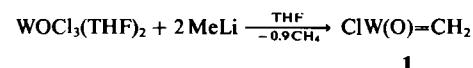


Carbonylolefinierende Carbenwolframkomplexe und ihre Eignung als Olefinmetathese-Katalysatoren**

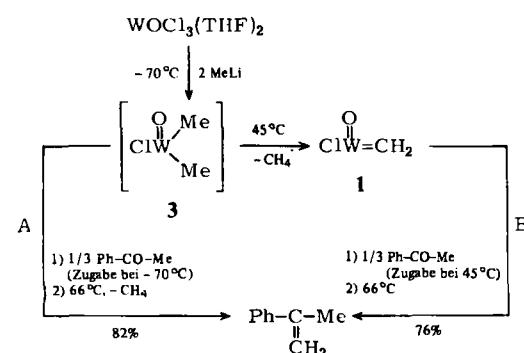
Von Thomas Kauffmann*, Renate Abeln, Siegfried Welke und Dorothea Wingermühle

Einige bequem darstellbare Carbenmolybdänkomplexe haben sich als Reagentien zur Carbonylolefinierung erwiesen^[2]. Sie zeichnen sich durch hohe Chemoslektivität (Aldehyd-^[2a] und Gruppierungsselektivität^[2d]) sowie geringe Empfindlichkeit gegen Hydroxygruppen^[2b] aus, sind aber so thermolabil, daß ihre Isolierung nicht gelang. In der Hoffnung auf stabilere Komplexe setzten wir nun Methylolithium mit Wolframhalogeniden um und erhielten auch hierbei Reagentien zur Carbonylolefinierung.

A) Bildung: Durch Einwirkung von je 2 Moläquivalenten Methylolithium auf $\text{WOCl}_3(\text{THF})_2$ und WOCl_4 in Tetrahydrofuran (THF) entstehen – jeweils unter Abspaltung von etwa einem Moläquivalent Methan – braune Lösungen, mit denen Acetophenon und Cyclohexanon in sehr guter Ausbeute (Tabelle 1) methyleniert werden können; das aus $\text{WOCl}_3(\text{THF})_2$ erhältene Reagens eignet sich auch gut zur Aldehydolefinierung (Tabelle 1). Für die Reagentien kommen am ehesten die Strukturen 1 bzw. 2 oder davon abgeleitete Strukturen (Assoziate oder LiCl-Addukte) in Betracht.



B) Vergleich mit carbonylolefinierenden Molybdänkomplexen: Die Komplexe 1 und 2, unseres Wissens die ersten carbonylolefinierenden Wolframkomplexe, unterscheiden sich von den carbonylolefinierenden Molybdänkomplexen^[2] hauptsächlich durch ihre größere Reaktivität gegenüber Ketonen und durch größere Thermostabilität. So ist es bei der Carbonylolefinierung mit $\text{WOCl}_3(\text{THF})_2 + 2 \text{MeLi}$ möglich, zuerst den Carbenkomplex 1 herzustellen (Erwärmen auf etwa 45°C bis zum Abklingen der Methan-Entwicklung) und dann erst die Carbonylkomponente zuzugeben (Schema 1, Methode B), während bei den Carbonylolefinierungen mit den entsprechenden Molybdänverbindungen



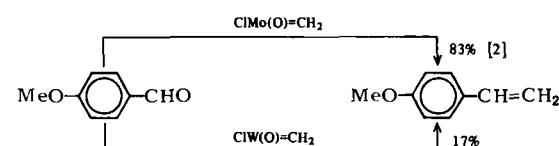
Schema 1.

[*] Prof. Dr. T. Kauffmann, R. Abeln, Dipl.-Chem. S. Welke, D. Wingermühle, Organisch-chemisches Institut der Universität Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 21. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 20. Mitteilung: [1].

dung die Carbonylverbindung vor der Methan-Entwicklung zugegeben werden muß, damit der sich bildende thermolabile Molybdänkomplex unmittelbar einen Reaktionspartner findet (Methode A). Bei der Carbonylolefinierung mit $\text{WOCl}_3(\text{THF})_2 + 2 \text{MeLi}$ bringt Methode A eine etwa gleich gute Olefinausbeute wie Methode B, und es wird kein Methylierungsprodukt gebildet. Vermutlich entsteht primär die Dimethylverbindung 3, die das zugesetzte Keton offenbar nicht methyliert kann.

Der näher untersuchte Wolframkomplex 1 ist gegenüber Ketonen reaktiver als Carbenmolybdänkomplexe. Dies bedingt anscheinend, daß 1 im Aldehyd-Keton-Konkurrenzversuch (Tabelle 1, Versuch Nr. 7) weniger aldehydselektiv als das Mo-Analogon ist. Ein weiterer Unterschied scheint geringere Resistenz gegen Wasser oder Ethanol zu sein: Wie aus den Versuchen Nr. 2 und 3 hervorgeht, wirkt 1 in Gegenwart von Wasser und Ethanol viel schwächer carbonylolefinierend als in wasserfreiem THF. Schema 2 zeigt, daß der Komplex ClMo(O)=CH_2 in Gegenwart von Wasser und Ethanol wesentlich wirksamer ist als 1.



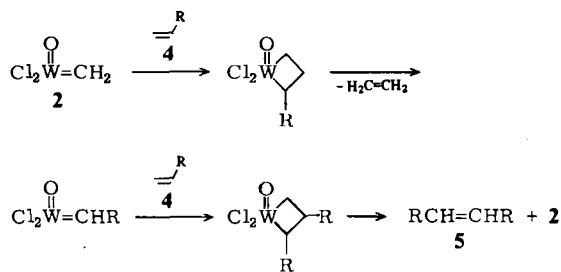
Schema 2. Lösungsmittel THF/H₂O/EtOH (10:5:1); Molverhältnisse: Substrat: $\text{ClMo(O)=CH}_2 = 1:2$, Substrat: 1 = 1:3.

Tabelle 1. Carbonylolefinierungen mit Carbenwolframkomplexen [a]. Um präparativ brauchbare Ausbeuten zu erhalten, wurden Reagens und Substrat jeweils im Molverhältnis 3:1 eingesetzt (bei Versuch Nr. 7 und 12 3:1:1).

Nr.	Reagens	Substrat	Lösungsmittel	Olefinausb. [%] [b]	Rückgewonnenes Substrat [%] [b]
1	1	Ph-CHO	THF	91	0
2	1	p-MeO-C ₆ H ₄ -CHO	THF	89	<3
3	1	p-MeO-C ₆ H ₄ -CHO	[c]	17	83
4	1	Ph-CO-Me	THF	82 (87)	11 (9)
5	1	Cyclohexanon	THF	93	0
6	1	Ph-CO-Ph	THF	35	65
7	1	Ph-CHO + Ph-CO-Me	THF	90 (56) 27 (5)	0 (36) 65 (79)
8	2	Ph-CHO	THF	13	74
9	2	Ph-CO-Me	THF	77	17
10	2	Ph-CO-Me	Cyclohexan	11 (6)	74 (81)
11	2	Cyclohexanon	THF	96	0
12	2	Ph-CHO + Ph-CO-Me	THF	11 0 [d]	76 93

[a] Das Wolframhalogenid wurde bei ca. -70°C mit 2 Äquivalenten MeLi umgesetzt. Nach 10 min wurde die Carbonylverbindung zugefügt und innerhalb von 1.5 h auf 66°C (bei Versuch Nr. 10 80°C) erwärmt. [b] Eingeklammerte Werte gelten für 20°C. [c] THF:H₂O:EtOH = 10:5:1; zur THF-Lösung des Reagens wurde die Carbonylverbindung in einem Wasser-Ethanol-Gemisch gegeben. [d] Der Aldehyd blockiert offenbar das Reagens.

C) Eignung als Olefinmetathese-Katalysatoren: Da schon länger bekannt ist, daß Carbenwolframkomplexe die Olefinmetathese katalysieren^[3], prüften wir, ob sich auch unsere carbonylolefinierenden Komplexe hierfür eignen. Das Reagens der hypothetischen Struktur 2 wandelt in zehnfachem Überschuss eingesetztes 1-Hexadecen 4 in 15-Triaconten 5 und Ethylen um (in Cyclohexan/THF (9:1) bei 80°C, Ausbeute bezogen auf 4: 45% nach 14 h; in THF-freiem Cyclohexan 20% nach 14 h). Dies läßt auf die in Schema 3 formulierte Reaktion schließen^[4].



Die Metathese von **4** durch **2** wird in reinem THF als Lösungsmittel fast völlig unterdrückt (ca. 2% **5**). Wir nehmen daher an, daß eine THF-Solvathülle um die Lewis-Säure **2** den Zutritt des schwach basischen Olefins **4** zum Zentralatom von **2** verhindert. Im Gegensatz dazu können Carbonylverbindungen wie Acetophenon oder Benzaldehyd in THF das Zentralatom von **2** erreichen. Diese Zutrittsmöglichkeit für Carbonylgruppen und die Sperre für Olefingruppen ermöglicht Carbonylolefinierungen ohne störende Olefinmetathese, wenn man in THF arbeitet.

Mit dem Reagens **1** konnte keine Olefinmetathese bewirkt werden. Umgekehrt waren alle Versuche erfolglos, mit bekannten wolframhaltigen Olefinmetathese-Katalysatoren definierter Struktur^[3] Carbonylolefinierungen zu erreichen.

Eingegangen am 12. Juni,
veränderte Fassung am 16. Juli 1986 [Z 1812]

- [1] T. Kauffmann, C. Pahde, A. Tannert, D. Wingbermühle, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4063.
- [2] a) T. 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; b) T. Kauffmann, P. Fiegenbaum, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* 96 (1984) 500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 531; c) T. Kauffmann, G. Kieper, *ibid.* 96 (1984) 502 bzw. 23 (1984) 532; d) T. Kauffmann, T. Möller, H. Rennefeld, S. Welke, R. Wieschollek, *ibid.* 97 (1985) 351 bzw. 24 (1985) 348.
- [3] Vgl. z. B. die Übersicht von N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 449; R. H. Grubbs in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 499.
- [4] E. L. Muetterties und E. Band fanden, daß bei der thermischen Zersetzung von Cl₃OWMe·OEt₂ in Benzol eine Olefinmetathesierende Verbindung entsteht, für die sie die Struktur **2** vorschließen (*J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6572). Von R. R. Schrock, S. Rocklage, J. Wengrovius, G. Rupprecht und J. Fellman wurden Phosphorkomplexe von **2** isoliert, die sich als schwach aktive Olefinmetathese-Katalysatoren erwiesen (*J. Mol. Catal.* 8 (1980) 73).

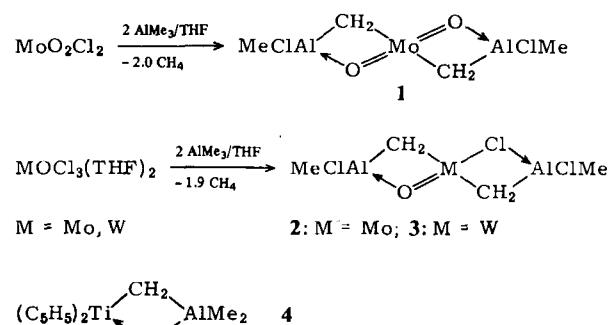
Carbonylolefinierende Aluminiummolybdänkomplexe und ein analoger Wolframkomplex**

Von Thomas Kauffmann*, Manfred Enk, Wilfried Kaschube, Euripides Tolliopoulos und Dorothea Wingbermühle

Über carbonylolefinierende Molybdänkomplexe, die bei der Einwirkung von Methylolithium auf Molybdänhalogenide unter Abspaltung von je einem Moläquivalent Methan entstehen, haben wir berichtet^[2]. Da hochaktive Carbonylolefinierungsreagentien bekannt sind, die sowohl

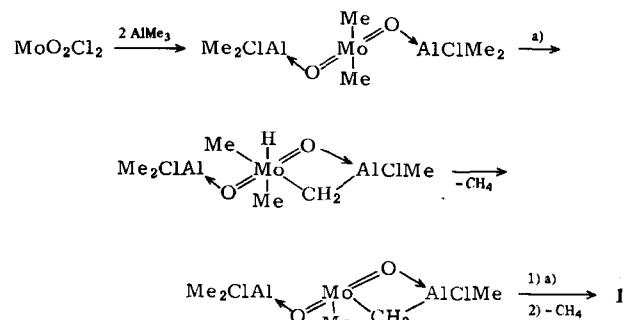
Übergangsmetall- (Ti^[3a], Zr^[3b]) als auch Aluminiumatome enthalten, interessierte, ob sich auch carbonylolefinierende Aluminiummolybdänkomplexe herstellen lassen.

Wir fanden, daß bei der Einwirkung von je zwei Moläquivalenten Trimethylaluminium auf MoO₂Cl₂ und MoOCl₃(THF)₂ in Tetrahydrofuran (THF) unter Abspaltung von je zwei Moläquivalenten Methan Komplexe entstehen, die pro Mo-Atom etwa 1.5 CH₂-Einheiten unter Carbonylolefinierung auf im Überschuß vorliegenden Benzaldehyd übertragen (Tabelle 1, Versuch Nr. 1 bzw. 6). Wir nehmen an, daß sich *Bismethylenkomplexe* bilden, deren hypothetische Strukturen **1** bzw. **2** Ähnlichkeiten mit dem Tebbe-Reagens **4**^[3a] aufweisen. Ein analoger Wolframkomplex der hypothetischen Struktur **3** wurde aus WOCl₃(THF)₂ erhalten (Schema 1).



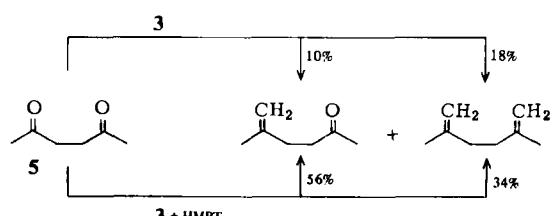
Schema 1.

Unsere Vorstellung über die Bildungsweise von **1** zeigt Schema 2; **2** und **3** könnten analog entstehen.



Schema 2. a) Cyclometallierung.

Die carbonylolefinierende Wirkung des Tebbe-Reagens **4** wird durch Basenzusatz erhöht, was auf die Spaltung der Al-CH₂-Bindung zurückgeführt wird^[4]. Entsprechende Aktivierungen wurden bei **2** und **3** beobachtet (Tabelle 1, Nr. 13 und 14, sowie Schema 3 und 4).



Schema 3. Lösungsmittel: THF. Molverhältnisse: **5** : **3** = 1 : 1; **5** : **3** : HMPT = 1 : 1 : 2.