

HOHE ALDEHYDSELEKTIVITAT BEI CARBONYLOLEFINIERUNGEN MIT

TITAN- UND CHROM-REAGENZIEN (1)

Thomas Kauffmann^{*}, Rolf König, Claudia Pahde und Annegret Tannert

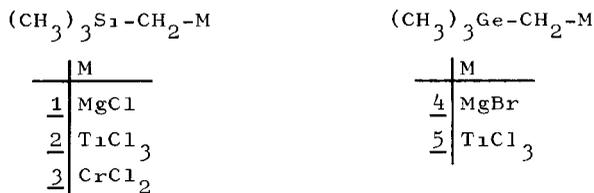
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster

Orléans-Ring 23, D-4400 Münster, West-Germany

Abstract: The easily available reagents $G-CH_2-TiCl_3$ ($G = (CH_3)_3Si-$, $(CH_3)_3Ge-$) and $(CH_3)_3Si-CH_2-CrCl_2$ cause carbonylolefination of aldehydes, but not of ketones. In case of the chromium reagent acidic hydrolysis of the products is necessary.

Große Anstrengungen wurden unternommen, um Carbonylolefinierungen stereospezifisch zu gestalten. Eine weitere sinnvolle Zielsetzung ist die Entwicklung von Carbonylolefinierungsreagenzien, die nur auf Aldehyd-, nicht dagegen auf Ketogruppen ansprechen.

Wir prüften, ob der Carbonylolefinierung nach Peterson (3) durch Übergang von der Grignard-Verbindung 1 (oder der entsprechenden Lithium-Verbindung) auf die analoge Titanverbindung 2 (4) und Chromverbindung 3 (5) höhere Aldehydselektivität verliehen werden kann. Entsprechende Versuche wurden auch mit dem Germanium-Titan-Reagenz 5 durchgeführt (5). Es zeigte sich (Tabelle), daß die Reagenzien 2, 3 und 5 Aldehyde olefinieren, Ketone dagegen höchstens in sehr geringem Maße (6).



Die Reagenzien 2 und 5 wurden gemäß oder analog Lit. (7) durch Einwirkung von 1 bzw. von 4 (8) in Diethylether auf $TiCl_4$ (nach Zugabe bei $-15^\circ C$ 1-4 h bei $0-20^\circ C$ gerührt) bzw. von $(CH_3)_3Si-CH_2-MgCl$ analog Lit. (9) in THF auf $CrCl_3$ (nach Zugabe bei $-25^\circ C$ 24 h bei $20^\circ C$ gerührt) in situ synthetisiert. Da bei Zusatz eines Ketons Olefinbildung unter den Bedingungen der Peterson-Carbonylolefinierung (3) nicht oder praktisch nicht eintrat, darf angenommen werden, daß die eingesetzte Grignard-Verbindung jeweils verbraucht war (5). - Die Bedingungen für die Umsetzung der Reagenzien 2, 3 und 5 mit den Carbonylverbindungen sind unter der Tabelle angegeben. - Die Produkte wurden mittels authentischer Vergleichssubstanzen identifiziert

und gaschromatographisch quantitativ bestimmt. - Die Ketone wurden bei Anwendung der Titanreagenzien 2 und 5 zu 18-75 % und bei Anwendung des Chromreagenzes 3 zu 22-86 % zurückgewonnen, offenbar wird in allen Fällen ein Teil des eingesetzten Ketons - insbesondere 4-(t-Butyl)-cyclohexanon - durch Kondensationsreaktionen ungeklärter Art verbraucht (10).

Tabelle. Aldehydselektive Carbonylolefinierungen.

Reagenz	Carbonylverbindung	Molverhältnis Reagenz: Carbonylverb.	Reakt.-Bedingungen	erhalten	Ausbeute (%)
<u>2</u>	Hexanal	3:1	a)	1-Hepten	60
	Heptanal	3:1 (1:1)	a)	1-Octen	65 (18)
	Octanal	3:1	a)	1-Nonen	59
	Nonanal	3:1	a)	1-Decen	61
	Benzaldehyd	3:1 (1:1)	b)	Styrol	59 (47)
	3,3-Dimethyl-2-butanon	3:1	a)	2,3,3-Trimethyl-1-buten	0
	4-(t-Butyl)-cyclohexanon	3:1	a)	4-(t-Butyl)-methylencyclohexan	8
	Acetophenon	3:1	a)	α -Methylstyrol	3
<u>3</u>	Heptanal	3:1 (1:1)	c)	1-Octen	47 (3)
	Nonanal	3:1 (1:1)	c)	1-Decen	45 (3)
	4-(t-Butyl)-cyclohexanon	3:1	c)	4-(t-Butyl)-methylencyclohexan	0
	Acetophenon	3:1	c)	α -Methylstyrol	0
<u>5</u>	Heptanal	3:1	d)	1-Octen	88
	Octanal	3:1	d)	1-Nonen	75
	Nonanal	3:1	d)	1-Decen	76
	Phenylacetaldehyd	3:1	d)	Allylbenzol	82
	Benzaldehyd	3:1	e)	Styrol	76
	3,3-Dimethyl-2-butanon	3:1	d)	2,3,3-Trimethyl-1-buten	0
	4-(t-Butyl)-cyclohexanon	3:1	d)	4-(t-Butyl)-methylencyclohexan	0

a) Ether, $-15 \rightarrow +20^{\circ}\text{C}$ (20 h), Hydrolyse mit H_2O

b) Wie a), aber Hydrolyse mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung

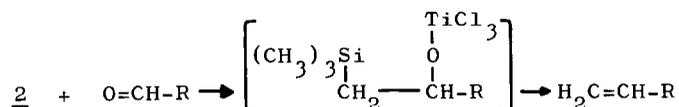
c) THF, $-10 \rightarrow +20^{\circ}\text{C}$ (15 h), Hydrolyse mit H_2O und Zugabe von 1 mol HClO_4 unter Erwärmen auf ca. 60°C

d) Ether, $0 \rightarrow +20^{\circ}\text{C}$ (15 h), Hydrolyse mit H_2O

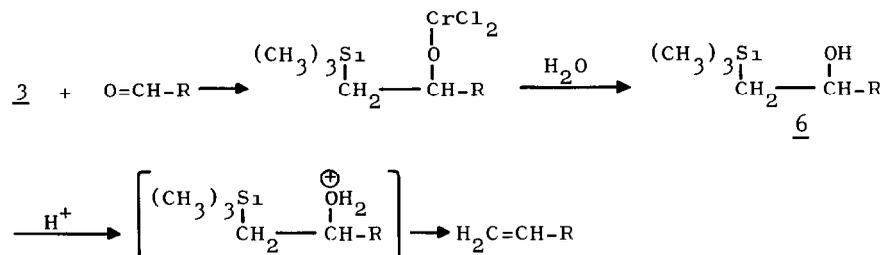
e) Wie d), aber Hydrolyse mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung

Der Mechanismus der Carbonylolefinierung mit den genannten Titan- und Chromreagenzien ist unterschiedlich. Während im ersten Fall die Olefinbildung schon vor der Hydrolyse des Reaktionsansatzes eintritt (Schema 1; auch bei Hydrolyse des Reaktionsansatzes mit Natriumbicarbonatlösung zur Abpufferung der gebildeten Protonen wird kein Alkohol erhalten), erfolgt im zweiten Fall die Olefinbildung erst, wenn man mit wäßriger Mineralsäure hydrolysiert oder das neutrale Hydrolysat mit Mineralsäure versetzt (Schema 2). Es läuft dann die literaturbekannte (11) saure Zersetzung der β -(Trimethylsilyl)alkohole 6 ab, die man isolieren kann (Ausbeute: etwa entsprechend der in der Tabelle genannten Olefinausbeute), wenn man mit Wasser hydrolysiert.

Schema 1



Schema 2



Bei Anwendung der Titanreagenzien 2 und 5 ist die Hydrolyse des Reaktionsansatzes mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung dann vorteilhaft, wenn das gebildete Olefin zur Polymerisation (Styrol) oder zur Zersetzung in saurer Lösung neigt.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ka 144/35-1) sowie der Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Neue Reagenzien, XXIII. Mitteilung. - XXII. Mitteilung: l.c. (2).
- (2) Th. Kauffmann, A. Hamsen, C. Beirich, voraussichtlich Angew. Chem.
- (3) D.J. Peterson, J. Org. Chem. 33, 780 (1968); T.H. Chan, W. Mychajewski, Tetrahedron Lett. 1974, 171, und dort angegebene Literatur.
- (4) Carbonylalkylierungen mit hoher Aldehydselektivität durch Alkyltitanverbindungen: M.T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Peter, Angew. Chem. 92, 1044 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 1011 (1980);

- M.T. Reetz, R. Steinbach, B. Wenderoth, Synth. Commun. 11, 261 (1981)
- B. Weidmann, D. Seebach, Helv. Chim. Acta 63, 2451 (1980); B. Weidmann, L. Widler, A.G. Olivero, C.D. Maycock, D. Seebach, Helv. Chim. Acta 64, 357 (1981).
- (5) Carbonylalkylierungen mit hoher Aldehydselektivität durch Alkylchromverbindungen: l.c. (2). - Carbonylolefinierungen mit 4 sowie $\text{Ph}_3\text{Ge-CH}_2\text{-Li}$: R. König, Dissertation, Univ. Munster, voraussichtlich 1982; Th. Kauffmann, Top. Curr. Chem. 92, 109 (1980).
- (6) Carbonylolefinierungen (nicht aldehydselektiv) mit ganz anders strukturierten Titanreagenzien: K. Takai, Y. Hotta, K. Oshima, H. Nozaki, Tetrahedron Lett. 1978, 2417; F.N. Tebbe, G.W. Parshall, G.S. Reddy, J. Am. Chem. Soc. 100, 3611 (1978).
- (7) S.I. Beilin, G.N. Bondarenko, V.M. Vdovin, B.A. Dolgoplask, I.N. Markevich, N.S. Nametkin, V.A. Poletaev, V.I. Svergun, M.B. Sergeeva, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 218, 1347 (1974); Chem. Abstr. 82, 73125x (1975).
- (8) $(\text{CH}_3)_3\text{Ge-CH}_2\text{-Br}$: V.F. Mironov, A.L. Kravchenko, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1963, 1563; Chem. Abstr. 59, 15301a (1963).
- (9) R.P.A. Sneed, H.P. Thronsen, J. Organomet. Chem. 6, 542 (1966); F. Glockling, R.P.A. Sneed, H. Zeiss, J. Organomet. Chem. 2, 109 (1964).
- (10) Die in (4) genannten Autoren machen keine Angaben über die Menge der zurückgewonnenen Ketone. Bei Alkylierungen mit Alkylchromreagenzien wurden die Ketone zu 40-71 % unumgesetzt zurückgewonnen (2).
- (11) F.C. Whitmore, L.H. Sommer, J. Gold, R.E. Van Strien, J. Am. Chem. Soc. 69, 1551 (1947).

(Received in Germany 10 July 1981)