

Alkylvanadium- und Alkylniobium-Reagentien, II<sup>[1]</sup>

## Niobium-induzierte reduktive Carbonyldimerisierung

Thomas Kauffmann\* und Harry Kallweit

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Corrensstraße 40, W-4400 Münster

Eingegangen am 2. Juli 1991

**Key Words:** Reductive carbonyl dimerisation / Niobium pentachloride**Alkylvanadium and Alkylniobium Reagents, II<sup>[1]</sup>. – Niobium-Induced Reductive Carbonyl Dimerisation**

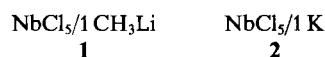
$\text{NbCl}_5$  reacts with one equivalent of methylolithium or metallic potassium to give a reagent for the transformation of aldehydes, ketones, benzalchloride, and benzotrichloride to symmetrically substituted ethene derivatives (Tab. 1). The reagent

$\text{NbCl}_5/\text{K}$  (2) is distinctly more reactive than  $\text{NbCl}_5/\text{MeLi}$  (1). For the reductive carbonyl dimerisation with niobium reagents a mechanism is proposed.

Sharpless et al.<sup>[2]</sup> berichteten 1972 über die reduktive Dimerisierung aromatischer Aldehyde und Ketone nach dem Schema  $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{O} \rightarrow 1/2 \text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2$  durch Wolfram-Reagenzien, die durch Reduktion von  $\text{WCl}_6$  mit 1.8–4 Moläquivalenten *n*-Butyllithium entstehen. Universeller, da auch mit aliphatischen Aldehyden und Ketonen anwendbar, und intensiver untersucht sind entsprechende Kupplungen mit Titan-Reagenzien<sup>[3,4]</sup>, die durch Einwirkung von Reduktionsmitteln (z.B.  $\text{LiAlH}_4$ , Li, K) auf  $\text{TiCl}_3$  oder  $\text{TiCl}_4$  entstehen. Wir berichten hier über die Induktion entsprechender Kupplungsreaktionen durch Niobium-Reagenzien<sup>[5]</sup>.

**Umsetzungen****Reagenz  $\text{NbCl}_5/1 \text{CH}_3\text{Li}$  (1)**

Wird  $\text{NbCl}_5$  in inerten Lösungsmitteln im Temperaturbereich  $-78^\circ\text{C}$  bis Raumtemp. mit einem Äquivalent  $\text{Me}_2\text{Zn}$ <sup>[6]</sup>,  $\text{MeMgBr}$ <sup>[7]</sup> oder  $\text{MeLi}$ <sup>[5]</sup> umgesetzt, so bildet sich  $\text{MeNbCl}_4$ , das die interessante Eigenschaft besitzt, bei Raumtemperatur Aldehyde und Ketone chlorierend zu methylieren ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{R}^1\text{R}^2\text{CClMe}$ )<sup>[8]</sup>. Erwärmt man aus  $\text{NbCl}_5$  und  $\text{MeLi}$  in situ dargestelltes  $\text{MeNbCl}_4$  in THF oder 1,2-Dimethoxyethan (DME) auf  $80^\circ\text{C}$ , so entsteht ein neues Reagenz, das Aldehyde und Ketone reduktiv zu symmetrischen Olefinen dimerisiert. Es erwies sich am günstigsten, das Reagenz im Überschuß einzusetzen ( $\text{Nb}/\text{Substrat} = 4-12:1$ ) und DME als Lösungsmittel zu wählen. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihe, in die als Substrate mit Erfolg auch Benzalchlorid und Benzotrichlorid aufgenommen wurden, zeigt der obere Teil von Tab. 1.

**Reagenz  $\text{NbCl}_5/1 \text{K}$  (2)**

Neben  $\text{MeLi}$  wurden auch  $n\text{-BuLi}$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Mg}$ -Späne sowie Kalium als Reduktionsmittel für  $\text{NbCl}_5$  eingesetzt<sup>[5]</sup>, wo-

bei sich die Anwendung von einem Äquivalent Kalium am günstigsten erwies. Das Reagenz  $\text{NbCl}_5/1 \text{K}$  (praktisch wurde zur Kompensation von Feuchtigkeitsspuren  $\text{NbCl}_5/1.1 \text{K}$  angewandt) ist als Kupplungsreagenz deutlich aktiver

Tab. 1. Reduzierende Kupplung mit  $\text{NbCl}_5/\text{MeLi}$  (1) oder  $\text{Nb}/1 \text{K}$  (2) in 1,2-Dimethoxyethan bei  $80^\circ\text{C}$ 

Reagenz	Substrat	Verhältnis $\text{Nb}/\text{Substrat}$	Reakt.-Zeit [h]	Produkt	Ausb. (%)
1	Benzaldehyd	4	8	(E)-Stilben	≈ 100 <sup>a)</sup>
1	Zimtaldehyd	8	72	(1E,3Z,5E)-1,6-Diphenylhexa-1,3,5-trien	26
1	Acetophenon	8	72	(E,Z)-2,3-Diphenylbut-2-en, E/Z = 33:67 <sup>b)</sup>	54
1	Cyclohexanon	4	16	Cyclohexyldenecyclohexan	Spur
1	Cycloheptanon	4	24	Cycloheptyldenecycloheptan	Spur
1	Benzophenon	4	24	Tetraphenylethen	Spur
1	Benzalchlorid	8	72	(E)-Stilben	68
1	Benzotrichlorid	12	48	(E,Z)-1,2-Dichlor-1,2-diphenylethen, E/Z = 18:82 <sup>b)</sup>	95
2	Zimtaldehyd	4	1	(1E,3Z,5E)-1,6-Diphenylhexa-1,3,5-trien	55
2	Cycloheptanon	4	24	Cycloheptyldenecycloheptan	82
2	Benzophenon	4	24	Tetraphenylethen	78
2	Benzotrichlorid	4	48	(E,Z)-1,2-Dichlor-1,2-diphenylethen, E/Z = 18:82 <sup>b)</sup>	68

<sup>a)</sup> Bei der entsprechenden Umsetzung in THF betrug die Ausbeute nur 56%. – <sup>b)</sup> Das E,Z-Verhältnis wurde gaschromatographisch bestimmt.

als  $\text{NbCl}_5/1 \text{ MeLi}$ , da es auch das aliphatische Keton Cycloheptanon und das wenig reaktive Benzophenon kuppelt. Auf der anderen Seite ist die Bereitung der Reagenzösung etwas umständlicher als bei  $\text{NbCl}_5/1 \text{ MeLi}$ .

## Vergleich mit anderen Reagenzien für die reduktive Carbonyldimerisierung

Das Reagenz  $\text{NbCl}_5/1\text{ MeLi}$  ist in der Reaktivität den in der Einleitung erwähnten Wolfram-Reagenzien<sup>[2]</sup> vergleichbar, das Reagenz  $\text{NbCl}_5/1\text{ K}$  dagegen den Reagenzien  $\text{TiCl}_3/3\text{ Li}$  und  $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$ <sup>[4]</sup>. Gegenüber den Titan-Reagenzien haben die Niobium-Reagenzien den Vorteil, daß die Aufarbeitung einfacher und ungefährlicher ist, da die olefinischen Produkte nicht von einem pyrophoren Rückstand abgetrennt werden müssen. Ein weiterer Vorteil scheint zu sein, daß bei *E,Z*-isomeren Produkten das *Z*-Isomer meist stark überwiegt, während dies bei Anwendung anderer Kupplungsreagenzien nicht zutrifft, wie in Tab. 2 am Beispiel des Acetophenon gezeigt wird.

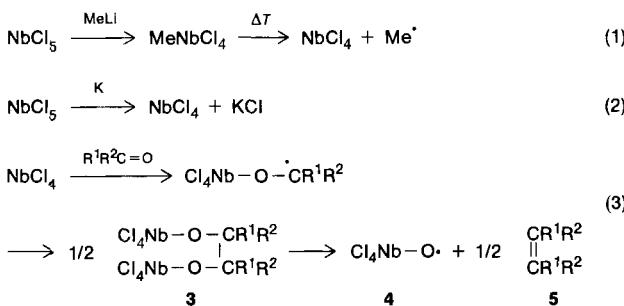
Tab. 2. *E,Z*-Verhältnis des bei der reduzierenden Dimerisierung von Acetophenon entstehenden Olefins

Reagenz	Ausb. (%)	2,3-Diphenylbut-2-en	Lit.
		<i>E</i>	<i>Z</i>
WCl <sub>6</sub> /2 <i>n</i> BuLi	44	60	[2]
WCl <sub>6</sub> /LiAlH <sub>4</sub>	33	60	[9]
TiCl <sub>3</sub> /3 Li	94	90	[10]
NbCl <sub>5</sub> /CH <sub>3</sub> Li ( <b>1</b> )	54	33	[5]

## Mechanistische Vorstellungen

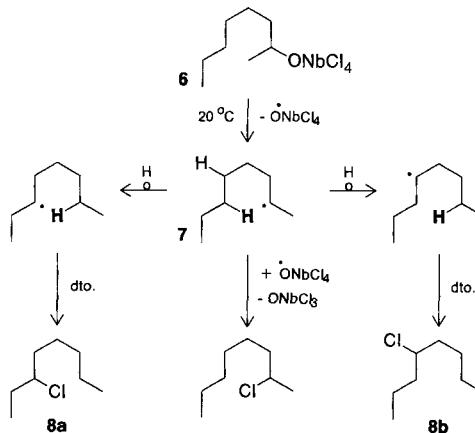
Für die Titan-induzierte reduktive Carbonyldimerisierung ist von Geise et al.<sup>[11]</sup> ein Radikalmechanismus wahrscheinlich gemacht worden. Wir vermuten für die Niobium-induzierten Kupplungen ebenfalls einen Radikalmechanismus, der in Schema 1 formuliert ist: Die Umsetzung von  $\text{NbCl}_5$  mit einem Äquivalent  $\text{MeLi}$  oder Kalium führt nach Gleichung (1) bzw. (2) zu  $\text{NbCl}_4$ . Diese Verbindung, die in der monomeren Form<sup>[12]</sup> ein ungepaartes Elektron besitzt, bildet mit Carbonylverbindungen radikalische Addukte, die zu Glykolderivaten des Typs 3 dimerisieren. Um die Folgeschritte plausibel zu machen, muß die in unserer Arbeitsgruppe gefundene homolytische Spaltung 6 → 7<sup>[8]</sup> erwähnt

Schema 1. Bildung von  $\text{NbCl}_4$  und dessen Reaktionen mit Carbonylverbindungen



werden, die aufgrund der Cinechlorierungsprodukte **8a** und **8b** unstreitig ist (Schema 2). Diese Reaktion zeigt, daß sich das Radikal **4** leicht von einem sekundären Kohlenstoffatom ablöst. Es ist daher wahrscheinlich, daß sich das olefinische Kupplungsprodukt **5** aus **3** durch Ablösung von zwei Radikalen **4** (nacheinander oder synchron) bildet [Gleichung (3)].

Schema 2. Bildung von Cinechlorierungsprodukten aus 6



Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß  $\text{NbCl}_4$  zu  $\text{NbCl}_5$  und  $\text{NbCl}_3$  disproportioniert und  $\text{NbCl}_3$  das kuppelnde Reagenz ist. Auch ein Mechanismus via Alkylidenmetallkomplex, wie er bei Wolfram-Reagenzien angenommen wird<sup>[9,13]</sup>, kann nicht ausgeschlossen werden.

Da bei den Umsetzungen von  $\text{NbCl}_5/1 \text{ MeLi}$  und  $\text{NbCl}_5/1 \text{ K}$  mit Zimtaldehyd jeweils nur das *E,Z,E*-Isomer des 1,6-Diphenylhexatriens und mit Benzotrichlorid jeweils das gleiche *E,Z*-Gemisch (18:82) des 1,2-Dichlor-1,2-diphenylethens gebildet wird, dürfte der von den beiden Reagenzien ausgelöste Mechanismus ähnlich sein. Die unterschiedliche Aktivität von  $\text{NbCl}_5/1 \text{ MeLi}$  und  $\text{NbCl}_5/1 \text{ K}$  (Tab. 1) zeigt jedoch, daß unmodifiziertes  $\text{NbCl}_4$  nicht in beiden Fällen das wirksame Kupplungsreagenz sein kann.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon durchgeführt. Lösungsmittel sowie Reagenzien wurden nach konventionellen Methoden gereinigt. Methylolithium: 1.6 M in Ether. Benzin: Siedebereich 60–90°C. –  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker WM 300 (300 MHz). – MS: Varian MAT CH-7. – GC-MS: Varian MAT CH-7A, gekoppelt mit GC Varian 1400. Die Ausbeutebestimmungen durch GC erfolgten unter Verwendung authentischer Vergleichssubstanzen nach der Methode des internen Standards<sup>[14]</sup> an einem Gerät Shimadzu GC-9A mit 36-m-Kapillarsäule SE 52.

**A) Beispiel für die reduktive Carbonyldimerisierung mit Reagenz  $NbCl_3/1 MeLi$  (1):** 2.84 g (10.50 mmol)  $NbCl_3$  wurden bei  $-70^\circ C$  in 100 ml DME gelöst und unter Argon mit 11.00 mmol  $MeLi$  versetzt. Es wurde sofort auf  $80^\circ C$  erwärmt und 24 h bei dieser Temp. gehalten. Die dabei entstandene braune Suspension wurde

bei Raumtemp. mit 0.28 g (2.62 mmol) Benzaldehyd versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die wieder auf Raumtemp. gekühlte Lösung wurde mit 40 ml 2 N NaOH und 120 ml Wasser hydrolysiert, die organische Phase von der wäßrigen getrennt und letztere noch viermal mit je 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt. In den vereinigten, mit Natriumsulfat getrockneten Phasen wurden nach Filtrieren und Einengen 0.24 g (ca. 100%) (E)-Stilben gaschromatographisch nachgewiesen (Duran-Kapillarsäule SE-52, 36 m; interner Standard *n*-Tetradecan).

B) *Beispiel für die reduktive Carbonyldimerisierung mit Reagenz  $\text{NbCl}_5/1\text{ K}$  (2):* 7.50 g (27.80 mmol)  $\text{NbCl}_5$  wurden in 150 ml DME bei Raumtemp. gelöst. Der tiefblauen Lösung wurden unter Argon 1.20 g (30.58 mmol) Kalium in kleinen Stücken hinzugefügt, dann wurde die Reaktionsmischung 0.5 h unter Rückfluß ( $80^\circ\text{C}$ ) erhitzt. Der auf Raumtemp. gekühlten violetten Suspension ließ man 0.82 g (7.00 mmol) Zimtaldehyd innerhalb von 10 min zutropfen. Dann wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung analog A) wurden durch Blitz-Chromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Benzin) 0.40 g (55%) (*1E,3Z,5E*)-1,6-Diphenylhexa-1,3,5-trien mit Schmp.  $196 - 197^\circ\text{C}$  (Lit. <sup>[15]</sup>  $197 - 200^\circ\text{C}$ ) erhalten, das  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert wurde. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 7.01 - 7.44$  (m, 10H, Aromaten-H), 6.82 (ddd,  $J_{1,2} = 15$ ,  $J_{2,3} = 7.2$ ,  $J_{2,4} = 3$  Hz, 2H,  $\text{PhCH} = \text{CH}$ ), 6.51 (d,  $J_{1,2} = 15$  Hz, 2H,  $\text{PhCH}$ ), 6.43 (dd,  $J_{2,3} = J_{3,4} = 7.2$ ,  $J_{2,4} = 3$  Hz, 2H,  $\text{PhCH} = \text{CHCH}$ ).

### C) Isolierung nicht trivialer literaturbekannter Produkte

(*E,Z*)-2,3-Diphenylbut-2-en aus Acetophenon: Dieses in der Literatur<sup>[2,9]</sup> beschriebene Produkt wurde nur durch GC-MS-Kopplung nachgewiesen. Das *E,Z*-Verhältnis wurde gaschromatographisch bestimmt.

*Cyclohexylidencyclohexan:* Lit.<sup>[16]</sup>; *Cycloheptylidencycloheptan:* Lit.<sup>[16]</sup>.

(*E,Z*)-1,2-Dichlor-1,2-diphenylethen: Lit.<sup>[17]</sup>. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 248 (52) [ $\text{M}^+$ ], 250 (33) [ $\text{M}^+ + 2$ ], 252 (6) [ $\text{M}^+ + 4$ ], 215 (13), 214 (12), 213 (33), 212 (16), 179 (16), 178 (100), 177 (24), 176 (18), 151 (10), 106 (11), 93 (10), 89 (19), 88 (22), 76 (15), 45 (16).

### CAS-Registry-Nummern

$\text{NbCl}_5$ : 10026-12-7 /  $\text{MeLi}$ : 917-54-4 /  $\text{K}$ : 7440-09-7 / Benzaldehyd: 100-52-7 / Zimtaldehyd: 104-55-2 / Acetophenon: 98-86-2 / Cyclohexanon: 108-94-1 / Cycloheptanon: 502-42-1 / Benzophenon: 119-61-9 / Benzalchlorid: 98-87-3 / Benzotrichlorid: 98-07-7 / (E)-Stilben: 103-30-0 / (*1E,3Z,5E*)-1,6-Diphenylhexa-1,3,5-trien: 38557-35-6 / (*E*)-2,3-Diphenylbut-2-en: 782-06-9 / (*Z*)-2,3-Diphenylbut-2-en: 782-05-8 / (*E*)-1,2-Dichlor-1,2-diphenylethen: 951-86-0 / (*Z*)-1,2-Dichlor-1,2-diphenylethen: 5216-32-0 / Cycloheptylidencycloheptan: 51175-34-9 / Tetraphenylethen: 632-51-9

<sup>[1]</sup> Als I. Mitteilung gilt: Lit.<sup>[8]</sup>.

<sup>[2]</sup> K. B. Sharpless, M. A. Umbreit, M. T. Nieh, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6538.

<sup>[3]</sup> S. Tyrlik, I. Wołochowicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2147; T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041.

<sup>[4]</sup> J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 281; **1983**, *16*, 405.

<sup>[5]</sup> H. Kallweit, *Dissertation*, Universität Münster, **1985**.

<sup>[6]</sup> J. D. Wilkins, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, 269.

<sup>[7]</sup> T. Kauffmann, C. Pahde, A. Tannert, D. Wingbermühle, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4063.

<sup>[8]</sup> T. Kauffmann, T. Abel, G. Neiteler, M. Schreer, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 503.

<sup>[9]</sup> Y. Fujiwara, R. Ishikawa, F. Akiyama, S. Teranishi, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2477.

<sup>[10]</sup> J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. R. Krebski, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3255.

<sup>[11]</sup> R. Dams, M. Malinowski, J. Westdorp, H. Y. Geise, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 248.

<sup>[12]</sup>  $\text{NbCl}_5$  liegt im Kristall in einer Kettenstruktur kantenverknüpfter  $\text{MX}_6$ -Öktaeder vor, in denen kurze ( $3.029\text{ \AA}$ ) und lange ( $3.794\text{ \AA}$ ) MM-Bindungen abwechseln: D. R. Taylor, J. C. Calabrese, E. M. Larsen, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 721.

<sup>[13]</sup> M. H. Chisholm, J. A. Klang, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2324.

<sup>[14]</sup> R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, 2. Aufl., Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut Mannheim, **1969**, 4. Teil, S. 211.

<sup>[15]</sup> E. B. Bates, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1854.

<sup>[16]</sup> J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 896.

<sup>[17]</sup> U. Hanhart, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, *15*, 898.

[260/91]