

- [1] Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide, 28. Mitteilung. – 27. Mitteilung: H. G. von Schnering, G. Menge, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] H. G. von Schnering, D. Fenske, W. Hönle, M. Binnewies, K. Peters, Angew. Chem. 91, 755 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 679 (1979).
- [3] H. G. von Schnering, „Catenation of Phosphorus Atoms“ in A. L. Rheingold: Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements, Elsevier, Amsterdam 1977.
- [4] $[(C_6H_5)_3P]_2P_{16}$, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), $a=2710.8(12)$, $b=1099.4(4)$, $c=2676.1(14)$ pm, $\beta=137.05(3)^\circ$, $Z=4$, $\rho_{\text{ber}}=1.435 \text{ g cm}^{-3}$; Diffraktometerdaten, 2443 Reflexe hkl , $MoK\alpha$ -Strahlung, $2\theta \leq 40^\circ$, starker Intensitätsabfall, $U=0.06 \text{ \AA}^2$; $R=0.085$.
- [5] W. Hönle, H. G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. 440, 171 (1978).

Einfache nucleophile Silylierungsreaktionen an Carbonylfunktionen mit Trimethylsilylaluminium-Verbindungen^[**]

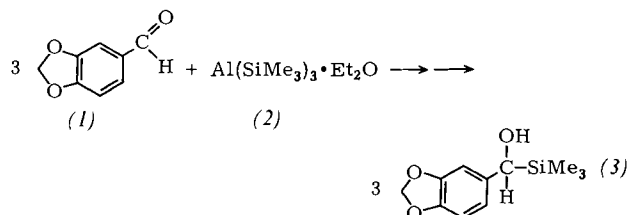
Von Lutz Rösch, Gerald Altnau und Wolfgang Helmut Otto^[*]

Silylierte organische Verbindungen sind wertvolle Reaktionspartner bei einer Vielzahl von Synthesen. Die Organo-silylgruppe kann hierbei sowohl die Funktion einer Schutzgruppe übernehmen als auch dazu dienen, die Umsetzung zu lenken. Weitaus am häufigsten wird die Trimethylsilylgruppe verwendet^[1]. Während zu ihrer elektrophilen Übertragung viele wirkungsvolle Methoden existieren^[2], ist eine gezielte nucleophile Silylierung meist nur schwierig durchführbar. Die bisher zur Verfügung stehenden Reagentien – Lösungen von Trimethylsilylalkalimetall^[3] oder Bis(trimethylsilyl)quecksilber^[4] – sind schwer zugänglich und/oder nur kurzzeitig stabil; teilweise sind die Umsetzungen von Nebenreaktionen begleitet^[5]. Im Gegensatz dazu sind Trimethylsilylaluminium-Verbindungen bequem, auch in größerer Menge, in Substanz herstellbar und unter Schutzgas bei Raumtemperatur lange Zeit zu lagern.

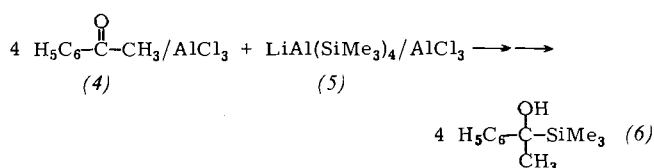
Umsetzungen mit anorganischen Reaktionspartnern zeigten, daß solche Si—Al-Verbindungen zur Übertragung von Trimethylsilylgruppen verwendet werden können^[6]. Um zu testen, inwieweit sie sich auch zur nucleophilen Silylierung in der organischen Chemie eignen, wurde das Verhalten von etherkoordiniertem Tris(trimethylsilyl)aluminium (2)^[7] sowie von Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat (5)^[8] gegenüber einem Aldehyd (Piperonal) (1), einem Keton (Acetophenon) (4) und einem Ester (Benzoessäuremethylester) (8) untersucht. Da diese Silylierungen am einfachsten mit den Reduktionen durch $LiAlH_4$ verglichen werden können, wurden die Umsetzungen analog zu diesen durchgeführt.

Die Reduktion von Aldehyden mit $LiAlH_4$ ergibt die primären Alkohole. Setzt man Piperonal (1) mit (5) in Diethylether um, so entsteht zunächst eine gelbe Lösung; nach Zersetzen mit Methanol/Salzsäure, säurefrei Waschen und Extrahieren erhält man ein grünes Öl. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt vier Produkte. Durch Säulenchromatographie kann man neben 6.7% (1), 5.8% 3,4-Methylen-dioxyphenyl-trimethylsilylketon und 1.9% 3,4-Methylen-

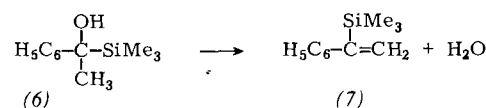
dioxybenzylalkohol den erwarteten 3,4-Methylen-dioxy- α -(trimethylsilyl)benzylalkohol (3) in 48% Ausbeute isolieren. Führt man die Umsetzung mit etherkoordiniertem Tris(trimethylsilyl)aluminium (2) durch, so zeigt das Dünnschichtchromatogramm nur ein Produkt: den gewünschten α -Silylalkohol (3), der sich ohne aufwendige Trennoperationen praktisch quantitativ isolieren läßt. Es werden alle drei Trimethylsilylgruppen von (2) übertragen.



Ketone werden von $LiAlH_4$ in die sekundären Alkohole umgewandelt. Acetophenon (4) reagiert allerdings nicht mit (5). Dies ist nicht sehr erstaunlich, gehört doch (4) zu den schwer reduzierbaren Ketonen, bei denen eine einfache Reduktion mit $LiAlH_4$ nicht möglich ist^[9]. In solchen Fällen werden erfolgreich „gemischte Hydride“, beispielsweise ein Gemisch $LiAlH_4/AlCl_3$, verwendet^[10]. Analog wurde (4) mit Aluminiumtrichlorid koordiniert und zu einem „gemischten Silyl“, einer etherischen Lösung von (5) und $AlCl_3$ (1:1), getropft.

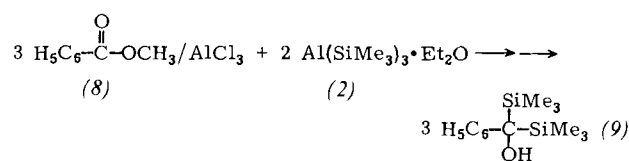


Unter diesen Bedingungen entsteht das gewünschte Endprodukt 1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)ethanol (6). Diese Verbindung ist jedoch nicht sehr stabil und zersetzt sich quantitativ unter Wasserabspaltung zu α -(Trimethylsilyl)styrol (7).



Das Vinylsilan (7) kann nach Trocknen mit Magnesiumsulfat praktisch quantitativ isoliert werden. Dies ist ein besonders einfacher Zugang zu (7). Die analoge Umsetzung von (4)/ $AlCl_3$ mit (2) führt zum gleichen Ergebnis.

Carbonsäureester werden von $LiAlH_4$ zu den primären Alkoholen reduziert. Benzoessäuremethylester (8) reagiert jedoch nicht mit (2) oder (5) oder mit (5) und $AlCl_3$. Setzt man dagegen $AlCl_3$ -koordiniertes (8) mit (2) in siedendem Diethylether um, so erhält man nach Aufarbeitung als einziges silyliertes Produkt den gewünschten α,α -Bis(trimethylsilyl)benzylalkohol (9) in 79% Ausbeute.



Diese exemplarischen Umsetzungen zeigen, daß Trimethylsilylaluminium-Verbindungen zur nucleophilen Silylierung von Carbonylfunktionen verwendet werden können.

[*] Priv.-Doz. Dr. L. Rösch, Dr. G. Altnau
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
Dipl.-Ing. W. H. Otto
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Arbeitsvorschrift

Die Umsetzungen mit (2) und (5) sind unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Schutzgas auszuführen. Die Produkte wurden durch IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren charakterisiert.

(3), (6), (9): In 20–30 mL Et₂O wird (2) oder (5) vorgelegt und die organische Komponente, in etwa der gleichen Menge Et₂O gelöst, zugetropft. (Werden mit AlCl₃ koordinierte Substanzen verwendet, so wird zu der in Et₂O gelösten Substanz unter Kühlung die berechnete Menge AlCl₃ gegeben.) Nach der Zugabe wird 3–4 h unter Rückfluß erhitzt. Danach kühlt man auf Raumtemperatur ab, zersetzt mit 2 mL Methanol und gibt anschließend noch ca. 2 mL verd. HCl zu, bis sich der Niederschlag gerade wieder löst. Man extrahiert mit Et₂O, wäscht mit gesättigter NaHCO₃-Lösung säurefrei und mit gesättigter NaCl-Lösung neutral. Dann trocknet man mit MgSO₄, filtriert und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer; als Rückstand verbleibt die gewünschte Substanz (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Synthese der Verbindungen (3), (6) und (9); einige ¹H-NMR-Daten der Verbindungen (3), (6), (7) und (9) (δ-Werte) [a].

Edukt (6 mmol)	Al—Si-Verb. (2 mmol)	Et ₂ O [mL]	t [h]	End- produkt [%]	Ausb.
(1)	(5) [b]	50	4	(3)	48
(1)	(2)	50	4	(3)	88
(4)/AlCl ₃ [c]	(5)/AlCl ₃ [b, d]	70	3	(6)	87
(4)/AlCl ₃ [c]	(2)	70	3	(6)	83
(8)/AlCl ₃ [c]	(2)	70	3	(9) [e]	79

Verb.	Aryl (m)	O—CH ₂ —O/ CH ₃ (s)	¹ H-NMR OH (s, br.)	SiMe ₃ (s)	=CH ₂ (d)
(3)	6.65	5.88	1.80	0.0	
(6)	7.59	1.57	1.43	0.05	
(7)	7.22			0.20	5.82 [f] 5.62 [f]
(9)	7.18		1.22	0.05	

[a] In CCl₄ mit CH₃NO₂ als Locksubstanz. Die Signalintegrale entsprechen der Zusammensetzung der jeweiligen Verbindung. [b] 1.5 statt 2 mmol. [c] 0.8 g AlCl₃. [d] 0.2 g AlCl₃. [e] (9) wird von Luftsauerstoff rasch zu Benzoesäure oxidiert, die Aufarbeitung muß daher unter Schutzgas erfolgen. [f] J=3 Hz.

(6)→(7): Man läßt (6) in Et₂O-Lösung mit Spuren von HCl 12 h stehen, trocknet danach mit MgSO₄ und filtriert die Lösung. Nach dem Entfernen des Ethers am Rotationsverdampfer erhält man quantitativ (7) (siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 30. Mai 1980 [Z 784a]

- [1] Übersicht: T. H. Chan, I. Fleming, Synthesis 1979, 761; G. M. Rubottom, J. Organomet. Chem. Libr. 8, 263 (1979).
- [2] Übersicht: J. Y. Corey, J. Organomet. Chem. Libr. 8, 1 (1979).
- [3] W. C. Still, J. Org. Chem. 41, 3063 (1976); H. Sakurai, F. Kondo, J. Organomet. Chem. 117, 149 (1976); P. B. Dervan, M. A. Shippey, J. Am. Chem. Soc. 98, 1265 (1976).
- [4] Übersicht: W. P. Neumann, K. Reuter, J. Organomet. Chem. Libr. 7, 229 (1979).
- [5] Nucleophile Silylierung von Carbonylfunktionen ist auch mit dem System Li oder Mg/Me₃SiCl/Tetrahydrofuran oder Hexamethylphosphorsäuretriäthyläther möglich, hierbei findet jedoch gleichzeitig eine elektrophile Übertragung von Trimethylsilylgruppen statt. Übersicht: R. Calas, J. Dunogues, J. Organomet. Chem. Libr. 2, 277 (1976).
- [6] L. Rösch, G. Altnau, Angew. Chem. 91, 62 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 60 (1979); L. Rösch, G. Altnau, W. Erb, J. Pickardt, N. Bruns, J. Organomet. Chem. 197, 51 (1980).
- [7] L. Rösch, Angew. Chem. 89, 497 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 480 (1977); L. Rösch, G. Altnau, J. Organomet. Chem. 195, 47 (1980).

- [8] L. Rösch, G. Altnau, Chem. Ber. 112, 3934 (1979).
- [9] J. Broome, B. R. Brown, Chem. Ind. (London) 1956, 1317.
- [10] R. F. Nystrom, C. R. A. Berger, J. Am. Chem. Soc. 80, 2896 (1958).

Trimethylsilyl-aluminium-Verbindungen als Katalysatorkomponente bei der Ethenpolymerisation^[**]

Von Lutz Rösch und Gerald Altnau^[*]

Nach der breiten Definition des Patents besteht der Ziegler-Natta-Polymerisationskatalysator aus der Mischung einer Alkyl-Hauptgruppenmetall-Verbindung und eines Übergangsmetallsalzes^[1]. Als besonders wirksam erwies sich die Kombination von Alkylaluminium- mit Titanverbindungen. Je nach Zusammensetzung erhält man den Katalysator in löslicher, unlöslicher oder kolloidaler Form. Nachdem wir für eine Reihe von Trimethylsilyl-aluminium-Verbindungen einfache Herstellungswege fanden, untersuchten wir, ob sich diese Verbindungen anstelle der homologen Alkylaluminium-Derivate als Cokatalysatoren für die Ethenpolymerisation eignen.

Verwendet man als Metallkomponente Dicyclopentadienyltitan(IV)-Verbindungen, so erhält man ein lösliches System. Umsetzungen in diesem System verliefen wenig befriedigend (Tabelle 1). Eine Ethenaufnahme konnte in Ge-

Tabelle 1. Versuche zur Polymerisation von Ethen mit löslichen Katalysatorsystemen [a].

System	T [°C]	t [min]	PE [g]
Cp ₂ TiCl ₂ /Al(SiMe ₃) ₂ Cl	20	60	—
Cp ₂ TiCl ₂ /Al(SiMe ₃) ₂ Cl	–25	60	—
Cp ₂ TiCl ₂ /Al(SiMe ₃) ₃	20	60	—
Cp ₂ TiCl ₂ /Al(SiMe ₃) ₃	–25	60	—
Cp ₂ TiCl ₂ /EtAl(SiMe ₃) ₂	20	60	—
Cp ₂ Ti(Cl)Et/Al(SiMe ₃) ₂ Cl	20	30	4
Cp ₂ Ti(Cl)SiMe ₃ /AlEt ₂ Cl	20	150	6

[a] PE = isoliertes Polyethylen. Cp = Cyclopentadienyl. Alle Versuche in Toluol, Titankomponente 10^{–3} mol/L, Aluminiumkomponente 2 · 10^{–3} mol/L.

genwart von Tris(trimethylsilyl)aluminium^[2] oder Bis(trimethylsilyl)aluminiumchlorid^[3] weder bei 20 noch bei –25 °C beobachtet werden. Geringe Aktivität zeigen die Systeme Cp₂Ti(Cl)Et/Al(SiMe₃)₂Cl und Cp₂Ti(Cl)SiMe₃/AlEt₂Cl; dies scheint die allgemeine Annahme zu bestätigen, daß als aktives Zentrum für die Polymerisation eine Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung notwendig ist^[4]. Beim letztgenannten System muß man annehmen, daß die Trimethylsilyl- und die Ethylgruppe zwischen Titan^[5] und Aluminiumverbindung ausgetauscht werden. In die gleiche Richtung weisen die Ergebnisse mit einem heterogenen Katalysatorsystem^[6] des Solvay-Typs (Tabelle 2). Polymerisationsaktiv war nur das System MgOTi/EtAl(SiMe₃)₂, bei dem sich eine Titan-Kohlenstoff-Bindung bilden kann.

Bei den bisherigen Versuchen wurde die Aluminiumkomponente stets im Überschuß verwendet. Nach Razu-

[*] Priv.-Doz. Dr. L. Rösch, Dr. G. Altnau
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Priv.-Doz. Dr. G. Fink, Technische Universität München, danken wir für Diskussionsbeiträge.