

- [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. Höhle, 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] $[(C_6H_5)_4P]_2P_{16}$, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), $a=2710.8(12)$, $b=1099.4(4)$, $c=2676.1(14)$ pm, $\beta=137.05(3)^\circ$, $Z=4$, $\rho_{\text{ber}}=1.435$ g cm $^{-3}$; Diffraktometerdaten, 2443 Reflexe hkl , $MoK\alpha$ -Strahlung, $2\theta \leq 40^\circ$, starker Intensitätsabfall, $U=0.06$ Å 2 ; $R=0.085$.
- [5] W. Höhle, H. G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. 440, 171 (1978).

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

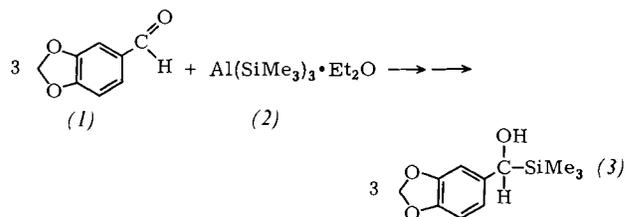
Von Lutz Rösch, Gerald Altnau und Wolfgang Helmut Otto^[*]

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.

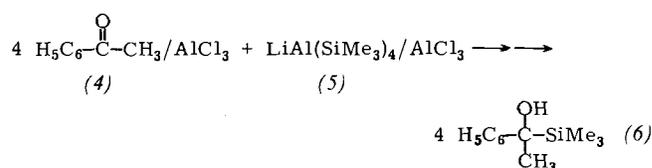
Umsetzungen mit anorganischen Reaktionspartnern zeigten, daß solche Si—Al-Verbindungen zur Übertragung von Trimethylsilylgruppen verwendet werden können^[6]. Um zu testen, inwieweit sie sich auch zur nucleophilen Silylierung in der organischen Chemie eignen, wurde das Verhalten von etherkoordiniertem 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 (Benzoesäuremethylester) (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-

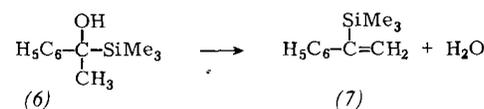
dioxybenzylalkohol den erwarteten 3,4-Methylen-dioxy- α -(trimethylsilyl)benzylalkohol (3) in 48% Ausbeute isolieren. Führt man die Umsetzung mit etherkoordiniertem Tris(trimethylsilyl)aluminium (2) durch, so zeigt das Dünnschichtchromatogramm nur ein Produkt: den gewünschten α -Silylalkohol (3), der 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.

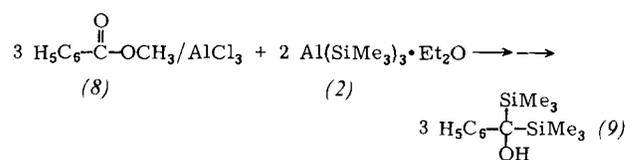


Unter diesen Bedingungen entsteht das gewünschte Endprodukt 1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)ethanol (6). Diese Verbindung ist jedoch nicht sehr stabil und zersetzt sich quantitativ unter Wasserabspaltung zu α -(Trimethylsilyl)styrol (7).



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. Benzoesäuremethylester (8) reagiert jedoch nicht mit (2) oder (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)	¹ H-NMR			
		O—CH ₂ —O/ CH ₃ (s)	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 784 a]

- [1] Übersicht: T. H. Chan, J. 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 Hexamethylphosphorsäuretriamid 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. Bruncks, *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.