

ALDEHYDSELEKTIVITÄT VON ALKYLHAFNIUM-KOMPLEXEN IN ALDEHYD-KETON-KONKURRENZVERSUCHEN; VERGLEICH ZU ZIRKONIUM- UND TITAN-ANALOGEN KOMPLEXEN SOWIE THEORETISCHE DEUTUNG<sup>1</sup>

Thomas Kauffmann\*, Claudia Pahde und Dorothea Wingbermhühle  
 Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
 Orléans-Ring 23, D-4400 Münster, West-Germany

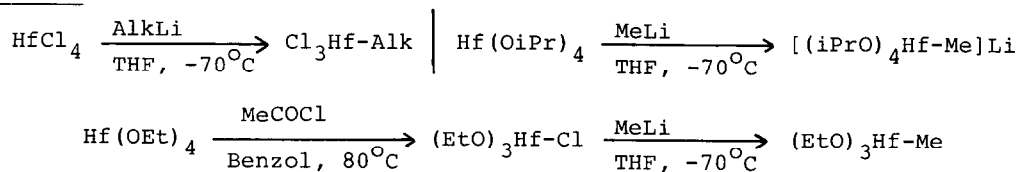
**Abstract:** Cl<sub>3</sub>Hf-Me, in contrast to MeLi is not able to attack an ester or a nitrile group and fails to discriminate in competition experiments between heptanal and diethylketone. To the contrary, Cl<sub>3</sub>Hf-Bu and (EtO)<sub>3</sub>Hf-Me are highly aldehyde-selective. An explanation of these findings in comparison with alkylzirconium and alkyltitanium complexes is given.

Im Vergleich zu entsprechenden Alkyltitan-Komplexen sind Alkylzirkonium-Komplexe (RO)<sub>3</sub>Zr-Alk weniger basisch, thermisch stabiler und bei intermolekularen Konkurrenzversuchen mit Aldehyd/Keton-Paaren z.T. etwas weniger selektiv<sup>2</sup>. Im Rahmen vergleichender Untersuchungen der Reaktivität alkylierter Übergangsmetalle interessieren wir uns daher für das Verhalten von Alkylhafnium-Komplexen und berichten hier über deren Selektivität.

1. Methylierungsreagenzien

Wir stellten nach Schema 1 die in der Tabelle aufgeführten Hafniummethylene in situ her, setzten sie nach Schema 2 im Molverhältnis 1:1:1 mit Heptanal + Diethylketon um und bestimmten gaschromatographisch die Ausbeuten von 1a und 2a.

Schema 1<sup>3</sup>



Schema 2 (nach der Alkylierung Hydrolyse mit H<sub>2</sub>O)

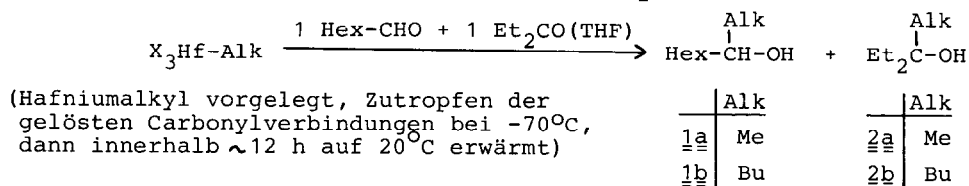


Tabelle. Konkurrenzversuche nach und analog Schema 2 im Molverhältnis 1:1:1 (Bu = n-Butyl).

Reagenz <sup>a)</sup>	Verhältnis	Gesamtausbeute	Rückgewinnung	
	$\underline{1a} : \underline{2a}$ bzw. $\underline{1b} : \underline{2b}$	$\underline{1a} + \underline{2a}$ bzw. $\underline{1b} + \underline{2b}$ (%)	Aldehyd (%)	Keton (%)
Li-Me	70:30	94		
Cl <sub>3</sub> Hf-Me	62:38	79	18	62
Cl <sub>3</sub> Zr-Me	74:26	93		
Cl <sub>3</sub> Ti-Me	>99:1 <sup>4</sup>	88	0	48
(EtO) <sub>3</sub> Hf-Me	99:1	38	23	89
[(iPrO) <sub>4</sub> Hf-Me]Li	>99:1	65	12	90
Li-Bu	25:75	76	6	15
Cl <sub>3</sub> Hf-Bu	99:1	27	53	92
Cl <sub>3</sub> Hf-Bu <sup>b)</sup>	99:1	58	10	70
Cl <sub>3</sub> Zr-Bu	98:2	18	50	83
Cl <sub>3</sub> Ti-Bu	>99:1	2	60	91

a) Mit Ausnahme der Ti-Verbindungen sind die hier angegebenen Übergangsmetallalkyle u. W. nicht literaturbekannt. b) Molverhältnis bei dieser Umsetzung 2:1:1.

Das in situ hergestellte Cl<sub>3</sub>Hf-Me reagierte ähnlich unselektiv (Tabelle; Mittelwert aus mehreren Versuchen) mit dem angebotenen Substratpaar wie Methylithium. Der daher naheliegende Verdacht, daß die Übertragung der Methylgruppe von Li auf Hf nach Schema 1 ausblieb, wurde durch den gaschromatographischen Nachweis widerlegt, daß keine Umsetzung mit Buttersäureethylester oder Benzotrinitril (Rückgewinnung 80 bzw. 85%) erfolgte. Außerdem war der Gilman-Test mit Michlers-Keton negativ. - Das analog zu Cl<sub>3</sub>Hf-Me hergestellte Cl<sub>3</sub>Zr-Me erwies sich als selektiver (Tabelle), blieb aber ebenfalls deutlich unter der praktisch 100proz. Aldehydselektivität des Cl<sub>3</sub>Ti-Me im Heptanal-Diethylketon-Konkurrenzversuch<sup>4</sup>. Dagegen zeigten (EtO)<sub>3</sub>Hf-Me und [(iPrO)<sub>4</sub>Hf-Me]Li diese hohe Aldehydselektivität, woraus auch die erfolgte Methylübertragung von Li auf Hf hervorgeht.

## 2. Butylierungsreagenzien

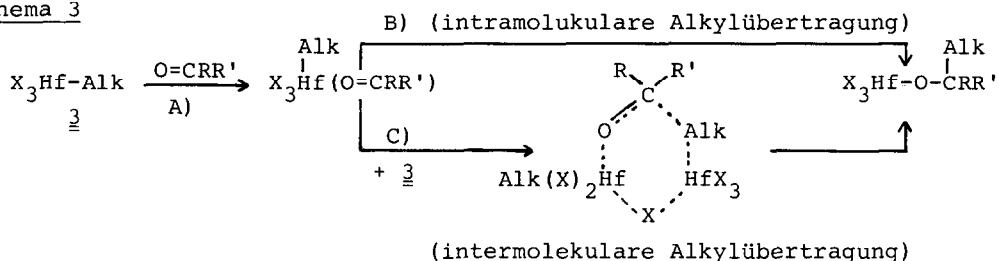
Nach bzw. analog Schema 1 wurden in situ mit Butyllithium die Verbindungen Cl<sub>3</sub>M-Bu (M = Hf, Zr, Ti) hergestellt und im Molverhältnis 1:1:1 mit Heptanal + Diethylketon umgesetzt. Wie die Tabelle zeigt, wurde dabei jeweils sehr hohe Selektivität gefunden. Die starke Bevorzugung des Aldehyds als Substrat beweist die erfolgte Transmetallierung BuLi → Bu-MCl<sub>3</sub> (M = Hf, Zr, Ti), denn BuLi reagiert wenig selektiv und überdies bevorzugt mit dem Keton (Tabelle). Die zunehmende Ausbeute an Butylierungsprodukt bei den Umsetzungen mit Cl<sub>3</sub>Ti-Bu, Cl<sub>3</sub>Zr-Bu und Cl<sub>3</sub>Hf-Bu dürfte auf zunehmend langsame Buten-Abspal-

tung ( $\beta$ -Eliminierung) in der Reihe  $Ti < Zr < Hf$  zurückgehen.

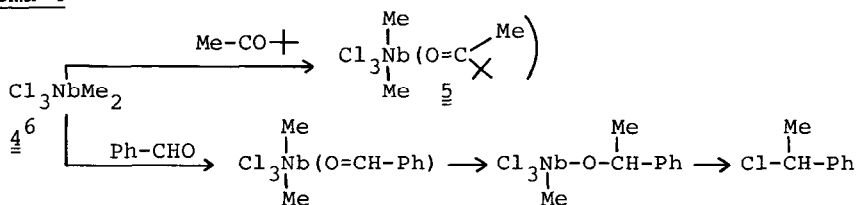
### 3. Theoretische Deutung

Für die Alkylierung von Carbonylverbindungen durch Hafniummonoalkyle kommen in erster Linie die im Schema 3 formulierten beiden Mechanismen in Frage, denen gemeinsam ist, daß nach Fixierung des Carbonylsauerstoffs (Schritt A) am Metall als zweiter Schritt Alkylübertragung erfolgt. Welcher Schritt bestimmt die Aldehydselektivität? Was die Alkylhafniumtrichloride betrifft, spricht folgendes dafür, daß dies die Alkylübertragung ist: Der dem  $Cl_3Hf-Me$  vergleichbare Nb-Komplex 4 (entsprechend verhalten sich  $Cl_4Nb-Me$ ,  $Cl_4Ta-Me$  und  $Cl_3TaMe_2$ ) reagiert mit sperrigen Ketonen zu isolierbaren Komplexen des Typs 5, während bei Benzaldehyd und Aceton - anders als bei sperrigen Ketonen - die Methylübertragung auf den Carbonylkohlenstoff erfolgt, wobei ein Aldehyd- bzw. Keton-Komplex als Zwischenstufe angenommen wird<sup>5</sup>.

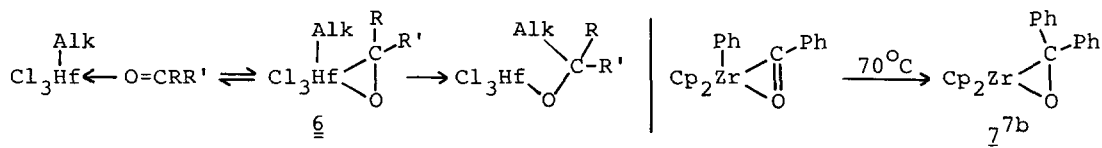
Schema 3



Schema 4<sup>5</sup>



Der deutliche Selektivitätsanstieg beim Übergang von  $Cl_3Hf-Me \rightarrow Cl_3Hf-Bu$  und  $Cl_3Zr-Me \rightarrow Cl_3Zr-Bu$  kann mit der sterischen Hinderung der Alkylübertragung erklärt werden. Besonders gut verständlich ist er, wenn man annimmt, daß die Alkylübertragung über den  $\eta^2$ -Keton/Aldehyd-Komplex 6 erfolgt. Dieser Weg erscheint denkbar, da  $\eta^2$ -Keton-Übergangsmetall-Komplexe, z.B. 7, wohlbe-  
kannt sind<sup>7</sup>.



Es bleibt noch die Frage, weshalb  $Cl_3Ti-Me$  bei der Umsetzung mit Heptanal + Diethylketon soviel selektiver ist als  $Cl_3Hf-Me$ . Wir führen dies auf die deutlich unterschiedlichen Atomvolumina von Ti und Hf (10.6 bzw.

13.4 cm<sup>3</sup>/g-Atom)<sup>8</sup> sowie die dadurch bedingten Unterschiede in den Bindungslängen<sup>9</sup> und der Solvatisierung (fester haftende THF-Liganden) zurück. In der Ligandsphäre von Cl<sub>3</sub>Ti-Me dürften im Vergleich zu Cl<sub>3</sub>Hf-Me die Verhältnisse wesentlich beengter sein, so daß bereits die Übertragung der kleinen Methylgruppe auf einen Ketonliganden sterisch deutlich gehindert ist.

Analog können die Selektivitätsunterschiede Cl<sub>3</sub>Zr-Me < Cl<sub>3</sub>Zr-Bu und Cl<sub>3</sub>Zr-Me < Cl<sub>3</sub>Ti-Me erklärt werden. - Die hohe Selektivität von (EtO)<sub>3</sub>Hf-Me läßt sich ebenfalls mit sterischer Hinderung des Alkylübertragungsschritts deuten. In diesem Fall ist jedoch eine Selektion zwischen Aldehyd und Keton bereits im mit A) bezeichneten Komplexierungsschritt von Schema 3 nicht unwahrscheinlich.

Eine Stütze für die hier gegebenen Deutungen sehen wir in den Ergebnissen, die bei der Untersuchung von Alkylkomplexen der Metalle Sc, Y, La sowie einiger f-Metalle gewonnen wurden<sup>10</sup>.

#### DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

#### LITERATUR

- 1 Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 19. Mitteilung. - 18. Mitteilung: T. Kauffmann, T. Möller, H. Rennefeld, S. Welke, R. Wieschollek, Angew. Chem. 97 (1985) 351; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 348.
- 2 B. Weidmann, C.D. Maycock, D. Seebach, Helv. Chim. Acta 64 (1981) 1552; B. Weidmann, D. Seebach, Angew. Chem. 95 (1983) 12; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983) 31; M.T. Reetz, Top. Curr. Chem. 106 (1982) 1.
- 3 Hf(OEt)<sub>4</sub> und Hf(OiPr)<sub>4</sub>: D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, W. Wardlaw, J. Chem. Soc. 1953, 1634. Das aus Hf(OEt)<sub>4</sub> erhaltene, noch nicht beschriebene Chlorid gibt eine gut stimmende Analyse (C, H, Cl) für (EtO)<sub>3</sub>Hf-Cl (amorpher Feststoff, Hf-Cl-Schwingung im IR bei 287 cm<sup>-1</sup>; Ausb. ~90%).
- 4 Frühere Anwendung von Cl<sub>3</sub>Ti-Me als hochselektives Methylierungsreagenz: siehe M.T. Reetz, Lit.<sup>2,3</sup>
- 5 J.D. Wilkins, J. Organomet. Chem. 80 (1974) 357. Vgl. auch G. Kreisel, W. Seidel, J. Organomet. Chem. 260 (1984) 301. Die Frage, ob 5 als  $\eta^1$ - oder  $\eta^2$ -Ketonkomplex vorliegt, versuchen wir zu klären.
- 6 Aldehydselektive Methylierungen mit Cl<sub>4</sub>Nb-Me und Cl<sub>4</sub>Ta-Me: T. Kauffmann, E. Antfang, B. Ennen, N. Klas, Tetrahedron Lett. 1982, 2301.
- 7 a: C.D. Wood, R.R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 5421; b: G. Erker, F. Rosenfeldt, J. Organomet. Chem. 224 (1982) 29; c: P. Boudjouk, J.B. Woell, L.J. Radonovich, M.W. Eyring, Organometallics 1 (1982) 582.
- 8 D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Aufl., Bd. 1, Springer-Verlag, Berlin 1967.
- 9 Bindungslängen in A: TiCl<sub>4</sub> 2.17, ZrCl<sub>4</sub> 2.33, HfCl<sub>4</sub> 2.33, TiBr<sub>4</sub> 2.31, ZrBr<sub>4</sub> 2.44, HfBr<sub>4</sub> 2.43; R.J.H. Clark bzw. D.C. Bradley, P. Thornton in Comprehensive Inorganic Chemistry, 1. Aufl., Vol. 3, S. 371 bzw. 432, Pergamon Press Ltd., Oxford 1973.
- 10 T. Kauffmann, C. Pahde, A. Tannert, D. Wingbermhühle, Tetrahedron Lett., nachstehend.

(Received in Germany 14 March 1985)