

Wahlweise Synthese von Carbonylolefinierungs- oder -alkylierungsreagentien aus MoCl₅ und Methylolithium durch Lösungsmittelwechsel oder Änderung der Zugabegeschwindigkeit von Methylolithium**

Von Thomas Kauffmann* und Gudrun Kieper

Bei der Umsetzung von Methylolithium mit MoCl₅, (EtO)₃MoCl₂ oder O=MoCl₃ entstehen Carbonylolefinierungsreagentien^[1,2]. Wir fanden jetzt, daß bei Einwirkung von MeLi auf MoCl₅ die Zugabegeschwindigkeit und das Lösungsmittel überraschenden Einfluß haben.

Umsetzungen in Tetrahydrofuran (THF): Läßt man unter Argon zu einer Lösung von 5 mmol MoCl₅ in ca. 40 mL THF bei -70°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.

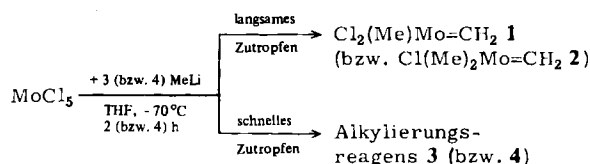


Tabelle 1. Olefinierungen mit 1 und 2.

Reagens	Carbonylverb.	Molverh. Reagens/Substrat	Lösungsmittel	Alken	Ausb. [%] [a]	Alkohol	zurückgewonnene Carbonylverb.
1	Ph-CHO	2 : 1	THF	71	0.2	16	
1	Ph-CHO	2 : 1	Et ₂ O	92	0	0.4	
2	Ph-CHO	2 : 1	THF	36	19	2	
2	Ph-CHO	2 : 1	Et ₂ O	82	3	3	
1	Ph-CO-Me	2 : 1	THF	34	0	61	
2	Ph-CO-Me	2 : 1	Et ₂ O	42	0	56	
1	4-MeO-C ₆ H ₄ -CHO + Ph-CO-Me	2 : 1 : 1	THF	58/1[b]	0/0	37/90	
1	4-MeO-C ₆ H ₄ -CHO + Ph-CO-Me	2 : 1 : 1	Et ₂ O	95/2[b]	0/0	2/97	

[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 MoCl₅ in THF tropfen und hält 2–4 h bei -70°C, so entstehen die *Alkylierungsreagentien* 3 bzw. 4, von denen 4 das reaktivere 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.

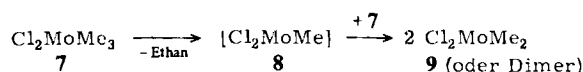
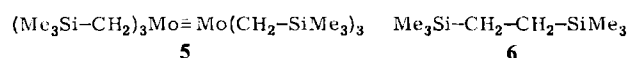
Reagens	Carbonylverb.	Molverh. Reagens/Substrat	Alkohol	Ausb. [%] [a]	zurückgewonnene Carbonylverb.
3	Ph-CHO	2 : 1	86	1	0.4
4	Ph-CHO	2 : 1	91	0.2	1
4	Ph-CHO	1 : 1	81	4	1
4	C ₆ H ₁₃ -CHO	2 : 1	75	1	0.2
3	Ph-CO-Me	2 : 1	30	1	60
3	C ₃ H ₇ -COOEt	2 : 1	0 [b]	0	91
4	C ₃ H ₇ -COOEt	2 : 1	51 [b]	0	30
3	Ph-CN	2 : 1	0	—	97
4	Ph-CN	2 : 1	0	—	83
4	4-MeO-C ₆ H ₄ -CHO + Ph-CO-Me	2 : 1 : 1	87/91	3/1	0/0.3
4	C ₆ H ₁₃ -CHO + Et-CO-Et	2 : 1 : 1	77/95	1/0	0/0

[a] Bezogen auf eingesetztes Substrat, gaschromatographisch bestimmt. [b] Alkohol C₃H₇-C(OH)Me₂; Methylpropylketon wird nicht gefunden.

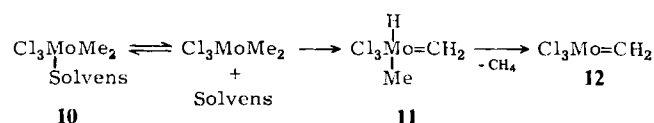
weils so lange bei -70°C gerührt wurde (2–4 h), bis der Gilman-Test mit *Michlers* Keton negativ war und Benzolnitril nicht mehr angegriffen wurde.

Umsetzungen in Diethylether: Anders als in THF spielt es bei der Umsetzung von MoCl₅ 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 MoCl₅ mit 5.5 Moläquivalenten Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid zu der Mo^{III}-Verbindung 5 (isolierte Ausbeute 15%) reagiert^[3], wobei 6 (ca. 30%) entsteht^[4], wurde bei *schneller* Zugabe von 3 Moläquivalenten MeLi zu MoCl₅ in THF vermutlich die Trimethylverbindung 7 gebildet und durch Ethan-Eliminierung zur Mo^{III}-Verbindung 8 reduziert. Die Ausbeute an Ethan beträgt jedoch nur ca. 50%^[5], deshalb ist eine Disproportionierung von 8 mit noch vorhandenem 7 zur Mo^{IV}-Verbindung 9 (hypothetische Struktur von Reagens 3) wahrscheinlich.



Bei *langsamer* Zugabe von MeLi zu MoCl₅ (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 (Solvens) die benötigte Koordinationsstelle bereitwilliger frei gibt.



[*] 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].

Eingegangen am 21. Februar 1984 [Z 717]

- [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 MoCl_5 mit zwei Moläquivalenten Phenyllithium wurde das Produkt der reduktiven Eliminierung (Diphenyl) nur zu ca. 50% erhalten.

Pentamethylcyclopentadienyllutetium-Derivate von Dimethylphosphoniobis(methanid)**

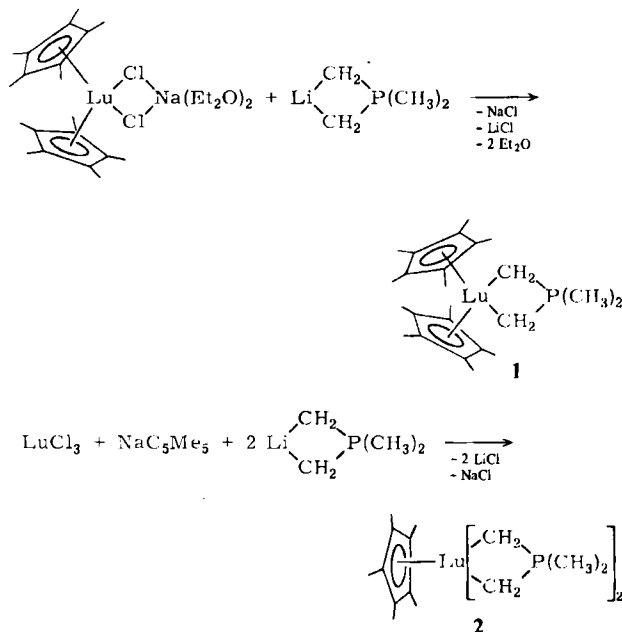
Von Herbert Schumann*, Ilse Albrecht,
Friedrich-Wilhelm Reier und Ekkehardt Hahn

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^[2]. Erst die Verwendung von $t\text{Bu}_2\text{MePCH}_2$ ^[3] oder Ph_3PCH_2 ^[4-6] 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 $[(\text{CH}_3)_5\text{P}(\text{CH}_2)_2]^\ominus$ als auch die Röntgen-Strukturanalyse eines Ylidkomplexes der Lanthanoide.

$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Lu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2$ ^[7] 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 LuCl_3 , NaC_5Me_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^[8] bestätigen den Strukturvorschlag. Beide Derivate sind bei Raumtemperatur konfigurationsstabil.

Das aus 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 $\text{Lu}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2]_3$ ^[3] Austauschgleichgewichte zwischen dem Monomer und oligomeren Assoziaten vor.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse ist das Lu-Atom in 1 (Abb. 1 und 2)^[9] 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–C-σ-Bindungen [2.376(17) Å in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{thf})$ und 2.345(39) Å in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3(\text{thf})$ ^[10], 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)^[11]. Die Abstände des Lutetiums zu den Zentren der Cyclopentadienyl-



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^[10]. Bei ähnlich gebauten Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Verbindungen des Typs Cp_2LnR_2 tritt dieser Effekt nicht

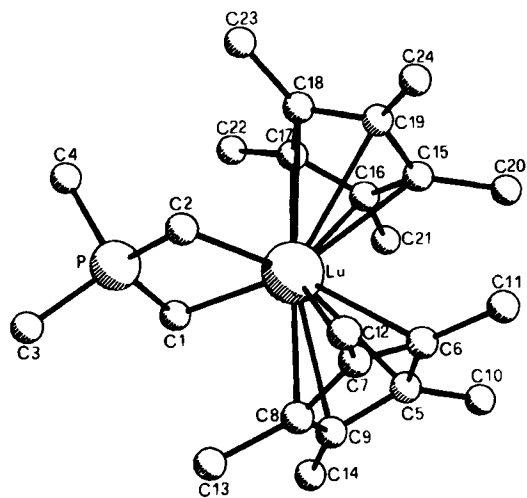


Abb. 1. Molekülstruktur von 1 im Kristall [9]. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Lu-C1 2.344(15), Lu-C2 2.378(15), P-C1 1.769(16), P-C2 1.782(15), P-C3 1.816(22), P-C4 1.823(23), Lu-Cp1 2.360(14), Lu-Cp2 2.493(10) (Cp1 und Cp2 sind die errechneten Mittelpunkte der Cyclopentadienylgruppen mit den 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).

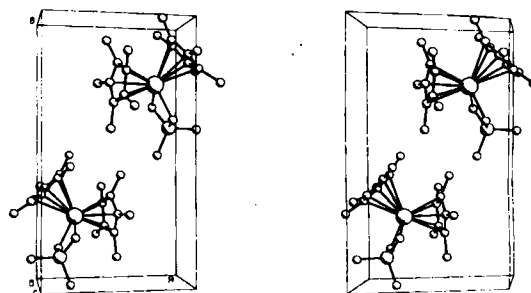


Abb. 2. Stereoansicht der Einheitszelle von 1 [9].

[*] 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 Schnering, Stuttgart, danken wir für eine wertvolle Spende von Lu_2O_3 . – 20. Mitteilung: [1].