

auf eine gewisse Überlappung der  $\pi$ -Orbitale dieser Chromophore schließen<sup>[7]</sup>. Die intramolekulare  $n, \pi^*$ -Energieübertragung ist schnell verglichen mit der Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustands eines Ketons, d.h. die Geschwindigkeitskonstante für die Energieübertragung  $k_{ET}$  müßte etwa  $1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  sein. Die Energieübertragung zwischen  $n, \pi^*$ -angeregten Carbonylgruppen ist ein interessantes Phänomen. Bei einer Reihe untersuchter Systeme<sup>[10-13]</sup> fand man sowohl schnelle als auch langsame Prozesse. Kürzlich wurde durch Messung der Circularpolarisation der Fluoreszenz von *meso*-Diketonen nach Anregung mit circular polarisiertem Licht<sup>[13]</sup> festgestellt, daß es zwischen räumlich benachbarten Carbonylgruppen zu einer raschen Energieübertragung kommt.

Der Triplett-Triplett-Lösung als weiterer möglicher Ursache der Racemisierung im angeregten Zustand messen wir dagegen geringe Bedeutung bei, und zwar aufgrund der Reaktionsbedingungen und der Tatsache, daß es für diesen Vorgang bei 1,2-Dioxetanen bisher kein Beispiel gibt.

Aus diesen vorläufigen Ergebnissen schließen wir, daß die Synthese einer Verbindung, die nur im angeregten Zustand chiral ist, durch chemische Erzeugung eines angeregten *meso*-Diketons über ein optisch aktives 1,2-Dioxetan möglich ist. Um jedoch eine rasche Racemisierung im angeregten Zustand zu verhindern, muß der räumliche Abstand der Chromophore vergrößert werden. Mit diesen Verbindungen können wir dann die Geschwindigkeit von intramolekularen Energieübertragungen bestimmen.

Eingegangen am 29. Februar 1988 [Z 2637]

- [1] T. Wilson, *Int. Rev. Sci. Phys. Chem. Ser. Two* 9 (1976) 265.
- [2] P. D. Bartlett, M. E. Landis in H. H. Wasserman, R. W. Murray (Hrsg.): *Singlet Oxygen*, Academic Press, New York 1979, S. 243.
- [3] A. L. Baumstark in A. A. Frimer (Hrsg.): *Singlet O<sub>2</sub>*, Vol. II, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1985, S. 1.
- [4] E. W. Meijer, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3997.
- [5] H. Wynberg, H. Numan, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 603.
- [6] H. Numan, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2232.
- [7] E. W. Meijer, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1145.
- [8] H. Numan, C. B. Troostwijk, J. H. Wieringa, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1761.
- [9] H. Wynberg, H. Numan, H. P. J. M. Dekkers, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3870.
- [10] P. J. Wagner, T. Nakahira, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8474.
- [11] P. Lechtken, N. J. Turro, *Angew. Chem.* 85 (1973) 300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 314.
- [12] E. A. Lissi, M. V. Encinas, F. Castaneda, F. A. Olea, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 251.
- [13] P. H. Schippers, H. P. J. M. Dekkers, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 145.

## Höhere Thermostabilität und Selektivität von Köbrich-Reagentien durch Transmetallierung\*\*

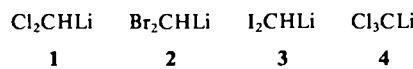
Von Thomas Kauffmann\*, Rolf Fobker und Michael Wensing

Kann die Stabilität extrem thermolabiler Organolithiumverbindungen durch Komplexierung an Übergangsmetalle erhöht werden, ohne daß die Nucleophilie zu sehr abnimmt? Wir prüften dies am Beispiel der Köbrich-Reagentien **1** (Zers.  $-65^\circ\text{C}$ )<sup>[2]</sup> und **2-4** (Zers.  $-100^\circ\text{C}$  und darüber)<sup>[2,3]</sup> und fanden zum Teil erhebliche Stabilitätssteige-

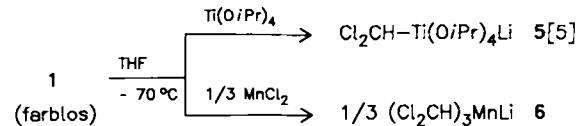
[\*] Prof. Dr. T. Kauffmann, R. Fobker, Dr. M. Wensing  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-4400 Münster

[\*\*] Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 26. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 25. Mitteilung: [1].

rungen. Die näher untersuchten Transmetallierungsprodukte **5-7** erwiesen sich als Dichlormethylierungsreagenzien hoher Chemoselktivität<sup>[4]</sup>.



**Transmetallierungen:** Es zeigte sich, daß die Zersetzungstemperatur der nach oder analog Schema 1 aus **1-4** erhaltenen Transmetallierungsprodukte optisch bestimmt werden kann: Solange kein Zerfall einsetzt, liegen klare,



Schema 1.

meist intensiv farbige Lösungen vor; bei der Grenztemperatur der Stabilität werden sie unter gleichzeitiger Trübung tiefbraun bis schwarz. Daß diese auffällige Veränderung als Stabilitätskriterium zulässig ist, zeigten die Umsetzungen der Transmetallierungsprodukte mit Aldehyden und Ketonen, die nur ca.  $10^\circ\text{C}$  unterhalb der so bestimmten Zersetzungstemperatur mit guter Ausbeute ablaufen.

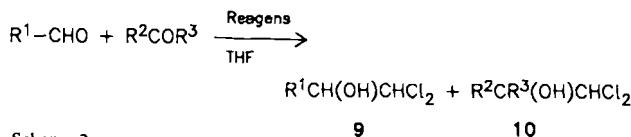
Die *in situ* durchgeföhrten Transmetallierungen ergaben in der Regel stabilere Reagentien (Tabelle 1). Die Reaktionen von **1** mit  $\text{Ti(O}i\text{Pr)}_3\text{Cl}$  sowie besonders mit  $\text{CuCl}$  führten dagegen zu deutlicher Destabilisierung. Die auffälligste Erhöhung der Zersetzungstemperatur wurde durch Komplexierung mit  $\text{Ti(O}i\text{Pr)}_4$  erzielt: Für die Reagentien  $\text{Hal}_2\text{CHLi}$  in der Reihenfolge  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  um etwa 75, 80 bzw. 90 K. at-Komplexe sind jeweils stabiler als die entsprechenden Neutralkomplexe.

Tabelle 1. Farbe in Lösung und Zersetzungstemperatur der gemäß Schema 1 *in situ* hergestellten Transmetallierungsprodukte (Strukturen hypothetisch).

Farbe	Zers.-Temp. [°C]	Farbe	Zers.-Temp. [°C]
gelbgrün	+ 10	$\text{Cl}_2\text{CHTa(OEt)}_3\text{Li}$	gelbgrün - 30
gelbgrün	- 10	$\text{Cl}_2\text{CHNb(OEt)}_3\text{Li}$	rotbraun - 30
gelb	- 15	$\text{Cl}_2\text{CHTi(OEt)}_3\text{Li}$	grün - 40
gelb	- 20	$\text{Cl}_2\text{CHTi(O}i\text{Pr)}_3\text{Li}$	gelbgrün - 60
farblos	- 20	$\text{Cl}_3\text{CTi(O}i\text{Pr)}_3\text{Li}$ <b>8</b>	gelb - 80
gelb	- 30	$(\text{Cl}_2\text{CH})_3\text{CuLi}$	gelb - 60
gelb	- 30	$\text{Cl}_3\text{CTi(O}i\text{Pr)}_3$	rot < - 90
			gelb < - 110

**Aldehyd-vs.-Keton-Selektivität:** Wie Tabelle 2 zeigt, reagiert **1** im 1:1:1-Konkurrenzversuch (Schema 2) bei  $-90^\circ\text{C}$  ganz unselektiv mit dem Substratpaar Benzaldehyd/Acetophenon zu den Dichlormethylierungsprodukten **9** und **10**. Dagegen erwiesen sich die für dasselbe Substratpaar untersuchten Transmetallierungsprodukte **5-7** als in hohem Maße aldehydselektiv. Auch bei Konkurrenzumsetzungen von **5-7** mit dem Substratpaar Heptanal/3-Pentanon wurde hohe Aldehydselektivität erzielt. In Einzelversuchen konnte Acetophenon mit den Reagentien **5-7** in guten Ausbeuten dichlormethyliert werden, mit **5** allerdings nur bei  $0^\circ\text{C}$  (bei  $-78^\circ\text{C}$  Enolatbildung).

**Gruppierungsselektivität<sup>[7]</sup>:** Die Reagentien **5-7** dichlormethylieren völlig gruppierungsselektiv das  $\alpha$ -Dimethyl-



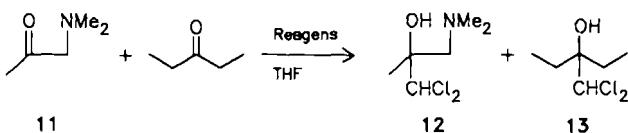
### Schema 2.

Tabelle 2. Umsetzungen nach Schema 2 im Molverhältnis 1:1:1; Organometallreagens vorgelegt, nach Zugabe der Carbonylverbindungen bei der angegebenen Starttemperatur wurde in ca. 12 h auf Raumtemperatur erwärmt [6].

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Reagens	Start-temp. [°C]	Ausbeute [%] 9	Ausbeute [%] 10
Ph	Ph	Me	5	0	76	0
Ph	Ph	Me	5	- 78	81	0
Ph	Ph	Me	6	- 40	68	Spur
Ph	Ph	Me	7	- 90	46	2
Ph	Ph	Me	1	- 90	48	32
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Et	Et	5	0	54	3
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Et	Et	6	- 40	46	2
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Et	Et	7	- 90	59	4
Ph	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		8 [a]	- 110	91	8
Ph	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		4 [a]	- 110	39	61

[a] Hier werden zu **9** und **10** analoge Produkte mit  $\text{CCl}_3$ - statt  $\text{CHCl}_2$ -Gruppen erhalten.

aminoketon **11** in Gegenwart von 3-Pantanone (Schema 3, Tabelle 3), während die Lithiumverbindung unselektiv reagiert.



### Schema 3.

Tabelle 3. Umsetzungen nach Schema 3 im Molverhältnis 1:1:1; Organometallreagens vorgelegt; Bedingungen wie bei den Umsetzungen nach Schema 2 (Tabelle 2) [6].

Reagens	Starttemp. [°C]	Ausbeute [%]	
		12	13
5	-30	71	Spur
6	-40	66	Spur
7	-90	71	Spur
1	-80	33	34

Im Gegensatz zu 13 und den nach Schema 2 erhaltenen Produkten des Typs 9 und 10 war 12 unseres Wissens noch nicht beschrieben. Spektroskopische Daten dieser ölichen, leicht zersetzbaren Substanz, die nicht völlig analytisch rein erhalten werden konnte, enthält Tabelle 4.

Tabelle 4. Spektroskopische Daten von 12.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 1.65 (s, 3 H; CCH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 6 H; NCH<sub>3</sub>), 2.38 (d, 1 H; CHH), 2.75 (d, 1 H; CHH), 5.70 (s, 1 H; CHCl<sub>2</sub>), OH-Signal nicht beobachtbar

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.3 (CCH<sub>3</sub>), 47.7 (NCH<sub>3</sub>), 64.1 (CH<sub>2</sub>), 75.0 (COH), 79.1 (CHCl<sub>2</sub>)  
 GC/MS: *m/z* 174 (0.05%), 172 (0.35), 170 (0.55), 149 (0.25), 102 (18), 58 (100), 44 (10), 42 (10); am (M + H)<sup>+</sup>-Peak einer Cl(Isobutan)-Messung wurde eine exakte Massenbestimmung (Auflösung 5000) durchgeführt: *M*<sub>gef</sub> = 186.0442, *M*<sub>hei</sub> = 186.045245 für C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>ON<sup>+</sup>

Eingegangen am 2. März 1988 [Z 2643]

### CAS-Registry-Nummern:

1: 2146-67-0 / 2: 37555-63-8 / 3: 31103-52-3 / 4: 2146-66-9 / 5: 114885-52-8 / 6: 114885-53-9 / 7: 114885-54-0 / 8: 114885-55-1 / 9 (R<sup>1</sup> = Ph): 2612-36-4 / 9 (R<sup>1</sup> = n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>): 99706-66-8 / 10 (R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = Me): 4773-32-4 / 11:

15364-56-4 / 12: 114838-68-5 / 13: 4773-54-0 / PhCH(OH)CCl<sub>3</sub>; 2000-43-3  
 / (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(OH)CCl<sub>3</sub>; 3508-84-7 / I<sub>2</sub>CHTi(OiPr)<sub>4</sub>Li; 114885-56-2 /  
 Cl<sub>2</sub>CHTi(OnPr)<sub>4</sub>Li; 114885-66-4 / Br<sub>2</sub>CHTi(OiPr)<sub>4</sub>Li; 114885-57-3 /  
 Cl<sub>2</sub>CHf(OnEt)<sub>4</sub>Li; 114885-58-4 / Cl<sub>2</sub>CHf(OEt)<sub>4</sub>Li; 114885-59-5 /  
 Cl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ti(NEt)<sub>4</sub>Li; 114885-60-8 / Cl<sub>2</sub>CHTA(OEt)<sub>4</sub>Li; 114885-61-9 /  
 Cl<sub>2</sub>CHNB(OEt)<sub>4</sub>Li; 114885-62-0 / Cl<sub>2</sub>CHTi(OEt)<sub>4</sub>Li; 114885-63-1 /  
 (Cl<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>CuLi; 114885-64-2 / Cl<sub>3</sub>CTi(OiPr)<sub>4</sub>; 114885-65-3 / Ti(OiPr)<sub>4</sub>; 546-  
 68-9 / Ti(OnPr)<sub>4</sub>; 3087-37-4 / Hf(OEt)<sub>4</sub>; 13428-80-3 / Hf(OEt)<sub>4</sub>Cl; 101803-  
 59-2 / Ti(NEt)<sub>4</sub>; 4419-47-0 / Ta(OEt)<sub>5</sub>; 6074-84-6 / Nb(OEt)<sub>5</sub>; 3236-82-6 /  
 Ti(OEt)<sub>4</sub>; 3087-36-3 / Ti(OiPr)<sub>4</sub>Cl; 3712-48-9 / MnCl<sub>3</sub>; 7773-01-5 / CuCl;  
 7758-89-6 / Benzaldehyd; 100-52-7 / Heptanal; 111-71-7 / Acetophenon; 98-  
 86-2 / 3-Pentanol; 96-22-0 / Cyclohexanon; 108-94-1.

- [1] T. Kauffmann, T. Abel, M. Schreer, D. Wingbermühle, *Tetrahedron* 43 (1987) 2021.
  - [2] G. Köbrich, *Angew. Chem.* 79 (1967) 15; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 41.
  - [3] Nach J. Villieras et al. (J. Villieras, R. Tarhouni, B. Kirschleger, M. Rambaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1985, 825; *ibid.* 1986, 470) führt der Zusatz von Lithiumsalzen zu Köbrich-Carbenoiden zu einer mäßigen Erhöhung der thermischen Stabilität, wodurch bei Additionen an Carbonylverbindungen bessere Ausbeuten erzielt werden.
  - [4] Diese Ergebnisse sind hauptsächlich der Dissertation von M. Wensing (Universität Münster 1987) entnommen.
  - [5] Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz) des in  $[\text{D}_6]\text{THF}$  gelösten hypothetischen  $\text{at}$ -Komplexes 5 zeigt bei  $-10^\circ\text{C}$  ein Singulett bei  $\delta = 5.31$ , das bei  $+10^\circ\text{C}$  verschwindet und daher dem Proton der  $\text{Cl}_2\text{CH}$ -Gruppe zugeordnet wird. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz;  $\text{THF} ; [\text{D}_6]\text{Benzol}$  als interner Standard) findet sich bei  $-30^\circ\text{C}$  ein Singulett bei  $\delta = 91.2$ , das beim Erwärmen über  $+10^\circ\text{C}$  verschwindet und daher ebenfalls der  $\text{Cl}_2\text{CH}$ -Gruppe zugeschrieben wird. Eine Bande bei  $495 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum ( $\text{THF}, -10^\circ\text{C}$ ), die bei  $+10^\circ\text{C}$  verschwindet, wird einer  $\text{Ti-C}$ -Schwingung zugeordnet, da für  $\text{Ti-Methylkomplexe}$   $\text{Ti-C}$ -Schwingungen im Bereich von  $427-530 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt wurden (G. L. Karapinka, J. J. Smith, W. L. Carrick, *J. Polym. Sci.* 50 (1961) 143; G. W. A. Fowles, D. A. Rice, J. D. Wilkins, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1920).
  - [6] Die nicht umgesetzten Carbonylverbindungen wurden zu 85–95% zurückgewonnen.
  - [7] „Gruppierung“ = Kombination funktioneller Gruppen; siehe T. Kauffmann, T. Möller, H. Rennefeld, S. Welke, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* 97 (1985) 351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 348.

## In-situ-Blockierung einer Aldehydfunktion durch Bildung von ( $\alpha$ -Triphenylphosphoniumalkoxy)titan- oder -niobkomplexen\*\*

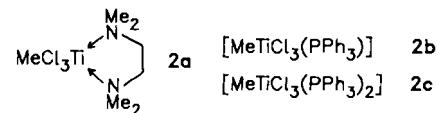
Von *Thomas Kauffmann\**, *Thomas Abel* und  
*Martin Schreer*

Untersuchungen über den Einfluß von Elektronen-donorverbindungen auf die Nucleophilie von  $[\text{MeTiCl}_3]$  1 gegenüber Aldehyden und Ketonen zeigten, daß die Nucleophilie wie in Schema 1 angegeben abnimmt<sup>[2,3]</sup>, d. h. die Verhältnisse sind umgekehrt wie bei Alkylolithiumverbindungen. Bei diesen Untersuchungen wurde gefunden<sup>[3]</sup>,

[MeTiCl<sub>3</sub>] 1 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O, THF, DME, TMEDA  
→ abnehmende Nucleophilie  
Alkyl in TMEDA, DME, THF, Et<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

### Schema 1 [4].

daß im Gegensatz zum tmeda-Komplex **2a** (methyliert in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Aldehyde, gegen Ketone nahezu inert) die Triphenylphosphankomplexe **2b** und **2c** bei Umsetzungen mit



[\*] Prof. Dr. T. Kauffmann, Dipl.-Chem. T. Abel, Dipl.-Chem. M. Scherer  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-4400 Münster

[\*\*] Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 27. Mitteilung.  
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der  
Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie ge-  
fördert. - 26. Mitteilung: [1].