

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**

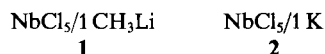
NbCl<sub>5</sub> reacts with one equivalent of methylolithium or metallic potassium to give a reagent for the transformation of aldehydes, ketones, benzalchloride, and benzotrichloride to symmetrically substituted ethene derivatives (Tab. 1). The reagent

NbCl<sub>5</sub>/K (**2**) is distinctly more reactive than NbCl<sub>5</sub>/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  $R^1R^2C=O \rightarrow 1/2 R^1R^2C=CR^1R^2$  durch Wolfram-Reagenzien, die durch Reduktion von WCl<sub>6</sub> mit 1.8–4 Mol-äquivalenten *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. LiAlH<sub>4</sub>, Li, K) auf TiCl<sub>3</sub> oder TiCl<sub>4</sub> entstehen. Wir berichten hier über die Induktion entsprechender Kupplungsreaktionen durch Niobium-Reagenzien<sup>[5]</sup>.

**Umsetzungen****Reagenz NbCl<sub>5</sub>/1 CH<sub>3</sub>Li (**1**)**

Wird NbCl<sub>5</sub> in inerten Lösungsmitteln im Temperaturbereich –78°C bis Raumtemp. mit einem Äquivalent Me<sub>2</sub>Zn<sup>[6]</sup>, MeMgBr<sup>[7]</sup> oder MeLi<sup>[5]</sup> umgesetzt, so bildet sich MeNbCl<sub>4</sub>, das die interessante Eigenschaft besitzt, bei Raumtemperatur Aldehyde und Ketone chlorierend zu methylieren ( $R^1R^2C=O \rightarrow R^1R^2CClMe$ )<sup>[8]</sup>. Erwärmt man aus NbCl<sub>5</sub> und MeLi in situ dargestelltes MeNbCl<sub>4</sub> in THF oder 1,2-Dimethoxyethan (DME) auf 80°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 (Nb/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 NbCl<sub>5</sub>/1 K (**2**)**

Neben MeLi wurden auch *n*-BuLi, LiAlH<sub>4</sub>, Mg-Späne sowie Kalium als Reduktionsmittel für NbCl<sub>5</sub> eingesetzt<sup>[5]</sup>, wo-

bei sich die Anwendung von einem Äquivalent Kalium am günstigsten erwies. Das Reagenz NbCl<sub>5</sub>/1 K (praktisch wurde zur Kompensation von Feuchtigkeitsspuren NbCl<sub>5</sub>/1.1 K angewandt) ist als Kupplungsreagenz deutlich aktiver

Tab. 1. Reduzierende Kupplung mit NbCl<sub>5</sub>/MeLi (**1**) oder Nb/1 K (**2**) in 1,2-Dimethoxyethan bei 80°C

Reagenz	Substrat	Verhältnis Nb/Substrat	Reakt.-Zeit [h]	Produkt	Ausb. (%)
<b>1</b>	Benzaldehyd	4	8	( <i>E</i> )-Stilben	≈ 100 <sup>a)</sup>
<b>1</b>	Zimt-aldehyd	8	72	(1 <i>E</i> ,3 <i>Z</i> ,5 <i>E</i> )-1,6-Diphenylhexa-1,3,5-trien	26
<b>1</b>	Acetophenon	8	72	( <i>E,Z</i> )-2,3-Diphenylbut-2-en, <i>E/Z</i> = 33:67 <sup>b)</sup>	54
<b>1</b>	Cyclohexanon	4	16	Cyclohexyliden-cyclohexan	Spur
<b>1</b>	Cycloheptanon	4	24	Cycloheptyliden-cycloheptan	Spur
<b>1</b>	Benzo-phenon	4	24	Tetraphenylethen	Spur
<b>1</b>	Benzalchlorid	8	72	( <i>E</i> )-Stilben	68
<b>1</b>	Benzotrichlorid	12	48	( <i>E,Z</i> )-1,2-Dichlor-1,2-diphenylethen, <i>E/Z</i> = 18:82 <sup>b)</sup>	95
<b>2</b>	Zimt-aldehyd	4	1	(1 <i>E</i> ,3 <i>Z</i> ,5 <i>E</i> )-1,6-Diphenylhexa-1,3,5-trien	55
<b>2</b>	Cycloheptanon	4	24	Cycloheptyliden-cycloheptan	82
<b>2</b>	Benzo-phenon	4	24	Tetraphenylethen	78
<b>2</b>	Benzotrichlorid	4	48	( <i>E,Z</i> )-1,2-Dichlor-1,2-diphenylethen, <i>E/Z</i> = 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 Reagenzlösung 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.

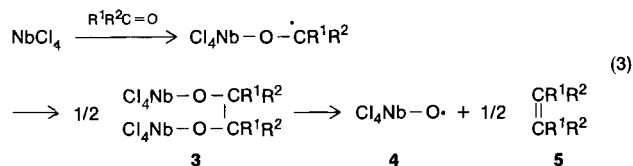
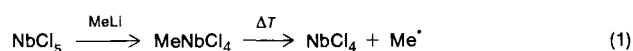
Tab. 2. *E,Z*-Verhältnis des bei der reduzierenden Dimerisierung von Acetophenon entstehenden Olefins

Reagenz	2,3-Diphenylbut-2-en			Lit.
	Ausb. (%)	<i>E</i>	<i>Z</i>	
$\text{WCl}_6/2 \text{ nBuLi}$	44	60	40	[2]
$\text{WCl}_6/\text{LiAlH}_4$	33	60	40	[9]
$\text{TiCl}_3/3 \text{ Li}$	94	90	10	[10]
$\text{NbCl}_5/\text{CH}_3\text{Li}$ (1)	54	33	67	[5]

### Mechanistische Vorstellungen

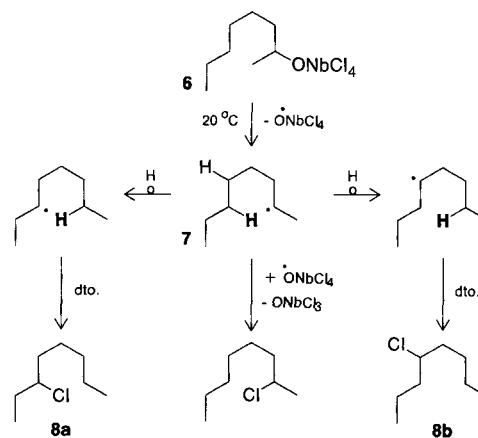
Für die Titan-induzierte reduktive Carbonyldimerisierung ist von Geise et al.<sup>[11]</sup> ein Radikalmechanismus wahrscheinlich gemacht worden. Wir vermuten für die Niobium-induzierten Kupplungen ebenfalls einen Radikalmechanismus, der in Schema 1 formuliert ist: Die Umsetzung von  $\text{NbCl}_5$  mit einem Äquivalent 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  $\mathbf{6} \rightarrow \mathbf{7}$ <sup>[8]</sup> erwähnt

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



werden, die aufgrund der Cinechlorierungsprodukte **8a** und **8b** unstrittig 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 kupplende Reagenz ist. Auch ein Mechanismus via Alkyldenmetallkomplex, 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. — <sup>1</sup>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  $\text{NbCl}_5/1 \text{ MeLi}$  (1): 2.84 g (10.50 mmol)  $\text{NbCl}_5$  wurden bei –70 °C in 100 ml DME gelöst und unter Argon mit 11.00 mmol MeLi versetzt. Es wurde sofort auf 80 °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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 NbCl<sub>5</sub>/1 K (2):** 7.50 g (27.80 mmol) NbCl<sub>5</sub> 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°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 (SiO<sub>2</sub>, Benzin) 0.40 g (55%) (*E*,3*Z*,5*E*)-1,6-Diphenylhexa-1,3,5-trien mit Schmp. 196–197°C (Lit.<sup>[15]</sup> 197–200°C) erhalten, das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C, TMS): δ = 7.01–7.44 (m, 10H, Aromaten-H), 6.82 (ddd, *J*<sub>1,2</sub> = 15, *J*<sub>2,3</sub> = 7.2, *J*<sub>2,4</sub> = 3 Hz, 2H, PhCH=CH), 6.51 (d, *J*<sub>1,2</sub> = 15 Hz, 2H, PhCH), 6.43 (dd, *J*<sub>2,3</sub> = *J*<sub>3,4</sub> = 7.2, *J*<sub>2,4</sub> = 3 Hz, 2H, PhCH=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) [*M*<sup>+</sup>], 250 (33) [*M*<sup>+</sup> + 2], 252 (6) [*M*<sup>+</sup> + 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

NbCl<sub>5</sub>: 10026-12-7 / MeLi: 917-54-4 / 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 / (*E*,3*Z*,5*E*)-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

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

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

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

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

[5] H. Kallweit, *Dissertation*, Universität Münster, **1985**.

[6] J. D. Wilkins, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, 269.

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

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

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

[10] J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3255.

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

[12] NbCl<sub>5</sub> liegt im Kristall in einer Kettenstruktur kantenverknüpfter MX<sub>6</sub>-Oktaeder vor, in denen kurze (3.029 Å) und lange (3.794 Å) MM-Bindungen abwechseln: D. R. Taylor, J. C. Calabrese, E. M. Larsen, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 721.

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

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

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

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

[17] U. Hanhart, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, *15*, 898.