

## ARYLVANADIUM-VERBINDUNGEN

### XI \*. ZUR REAKTION VON TRIMESITYLVANADIUM MIT KETONEN

G. KREISEL und W. SEIDEL\*

*Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, 6900 Jena (D.D.R.)*

(Eingegangen den 19. August 1983)

#### Summary

Trimesitylvanadium in solution reacts with a series of ketones. Depending upon the structures of the ketones these reactions yield olefins, alcohols or a radical, respectively. Sterically hindered ketones only form coordination compounds with trimesitylvanadium or do not react at all.

#### Zusammenfassung

Trimesitylvanadium reagiert in Lösung mit einer Reihe von Ketonen. In Abhängigkeit von ihrer Struktur führen diese Reaktionen zu Olefinen, Carbinolen oder einem Radikal. Sterisch gehinderte Ketone bilden Koordinationsverbindungen oder zeigen keine Wechselwirkung.

---

#### Einleitung

Nachdem in den letzten Jahren eine Anzahl von vanadiumorganischen Verbindungen dargestellt wurde [2], ist über ihre Reaktionen mit organischen Substraten vergleichsweise wenig bekannt [1,2d,3]. In zunehmendem Masse eröffnen jedoch metallorganische Verbindungen Möglichkeiten zur Durchführung spezieller und spezifischer Reaktionen in dieser Hinsicht. Häufig werden Carbonylverbindungen als Reaktionspartner eingesetzt. So verlaufen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen mit  $RTiX_3$ -Verbindungen bevorzugt mit Aldehyden bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ketonen [4]. Analoge Befunde wurden auch für Chromverbindungen diskutiert [5]. Auch die Organoverbindungen der Vanadiumhomologen geben spezielle Reaktionen wie z.B. die Carbonylolefinierung [6].

Uns interessierten diesbezüglich Reaktionen des leicht zugänglichen Trimesitylvanadiums.

---

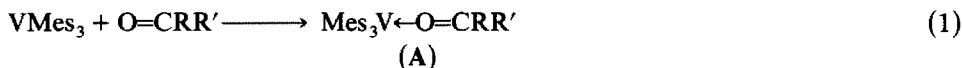
\* X. Mitteilung siehe Ref. 1.

## Ergebnisse und Diskussion

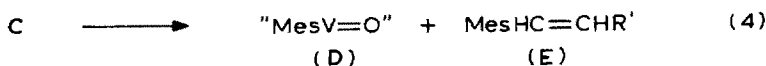
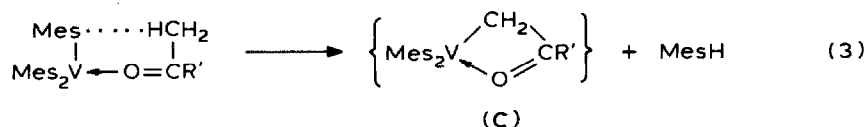
Trimesitylvanadium reagiert unter milden Bedingungen mit Kohlenmonoxid zu Dimesitylketon und Dimesityldiketon [1]. Dabei wird das Dimesitylketon sofort eliminiert, während das Dimesityldiketon erst aus einer Koordinationsverbindung freigesetzt werden muss. Unter den gewählten Bedingungen treten mit den gebildeten Carbonylverbindungen keine Folgereaktionen wie in den genannten oder anderen Beispielen ein [4,5,7]. Dieser Frage weiter nachzugehen, wurde Trimesitylvanadium mit einer Reihe verschiedener Ketone wie Aceton, Benzophenon, Mesitylphenylketon und Dimesitylketon umgesetzt.

Ausser mit Dimesitylketon trat in allen Fällen bei einem Molverhältnis von 1/1 eine Reaktion ein, was am Farbumschlag der blauen  $\text{VMes}_3$ -Tetrahydrofuranlösungen zu erkennen war (Mes = Mesityl). Dimesitylketon zeigte selbst in heissem Tetrahydrofuran oder Benzol keine Reaktion. Im Gegensatz dazu sind Umsetzungen dieses Ketons mit Organoaluminiumverbindungen bekannt [8]. Wir führen unser negatives Ergebnis auf sterische Behinderung zurück, die eine Koordination der Carbonylverbindung am Metallzentrum, das durch seine drei Mesitylliganden schon stark abgeschirmt ist, nicht zulässt.

Wir fanden, dass die anderen Ketone in Abhängigkeit von ihrer Substitution verschiedene Reaktionen eingehen. In gleicher Weise verliefen die Umsetzungen mit Aceton und Acetophenon, da hier sterische Faktoren offenbar keine Rolle spielen. In beiden Fällen erhält man nach der hydrolytischen Zersetzung und Aufarbeitung der Reaktionsmischungen zwei organische Folgeprodukte in etwa gleichen Anteilen bei einer Gesamtausbeute von ca. 70% bezogen auf das eingesetzte Keton. Die Produkte konnten als die mesityl-substituierten Alkohole (Mesityldimethylcarbinol bzw. Mesitylmethylphenylcarbinol) sowie als mesityl-substituierte Olefine (1-Mesityl-2-methyl-ethen bzw. 1-Mesityl-2-phenyl-ethen) identifiziert werden. Die Bildung der Carbinole ist nach einer Grignard-analogen Reaktion nach Vorkoordination des Ketons (Gl. 1 und 2) zu verstehen, wie sie auch in anderen Fällen beobachtet wird:

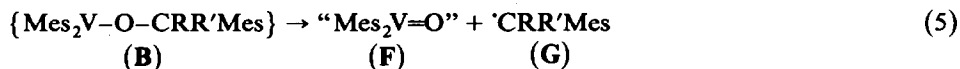


Die Zweitprodukte (E) entstehen offensichtlich über die Enolstufen der Ketone durch Säure-Base-Reaktion im Addukt A zum Zwischenprodukt C. Dieser Schritt (Reaktion 3) lässt sich durch den Nachweis von Mesitylen bzw.  $^2\text{H}_1$ -Mesitylen bei der Verwendung von Deutero-Aceton in der noch nicht zersetzten Reaktionsmischung belegen. In nachfolgenden Reaktionsstufen müssen eine Mesitylgruppe auf  $\text{C}_\alpha$  und Wasserstoff auf  $\text{C}_\beta$  übertragen sowie der Sauerstoff durch das Vanadium



abstrahiert werden (Reaktion 4). In Übereinstimmung mit dem postulierten Nebenprodukt **D** liegt das Vanadium am Ende der Reaktion als  $V^{III}$  vor.

Einen teilweise anderen Verlauf nimmt die Reaktion bei Verwendung von Benzophenon, da eine Enolisierung nicht möglich ist. Als Ergebnis der Reaktionen 1 und 2 entsteht in diesem Fall offenbar ein instabiles Vanadiumalkoholat, das durch Spaltung der C–O-Bindung in das Triaryl-Radikal **G** übergeht (Reaktion 5).



Das aus Benzophenon gebildete Mesityldiphenyl-Radikal ist sehr stabil und kann in hoher Ausbeute isoliert werden. Es ist durch sein Massenspektrum, Elementaranalyse, das magnetische Verhalten sowie sein ESR-Spektrum charakterisiert worden [9].

Die Bildung des Alkoholats **B** als Zwischenstufe lässt sich durch die Umsetzung von  $\text{VMes}_3(\text{THF})$  mit einem geeigneten Alkohol stützen. Setzt man Trimesitylvanadium mit Triphenylcarbinol um, so geht durch Säure–Base-Reaktion ein entsprechendes Alkoholat **B** hervor, dessen Zersetzung das Triphenylmethyl-Dimer liefert. Bei dieser Reaktionsart scheinen die Redox Eigenschaften des Vanadiums und wahrscheinlich auch die räumliche Überfüllung seiner Koordinationssphäre eine wesentliche Rolle zu spielen. Mit dem vergleichbaren  $\text{AlMes}_3(\text{THF})$  wurde keine derartige Reaktion beobachtet. Andererseits konnten aber bei der Einwirkung von z.B. Neopentylalkohol oder t-Butanol auf Trimesitylvanadium radikalische Spezies ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden [9].

Bei allen Reaktionen gehen wir von einer Vorkoordination des Ketons am Trimesitylvanadium aus. Derartige Keton-Komplexe sind prinzipiell seit langem bekannt. Auch von metallorganischen Verbindungen der Übergangsmetalle sind in letzter Zeit Addukte mit end-on- oder side-on-koordinierten Ketonen hergestellt worden [10]. Im Falle des Trimesitylvanadiums können wir die Reaktion 1 zum Komplex **A** ebenfalls mit einem Beispiel belegen. Setzt man Trimesitylvanadium mit Mesitylphenylketon um, so bleibt die Reaktion auf der Stufe von **A** stehen, und der gebildete Komplex kann in guter Ausbeute isoliert werden. Er ist elementaranalytisch und durch sein magnetisches Moment von 2.71 B.M. charakterisiert. Seine hydrolytische Spaltung liefert nur Mesitylen und unverändertes Keton im geforderten Verhältnis. Damit ist das Vorliegen eines Vanadium(III)-Komplexes, in dem eine Alkoholatbildung noch nicht eingetreten ist, belegt.

Wir erhielten diesen Komplex,  $\text{VMes}_3(\text{OCPhMes})$ , auch durch Umsetzung von Trimesitylvanadium mit Benzoesäureestern. Durch nucleophile Substitution bildet sich Mesitylphenylketon, das sich an überschüssiges  $\text{VMes}_3$  anlagert [11].

## Experimentelles

### *Umsetzung von Trimesitylvanadium mit Aceton und Acetophenon*

10 mmol  $\text{VMes}_3(\text{THF})$  werden in 100 ml Ether suspendiert. Zu der auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension fügt man 10 mmol des Ketons hinzu und bringt die Reaktionsmischung unter Schütteln auf Raumtemperatur. Die Lösung färbt sich im Verlauf von 8 h rötlich bis braun. Nach Beendigung der Umsetzung wird mit

Ether/HCl zersetzt, mit Wasser ausgeschüttelt, die gebildeten organischen Produkte werden gaschromatographisch aus der Etherlösung abgetrennt.

*a. Reaktionsprodukte des Acetons.* 2-Mesityl-propan-2-ol: Ausbeute 35% d.Th.;  $M^+$ :  $m/e$  178.1398 (ber. 178.1404);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 1.21 (6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.10 (3H,  $p\text{-CH}_3$ ), 2.20 (6H,  $o\text{-CH}_3$ ), 3.28 (1H, OH), 6.55 (2H,  $m\text{-H}_{\text{aryl}}$ ).

1-Mesityl-prop-1-en: Ausbeute 30% d.Th.;  $M^+$ :  $m/e$  160.1248 (ber. 160.1252);  $^1\text{H-NMR}$ : 1.85 (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.09 (6H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.15 (3H,  $p\text{-CH}_3$ ), 4.65 und 5.14 (2H, CH), 6.62 (2H,  $m\text{-H}_{\text{aryl}}$ ).

*b. Reaktionsprodukte des Deutero-Acetons.* 2-Mesityl-(1,1,1,3,3,3- $^2\text{H}_6$ )propan-2-ol:  $M^+$ :  $m/e$  184.1744 (ber. 184.1737).

1-Mesityl-(1,2,3,3,3- $^2\text{H}_5$ )prop-1-en:  $M^+$ :  $m/e$  165.1573 (ber. 165.1568);  $^1\text{H-NMR}$ : 2.08 (6H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.14 (3H,  $p\text{-CH}_3$ ), 6.55 (2H,  $m\text{-H}_{\text{aryl}}$ ).

*c. Reaktionsprodukte des Acetophenons.* 1-Mesityl-1-phenyl-ethan-1-ol: Ausbeute 35% d.Th.;  $M^+$ :  $m/e$  240.1506 (ber. 240.1514);  $^1\text{H-NMR}$ : 1.52 (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.97 (6H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.14 (3H,  $p\text{-CH}_3$ ), 6.65 (2H,  $m\text{-H}_{\text{aryl}}$ ), 7.05 (5H, Ph).

1-Mesityl-2-phenyl-ethen: Ausbeute 30% d.Th.;  $M^+$ :  $m/e$  222.1411 (ber. 222.1409);  $^1\text{H-NMR}$ : 2.08 (6H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.28 (3H,  $p\text{-CH}_3$ ), 5.03 und 5.89 (2H, CH), 6.75 (2H,  $m\text{-H}_{\text{aryl}}$ ), 7.15 (5H, Ph).

#### *Umsetzung von Trimesitylvanadium mit Benzophenon*

30 mmol  $\text{VMes}_3(\text{THF})$  werden in 200 ml Ether suspendiert. Bei Raumtemperatur werden 30 mmol Benzophenon hinzugefügt, dann wird die Mischung 8 h geschüttelt. Anschliessend wird die rotbraune Lösung filtriert und zur Trockne eingengt. Der verbleibende Rückstand wird mit Pentan extrahiert, aus dem sich feine rote Kristalle ausscheiden. Ausbeute 6 g (70% d.Th.) an Mesityldiphenylmethyl-Radikal.  $M^+$ :  $m/e$  285.1662 (ber. 285.1643); C, 91.84, H, 7.23 (ber. C, 92.57, H, 7.43%);  $\chi_g$   $3.79 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ , 19.6°C, 1.74 B.M..

#### *Umsetzung von Trimesitylvanadium mit Triphenylcarbinol*

In eine Lösung von 20 mmol  $\text{VMes}_3(\text{THF})$  in 200 ml Tetrahydrofuran tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren langsam 20 mmol Triphenylcarbinol in 50 ml Tetrahydrofuran hinzu. Die Lösungsfarbe schlägt während der Reaktion von Blau nach Gelb um. Man bringt die Mischung zur Trockne und extrahiert den Rückstand mit Ether. Aus der Etherlösung scheiden sich beim Abkühlen gelbe Kristalle ab, die nochmals aus Ether umkristallisiert werden. Ausbeute 4.5 g (90% d.Th.) an Triphenylmethyl-Dimer. C, 91.76; H, 6.51 (ber.  $M = 486.70$ ; C, 93.79; H, 6.21%).

#### *Darstellung von $\text{VMes}_3(\text{OCMePh})$*

20 mmol  $\text{VMes}_3(\text{THF})$  werden in 100 ml Ether suspendiert und bei Raumtemperatur 20 mmol Keton hinzugefügt. Die Mischung wird 8 h geschüttelt. Danach filtriert man die gebildeten tiefgrünen Kristalle ab und kristallisiert diese aus Ether um. Ausbeute 11 g (86% d.Th.). C, 80.13; H, 7.74; V, 8.19 (ber.  $M = 632.86$ ; C, 81.62; H, 7.80; V, 8.05%);  $\chi_g$   $4.75 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ , 18.4°C, 2.84 B.M.; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1680, 1610, 1595, 1445, 1320, 1285, 1280, 1175, 905, 850, 840, 835, 705.

#### **Dank**

Die Autoren danken Herrn Dr. R. Kirmse, Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, für die ESR-Untersuchungen und Herrn Dr. W. Schade, Zentral-

institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie der Akademie der Wissenschaften der DDR Jena, für die Anfertigung der Massenspektren.

## Literatur

- 1 G. Kreisel und W. Seidel, *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Naturwiss. Reihe*, im Druck.
- 2 (a) E. Köhler, K. Jacob und K.H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 421 (1976) 129; (b) W. Seidel und G. Kreisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 435 (1977) 146; (c) W. Seidel und G. Kreisel, *Z. Chem.*, 22 (1982) 113; (d) G.A. Razuvaev, L.I. Vishinskaya, V.V. Drobotenko, G.Ya. Mal'kova und N.N. Vyshinsky, *J. Organomet. Chem.*, 239 (1982) 335.
- 3 (a) G. Fachinetti und C. Floriani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 516; (b) G. Fachinetti, S. Del Nero und C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 203; (c) V. Wiskamp, *Diss. Bochum*, 1981.
- 4(a) M.T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann und R. Peter, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 1044; (b) B. Weidmann, L. Widler, A.G. Olivero, C.D. Maycock und D. Seebach, *Helv. Chim. Acta*, 64 (1981) 357.
- 5 Th. Kaufmann, A. Hamsen und Ch. Beirich, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 145.
- 6 R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5399.
- 7 (a) R.P.A. Sneed, T.F. Burger und H.H. Zeiss, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 397; (b) K. Maruyama, T. Ito und A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, (1978) 479; (c) K. Maruyama, T. Ito und A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52 (1979) 849; (d) T. Ito, T. Ono, K. Maruyama und A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55 (1982) 2212.
- 8 E.C. Ashby und A.B. Goel, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) C15.
- 9 R. Kirmse, *Univ. Leipzig, persönl. Mitt.*
- 10 (a) J.D. Wilkins, *J. Organomet. Chem.*, 80 (1974) 357; (b) C.D. Wood und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5421; (c) G. Erker und F. Rosenfeldt, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 29; (d) P. Boudjouk, J.B. Woell, L.J. Radonovich und M.W. Eyring, *Organometallics*, 1 (1982) 582.
- 11 T. Yamamoto, S. Miyashita, Y. Naito, S. Komiya, T. Ito und A. Yamamoto, *Organometallics*, 1 (1982) 808.