

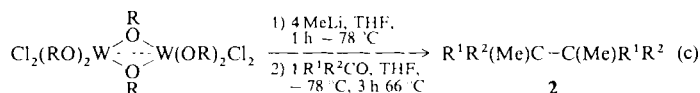
Methylierende reduktive Dimerisierung aromatischer Carbonylverbindungen, eine neue metallorganische Reaktion**

Von Thomas Kauffmann*, Jan Jordan und Karl-Uwe Voß

Die reduktive Dimerisierung von Carbonylverbindungen nach Gleichung (a) mit Titan-^[1] oder Wolfram-Reagentien^[2, 3] hat in der Organischen Synthese einen festen Platz. Wir fanden nun mit der Umsetzung nach Gleichung (b) eine verwandte metallorganische Reaktion, für die keine Analogie bekannt ist.



Die Umsetzung von $[WOCl_4(thf)_2]^{[4]}$ sowie der W^{VI} -Komplexe $[WOCl_4]^{[4]}$, $[(MeO)WOCl_3]^{[5]}$ und $[(MeO)_4WCl_2]^{[5]}$ mit je zwei Moläquivalenten Methylolithium in THF führt zu μ -Methylen-Komplexen^[6], die auf Aldehyde und Ketone carbonylolefinierend wirken. Dagegen trat bei der entsprechenden Umsetzung der nach^[7, 8] synthetisierten W^V -Komplexe $[(nPrO)_3WCl_2]_2$ und $[(EtO)_3WCl_2]_2$, denen nach^[8, 9] sowie eigenen ¹H-NMR-Untersuchungen^[5] die Dimerstrukturen **1a** bzw. **1b** zukommen, mit je vier Moläquivalenten MeLi und anschließend mit aromatischen Aldehyden und Ketonen [Gl. (c)] methylierende Kupplung ein (Tabelle 1)^[5, 10]. Zwei *aliphatische* Carbonylverbindungen (Tabelle 1) reagierten nicht. Das aus Benzophenon entste-



1a, R = nPr; **1b**, R = Et

Tabelle 1. Umsetzungen nach Gleichung (c).

Reagens	Carbonylverbindung	Produkt 2		Rückgewinnung Carbonylverb. [%]
		Ausb. [%]	Isomerenverhältnis [%]	
1a	Benzaldehyd	77	ca. 1:1	
1a	4-Methoxybenzaldehyd	76	ca. 1:1	
1b	4-Methoxybenzaldehyd	76	ca. 1:1	
1a	Heptanal	-	-	
1a	Acetophenon	83	-	-
1a	Benzophenon	90 [a]	-	-
1a	Cyclohexanon	-	-	ca. 100

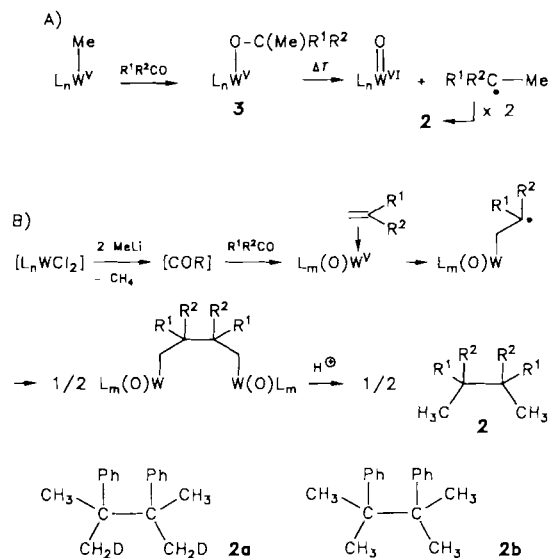
[a] Isoliert wurden die Disproportionierungsprodukte 1,1-Diphenylethan und -ethen (jeweils ca. 90%).

hende 2,2,3,3-Tetraphenylbutan disproportioniert zu 1,1-Diphenylethan und -ethen^[11]; dementsprechend konnten nur diese Disproportionierungsprodukte isoliert werden. Die bei den Umsetzungen (Tabelle 1) erhaltenen Produkte sind alle bekannt^[12].

[*] Prof. Dr. T. Kauffmann, Dr. J. Jordan, Dipl.-Chem. K.-U. Voß
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, W-4400 Münster

[**] Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 35. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 34. Mitteilung: T. Kauffmann, A. Hülsdünker, D. Menges, H. Nienaber, L. Rethmeier, S. Robbe, D. Scherler, J. Schrickel, D. Wingbermühle, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 1553.

Für die Reaktionen nach Gleichung (c) postulieren wir den in Schema 1 A formulierten Mechanismus, der wahrscheinlich am dimeren Reagens abläuft. Die Homolyse der O-C-Bindung von **3** dürfte dadurch begünstigt sein, daß der sich bildende elektronenanziehende Oxoligand eine energie-senkende mesomere Wechselwirkung mit den elektronen-drückenden Alkoxyliganden ermöglicht. Gegen den alternativen Mechanismus (Schema 1 B)^[5] sprechen folgende Beobachtungen bei der Umsetzung von **1a** mit Acetophenon: a) Es wurde kein Methan freigesetzt; b) beim Versetzen des Reaktionsansatzes mit D₂O statt H₂O entstand nicht das bisdeuterierte Produkt **2a**; c) **2a** entstand auch nicht, wenn [D₈]THF statt THF als Solvens verwendet wurde; d) **2b** lag NMR-Untersuchungen zufolge bereits vor der Hydrolyse vor.



Schema 1. A) Wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus. B) Verworfenener Reaktionsmechanismus; COR = Carbonylolefinierendes Reagens.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Lösung von ca. 4,32 g (10 mmol) des Komplexes **1a** in 25 mL Tetrahydrofuran wird unter Argon bei -78 °C tropfenweise mit einer Lösung von vier Moläquivalenten Methylolithium in Ether (1,6 M) versetzt. Nach 1 h Rühren bei -78 °C (der negative Gilman-Test mit Michlers-Keton [13] zeigt den völligen Verbrauch des Methylolithiums) wird ein Moläquivalent Carbonylverbindung zugegeben. Dann wird binnen 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und noch 3 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird bei Raumtemperatur mit 25 mL 2 N NaOH hydrolysiert und nach Standardmethoden aufgearbeitet.

Eingegangen am 27. März 1991 [Z 4541]

- [1] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 281; 16 (1983) 405.
- [2] K. B. Sharpless, M. A. Umbreit, M. T. Nieh, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6538.
- [3] M. H. Chisholm, J. A. Klang, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2324.
- [4] T. Kauffmann, R. Abeln, S. Welke, D. Wingbermühle, *Angew. Chem.* 98 (1986) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 98 (1986) 909.
- [5] J. Jordan, *Dissertation*, Universität Münster 1990.
- [6] T. Kauffmann in U. Schubert (Hrsg.): *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer, Dordrecht, Niederlande 1989, S. 359.
- [7] W. J. Reagan, C. H. Brubaker, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 827.
- [8] D. P. Rillema, C. H. Brubaker, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1645.
- [9] F. A. Cotton, L. R. Falvello, M. F. Friedrich, D. DeMarco, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3088.
- [10] K.-U. Voß, T. Kauffmann, unveröffentlicht.
- [11] K. Ziegler, W. Deparade, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 567 (1950) 123.
- [12] 2,3-Diphenylbutan (zwei Diastereomere): D. Y. Curtin, H. Gruen, B. A. Shoulders, *Chem. Ind. (London)* 1958, 1205; 2,3-Di-(4-methoxyphenyl)butan (zwei Diastereomere): K. Sisido, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 778; 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan: [11].
- [13] H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* 47 (1925) 2002.