

und $wR = 0.085$ mit einer Genauigkeit (GoF) von 3.00 erreicht. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.04$ für das Komplex-Kation. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-23“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: tehed@chemcrs.cam.ac.uk); b) PATTY: P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, 1992, The DIRDIF program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, Niederlande; c) *TeXsan*: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, 1985 und 1992.

- [7] a) M. I. Bruce, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, M. L. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 701; b) M. G. B. Drew, F. S. Esho, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1347.
 [8] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3199.
 [9] P. Braunstein, M. A. Luke, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 802–803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 768–770.

Metallpinacolate als Zwischenprodukte bei der reduktiven Kupplung von Aceton in Gegenwart von Uranreagentien

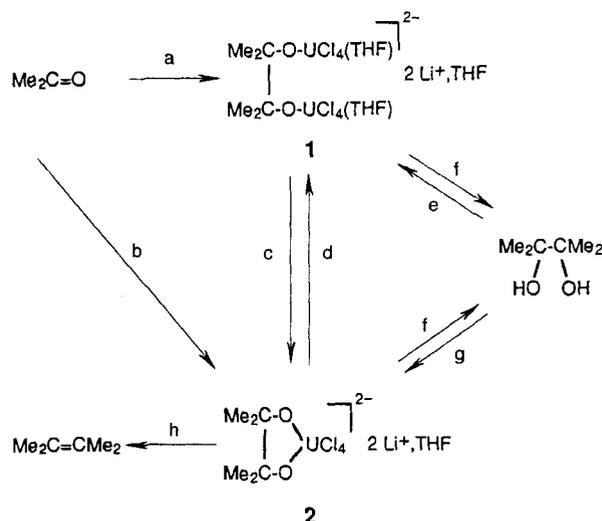
Olivier Maury, Claude Villiers und Michel Ephritikhine*

Die reduktive Kupplung von Carbonylverbindungen in Gegenwart von niedervalenten Metallverbindungen ist eine äußerst nützliche Reaktion in der organischen Synthesechemie. Viel Mühe wurde darauf verwendet, die Effektivität der Reaktion zu verbessern und deren Mechanismus zu verstehen^[1]. Ausgehend von TiCl_4 oder TiCl_3 und einer Reihe von Reduktionsmitteln wurden Titanreagentien hergestellt und zur Kupplung von Ketonen eingesetzt. Die Art der Produkte, Dirole oder Alkene, hängt dabei stark vom eingesetzten Titanreagens und den Versuchsbedingungen ab^[2]. Eine vollständige Erklärung für die erhaltenen Resultate fehlt noch immer^[3].

Für uns schien es von Interesse, die Wirksamkeit von Uranverbindungen bei diesen Reaktionen zu prüfen. Urankomplexe und Komplexe von Elementen der Gruppe 4 sind sich hinsichtlich ihrer Struktur und Reaktivität sehr ähnlich. So konnten mit hochreaktivem Uranpulver aromatische Ketone reduktiv gekuppelt werden^[4]. Darüber hinaus können paramagnetische Urankomplexe anhand ihrer NMR-Spektren identifiziert werden, und sie kristallisieren meist gut, was sie zu wertvollen Hilfsmitteln für mechanistische Studien in der organischen Synthesechemie macht^[5, 6]. Wir berichteten, daß sich in Gegenwart von Urantetrachlorid und Natriumamalgam Benzophenon reduktiv kuppeln läßt. Zum ersten Mal konnten wir nun das bislang nur postulierte Pinacolat-Zwischenprodukt isolieren, charakterisieren und in das entsprechende Alken, Tetraphenylethen, überführen^[6]. In der Folge fanden wir, daß auch aliphatische Ketone solche Kupplungen eingehen und in Gegenwart von UCl_4 und Na/Hg oder Li/Hg in guten Ausbeuten Pinacole oder Alkene ergeben. Die Reaktion des einfachsten Ketons, Aceton, wurde genauer untersucht. Dadurch konnten detailliertere Kenntnisse über die Art der Zwischenprodukte und der einzelnen Prozesse bei der Kupplung und Sauerstoffabspaltung erhalten

werden. Genauer untersucht wurde ebenfalls der Einfluß des Reduktionsmittels bei diesen nach Art der McMurry-Reaktion ablaufenden Prozessen.

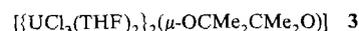
Aceton reagierte in THF mit UCl_4 und Li/Hg im Molverhältnis 1:1:1 zum zweikernigen Pinacolatokomplex **1** (Schema 1).



Schema 1. Synthese, gegenseitige Umwandlung und Sauerstoffabspaltung der Pinacolatokomplexe **1** und **2**. Reagentien (Molverhältnis) und Reaktionszeiten: a: Me_2CO , UCl_4 , Li/Hg (1:1:1), 3 h; b: Me_2CO , UCl_4 , Li/Hg (2:1:2), 8 h; c: **1**, Me_2CO , Li/Hg (1:2:2), 4 h; d: UCl_4 , 1 h; e: $[\text{U}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_3(\text{THF})]$, Pinacol, LiCl (2:1:2), 2 h; f: H_2O , 10 min; g: $[\text{U}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2]$, Pinacol, LiCl (1:1:2), 2 h; h: 2 Li/Hg, 24 h. Alle Reaktionen in THF bei 20 °C, ausgenommen Reaktion (h), bei 65 °C. Die Art der Koordination der THF-Moleküle in **1** und **2** ist nicht bekannt; das Uranatom haben wir – wie es dem häufigsten Fall entspricht – in den Formeln als sechsfach koordiniert wiedergegeben.

Dieser konnte nach 3 h Rühren bei 20 °C und anschließender Filtration und Kristallisation als grünliches Pulver in 90% Ausbeute erhalten werden. Setzte man die Komponenten dagegen im Molverhältnis 2:1:2 ein, wurde der grüne einkernige Komplex **2** gebildet. Diesen erhielt man auch in fast quantitativer Ausbeute aus **1** und zwei Äquivalenten Aceton in Gegenwart von Li/Hg. Die Komproportionierung von **2** mit UCl_4 ergab **1**. Durch unabhängige Synthesen konnten **1** und **2** durch Alkoholyse der Amido(chloro)uran-Komplexe $[\text{U}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_3(\text{THF})]$ und $[\text{U}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2]$ ^[7] mit Pinacol in THF in Gegenwart von LiCl erhalten werden. Die Komplexe **1** und **2** wurden elementaranalytisch (C, H, Cl) charakterisiert. In den ¹H-NMR-Spektren zeigen die Methylgruppen bei $\delta = +108$ bzw. $+26$ ^[8] sehr stark verschobene paramagnetische Signale.

Neue Befunde zeigten sich, wenn Na/Hg anstelle von Li/Hg verwendet wurde. Die Reaktion von Aceton mit UCl_4 und Na/Hg im Molverhältnis 1:1:1 lieferte jetzt als Hauptprodukt den neutralen Pinacolatokomplex **3** (Ausbeute > 60%) und NaCl. Beim Molverhältnis 2:1:2 wurde in ähnlicher Ausbeute als Hauptprodukt der neutrale Pinacolatokomplex **4** gebildet.

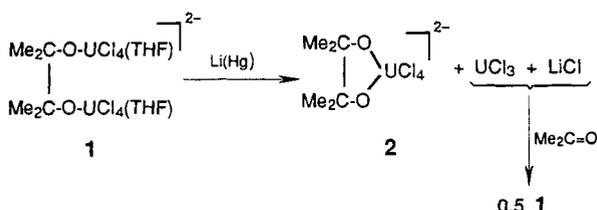


Durch Aldolisierung wurden noch weitere Produkte gebildet. Die Reaktionen mit Na/Hg dauerten bis zur vollständigen Umsetzung drei Tage und sind damit deutlich langsamer als die Reaktionen mit Li/Hg. Die Komplexe **3** und **4** können auf unabhängigem Weg auch aus $[\text{U}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_3(\text{THF})]$ bzw. $[\text{U}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2]$

*] Dr. M. Ephritikhine, O. Maury, Dr. C. Villiers
 Service de Chimie Moléculaire, DSM, DRECAM, CNRS URA 331
 CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette (Frankreich)
 Telefax: Int. +1/69086640
 E-mail: ephri@nanga.saclay.cea.fr

und Pinacol erhalten werden. Durch Zugabe von LiCl werden sie in die Komplexe **1** bzw. **2** überführt. Der zweikernige Komplex **3** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch anhand eines breiten Resonanzsignals bei δ = +126 charakterisiert. Ein Derivat, [(UCl₃(HMPA)₂)₂(μ-OCMe₂CMe₂O)], hergestellt durch Ersatz der THF-Liganden in **3** durch Hexamethylphosphorsäure-triamid (HMPA), ergab eine zufriedenstellende Elementaranalyse (C, H, N); eine Röntgenstrukturanalyse^[9] bestätigte dessen Struktur. Komplex **4** hat vermutlich eine polymere Struktur mit Cl-Brücken. In organischen Lösungsmitteln ist **4** unlöslich; es kann weder durch Extraktion noch durch Kristallisation gereinigt werden.

1–4 sind die ersten Pinacolatometallkomplex-Zwischenstufen, die bei der reduktiven Kupplung eines aliphatischen Ketons isoliert werden konnten. Bei der reduktiven Kupplung von Benzophenon mit UCl₄ und Na/Hg oder Li/Hg konnte kein zweikerniger Pinacolatokomplex analog zu **1** oder **3** identifiziert werden. Kürzlich wurden jedoch Pinacolatokomplexe aus Dialdehyden oder Ketoaldehyden und Zinnhydriden^[10] oder aus Fluorenon und einem Samarium(II)-alkoxid^[11] synthetisiert; diese Komplexe sind jedoch keine Zwischenprodukte in einer McMurry-artigen Reaktion. Es überrascht nicht, daß die Hydrolyse von **1–4** sofort und quantitativ Pinacol freisetzt. Interessanter ist die Bildung des Alkens, das, wie schon gezeigt wurde^[6], durch Weiterreaktion des Pinacolatokomplexes mit dem Reduktionsmittel entsteht. So gab in der Tat die Reaktion von **1** mit einem Äquivalent Lithiumamalgam in THF bei 20 °C nicht das Alken, sondern nach 4.5 h den Metallacyclus **2** in 85% Ausbeute. Da das gleichzeitig gebildete Uran(III)-chlorid, LiUCl₄ (UCl₃ + LiCl) dasselbe ist, das aus UCl₄ und Li/Hg gebildet wird, überrascht es nicht, daß dieses, wie NMR-Experimente zeigen, durch ein weiteres Äquivalent Aceton vollständig zu **1** umgesetzt wird (Schema 2). Diese Ergebnisse lieferten die



Schema 2. Zur Rolle von **1** als Zwischenprodukt bei der Bildung von **2**.

Bestätigung, daß **1** ein Zwischenprodukt bei der Bildung von **2** ist. Bezüglich des Reaktionsmechanismus läßt sich nun erstens sagen, daß Aceton beim Übergang **1** → **2** nicht beteiligt ist. Dieser Übergang wird durch das Reduktionsmittel Li/Hg induziert, wobei UCl₃ und LiCl freigesetzt werden. Zweitens ergibt sich, daß **2** die wahre Vorstufe des Alkens (Tetramethylethen) ist. Tatsächlich ließ sich **2** bequem bei 20 °C mit Li/Hg reduzieren, die vollständige Umsetzung war nach 24 h Rückfluß erreicht. Ein bei der Reaktion gebildetes Uran(III)-alkoxid konnte noch nicht identifiziert werden. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen ließ sich Aceton durch reduktive Kupplung in einer Eintopfreaktion je nach Verhältnis von eingesetztem UCl₄ und Li/Hg entweder in Pinacol oder Tetramethylethen überführen. Durch Hydrolyse entstand nach 8 h bei Raumtemperatur das Diol, das Alken wurde nach 24 h Rückfluß gebildet; nach NMR-spektroskopischen Befunden jeweils quantitativ. Verwendete man aber UCl₄ und Na/Hg, so betrug die Ausbeute an Tetramethylethen nicht mehr als 10% (48 h bei 65 °C). Dies hing klar mit der nur schweren Reduzierbarkeit des Pinacolatokomplex-Zwischenprodukts **4** zusammen. Bei 20 °C reagierte **4**

so gut wie gar nicht mit Na/Hg, bei 65 °C entstanden nach 30 h erst ca. 20% Tetramethylethen. Dagegen wurde **4** leicht durch Li/Hg reduziert; das Alken wurde hier schon nach 10 h Rückfluß in THF gebildet.

Die Reaktionsbedingungen bei der reduktiven Kupplung von Aceton wirken sich nicht nur auf die Bildung der Pinacolatokomplex-Zwischenprodukte aus, sondern ebenso auf die Produktbildung. Ähnlich wie mit manchen Titanreagentien^[12] kann hier also eine beachtliche Selektivität beim Ablauf der Reaktion erzielt werden. Das Reduktionsmittel bestimmt weitgehend die Struktur der Zwischenprodukte und spielt auch eine ganz besondere Rolle bei der Sauerstoffabspaltung, die zum Alken führt. Wenn das erste Zwischenprodukt, ein zweikerniger Pinacolatokomplex, leicht mit dem Reduktionsmittel zu einem einkernigen Pinacolatokomplex reagiert, wird nur dieser unter verschärften Reaktionsbedingungen in das entsprechende Alken überführt.

Experimentelles

¹H-NMR (TMS als Standard): Bruker WP60 (60 MHz). Alle Versuche wurden unter Argon (< 5 ppm Sauerstoff und Wasser) in einem Schlenk-Rohr unter Vakuumbedingungen oder in einer Glovebox durchgeführt. Die Solventien wurden getrocknet, durch Standardmethoden von Sauerstoff befreit und unmittelbar vor Gebrauch destilliert.

1: Ein Gemisch aus UCl₄ (354 mg, 0.93 mmol), 1% Li/Hg (640 mg, 0.93 mmol Li) und Aceton (68 µL, 0.93 mmol) in THF (15 mL) wurde 3 h bei 20 °C gerührt. Dann wurde die grüne Lösung filtriert und auf 5 mL eingengt. Nach Zugabe von Pentan (10 mL) fielen grüne Mikrokristalle von **1** aus. Diese wurden abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 464 mg (90%).

2: Die Reaktion zwischen UCl₄ (337 mg, 0.88 mmol), 1% Li/Hg (1215 mg, 1.76 mmol Li) und Aceton (102 mg, 1.76 mmol) lieferte bei derselben Vorgehensweise wie zuvor 76% **2** als grüne Mikrokristalle.

3: Ein Gemisch aus [U(NEt₂)Cl₂(THF)] (253 mg, 0.51 mmol) und Pinacol (30.2 mg, 0.25 mmol) in THF (15 mL) wurde 2 h bei 20 °C gerührt. Dann wurde die grüne Lösung filtriert und zur Trockene eingedampft. Der grüne pulverförmige Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 256 mg (92%).

4: Ein Gemisch von [U(NEt₂)₂Cl₂] (310 mg, 0.68 mmol) und Pinacol (81 mg, 0.68 mmol) in THF (15 mL) wurde 2 h bei 20 °C gerührt. Der graue Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 328 mg.

Eingegangen am 15. Januar 1996 [Z 8718]

Stichworte: McMurry-Reaktion · Pinacolderivate · Reduktive Kupplungen · Uranverbindungen

- [1] K. G. Pierce, M. A. Barteau, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2405; A. Fürstner, A. Hupperts, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4468; B. Bogdanovic, A. Bolte, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 109; T. Wirth, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 61, zit. Lit.
- [2] Y. Dang, H. J. Geise, *Janssen Chim. Acta* **1988**, *6*, 3; J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513; A. Fürstner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 164.
- [3] D. Lenoir, *Synthesis* **1989**, 883.
- [4] B. E. Kahn, R. D. Rieke, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 733; *Organometallics* **1988**, *7*, 463.
- [5] R. Adam, C. Villiers, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 455; R. Adam, C. Villiers, M. Ephritikhine, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 573; C. Villiers, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3397.
- [6] C. Villiers, R. Adam, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1144.
- [7] J. C. Berthet, C. Boisson, M. Lance, J. Vigner, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3019.
- [8] ¹H-NMR (60 MHz, [D₈]THF, 30 °C): **1**: δ = 108 (Me, W_{1/2} = 75 Hz); **2**: δ = 26 (Me, W_{1/2} = 50 Hz); **3**: δ = 126 (Me, W_{1/2} = 310 Hz).
- [9] O. Maury, C. Villiers, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] D. S. Hays, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7283.
- [11] Z. Hou, T. Miyano, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4421.
- [12] T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041.