

ALDEHYDSPEZIFISCHE UND ALDEHYDSELEKTIVE ALKYLIERUNGEN MIT ORGANONIOb-
 UND -TANTAL-REAGENZIEEN (1)

Thomas Kauffmann*, Elmar Antfang, Beate Ennen und Norbert Klas

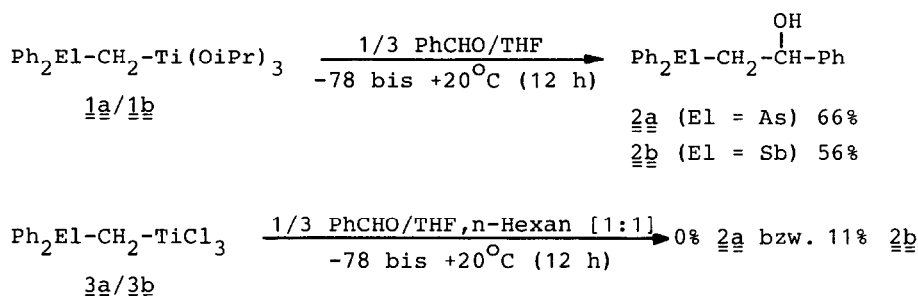
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
 Orleans-Ring 23, D-4400 Münster, West-Germany

Abstract: In competition experiments with n-heptanal and diethylketone as substrates the reagents $(CH_3)_2M(OiPr)_3$, CH_3-MCl_4 (M = Nb, Ta), and n-Bu-NbCl₄ react exclusively or very selectively with the aldehyde.

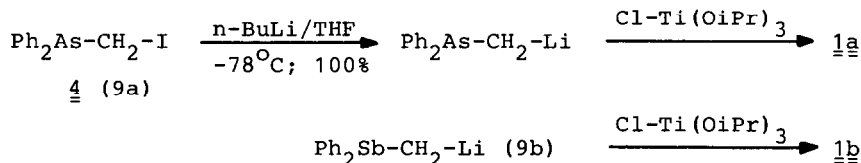
Die Gruppen -TiCl₃ (2), -Ti(OiPr)₃ (2,3), -Zr(OiPr)₃ (4), -HfCl₃ (5), -CrCl₂ (6,7) induzieren an sp³-hybridisierten C-Atomen mäßige carbanionische Reaktivität, was zu Alkylierungen (2-4) und Carbonylolefinierungen (7) mit hoher Aldehydselektivität genutzt werden kann.

Enthält der organische Rest, wie in 1a und 1b, eine stark komplexierende, "weichbasische" Gruppe, so ist -Ti(OiPr)₃ als aktivierende Gruppe weit günstiger als -TiCl₃, wie aus Schema 1 hervorgeht (8). - Die in-situ-Synthese der Reagenzien 1a und 1b erfolgte nach Schema 2, die von 3a und 3b analog mit TiCl₄ statt Cl-Ti(OiPr)₃.

Schema 1



Schema 2



Alkoxy-Liganden sind auch deshalb vorteilhafter, da durch Verwendung mehr oder weniger sperriger Reste die carbanionische Reaktivität abgestuft werden kann (3).

Präparativ brauchbare Ausbeuten wurden allgemein nur erzielt, wenn das Alkylierungsmittel im Verhältnis zum Aldehyd im deutlichen Überschuß vorlag (bei Annahme, daß alle metallgebundenen Alkylreste übertragen werden können). Daher ist anzunehmen, daß beim Alkylierungsprozeß die Carbonylverbindung - z.B. wie in 8 formuliert - durch ein zweites Reagenzmolekül aktiviert werden muß.

Tabelle 2. Alkylierungen nach dem Schema
 $\text{Reagenz} + \text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{O} \rightarrow \rightarrow \text{RR}^1\text{R}^2\text{C}-\text{OH}$

Versuch	Reagenz	R ¹	R ²	Reagenz:Carbonyl= verbindung	Ausb. [%]
1a)	<u>5a</u>	H C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃ C ₂ H ₅	2:1:1	75 1
2a)	<u>5b</u>	H C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃ C ₂ H ₅	2:1:1	75 3
3a)	<u>5c</u>	H C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃ C ₂ H ₅	2:1:1	36 0
4	<u>6a</u>	H	n-C ₆ H ₁₃	3:1	53
5a)	<u>6a</u>	H C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃ C ₂ H ₅	2.5:1:1	68 0
6b)	<u>6b</u> (13)	H	n-C ₆ H ₁₃	3:1	41
7a)	<u>6b</u>	H C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃ C ₂ H ₅	2.5:1:1	95 0
8	<u>7a</u>	H	n-C ₆ H ₁₃	3:1	41
9a)	<u>7a</u>	H C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃ C ₂ H ₅	2:1:1	24 0
10	<u>7b</u>	H	n-C ₆ H ₁₃	3:1	13
11a)	<u>7b</u>	H C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃ C ₂ H ₅	2:1:1	5.6 4.2
12a)	<u>7c</u>	H C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃ C ₂ H ₅	1:1:1	36 14

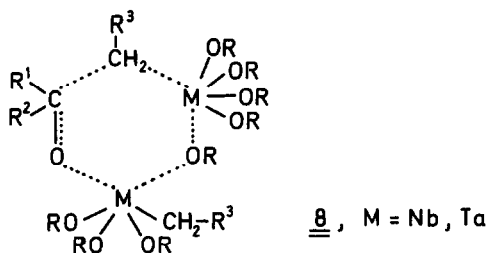
a) Konkurrenzversuch, b) Diese Umsetzung erfolgte in Ether:Toluol [1:2].

Bei dieser Sachlage gewinnen jetzt literaturbekannte Verbindungen des Typs Hal-M(OR)_n ($\text{M} = \text{Übergangsmetall}$) Interesse, da die Induzierung carbanionischer Reaktivität eine bei Übergangsmetallen offenbar weitverbreitete Erscheinung ist (10). Von Niob und Tantal sind zahlreiche Verbindungen dieser Art bekannt (11). Wir haben drei Vertreter nach Literaturangaben (12) synthetisiert, damit die Reagenzien $\underline{5a-c}$ in situ hergestellt (Tabelle 1) und in Einzel- und Konkurrenzversuchen mit n-Heptanal und Diethylketon umgesetzt. Zum Vergleich wurden entsprechende Versuche mit den in situ erzeugten Reagenzien $\underline{6a}$, $\underline{6b}$, $\underline{7a-c}$ durchgeführt, die die Gruppe $-\text{NbCl}_4$, $-\text{TaCl}_4$ oder $>\text{TaCl}_3$ enthalten. Die Ergebnisse (Tabelle 2) zeigen:

- Die Alkoxy-Reagenzien $\underline{5a-c}$ methylieren eine Aldehydgruppe erwartungsgemäß weit rascher als eine Ketogruppe (Versuche 1-3).
- Methylierungen mit hoher Aldehydselektivität sind auch mit den Tetrachloro-Reagenzien $\underline{6a}$ und $\underline{6b}$ möglich (Versuche 5,7). Ein Vergleich der Monomethyltantalverbindungen $\underline{5c}$ und $\underline{6b}$ zeigt, daß $\underline{6b}$ die deutlich bessere Ausbeute liefert (Versuche 3,7).
- Auch Niob- und Tantalalkyle, bei denen die strukturelle Voraussetzung zur β -Eliminierung unter Olefinbildung (häufigste Zersetzungsreaktion bei Übergangsmetallalkylen) gegeben ist, eignen sich zur selektiven Alkylierung von Aldehyden (Versuche 9,12). Die Ausbeuten bei den Butylierungen sind aber deutlich schlechter als bei den Methylierungen. Außerdem erwies sich nur die Niobverbindung $\underline{7a}$ in hohem Maße aldehydselektiv.

Tabelle 1. In-situ-Synthese der Niob- und Tantal-Reagenzien (Bedingungen: unter N_2 in wasserfreiem Diethylether, -70 bis -60°C , 4 h).

eingesetzt		gebildetes Metallalkyl
RLi	Metallhalogenid	
2 CH_3Li	$\text{Cl}_2\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (12a)	$(\text{CH}_3)_2\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ $\underline{5a}$
2 CH_3Li	$\text{Cl}_2\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (12b)	$(\text{CH}_3)_2\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ $\underline{5b}$
CH_3Li	$\text{ClTa}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (12b)	$\text{CH}_3-\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ $\underline{5c}$
CH_3-MgI	NbCl_5	$\text{CH}_3-\text{NbCl}_4$ $\underline{6a}$
CH_3-MgI	TaCl_5	$\text{CH}_3-\text{TaCl}_4$ $\underline{6b}$
n-BuLi	NbCl_5	$n-\text{C}_4\text{H}_9-\text{NbCl}_4$ $\underline{7a}$
n-BuLi	TaCl_5	$n-\text{C}_4\text{H}_9-\text{TaCl}_4$ $\underline{7b}$
2 n-BuLi	TaCl_5	$(n-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{TaCl}_3$ $\underline{7c}$



DANK

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

LITERATUR

- (1) Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, XII. - XI. Mitteilung: J. Jackisch, J. Legler, Th. Kauffmann, Chem. Ber. 115 (1982) 659.
- (2) M.T. Reetz, Nachr. Chem. Tech. 29 (1981) 165.
- (3) B. Weidmann, D. Seebach, Helv. Chim. Acta 63 (1980) 2451; B. Weidmann, L. Widler, A.G. Olivero, Ch.D. Maycock, D. Seebach, Helv. Chim. Acta 64 (1981) 357.
- (3) B. Weidmann, Ch.D. Maycock, D. Seebach, Helv. Chim. Acta 64 (1981) 1552.
- (4) Th. Kauffmann, B. Ennen, Univ. Münster, unveröffentlichte Versuche 1981.
- (6) Th. Kauffmann, A. Hamsen, C. Beirich, Angew. Chem. 94 (1982) 145; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 (1982) 144.
- (7) Th. Kauffmann, R. König, C. Pahde, A. Tannert, Tetrahedron Lett. 1981, 5031.
- (8) Entsprechende Erfahrungen mit den Reagenzien $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{SePh})-\text{Ti}(\text{OiPr})_3$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{SePh})-\text{TiCl}_3$: M. Bisling, Dissertation Univ. Münster, voraussichtlich 1984.
- (9) a) Die noch nicht beschriebene Verbindung 4 wurde durch Einwirkung von Phenyllithium auf ein 1:1-Gemisch von Diiodmethan und Diphenylchlorarsan in THF bei -110°C synthetisiert (66%): N. Klas, Dissertation Univ. Münster, voraussichtlich 1983. b) Th. Kauffmann, K.-J. Echsler, A. Hamsen, R. Kriegesmann, F. Steinseifer, A. Vahrenhorst, Tetrahedron Lett. 1978, 4391.
- (10) R.R. Schrock, G.W. Parshall, Chem. Rev. 1976, 243.
- (11) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 49/B4, S. 370, Bd. 50/B2, S. 354, Verlag Chemie, Weinheim 1973 bzw. 1971.
- (12) a) L. Kolditz, M. Schönherr, Z. Chem. [Leipzig] 5 (1965) 349; R.L. Mehrotra, P.N. Kapoor, J. Less-Common Met. 10 (1966) 348. b) R.N. Kapoor, S. Prakash, P.N. Kapoor, Indian J. Chem. 5 (1967) 442.
- (13) Synthese in diesem Fall analog der Umsetzung von CH_3MgI mit NbOCl_3 in Ether/Toluol [1:2] durch C. Santini-Scampucci, J.G. Riess, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 13 (1974) 1433.

(Received in Germany 11 March 1982)