

Alkylvanadium- und Alkylniob-Reagenzien, III<sup>[1]</sup>

## Über zwei unkonventionelle Methoden zur Charakterisierung labiler Organübergangsmetall-Komplexe; Anwendungen auf Allylderivate von V<sup>III</sup>, V<sup>V</sup>, Cr<sup>III</sup> und Mn<sup>II</sup>

Thomas Kauffmann\*, Werner Bonrath, Christoph Beirich, Weichang Li, Claudia Pahde, Susanne Raedeker, Barbara Wichmann und Dorothea Wingbermühle

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Correns-Straße 40, D-48149 Münster

Eingegangen am 25. März 1993

**Key Words:** Allyl compounds / Crotyl compounds / Vanadium chlorides, organo / Chromium chlorides, organo / Manganese chlorides, organo

### Alkylvanadium and Alkylniobium Reagents, III<sup>[1]</sup>. – Two Unconventional Chemical Methods for the Characterisation of Labile Transition Metal Complexes; Application to Allyl Derivatives of V<sup>III</sup>, V<sup>V</sup>, Cr<sup>III</sup>, and Mn<sup>II</sup>

Two little known chemical methods, the "Competition Constant Method" and the production of "Ligand Concentration/Product Yield Diagrams", are suitable for the characterisation and identification of allyl and crotyl transition metal species prepared in solution. These methods (Figures 1–6) gave the following results: by transmetallation of 1 or 2 equivalents of allylMgBr with 1 equivalent of VCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, or MnCl<sub>2</sub> and subsequent reaction with ketones, a diallyl (**2**, **23**, **25**) and not a monoallyl derivative of the transition metal reacts with the ketones, suggesting that the equilibrium: 2 allylMCl ⇌ (allyl)<sub>2</sub>M + MCl<sub>2</sub> (M = VCl, CrCl, Mn) lies far to the right hand side. This assumption was confirmed by the IR spectrum

in the case of vanadation of 1 and 2 equivalents of allylMgBr with VCl<sub>3</sub> and corresponds with the observation that by chromation of allylMgBr with 1 equivalent of CrCl<sub>3</sub> ca. 50% of the CrCl<sub>3</sub> remain unaffected although the allylMgBr is completely consumed. Conversely, according to the results of the "Competition Constant Method" vanadation of 1, 2, or 3 equivalents of allylMgBr with VOCl<sub>3</sub> gives three different allyl complexes which are believed to be allylVOCl<sub>2</sub> (**5**), (allyl)<sub>2</sub>VOCl (**6**), and (allyl)<sub>3</sub>VO (**7**). Vanadation of 1 or 2 equivalents of crotylMgBr with 1 or 2 equivalents of VCl<sub>3</sub> gives analogous results to the corresponding reactions with allylMgBr.

Zur Charakterisierung und Strukturaufklärung labiler, schwer isolierbarer Organübergangsmetall-Reagenzien oder in geringer Konzentration vorliegender aktiver Spezies von katalytischen Systemen bleibt die Anwendung *spektroskopischer Methoden* oft unbefriedigend, zumal wenn NMR-Verfahren wegen Paramagnetismus der zu untersuchenden Lösung versagen. Wir erhielten überraschend klare Strukturinformationen bei Anwendung einer von der Arin-Chemie her bekannten chemischen Methode<sup>[3]</sup> auf Allyl- und Crotylübergangsmetall-Spezies (Anwendung dieser Methode auf Methyl-Fe<sup>II</sup>-Katalysatoren siehe Lit.<sup>[2]</sup>). Über die erzielten Ergebnisse sowie über die Anwendung einer neuen chemischen Methode zur Charakterisierung von Organübergangsmetall-Komplexen wird hier zusammenfassend berichtet.

#### A) Konkurrenzkonstanten-Methode

Bei dieser Methode, die zuerst zur Identifizierung und Charakterisierung von Arinen<sup>[3]</sup> und Heterinen<sup>[4]</sup> angewandt wurde, erzeugt man die zu untersuchende reaktive Spezies in Gegenwart von zwei in wechselnden Mengen eingesetzten, als Abfänger wirkenden Substraten A und B und bestimmt gaschromatographisch die Produkte. Auftragen des Mengenverhältnisses der Produkte aus A und B in einem

Diagramm gegen das Mengenverhältnis von A und B führt in der Regel zu einer den Nullpunkt durchlaufenden Geraden (siehe Abb. 1–3), deren Steigung der Konkurrenzkonstanten  $K_k = [\text{Produkt aus A}]/[\text{Produkt aus B}] \cdot [\text{Substrat B}]/[\text{Substrat A}]$  entspricht (Näheres siehe z. B. Lit.<sup>[3]</sup>). Die so ermittelten Konstanten sind ein Maß für die Selektivität und Stoffkonstanten, vergleichbar einem Schmelz- oder Siedepunkt.

#### Anwendung auf Allyl- und Crotylvanadium(III)-Reagenzien

Hirao et al.<sup>[5]</sup> vanadierten analog Lit.<sup>[6]</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether, –78°C) Grignard- und Alkylolithium-Verbindungen, darunter AllylMgBr, mit 1 Äquivalent VCl<sub>3</sub> und erhielten Lösungen von Komplexen der hypothetischen Struktur RVCl<sub>2</sub>, die Aldehyde bei tiefer Temperatur in sekundäre Alkohole, bei ca. 65°C dagegen durch eine der Adduktbildung folgende β-H-Eliminierung in Ketone („Hirao-Reaktion“) überführen. Da die Alkylierungen meist in guter Ausbeute erfolgen, ist klar, daß die eingesetzten Grignard- und Alkylolithium-Verbindungen nicht durch Reduktion von V<sup>III</sup> in eine niedrigere Oxidationsstufe verbraucht werden. In THF sind Verbindungen des Typs RVCl<sub>2</sub>, die sich nach Lit.<sup>[6]</sup> erst bei ca. 0°C zersetzen und wahrscheinlich dimer vorliegen, selbst gegen Aldehyde unreaktiv, was wie bei anderen Lewis-



eine etwa doppelt so hohe Ausbeute lieferte wie der Ansatz 1 AllylMgBr + VCl<sub>3</sub>. Entsprechendes wurde bei den analogen Umsetzungen mit CrotylMgBr beobachtet (Tab. 1). Um die somit nahegelegte Frage zu klären, ob jeweils der Diallylkomplex **2** oder Dicrotylkomplex **4** mit den Carbonylverbindungen reagiert hat, wurden die aus 1 RMgBr + VCl<sub>3</sub> und 2 RMgBr + VCl<sub>3</sub> (R = Allyl, Crotyl) erhaltenen Reaktionslösungen in getrennten Versuchsreihen nach Schema 3 mit Acetophenon (**9**) und Cyclohexanon (**18**) umgesetzt, wobei das 9/18-Verhältnis variiert wurde. Graphisches Auftragen des gaschromatographisch ermittelten Molverhältnisses der gebildeten Produkte (Allylderivate **11** und **19**; Crotylderivate **20** und **21**) führte zu Geraden (Abb. 1), aus deren Steigung sich sowohl für die beiden Allylreagenzien ( $K_k = 2.15$  und  $1.98$ ) als auch für die beiden Crotylreagenzien ( $K_k = 2.97$  und  $2.90$ ) jeweils nahezu die gleiche Konkurrenzkonstante ergab. Somit war kaum zweifelhaft, daß jeweils das gleiche Allyl- bzw. Crotylvanadium(III)-Reagenz mit den beiden Ketonen reagiert hatte. Wegen der bei den Ansätzen 2 RMgBr + VCl<sub>3</sub> (R = Allyl, Crotyl) etwa doppelt so hohen Produktausbeute (siehe Legende von Abb. 1) im Vergleich zu den entsprechenden Ansätzen 1 RMgBr + VCl<sub>3</sub> muß es sich hierbei um eine Diallyl- bzw. Dicrotyl-Spezies handeln, wenn man von der unwahrscheinlichen Möglichkeit höherer Allyl- oder Crotylvanadium-Spezies absieht. Diese Befunde legen nahe, daß das Gleichgewicht 2 AllylVCl<sub>2</sub> (**1**)  $\rightleftharpoons$  (Allyl)<sub>2</sub>VCl (**2**) + VCl<sub>3</sub> sowie das entsprechende Gleichgewicht zwischen **3** und **4** ganz auf der rechten Seite liegt. Dies wird durch die im Abschnitt B, Abb. 5, gezeigten „Ligandkonzentration-Produktausbeute-Diagramme“ gestützt und durch das IR-Spektrum ( $-55^\circ\text{C}$ ) der aus 1 AllylMgBr + VCl<sub>3</sub> und 2 AllylMgBr + VCl<sub>3</sub> erhaltenen Reaktionslösungen erhärtet, da nahezu identische Spektren erhalten wurden. Hiraos Annahme<sup>[5]</sup>, aus 1 AllylMgBr + VCl<sub>3</sub> würde die Monoallylverbindung **1** entstehen, dürfte daher nicht zutreffen. Das Reagenz der Hiraoreaktion ist mit hoher Wahrscheinlichkeit die Diallylverbindung **2**.

Die erwähnten IR-Spektren zeigen jeweils eine mittelstarke Bande bei  $\nu = 1630$  (C=C-Valenzschwingung einer freien CC-Doppelbindung) und  $1490\text{ cm}^{-1}$  (C=C-Valenzschwingung einer koordinierten CC-Doppelbindung). Die Zuordnung erfolgte nach Lit.<sup>[15]</sup> Zwei entsprechende Banden ( $1638$  und  $1490\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt das IR-Spektrum der aus 2 CrotylMgBr + VCl<sub>3</sub> erhaltenen Reaktionslösung. Demnach enthalten die untersuchten Reagenzien pro Vanadiumatom jeweils eine freie und eine koordinierte Allyl- bzw. Crotylgruppe, wobei unklar ist, ob die koordinierte Gruppe wie in Tetraallyldichrom(II)<sup>[16]</sup> und Tetraallyldimolybdän(II)<sup>[16]</sup> verbrückend ( $\mu$ -Allyl;  $\mu$ -Crotyl) oder aber nicht verbrückend vorliegt. Im Zusammenhang mit dem Nachweis von zwei unterschiedlichen Gruppen sei erwähnt, daß **2** und **4** immer nur eine Allyl- bzw. Crotylgruppe auf Aldehyde und Ketone übertragen.

#### Anwendung auf Allylvanadium(V)-Reagenzien

Angeregt durch den Befund, daß VOCl<sub>3</sub> mit 3 Äquivalenten Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>MgBr zu (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>VO, einer bis mindestens  $70^\circ\text{C}$  stabilen Verbindung, reagiert<sup>[17]</sup>, studierten wir die Vanadierung von AllylMgBr mit VOCl<sub>3</sub><sup>[18]</sup>. Bei den Umsetzungen nach Schema 1 mit 1, 2 und 3 Äquivalenten

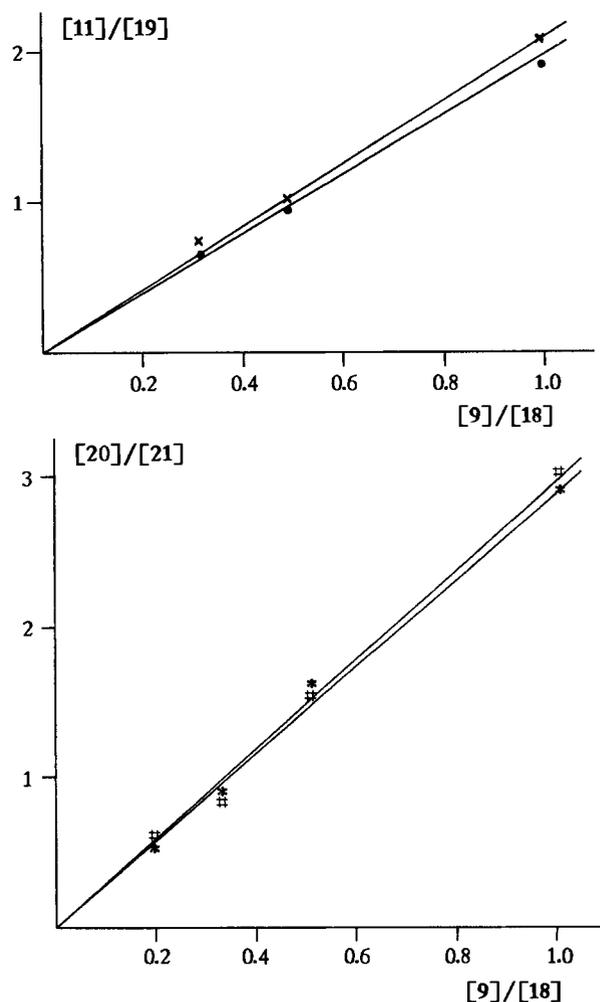
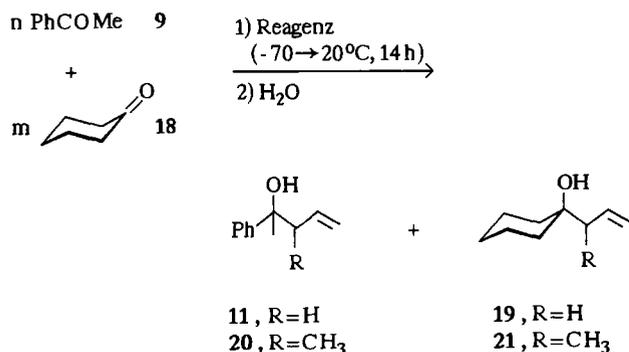


Abb. 1. Konkurrenzreaktionen nach Schema 3 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether der Ansätze 1 AllylMgBr + VCl<sub>3</sub> (x) und 2 AllylMgBr + VCl<sub>3</sub> (•) (Ausbeute  $\Sigma$  **11** + **19**: 25–26 bzw. 49–52%) sowie 1 CrotylMgBr + VCl<sub>3</sub> (#) und 2 CrotylMgBr + VCl<sub>3</sub> (\*) (Ausbeute  $\Sigma$  **20** + **21**: 13–16 bzw. 23–29%)

AllylMgBr (THF/Ether,  $-35^\circ\text{C}$ ) wurde der völlige Verbrauch der Grignard-Verbindung durch den negativen Gilman-Test<sup>[9]</sup> nachgewiesen. Bei der näher untersuchten Reaktion 3 AllylMgBr + VOCl<sub>3</sub> zeigte zusätzlich der Aldehyd-Keton-Test mit dem Substratpaar Benzaldehyd/Acetophenon (analog Schema 2 [A]; THF/Ether,  $-35$  bis  $+20^\circ\text{C}$ , 14 h) die Bildung einer hochselektiven Allylverbindung an (99:1-aldehydselektiv, während AllylMgBr 70:30-aldehydselektiv reagierte)<sup>[18]</sup>. Daß Reduktion des V<sup>V</sup> eintrat, ist zumindest für die Anwendung von 1 Äquivalent AllylMgBr unwahrscheinlich, da eine allylierende Spezies entstand. Auch die hohe Thermostabilität des oben erwähnten Trimethylsilyl-Derivats spricht gegen Reduktion.

Wir wandten die Konkurrenzkonstanten-Methode auch auf die aus VOCl<sub>3</sub> erhaltenen Allylierungsprodukte an. Umsetzungen nach Schema 3<sup>[8a]</sup> führten zum Diagramm von Abb. 2, dessen durch den Nullpunkt führende drei Geraden zeigen, daß 3 Allylspezies unterschiedlicher Selektivität ( $K_k = 3.64$ ;  $2.43$ ;  $1.92$ ) entstanden sind, bei denen es sich um die Mono- (**5**), Diallyl- (**6**) und Triallylverbindung (**7**) oder entsprechende Assoziate handeln dürfte.

Schema 3. Anwendung der Konkurrenzkonstanten-Methode durch Umsetzungen nach 2.2. im Experimentellen Teil. Ergebnisse: Abb. 1–3 und dazugehörige Le-



Das IR-Spektrum (0°C) der aus 3 AllylMgBr + VOCl<sub>3</sub> erhaltenen Reaktionslösung (THF/Ether) zeigt nur die C=C-Valenzschwingungsbande freier CC-Doppelbindungen ( $\tilde{\nu} = 1635 \text{ cm}^{-1}$ ; Zuordnung nach Lit.<sup>[15]</sup>), dagegen keine Bande von koordinierten CC-Doppelbindungen (bei 1500–1550 cm<sup>-1</sup> zu erwarten)<sup>[15]</sup>. Die starke Bande bei 960 cm<sup>-1</sup> entspricht lagemäßig der V=O-Valenzschwingungsbande (952 cm<sup>-1</sup>) von (MeO)<sub>3</sub>VO<sup>[19]</sup>, das laut Röntgenstrukturanalyse<sup>[20]</sup> als (MeO)<sub>2</sub>(O)V(μ-MeO)<sub>2</sub>V(O)(OMe)<sub>2</sub> vorliegt, und wird daher ebenfalls einer V=O-Valenzschwingung zugeordnet. Die erhaltenen Daten sind mit Struktur 7 vereinbar.

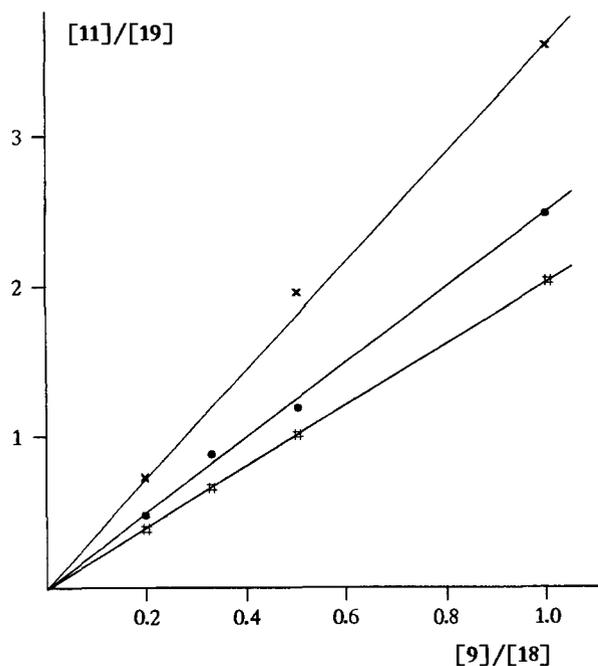
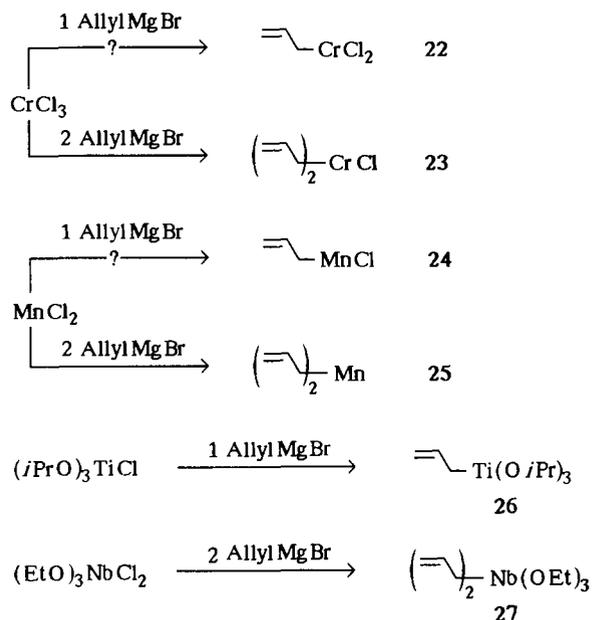


Abb. 2. Konkurrenzreaktionen nach Schema 3 in THF/Ether der Ansätze 1 (x), 2 (●) und 3 AllylMgBr + VOCl<sub>3</sub> (♯). Ausbeute Σ **11** + **19**: (x) 14–21%, (●) 22–28%, (♯) 72–77%

### Anwendung auf Allylchrom(III)- und Allylmangan(II)-Reagenzien

Ein klarer Hinweis auf die stark bevorzugte Bildung der Diallylchromverbindung **23** gegenüber der Monoallylverbindung **22** wurde erhalten, als 1 Äquivalent AllylMgBr in THF bei -30°C mit CrCl<sub>3</sub> umgesetzt wurde<sup>[8b]</sup>. Da, anders

Schema 4. In-Situ-Synthese von Allylübergangsmetall-Reagenzien nach 1.4.–1.7. im Experimentellen Teil



als bei der Reaktion 1 AllylMgBr + VCl<sub>3</sub>, eine gut lösliche Allylverbindung entstand, konnte filtriert und durch Auswiegen des Filtrerrückstands festgestellt werden, daß nahezu 50% des CrCl<sub>3</sub> unverbraucht waren, obgleich das AllylMgBr vollständig reagiert hatte (negativer Gilman-Test<sup>[9]</sup>). Bei den Reaktionen 1 AllylMgBr + MnCl<sub>2</sub> und 2 AllylMgBr + MnCl<sub>2</sub> bei -30°C<sup>[8c]</sup> wurde durch die Ergebnisse der in Abschnitt B vorgestellten Methode (Abb. 6) sehr wahrscheinlich gemacht, daß jeweils die Diallylverbindung **25** entsteht. Wir wandten auch in diesen Fällen durch Transmetallierungen nach Schema 4 und anschließende Umsetzungen nach Schema 3 die Konkurrenzkonstanten-Methode an. Die Erwartungen wurden voll bestätigt, denn nach den gefundenen  $K_k$ -Werten - 1.68 und 1.73 bei den Chromderivaten sowie 1.45 und 1.48 bei den Manganderivaten (Abb. 3) - hatte jeweils die gleiche Allylchrom- bzw. Allylmanganverbindung reagiert, und die Ausbeuten der Allylierungsprodukte **11** und **19** waren bei den Ansätzen 2 AllylMgBr + MCl<sub>2</sub> (M = CrCl, Mn) erwartungsgemäß etwa doppelt so hoch wie bei den Ansätzen 1 AllylMgBr + MCl<sub>2</sub> (M = CrCl, Mn) (siehe Legende von Abb. 3).

Die Diallylchromverbindung **23** reagierte beim analog Schema 2 durchgeführten Aldehyd-Keton-Test mit je 1 Äquivalent Benzaldehyd und Cyclohexanon sehr unselektiv<sup>[8b]</sup> (Ausbeute 38% **10** und 43% **22**; THF/Ether, -20°C; 2h). Dieses Verhalten kontrastiert mit der hohen Aldehydselektivität der Allylvandiumverbindungen **2**, **4** und **7**, erinnert aber an die relativ schwache Aldehydselektivität der Allyltitanverbindung **26**<sup>[12]</sup>.

### B) Erstellung von „Ligandkonzentration-Produktausbeute-Diagrammen“

Die Reaktivität von Übergangsmetall-Reagenzien und Katalysatoren kann, wie bereits Reppe et al.<sup>[21]</sup> am Beispiel ihrer Cyclooctatetraen- und Benzol-Synthese gezeigt haben, durch Zusatz potentieller Liganden drastisch verändert wer-

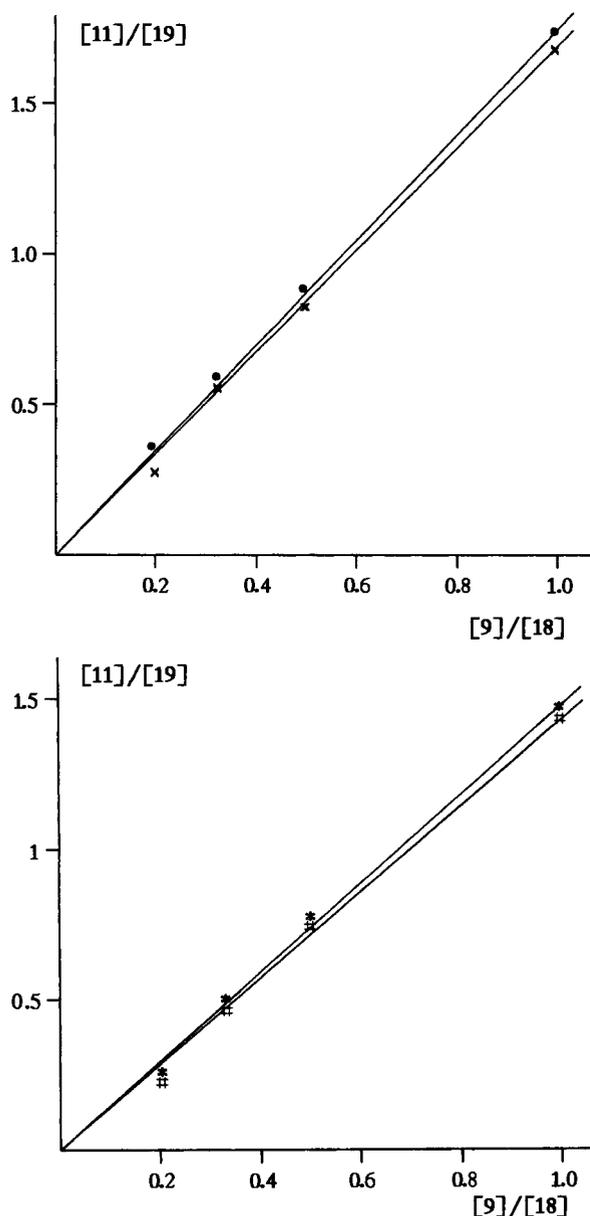
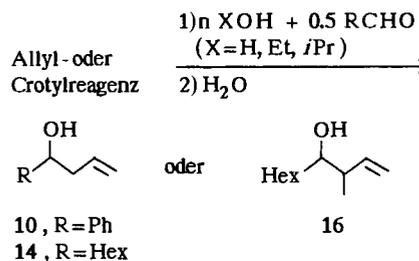


Abb. 3. Konkurrenzreaktionen nach Schema 3 in THF/Ether der Ansätze 1 AllylMgBr + CrCl<sub>3</sub> (x) und 2 AllylMgBr + CrCl<sub>3</sub> (●) (Ausbeute Σ 11 + 19: 16–22 bzw. 45–47%) sowie 1 AllylMgBr + MnCl<sub>2</sub> (#) und 2 AllylMgBr + MnCl<sub>2</sub> (\*) (Ausbeute Σ 11 + 19: 36–40 bzw. 75–80%)

den. Heimbach et al.<sup>[22]</sup> studierten mit dem Ziel der Katalysatorsteuerung den Einfluß einer kontinuierlichen Änderung der Konzentration potentieller Liganden auf katalytische Systeme und gelangten zu sogenannten „Ligandkonzentration-Steuerungskarten“. Das gleiche Prinzip kann zur Charakterisierung und Identifizierung labiler und daher nur in Lösung dargestellter Organoubergangsmetall-Verbindungen angewandt werden: Wir beobachteten besonders starke Reaktivitätsänderungen, als nucleophile Allylübergangsmetallkomplexe in THF/Ether bei tiefer Temperatur mit steigenden Mengen eines *Alkohols oder Wasser* versetzt und die nucleophilen Spezies mit einem Aldehyd abgefangen wurden<sup>[8c–8e,23]</sup>. Durch gaschromatographische Produktbestimmung wurden „Ligandkonzentration-Produktausbeute-Diagramme“ erhalten, die diagnostischen Wert besitzen, besonders wenn die darin aufgezeichneten Meßkurven ein Minimum und ein Maximum aufweisen. Solche gut reproduzierbaren Kurven wurden zu-

Schema 5. Gleichzeitige Umsetzung von Allyl- oder Crotylreagenzien mit einem potentiellen Liganden (Alkohol oder Wasser) und einem Aldehyd zur Erstellung von Ligandkonzentration-Produktausbeute-Diagrammen nach 2.3. im Experimentellen Teil. Ergebnisse: Abb. 4–6



tration-Produktausbeute-Diagramme“ erhalten, die diagnostischen Wert besitzen, besonders wenn die darin aufgezeichneten Meßkurven ein Minimum und ein Maximum aufweisen. Solche gut reproduzierbaren Kurven wurden zu-

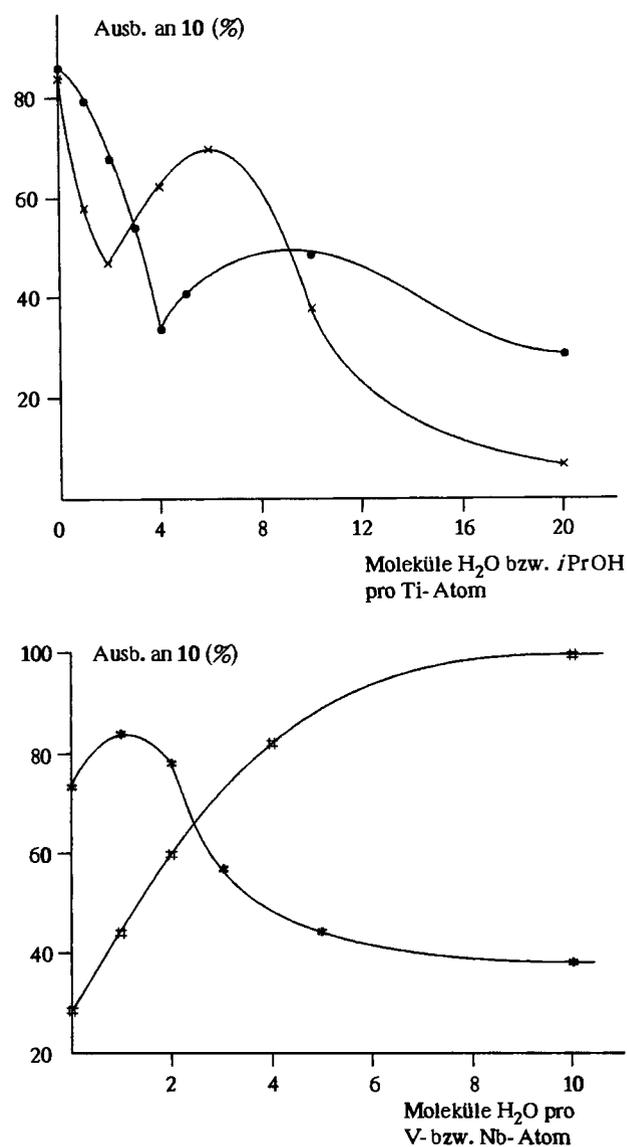


Abb. 4. Reaktionen nach Schema 5 in THF/Ether von AllylTi(OiPr)<sub>3</sub> (26) mit  $n$  H<sub>2</sub>O + 0.5 PhCHO (x) oder  $n$  iPrOH + 0.5 PhCHO (●) sowie von (EtO)<sub>3</sub>NbCl<sub>2</sub> (27) (#) und (Allyl)<sub>2</sub>VOCl (6) (\*) jeweils mit  $n$  H<sub>2</sub>O + 0.5 PhCHO

erst bei Umsetzungen mit Allyltriisopropoxytitan (**26**) erhalten<sup>[8d]</sup> (Abb. 4). Die gefundene relativ hohe Resistenz von **26** gegen protische Zusätze überraschte dabei nicht, da bekannt war, daß Allylkomplexe von Ni, Pd und Pt gegen Alkohole und Wasser unerwartet stabil sind<sup>[15]</sup>.

Bei entsprechenden Versuchsreihen mit den aus 1 AllylmgBr + VCl<sub>3</sub> und 2 AllylmgBr + VCl<sub>3</sub> (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether) erhaltenen Reaktionslösungen diente als protischer Zusatz Ethanol und als Aldehyd Heptanal. Der sehr ähnliche Verlauf der erhaltenen beiden Kurven, bei denen Minimum und Maximum jeweils an der gleichen Stelle liegen, und die etwa doppelte Produktmenge beim Ansatz 2 AllylmgBr + VCl<sub>3</sub> gegenüber dem Ansatz 1 AllylmgBr + VCl<sub>3</sub> erlauben den Schluß, daß jeweils die Diallylverbindung **2** reagiert hat. Entsprechende Versuche mit 1 CrotylmgBr

+ VCl<sub>3</sub> und 2 CrotylmgBr + VCl<sub>3</sub> führten zu analogen Ergebnissen: Auch hier wird das Ausbeuteminimum und -maximum bei Zusatz von 1 bzw. 2 Äquivalenten Ethanol pro VCl<sub>3</sub> erreicht (Abb. 5)<sup>[8a]</sup>.

Im Fall der Ansätze 1 AllylmgBr + MnCl<sub>2</sub> und 2 AllylmgBr + MnCl<sub>2</sub> konnte das Ergebnis der Konkurrenzkonstanten-Methode, daß jeweils die Diallylverbindung reagiert, ebenfalls bestätigt werden<sup>[8c]</sup>: Bei Versuchsreihen mit Ethanol als protischem Zusatz und Benzaldehyd als Abfänger wurden Kurven erhalten, in denen Minimum und Maximum wieder jeweils an der gleichen Stelle liegen (Abb. 6), und beim Ansatz 2 AllylmgBr + MnCl<sub>2</sub> war die Produktausbeute weit höher als beim Ansatz 1 AllylmgBr + VCl<sub>3</sub>.

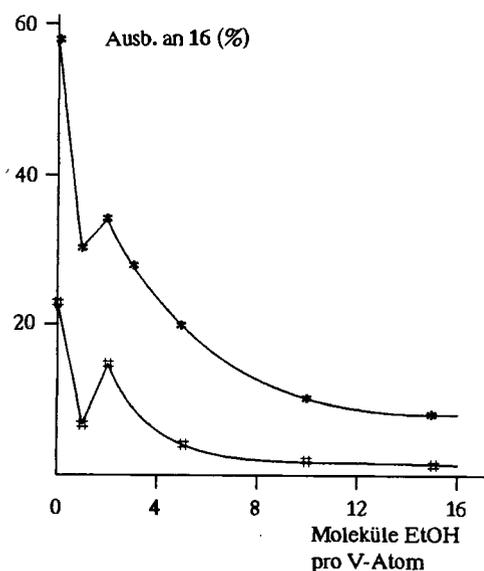
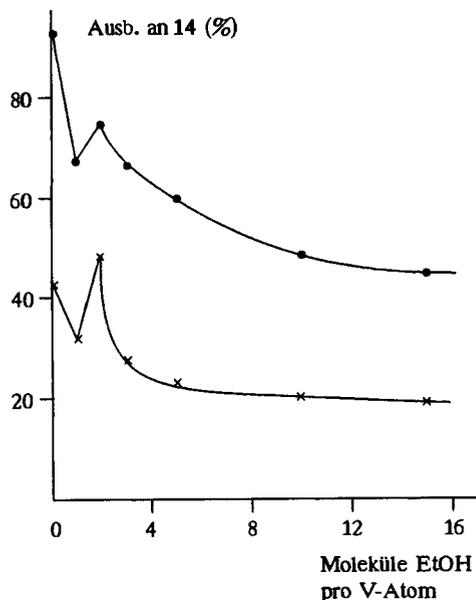


Abb. 5. Reaktionen nach Schema 5 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether der Ansätze 1 AllylmgBr + VCl<sub>3</sub> (×), 2 AllylmgBr + VCl<sub>3</sub> (●), 1 CrotylmgBr + VCl<sub>3</sub> (♯), 2 CrotylmgBr + VCl<sub>3</sub> (\*) jeweils mit *n* EtOH + 0.5 Heptanal

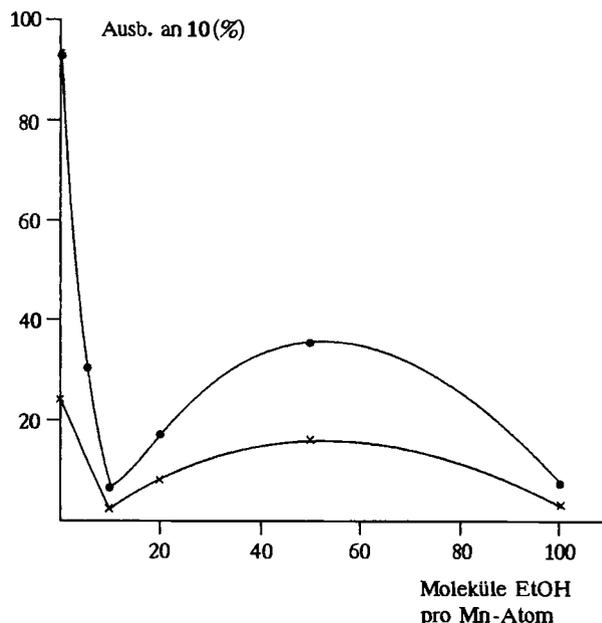


Abb. 6. Reaktionen nach Schema 5 in THF/Ether mit den Ansätzen 1 AllylmgBr + MnCl<sub>2</sub> (×) und 2 AllylmgBr + MnCl<sub>2</sub> (●) jeweils mit *n* EtOH + 0.5 PhCHO

Das überraschende Ergebnis, daß nach dem erwarteten anfänglichen Reaktivitätsabfall bei weiterer Zugabe von 2-Propanol, Ethanol oder Wasser die Reaktivität wieder zunimmt, kann am einfachsten mit dem Einbau dieser sowohl protischen als auch basischen Zusätze in die Solvathülle erklärt werden. Bei weiterem Zusatz tritt ein gegenläufiger Effekt auf, bei dem es sich vermutlich um die zunehmende Protonolyse der Metall-Allyl- bzw. Metall-Crotyl-Bindung handelt. Eine weitergehende Deutung wäre rein spekulativ. Daß die hier beschriebene Methode unerwartete Informationen über die Solvatbildung und deren Einfluß auf die nucleophile Addition an eine Aldehydgruppe vermitteln kann, wird besonders aus Abb. 6 – scharfes Minimum und breites Maximum erst bei Zusatz von 10 bzw. ca. 50 Molekülen Ethanol pro Mn-Atom – deutlich.

Während in den bisher behandelten Fällen die Ausbeutekurve zunächst abfiel, wurde bei entsprechenden Versuchsreihen mit den Reagenzien Allyl<sub>2</sub>VOCl (**6**)<sup>[18]</sup>, Allyl<sub>3</sub>VO (**7**)<sup>[18]</sup>, Allyl<sub>2</sub>CrCl (**23**)<sup>[23]</sup> und MeCrCl<sub>2</sub><sup>[23]</sup> ein an-

fänglicher Ausbeuteanstieg festgestellt, der nach Durchlaufen eines Maximums bei 1–3 Äquivalenten des protischen Zusatzes ( $\text{H}_2\text{O}$  oder Ethanol) zu kontinuierlichem Ausbeuterückgang führt (Beispiel: Reagenz **6** in Abb. 4). Analogielos bei unseren Untersuchungen war das Verhalten von  $(\text{Allyl})_2\text{Nb}(\text{OEt})_3$  (**27**; Abb. 4), bei dem der Zusatz von Wasser die Ausbeute ansteigen läßt, bis nach Zugabe von 10 Mol-äquivalenten nahezu die 100 %-Marke erreicht ist<sup>[8e]</sup>. Auch solche Ausbeutekurven können zur Charakterisierung in Lösung befindlicher nucleophiler Übergangsmetall-Komplexe dienen, wenngleich weniger gut als die Kurven vom Minimum-Maximum-Typ. Wenn es um Ausbeuteoptimierung geht, ist ihre Aufzeichnung sicherlich hilfreich.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* (Vanadiumverbindungen), der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen erfolgten unter Ar in getrockneten Solvenzien (THF vor Gebrauch von Kalium/Benzophenon destilliert). Der Gehalt der Grignard-Lösungen wurde nach Lit.<sup>[24]</sup> bestimmt.  $(i\text{PrO})_3\text{TiCl}$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$  und  $\text{MnCl}_2$  waren käuflich. – GC: Shimadzu GC-9A. Die Ausbeutebestimmungen durch GC erfolgte mittels authentischer Vergleichssubstanzen nach der Methode des internen Standards<sup>[25]</sup> an Fused Silica Quarzkapillarsäulen der bei den einzelnen Versuchen angegebenen Typen (Fa. Macherey-Nagel). Die GC-Bedingungen sind jeweils wie folgt angegeben: Säule/interner Standard/Anfangstemperatur/Haltezeit (min)/Aufheizrate ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )/Endtemperatur. – IR: FT-Gerät 7199 der Fa. Nicolet.

### 1. Darstellung der Reagenzien

1.1. *Allyl- und CrotylmgBr*: CrotylmgBr wurde in Ether nach Lit.<sup>[26]</sup> dargestellt, AllylmgBr analog. Vor der Gehaltsbestimmung<sup>[24]</sup> wurde durch eine Celite-gefüllte Inertgasfritte filtriert. Die Ausbeute lag zwischen 70 und 80%.

1.2. *Diallylvanadiumchlorid (2) und Dicrotylvanadiumchlorid (4)*: 0.31 g (2.0 mmol) feingemörseretes, scharf getrocknetes  $\text{VCl}_3$  wurden in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert. Zu der auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension ließ man in ca. 0.5 h langsam 4.0 mmol AllylmgBr oder CrotylmgBr in ca. 10 ml Ether tropfen. Nach 5stdg. Rühren lag bei Anwendung von AllylmgBr eine dunkelviolette, bei Anwendung von CrotylmgBr eine violette Suspension vor. Der Gilman-Test<sup>[9]</sup> war jeweils negativ. – Bei der entsprechenden Umsetzung mit 2.0 mmol AllylmgBr oder CrotylmgBr entstanden **2** und **4** nach den Ergebnissen von 2.2. und 2.3. in etwa halb so großer Ausbeute wie bei Anwendung von 4.0 mmol.

1.3. *Allylvanadiumoxidchlorid (5), Diallylvanadiumoxidchlorid (6) und Triallylvanadiumoxid (7)*: Die tiefrote Lösung von 0.35 g (2.0 mmol)  $\text{VOCl}_3$  in 20 ml THF wurde bei  $-70^\circ\text{C}$  mit 2.0, 4.0 oder 6.0 mmol in Ether gelöstem AllylmgBr versetzt. Zur vollständigen Transmetallierung, nachgewiesen durch den negativen Gilman-Test<sup>[9]</sup>, wurde 4stdg. Rühren bei  $-70^\circ\text{C}$  benötigt. Bei Anwendung von 2.0 und 4.0 mmol AllylmgBr entstand eine braune, bei Anwendung von 6.0 mmol eine braunschwarze Reagenzlösung.

1.4. *Diallylchromchlorid (23)*: Zu einer Suspension von 3.2 g (2.0 mmol)  $\text{CrCl}_3$  in 20 ml THF ließ man bei  $-30^\circ\text{C}$  eine Lösung von 4.0 mmol AllylmgBr in ca. 20 ml Ether tropfen. Nach 3stdg. Rühren bei  $-30^\circ\text{C}$  war eine rotbraune Suspension entstanden, die einen negativen Gilman-Test<sup>[9]</sup> zeigte. Beim Filtrieren durch eine Inert-

gasfritte unter Ar blieben 1.50 g (47%) reines  $\text{CrCl}_3$  auf der Fritte zurück. Bei entsprechenden Umsetzungen mit 2.0 mmol AllylmgBr entstand **23** nach den Ergebnissen von 2.2. in etwa halb so großer Ausbeute wie bei Anwendung von 4.0 mmol.

1.5. *Diallylmangan (25)*: Zu einer Suspension von 0.24 g (2.0 mmol)  $\text{MnCl}_2$  in 30 ml THF ließ man bei  $-30^\circ\text{C}$  eine etherische Lösung von 4.0 mmol AllylmgBr tropfen. Nach je 30min. Rühren bei  $-30$  und  $+20^\circ\text{C}$  war eine braune Suspension entstanden. Der negative Gilman-Test<sup>[9]</sup> zeigte eine vollständige Transmetallierung an. Bei der entsprechenden Umsetzung mit 2.0 mmol AllylmgBr entstand **25** nach den Ergebnissen von 2.2. und 2.3. in etwa halb so großer Ausbeute wie bei Anwendung von 4.0 mmol.

1.6. *Allyltriisopropoxytitan (26)*<sup>[12]</sup>: Zu einer Lösung von 6.0 mmol  $(i\text{PrO})_3\text{TiCl}$ <sup>[27]</sup> in 50 ml THF wurde bei  $-70^\circ\text{C}$  eine konzentrierte etherische Lösung von 6.0 mmol AllylmgBr getropft. Es wurde noch 4 h bei  $-70^\circ\text{C}$  gerührt. Dann war der Gilman-Test<sup>[9]</sup> negativ.

1.7. *Diallyltriethoxyniob (27)*: Zu einer Lösung von 0.56 g (2.0 mmol) nach Lit.<sup>[28]</sup> dargestelltem  $(\text{EtO})_3\text{NbCl}_2$  in 30 ml Ether ließ man bei  $0^\circ\text{C}$  eine etherische Lösung von 4.0 mmol AllylmgBr tropfen. Es wurde noch 2 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt, wobei sich die Lösung allmählich dunkelgrün färbte. Der negative Gilman-Test<sup>[9]</sup> zeigte den vollständigen Verbrauch des AllylmgBr an.

### 2. Umsetzung der nach 1. erhaltenen Reagenzlösungen mit Carbonylverbindungen

#### 2.1. Aldehyd-Keton-Test zur Überprüfung der Transmetallierung

Mit Benzaldehyd (**8**)/Acetophenon (**9**): Die nach 1.2. dargestellten Allylvanadium-Lösungen wurden bei  $-70^\circ\text{C}$  mit je 1.0 mmol **8** und **9**, gelöst in wenig Ether, versetzt. Man erwärmte in ca. 14 h unter Rühren auf ca.  $20^\circ\text{C}$  und hydrolysierte mit 10 ml gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase viermal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, die Lösungen im Rotationsverdampfer bis auf 10 ml eingengt und gaschromatographisch ausgewertet. Zum Vergleich wurde eine entsprechende Umsetzung mit AllylmgBr in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether (1:1) durchgeführt. Ergebnisse: Tab. 1.

Mit Heptanal (**12**)/4-Methyl-2-pentanon (**13**): Die nach 1.2. dargestellten Allyl- und Crotylvanadium-Lösungen wurden mit je 1.0 mmol **12** und **13** umgesetzt, wobei einschließend der Aufarbeitung wie oben verfahren wurde. Zum Vergleich wurde eine entsprechende Umsetzung mit CrotylmgBr in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether (1:1) vorgenommen. Ergebnisse: Tab. 1. – GC-Bedingungen: FS-SE 52/Dodecan/80/5/5/220.

2.2. *Anwendung der Konkurrenzkonstanten-Methode durch Umsetzungen nach Schema 3*: Die nach 1.1.–1.5. dargestellten Reagenzlösungen wurden bei  $-70^\circ\text{C}$  ( $\text{V}^{\text{III}}$ - und  $\text{V}^{\text{V}}$ -Reagenzien),  $-30^\circ\text{C}$  ( $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Reagenzien) oder  $0^\circ\text{C}$  ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Reagenzien) mit dem Ketonpaar Acetophenon (**9**)/Cyclohexanon (**18**), gelöst in wenig Ether, umgesetzt, wobei man das Molverhältnis wie aus den Abb. 1–3 ersichtlich variierte. Das Molverhältnis Übergangsmetallchlorid ( $\text{VCl}_3$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$  oder  $\text{MnCl}_2$ );  $\Sigma$  Ketone betrug 1:0.5. Bei den Reaktionen mit den nach 1.2., 1.4. und 1.5. erhaltenen Reagenzlösungen wurde wie bei 2.1. weitergearbeitet. Bei den Reaktionen mit den nach 1.3. erhaltenen Reagenzlösungen wurde zunächst 3 h bei  $-70^\circ\text{C}$  gerührt und erst dann wie bei 2.1. weitergearbeitet. Ergebnisse: Abb. 1–3 sowie dazu gehörende Legenden. – GC-Bedingungen: Versuche von Abb. 1: FFAP/Dodecan/70/5/5/200; Abb. 2: FS-SE 52/Dodecan/90/5/7/200; Abb. 3: FS-SE 52/Dodecan/90/5/5/200.

2.3. *Zur Erstellung von "Ligandkonzentration-Produktausbeute-Diagrammen" durchgeführte Umsetzungen nach Schema 5*: Die nach

1.2. sowie 1.5.–1.7. dargestellten Reagenzlösungen wurden bei ca.  $-70^{\circ}\text{C}$  [ $\text{V}^{\text{III}}$ -Reagenzien, Allyltriisopropoxytitan (**26**)] oder  $-30^{\circ}\text{C}$  [ $\text{V}^{\text{V}}$ - und  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Reagenzien, Diallyltriethoxytitan (**27**)] mit Heptanal ( $\text{V}^{\text{III}}$ -Reagenzien) oder Benzaldehyd (übrige Fälle) versetzt, wobei dem Aldehyd jeweils eine definierte Menge  $\text{H}_2\text{O}$  (**6**, **26**, **27**), Ethanol ( $\text{V}^{\text{III}}$ - und  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Reagenzien) oder Isopropylalkohol (bei **26**) zugesetzt wurde (Menge des Zusatzes; siehe Abb. 4–6). Das Molverhältnis Übergangsmetallchlorid [ $\text{VCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $(i\text{PrO})_3\text{TiCl}$ ,  $(\text{EtO})_3\text{NbCl}_3$ ]: Aldehyd betrug 1:0.5. Man erwärmte in ca. 15 h auf  $20^{\circ}\text{C}$  (bei den  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Reagenzlösungen in 1 h), hydrolysierte mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung ( $\text{V}^{\text{III}}$ -Reagenzien),  $\text{H}_2\text{O}$  (bei **26**) oder 2 N  $\text{HCl}$  (übrige Fälle) und arbeitete wie bei 2.1. auf. Ergebnisse der GC-Auswertung: Abb. 4–6. — GC-Bedingungen: Abb. 4: FS-OV/Dodecan/100/5/5/200 und bei Reagenz **27** FS-SE 52/Undecan/80/4/8/200; Abb. 5: FS-SE 52/Dodecan/90/5/7/200; Abb. 6: FS-SE 52,90/4/8/200.

3. Für die GC-Auswertung benötigte Vergleichssubstanzen: Die folgenden Vergleichssubstanzen wurden nach der angegebenen Literatur synthetisiert: 1-Phenyl-3-buten-1-ol (**10**)<sup>[29]</sup>; 1-Methyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (**11**)<sup>[12]</sup>; 1-Decen-4-ol (**14**)<sup>[30]</sup>; 3-Methyl-1-decen-4-ol (Diastereomerengemisch) (**16**)<sup>[14]</sup>; 2,4-Dimethyl-6-hepten-4-ol (**15**)<sup>[30]</sup>; 3,4,6-Trimethyl-1-hepten-4-ol (**17**, Diastereomerengemisch)<sup>[31]</sup>; 3-Methyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (**20**, Diastereomerengemisch)<sup>[31]</sup>; 1-(2-Propenyl)cyclohexanol (**19**)<sup>[32]</sup>; 1-(1-Methyl-2-propenyl)cyclohexanol (**21**, Diastereomerengemisch)<sup>[32]</sup>.

<sup>[1]</sup> II. Mitteilung: T. Kauffmann, H. Kallweit, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 149–151.

<sup>[2]</sup> T. Kauffmann, K.-U. Voß, G. Neiteler, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1453–1459.

<sup>[3]</sup> R. Huisgen, W. Mack, L. Möbius, *Tetrahedron* **1960**, *9*, 29–39.

<sup>[4]</sup> T. Kauffmann, R. Wirthwein, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 21–34; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 20.

<sup>[5]</sup> T. Hirao, D. Misu, T. Agawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7179–7181.

<sup>[6]</sup> G. A. Razuvaev, V. N. Latyaeva, L. I. Vyshinskaya, V. V. Drobotenko, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 169–182.

<sup>[7]</sup> T. Kauffmann, T. Abel, M. Schreer, D. Wingbermühle, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2021–2028.

<sup>[8]</sup> Dissertationen, Universität Münster: <sup>[8a]</sup> B. Wichmann, **1990**. — <sup>[8b]</sup> C. Beirich, **1984**. — <sup>[8c]</sup> S. Raedeker, **1987**. — <sup>[8d]</sup> C. Pahde, **1986**. — <sup>[8e]</sup> H. Kallweit, **1985**.

<sup>[9]</sup> H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 2002–2005.

<sup>[10]</sup> M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, **1986**, S. 163–165 und dort angegebene Literatur.

<sup>[11]</sup> J. E. Nordlander, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1769–1770.

<sup>[12]</sup> M. T. Reetz, J. Westermann, R. Steinbach, B. Wenderoth, R. Peter, R. Ostarek, S. Maus, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1421–1440.

<sup>[13]</sup> Y. Yamamoto, K. Maruyama, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2895–2898.

<sup>[14]</sup> R. W. Hoffmann, R. J. Zeiss, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1309–1314.

<sup>[15]</sup> G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 157–172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 151.

<sup>[16]</sup> G. Albrecht, D. Stock, *Z. Chem.* **1967**, *7*, 321–322; T. Aoki, A. Furusaki, Y. Tomiie, K. Ono, K. Tanaka, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **1969**, *42*, 545–547; F. A. Cotton, J. R. Pipal, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5441–5445.

<sup>[17]</sup> W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N. J. Hill, M. Yagupsky, W. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 533–542.

<sup>[18]</sup> W. Bonrath, Diplomarbeit, Universität Münster, **1985**.

<sup>[19]</sup> R. J. H. Clark, *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, 1. Aufl., Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **1968**, S. 108 und 201.

<sup>[20]</sup> C. N. Caughlan, H. M. Smith, K. Watenpau, *Inorg. Chem.* **1966**, 2131–2134.

<sup>[21]</sup> W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560*, 1–92; W. Reppe, W. J. Schweckendiek, *ibid.* **1948**, *560*, 104–116.

<sup>[22]</sup> z. B. F. Brille, P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 428–429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 400.

<sup>[23]</sup> T. Kauffmann, R. Abeln, D. Wingbermühle, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 724–725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 729.

<sup>[24]</sup> T. Vlismas, R. D. Parker, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 193–196.

<sup>[25]</sup> R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, 2. Aufl., 4. Teil, Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1969**, S. 211.

<sup>[26]</sup> L. Widler, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1085–1089.

<sup>[27]</sup> A. E. Holloway, *Chem. Ind. (London)* **1962**, 214–215.

<sup>[28]</sup> R. C. Mehrotra, P. N. Kapoor, *J. Less. Common Met.* **1966**, *10*, 348–353.

<sup>[29]</sup> A. E. Holding, R. A. Ross, *J. Chem. Soc.* **1954**, 145–147.

<sup>[30]</sup> A. Knorr (IG Farbenindustrie), *DRP* 544 388, **1930**; *Chem. Abstr.* **1932**, *26*, P 2466.

<sup>[31]</sup> H. Meerwein, B. v. Bock, B. Kirschnick, W. Lenz, A. Migge, *J. Prakt. Chem.* **1936**, *146*, 211.

<sup>[32]</sup> E. A. Braude, O. H. Wheeler, *J. Chem. Soc.* **1955**, 320–328.