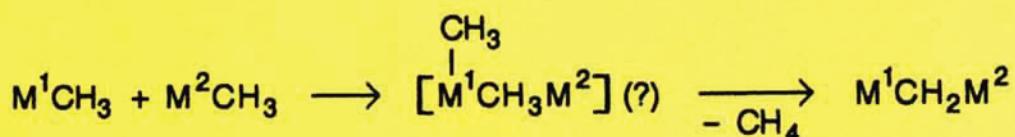
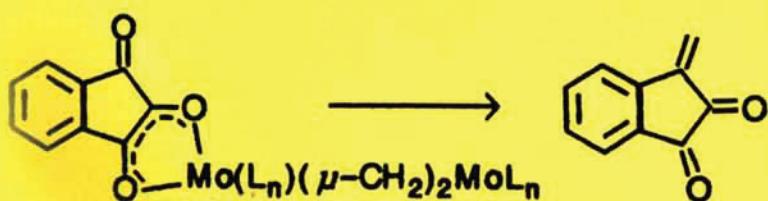
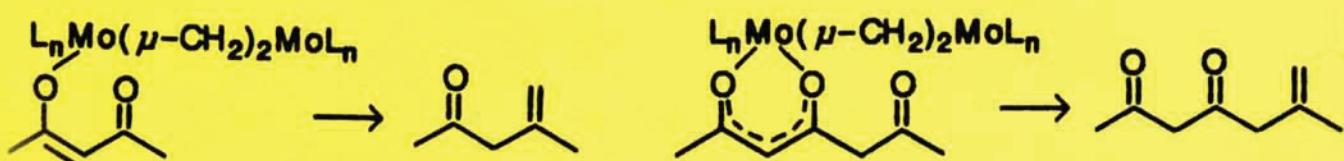
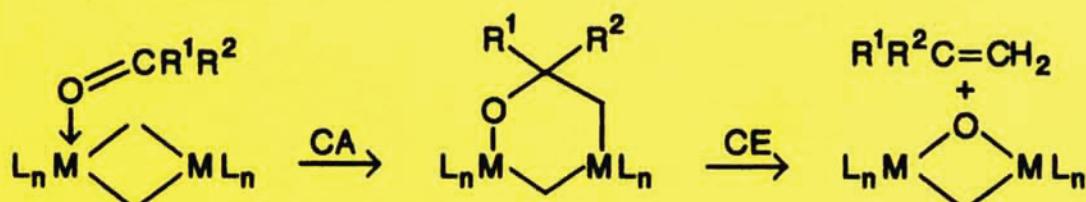


Die additiv-reduktive Carbonyldimerisierung (oben) wurde durch neuartige Organowolfram-Reagenzien möglich, ...



($\text{M}^1 = \text{MoL}_n, \text{WL}_n; \text{M}^2 = \text{MoL}_n, \text{WL}_n, \text{AlL}_n$)



... und hoch regioselektive Carbonylmethylenierungen (unten) gelingen mit μ -Methylenmolybdän-Reagentien, die durch spontane Umwandlung eines Methyl- in einen μ -Methylenliganden (Mitte) einfach zugänglich sind.

Neue Reaktionen molybdän- und wolframorganischer Verbindungen: additiv-reduktive Carbonyldimerisierung, spontane Umwandlung von Methyl- in μ -Methylenliganden und selektive Carbonylmethylenierung**

Thomas Kauffmann*

Bisher gab es keine Reaktion, die in einem Schritt Umwandlungen nach dem Schema $R^1R^2CO \rightarrow 1/2R^1R^2-R^3C-CR^1R^2R^3$ bewirkte. Eine derartige additiv-reduktive Carbonyldimerisierung ist jetzt mit Alkoxy(alkyl)-wolfram(v)-Komplexen an aromatischen, heteroaromatischen oder α, β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen möglich, und bei Verwendung eines entsprechenden Phenylkomplexes erwies sich in einem orientierenden Versuch auch ein aliphatisches Keton dieser Reaktion zugänglich. Ein zweiter interessanter Reaktionstyp ist die Umwandlung von CH_3 - in μ - CH_2 -Liganden, die nach der Umsetzung von MeLi oder

Me₃Al mit Molybdän- oder Wolframchloriden (Oxidationsstufen vi und v, bei Mo auch iv) bei niedrigen Temperaturen unter CH_4 -Entwicklung erfolgt. Hierbei stellt sich die Frage, ob intermediär ein terminaler CH_2 -Ligand (Schrock-Carbenkomplex) oder ein μ - CH_3 -Ligand auftritt. Von den μ - CH_2 -Komplexen sind besonders die durch Einwirkung von MeLi auf Molybdänchloride erhaltenen empfehlenswerte Reagenzien für die Carbonylmethylenierung von Aldehyden und Ketonen. Sie zeichnen sich durch hohe Selektivität, sehr geringe Basizität, überraschende Resistenz gegen Protonen, gute Zugänglichkeit sowie leichte Modifizierbarkeit

aus und sind, was die Selektivität betrifft, gründlicher untersucht als andere gut zugängliche und ähnliche selektive Carbonylmethylenierungsreagenzien. Ergebnisse NMR-spektroskopischer Strukturuntersuchungen an den μ - CH_2 -Komplexen sowie Reaktionsmechanismen werden diskutiert. Zudem werden Vergleiche zwischen literaturbekannten Carbonylmethylenierungsreagenzien und den carbonylmethylenierenden Molybdän- und Wolframkomplexen vorgestellt.

Stichworte: Carbonylmethylenierung · C-C-Verknüpfungen · μ -Methylenkomplexe · Molybdän · Wolfram

1. Einleitung

Die große Zahl der Übergangsmetalle und die dadurch bedingte schier unermeßliche Zahl theoretisch möglicher Alkylderivate forderten wiederholt zu vergleichenden Untersuchungen über Alkylübergangsmetallverbindungen heraus (siehe Lit.^[2-4]). 1982 begann ich mit meinen Mitarbeitern mit Arbeiten auf diesem Feld, die sich längere Zeit auf die Elemente Mo und W konzentrierten (zu weiteren Schwerpunkten siehe Lit.^[5, 6]). Vorausgegangen waren Umsetzungen nucleophiler Alkylierungsreagenzien mit WCl_6 : Thiele^[7] und andere Autoren^[8] erhielten durch Einwirkung von Me_2Zn , Me_2Hg , Et_4Sn oder nBu_3B auf WCl_6 kristalline, bei Raumtemperatur sich rasch zersetzende Komplexe $RWCl_5$ ($R = Me, Et, nBu$), während Wilkinson et al.^[9] durch Umsetzung von WCl_6 mit MeLi oder Me₃Al das Alkylderivat Me_6W synthetisierten, das sich bei

Raumtemperatur unter Freisetzen von drei Äquivalenten CH_4 explosionsartig zersetzt. Analoge Versuche, durch Alkylieren von $[Mo_2Cl_{10}]$ definierte Verbindungen zu gewinnen, blieben dagegen zunächst erfolglos.^[10] Muetterties^[11] zeigte 1975, daß bei der Einwirkung von Me_2Zn auf WCl_6 durch α -H-Eliminierung CH_4 (enthält kein D, wenn in deuterierten Solventien umgesetzt wird) frei wird und eine Spezies entsteht, die die Olefinmetathese katalysiert und daher wahrscheinlich einen terminalen CH_2 -Liganden enthält. In Analogie zu ihren Synthesen von Alkylidenniob(v)- und -tantal(v)-Komplexen versuchten Schrock und Clark,^[12] durch Reaktion von Neopentylolithium mit $[Mo_2Cl_{10}]$ oder WCl_6 Alkylenkomplexe zu synthetisieren. Sie erhielten jedoch infolge doppelter α -H-Eliminierung Dimere von Alkylidinkomplexen und wandten sich daher indirekten Synthesen von Alkylenwolframkomplexen (via Umalkylierung) zu. Schließlich erhielten Wilkinson et al.^[13] nach Umsetzen von $[Mo_2Cl_{10}]$ mit Me_3SiCH_2Li im Überschuß den Alkylenkomplex $[(Me_3SiCH_2)_3Mo=CHSiMe_3]$ neben $[(Me_3SiCH_2)_2Mo\equiv CSiMe_3]$. Immer wieder hatte sich also die starke Tendenz der Alkylderivate von Molybdän und Wolfram in hohen Oxidationsstufen zur α -H-Eliminierung gezeigt. Die oben sowie in Abschnitt 3.4 erwähnte Publikation von Muetter-

[*] Prof. Dr. T. Kauffmann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Correnstraße 40, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/83-39772

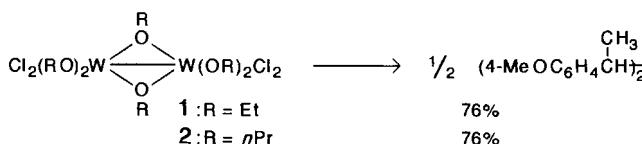
[**] Organomolybdän- und Organowolfram-Reagenzien. 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: [1].

ties^[11] kann als Ausgangspunkt der in den Abschnitten 3 und 4 geschilderten Untersuchungen gelten. Der dabei entdeckten additiv-reduktiven Carbonyldimerisierung wird wegen ihrer Neuartigkeit in dieser Übersicht der erste Platz eingeräumt.

2. Additiv-reduktive Carbonyldimerisierung (ARCD-Reaktion)

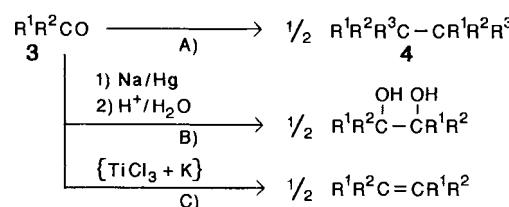
2.1. Charakterisierung der Reaktion

Bei Untersuchungen zur Frage, ob Alkoxygruppen die in Abschnitt 3 beschriebene Umwandlung eines Methyl- in einen μ -Methylenliganden hemmen, wurden die literaturbekannten W^{VI}-Komplexe **1**^[14-18] und **2**^[16, 18] sowie die W^{VI}-Komplexe (MeO)₄WCl₂^[19] und (MeO)WOCl₃^[20] mit je zwei Äquivalenten MeLi pro Wolframatom und anschließend mit 4-Methoxybenzaldehyd umgesetzt (Schema 1). Während im Fall



Schema 1. Entdeckung der additiv-reduktiven Carbonyldimerisierung [21, 22a]. Bedingungen: 1) 4 MeLi, THF, -78 → 20 °C in 1 h, 2) 4-MeOC₆H₄CHO, 3 h bei 66 °C; *meso*:*rac* = 1:1.

der W^{VI}-Komplexe das erwartete Carbonylmethylenierungsprodukt entstand (siehe Tabelle 4), bildeten sich beim Einsatz von **1** und **2** in guter Ausbeute jeweils äquimolare Mengen von *meso*- und *rac*-2,3-Bis(4-methoxyphenyl)butan.^[21] Diese von J. Jordan^[21, 22a] entdeckte reduktive Kupplung ließ sich auf andere aromatische Aldehyde sowie auf aromatische Ketone, konjugierte Enone und Benzoesäurederivate übertragen, und MeLi konnte durch andere Organolithium- sowie durch Grignard-Verbindungen ersetzt werden^[22b, 22c, 23]. Damit war ein neuer Reaktionstyp gefunden, der sich – was Aldehyde und Ketone als Substrate betrifft – durch Schema 2 A beschreiben lässt. Diese Reaktion ergänzt die reduktive Carbonyldimerisierung zu Glycolen^[24] (Schema 2 B) und die zu Alkenen durch niedervalentes Ti^[25a] (McMurry-Reaktion; Schema 2 C) oder niedervalentes

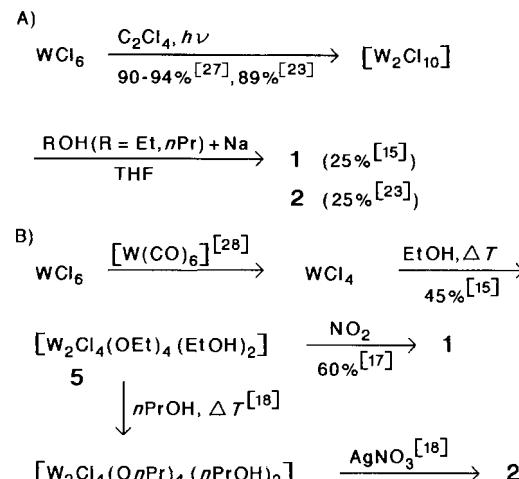


Schema 2. Additiv-reduktive Carbonyldimerisierung (A, Reagentien siehe Schema 1 und Text) und zwei weitere Arten der reduktiven Carbonyldimerisierung samt Reagentien (B, C).

W.^[25b, 32] Bisher war für die Umwandlung **3** → **4** die Umsetzung von **3** mit einer Organolithium- oder Grignard-Verbindung, die Isolierung des durch Hydrolyse erhaltenen Alkohols und dessen reduktive Dimerisierung mit {3 TiCl₃ + LiAlH₄}^[26] erforderlich.

2.2. Herstellung und Eigenschaften der Reagentien

Die Chloride **1** und **2** wurden von uns gemäß Brubaker et al.^[15, 16] via [W₂Cl₁₀]^[27] aus WCl₆ synthetisiert^[23] (Schema 3 A). Wegen der im zweiten Reaktionsschritt unbefriedigenden Ausbeute sind in Schema 3 B für **1** und **2** drei- bzw. vierstufige Synthesen via WCl₄^[28] und 5 von Cotton et al.^[17, 18] angegeben.



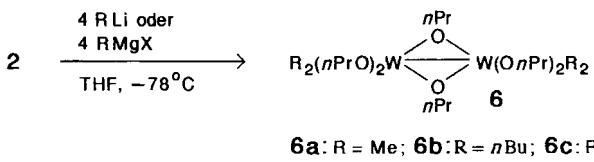
Schema 3. Synthese der Reagentien **1** und **2**.



Thomas Kauffmann wurde 1924 in Reutlingen geboren und begann sein Chemiestudium 1947 an der Universität Würzburg. Danach war er am Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt als Schüler von Clemens Schöpf und ab 1965 Professor für Organische Chemie an der Universität Münster (1990 emeritiert). Seine forscherischen Schwerpunkte liegen auf folgenden Gebieten: Natriumhydrazid als Reagens in der organischen Synthese, Heterine, Homokupplung via Organokupferreagentien, 1,3-anionische Cycloaddition, préparative Anwendung des Areno-Analogieprinzips, Organoelementlithium- und Organo-Übergangsmetall-Reagentien für die organische Synthese, Chele- und Anticheleoselektivität.

Sie nennen allerdings nicht für jede Stufe Ausbeuten. Außerdem sei auf eine dritte Synthese^[29] hingewiesen, die von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ in drei Stufen (zum Teil keine Ausbeuteangabe) zur Schlüsselverbindung **5** führt.

Zur Herstellung der Komplexe **6**, der eigentlichen Reagentien für die ARCD-Reaktion, wurde der Tetrapropoxykomplex **2** eingesetzt (Schema 4), der in etwas besserer Ausbeute anfällt als



Schema 4. Synthese der Reagentien **6** [23]. Reaktionszeit bei MeLi 15 min, bei AlkylLi 30 min, bei PhLi und Grignard-Verbindungen 45–60 min.

1. Bei seiner Umsetzung mit vier Äquivalenten MeLi entsteht unter Farbumschlag von Dunkelrot nach Grün und vollständigem Verbrauch des MeLi (Nachweis durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie) ein Tetramethylkomplex, dem aufgrund folgender Befunde die Struktur **6a** zugeschrieben wird: Bei der Methylierung wird kein Gas entwickelt, was auf die Erhaltung der Oxidationsstufe W^{V} schließen lässt. Das ^1H -NMR-Spektrum^[22b, 23] enthält vier annähernd gleich intensive Singulets, die von CH_3 -Liganden stammen, und wie bei **2** Signale von verbrückenden und nicht verbrückenden Propoxygruppen im Intensitätsverhältnis 1:2. Die Schärfe aller NMR-Signale zeigt Diamagnetismus und damit eine W-W-Bindung in **6a** an. Auffällig ist, daß bei **6a** die bei Methylderivaten von Mo^{V} , Mo^{VI} , W^{V} und W^{VI} immer wieder beobachtete Umwandlung eines Methyl- in einen μ -Methylenliganden (siehe Abschnitt 3) nicht stattfindet, erkennbar an der ausbleibenden CH_4 -Entwicklung^[22b] beim Erwärmen.

Analog wie mit MeLi wurde **2** auch mit vier Äquivalenten RLi ($\text{R} = \text{Et, nPr, nBu, iBu, Me}_3\text{SiCH}_2$ und Ph) sowie mit einigen Grignard-Verbindungen umgesetzt.^[23] Außer bei MeMgBr als Reagens trat immer der schon bei der Umsetzung mit MeLi (siehe oben) beobachtete Farbumschlag von Dunkelrot nach Grün ein. Daher ist anzunehmen, daß auch die zu **6a** analogen Komplexe entstanden sind. In Einklang damit wurden bei Umsetzung der grünen Reaktionslösungen mit Aldehyden und Ketonen Alkohole des Typs $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHOH}$ bzw. $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{COH}$ nicht oder nur in geringem Maß gebildet (siehe Tabelle 3). Wo kleine Mengen Alkohol anfielen, kann dieser auch dadurch entstanden sein, daß nur die erste Phase der ARCD-Reaktion abgelaufen ist. Versuche zur Isolierung von **6a** und analogen Komplexen (siehe Tabelle 3) unterblieben wegen der extremen Thermolabilität dieser Verbindungen. Für die vermuteten Komplexe **6a–c** (Schema 4) wurden in THF die ungefähren Zersetzungstemperaturen -40 ,^[22b] -55 ^[22c] bzw. $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ^[22c] ermittelt (siehe Lit.^[23]). Bei diesen Temperaturen tritt relativ rasche Zersetzung ein, wobei die Farbe der Reagenslösung von Grün nach Rot wechselt. Für **6a** wurde bereits bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsame Zersetzung nachgewiesen,^[22b, 23] die – wie auch bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ – nicht unter CH_4 -Bildung erfolgt. Über die Art der Zersetzungsreaktionen ist nichts bekannt.

2.3. Anwendungsbereich und Grenzen der Reaktion

2.3.1. **6a** als Reagens

2.3.1.1. Aldehyde und Ketone als Substrate

Die in Tabelle 1 aufgeführten Reaktionen, bei denen die Substrate dem thermolabilen Reagens bei ca. $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugesetzt wurden, zeigen, daß **6a** außer mit Benzaldehyd auch mit anderen

Tabelle 1. Umsetzung von **6a** mit Aldehyden und Ketonen $\text{R}^1\text{R}^2\text{CO}$ im Molverhältnis 1:1 [23]: Bedingungen: THF, -78 bis $66\text{ }^\circ\text{C}$ in 1 h, 3 h bei $66\text{ }^\circ\text{C}$, danach Hydrolyse mit 2 N NaOH bei $20\text{ }^\circ\text{C}$. In keinem Fall konnte nicht umgesetzte Carbonylverbindung zurückgewonnen werden.

Nr.	R^1	R^2	Ausbeute [%]	
			$(\text{MeR}^1\text{R}^2\text{C})_2$	$\text{MeR}^1\text{R}^2\text{COH}$
1	H	Ph	77	0
2	H	4-MeOC ₆ H ₄	76	0
3	H	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	82	4
4	Me	Ph	83	0
5	Me	4-MeC ₆ H ₄	74	10
6	Me	4-FC ₆ H ₄	71	0
7	Me	4-ClC ₆ H ₄	66	7
8	Me	4-HOC ₆ H ₄	94	0
9	Ph	nBu	94	0
10	Ph	MeOCH ₂	54	[a]
11	Ph	MeOCH ₂ CHMe	90 [b]	0
12	Ph	Ph	90 [b]	0

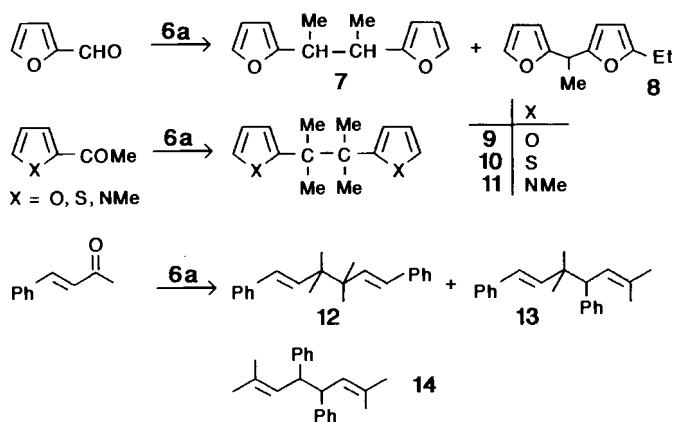
[a] Nicht bestimmt. [b] Statt des ARCD-Produkts entstanden dessen Disproportionierungsprodukte (siehe Schema 6).

aromatischen Aldehyden sowie mit aromatischen Ketonen in meist guter Ausbeute gemäß Schema 2A zum ARCD-Produkt reagiert. Die Umsetzungen mit den OH-, Cl-, F-, OMe- oder NMe₂-funktionalisierten Aldehyden und Ketonen lassen eine hohe Funktionsgruppentoleranz des Reagens erkennen, was präparativ interessant ist, da dadurch difunktionalisierte und daher leicht modifizierbare ARCD-Produkte zugänglich werden. Eines der difunktionalisierten Produkte, 2,3-Bis(4-hydroxyphenyl)-2,3-dimethylbutan (Nr. 8), hat antiöstrogene Eigenschaften und wirkt auf Mammatumoren wachstums-hemmend.^[30] Nicht toleriert wird die Nitrogruppe.^[23] Eine wesentliche Einschränkung des Anwendungsbereichs der methylierenden ARCD-Reaktion mit **6a** (im Gegensatz zur phenylierenden ARCD-Reaktion mit **6c**) besteht darin, daß die Carbonylgruppe mit einer ungesättigten Gruppe konjugiert sein muß (geprüft: aromatische Gruppen und C-C-Doppelbindung; siehe Tabelle 1 und 2). Ist dies nicht der Fall, so wird nur die Carbonylgruppe zum entsprechenden Alkohol methyliert.^[23] Wenn es sich bei dem konjugierten ungesättigten Rest um Phenyl handelt, entsteht ausschließlich das ARCD-Produkt. Ist die Carbonylgruppe dagegen mit einem 2-Furyl-, 2-Thienyl- oder 2-(*N*-Methyl)pyrrolyl-Rest oder mit einer C-C-Doppelbindung verknüpft (Tabelle 2), so entstehen neben dem ARCD-Produkt (7, **9–12**) auch isomere Verbindungen („umgelagerte ARCD-Produkte“). Deren Struktur (**8, 13, 14**) ist bei den Versuchen 1 und 6 von Tabelle 2 geklärt und in Schema 5 angegeben. Bei den Umsetzungen mit Furfural und heteroaromatischen Ketonen (Versuche 1–4 von Tabelle 2) fällt jeweils nur *ein* umgelagertes Produkt (Struktur ungeklärt) an, und da das ARCD-Produkt eindeutig überwiegt, sind diese ARCD-Reaktionen präparativ

Tabelle 2. Umsetzung von **6a** mit einem Moläquivalent heteroaromatischer oder α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen [23]. Bedingungen wie bei Tabelle 1; Rückgewinnung nicht umgesetzter Carbonylverbindung: 0–14%.

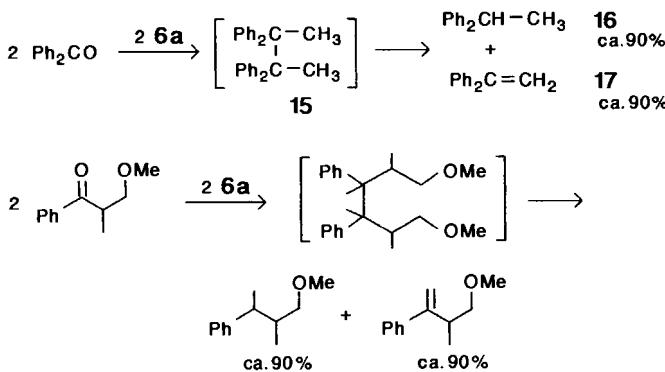
Nr.	R^1R^2CO	ARCD-Produkt	Ausbeute [%] Isomere des ARCD-Produkts	MeR^1R^2COH
1	Furfural	43 (7) [a]	30 (8)	7
2	2-Acetyl furan	80 (9)	6 [b]	0
3	2-Acetyl thiophen	79 (10)	9 [b]	0
4	2-Acetyl-1-methylpyrrol	34 (11)	9 [b]	0
5	Zimtaldehyd	33 [c]	23	
6	Benzylidenacetone 3 (12)	20 (13) [d]	0	
7	2-Cyclohexenon		16 (14) [d]	
			86 [c]	0

[a] Zwei Diastereomere im Verhältnis ca. 1:1. [b] Struktur ungeklärt. [c] Trennung von ARCD-Produkt und Isomeren gelang nicht. [d] Der Strukturvorschlag basiert auf 1H -NMR-Spektroskopie und GC/MS-Analyse.



Schema 5. Additiv-reduktive Carbonyldimerisierung mit heteroaromatischen Carbonylverbindungen sowie mit einem α,β -ungesättigten Keton [23].

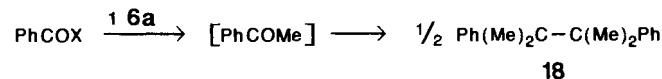
durchaus interessant. Bei den Umsetzungen mit Zimtaldehyd und konjugierten Enonen (Versuche 5–7 von Tabelle 2) werden dagegen jeweils mehrere umgelagerte ARCD-Produkte gebildet, weshalb diesen Reaktionen präparative Bedeutung abzusprechen ist. Wie bei Benzophenon und einem weiteren Keton gefunden (Schema 6), können statt des ARCD-Produkts dessen Disproportionierungsprodukte anfallen. Von dem aus Benzophenon entstehenden ARCD-Produkt **15** ist bekannt,^[31] daß es beim Erwärmen in 1,1-Diphenylethan **16** und 1,1-Diphenylethen **17** disproportioniert.



Schema 6. Disproportionierung von ARCD-Produkten [23].

2.3.1.2. Benzoësäurederivate als Substrate

6a reagiert mit Benzoësäureethylester, -anhydrid und -chlorid zu 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan **18**, indem zunächst durch nucleophile Substitution Acetophenon entsteht, das dann die ARCD-Reaktion eingeht (Schema 7). Der negativ verlaufene Versuch mit *N,N*-Diethylbenzamid zeigt die Grenze der überraschend hohen nucleophilen Aktivität von **6a** gegenüber Carbonylverbindungen auf.



Ausbeuten an **18** für X = OEt, Cl, OCOPh, NEt₂: 79, 90, 56 bzw. 0%

Schema 7. Additiv-reduktive Carbonyldimerisierung mit Benzoësäurederivaten [23]. Beim Anhydrid wurden zwei Äquivalente **6a** eingesetzt; Nebenprodukt: 20% 2-Phenyl-2-propanol. Vom *N,N*-Diethylbenzamid wurden 90% zurückgewonnen.

2.3.2. Weitere Verbindungen des Typs 6 als Reagenzien

Tabelle 3 zeigt, daß in ARCD-Reaktionen mit guten Produktausbeuten auch Alkylreste übertragen werden können, sogar wenn die strukturelle Voraussetzung für eine β -H-Eliminie-

Tabelle 3. Umsetzung der nach Schema 4 hergestellten Reagentien des Typs **6** mit Aldehyden und Ketonen R^1R^2CO im Molverhältnis 1:1 [23]. Die in Klammern gesetzten Ausbeuten und Rückgewinnungsanteile gelten, wenn **6** mit RMgX synthetisiert wurde. Reaktionsbedingungen wie bei Tabelle 1.

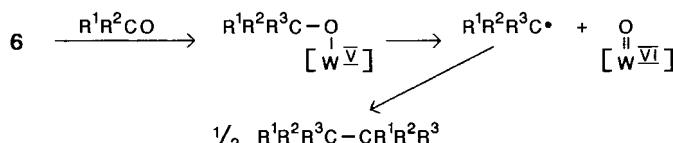
Nr.	R in 6	R^1	R^2	Ausbeute [%]		Rückgewinnung [%]
				$(R^1R^2R^3C)_2$	$R^1R^2R^3COH$	
1	Et	H	Ph	(62)	(3)	(3)
2	nPr	H	Ph	30 (82)	4 (0)	0 (0)
3	nBu	H	Ph	65 (66)	15 (0)	15 (0)
4	nBu	Me	Ph	65	5	6
5	iBu	H	Ph	62 (59)	16 (0)	6 (0)
6	sBu	H	Ph	57 (53)	14 (12)	0 (0)
7	Me ₃ SiCH ₂	H	Ph	59 (61)	0 (0)	0 (0)
8	Ph	H	Ph	78 (75)	3 (0)	1 (0)
9	Ph	{CH ₂ } ₅	35	[a]	[a]	
10	Ph	Me	Ph	67 [b]	7	1

[a] Nicht bestimmt. [b] Statt des ARCD-Produkts wurden zu je ca. 67% dessen Disproportionierungsprodukte **16** und **17** erhalten.

nung gegeben ist (Versuche 1–6). Der Anwendungsbereich der ARCD-Reaktion wird hierdurch beträchtlich erweitert. Die überraschend geringe Neigung zur β -H-Eliminierung, z. B. bei **6b**, das sich damit stark von den *n*-Butylierungsprodukten von WOCl₃, WOCl₄ (siehe Abschnitt 3.1) oder WCl₆^[32] unterscheidet, entspricht der Abneigung von **6a**, unter α -H-Eliminierung aus CH₃-Liganden μ -CH₂-Liganden zu bilden (vgl. Abschnitt 3.2). Auch der Tetraphenylkomplex **6c** eignet sich als ARCD-Reagens (Versuche 8–10 von Tabelle 3). Dabei ist von besonderem Interesse, daß auch Cyclohexanon, d. h. ein Substrat mit isoliert stehender Ketogruppe, das ARCD-Produkt liefert (Nr. 9). Diese Befunde lassen erwarten, daß auch andere Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone, Carbonsäureester, -anhydride und -chloride), deren Kohlenwasserstoffreste gesättigt sind, der phenylierenden ARCD-Reaktion zugänglich sind und daß auch Reagenzien **6** eingesetzt werden können, bei denen die Phenylreste durch andere Arylreste ersetzt sind.

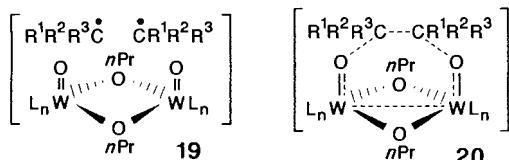
2.4. Mechanistische Diskussion

Für die ARCD-Reaktion mit Aldehyden und Ketonen wird der in Schema 8 formulierte Radikalmechanismus postuliert,^[23] für den folgendes spricht: a) Die Reaktion läuft mit dem Tetramethylreagens **6a** nur ab, wenn die Carbonylgruppe des Substrats mit einer ungesättigten Gruppe konjugiert ist, was zur Mesomeriestabilisierung des Radikals führt. b) Die Reaktion ist auch bei einem aliphatischen Keton möglich, wenn das Tetraphenylreagens **6c** eingesetzt wird. c) Der Radikalmechanismus erklärt das Auftreten der „umgelagerten ARCD-Produkte“ bei den Umsetzungen von Tabelle 2, da die entstehenden mesomeren Radikale außer am primären Radikalzentrum auch in Allyl- oder Pentadienylstellung dazu kuppeln können.



Schema 8. Postulierter Mechanismus der additiv-reduktiven Carbonyldimerisierung [23].

Bei einem Prozeß nach Schema 8 ist die Homolyse der O-C-Bindung außer durch die Mesomeriestabilisierung des organischen Radikals auch durch die mesomere Wechselwirkung zwischen dem sich bildenden elektronenziehenden Oxoliganden und den elektronenschiebenden Propoxyliganden begünstigt. Folgende Beobachtungen lassen auf einen Prozeß schließen, bei dem die Radikale gemäß **19** in gegenseitiger Nähe und im Wir-



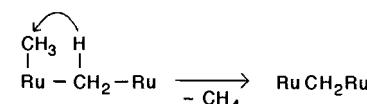
Schema 9. Additiv-reduktive Carbonyldimerisierung mit umgekehrter Reaktionsführung [23].

dem der Methylierungsschritt statt an **2** an Acetophenon vollzogen wird. Die geringe Ausbeute und die Nebenprodukte **21a** und **21b** lassen diesen zweiten Weg der additiv-reduktiven Carbonyldimerisierung als relativ ungünstig erscheinen.

3. Spontane Umwandlung von Methyl- in μ -Methylenliganden bei Komplexen von Molybdän oder Wolfram in hohen Oxidationsstufen

3.1. Bildung von μ -CH₂-Komplexen nach Methylierung von Molybdän- und Wolframchloriden mit MeLi oder Me₃Al

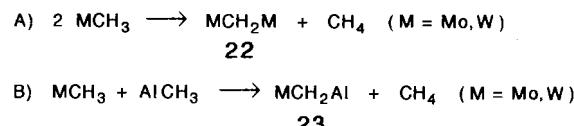
Nach der Umsetzung des vierfach verbrückten Ru^{II},Ru^{III}-Komplexes [Ru₂(O₂CMe)₄]Cl und eines weiteren Ru^{II},Ru^{III}-Derivats mit Me₂Mg im Überschuß isolierten Wilkinson et al. 1978 den Komplex [(Me₃P)₃Ru(μ-CH₂)₃Ru(PMe₃)₃]^[33] und vermuteten, daß sich dessen μ -CH₂-Liganden nach Schema 10 durch



Schema 10. Vermuteter Mechanismus für die Bildung der μ -CH₂-Liganden eines Ru-Komplexes [33]. An der Reaktion nicht beteiligte Liganden sind weggelassen.

α -H-Transfer via μ -CH₃-Liganden bildeten.^[33] Den Übergang eines μ -CH₃- in einen μ -CH₂-Liganden hatten kurz zuvor Calvert und Shapley^[34] an einem Os-Cluster nachgewiesen.

Wir entdeckten bei Untersuchungen, die eine Beobachtung von J. Sander^[35a] auslöste, in mehr als zwanzig Fällen Umwandlungen von CH₃- in μ -CH₂-Liganden nach Schema 11 A und 11 B:^[1, 36–43] Nach der Umsetzung von MeLi oder Me₃Al mit Mo^V-, Mo^{VI}-, W^V- und W^{VI}-Chloriden^[44] (siehe Tabellen 4–6) in THF oder Et₂O gehen die bei tiefer Temperatur



Schema 11. Umwandlung von CH₃- in μ -CH₂-Liganden bei den Umsetzungen von Tabelle 4–6 sowie Abschnitt 4. An den Reaktionen nicht beteiligte Liganden sind weggelassen.

entstandenen Methylmolybdän- und -wolframkomplexe beim Erwärmen unter Freisetzen von CH_4 weitgehend in thermolabile Komplexe über, die $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden in den Teilstrukturen **22** bzw. **23** enthalten und auf Aldehyde und Ketone carbonylmethylenierend wirken (siehe Lit.^[1, 36-42], Tabellen 4-6

Tabelle 4. Bisher nur in Dissertationen publizierte Umsetzungen zum Nachweis von CH_2 -Liganden durch Methylenierung gemäß $\text{RCHO} \rightarrow \text{RCH}=\text{CH}_2$ in THF. Dem Chlorid wurde bei ca. -78°C MeLi und anschließend der Aldehyd (1/2 Äquivalent pro Molybdän- oder Wolframatom) zugefügt. Danach wurde – sofern nichts anderes erwähnt – in 18 h auf 20°C erwärmt. Zu entsprechenden Umsetzungen von Aldehyden und Ketonen mit $[\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}]$, MoOCl_3 , MoOCl_4 , WOCl_3 und WOCl_4 , bei denen oft sehr gute Ausbeuten erzielt wurden, siehe Lit. [36-41] und Abschnitt 4.

$\mu\text{-CH}_2$ -Komplex aus	RCHO	$\text{RCH}=\text{CH}_2$ [%]
$2\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 4\text{MeLi}$ [22d]	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$	62
$2\text{MoCl}_4 + 4\text{MeLi}$ [22d]	PhCHO	48
$2(\text{MeO})_2\text{MoCl}_3 + 4\text{MeLi}$ [22g]	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	27
$2[\text{WOCl}_3(\text{PPh}_3)] + 4\text{MeLi}$ [22a]	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	89
$2(\text{MeO})\text{WOCl}_3 + 4\text{MeLi}$ [22a]	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ [a]	42
$2(\text{MeO})_4\text{WCl}_2 + 4\text{MeLi}$ [22a]	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ [a]	32

[a] $-78 \rightarrow 66^\circ\text{C}$ in 1 h, danach 3 h bei 66°C .

Tabelle 5. Nachweis von CH_2 -Liganden durch Carbonylmethylenierung gemäß $\text{R}^1\text{R}^2\text{CO} \rightarrow \text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CH}_2$ in THF [1] und der ausbeutesteigernden Wirkung von HMPA (Hexamethylphosphorsäuretriamid). Bedingungen: Pro Molybdän- oder Wolframatom ein Äquivalent $\text{R}^1\text{R}^2\text{CO}$. Dem Chlorid wurde bei -78°C Me₃Al und anschließend die Carbonylverbindung zugesetzt; danach bei Molybdänkomplexen $-78 \rightarrow 20^\circ\text{C}$ in ca. 18 h, bei Wolframkomplexen $-78 \rightarrow 66^\circ\text{C}$ in 3 h, anschließend 3 h bei 66°C . Weitere Beispiele und Rückgewinnung nicht umgesetzter Carbonylverbindung: [1].

$\mu\text{-CH}_2$ -Komplex aus	$\text{R}^1\text{R}^2\text{CO}$	$\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CH}_2$ [%]
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Me}_3\text{Al}$	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	98 (67 [a])
$\text{WOCl}_3 + 2\text{Me}_3\text{Al}$	PhCOMe	58 (87 [b])
$\text{WOCl}_3 + 2\text{Me}_3\text{Al}$	2-Hexanon	74 (84 [b])
$\text{WOCl}_3 + 2\text{Me}_3\text{Al}$	$\text{MeCO}(\text{CH}_2)_2\text{COMe}$	38 [c] (81 [b] [d])
$(\text{MeO})_2\text{MoCl}_3 + 2\text{Me}_3\text{Al}$	{ $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ (0%) [e] + PhCOMe (73%) [e]}	68 8

[a] Ausbeute bei der Umsetzung mit Heptanal. [b] Ausbeute bei Zusatz von zwei Äquivalenten HMPA pro WOCl_3 . [c] 10% Mono- und 24% Diolefin. [d] 56% Mono- und 25% Diolefin. [e] Molybdänchlorid:Carbonylverbindungen = 1:1:1; in Klammern: Rückgewinnung von $\text{R}^1\text{R}^2\text{CO}$.

Tabelle 6. Ermittlung, wieviel Mol CH_2 ($= (\text{CH}_2)_n$ pro freigesetztem Mol CH_4 im Zuge einer Carbonylmethylenierung auf Aldehydgruppen transferiert werden.

$\mu\text{-CH}_2$ -Komplex aus	Mol CH_4 [a]	Mol Aldehyd [b]	Mol $(\text{CH}_2)_n$ [b]	$(\text{CH}_2)_n/\text{CH}_4$
$2\text{MoOCl}_3 + 4\text{MeLi}$	1.0 [38]	2 [c]	0.79 [35h]	0.79
$2\text{MoOCl}_3 + 4\text{MeLi}$	1.0 [38]	2 [d]	0.75 [22e]	0.75
$2\text{MoCl}_4 + 4\text{MeLi}$	0.5 [22d]	1 [e]	0.48 [22d]	0.96
$\text{MoOCl}_3 + 2\text{Me}_3\text{Al}$	2.0 [1]	4 [e]	1.60 [35i]	0.80
$\text{MoOCl}_3 + 2\text{Me}_3\text{Al}$	2.0 [1]	4 [e]	1.84 [35i]	0.76
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Me}_3\text{Al}$	1.9 [1]	4 [e]	1.50 [35j]	0.79
$0.5[\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}] + 2\text{Me}_3\text{Al}$	1.5 [1]	4 [e]	1.44 [35i]	0.96

[a] Bei der Bildung der $\mu\text{-CH}_2$ -Komplexe entstanden. [b] Pro Mol Molybdänatom. [c] Pyrrol-2,5-dicarboxaldehyd. [d] Thiophen-2,5-dicarboxaldehyd. [e] Benzaldehyd.

sowie Abschnitt 4). Diese Ligandumwandlung ist in einigen Fällen NMR-spektroskopisch qualitativ nachgewiesen (Abschnitte 3.2 und 3.3) und bei Molybdänchloriden durch Messung des freigesetzten Methans sowie Bestimmung der auf Al-

dehydgruppen übertragenen CH_2 -Gruppen quantitativ erfaßt (Tabelle 6). Da pro freigesetztem Methanmolekül mindestens 0.75–0.96 carbonylmethylenierende $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden gebildet wurden, kann das Methan höchstens in ganz untergeordnetem Maß durch Reduktion der Molybdänchloride entstanden sein. Die Reaktionen nach Schema 11 laufen, erkennbar an der Freisetzung von Methan und der Bildung eines carbonylmethylenierenden Komplexes, außer in THF oder Et_2O auch in Chlorbenzol, Toluol, Cyclohexan oder *n*-Pantan ab. Die dabei gebildeten Spezies, deren Reaktivität nicht durch relativ fest haftende THF- oder Et_2O -Liganden reduziert ist, sind fähig, C-C-Doppelbindungen und Allyl-H-Atome anzugreifen. Die dadurch ausgelösten Reaktionen erfolgen entweder als Sekundärreaktion nach einer Carbonylmethylenierung (Olefindimerisierung, Olefinmetathese) oder statt einer Carbonylmethylenierung (Cyclisierung, Isomerisierung). Hinsichtlich dieser Reaktionen sei auf Lit.^[22n, o, 35d, k, 42, 43] verwiesen.

3.2. Näheres über die durch Reaktion mit MeLi gebildeten $\mu\text{-CH}_2$ -Komplexe

Die Optimierung der Reaktion von MeLi mit Molybdän- und Wolframchloriden zu carbonylmethylenierenden Reagentien zeigte, daß pro Molybdän- oder Wolframatom zwei Äquivalente MeLi am günstigsten sind. Da mit hoher Wahrscheinlichkeit 1,3-Dimolybda- bzw. 1,3-Diwolframacyclobutane entstehen (siehe unten), sind im folgenden die Reagentien, jeweils mit zwei Molybdän- bzw. Wolframatomen formuliert. Der Methylierungsschritt ist bei den Reagentien $\{2\text{MoOCl}_3 + 4\text{MeLi}\}$,^[38] $\{2\text{WOCl}_3 + 4\text{MeLi}\}$,^[22h] und $\{2\text{WOCl}_4 + 4\text{MeLi}\}$,^[22h] untersucht.^[44] ¹H-NMR-Spektren, unmittelbar nach dem Zusammensehen der Komponenten bei tiefer Temperatur (im ersten Fall -30°C , sonst ca. -70°C) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ aufgenommen, zeigen durch das Fehlen des Signals bei $\delta \approx -1.98$ den völligen Verbrauch von MeLi an. Je zwei Singulets ($\delta = 0.96/0.79, 0.92/0.69$ bzw. $0.95/0.73$) liegen im erwarteten Bereich für metallgebundene Methylgruppen und verschwinden bei Temperaturerhöhung, während gleichzeitig das Methansignal bei $\delta \approx 0.23$ intensiver wird und Signale von $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden erscheinen. Die Methylierungsprodukte, denen Lewis-saurer Charakter zugeschrieben werden muß, können bei tiefer Temperatur in THF Aldehyde und Ketone nicht methylieren (Bildung stabiler Reagens-THF-Komplexe?; vgl. Lit.^[45, 46]). Beim Erwärmen dieser Primärprodukte wird Methan frei (für Mengenangaben siehe Tabelle 6). Während bei den Molybdänreagentien dieser Prozeß bereits bei ca. 20°C abgeschlossen ist, muß bei den Wolframreagentien, bei denen die Methanentwicklung zum Teil ebenfalls unterhalb 20°C einsetzt, auf ca. 45°C erwärmt werden. Der zeitliche Verlauf der Methaneliminierung ist exemplarisch für $\{2\text{MoOCl}_3 + 4\text{MeLi}\}$ in Lit.^[38] beschrieben.

Wegen der hohen Thermolabilität der carbonylmethylenierenden Spezies (zur Bestimmung des zeitlichen Aktivitätsverlusts im Fall von $\{2\text{MoOCl}_3 + 4\text{MeLi}\}$ siehe Lit.^[38]) waren Isolierungsversuche erfolglos, NMR-Messungen führten jedoch zu klaren Strukturvorstellungen.^[22g, h, 37, 37, 43] Bildungsweise, carbonylmethylenierende Wirkung (siehe Abschnitt 3.1), geringe Basizität und überraschende Resistenz gegen Protonen (siehe Abschnitte 4.2 und 4.4; die letzteren Befunde schließen Verbin-

dungen mit MoCH_2Li - oder WCH_2Li -Brücke aus) sprechen für Komplexe mit terminalen CH_2 -Liganden oder mit $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten gelingt NMR-spektroskopisch.^[37, 38] Die ^{13}C -NMR-Signale (Tabelle 7) und die ^1H -NMR-Signale^[22h, 35b, 37, 38] – die

Tabelle 7. ^{13}C -NMR-Daten der $\mu\text{-CH}_2$ - und $\mu\text{-CHSiMe}_3$ -Liganden von Komplexen, die nach oder analog Schema 13 mit H_3^{13}Cl in THF bzw. mit $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ in $[\text{D}_8]\text{THF}$ hergestellt wurden. Meßtemperatur ca. 25 °C.

Komplex aus	$\delta^{(13)\text{C}}$ [a]	vermutete Struktur
$2\text{WOCl}_3 + 4\text{MeLi}$ [22h, 41] (= A)	150.6	26
$2\text{WOCl}_3 + 4\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ [35b] (= B)	166.2, 151.7	<i>cis</i> -27, <i>trans</i> -27
$2\text{MoOCl}_4 + 4\text{MeLi}$ [38] (= C)	169.5, 167.1	<i>cis</i> -28, <i>trans</i> -28
$2\text{WOCl}_4 + 4\text{MeLi}$ [22h, 41] (= D)	150.9, 149.9	<i>cis</i> -29, <i>trans</i> -29
$[\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}] + 4\text{MeLi}$ [37] (= E)	185.7, 184.5	<i>cis</i> -30, <i>trans</i> -30
$2\text{MoOCl}_3 + 4\text{MeLi}$ [38] (= F)	176.4, 173.9, 172.7, 168.7 164.9, 162.8, 162.0	31
$2(\text{MeO})_2\text{MoCl}_3 + 4\text{MeLi}$ [22g] (= G)	166.6, 164.2 161.3, 157.7	32

[a] Meßfrequenz 74.4 MHz, TMS als Referenz, Spektrum Protonen-Breitbandkoppelt. Durch das DEPT- oder INEPT-Versfahren [52b] ist nachgewiesen, daß die Signale von Methylen- oder, bei B, von Methingruppen stammen.

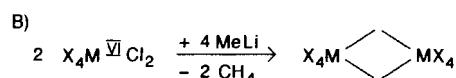
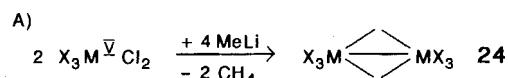
alle bei Zugabe von Aldehyden oder Ketonen zur Reagenslösung verschwinden, während gleichzeitig Signale terminaler Alkene erscheinen – liegen sämtlich in dem Bereich (Schema 12),^[33, 47–50] der für $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden in kleinen Ringen

Struktur	Lit.	$\delta^{(13)\text{C}}$	$\delta(\text{CH})$
$\text{M}=\text{CHR}$	[47]	240–370	9–11
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R} \\ \diagup \\ \text{M}=\text{M} \end{array}$	[47]	100–210	5–11
$\left. \begin{array}{c} \text{M} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{M} \end{array} \right\}$	[33, 48–50]	120–180	2–9
$\text{M} \leftarrow \text{C} \leftarrow \text{M}$	[47]	0–10	(–1)–1

Schema 12. Lagen von ^{13}C - und ^1H -NMR-Signale der angegebenen Strukturtypen, R = H oder Kohlenwasserstoffrest.

typisch ist. Signale von terminalen CH_2 -Liganden traten nicht auf. ^1H -NMR-Signale, die dem für terminale CH_2 -Liganden charakteristischen Bereich $\delta = 9–11$ verdächtigt nahe kommen, können, wie in Lit.^[37, 38] gezeigt, plausibel mit H-Brücken erklärt werden. Ein unmittelbarer Vergleich ist bei dem aus $\{2\text{WOCl}_4 + 4\text{MeLi}\}$ erhaltenen Komplex möglich: Während dessen $\mu\text{-CH}_2$ -Ligand ein ^1H -NMR-Signal (breit) bei $\delta = 3.5$ verursacht,^[22h] findet man die Protonensignale des terminalen CH_2 -Liganden von $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Cl}_2(\text{O})\text{W}=\text{CH}_2]$ bei $\delta = 12.34$ und 11.47.^[51] Die Kopplungskonstante $^2J_{\text{H},\text{H}}$ der $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppen der carbonylmethylenierenden Molybdänkomplexe^[37, 38] beträgt jeweils ca. 14.4 Hz. Sie entspricht somit der Kopplungskonstante für geminale Protonen in Vierringssystemen (10–14 Hz^[52a]). Aus der Bildung unter Freisetzung von einem Äquivalent Methan pro Molybdän- oder Wolframatom, dem in

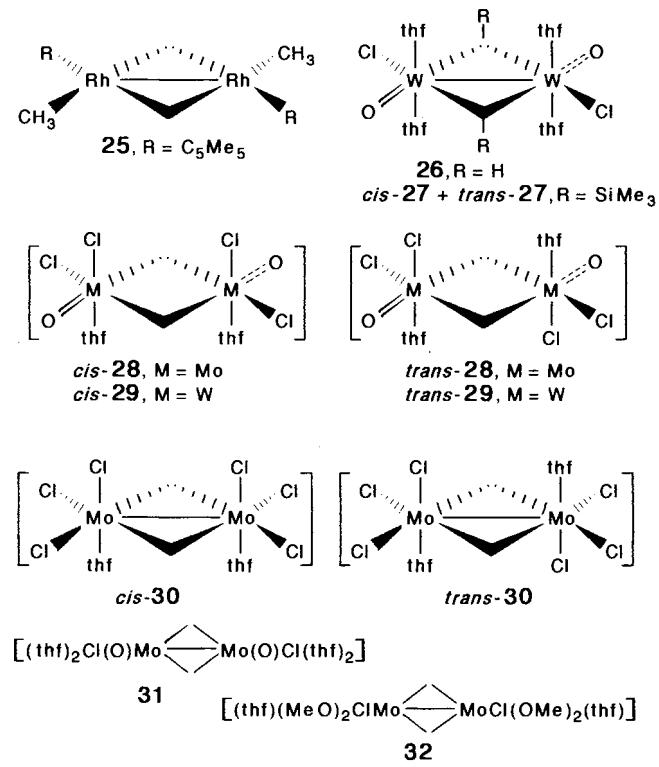
Tabelle 6 angegebenen Quotienten $(\text{CH}_2)_{\text{tf}}/\text{CH}_4$ und den spektroskopisch nachgewiesenen $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden folgt, daß diese Komplexe nach Schema 13 entstandene 1,3-Dimolybda- bzw.



Schema 13. Postulierte Bindung von 1,3-Dimolybda- und 1,3-Diwolframacyclobutanen. M = Mo, W; X = Cl, 1/2O, OR, CH_3 .

1,3-Diwolframacyclobutane oder daraus gebildete Oligomere sind. Die Metall-Metall-Bindung in den Komplexen 24 ist wegen des Diamagnetismus (in der Regel sehr scharfe NMR-Signale) der aus Mo^{V} - und W^{V} -Chloriden erhaltenen Reaktionslösungen sehr wahrscheinlich.

Eine weitergehende Analyse der ^{13}C - (Tabelle 7) und ^1H -NMR-Daten erhärtet die Vorstellung, daß 1,3-Dimetallacyclobutan-Strukturen vorliegen. 1) ^{13}C -NMR: A (Tabelle 7) liefert nur ein Signal. In Analogie zu 25^[49] (C- und H-Atome der $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden sind jeweils äquivalent) könnte es sich bei A um das zentrosymmetrische 26 mit vier THF-Liganden in axialer Stellung handeln. Zwei ^{13}C -NMR-Signale werden bei B–E beobachtet und jeweils mit zwei *cis*/*trans*-Isomeren erklärt: Die NMR-Daten von B (hier als Außenseiter mitdiskutiert) sprechen für die hinsichtlich der äquatorialen Liganden Cl und O zentrosymmetrischen Komplexe *cis*- und *trans*-27. Die Me_3Si -Gruppen verursachen die Isomerie analog zu den *tBu*-Gruppen in vergleichbaren Zr-Komplexen^[50]. Bei C–E sind die beiden ^{13}C -NMR-Signale damit interpretierbar, daß es sich um *cis*- und *trans*-28, *cis*- und *trans*-29 bzw. *cis*- und *trans*-30 handelt, deren Isomerie durch die axialen Chlorliganden bedingt ist. Die Annahme von zwei THF-Liganden bei *cis*- und *trans*-30 ist mit der Beobachtung in Einklang, daß die carbonylmethylenierende Aktivität



von **E** gegenüber Benzaldehyd durch Zugabe von einem Äquivalent Ph_3As oder Ph_3P pro Molybdänatom drastisch reduziert wird (Tabelle 8). Offenbar werden die locker gebundenen THF-Liganden durch fest haftende Liganden ersetzt, die die Koordination des Aldehydsauerstoffs an die Molybdänatome erschweren oder verhindern. Dazu paßt, daß die carbonylmethylenierende Aktivität von **F** ($= 31$), bei dem vier THF-Liganden vermutet werden, durch Zusatz von einem Äquivalent Ph_3As oder Ph_3P pro Molybdänatom nicht beeinträchtigt wird (Tabelle 8).

Tabelle 8. Hemmung der Carbonylmethylenierung $\text{PhCHO} \rightarrow \text{PhCH}=\text{CH}_2$ in THF ($-78 \rightarrow 20^\circ\text{C}$ in 18 h; 0.5 PhCHO pro Molybdänatom) durch Zusatz von potentiellen Liganden bei ca. -78°C [22f, 64].

E [a] + n Äquiv. Ligand pro Molybdänatom	$\text{PhCH}=\text{CH}_2$ [%]	F [b] + n Äquiv. Ligand pro Molybdänatom	$\text{PhCH}=\text{CH}_2$ [%]
[c]	60–65	[c]	93
$5(\text{CH}_2)_5\text{NMe}$	10	$3(\text{CH}_2)_5\text{NMe}$	91
$1(\text{CH}_2)_5\text{NMe}$	56	$0.5\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$	93
$1\text{Ph}_3\text{N}$	51	$1\text{Ph}_3\text{P}$	93
$1\text{Ph}_3\text{P}$	19 [d]	$0.5(2)\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	79 (50)
$1\text{Ph}_3\text{As}$	9	$1\text{Ph}_3\text{As}$	97

[a] Postulierte Struktur des methylenierenden Komplexes: *cis*- und *trans*-**30**.
 [b] Postulierte Struktur des methylenierenden Komplexes: **31**. [c] Kein Zusatz eines Liganden. [d] Lit. [35c].

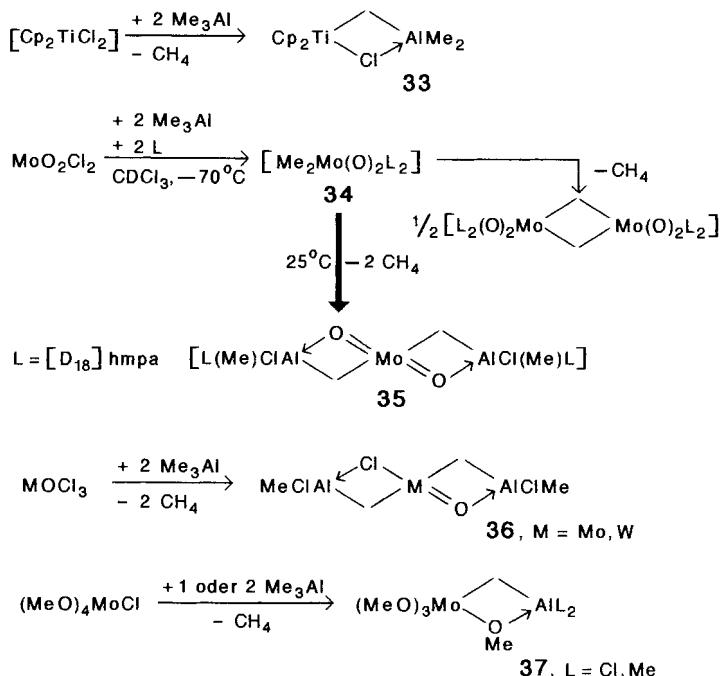
Mehr als zwei ^{13}C -NMR-Signale wurden bei **F** und **G** registriert. Offenbar handelt es sich um relativ komplizierte Produktgemische, was damit gedeutet werden kann, daß in den gebildeten Komplexen **31** und **32** die Liganden Cl und O bzw. Cl und MeO außer äquatorial auch axial angeordnet sind. Bei **F** wird als Ursache für die Vielzahl von nichtäquivalenten $\mu\text{-CH}_2$ -Kohlenstoffatomen auch Oligomerisierung der primär entstandenen Komplexe **31** in Betracht gezogen^[38]. 2) ^1H -NMR: Die ^1H -NMR-Daten^[22h, 35b, 37, 38] sind für **B**, **C**, **E** und **F** analysiert und mit den vermuteten Strukturen *cis*- und *trans*-**27**, *cis*- und *trans*-**28**, *cis*- und *trans*-**30** bzw. **31** vereinbar. Hier sei auf Lit.^[35b, 37, 38] verwiesen.

Zu Schema 13 analoge Reaktionen von $[\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}]$ waren mit anderen Alkylolithium-Verbindungen als MeLi nicht möglich: Bei der Umsetzung mit $n\text{BuLi}$ oder $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Li}$ wird die Bildung von 1,3-Dimolybdacyclobutanen durch β -H-Eliminierung^[22d] und bei der mit $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Li}$ durch doppelte α -H-Eliminierung^[12] unterdrückt. Wird $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ mit $[\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}]$ umgesetzt, entstehen, wie in Abschnitt 1 erwähnt, durch einfache und doppelte α -H-Eliminierung nebeneinander ein Alkyliden- und ein Alkylidinkomplex.^[13] Das Gemisch der Reaktionsprodukte olefiniert dementsprechend Benzaldehyd nur in geringem Maß (9% β -(Trimethylsilyl)styrol).^[22i] Auch bei der Umsetzung von WOCl_3 mit zwei Äquivalenten $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ (THF, 20°C) und anschließend mit Benzaldehyd wird das Carbonylolefinierungsprodukt nur in unbefriedigender Ausbeute (21% *cis*- und 11% *trans*- β -(Trimethylsilyl)styrol) erhalten.^[35b]

3.3. Näheres über die durch Reaktion mit Me_3Al gebildeten $\mu\text{-CH}_2$ -Komplexe

Bei den Umsetzungen von Me_3Al mit Molybdän- und Wolframchloriden (Tabellen 5 und 6) über NMR-spektroskopisch nachgewiesene Methylierungsprodukte^[22k, 22o] zu carbonylmethylenierenden Komplexen wurden folgende Unterschiede zu entsprechenden Reaktionen mit MeLi festgestellt: a) In mehreren Fällen wurden ca. zwei Äquivalente Methan pro Molybdän- oder Wolframatom freigesetzt, und die dabei gebildeten Komplexe übertragen carbonylmethylenierend deutlich mehr als eine

CH_2 -Gruppe (maximal 1.84) pro Molybdän- oder Wolframatom (siehe Tabelle 6). b) Die aus Mo^{V} -Chloriden und die aus WOCl_3 durch Einwirkung von Me_3Al entstandenen Lösungen sind paramagnetisch. c) Die mit Me_3Al erhaltenen Komplexe sind hochempfindlich gegen Protonen und ungeeignet zur Carbonylmethylenierung von Hydroxyketonen. d) Ihre carbonylmethylenierende Aktivität kann wie beim Tebbe-Reagens **33** (Schema 14)^[53, 54] und bei einem strukturähnlichen Zr-Al-



Schema 14. Das Tebbe-Reagens **33** und die postulierte Bildung ähnlich strukturierter $\mu\text{-CH}_2$ -Komplexe mit Molybdän oder Wolfram als Übergangsmetall.

Komplex^[50] durch Basenzusatz erhöht werden (siehe Tabelle 5, 2.–4. Zeile). Diese Beobachtungen lassen kaum Zweifel daran, daß Aluminium enthaltende Komplexe gebildet werden. Dementsprechend schied bei Versuchen, den aus MoO_2Cl_2 und 2 Äquiv. Me_3Al entstehenden Komplex zu isolieren, dessen THF-Lösung bei 0°C einen gelben, amorphen, Aluminium enthaltenden Feststoff ab, dessen Suspension in THF Benzaldehyd methylenierte.^[42] Die Entstehung des carbonylmethylenierenden Komplexes aus MoO_2Cl_2 , 2 Äquiv. Me_3Al und 2 Äquiv. $[\text{D}_8]\text{HMPA}$ in CDCl_3 konnte ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt werden^[1, 35j] (bei Mo^{V} - und W^{V} -Chloriden verhindert die Bildung paramagnetischer Spezies solche Untersuchungen): Beim Zusammengießen der Komponenten bei -78°C erscheint ein Singulett bei $\delta = 0.81$, das dem Dimethylkomplex **34** zugeschrieben wird, da es beim Erwärmen verschwindet und das gleiche Signal ($\delta = 0.81$)^[22d] nach Reaktion von MoO_2Cl_2 mit 2 MeLi bei -70°C in $[\text{D}_8]\text{THF}$ erhalten wurde. Bei 10°C erscheinen die ersten $\mu\text{-CH}_2$ -Signale. Nach 1 h bei 25°C zeigt das Spektrum neben sehr schwachen $\mu\text{-CH}_2$ -Signalen ($\delta = 5.7\text{--}5.0$ und $10.8\text{--}10.1$), wie sie für 1,3-Dimolybdacyclobutane charakteristisch sind, ein sehr intensives Singulett bei $\delta = 5.34$. Dieses liegt in dem für $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden in kleinen Ringen typischen Bereich (siehe Schema 12) und ist vereinbar mit der Struktur **35**, die aufgrund der Bildungsweise (Freisetzung von 1.9 CH_4) und Reaktivität (Übertragung von 1.5 CH_2 -Äquivalenten siehe

Tabelle 6) postuliert wurde.^[1, 42] Den übrigen carbonylmethylenierenden Mo-Al- und W-Al-Komplexen, die bei den Umsetzungen von Lit.^[11] und Tabelle 5 in Lösung erhalten wurden, werden aufgrund der geschilderten Befunde sowie wegen ihrer hohen Aldehyd-versus-Keton-Selektivität (in der Regel > 94:6, siehe Lit.^[11]) ebenfalls cyclische Strukturen (z. B. 36 und 37) zugeschrieben.^[11]

3.4. Mechanistische Diskussion

Die mechanistische Diskussion der in den Abschnitten 3.1–3.3 beschriebenen Ligandumwandlungen, die in der Bildung des Tebbe-Reagens^[53] eine Parallelie haben, spitzt sich auf die Frage zu, ob nach Schema 15 A oder 15 B intermediär ein terminaler CH_2 -Ligand oder nach Schema 15 C oder 15 D ein $\mu\text{-CH}_3$ -Li-

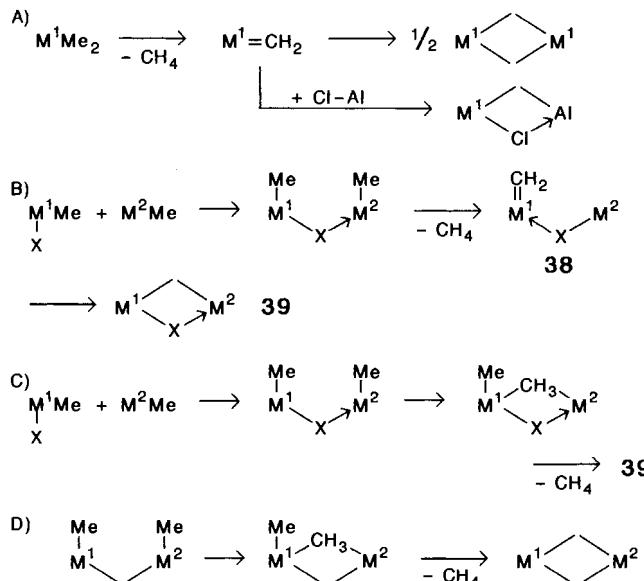
günstiger sein sollte als aus einem CH_3 -Liganden. Auf die Möglichkeit einer solchen Erleichterung der α -H-Eliminierung aus Methylwolframkomplexen hat Muettties bereits 1975 hingewiesen.^[11] Außerdem ist die intermediäre Bildung von MCH_3M - oder MCH_3Al -Brücken (M = Mo, W) wegen des Elektronenmangels an den Molybdän- und Wolframatomen sowie wegen der AlCH_3Al -Brücken in $(\text{Me}_3\text{Al})_2$ sehr plausibel und paßt dazu, daß bei der Umsetzung mit MeLi die Tendenz zur Bildung eines carbonylmethylenierenden Komplexes beim Übergang von Mo^{V} -Chloriden zu MoCl_4 ^[22d] abnimmt (siehe z. B. Tabelle 6) und bei MoCl_3 , $\beta\text{-MoCl}_2$ sowie $\alpha\text{-MoBr}_2$ nicht beobachtet wird.^[22d] Für die Bildung des Tebbe-Reagens 33 gilt eine analoge Fragestellung: Neben einem Mechanismus gemäß Schema 15 B, der von Grubbs et al.^[57] postuliert wurde, kommt auch einer gemäß Schema 15 C in Betracht.

4. Verwendung von μ -Methylenmolybdän- und -wolframkomplexen als Lewis-saure, selektive Carbonylmethylenierungsreagentien

Während intensiv daran gearbeitet wurde, die Stereoselektivität von Carbonylolefinierungen zu optimieren, wurde relativ wenig unternommen, dieser wichtigen C-C-Verknüpfungsreaktion hohe Regioselektivität zu verleihen (siehe Abschnitt 4.9). Von den in Abschnitt 3 beschriebenen carbonylmethylenierenden $\mu\text{-CH}_2$ -Komplexen zeichnen sich besonders die des 1,3-Dimolybdacyclobutan-Typs durch hohe Selektivität aus. Auch die geringe Basizität dieser Verbindungen und entsprechender Wolframkomplexe erwies sich bei Carbonylmethylenierungen als vorteilhaft. Analog zu den Lewis-sauren Alkylierungsreagentien RTiX_3 ^[58] bieten diese Reagentien außerdem die Möglichkeit, durch Variation der elektronegativen Liganden an den Molybdän- oder Wolframatomen (Umsetzung unterschiedlicher Chloride gemäß Schema 13 oder Ligandenaustausch an den $\mu\text{-CH}_2$ -Komplexen) die Selektivität in gewissen Grenzen zu variieren.

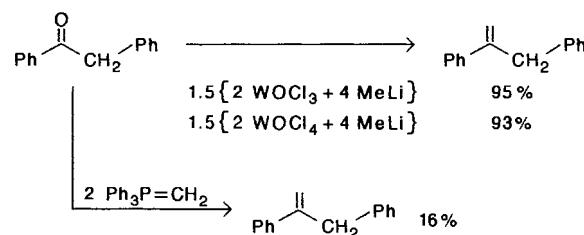
4.1. Carbonylmethylenierung basenempfindlicher Ketone

Die geringe Basizität der nach Schema 13 erhaltenen Komplexe ermöglicht die Carbonylmethylenierung leicht enolisierbarer Ketone.^[22h, 35e] Schema 16 zeigt ein Beispiel und den Vergleich mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ als Methylenierungsreagens. Beim basenempfindlichen Diketon 40 führen $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ und sogar das schwach basische $[\text{MeCrCl}_2(\text{thf})_3]$ ^[59] zur raschen Spaltung durch Retroaldolreaktion, während mit $\{2\text{ WOCl}_3 + 4\text{ MeLi}\}$ und $\{2\text{ MoOCl}_3 + 4\text{ MeLi}\}$ die Methylenierung gelingt, und dies mit hoher Regioselektivität^[22j, 39] (Schema 17).

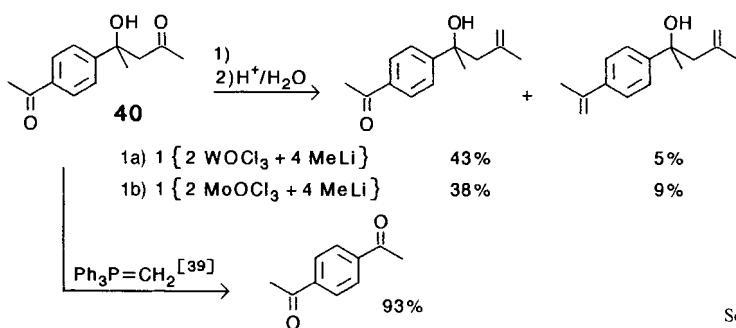


Schema 15. Mögliche Mechanismen für die Umwandlung von CH_3 - in $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden. A) und B) Komplex mit terminalem CH_2 -Liganden als Zwischenprodukt. C) und D) Komplex mit $\mu\text{-CH}_3$ -Liganden als Zwischenprodukt. $\text{M}^1 = \text{Mo, W}; \text{M}^2 = \text{Mo, W, Al}; \text{X} = \text{Cl, OMe, O}$. Bei $\text{X} = \text{O}$ entsteht bei Mechanismus B) $\text{H}_2\text{C}=\text{M}^1\text{O}-\text{M}^2$ statt 38 mit dritter O-M1-Bindung. An den Reaktionen nicht beteiligte Liganden sind weggelassen.

gand auftritt. Gegen einen Komplex mit einem terminalen CH_2 -Liganden (Schrock-Carbenkomplex) als Zwischenprodukt ist einzuwenden, daß bei der Bildung der in den Abschnitten 3.1 und 3.2 beschriebenen μ -Methylenmolybdänkomplexe dem Reaktionsgemisch zugesetzte Carbonsäurechloride oder -ester oder Benzylchlorid nicht angegriffen wurden. Schrock-Carbenkomplexe dagegen sind in der Regel gegenüber solchen Elektrophilen nicht inert (vgl. Lit.^[54–56]). Auch die in Konkurrenzversuchen ermittelte hohe Aldehyd-versus-Keton-Selektivität (siehe Tabelle 5, letzter Eintrag und Abschnitt 4.3) spricht gegen einen intermediären Schrock-Carbenkomplex, vollzog sich doch bei diesen Versuchen die $\mu\text{-CH}_2$ -Komplexbildung in Gegenwart des eingesetzten Ketoaldehyds oder Aldehyd-Keton-Gemisches. Für die Entstehung des $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden aus einem primär gebildeten $\mu\text{-CH}_3$ -Liganden in Analogie zu der in Lit.^[34] beschriebenen $\mu\text{-CH}_3 \rightarrow \mu\text{-CH}_2$ -Umwandlung spricht, daß die Ablösung eines Protons aus einem $\mu\text{-CH}_3$ -Liganden



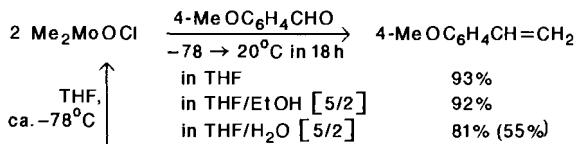
Schema 16. Methylenierung eines leicht enolisierbaren Ketons. Bedingungen: THF, $-78 \rightarrow 45^\circ\text{C}$ in 18 h [22h].



Schema 17. Hoch regioselektive Monomethylenierung eines extrem basenempfindlichen Hydroxydiketons. 1a) THF, $-78 \rightarrow 20^\circ\text{C}$ in 16 h [22j]. Das zweite mögliche Monocarbonylmethylenierungsprodukt wurde jeweils nicht gebildet. 1b) THF, $-70 \rightarrow 20^\circ\text{C}$ in 12 h [22j, 39].

4.2. Carbonylmethylenierung in protischen Medien

Die carbonylmethylenierende Aktivität von $\{2\text{MoOCl}_3 + 4\text{MeLi}\}$, $\{2\text{MoOCl}_4 + 4\text{MeLi}\}$ und $\{[\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}] + 4\text{MeLi}\}$ wird durch Wasser, Ethanol und andere Alkohole überraschend wenig beeinträchtigt. Damit wurden Carbonylmethylenierungen in wasser- oder alkoholhaltigen Medien möglich (für Beispiele siehe Schema 18 und Lit.^[40a]), was bei hydrophilen

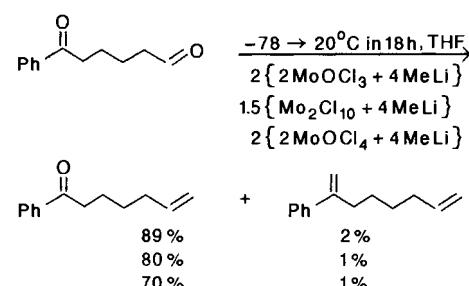


Schema 18. Aldehydmethylenierung in protischen Medien [40a]. Die Ausbeute in Klammern wurde erhalten, als die Aldehydlösung statt bei -78°C bei 0°C der Reagenslösung zugefügt wurde. Diese geringere Ausbeute ist auf die Thermolabilität des carbonylmethylenierenden Komplexes zurückzuführen.

Substanzen nützlich sein kann. Wie nach diesen Befunden zu erwarten, methyleniert $\{2\text{MoOCl}_3 + 4\text{MeLi}\}$ 2-, 3- und 4-Hydroxybenzaldehyd (89, 86 bzw. 56 % Alken)^[22e] sowie Hydroxyketone (siehe Abschnitt 4.4) glatt. Auch Glycerinaldehyd (in THF suspendiert) ist als Substrat geeignet (41 % Alken).^[35e] Es ist anzunehmen, daß bei den Carbonylmethylenierungen in wasser- oder alkoholhaltigen Medien an den 1,3-Dimolybdacyclobutanen Chlorliganden nucleophil durch Hydroxy- oder Alkoxyliganden ersetzt werden, wie dies analog für die Reaktion von EtOH mit $[\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}]$ zu $(\text{EtO})_2\text{MoCl}_3$ unter vergleichbaren Bedingungen bekannt ist.^[60] Dem entspricht die meist etwas geringere carbonylmethylenierende Aktivität der Reagentien in wasser- oder alkoholhaltigen Medien.

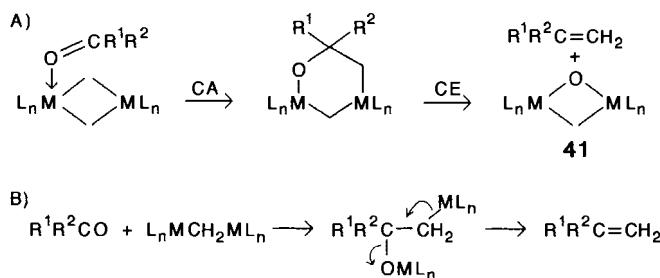
4.3. Aldehyd-versus-Keton-Selektivität („Aldehydselektivität“)

In intermolekularen (für Beispiele siehe Lit.^[37, 39]) und intramolekularen Konkurrenzversuchen (Schema 19) zeigen die carbonylmethylenierenden 1,3-Dimolybdacyclobutane hohe Aldehydselektivität. Sie sind hierin den ebenfalls aldehydselektiven 1,3-Diwolframacyclobutanen sowie den in Abschnitt 3.3 er-



Schema 19. Streng aldehydselektive Monomethylenierung eines Ketoaldehyds [37, 39]. Das zweite mögliche Monocarbonylmethylenierungsprodukt wurde jeweils nicht gebildet.

wähnten Mo-Al- und W-Al-Komplexen überlegen. Die hier erkennbare Übereinstimmung mit der hohen Aldehydselektivität von Alkylübergangsmetall-Reagentien (M z.B. Ti^{IV} ^[61] und Cr^{III} ^[59]) ist gut verständlich, wenn man annimmt, daß die 1,3-Dimolybdacyclobutane als spezielle Alkylübergangsmetall-Reagentien ohne vorherige Aufspaltung in Komplexe mit terminalen CH_2 -Liganden nach dem Cycloadditions(A)-Cycloeliminierungs(E)-Mechanismus^[37] von Schema 20 A mit den Carbonylverbindungen reagieren. Dieser Mechanismus ähnelt dem in Schema 20 B formulierten, nach dem aldehydselektive



Schema 20. Carbonylmethylenierung nach dem CA-CE-Mechanismus [37] und vermuteter Mechanismus [82] bei Carbonylmethylenierungen mit offenkettigen Dimetalliomethanen.

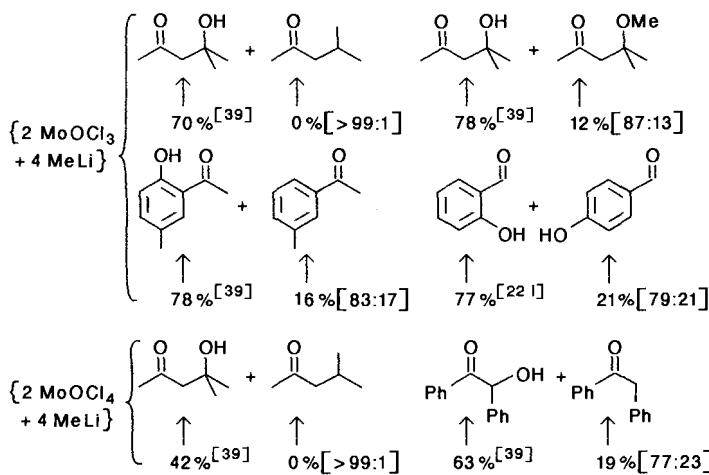
geminale Dimetalliomethane (siehe Abschnitt 4.9) carbonylolefinieren. Da bei den Methylenierungen von Aldehyden – nicht dagegen von Ketonen – mit 1,3-Dimolybdacyclobutanan oft mehr als 0.5 CH_2 -Gruppen pro Molybdänatom übertragen werden (siehe z.B. die beiden ersten Einträge in Tabelle 6), wird angenommen, daß auch die 2,4-Dimetallaoxetane 41 (Schema 20 A) carbonylmethylenierend wirken können.^[38] Dazu passend wurde bei der Methylenierung von Propanal mit $\{[\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}] + 4\text{MeLi}\}$ in *n*-Pentan MoOCl_3 (intensive IR-Bande bei 950 cm^{-1}) als anorganisches Endprodukt detektiert.^[22g, 38]

4.4. Cheleselektivität

4.4.1. 1,3-Dimolybda- und 1,3-Diwolframacyclobutane

Bei Alkylierungen von Ketogruppen mit Alkylübergangsmetall-Reagentien wirken in α -oder β -Stellung befindliche basische Gruppen (HO , MeO , Me_2N , MeS) reaktionsbeschleunigend und ermöglichen so Alkylierungen mit hoher Cheleselektivität

(zur Definition des Begriffs siehe Lit.^[5]). Bei Anwendung von $\{2\text{MoOCl}_3 + 4\text{MeLi}\}$ oder $\{2\text{MoOCl}_4 + 4\text{MeLi}\}$ auf die in Schema 21 angegebenen Substratpaare zeigte sich eine starke Reaktionsbeschleunigung durch die Hydroxygruppe. Dieser an-
chimere Effekt, der auch die streng regioselektive Monomethylenierung des Hydroxydiketons **40** in Schema 17 ermöglichte, wird damit erklärt,^[39] daß Chlorliganden enthaltende 1,3-Dimolybda- und 1,3-Diwolframacyclobutane unter Abspaltung von HCl primär die Hydroxygruppe verestern (vgl. Schema 28).

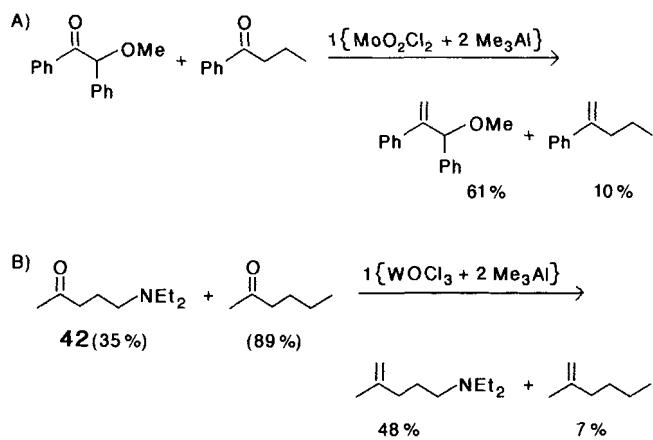


Schema 21. Cheleselektivität von Reagentien des 1,3-Dimolybda- und 1,3-Diwolframacyclobutan-Typs bei intermolekularen Konkurrenzversuchen. Molverhältnis Reagens:Substrate = 1:1:1; THF, $-78 \rightarrow 20^\circ\text{C}$ in 18 h. Unter den Pfeilen angegeben: Ausbeute an Carbonylmethylenierungsprodukt; in eckigen Klammern: Selektivität. Für Angaben zur Substratrückgewinnung siehe Lit. [39].

Die Carbonylmethylenierung erfolgt dann intramolekular und somit entropiebegünstigt. Eine kovalente Bindung zwischen Reagens und Substrat ist offenbar erforderlich, denn die Methoxygruppe oder Dialkylaminogruppen wirken bei der Verwendung von 1,3-Dimolybda- und 1,3-Diwolframacyclobutana nicht reaktionsbeschleunigend, sondern hemmend (siehe Schema 24). Bei Konkurrenzumsetzungen von $\{2\text{MoOCl}_3 + 4\text{MeLi}\}$ mit einem β -Hydroxyketon und einem Keton wurde das Solvens variiert und festgestellt, daß die Cheleselektivität gemäß $\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{THF} < \text{MeO}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$, d. h. mit steigender Basizität des Solvens, ansteigt (Tabelle 5 in Lit.^[39]). $\{2\text{WOCl}_3 + 4\text{MeLi}\}$ und $\{2\text{WOCl}_4 + 4\text{MeLi}\}$ sind in der Regel für die selektive Carbonylmethylenierung von Hydroxyketonen weniger geeignet als die entsprechenden Molybdänreagentien.

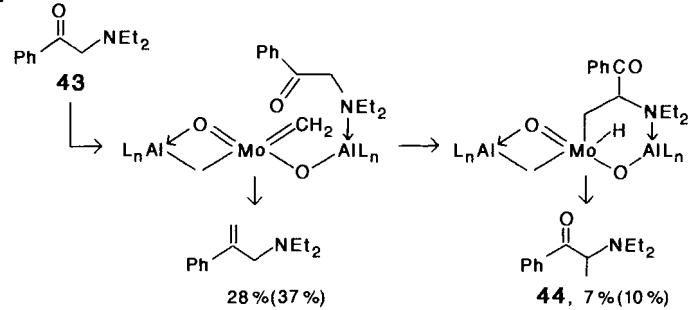
4.4.2. Mo-Al- und W-Al-Reagentien

Bei Konkurrenzumsetzungen mit α -Methoxyketon/Keton-Paaren methyleniert $\{\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Me}_3\text{Al}\}$ deutlich bevorzugt das funktionalisierte Keton (für Beispiele siehe Schema 22 und Lit.^[1]), während bei der Umsetzung mit Hydroxyketon/Keton-Paaren eine entsprechende Bevorzugung nicht erkennbar ist. Ein Amin-N-Atom in β - oder γ -Stellung zur Ketogruppe hemmt die Carbonylmethylenierung mit $\{\text{WOCl}_3 + 2\text{Me}_3\text{Al}\}$ oft drastisch, was nachweislich auf die Bildung stabiler Komplexe zurückgeht.^[1] Ein zur Ketogruppe δ -ständiges Elektronendonatoratom wirkt dagegen, wie die Umsetzung von $\{\text{WOCl}_3 + 2\text{Me}_3\text{Al}\}$ mit **42** (Schema 22) sowie von $\{\text{MoOCl}_3 + 2\text{Me}_3\text{Al}\}$



Schema 22. Cheleselektive Carbonylmethylenierung mit $\{\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Me}_3\text{Al}\}$ [22 k] und $\{\text{WOCl}_3 + 2\text{Me}_3\text{Al}\}$ [22 o]. Bedingungen: THF, $-70 \rightarrow 20^\circ\text{C}$ in 12 h; Molverhältnis Reagens:Substrate = 1:1:1. In Klammern sind die Ausbeuten an rückgewonnenem Keton angegeben.

mit $\text{MeCO}(\text{CH}_2)_2\text{COMe}$ und $\text{MeCO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Et}$ belegt, deutlich fördernd auf die Carbonylmethylenierung.^[11] Bei der Carbonylmethylenierung von Ketonen, die ein zur Ketogruppe α - oder δ -ständiges Elektronendonatoratom enthalten, wird vermutet, daß – wie in Schema 23 exemplarisch formuliert – ein durch

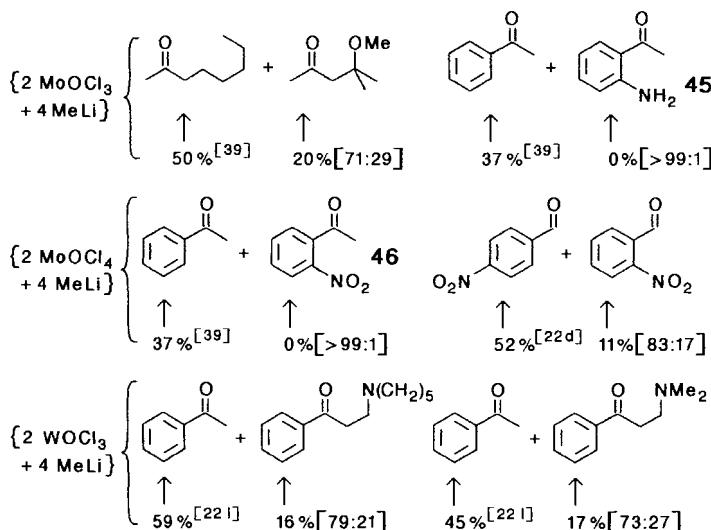


Schema 23. Vermuteter Mechanismus für die Carbonylmethylenierung und die dazu alternative α -Methylierung von **43** mit $\{\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Me}_3\text{Al}\}$ [1]. Bedingungen: THF, $-78 \rightarrow 25^\circ\text{C}$ in 18 h [1, 22 k]. Die eingeklammerten Ausbeuteangaben gelten für entsprechende Umsetzung mit $\{\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Me}_3\text{Al} + 2\text{HMPA}\}$.

Ringöffnung entstandener terminaler CH_2 -Ligand wirksam ist. Deutliche Anzeichen für diesen Mechanismus sind die im gleichen Schema angegebene α -Methylierung **43** \rightarrow **44**^[11] und analoge α -Methylierungen,^[35] da diese Alternativreaktion zur Carbonylmethylenierung nur durch eine Kombination von C-H-Insertion und reduktiver Elminierung zwangsläufig erklärt werden kann. Außerdem spricht für die Ringöffnung, daß die Carbonylmethylenierungen mit Mo-Al- und W-Al-Reagentien durch Basenzusatz (HMPA,^[62] Ph_3P) deutlich gefördert werden (vgl. Tabelle 5), wie dies analog vom Tebbe-Reagens^[54] und einem strukturähnlichen Zr-Al-Komplex^[50] bekannt und dort zweifellos durch Ringöffnung bedingt ist.

4.5. Anticheleseselektivität

Wie die intermolekularen Konkurrenzversuche von Schema 24 (für weitere Beispiele siehe Lit. [39]) zeigen, hemmen Methoxy-, Amino-, Dimethylamino-, Piperidino- und Nitrogrup-



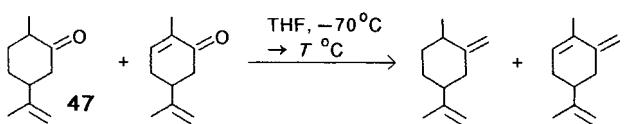
pen die Carbonylmethylenierung einer α - oder β -ständigen Aldehyd- oder Ketogruppe durch Reagentien des 1,3-Dimetallacyclobutan-Typs. Während die Hemmung bei **45** mit dem +M-Effekt der Aminogruppe erklärbar ist, müssen bei **46** (-M-Effekt der Nitrogruppe) und in den übrigen Fällen andere Gründe maßgeblich sein. Die bei Konkurrenzversuchen mit Keton/Methoxyketon- sowie Keton/Dialkyaminoketon-Paaren beobachtete mäßige Antichelelektivität erinnert an die Antichelelektivität bei entsprechenden Umsetzungen von dimeren, übergangsmetallierten Carbonsäureestern und von vermutlich dimeren Allyl- und Cyanomethylübergangsmetall-Reagentien, die auf sterische Hinderung zurückgeführt wird.^[5, 63] Diese Interpretation liegt auch bei den durch ihre THF-Liganden recht sperrigen 1,3-Dimetallacyclobutanen nahe. Daneben könnte auch eine desaktivierende Komplexbildung eine Rolle spielen. Bei **45** und **46**, bei denen die hemmende Wirkung der Amino- bzw. Nitrogruppe so stark ist, daß auch im Einzelversuch keine Carbonylmethylenierung stattfindet, ist die Bildung stabiler Substrat-Reagens-Komplexe^[39] kaum zweifelhaft. Von diesen Ausnahmen abgesehen, können die in Schema 24 aufgeführten funktionalisierten Aldehyde und Ketone mit den dort angegebenen Reagentien im Einzelversuch in guter Ausbeute methyleniert werden.

4.6. Keton-Enon-Differenzierung

Die in Schema 5 angegebenen Reagentien differenzieren gut zwischen **47** und Carvon. Auch hier erwies sich $\{2 \text{MoOCl}_3 + 4 \text{MeLi}\}$ als besonders selektiv. Das nicht umgesetzte Keton wurde jeweils weitgehend zurückgewonnen.^[39]

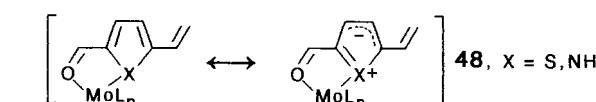
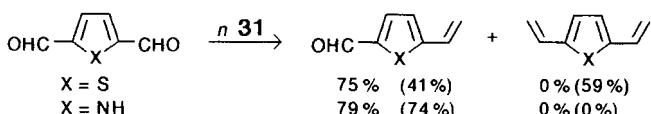
4.7. Hochselektive Monomethylenierungen von Dialdehyden, Diketonen und Triketonen

Mit im Unterschluß eingesetztem $\{2 \text{MoOCl}_3 + 4 \text{MeLi}\}$ **31** können Thiophen- und Pyrrol-2,5-dicarboxaldehyd extrem selektiv monomethyleniert werden (Schema 26). Bei letzterem



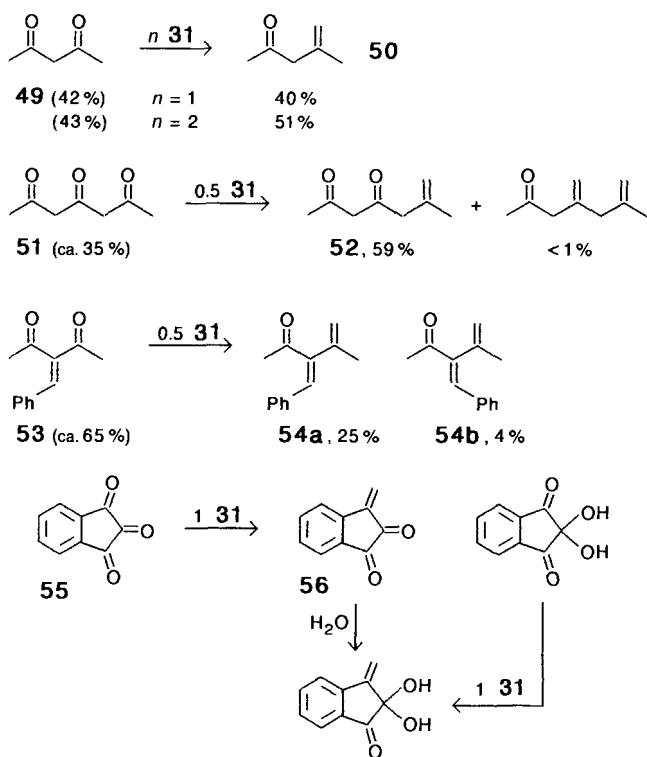
$\{2 \text{MoOCl}_3 + 4 \text{MeLi}\}$	$T = 20$	58 %	3 % [95:5]
$\{2 \text{MoOCl}_3 + 4 \text{MeLi}\}$	$T = 50$	60 %	5 % [92:8]
$\{2 \text{WOCl}_3 + 4 \text{MeLi}\}$	$T = 50$	65 %	10 % [87:13]

Schema 25. Keton-Enon-Differenzierung mit Reagentien des 1,3-Dimetallacyclobutan-Typs [35g, 39]. In eckigen Klammern: Selektivität.

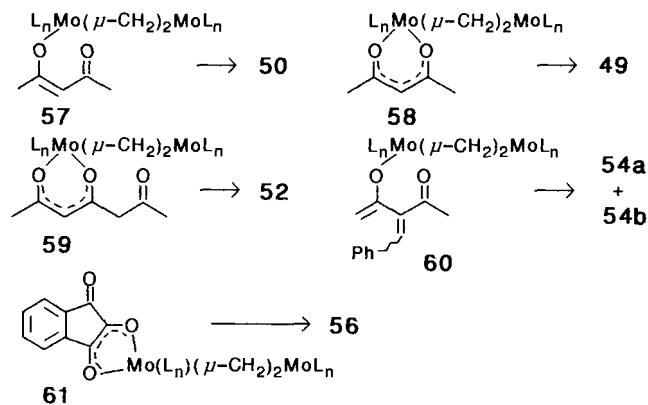


Schema 26. Monomethylenierung von Dialdehyden mit $\{2 \text{MoOCl}_3 + 4 \text{MeLi}\}$ **31** in THF, $-78 \rightarrow 20^\circ \text{C}$ in 18 h [22e, 25h, 35j]. Ausbeuteangaben: Nicht-eingeklammerte Werte gelten für $n = 0.5$, eingeklammerte für $n = 1$.

bleibt die Reaktion selbst bei Einsatz einer äquimolaren Reagensmenge (zwei CH_2 -Gruppen pro Dialdehydmolekül) auf der Stufe des Monomethylenierungsprodukts stehen. Die Desaktivierung der zweiten Aldehydgruppe durch den +M-Effekt des heteroaromatischen Rests kann dafür nicht ausschlaggebend sein, da Thiophen- und Pyrrol-2-carboxaldehyd mit $\{2 \text{MoOCl}_3 + 4 \text{MeLi}\}$ (Molverhältnis 1:1 bzw. 2:1) glatt zu 2-Vinylthiophen (78%)^[35i] bzw. 2-Vinylpyrrol (95%)^[22e] methyleniert werden. Es ist daher wahrscheinlich, daß im Zuge der Monomethylenierung ein Komplex des Typs **48** gebildet wird (vgl. die Hemmung der Carbonylmethylenierung von 1,2-Diketonen in Abschnitt 4.8), in dem die Elektrophilie der noch verbliebenen Aldehydgruppe stark herabgesetzt ist. **31** reagiert mit den in Schema 27 angegebenen Di- und Triketonen **49**, **51**, **53** und **55** hochselektiv zu den Monomethylenierungsprodukten **50**,^[35h] **52**,^[22m] (neben Spuren eines Dimethylenierungsprodukts), **54a**, **b**,^[22m] bzw. **56**,^[64] wobei im Fall der Triketone jeweils eine periphere Ketogruppe methyleniert wird.^[43] Das eingesetzte Reagens hat, wie in Abschnitt 4.4 gezeigt, eine besondere Affinität zu Hydroxyketonen. Daher wird vermutet, daß im Fall von **49** (solvensorfrei zu 76.4 % enolisiert^[65]), **51** und **53** Mo-Enolate des Typs **57**, **59** bzw. **60** gebildet werden (Schema 28), wodurch jeweils nur noch eine Ketogruppe für die Methylenierung frei bleibt. Da das Diketon **49** nach Umsetzung mit dem Reagens im Überschuß bei Zugabe von Wasser zu 43 % zurückgehalten wird (2. Versuch in Schema 27), entsteht wahrscheinlich neben **57** das Endiolat **58**, in dem beide Ketogruppen vor Methylenierung geschützt sind. Daß das cyclische 1,2,3-Triketon **55** überraschenderweise nicht an der mittleren Ketogruppe, die sich bekanntlich durch besondere Elektrophilie auszeichnet, sondern ausschließlich peripher methyleniert wird,^[43, 64] ist mit der Bildung eines stabilen 1,2-Diketon-Komplexes **61** erklärbar. Dieser methyleniert möglicherweise einen gleichartigen Komplex an der noch freien Ketogruppe (vgl. mit Schema 29 B). Das offenkettige 1,2,3-Triketon PhCOCOCOPh wird durch **31** nicht methyleniert, sondern decarbonylierend zu Benzil abge-



Schema 27. Monomethylenierung der Diketon **49** [35h, 43] und **53** [22m, 43] sowie der Triketone **51** [22m, 43] und **55** [43, 67]. Bedingungen: THF, -78 → 20 °C in 18 h. **56**, das einzige Produkt der Reaktion von **55**, ist nur qualitativ nachgewiesen. Die Klammerangaben gelten für die Rückgewinnung.



Schema 28. Postulierte Zwischenstufen der hochselektiven Reaktionen von Schema 27.

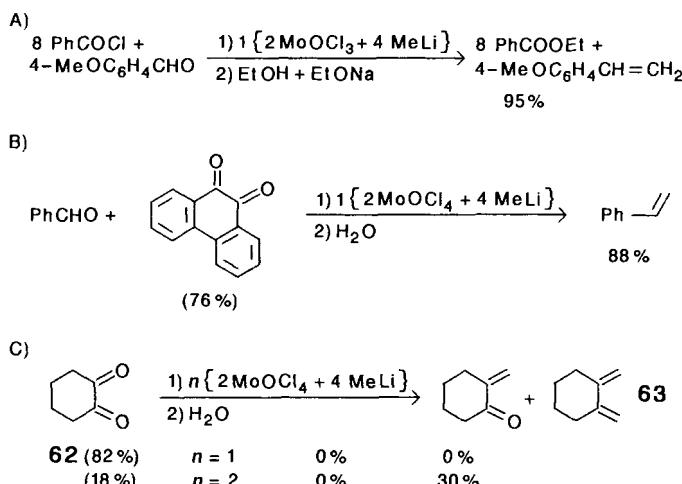
baut.^[22m] Die extrem selektiven Monomethylenierungen in den Schemata 26 und 27 zeigen, was ein Methylenierungsreagens zu leisten vermag, das mit dem Substrat quasiaromatische Komplexe bilden kann.

4.8. Tolerierte und nichttolerierte funktionelle Gruppen

4.8.1. 1,3-Dimolybdacyclobutane als Reagentien

Vertreter der Substanzklassen RCOCl ,^[39, 66] RCOOOCR ,^[22d] R^1COOR^2 ,^[43] RCONMe_2 ,^[43] ArCOCOAr ,^[22d, 64] ArNO_2 ,^[22d] $\text{RCH}=\text{CH}_2$,^[43] $\text{RCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$,^[37] sowie die Einzelsubstanzen $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$,^[35i] PhCN ,^[35c] $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$,^[22d] PhCl ,^[22n] PhCH_2Cl ,^[64] und CH_2Cl_2 ,^[35f, 38] wurden von den nach Schen-

ma 13 aus $[\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}]$, MoOCl_3 und MoOCl_4 erhaltenen Reagentien – entsprechende Wolframreagentien sind diesbezüglich wenig untersucht – in THF nicht bleibend verändert. In einigen Fällen (z. B. aromatische Nitroverbindungen; siehe Abschnitt 4.5) dürften mehr oder weniger stabile Reagens-Substrat-Komplexe entstehen, aus denen die Substrate bei Zugabe von Wasser unverändert freigesetzt werden. Da Acylchloride in der Regel stärkere Elektrophile als Aldehyde sind, überrascht ihre Resistenz gegen die Molybdänreagentien.^[39, 66] Intermolekulare Konkurrenzversuche zeigten, daß die Carbonylmethylenierungen von 4-Methoxybenzaldehyd (Schema 29 A)^[39] oder



Schema 29. Zur Resistenz von Acylchloriden [22e, 39] und 1,2-Diketonen [22d, 35h] gegen carbonylmethylenierende Molybdänreagentien in THF, -78 → 20 °C in 18 h. Die Klammerangaben gelten für die Diketon-Rückgewinnung.

Acetophenon selbst durch einen Acylchlorid-Überschuß nicht beeinträchtigt wird. Dies erinnert an die fehlende Reaktivität von Lewis-aciden Methylübergangsmetall-Reagentien^[66] (z. B. MeTiCl_3 , MeNbCl_4) gegenüber Acylchloriden, steht aber im Gegensatz zum Verhalten von Carbonylmethylenierungsreagentien wie $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ und $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ (Bildung von $[\text{RCOCH}_2\text{PPh}_3\text{Cl}]^{[67]}$ bzw. $[\text{RC}(\text{=CH}_2)\text{OTi}(\text{Cp})_2\text{Cl}]^{[54]}$) und ist aufschlußreich hinsichtlich des Mechanismus der Carbonylmethylenierung mit Molybdänreagentien (siehe Abschnitt 4.3). Auch die fehlende Reaktivität gegenüber Carbonsäureestern, Benzylchlorid, Benzonitril und Tolan unterscheidet sie von $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ und anderen Komplexen mit terminalen CH_2 -Liganden, die diese Substrate angreifen.^[54–56] Die aromatischen 1,2-Diketone Benzil und 9,10-Phenanthrenchinon werden bei der Umsetzung mit einem Äquivalent $\{2 \text{ MoOCl}_3 + 4 \text{ MeLi}\}$ oder $\{2 \text{ MoOCl}_4 + 4 \text{ MeLi}\}$ nicht methyleniert (Ketonrückgewinnung 80–90%), und 9,10-Phenanthrenchinon hemmt die Methylenierung von Benzaldehyd mit $\{2 \text{ MoOCl}_4 + 4 \text{ MeLi}\}$ nicht^[22d] (Schema 29 B). Auch das aliphatische 1,2-Diketon **62** ist gegen $\{2 \text{ MoOCl}_4 + 4 \text{ MeLi}\}$ bemerkenswert resistent, denn mit nur einem Äquivalent Reagens wird keine Carbonylmethylenierung erreicht. Erst bei Umsetzung mit zwei Äquivalenten läuft diese Reaktion in geringem Maß ab^[35h] (Schema 29 C). Da nur das Bismethylenierungsprodukt **63** gebildet wird, ist der erste Methylenierungsschritt offenbar langsamer als der zweite. Das Verhalten der 1,2-Diketone sowie die in Abschnitt 4.7 erwähnte Bildung von Benzil aus PhCOCOCOPh lassen kaum

Zweifel daran, daß sich thermodynamisch stabile 1,2-Diketon-Reagens-Komplexe bilden, in denen die Ketogruppe vor der Methylenierung geschützt ist. Als nichtresistent gegen carbonyl-methylenierende 1,3-Dimolybdacyclobutane erwiesen sich Azomethine, Epoxide und Nitrosobenzol. Azomethine werden durch $\{[\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}] + 4\text{MeLi}\}$ in mäßiger Ausbeute „azomethin-methyleniert“, aromatische Epoxide desoxyginiert und aliphatische Epoxide in α -Chlorhydrine übergeführt.^[35c, 43] Nitrosobenzol wird durch $\{2\text{MoOCl}_3 + 4\text{MeLi}\}$ auf ungeklärte Weise verändert.^[35c, 43]

4.8.2. $\{\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Me}_3\text{Al}\}$

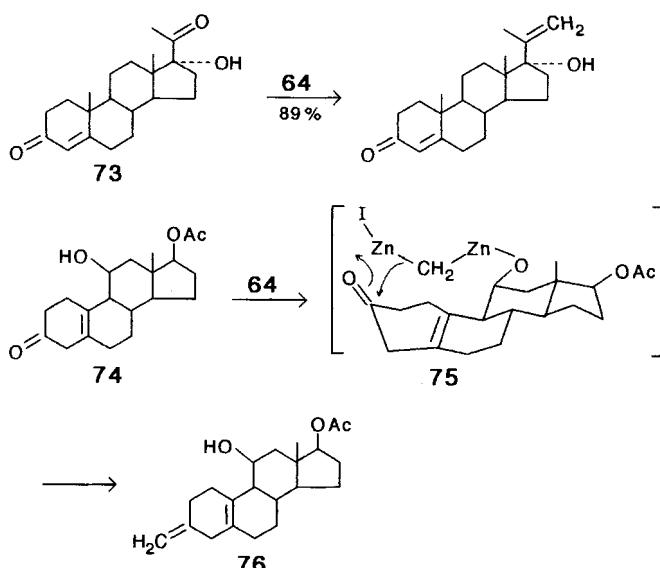
Dieses für die Aldehydmethylenierung optimale Reagens reagiert in THF bei ca. 20 °C nicht mit Acylchloriden, Carbonsäureethylestern, Nitrilen, Phenylisothiocyanat, Azobenzol und Diphenylsulfon,^[35j] reduziert aber Diphenylsulfoxid zu Diphenylsulfid.^[35j]

4.9. Vergleich mit literaturbekannten Carbonylmethylenierungsreagentien

Carbonylmethylenierungsreagentien des 1,3-Dimolybdacyclobutan-Typs sind, was Aldehyd-versus-Keton-Selektivität, geringe Basizität, relativ hohe Resistenz gegen Protonen und einfache Zugänglichkeit betrifft, den stark basischen Carbonylmethylenierungsreagentien klar überlegen. Zu den letztgenannten gehören neben den klassischen Reagentien $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$,^[68] $\text{Ph}_2(\text{O})\text{PCH}_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$),^[69] und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$,^[70] die mit den Namen Wittig, Horner bzw. Peterson verbunden sind, auch $\text{Ph}_3\text{MCH}_2\text{Li}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$),^[71] $\text{Ph}_2\text{MCH}_2\text{Li}$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$),^[71] PhSCH_2Li ^[72] und PhSeCH_2M ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$).^[73] Eine bessere Alternative sind die in Tabelle 9 angegebenen nicht- oder schwach basischen, schwach nucleophilen Carbonylmethylenierungsreagentien 64–72: Die von uns synthetisierten Reagentien 66, 67, 70 und 71^[74, 75] und ähnliche modifizierte Peterson-^[74] und Horner-Reagentien^[75] methylenieren zwar mit hoher Aldehydselektivität und in guter Ausbeute, sind aber relativ schwer zugänglich. Dagegen sind die Reagentien 64,^[76–78] 65,^[79] 68,^[80] und 72,^[81] bei denen es sich ebenfalls um Dimetal-

liomethane^[82] handeln dürfte, wegen ihrer einfachen Herstellung, fehlenden oder geringen Basizität und nachgewiesenen Selektivität ernsthafte Konkurrenten für die Reagentien des 1,3-Dimolybdacyclobutan-Typs. Für 65 gilt dies allerdings nur eingeschränkt.

Das von Hashimoto et al.^[76] (THF, 6 h bei 40 °C) und von Fried et al.^[77] (Et_2O , 4 h bei 78 °C) durch Umsetzen von CH_2I_2 mit dem Zn-Cu-Paar hergestellte 64 methyleniert Aldehyde (Ausbeute 18–61%), greift aber in THF Ketone und Methylbenzoat nicht an.^[76] In Et_2O methyleniert es auch Ketone, aber nur dann in guter Ausbeute, wenn die Reaktion durch eine sterisch günstige Hydroxygruppe unterstützt wird.^[77, 78] Dies ermöglicht die regioselektive Methylenierung von 73 in hoher Ausbeute (Schema 30). Die Reaktion 74 → 76 (keine Ausbeute-



Schema 30. Hydroxygruppen-unterstützte Carbonylmethylenierung mit dem Fried-Hashimoto-Reagens [77, 78].

angabe) zeigt, daß sich die assistierende Hydroxygruppe in einem gefalteten Ringsystem einige Bindungen entfernt von der Ketogruppe befinden darf. In Analogie zur Hydroxygruppen-unterstützten Simmons-Smith-Reaktion an Allyl- und Homoal-

Tabelle 9. Literaturbekannte nicht- oder schwach basische Carbonylmethylenierungsreagentien. Kategorie A: schwache, selektive Nucleophile (Substrate: Aldehyde und Ketone); Kategorie B: starke Nucleophile (als Substrate auch Carbonsäureester, -amide und Lactone).

Kategorie	Reagens	Aldehydselektivität [a]	erste Publikationen
A	$\{\text{CH}_2\text{I}_2 + n\text{Zn}/\text{Cu}\}$ 64 [76–78] ($\{\text{IZnCH}_2\text{ZnI}\}$ [b], Fried-Hashimoto-Reagens)	+	1966/67
A	$\{\text{CH}_2\text{X}_2 + n\text{Zn} + \text{TiCl}_4\}$; gealtert, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$, 65 [79], Oshima-Lombardo-Reagentien	–	1978/82
A	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{TiCl}_3$ 66 [74]	+	1981
A	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CrCl}_3$ 67 [74]	+	1981
A	μ -Methylenmolybdänkomplexe [36–40, 42, 43]	+	1983/84
A	$\{\text{CH}_2\text{I}_2 + n\text{Zn} + \text{Ti(O}i\text{Pr})_4\}$ 68 [80]	+	1985
A	$\{\text{CH}_2\text{I}_2 + n\text{Zn} + \text{Me}_3\text{Al}\}$ 69 [80]	+	1985
A	$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ti(O}i\text{Pr})_4]\text{Li}$ 70 [75]	+	1986
A	$(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2)_2\text{CrCl}$ 71 [75]	+	1986
A	μ -Methylenwolframkomplexe [41–43]	+	1986
A	$\{\text{CH}_2\text{I}_2 + n\text{CrCl}_2\}$ 72 [81] ($\text{L}_n\text{Cr}^{\text{III}}\text{CH}_2\text{Cr}^{\text{III}}\text{L}_n$) [b]	+	1987
B	33 [53], Tebbe-Reagens	–	1978
B	$\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ 78 [54], Grubbs-Reagens	–	1983
B	$\{\text{CH}_2\text{Br}_2 + n\text{Zn} + \text{TiCl}_4 + \text{TMEDA}\}$ [c] 79 [89] (Komplex mit terminalem CH_2 -Liganden) [b]	–	1987
B	$\{\text{Cp}_2\text{TiMe}_2\}$ bei 60–65 °C 80 [90]	–	1990

[a] + bedeutet gute Aldehyd-versus-Keton-Selektivität. [b] Von den Autoren vermutete Struktur. [c] TMEDA = Tetramethylethylendiamin.

lylalkoholen (siehe Lit.^[77]) sowie zu den in Abschnitt 4.4 beschriebenen Hydroxygruppen-unterstützten Carbonylmethylenierungen wird kovalente Fixierung des Reagens gemäß oder analog **75** vermutet.^[78] Als störende Nebenreaktion kann bei Verwendung von **64** die Cyclopropanierung der primär gebildeten Vinylgruppe eintreten. Das bisher wenig beachtete Fried-Hashimoto-Reagens **64** ist sicherlich eine gute Alternative oder Ergänzung zu den in Abschnitt 4.4 erwähnten Hydroxyketon-affinen Molybdänreagentien. Sein Anwendungsbereich ist freilich ganz unzureichend untersucht. Die von **64** abgeleiteten Reagentien **65**, über die Stille^[79c] kürzlich ausführlich referierte, sind günstig für die Methylenierung von Ketonen und verhalten sich Keton-versus-Carbonsäureester-selektiv. Für die Methylenierung von Aldehyden sind sie ungünstig, da hier die reduktive Kupplung der Carbonylgruppen als Konkurrenzreaktion auftritt.^[79c] Eine zur Ketogruppe α -ständige Hydroxygruppe hemmt deutlich die Methylenierung mit **65**, $X = \text{Br}$,^[83] während eine β -ständige nicht hemmt.^[84] Die Reagentien **68**^[80] und **69**^[80] sind im Gegensatz zu **65** für die Methylenierung von Aldehyden und Ketonen gleichermaßen geeignet und zeichnen sich durch hohe Aldehyd-versus-Keton-Selektivität aus. Wird die Carbonylgruppe von Dodecanal nach Reetz et al.^[85] *in situ* mit $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ geschützt, methyleniert **69** ausschließlich das zusätzlich im Reaktionsgemisch vorhandene 4-Dodecanon (95% Alken).^[80] Ob das von Takai et al.^[81] eingeführte Chromreagens **72** streng aldehydselektiv methyleniert, ist anscheinend nicht geprüft. Diese Selektivität kann aber wegen der hohen Aldehydselektivität der analogen Reagentien $\{\text{Me}_3\text{SiCHBr}_2 + n\text{CrCl}_2\}$ ^[86] und $\{\text{CHI}_3 + n\text{CrCl}_2\}$ ^[87] vorausgesetzt werden. Mit den bequem zugänglichen Chromreagentien des Typs $\{\text{AlkylCHHal}_2 + n\text{CrCl}_2\}$ **77** gelang Takai et al.^[81] der wichtige Sprung von der regio- und chemoselektiven Carbonylmethylenierung zur entsprechenden Carbonylalkylenierung. Bei diesen Reagentien tritt die in Abschnitt 3.2 erwähnte reagenszerstörende β -H-Eliminierung weit weniger in Erscheinung. Allerdings wird die Ausbeute bei der Alkylenierung (*E*-selektiv) von Ketonen mit **77**, $R = n\text{Pr}$, $t\text{Bu}$, als „rather low“ bezeichnet (bei dem als Beispiel angegebenen Fall **77**, $R = n\text{Pr}$, + Cyclododecanon: 15% Ausbeute und 75% Ketonrückgewinnung), während diese Einschränkung für Aldehyde und die Reaktion von **77**, $R = \text{Me}$, mit Ketonen nicht gilt.^[81] Carbonylalkylenierungen (gute Ausbeuten; *E*- und aldehydselektiv) sind auch mit den von Knochel und Normant^[88] eingeführten Reagentien $\{\text{AllylZnBr} + 1\text{-AlkenylMgBr} + \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2\}$ möglich. Wegen der Art der Reagensherstellung sind damit nur spezielle Alkylenreste übertragbar.

Die im unteren Teil von Tabelle 9 aufgeführten nicht- oder schwach basischen, stark nucleophilen Carbonylmethylenierungsreagentien **33** und **78–80**, die außer Aldehyde und Ketone auch Carbonsäureester und -amide sowie Lactone carbonylmethylenieren, kommen als Alternative zu den 1,3-Dimolybdacyclobutanen nur dann in Betracht, wenn es lediglich auf schwache Basizität des Reagens ankommt (leicht enolisierbare Aldehyde und Ketone sowie Aldehyde und Ketone mit α -ständigen Stereozentren als Substrate). Hohe Aldehydselektivität oder durch Hydroxygruppen-Unterstützung bedingte Selektivität ist wegen der hohen Nucleophilie dieser Reagentien weniger zu erwarten als bei den Reagentien der Kategorie A von Tabelle 9. Das zur Methylenierung von Carbonsäureestern und -ami-

den sowie Lactonen häufig eingesetzte Tebbe-Reagens **33**^[53] ist wenig aldehydselektiv,^[22] wird durch Hydroxygruppen im Substrat desaktiviert und durch Basen in das hochreaktive, wenig selektive carbonylmethylenierende Grubbs-Reagens **78** übergeführt. **78** entsteht auch bei der Thermolyse von Titanacyclobutanen.^[54] Das von Takai et al.^[89] eingeführte Carbonylmethylenierungsreagens **79** differenziert nicht zwischen Aldehyden und Ketonen (zu entsprechenden Alkylenierungen siehe Lit.^[89a, b]). Die Autoren vermuten als aktive Spezies von **79** einen Komplex mit terminalem CH_2 -Liganden und zeigten, daß Spuren von Blei im eingesetzten Zink Voraussetzung für die hohe Nucleophilie von **79** sind.^[89c] Das von Petasis et al.^[90a] beschriebene Carbonylmethylenierungsreagens **80** scheint nicht durch primäre Bildung von **78**, sondern durch Komplexbildung mit der Carbonylgruppe, Methyltransfer und CH_4 -Eliminierung zu methylenieren. Über eine Aldehydselektivität, die wegen der für **80** nötigen hohen Reaktionstemperatur nicht zu erwarten ist, wurde nicht berichtet. Entsprechende Alkylenierungen sind mit $[\text{Cp}_2\text{TiR}_2]$ ($\text{R} = \text{Gruppen, die kein } \beta\text{-H-Atom enthalten}$) möglich.^[90b–d] Vermutlich ist auch das sehr wenig untersuchte Ketonmethylenierungsreagens $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + \text{Me}_2\text{Zn}]$ ^[91] der Kategorie B von Tabelle 9 zuzuordnen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Thermolabile Komplexe $[\text{R}_2(\text{nPrO})_2\text{W}(\mu\text{-OnPr})_2\text{W}(\text{OnPr})_2\text{R}_2]$ **6** ($\text{R} = \text{Me, Et, } n\text{Pr, } n\text{Bu, } i\text{Bu, } s\text{Bu, } \text{Me}_3\text{SiCH}_2, \text{Ph}$), *in situ* durch Umsetzen des literaturbekannten $[\text{Cl}_2(\text{nPrO})_2\text{W}(\mu\text{-OnPr})_2\text{W}(\text{OnPr})_2\text{Cl}_2]$ **2** mit Organolithium- oder Grignard-Verbindungen erhalten, führen bei aromatischen, heteroaromatischen oder α, β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen zu Reaktionen gemäß $\text{R}^1\text{R}^2\text{CO} \rightarrow 1/2\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, die bisher nicht in einem Schritt möglich waren. Bei $\text{R} = \text{Ph}$ wurde eine solche additiv-reduktive Carbonyldimerisierung (ARCD-Reaktion, zum postulierten Mechanismus siehe Schema 8) in einem orientierenden Versuch auch an einem aliphatischen Keton realisiert. **6**, $\text{R} = \text{Me}$, überführt Benzoesäurederivate in $\text{Me}_2\text{PhC}=\text{CPhMe}_2$. Um die ARCD-Reaktion für die organische Synthese attraktiv zu machen, ist es noch nötig, die Zugänglichkeit von **2** oder analogen Alkoxyverbindungen zu verbessern und auszuloten, inwieweit aliphatische Aldehyde und Ketone mit Reagentien **6**, $\text{R} = \text{Ar}$, in ARCD-Produkte übergeführt werden können.

Durch Einwirkung von MeLi oder Me_3Al auf Chloride von Molybdän und Wolfram in hohen Oxidationsstufen bei tiefer Temperatur gebildete CH_3 -Komplexe zeigen eine hohe Tendenz, unter CH_4 -Eliminierung in thermolabile, carbonylmethylenierende $\mu\text{-CH}_2$ -Komplexe überzugehen. Diese Umwandlung eines Methyl- in einen μ -Methylenliganden ist NMR-spektroskopisch qualitativ nachgewiesen und durch die Kombination von Gasmessung und Ausbeutebestimmung bei Carbonylmethylenierungen quantifiziert (Tabelle 6). Die $\mu\text{-CH}_2$ -Liganden sind, je nachdem, ob mit MeLi oder Me_3Al methyliert wurde, in MCH_2M - bzw. MCH_2Al -Brücken ($\text{M} = \text{Mo, W}$) enthalten. Bei einigen μ -Methylenmolybdän- und -wolframkomplexen ermöglichten die NMR-Daten detaillierte Strukturvorschläge. Die durch Umsetzung mit MeLi einfach zugänglichen μ -Methylenmolybdänkomplexe sind als leicht modifizierbare, Lewis-saure,

gegen Protonen überraschend unempfindliche, selektive Carbonylmethylenierungsreagentien von großem präparativen Nutzen. Sie sind, wie Literaturrecherchen zu Abschnitt 4.9 erkennen ließen, in ihrem Selektivitätsverhalten besser untersucht als andere, ähnlich selektive Carbonylmethylenierungsreagentien. Die Selektivität der Molybdänkomplexe zeigt sich vor allem bei Umsetzungen mit Ketoaldehyden, Hydroxyketonen, Dialdehyden, Di- und Triketonen und beruht zum Teil auf der Bildung quasiaromatischer cyclischer Verbindungen, in denen einzelne Carbonylgruppen blockiert sind. Interesse verdienen auch durch Umsetzung mit Me_3Al erhaltene, als bicyclisch angesessene carbonylmethylenierende μ -Methylenmolybdän- und -wolframkomplexe. Sie sprechen besonders auf Ketogruppen an, in deren δ -Position sich ein basisches Atom befindet. Künftiger Forschung bleibt es überlassen, die für wahrscheinlich gehaltenen Strukturen 26–32 sowie 35–37 von $\mu\text{-CH}_2$ -Komplexen und den vermuteten Mechanismus der Methyl \rightarrow μ -Methylen-Umwandlungen zu bestätigen oder zu widerlegen. Die Laboratoriumspraxis muß zeigen, ob sich einige der beschriebenen Molybdän- und Wolframkomplexe als selektive Carbonylmethylenierungsreagentien durchsetzen können.

Ich versuchte hier darzustellen, was meine im Literaturverzeichnis genannten Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter experimentell erarbeitet und in unseren „Freitagsseminaren“ diskutiert haben. Allen Beteiligten sei für ihr großes Engagement und viele intelligente, eigenständige Beiträge herzlich gedankt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für finanzielle Förderung.

Eingegangen am 1. März 1996 [Z A 152]

- [1] T. Kauffmann, M. Enk, P. Fiegenbaum, U. Hansmersmann, W. Kaschube, M. Papenberg, E. Toliopoulos, S. Welke, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 127–135.
- [2] M. S. Kharasch, P. O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2308–2316.
- [3] R. R. Schrock, G. W. Parshall, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 243–268.
- [4] J. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, **1978**, S. 230–755.
- [5] T. Kauffmann, *Synthesis* **1995**, 745–755.
- [6] T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 401–408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 386–403.
- [7] K.-H. Thiele, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *30*, 575–585.
- [8] C. Santini-Scampucci, J. G. Riess, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 195–200.
- [9] A. L. Galyer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2235–2238; A. J. Shortland, G. Wilkinson, *ibid.* **1973**, 872–876.
- [10] K.-H. Thiele, U. Dieckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *394*, 293–300.
- [11] E. L. Muettterties, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 951–953.
- [12] D. N. Clark, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6774–6776.
- [13] R. A. Andersen, M. H. Chisholm, J. F. Gibson, W. W. Reichert, I. P. Rothwell, G. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3934–3936.
- [14] O. Klejnot, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1668–1670.
- [15] D. P. Rillema, W. J. Reagan, C. H. Brubaker, Jr., *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 587–590; D. P. Rillema, C. H. Brubaker, Jr., *ibid.* **1969**, *8*, 1645–1649.
- [16] W. J. Reagan, C. H. Brubaker, Jr., *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 827–830.
- [17] F. A. Cotton, D. DeMarco, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3048–3051.
- [18] F. A. Cotton, L. R. Falvello, M. F. Fredrich, D. DeMarco, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3088–3097.
- [19] L. B. Handy, K. G. Sharp, F. E. Brinckman, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 523–531.
- [20] H. Funk, G. Mohaupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *315*, 204–212.
- [21] T. Kauffmann, J. Jordan, K.-U. Voß, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1138–1139.
- [22] Dissertationen, Universität Münster: a) J. Jordan, **1990**; b) K.-U. Voß, **1992**; c) H.-W. Wilde, **1992**; d) P. Fiegenbaum, **1987**; e) R. Wieschollek, **1986**; f) G. Kieper, **1985**; g) M. Papenberg, **1991**; h) S. Welke, **1988**; i) H. Böcker, **1985**; j) J. Baune, **1988**; k) M. Enk, **1988**; l) U. Hansmersmann, **1987**; m) J. Hilsmann, **1988**; n) U. Pucknat, **1990**; o) E. Toliopoulos, **1989**.
- [23] T. Kauffmann, J. Jordan, K.-U. Voß, H.-W. Wilde, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2083–2091.
- [24] a) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1985**, S. 1110; b) T. Wirth, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 65–67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 61–63.
- [25] a) J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 281–286; *ibid.* **1983**, *16*, 405–411; *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513–1524; A. Fürstner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 171–197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 164–189; A. Fürstner, A. Hupperts, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4468–4475; b) Y. Fujiwara, R. Ishikawa, F. Akiyama, S. Teranishi, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2477–2480; M. Petit, A. Moretux, F. Petit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 341–342.
- [26] E. E. van Tamelen, M. A. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3277–3278; J. E. McMurry, M. G. Silvestri, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2687–2688.
- [27] E. L. McCann, T. M. Brown, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 150–154.
- [28] M. A. Schaefer King, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1972–1979.
- [29] L. B. Anderson, F. A. Cotton, D. DeMarco, A. Fang, W. H. Ilsley, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5078–5086.
- [30] R. W. Hartmann, W. Schwarz, A. Heindl, H. Schoenenberger, *J. Med. Chem.* **1985**, *28*, 1295–1301.
- [31] K. Ziegler, W. Deparade, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1959**, *567*, 123–141.
- [32] K. B. Sharpless, M. A. Umbreit, M. T. Nieh, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6538–6540.
- [33] M. B. Hursthouse, R. A. Jones, K. M. A. Malik, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4128–4139.
- [34] R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5225–5226; *ibid.* **1978**, *100*, 6544.
- [35] Diplomarbeiten, Universität Münster: a) J. Sander, **1983**; b) R. Kucznerz, **1988**; c) P. Fliegenbaum, **1983**; d) U. Pucknat, **1987**; e) S. Welke, **1984**; f) M. Papenberg, **1987**; g) C. Neiteler, **1988**; h) S. Robbe, **1988**; i) W. Kaschube, **1984**; f) M. Enk, **1986**; k) J. Jordan, **1987**.
- [36] T. Kauffmann, B. Ennen, J. Sander, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 237–238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 244.
- [37] T. Kauffmann, P. Fiegenbaum, M. Papenberg, R. Wieschollek, *J. Sander, Chem. Ber.* **1992**, *125*, 143–148.
- [38] T. Kauffmann, P. Fiegenbaum, M. Papenberg, R. Wieschollek, D. Wingbermühle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 79–87.
- [39] T. Kauffmann, J. Baune, P. Fiegenbaum, U. Hansmersmann, C. Neiteler, M. Papenberg, R. Wieschollek, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 89–96.
- [40] a) T. Kauffmann, P. Fiegenbaum, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 500–501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 531; b) T. Kauffmann, G. Kieper, *ibid.* **1984**, *96*, 502–503 bzw. **1984**, *23*, 532–533.
- [41] T. Kauffmann, R. Abeln, S. Welke, D. Wingbermühle, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 927–928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 909.
- [42] T. Kauffmann, M. Enk, W. Kaschube, E. Toliopoulos, D. Wingbermühle, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 928–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 910.
- [43] T. Kauffmann in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert), Kluwer, Dordrecht, **1989**, S. 359–378.
- [44] MoOCl_3 , WOCl_3 und MoCl_4 wurden als Bis(tetrahydrofuran)-Komplexe eingesetzt.
- [45] M. T. Reetz, S. H. Kyung, M. Hüllmann, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2931–2935.
- [46] T. Kauffmann, T. Abel, M. Schreer, D. Wingbermühle, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2021–2028.
- [47] W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 159–263.
- [48] B. J. J. van de Heisteeg, G. Schef, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 1–10.
- [49] K. Isobe, A. Vazquez de Miguel, P. M. Bailey, S. Okeya, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1441–1447.
- [50] F. W. Hartner, Jr., J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4979–4982; F. W. Hartner, Jr., J. Schwartz, S. M. Clift, *ibid.* **1983**, *105*, 640–641.
- [51] R. R. Schrock, S. Rocklage, J. H. Wengrovius, G. A. Rupprecht, J. D. Fellmann, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 73–83; J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, *Organometallics* **1982**, *1*, 148–155.
- [52] a) D. H. Williams, I. Fleming, *Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1975**, S. 118; b) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, $^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1984**, S. 63.
- [53] a) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611–3613; b) E. Negishi, D. Choueiry in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 7 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, Chichester, **1995**, S. 5190–5192; c) S. H. Pine, *Org. React.* **1993**, *43*, 1–91; d) S. H. Pine, R. J. Pettit, G. D. Geib, S. G. Cruz, C. H. Gallego, T. Tijerina, R. D. Pine, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1212–1216.
- [54] K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J. R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1733–1744.
- [55] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98–104.
- [56] A. Aguero, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 531–533; *ibid.* **1985**, 793–794.
- [57] K. C. Ott, E. J. M. de Boer, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1984**, *3*, 223–230.
- [58] M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1986**, S. 2.
- [59] T. Kauffmann, C. Beirich, A. Hamsen, T. Möller, C. Philipp, D. Wingbermühle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 157–162.
- [60] D. C. Bradley, R. K. Multani, M. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4647–4651.

[61] Lit. [58], S. 75.

[62] HMPA gilt als ausgesprochen günstiger Ligand für Al: T. Mole, E. A. Jeffrey, *Organooluminium Compounds*, 1. Aufl., Elsevier, New York, 1972, S. 110.

[63] T. Kauffmann, T. Möller, H.-W. Wilde, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2277–2283, zit. Lit.

[64] T. Kauffmann, B. Laarmann, D. Wingbermühle, unveröffentlichte Ergebnisse aus den Jahren 1987/1988.

[65] Lit. [24a], S. 67.

[66] T. Kauffmann, T. Abel, C. Beirich, G. Kieper, C. Pahde, M. Schreer, E. Tolopoulos, R. Wieschollek, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5355–5358.

[67] H. J. Bestmann, B. Arnason, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1513–1527.

[68] G. Wittig, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 505–508; G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44–57.

[69] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 61–63; *ibid.* **1959**, *92*, 2499–2505.

[70] D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 780–784; D. J. Ager, *Org. React.* **1990**, *38*, 1–223.

[71] T. Kauffmann, *Top. Curr. Chem.* **1980**, *92*, 109–147; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 401–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 410–429; T. Kauffmann, R. Kriegesmann, A. Hamsen, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1818–1824; T. Kauffmann, R. Joußen, N. Klas, A. Vahrenhorst, *ibid.* **1983**, *116*, 473–478; T. Kauffmann, R. Kriegesmann, A. Rensing, R. König, F. Steinseifer, *ibid.* **1985**, *118*, 370–379; T. Kauffmann, F. Steinseifer, N. Klas, *ibid.* **1985**, *118*, 1039–1044.

[72] R. L. Sowerby, R. M. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4758–4759.

[73] J. Rémond, W. Dumont, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1385–1388.

[74] T. Kauffmann, R. König, C. Pahde, A. Tannert, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 5031–5034.

[75] T. Kauffmann, P. Schwartz, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2150–2158.

[76] H. Hashimoto, M. Hida, S. Miyano, *Kogyo Kagaku Zasshi* **1966**, *69*, 2134; *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 518–520.

[77] P. Turnbull, K. Syhora, J. H. Fried, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4764–4766.

[78] I. T. Harrison, R. J. Rawson, P. Turnbull, J. H. Fried, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3515–3517.

[79] a) K. Takai, Y. Hotta, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2417–2420; b) L. Lombardo, *ibid.* **1982**, *23*, 4293–4296; c) J. R. Stille in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 12* (Serienhrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Bandhrsg.: L. S. Hegedus), Elsevier, Oxford, **1995**, S. 577–599.

[80] T. Okazoe, J. Hibino, K. Takai, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5581–5584.

[81] T. Okazoe, K. Takai, K. Utimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 951–953.

[82] Übersicht über geminale Dimetallverbindungen: F. Bertini, P. Grasselli, G. Zubiani, G. Cainelli, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1281–1290.

[83] L. Plamondon, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2076–2081.

[84] K. Shishido, Y. Tokunaga, N. Omachi, K. Hiroya, K. Fukumoto, T. Kametani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1093–1094.

[85] M. T. Reetz, B. Wenderoth, R. Peter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 406–408.

[86] K. Takai, Y. Kataoka, T. Okazoe, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1443–1446; J. Yoshida, T. Maekawa, Y. Morita, S. Ise, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1321–1322.

[87] K. Takai, K. Nitta, K. Utimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7408–7410.

[88] P. Knochel, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1039–1042.

[89] a) T. Okazoe, K. Takai, K. Oshima, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4410–4412; b) K. Takai, Y. Kataoka, T. Okazoe, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1065–1068; c) K. Takai, T. Kakiuchi, Y. Kataoka, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2668–2670.

[90] a) N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6392–6394; b) *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1327–1330; c) N. A. Petasis, I. Akritopoulou, *Synlett* **1992**, 665–667; d) N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 943–946.

[91] J. J. Eisch, A. Piotrowski, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2043–2046.