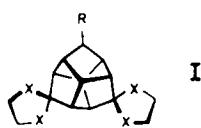


[7] Auf ihren Wert als chirale Hilfsmittel untersucht werden auch mehrere von $(-)$ -1 ($(+)$ -1) abgeleitete Derivate des Typs I ($R = CO_2H$, OH , NH_2 ; $X = O$, NR).



[8] P. E. Eaton, R. A. Hudson, C. Giordano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 978.

[9] U. Schöllkopf, B. Banhidai, H. Fresnelli, R. Mayer, H. Beckhaus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1767.

[10] D. A. Evans, G. L. Carroll, L. K. Truesdale, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 914; W. E. Parham, C. S. Roosevelt, *Tetrahedron Lett.* 1971, 923.

[11] Alle neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse und Spektren (1H , ^{13}C -NMR, IR, MS) charakterisiert. Siehe auch Tabelle 1.

[12] M. Fetizon, M. Jurion, N. T. Anh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 112.

[13] W. Perkow, *Chem. Ber.* 87 (1954) 755; E. M. Gaydou, J.-P. Bianchini, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 3626.

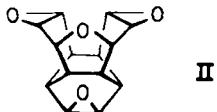
[14] P. E. Eaton, B. Leipzig, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2483.

[15] E. C. Smith, J. C. Barborak, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1433.

[16] A. T. Balaban, C. Delcanu, *Rev. Roum. Chim.* 32 (1987) 271; vgl. J.-P. Melder, F. Wahl, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chimia* 41 (1987) 426.

[17] H.-D. Martin, P. Pföhler, *Angew. Chem.* 90 (1978) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 847.

[18] Identifiziert wurde das unter Spaltung einer der drei bisallylischen C-C-Einfachbindungen entstandene, C_s -symmetrische 3,8,14,18-Tetraoxaoctacyclo[8.7.1.0^{2,4}.0^{5,16}.0^{6,12}.0^{7,9}.0^{11,17}.0^{13,15}]octadecan II ($C_{14}H_{14}O_4$).

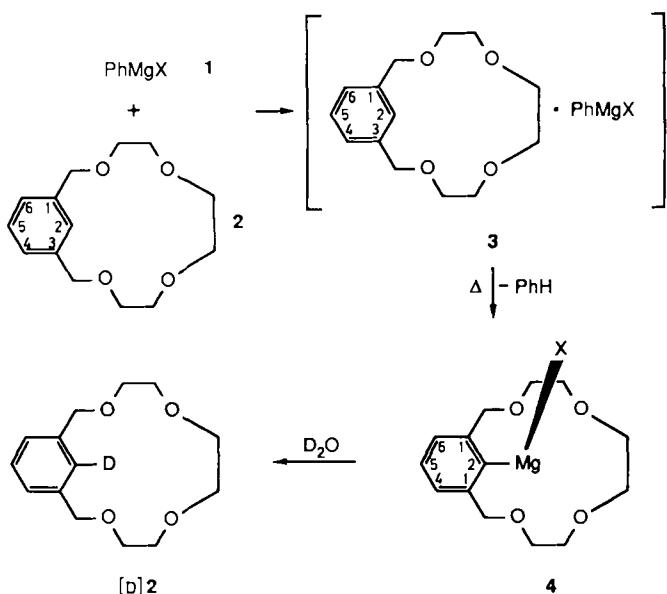


Die Aktivierung von Phenylmagnesiumverbindungen durch Kronenether**

Von Peter R. Markies, Tateo Nomoto, Otto S. Akkerman, Friedrich Bickelhaupt*, Wilberth J. J. Smeets und Anthony L. Spek

In weiten Bereichen der Organometallchemie können Organomagnesium^[1b] und Organolithiumverbindungen^[1c] sich wechselseitig ersetzen. Gewisse Reaktionstypen wie der Halogen-Metall-Austausch^[2] oder der Wasserstoff-Metall-Austausch in Arenen^[3] sind jedoch in der Regel den Organolithiumverbindungen vorbehalten und wurden bei den weniger reaktionsfreudigen Organomagnesiumverbindungen nicht – oder nur unter sehr besonderen Umständen – beobachtet^[4]. Wir fanden nun diese beiden Reaktionstypen unter recht milden Bedingungen auch bei Phenylmagnesiumverbindungen, wenn man deren Reaktivität durch Komplexbildung mit dem Kronenether 2, einem Derivat von [15]Krone-4, steigert.

Beispielsweise verläuft die Metallierung von 2 mit Diphenylmagnesium 1a zu 4a stufenweise über den Kom-



Schema 1. a, $X = Ph$; b, $X = Br$.

plex 3a (Schema 1). In einer Vollglasapparatur^[5] fügten wir unter Rühren die Lösung von 1 mmol 1a in 10 mL Diethylether zu 1 mmol 2; der gebildete farblose Niederschlag wurde durch Abdekantieren der Mutterlauge, Waschen mit zurückdestilliertem Ether und Trocknen im Vakuum gereinigt. Das 1H -NMR-Spektrum^[6] sowie die HCl- und EDTA-Titration^[5] nach Hydrolyse bestätigten seine Zusammensetzung als 3a · 0.75 Et₂O. Bei Raumtemperatur war in [D₆]Benzol gelöstes 3a nach 24 h unverändert. Dagegen reagierte es in [D₈]Toluol bei ca. 80°C innerhalb von 6 h quantitativ (1H -NMR-Spektroskopie) zu 4a und Benzol; 4a wurde durch sein 1H -NMR-Spektrum^[6], durch Deuterolyse zu [D]-2^[7] sowie durch Röntgenstrukturanalyse^[8] charakterisiert. In ähnlicher Weise erhielten wir aus Phenylmagnesiumbromid 1b und 2 die Grignard-Verbindung 4b; diese hatten wir bereits früher aus dem Arylbormid 5 und Magnesium erhalten^[7]. Die Strukturen von 4a (Abb. 1) und 4b^[7] im Kristall stimmen in den wesentlichen Merkmalen überein.

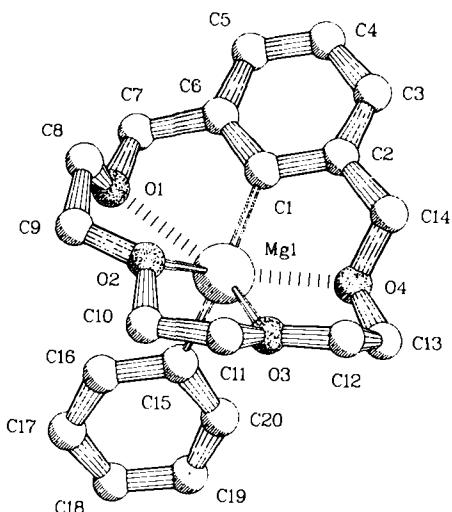


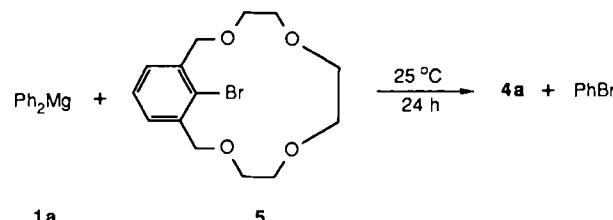
Abb. 1. PLUTON-Abbildung von 4a im Kristall (nur eines von zwei fast identischen Molekülen ist abgebildet). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: MgI-C1 2.127(4), MgI-C15 2.154(4), MgI-O1 2.619(3), MgI-O2 2.183(3), MgI-O3 2.209(3), MgI-O4 2.335(3); C1-MgI-C15 127.8(1), C1-MgI-O2 111.2(1), C1-MgI-O3 125.5(1), C15-MgI-O2 105.6(1), C15-MgI-O3 100.5(1), O2-MgI-O3 71.4(1).

[*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Drs. P. R. Markies, Dr. T. Nomoto, Dr. O. S. Akkerman
Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)

Drs. W. J. J. Smeets, Dr. A. L. Spek
Vakgroep Algemene Chemie, Afdeling Kristal- en Structuurchemie,
Rijksuniversiteit
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

[**] Wir danken Herrn A. J. M. Duisenberg für die Röntgendaten. Diese Arbeit wurde von der Niederländischen Stiftung für Chemische Forschung (SON) mit Mitteln der Niederländischen Organisation für Wissenschaftliche Forschung (NWO) gefördert (P. R. M., T. N., W. J. J. S., A. L. S.).

Bei Organolithiumverbindungen verläuft der Halogen-Metall-Austausch wesentlich leichter als der Wasserstoff-Metall-Austausch. Analoges konnte man auch für Organo-magnesiumverbindungen erwarten. In der Tat reagierte **1a** mit **5** schneller zu **4a** (Schema 2) als mit **2**. Der zunächst aus **1a** und **5** in Diethylether gebildete Niederschlag zeigte nach dem Lösen in $[D_8]$ Toluol schon bei Raumtemperatur sofort $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **4a** und Brombenzol; nach 24 h bei Raumtemperatur war die Umsetzung quantitativ.



Schema 2.

Weitere Untersuchungen müssen den Mechanismus dieser Reaktionen klären. Auf einige interessante Aspekte sei jedoch schon jetzt hingewiesen: 1. Die Umsetzung **1 + 2 → 4 + Benzol** ist sicherlich durch die Polykoordination von Magnesium in **4** thermodynamisch begünstigt. 2. Sterische Effekte spielen eine wichtige Rolle, da bei der Reaktion von **1a** mit dem nächsthöheren Kronenetherhomologen von **2**, einem Derivat von [18]Krone-5, unter vergleichbaren Bedingungen kein Wasserstoff-Metall-Austausch erfolgt, sondern ein metallorganisches Rotaxan entsteht, in dem **1a** fast linear, aber strukturell intakt den Hohlraum des Kronenethers ausfüllt^[9]. 3. Es ist verlockend zu spekulieren, daß bei der Reaktion von **1** mit **2** neben der carbanionischen Aktivierung der Phenylgruppe, die bei Reaktionen von Organolithiumverbindungen dominiert, auch der elektrophile Angriff des durch Polarisation der Mg-C-Bindung von **1** positivierten Magnesiums auf den Benzolring von **2** eine Rolle spielt. 4. Am Beispiel des Halogen-Metall-Austauschs zeigt sich, daß die Reaktivität der Organolithiumverbindungen nur qualitativ, nicht jedoch quantitativ erreicht wird: Organolithiumreagentien tauschen das Bromatom in **5** bei -78°C aus^[10], **1a** erst bei Raumtemperatur. Übrigens ist die direkte Metallierung von **2** mit Organolithiumreagentien nicht möglich, da Ethylenglycolether unter diesen Bedingungen gespalten werden^[10,11].

Die hier beschriebenen Reaktionen sind weitere charakteristische Beispiele für „organolithiumähnliches“ Verhalten von Organo-magnesiumverbindungen unter dem Einfluß der Polykoordination durch Kronenether oder Cryptanden, das auch durch die Addition an Pyridin^[12a] oder durch Etherspaltungen^[9,12b] belegt ist. Sie sind nicht nur mechanistisch, sondern auch präparativ von Interesse, da

2 wesentlich leichter zugänglich ist als das Bromid **5**^[7,10], so daß die Synthese einer Organometallverbindung vom Typ **4** direkt aus der Stammverbindung **2** vorteilhafter ist.

Eingegangen am 28. März 1988 [Z 2679]

- [1] a) G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 1, Pergamon, Oxford 1982; b) W. E. Lindsell in [1a], S. 155; c) J. L. Wardell in [1a], S. 43.
- [2] a) R. G. Jones, H. Gilman, *Org. React.* **NY** **6** (1951) 339; b) H. J. S. Winkler, H. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 696, zit. Lit.; c) H. J. Reich, N. H. Phillips, I. L. Reich, *ibid.* **107** (1985) 4101, zit. Lit.
- [3] a) H. Gilman, *Org. React.* **NY** **8** (1954) 258; b) H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *ibid.* **26** (1979) 1; c) P. Beak, V. Snieckus, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 306; d) G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **105** (1986) 1, zit. Lit.
- [4] a) M. S. Kharash, O. Reinmuth: *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice-Hall, New York 1954; b) H. Gilman, S. M. Spatz, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 1553; c) H. Gilman, A. H. Haubein, *ibid.* **67** (1945) 1033, zit. Lit.; d) L. I. Zakharkin, O. Yu Okhlobystin, K. A. Bilevitch, *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 309; e) H. H. Paradies, M. Görbing, *Angew. Chem.* **81** (1969) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 279.
- [5] A. D. Vreugdenhil, C. Blomberg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **82** (1963) 453, 461.
- [6] 2: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6 , C_6HD_5 , $\delta = 7.30$ als interner Standard): $\delta = 8.51$ (s, 1 H; H2), 7.26 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H; H5), 7.03 (dm, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H; H4,6), 4.61 (d, $^4J = 0.5$ Hz, 4 H; Aryl-CH₂), 3.62 (s, 4 H; C₂H₄), 3.59 (s, 8 H; C₂H₄). – **4a**: 0.75 Et₂O: $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_{10} , C_6HD_5 , $\delta = 7.30$ als interner Standard): $\delta = 8.30$ –8.13 (m, 4 H; Ph–H2,6), 7.77–7.41 (m, 6 H; Ph–H3,4,5), 7.30–7.16 (m, 1 H; H5), 6.95 (dm, $^3J = 7$ Hz, 2 H; H4,6), 4.47 (s, 4 H; Aryl-CH₂), 3.50 (s, 4 H; C₂H₄), 3.42 (q, $^3J = 7$ Hz, $^4J = 0.75$ Hz; OCH₂CH₂), 3.33 (s, 8 H; C₂H₄), 1.26 (t, $^3J = 7$ Hz, 6 \times 0.75 Hz; CH₃), H2 nicht identifiziert. – **4b**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[D_8]\text{Toluol}$, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CHD}_2$, $\delta = 2.32$ als interner Standard): $\delta = 7.99$ (d, $^3J = 7$ Hz, 2 H; Ph–H2,6), 7.40 (dd, $^3J = ^4J = 7$ Hz; Ph–H3,5), 7.28 (t, $^3J = 7$ Hz, 1 H; Ph–H4*), 7.19 (t, $^3J = 7$ Hz, 1 H; H5*), 6.84 (dm, $^3J = 7$ Hz, 2 H; H4,6), 4.44 (AB-Spektrum, $\Delta\delta(\text{AB}) = 0.49$ ppm, $^2J(\text{AB}) = 13$ Hz, 4 H; Aryl-CH₂), 3.32–3.06 (m, 8 H; C₂H₄), 2.70–2.63 (m, 4 H; C₂H₄). Die mit * markierten Zuordnungen sind nicht sicher und müssen eventuell vertauscht werden.
- [7] P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **4a**: $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Mg}$, Raumgruppe P_{2_1}/n , $a = 11.284(1)$, $b = 18.277(2)$, $c = 18.682(2)$ Å, $\beta = 101.50(1)^\circ$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.241 \text{ g cm}^{-3}$. Enraf-Nonius-CAD4F-Diffraktometer (Zr-gefilterte Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å); Direkte Methoden (SHELXS86) und Differenz-Fourier-Techniken; Verfeinerung mit SHELX76 ($R = 0.0479$, $R_w = 0.0483$ für 3037 Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$). Wasserstoffatome auf berechneten Positionen, alle Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England, angefordert werden.
- [9] P. R. Markies, T. Nomoto, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4845; vgl. A. D. Pajerski, G. L. Berg Stresser, M. Parvez, H. G. Richey, Jr., *ibid.* **110** (1988) 4844.
- [10] M. Skowronska-Ptasinska, P. Telleman, V. M. L. J. Aarts, P. D. J. Grootenhuis, J. van Eerd, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 1937.
- [11] a) R. A. Ellison, F. N. Kotsonis, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 4192; b) J. J. Fitt, H. W. Gschwend, *ibid.* **49** (1984) 209.
- [12] a) H. G. Richey, Jr., B. A. King, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4672; b) E. P. Squiller, R. R. Whittle, H. G. Richey, Jr., *Organometallics* **4** (1985) 1154.