf die Literatur verwiesen^[33].

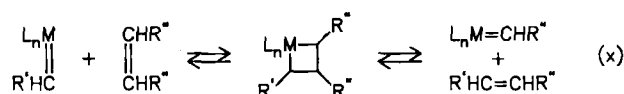
Die Analogie der Reagentien **28** und **88** erstreckt sich auch auf die Synthese der Spiroverbindungen **96**^[103], die

man als doppelte 1,3-Dimetalla-Analoga des doppelten Metallacyclobutans **76** [Gl. (t)] bezeichnen könnte.

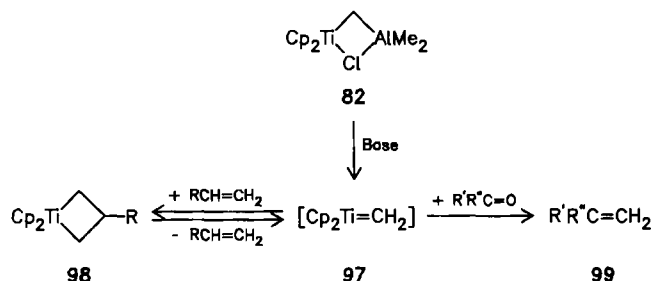


4.2.6. Metallaalkene

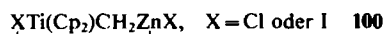
Metallaalkene oder Metall-Carben-Komplexe enthalten das Strukturelement $\text{L}_n\text{M}=\text{CR}_2$ und sind, wie die Metalla-cyclobutane, Gegenstand großen Interesses^[87]. Ein Berührungspunkt zwischen den beiden Verbindungsklassen ergibt sich bei der Olefinmetathese^[88], für die heute allgemein ein Mechanismus nach Gleichung (x) angenommen wird.



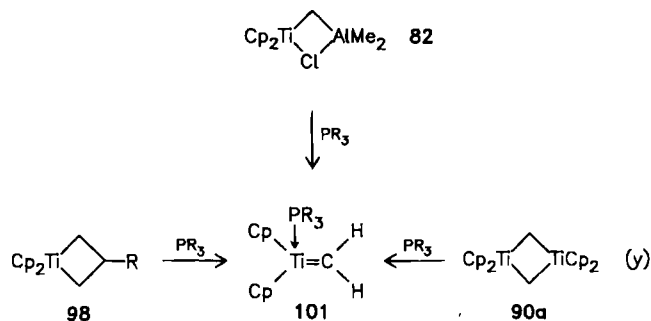
Wie *Tebbe et al.*^[95] und *Grubbs et al.*^[96] gezeigt haben, bietet das *Tebbe-Reagens* **82** einen leichten Zugang zum Titanäthen **97**, das mit Alkenen reversibel zu Titanacyclobutanen **98** oder mit Carbonylverbindungen zu 1-Alkenen **99** abgefangen werden kann.



Das aus dem Dizinkreagens **83** erhaltene Produkt **100**^[97] sowie unser aus **10** hergestelltes **87** [Gl. (u)] reagieren völlig analog wie **82**. Nun ist freies **97** sehr instabil und kommt nur in sehr niedriger Gleichgewichtskonzentration



vor. Man kann **97** aber durch Komplexierung mit tertiären Phosphanen bei niedrigen Temperaturen zu **101** stabilisieren. Für diese Reaktion erwies sich neben **82**^[104] und **98**^[105] auch das nach Gleichung (v) leicht zugängliche **90a** als brauchbares Edukt^[106] [Gl. (y)].



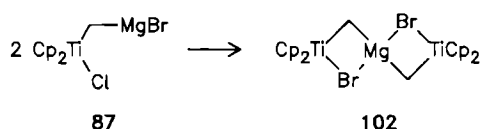
Man könnte Verbindungen des Typs **82**, **87**, **100** und **90a** als „Präcarbene“ oder als durch andere Metallverbindungen stabilisierte Metallaalkene betrachten, wobei als „Stabilisatoren“ Me_2AlCl , MgBrCl , ZnX_2 bzw. $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ (**97**) fungieren. Eine solche Betrachtungsweise wird nicht nur durch die Reaktivität [Gl. (y)] gerechtfertigt, sondern auch durch theoretische Berechnungen^[107] sowie durch Spektren. Sowohl in den ^1H - als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren findet man für die $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe in der Regel sehr starke Entschirmung (Tabelle 4).

Tabelle 4. Chemische Verschiebungen der Methylen-Wasserstoff- und -Kohlenstoffkerne von Methylentitanverbindungen.

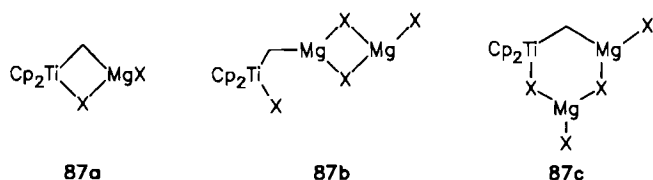
	Verbindung	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	Lit.
82	$\text{ClTi}(\text{Cp}_2)\text{CH}_2\text{AlMe}_2$ [a]	8.49	188	[95]
100	$\text{XTi}(\text{Cp}_2)\text{CH}_2\text{ZnX}$ [b]	8.32	—	[97a]
87	$\text{ClTi}(\text{Cp}_2)\text{CH}_2\text{MgBr}$ [c]	2.93	—	[37]
102	$\text{BrTi}(\text{Cp}_2)\text{CH}_2\text{MgCH}_2\text{Ti}(\text{Cp}_2)\text{Br}$ [b]	9.87	223.3	[37]
90a	$\text{CH}_2\text{Ti}(\text{Cp}_2)\text{CH}_2\text{Ti}(\text{Cp}_2)$ [a]	8.72	235.8	[33, 102]
101 , R = Me	$(\text{PMe}_3)\text{Ti}(\text{Cp}_2)=\text{CH}_2$ [d]	11.83	285.2	[106]
98 , R = H	$\text{CH}_2\text{Ti}(\text{Cp}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ [b]	2.95	76.7	[32, 108]

[a] In $[\text{D}_6]\text{Benzol}$. [b] In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$. [c] In $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}/[\text{D}_6]\text{Benzol}$ 1:1. [d] In $[\text{D}_6]\text{THF}$.

Daß auf diesem Gebiet aber noch manches zu klären ist, folgt aus den abweichenden NMR-Daten für **87**, obwohl seine Struktur in der Form **87a** auf den ersten Blick der von **82** und **100** völlig analog ist. Nach neuesten Ergebnissen^[37] läßt sich **87** überraschenderweise zu **102** umsetzen, wenn man die Lösung von **87** in Ether/Benzol eindampft und den erhaltenen Rückstand in Toluol löst.



Verbindung **102** zeigte nun tatsächlich die erwartete Tieffeldverschiebung der Methylenprotonen (Tabelle 4) und erwies sich auch als sehr gutes Edukt für **97**. Die abweichenden NMR-Daten von **87** sind wahrscheinlich so zu deuten, daß **87** in der überschüssiges Magnesiumhalogenid enthaltenden Ether/Benzol-Lösung eher als **87b** oder **87c** denn als **87a** vorkommt (Ethermoleküle sind der Deutlichkeit halber weggelassen; sowohl Cl als auch Br werden durch X symbolisiert).



Es bleibt aber erstaunlich, daß Strukturen wie **87** und **102** relativ stabil sind, wenn man bedenkt, daß Bindungen des Magnesiums zu Kohlenstoff und Halogen in etherischer Lösung in der Regel schnell gebildet und schnell ge-

öffnet werden^[11c]. Weiterhin ist überraschend, daß sich die Bindungsverhältnisse in diesen auf dem Papier so ähnlichen Verbindungen offensichtlich gravierend unterscheiden, wie man aus den sehr unterschiedlichen NMR-Daten für die Methylenprotonen schließen muß (Tabelle 4). Weitere Untersuchungen werden zweifellos dazu beitragen, die Bindungsverhältnisse in diesen „Präcarbenen“ zu erhel-

Soweit diese Beiträge aus unserem Laboratorium kamen, sind sie vor allem der Begeisterung, dem vorbildlichen Einsatz und dem großen Können meiner Mitarbeiter zu danken, deren Namen in den Literaturzitaten zu finden sind. Ihnen allen bin ich sehr dankbar. Stellvertretend möchte ich als langjährige Mitarbeiter Dr. O. S. Akkerman und Dr. C. Blomberg nennen sowie Herrn Gerrit Schat, der durch unschätzbare experimentelle Fähigkeiten die oft ungemein schwierigen Arbeiten unterstützte und praktische Erfahrungen und Traditionen der Gruppe an viele Generationen von Studenten und Doktoranden weitergegeben hat. Der Stiftung für Chemische Forschung in den Niederlanden (S.O.N.) danke ich für Unterstützung dieser Arbeiten mit Mitteln der Organisation für Wissenschaftliche Grundlagenforschung (Z.W.O.).

Eingegangen am 12. Februar 1987 [A 639]

- [1] G. Wittig, *Angew. Chem.* 70 (1958) 65.
- [2] G. Wittig, R. Ludwig, R. Polster, *Chem. Ber.* 88 (1955) 294.
- [3] G. Wittig, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* 91 (1958) 865.
- [4] L. Vecchiotti, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 63 (1930) 2275.
- [5] G. Wittig, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* 91 (1958) 883.
- [6] Während der Oligomerisationsgrad von 3 nach [5] n=6 ist, ergaben spätere Messungen den Wert n=3: a) D. S. Brown, A. G. Massey, D. A. Wickens, *Acta Crystallogr. Sect. B* 34 (1978) 1695; b) N. A. A. Al-Jabar, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.* 275 (1984) 9.
- [7] a) H. J. S. Winkler, G. Wittig, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 1733; b) R. E. Humphries, N. A. A. Al-Jabar, D. Bowen, A. G. Massey, G. B. Deacon, *J. Organomet. Chem.* 319 (1987) 59.
- [8] P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 151.
- [9] A. Streitwieser, Jr., *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 353.
- [10] A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* 38 (1987) 1.
- [11] Übersichten siehe: a) Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie, Band XIII*, Thieme, Stuttgart 1970–1978; b) J. P. Collman, L. S. Hegedus: *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA (USA) 1980; c) G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1982.
- [12] F. Bickelhaupt in J. J. Zuckerman (Hrsg.): *Inorganic Reactions and Methods, Vol. 10*, VCH, Weinheim, im Druck.
- [13] V. Grignard, C. R. *Hebd. Séances Acad. Sci.* 130 (1900) 1322.
- [14] L. Tissier, V. Grignard, C. R. *Hebd. Séances Acad. Sci.* 132 (1901) 835.
- [15] a) F. B. Ahrens, A. Spaler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 38 (1905) 1296; b) C. A. Bishoff, *ibid.* 38 (1905) 2078; c) Z. Zelinsky, J. Gutt, *ibid.* 40 (1907) 3049.
- [16] W. H. Saunders, Jr., A. F. Cockerill: *Mechanism of Elimination Reactions*, Wiley, New York 1972.
- [17] a) Geromont, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 158 (1871) 370; b) Freund, *Monatsh. Chem.* 2 (1881) 639; c) Gustavson, *J. Pr. Chem.* [2] 62 (1900) 294.
- [18] J. von Braun, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 37 (1904) 3210.
- [19] J. von Braun, A. Steindorff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 38 (1905) 956.
- [20] V. Grignard, G. Vignon, C. R. *Hebd. Séances Acad. Sci.* 144 (1907) 1358; vgl. auch [21].
- [21] Noch früher war offensichtlich die Darstellung des 1,9-Di-Grignard-Reagens aus n-Nonan gelungen: E. E. Blaise, Houillon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [3] 31 (1904) 960. Merkwürdigerweise wird diese Arbeit in der späteren Literatur, abgesehen von der Erwähnung in [19], größtenteils nicht zitiert.
- [22] J. von Braun, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 40 (1907) 4065.
- [23] Man beachte, daß seit der Entdeckung der Grignard-Verbindungen sieben Jahre, seit der von 8 drei Jahre vergangen waren!
- [24] J. von Braun, W. Sobacki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 44 (1911) 1918.
- [25] J. von Braun, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 46 (1913) 1782; 47 (1914) 490.
- [26] S. Hilpert, G. Grüttner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 47 (1914) 186.
- [27] a) S. Hilpert, G. Grüttner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 47 (1914) 177; b) G. Grüttner, M. Wiernik, *ibid.* 48 (1915) 1473; c) G. Grüttner, E. Krause,

- ibid.* 49 (1916) 437, 2666; d) G. Grüttner, E. Krause, M. Wiernik, *ibid.* 50 (1917) 1549; e) vgl. dazu auch das frühe Beispiel der Synthese des 1,1-Dichlorsilacyclohexans [28].
- [28] A. Bygdén, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 48 (1915) 1236.
- [29] M. S. Kharasch, O. Reinmuth: *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice-Hall, New York 1954.
- [30] G. Emschwiller, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 183 (1926) 665.
- [31] F. Bertini, P. Grasselli, G. Zubiani, G. Cainelli, *Tetrahedron* 26 (1970) 1281.
- [32] a) J. W. Bruin, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3935; b) J. W. Bruin, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 288 (1985) 13.
- [33] B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 1.
- [34] F. Bickelhaupt, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 537.
- [35] J. W. Bruin, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [36] B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, M. A. G. M. Tinga, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 6123.
- [37] B. J. J. van de Heisteeg: *Metallacyklen van enkele hoofdgroep- en overgangsmetalen. Eigenschappen en synthese van metalla-alkenen. Dissertation*, Vrije Universiteit Amsterdam 1987.
- [38] K. B. Wiberg, W. J. Bartley, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 6375.
- [39] J. W. F. L. Seetz, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4857.
- [40] H. M. Walborsky, *Tetrahedron* 37 (1981) 1625.
- [41] T. Clark, A. J. Kos, P. von R. Schleyer, W. P. Cofino, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 685.
- [42] I. T. Millar, H. Heaney, *Q. Rev. Chem. Soc.* 11 (1957) 109.
- [43] H. Heaney, *Organomet. Chem. Rev.* 1 (1966) 27.
- [44] G. Wittig, *Angew. Chem.* 69 (1957) 245.
- [45] H. Heaney, F. G. Mann, I. T. Millar, *J. Chem. Soc.* 1956, 4692; 1957, 3930.
- [46] F. Bickelhaupt, C. Jongsma, P. de Koe, R. Lourens, N. R. Mast, G. L. van Mourik, H. Vermeer, R. J. M. Weustink, *Tetrahedron* 32 (1976) 1921.
- [47] O. S. Akkerman, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [48] F. A. Hart, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* 1957, 3939, zit. Lit.
- [49] L. C. Costa, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2390.
- [50] C. Blomberg, F. A. Hartog, *Synthesis* 1977, 18.
- [51] F. A. Hartog: *The Barbier Reaction. A Mechanistic Study. Dissertation*, Vrije Universiteit Amsterdam 1978.
- [52] J. W. F. L. Seetz: *Bifunctionele organometalverbindingen met korte koolstofketens en metallacyclobutanen. Dissertation*, Vrije Universiteit Amsterdam 1983.
- [53] J. W. F. L. Seetz, F. A. Hartog, H. P. Böhm, C. Blomberg, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1497.
- [54] J. W. F. L. Seetz, B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) 319.
- [55] Zum radikalischen Verlauf der Grignard-Reaktion siehe: a) H. M. Walborsky, M. S. Aronoff, *J. Organomet. Chem.* 51 (1973) 31; b) B. J. Schaart, C. Blomberg, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 932; c) H. R. Rogers, C. L. Hill, Y. Fujiwara, R. J. Rogers, H. L. Mitchell, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 217, zit. Lit.
- [56] J. W. F. L. Seetz, B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 275 (1984) 173.
- [57] J. W. F. L. Seetz, B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Mol. Catal.* 28 (1985) 71.
- [58] P. Markies, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [59] M. B. Smith, W. E. Becker, *Tetrahedron* 23 (1967) 4215.
- [60] H. C. Holtkamp, G. Schat, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) 1.
- [61] A. L. Spek, G. Schat, H. C. Holtkamp, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 131 (1977) 331.
- [62] M. B. Smith, W. E. Becker, *Tetrahedron* 22 (1966) 3027.
- [63] H. C. Holtkamp, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 19 (1969) 279.
- [64] C. Blomberg, G. Schat, H. H. Grootveld, A. D. Vreugdenhil, F. Bickelhaupt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 763 (1972) 148.
- [65] F. J. M. Freijee, G. van der Wal, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) 229.
- [66] J. Toney, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* 28 (1971) 5.
- [67] P. Voorbergen, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 40 (1972) 225.
- [68] W. Schlenk, W. Schlenk jun., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 62 (1929) 920.
- [69] A. D. Vreugdenhil, C. Blomberg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 82 (1963) 453, 461.
- [70] F. W. Walker, E. C. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3845.
- [71] In anderen Lösungsmitteln wurden niedrigere Assoziationsgrade angegeben; es ist unklar, ob hier ein Lösungsmittelleffekt vorliegt oder ob experimentelle Schwierigkeiten im Umgang mit den sehr empfindlichen Verbindungen die Ursache sind: B. Denise, J. Ducom, F. J. Fauvarque, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 990.
- [72] F. J. M. Freijee, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) 217.
- [73] H. A. Bent, *Chem. Rev.* 61 (1961) 275.
- [74] a) M. Vallino, *Thèse*, Université de Paris VI 1972; b) es sei jedoch darauf verwiesen, daß $o-C_6H_4(CH_2)_2Mg \cdot 2THF$ im Kristall trimer ist, was mit Bayer-Spannung im Magnesaingan-Skelett erklärt wurde: M. F. Lappert, T. R. Martin, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1959.
- [75] K. Ziegler, K. Nagel, M. Patheiger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 282 (1955) 345.
- [76] J. X. McDermott, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 947.
- [77] J. X. McDermott, J. F. White, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6521.
- [78] C. G. Bielefeld, H. A. Eick, R. H. Grubbs, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2166.
- [79] R. H. Grubbs, A. Miyashita, M. Liu, P. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2418.
- [80] C. Jongsma, J. J. de Kok, R. J. M. Weustink, M. van der Ley, J. Bult-huis, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* 33 (1977) 205.
- [81] M. Koton, T. M. Kiseleva, *Zh. Obshch. Khim.* 35 (1965) 2036.
- [82] J. W. F. L. Seetz, R. Tol, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Synthesis* 1983, 721.
- [83] J. W. F. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6848.
- [84] P. von R. Schleyer, A. J. Kos, E. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7617.
- [85] M. A. G. M. Tinga, B. J. J. van de Heisteeg, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [86] R. G. Bergman in J. K. Kochi (Hrsg.): *Free Radicals, Vol. I*, Wiley, New York 1973, S. 191.
- [87] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Holmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [88] K. J. Irvin: *Olefin Metathesis*, Academic Press, London 1983.
- [89] a) R. H. Grubbs, A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7418; b) H. J. R. de Boer, unveröffentlichte Ergebnisse; c) A. Miyashita, H. Shitara, H. Nohiro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 850, zit. Lit.
- [90] J. W. F. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 248; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 234.
- [91] H. J. R. de Boer, B. J. J. van de Heisteeg, M. Flöel, W. A. Herrmann, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 88; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 73.
- [92] J. W. F. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3336.
- [93] B. J. J. van de Heisteeg, M. A. G. M. Tinga, Y. van den Winkel, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 316 (1986) 51.
- [94] H. J. R. de Boer, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J. M. Wallis, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986) 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 639.
- [95] a) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3611; b) U. Klabunde, F. N. Tebbe, G. W. Parshall, R. L. Harlow, *J. Mol. Catal.* 8 (1980) 37.
- [96] a) J. B. Lee, K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7491; b) S. H. Pine, R. Zahler, D. A. Evans, R. H. Grubbs, *ibid.* 102 (1980) 3270.
- [97] a) J. J. Eisch, A. Piotrowski, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2043; b) A. M. Piotrowski, J. J. Eisch in R. B. King, J. J. Eisch (Hrsg.): *Organometallic Syntheses, Vol. 3*, Elsevier, Amsterdam 1986, S. 16.
- [98] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117; *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 319.
- [99] J. Hibino, T. Okazoe, K. Takai, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5579.
- [100] P. Knochel, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1039, 1043.
- [101] a) W. R. Tikkanen, J. Z. Liu, J. W. Egan, Jr., J. L. Petersen, *Organometallics* 3 (1984) 825; b) W. R. Tikkanen, J. W. Egan, Jr., J. L. Petersen, *ibid.* 3 (1984) 1646.
- [102] K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5922.
- [103] a) M = Si: B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Organometallics* 5 (1986) 1749; b) M = Ge, Sn: siehe [37].
- [104] a) J. Schwartz, K. I. Gell, *J. Organomet. Chem.* 184 (1980) C 1; b) F. W. Hartner, Jr., J. Schwartz, K. I. Gell, *J. Organomet. Chem.* 184 (1980) C 1; c) F. W. Hartner, Jr., J. Schwartz, S. M. Clift, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 640; S. M. Clift, J. Schwartz, *J. Organomet. Chem.* 285 (1985) C 5.
- [105] L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *Organometallics* 5 (1986) 721.
- [106] B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 310 (1986) C 25.
- [107] a) M. M. Francl, W. J. Pietro, R. F. Hout, W. J. Hehre, *Organometallics* 2 (1983) 281, 815; b) T. H. Upton, A. K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1206, zit. Lit.; c) F. Volatron, O. Eisenstein, *ibid.* 108 (1986) 2173, zit. Lit.
- [108] J. B. Lee, G. J. Gajda, W. P. Schaefer, T. R. Howard, T. Ikarya, D. A. Strauss, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7358.