

ÜBER DIE ALDEHYDSELEKTIVITÄT VON ALKYLKOMPLEXEN VON SCANDIUM, YTTRIUM,  
LANTHAN UND LANTHANIDEN IN ALDEHYD/KETON-KONKURRENZVERSUCHEN<sup>1</sup>

Thomas Kauffmann\*, Claudia Pahde, Anneqret Tannert und Dorothea Wingbermühle

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster, West-Germany

**Abstract:** In-situ prepared alkyl complexes  $\text{Hal}_2\text{M-Alk}$  (Alk = Me, Bu) of the f-metals Ce, Pr, Nd, Sm, Gd exhibit very low selectivity in competition experiments between heptanal and diethylketone in THF, whereas the selectivity of complexes  $\text{Hal}_2\text{M-Me}$  (M = Sc, Y, La) is distinctly higher with decreasing tendency in the sequence  $\text{Sc} > \text{Y} > \text{La}$ . These and previously reported<sup>1</sup> results led to a general working hypothesis about the reasons of the aldehyde-selectivity of transition metal alkyls.

1. Konkurrenzversuche

Das synthetische Potential von Alkylübergangsmetall-Komplexen findet zunehmendes Interesse, da solche Verbindungen im Vergleich zu Organolithium- oder Grignard-Verbindungen weniger basisch und meist selektiver sind. Bisher sind aber auf diesem Gebiet noch elementare Fragen ungeklärt. Eine dieser Fragen ist, ob die bei Alkylderivaten von mehreren Metallen des d-Blocks beobachtete Selektivität in Konkurrenzversuchen mit Aldehyd/Keton-Paaren auch bei Alkylderivaten von Lanthaniden sowie der damit verwandten Elemente Sc, Y und La gefunden wird.

Zur Prüfung der Verhältnisse haben wir die in der Tabelle 1 und 2 aufgeführten Halogenide in THF bei  $-70^\circ\text{C}$  mit  $\text{MeMgI}$  oder  $\text{BuLi}$  umgesetzt und die in situ erhaltenen Übergangsmetallalkyle nach Schema 1 in Konkurrenzversuchen mit Heptanal und Diethylketon reagieren lassen. Das Molverhältnis Reagenz:Aldehyd:Keton betrug dabei meist 2:1:1, da sich zeigte, daß die Selektivität nur unwesentlich davon abhängt, ob im Molverhältnis 1:1:1 oder 2:1:1 umgesetzt wird, zu geringe Ausbeuten vermieden werden sollten und die erhaltenen Übergangsmetallalkyle vermutlich dimer vorliegen. Die Produkte 1-4 wurden gaschromatographisch bestimmt.

## Schema 1

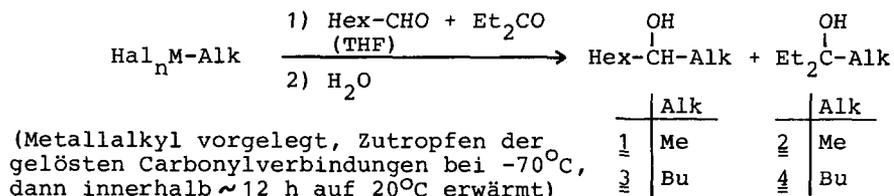


Tabelle 1. Umsetzungen nach Schema 1 mit Methylmetallkomplexen in THF.

MHal <sub>3</sub>	Metall=alkyl	Molverh. Reagenz: Aldehyd:Keton	Verhältnis 1 : 2	Gesamtausb. 1 + 2 (%)	Rückgewinnung (%)	
					Aldehyd	Keton
CeI <sub>3</sub>	I <sub>2</sub> CeMe <sup>a)</sup>	1:1:1	87:13 = 6.7	40	0	79
CeI <sub>3</sub>	ICeMe <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	1:2:2	87:13 = 6.7	51	0	59
CeCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> CeMe	2:1:1	79:21 = 3.8	72	4	59
PrCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> PrMe	2:1:1	81:19 = 4.3	113	2	40
NdI <sub>3</sub>	I <sub>2</sub> NdMe	2:1:1	67:33 = 2.0	66	0	36
SmCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> SmMe	1:1:1	56:44 = 1.3	33	5	53
SmCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> SmMe	2:1:1	68:32 = 2.1	49		
GdF <sub>3</sub>	F <sub>2</sub> GdMe	2:1:1	52:48 = 1.1	53	0	25
ScCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> ScMe	1:1:1	95:5 = 19	65		
ScF <sub>3</sub>	F <sub>2</sub> ScMe	2:1:1	96:4 = 24	45	0	46
YF <sub>3</sub>	F <sub>2</sub> YMe	2:1:1	94:6 = 16	52	1.1	35
LaCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> LaMe	2:1:1	92:8 = 11.5	83	3	42
-	IMgMe	2:1:1	70:30 = 2.3	105		

a) I<sub>2</sub>CeMe, aus MeLi hergestellt, ergab beim analogen Versuch das 1:2-Verhältnis 61:39 (54%). b) Trihalogenid mit 2 Moläquivalenten IMgMe methyliert.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, reagieren die in situ hergestellten f-Metallalkyle in der Regel ähnlich unselektiv wie IMgMe oder BuLi<sup>1</sup>. Der daher naheliegende Verdacht, daß die Transmetallierung nicht abgelaufen ist, wurde durch stichprobenartig vorgenommene Tests, wie sie bei Alkylhafniumkomplexen durchgeführt wurden<sup>1</sup>, in allen geprüften Fällen (Cl<sub>2</sub>CeMe, I<sub>2</sub>NdMe, Cl<sub>2</sub>SmMe, I<sub>2</sub>CeBu, I<sub>2</sub>SmBu, Cl<sub>2</sub>SmBu) widerlegt<sup>2</sup>. Obgleich somit nicht sichergestellt ist, daß in jedem Fall das eingesetzte IMgMe oder BuLi völlig verbraucht war, scheint doch der Schluß erlaubt, daß die untersuchten f-Metallalkyle mit Ausnahme von I<sub>2</sub>CeBu relativ wenig aldehydselektiv sind. Bei den Reagenzien mit Sc, Y und La als Zentralatom zeigt die vergleichsweise hohe Aldehydselektivität die erfolgte Transmetallierung an.

Tabelle 2. Umsetzungen nach Schema 1 mit Butylmetallkomplexen in THF.

MHal <sub>3</sub>	Metall-alkyl	Molverh. Reagenz: Aldehyd:Keton	Verhältnis $\underline{3} : \underline{4}$	Gesamtausb. $\underline{3} + \underline{4}$ (%)	Rückgewinnung (%)	
					Aldehyd	Keton
CeI <sub>3</sub>	I <sub>2</sub> CeBu	1:1:1	90:10 = 9.0	31	4	83
CeI <sub>3</sub>	ICeBu <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	1:2:2	81:19 = 4.3	74	12	77
PrCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> PrBu	1:1:1	80:20 = 4.0	94	1	65
SmI <sub>3</sub>	I <sub>2</sub> SmBu	1:1:1	76:24 = 3.2	85	0	62
SmI <sub>3</sub>	ISmBu <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	1:2:2	52:48 = 1.1	65	0	30
-	BuLi	1:1:1	44:56 = 0.8	36		
-	BuLi	2:1:1	32:68 = 0.5	98		

a) Trihalogenid mit 2 Moläquivalenten BuLi butyliert.

## 2. Deutung der Ergebnisse

Die in dieser Arbeit untersuchten Reagenzien enthalten maximal zwei Halogenliganden und ein Metall mit relativ großem Atomvolumen (Tabelle 3). Die relativ geringe Selektivität der Methylreagenzien (Tabelle 1) kann daher ver-suchsweise wie bei Cl<sub>3</sub>Hf-Me<sup>1</sup> erklärt werden: Die Übertragung der kleinen Methylgruppe auf den Carbonylkohlenstoff des im ersten Reaktionsschritt ge-bildeten Keton-Übergangsmetall-Komplexes ist sterisch wenig gehindert, da die Ligandsphäre verhältnismäßig viel Platz bietet (nur drei festhaftende Liganden und durch relativ geringe positive Ladungsdichte am Metall ver-gleichsweise schwache Bindungen zu Donormolekülen). Die Reagenzien reagieren daher auch mit Ketonen ziemlich rasch.

Tabelle 3. Atomvolumen in cm<sup>3</sup>/g-Atom<sup>3</sup>.

Sc 15.0	Ti 10.6	V 8.3	Cr 7.2	Mn 7.4
Y 19.9	Zr 14.0	Nb 10.9	Mo 9.4	
La 22.9	Hf 13.4	Ta 10.9	W 9.5	
Ce 20.7	Pr 20.8	Nd 20.6	Sm 20.0	Gd 19.9

Schema 2 In Konkurrenzversuchen mit Heptanal und Diethylketon umgesetzte Reagenzien.

Cl <sub>2</sub> ScMe	Cl <sub>3</sub> TiMe <sup>4a,5</sup>	Cl(O)VMe <sub>2</sub> <sup>4b</sup>	Cl <sub>2</sub> CrMe <sup>4d</sup>	ClMnMe <sup>4e</sup>
F <sub>2</sub> YMe	Cl <sub>3</sub> ZrMe <sup>1</sup>	Cl <sub>4</sub> NbMe <sup>4c</sup>	6	
Cl <sub>2</sub> LaMe	Cl <sub>3</sub> HfMe <sup>1</sup>	Cl <sub>4</sub> TaMe <sup>4c</sup>	6	
Cl <sub>2</sub> CeMe	Cl <sub>2</sub> PrMe	I <sub>2</sub> NdMe	Cl <sub>2</sub> SmMe	F <sub>2</sub> GdMe

Von den im Schema 2 aufgeführten Methylreagenzien sind nur die im gestrichelten Bereich befindlichen "aldehydspezifisch" im Hepatanal/Diethylketon-Konkurrenzversuch. Die durch Unterstreichung gekennzeichneten Reagenzien sind noch stark "aldehydselektiv", während die übrigen relativ unselektiv reagieren. Sieht man von den Reagenzien der Sc-Triade (überraschend hohe Selektivität im Vergleich zu  $\text{Cl}_3\text{ZrMe}$  und  $\text{Cl}_3\text{HfMe}$ ) sowie von  $\text{ClMnMe}^{4e}$  ab, sind diese Befunde mit der Vorstellung gut vereinbar, daß ein kleines Atomvolumen und relativ viel Halogenliganden am Metall - dies bedeutet auch feste Bindungen zu Donormolekülen (THF, Aldehyde, Ketone) - sich auf die Selektivität günstig auswirken. Bei der Suche nach hochselektiven nucleophilen Reagenzien (Chemo-, Regio-, Diastereo-, Enantioselektivität) wird man daher mehr als bisher die Elemente V, Nb und Ta im Auge behalten müssen.

## DANK

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

## LITERATUR

- 1 Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen: 20. Mitteilung. - 19. Mitteilung: T. Kauffmann, C. Pahde, D. Wingbermühle, Tetrahedron Lett. **1985**, vorstehend.
- 2 Die Alkylierung des Buttersäureethylester in THF bei  $-70^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$  ("Buttersäureethylester-Test") blieb in allen Fällen aus, während der Gilman-Test mit Michlers Keton sowie der Benzonitril-Test z.T. schwach positiv waren, was auf die relativ hohe Nucleophilie der f-Metallalkyle zurückgehen dürfte. Von T. Imamoto, T. Kusumoto, M. Yokoyama, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 1042, wurde gefunden, daß  $\text{I}_2\text{CeBu}$  Benzoessäureethylester bei  $65^\circ\text{C}$  (3 h) nicht angreift.
- 3 D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Aufl., Bd. 1, Springer-Verlag, Berlin 1967.
- 4 a: A. Tannert, Univ. Münster 1982; b: D. Wingbermühle, Univ. Münster 1985; c: T. Kauffmann, E. Antfang, B. Ennen, N. Klas, Tetrahedron Lett. **1982**, 2301; d: T. Kauffmann, A. Hamsen, C. Beirich, Angew. Chem. **94** (1982) 145; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **21** (1982) 144; e: M. Bisling, Dissertation, Univ. Münster 1985.
- 5 Frühere Anwendungen von  $\text{Cl}_3\text{Ti-Me}$  als hochselektives Methylierungsmittel: siehe M.T. Reetz, Top. Curr. Chem. **106** (1982) 1.
- 6 Bei Versuchen zur Herstellung von  $\text{Cl}_4\text{MoMe}$  erfolgte Bildung eines Mo-Carbenkomplexes: T. Kauffmann, B. Ennen, J. Sander, R. Wieschollek, Angew. Chem. **95** (1983) 237; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **22** (1983) 244. Die Selektivität von  $\text{Cl}_5\text{WMe}$  (W. Grahlert, K.-H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem. **383** (1971) 144) als Alkylierungsreagenz wurde noch nicht untersucht.

(Received in Germany 14 March 1985)