

**Wahlweise Synthese von  
Carbonylolefinierungs- oder -alkylierungsreagentien  
aus  $\text{MoCl}_5$  und Methylolithium  
durch Lösungsmittelwechsel oder Änderung der  
Zugabegeschwindigkeit von Methylolithium\*\***

Von Thomas Kauffmann\* und Gudrun Kieper

Bei der Umsetzung von Methylolithium mit  $\text{MoCl}_5$ ,  $(\text{EtO})_3\text{MoCl}_2$  oder  $\text{O}=\text{MoCl}_3$  entstehen Carbonylolefinierungsreagentien<sup>[1,2]</sup>. Wir fanden jetzt, daß bei Einwirkung von MeLi auf  $\text{MoCl}_5$  die Zugabegeschwindigkeit und das Lösungsmittel überraschenden Einfluß haben.

Umsetzungen in Tetrahydrofuran (THF): Läßt man unter Argon zu einer Lösung von 5 mmol  $\text{MoCl}_5$  in ca. 40 mL THF bei  $-70^\circ\text{C}$  langsam (1 Tropfen pro 7–10 s) eine Lösung von 3 oder 4 Moläquivalenten MeLi in Diethylether (ca. 1.5 M Lösung) tropfen und hält bei dieser Temperatur noch 2–4 h, so entsteht jeweils ein *Olefinierungsreagens*, das wir als 1 bzw. 2 (oder Dimere) formulieren. Beide Verbindungen reagieren mit Benzaldehyd oder 4-Methoxybenzaldehyd in guter Ausbeute (Tabelle 1) zu Alkenen. Bei Konkurrenzversuchen mit 4-Methoxybenzaldehyd/Acetophenon olefinierte das Reagens 1 praktisch nur den Aldehyd.

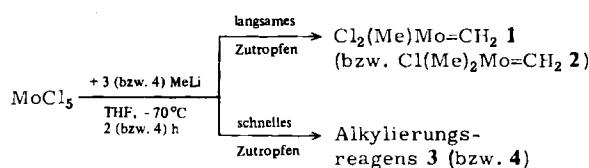


Tabelle 1. Olefinierungen mit 1 und 2.

Rea-	Carbonyl-	Molverh.	Lösungs-	Ausb. [%] [a]		
gens	verb.	Reagens/	mittel	Alken	Alko-	zurückge-
		Substrat			hol	wonnene
1	Ph-CHO	2 : 1	THF	71	0.2	16
1	Ph-CHO	2 : 1	$\text{Et}_2\text{O}$	92	0	0.4
2	Ph-CHO	2 : 1	THF	36	19	2
2	Ph-CHO	2 : 1	$\text{Et}_2\text{O}$	82	3	3
1	Ph-CO-Me	2 : 1	THF	34	0	61
2	Ph-CO-Me	2 : 1	$\text{Et}_2\text{O}$	42	0	56
1	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO	2 : 1 : 1	THF	58/	0/0	37/90
	+ Ph-CO-Me			1[b]		
1	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO	2 : 1 : 1	$\text{Et}_2\text{O}$	95/	0/0	2/97
	+ Ph-CO-Me			2[b]		

[a] Bezogen auf eingesetzte Carbonylverbindung, gaschromatographisch bestimmt. [b] Bevorzugte Olefinierung des Aldehyds.

Läßt man die MeLi-Lösung unter sonst gleichen Bedingungen schnell (1 Tropfen pro s) zur Lösung von  $\text{MoCl}_5$  in THF tropfen und hält 2–4 h bei  $-70^\circ\text{C}$ , so entstehen die *Alkylierungsreagentien* 3 bzw. 4, von denen 4 das reaktiver ist, da es sich auch mit Buttersäureethylester umsetzt (Tabelle 2). In der geringen Selektivität bei den Konkurrenzversuchen deutet sich die hohe Reaktivität von 4 ebenfalls an.

Die Methylierungen können nicht auf unverbrauchtes MeLi zurückgehen, da vor der Zugabe des Elektrophils je-

Tabelle 2. Alkylierungen mit 3 und 4 in THF.

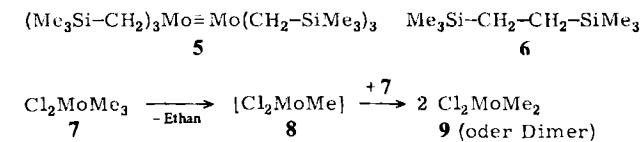
Rea-	Carbonyl-	Molverh.		Ausb. [%] [a]	
gens	verb.	Reagens/	Substrat	Alken	zurückge-
				wonnene	Carbonylverb.
3	Ph-CHO	2 : 1		86	1
4	Ph-CHO	2 : 1		91	0.2
4	Ph-CHO	1 : 1		81	4
4	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CHO}$	2 : 1		75	1
3	Ph-CO-Me	2 : 1		30	1
3	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{COOEt}$	2 : 1		0 [b]	91
4	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{COOEt}$	2 : 1		51 [b]	0
3	Ph-CN	2 : 1		0	—
4	Ph-CN	2 : 1		0	—
4	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO	2 : 1 : 1		87/91	3/1
	+ Ph-CO-Me				0/0.3
4	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CHO}$	2 : 1 : 1		77/95	1/0
	+ Et-CO-Et				0/0

[a] Bezogen auf eingesetztes Substrat, gaschromatographisch bestimmt. [b] Alkohol  $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2$ ; Methylpropylketon wird nicht gefunden.

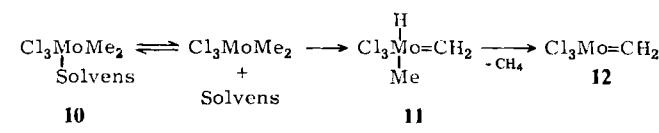
weils so lange bei  $-70^\circ\text{C}$  gerührt wurde (2–4 h), bis der Gilman-Test mit Michlers Keton negativ war und Benzoniitril nicht mehr angegriffen wurde.

Umsetzungen in Diethylether: Anders als in THF spielt es bei der Umsetzung von  $\text{MoCl}_5$  mit 3 Moläquivalenten MeLi in Diethylether keine Rolle, ob man die MeLi-Lösung langsam oder rasch zugibt: es entsteht jeweils das Olefinierungsreagens 1 (Tabelle 1). Hingegen wird aus ungeklärten Gründen das Olefinierungsreagens 2 auch in Diethylether nur durch langsames Zutropfen der MeLi-Lösung erhalten.

Mechanistische Deutung: Da  $\text{MoCl}_5$  mit 5.5 Moläquivalenten Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid zu der  $\text{Mo}^{III}$ -Verbindung 5 (isolierte Ausbeute 15%) reagiert<sup>[3]</sup>, wobei 6 (ca. 30%) entsteht<sup>[4]</sup>, wurde bei schneller Zugabe von 3 Moläquivalenten MeLi zu  $\text{MoCl}_5$  in THF vermutlich die Trimethylverbindung 7 gebildet und durch Ethan-Eliminierung zur  $\text{Mo}^{IV}$ -Verbindung 8 reduziert. Die Ausbeute an Ethan beträgt jedoch nur ca. 50%<sup>[5]</sup>, deshalb ist eine Disproportionierung von 8 mit noch vorhandenem 7 zur  $\text{Mo}^{IV}$ -Verbindung 9 (hypothetische Struktur von Reagens 3) wahrscheinlich.



Bei langsamer Zugabe von MeLi zu  $\text{MoCl}_5$  (3 : 1) in THF bleibt dem zunächst gebildeten Methylierungsprodukt genügend Zeit, um unter Methan-Entwicklung in 12 überzugehen, das durch überschüssiges MeLi zu 1 oder 2 methyliert wird. Nimmt man für die Bildung der Mo=C-Doppelbindung den Weg 10 → 11 → 12 an, so ist verständlich, daß dieser in THF langsamer ist als in Diethylether, der als schwächerer Donor (Solvans) die benötigte Koordinationsstelle bereitwilliger frei gibt.



Eingegangen am 21. Februar 1984 [Z 717]

[\*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, G. Kieper  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[\*\*] Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 16. Mitteilung.  
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und  
dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 15. Mitteilung: [1].

- [1] Th. Kauffmann, P. Fiegenbaum, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* 96 (1984) 500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 7.
- [2] Th. Kauffmann, B. Ennen, J. Sander, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* 95 (1983) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 244; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 222.
- [3] W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N. J. Hill, M. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 533. Siehe auch R. A. Andersen, M. H. Chisholm, J. F. Gibson, W. W. Reichert, I. P. Rothwell, G. Wilkinson, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3934.
- [4] Th. Kauffmann, H. Böcker, unveröffentlicht.
- [5] Auch bei der Umsetzung von  $\text{MoCl}_5$  mit zwei Moläquivalenten Phenyllithium wurde das Produkt der reduktiven Eliminierung (Diphenyl) nur zu ca. 50% erhalten.

## Pentamethylcyclopentadienyllutetium-Derivate von Dimethylphosphoniobis(methanid)\*\*

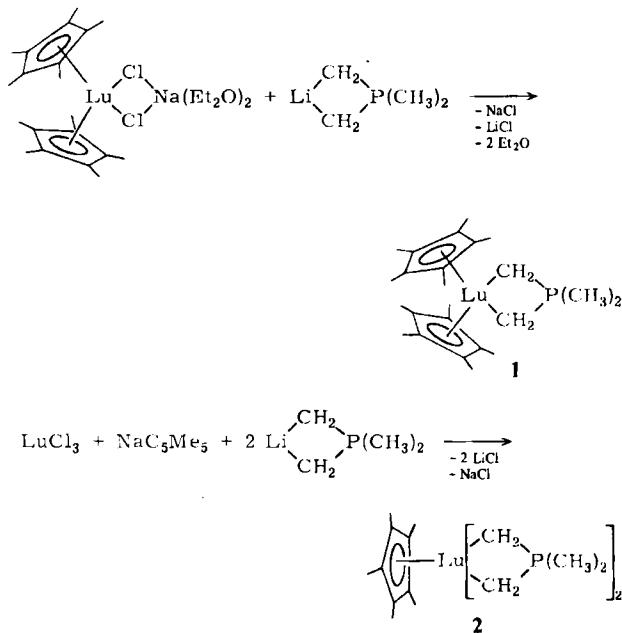
Von *Herbert Schumann\**, *Ilse Albrecht*,  
*Friedrich-Wilhelm Reier* und *Ekkehardt Hahn*

Die bereits 1976 durch Umsetzung der Trichloride von La, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Er und Lu mit Trimethylphosphoniomethanid und Butyllithium erhaltenen homoleptischen Ylidkomplexe – sie gehörten zu den ersten metallorganischen Verbindungen der f-Elemente – sind polymer und auch in Lösung nur schlecht zu charakterisieren<sup>[2]</sup>. Erst die Verwendung von  $t\text{Bu}_2\text{MePCH}_2$ <sup>[3]</sup> oder  $\text{Ph}_3\text{PCH}_2$ <sup>[4-6]</sup> ermöglichte die eindeutige spektroskopische Charakterisierung von Lutetium-Derivaten dieser Ylide. Durch Verwendung von Pentamethylcyclopentadienyllutetium-Verbindungen gelang uns nun erstmals sowohl die Synthese eines auch in Lösung konfigurationsstabilen Lutetium-Derivates von  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2]^\ominus$  als auch die Röntgen-Strukturanalyse eines Ylidkomplexes der Lanthanoide.

$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Lu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2$ <sup>[7]</sup> reagiert in Tetrahydrofuran (THF) mit  $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]$  (25°C, Argon) in 65% Ausbeute zum extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, aus Pentan oder Ether in farblosen Nadeln kristallisierenden Komplex 1. Aus  $\text{LuCl}_3$ ,  $\text{NaC}_5\text{Me}_5$  und  $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]$  entsteht analog der ebenfalls farblose Ylidkomplex 2. Die NMR-Spektren von 1 und 2<sup>[8]</sup> bestätigen den Strukturvorschlag. Beide Derivate sind bei Raumtemperatur konfigurationsstabil.

Das aus  $\text{LuCl}_3$  und  $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]$  in THF bei 25°C erhaltene  $\text{Lu}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_3$  zeigt selbst bei -78°C keine einfachen NMR-Spektren. Hier liegen wie bei  $\text{Lu}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2]_3$ <sup>[3]</sup> Austauschgleichgewichte zwischen dem Monomer und oligomeren Assoziaten vor.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse ist das Lu-Atom in 1 (Abb. 1 und 2)<sup>[9]</sup> verzerrt tetraedrisch von den Zentren zweier Pentamethylcyclopentadienylringe und von zwei Methylen-Kohlenstoffatomen umgeben. Die Abstände Lu-C1 (2.344(15) Å) und Lu-C2 (2.378(15) Å) fallen nicht aus dem Rahmen bisher bestimmter Längen von Lu- $\sigma$ -Bindungen [2.376(17) Å in  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (thf) und 2.345(39) Å in  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ (thf)]<sup>[10]</sup>, doch sind sie signifikant kürzer als bei permethylierten homoleptischen Verbindungen von Lutetium [2.53(2) Å in  $[\text{Li}(\text{dme})_3\text{Lu}(\text{CH}_3)_6]$  (dme = Dimethoxyethan)]<sup>[11]</sup>. Die Abstände des Lutetiums zu den Zentren der Cyclopentadienylgruppen sind auffallend unterschiedlich (Lu-Cp1 2.360(14), Lu-Cp2 2.493(10) Å), wobei der Abstand Lu-Cp1 in guter Übereinstimmung mit bekannten Werten für Dicyclopentadienyl-substituierte Verbindungen ist<sup>[10]</sup>. Bei ähnlich gebauten Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Verbindungen des Typs  $\text{Cp}_2\text{LnR}_2$  tritt dieser Effekt nicht



nylgruppen sind auffallend unterschiedlich (Lu-Cp1 2.360(14), Lu-Cp2 2.493(10) Å), wobei der Abstand Lu-Cp1 in guter Übereinstimmung mit bekannten Werten für Dicyclopentadienyl-substituierte Verbindungen ist<sup>[10]</sup>. Bei ähnlich gebauten Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Verbindungen des Typs  $\text{Cp}_2\text{LnR}_2$  tritt dieser Effekt nicht

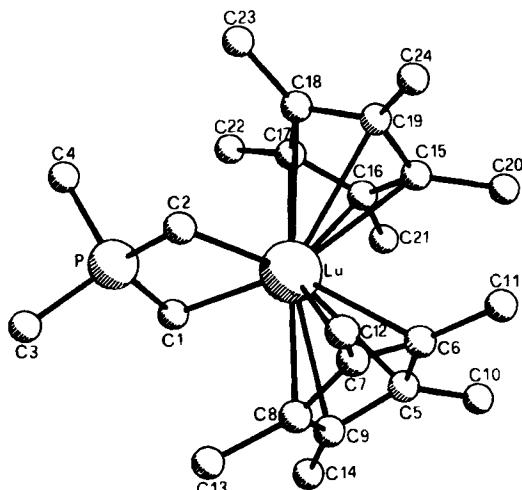


Abb. 1. Molekülstruktur von 1 im Kristall [9]. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Lu-C1 2.344(15), Lu-C2 2.378(15), P-C1 1.769(16), P-C2 1.782(15), P-C3 1.816(22), P-C4 1.823(23), Lu-Cp1 2.360(14), Lu-Cp2 2.493(10) (Cp1 und Cp2 sind die errechneten Mittelpunkte der Cyclopentadienylgruppen mit den Atomen C5 bis C9 und C15 bis C19), Lu-P 2.872(5); Cp1-Lu-Cp2 128.2(5), C1-Lu-C2 76.0(5), C1-P-C2 109.9(8), C1-P-C3 112.2(9), C1-P-C4 107.4(8), C2-P-C3 113.2(7), C2-P-C4 110.9(9), C3-P-C4 102.8(10).

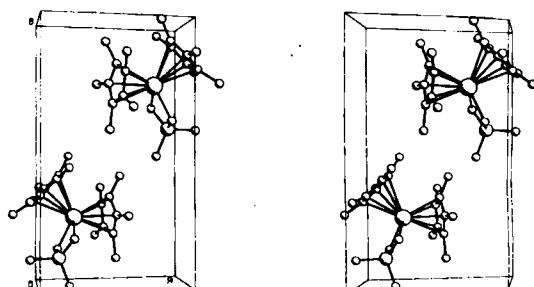


Abb. 2. Stereoansicht der Einheitszelle von 1 [9].

[\*] Prof. Dr. H. Schumann, I. Albrecht, Dr. F. W. Reier,  
Dipl.-Chem. E. Hahn  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*\*] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 21. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und durch Sondermittel der TU Berlin (Materialien für neue Technologien) unterstützt.  
Prof. Dr. H. G. von Schnerring, Stuttgart, danken wir für eine wertvolle Spende von  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . - 20. Mitteilung: [1].