

ZUR EINSCHIEBUNG VON KOHLENMONOXID ZWISCHEN ELEMENT-LITHIUM-BINDUNGEN I. REAKTIONEN VON LITHIUMALKYLEN UND LITHIUMPHENYL MIT KOHLENMONOXID

PETER JUTZI UND FRIEDRICH-WILHELM SCHRÖDER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 26. März 1970)

SUMMARY

Up to molar amounts of carbon monoxide can be inserted into the Li-C-bond of organolithium compounds. Quantitative measurements of the CO-absorption and further reactions elucidate the respective reaction pathways. The reactions with phenyl- and butyllithium can be used for the synthesis of β -ketosilanes, whereas the product from the reaction of CO with tert-butyllithium is an agent for direct nucleophilic acylation.

ZUSAMMENFASSUNG

Zwischen Li-C-Bindungen in Lithiumorganylen lassen sich bis zu molare Mengen Kohlenmonoxid einschieben. Quantitative Messungen der CO-Absorption sowie weitere Umsetzungen der Reaktionslösungen erlauben einen Einblick in den jeweiligen Reaktionsablauf. So können die Reaktionen von Phenyl- und Butyllithium zur Synthese von neuen β -Ketosilanen angewandt werden, während das durch Umsetzung von tert-Butyllithium mit CO entstehende Produkt ein Agens zur direkten nucleophilen Acylierung darstellt.

EINLEITUNG

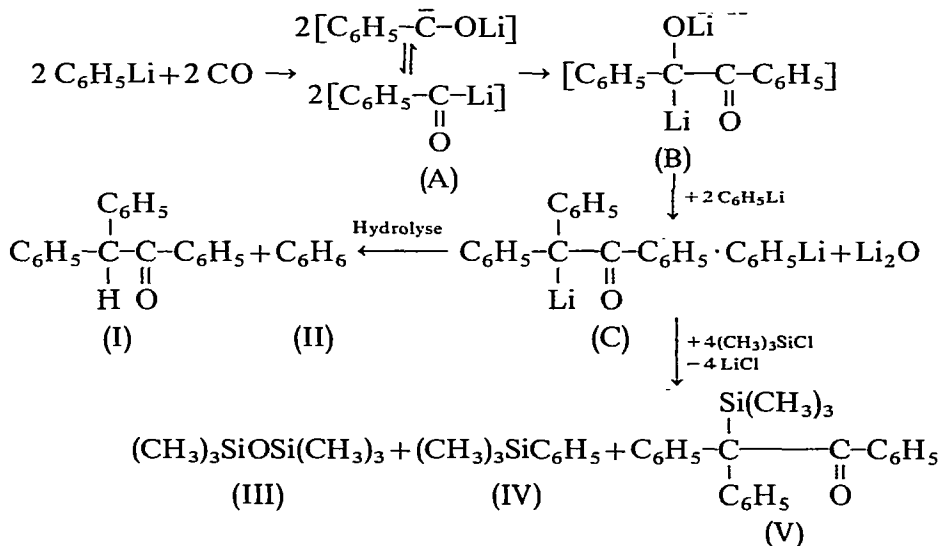
Lithiumorganyle reagieren bereits bei tiefer Temperatur exotherm mit CO. Diese Beobachtung machte Wittig¹ schon im Jahre 1940, als er aus dem Reaktionsprodukt der Umsetzung von Phenyllithium mit CO nach Hydrolyse Diphenylacetophenon isolieren konnte, während andererseits Ryang² die Reaktion von Alkyl- und Aryllithiumverbindungen zur Synthese von Dialkyl- und Diarylketonen ausnutzte.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Reaktionen von CO mit Element-Lithium-Bindungen untersuchten wir auch die Umsetzungen mit Lithiumorganylen, wobei wir diese bei Raumtemperatur mit unter geringem Überdruck stehendem CO zur Reaktion brachten und die CO-Absorption volumetrisch quantitativ verfolgten. Zur Identifizierung wurden die jeweiligen Reaktionsprodukte der Hydrolyse sowie der

Umsetzung mit Trimethylchlorsilan unterworfen, wobei mit letzterer Methode ein neues Verfahren zur Synthese von α - und β -Ketosilanen entwickelt werden konnte.

ERGEBNISSE

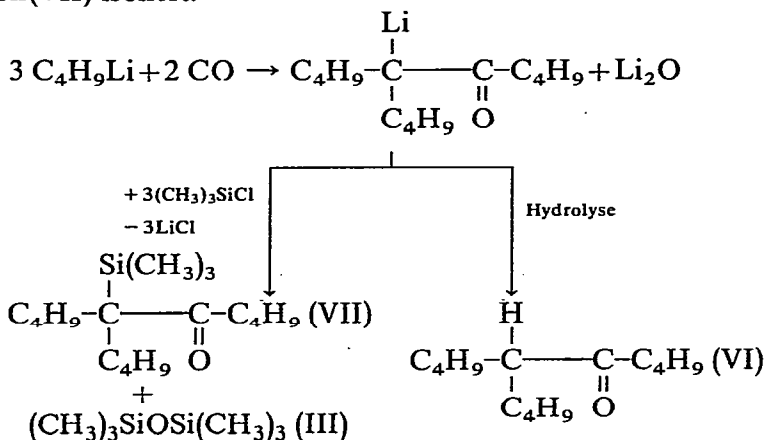
Eine Phenyllithium/Hexan-Lösung absorbiert bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion ca. 50% der molaren Menge CO, wobei sich die Lösung sofort rot färbt und ein graubrauner Niederschlag im Laufe der Reaktion ausfällt. Weiteres mehrstündiges Aufdrücken von CO führt zu keiner zusätzlichen Absorption. Der Niederschlag lässt sich als äusserst luft- und feuchtigkeitsempfindliches, benzol-lösliches Pulver isolieren. Molekulargewichtsbestimmungen (Werte zwischen 200 und 400) sprechen für seine nicht reproduzierbare Zusammensetzung. Während die Hydrolyse des Reaktionsproduktes in guter Ausbeute Diphenylacetophenon (I) und Benzol (II) liefert, entstehen bei der Umsetzung mit Trimethylchlorsilan Hexamethyldisiloxan (III), Trimethylphenylsilan (IV) und das β -Ketosilan (Trimethylsilyl)diphenylacetophenon (V), woraus wir auf folgenden Reaktionsablauf schliessen:



Die jeweiligen Ausbeuten lassen sich gut mit diesem Schema vereinbaren. Das primär entstehende instabile Reaktionsprodukt (A) reagiert sofort unter Knüpfung einer C-C-Bindung weiter; nur so lässt sich Durchlaufen einer zweiten instabilen Zwischenstufe (B) und Abspaltung von Lithiumoxid die Bildung der stabilen Lithiumverbindung (C) erklären, aus welcher dann die jeweiligen Produkte entstehen. Li_2O lässt sich indirekt nach Umsetzung mit Trimethylchlorsilan zum Hexamethyldisiloxan nachweisen. Ein Viertel des eingesetzten Phenyllithiums ist nicht direkt am Reaktionsgeschehen beteiligt—vermutlich liegt es assoziiert an (C) vor—und kann nach Reaktion mit Trimethylchlorsilan als Trimethylphenylsilan identifiziert werden.

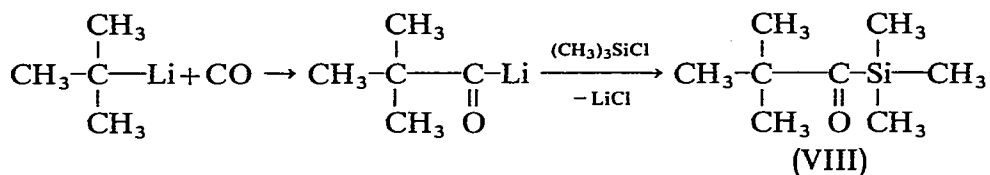
Eine Butyllithium/Hexan-Lösung absorbiert in heftiger Reaktion unter momentaner Rotfärbung ca. 80% der molaren Menge CO. Hydrolyse der Reaktionslösung führt zum 6-Butyl-5-decanon(VI), während man nach Umsetzung mit Tri-

methylchlorsilan neben Hexamethyldisiloxan (III) noch 6-(Trimethylsilyl)-6-butyl-5-decanon(VII) isoliert.



Dass bei dieser Reaktion kein Trimethylbutylsilan gebildet wird, steht im Einklang mit der im Vergleich zum Phenyllithium höheren CO-Absorption.

Unter den von uns gewählten Bedingungen wird die heftigste Reaktion mit einer tert-Butyllithium/Hexan-Lösung beobachtet, welche in kurzer Zeit molare Mengen CO unter Einschubung zwischen die Li-C-Bindung absorbiert und sich dabei tiefrot färbt:



Das entstehende Pivaloyllithium stellt ein Agens zur direkten nucleophilen Acylierung³ dar. Nach Umsetzung mit Trimethylchlorsilan kann man—allerdings in geringer Ausbeute—das bereits bekannte Pivaloyltrimethylsilan(VIII)⁴ isolieren. Vermutlich verhindern in diesem Fall sterische und induktive Effekte eine weitere Reaktion am elektrophilen Carbonyl-Kohlenstoffatom. Versuche, nach dieser Methode auch Bis(α -acyl)silane herzustellen, schlugen fehl.

Eine ätherische Methyllithium-Lösung absorbiert zwar bis zu 50% der molaren Menge CO, doch gelingt es nicht, eindeutige Reaktionsprodukte nach der Hydrolyse oder nach Umsetzung mit Trimethylchlorsilan zu isolieren.

Bei β -Ketosilanen ist die Lage der C=O-Valenzschwingung von besonderem

TABELLE 1

IR- UND ¹H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN (V) UND (VII)

Verb.	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1})	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ (Hz) ^a	$\delta(\text{C}_4\text{H}_9)$ (Hz) ^a	$\delta[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ (Hz) ^a
(V)	1642	417–462 (M)		4
(VII)	1698		32–145 (M)	3

^a Werte in Hz von TMS zu niedrigeren Feldstärken.

Interesse⁵. Die für (V) und (VII) gefundenen Werte lassen sich gut in die bekannten spektroskopischen Reihen einordnen. Die ¹H-NMR-Spektren dieser Verbindungen bestätigen die geforderten Strukturen.

EXPERIMENTELLES

Alle Versuche wurden unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff bzw. Argon) und mit getrockneten, Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Das in einem Gasometer unter geringem Überdruck (etwa 1 m Wassersäule) stehende Kohlenmonoxid wurde mit einer alkalischen Pyrogallol-Lösung von Sauerstoff- und Kohlendioxidspuren befreit, mit Silicagel und Phosphorpentoxid getrocknet und anschliessend mit den in einer Schüttelzelle befindlichen Lithiumorganyle zur Umsetzung gebracht.

1. Phenyllithium und CO

180 ml einer Phenyllithium/Hexan-Lösung [0.13 Mol] behandelt man wie oben beschrieben mit CO. Die Lösung erwärmt sich und nimmt schon nach geringer CO-Absorption eine rote Farbe an; im weiteren Verlauf der Reaktion scheidet sich ein graubrauner Niederschlag aus der Lösung ab. Nach 5 Std. sind ca. 1450 cm³ CO absorbiert, die Umsetzung ist damit beendet. Man überführt die Suspension in einen Tropftrichter und behandelt sie wie unter (a) und (b) beschrieben.

(a). *Hydrolyse*. Unter Eiskühlung gibt man obige Suspension zu 100 ml H₂O, wobei ein kristallines Produkt (7.6 g, 86% d.Th.) ausfällt, welches nach Umkristallisieren aus Äthanol als (I) identifiziert werden kann. Schmp.: 136–138°. (Gef.: C, 87.8; H, 5.78; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 274. C₂₀H₁₆O ber.: C, 88.21; H, 5.92%; Mol.-Gew., 272.34.) Aus dem Destillat der organischen Phase kann (II) spektroskopisch nachgewiesen werden.

(b). *Umsetzung mit Trimethylchlorsilan*. Zu einer Lösung von 14.1 g (CH₃)₃SiCl (0.13 Mol) in 100 ml Diäthyläther tropft man unter Rühren obige Suspension und erhitzt nach vollendeter Zugabe noch 1 Std. am Rückfluss. Vom ausgefallenen LiCl (5.3 g) wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand einer fraktionierten Destillation bzw. Sublimation unterworfen. 99–101°: 1.3 g (III) [12.3%, alle Ausbeuten bezogen auf eingesetztes (CH₃)₃SiCl]; 18–31°/0.5 mm: 5.13 g (IV) (26.3%); 50°/0.5 mm: 0.3 g Diphenyl; 128–137°/0.5 mm: 6.8 g (V) (15%), Schmp.: 74–76°. (Gef.: C, 79.6; H, 6.87; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 336. C₂₃H₂₄OSi ber.: C, 80.15; H, 7.02%; Mol.-Gew., 344.53.)

2. Butyllithium und CO

Analog zu 1. behandelt man 100 ml einer Butyllithium/Hexan-Lösung (0.23 Mol) mit CO, wobei sich die Lösung sofort tiefrot färbt. Nach Absorption von ca. 4100 cm³ CO ist die Reaktion beendet.

(a). *Hydrolyse*. Man hydrolysiert obige Reaktionslösung mit Eiswasser unter Rühren; nach Extraktion der wässrigen Phase mit 2 Portionen zu je 50 ml Äther werden die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und anschliessend fraktioniert. 67–70°/3 mm: 8.17 g (VI) (51% d.Th.). (Gef.: C, 78.7; H, 12.83; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 212. C₁₄H₂₈O ber.: C, 78.24; H, 13.29%; Mol.-Gew., 212.37.)

(b). *Umsetzung mit Trimethylchlorsilan*. Zu einer Lösung von 25 g Trimethyl-

chlorsilan (0.23 Mol) in 200 ml Diäthyläther tropft man unter Rühren obige Reaktionslösung und erhitzt anschliessend 1 Std. am Rückfluss. Vom ausgefallenen Lithiumchlorid (9.5 g) wird abgefrittet und nach Abziehen der Lösungsmittel der Rückstand fraktioniert. 30°/3 mm: 3.0 g (III) [16%, bezogen auf (CH₃)₃SiCl]; 91–95°/1 mm: 8.13 g (VII) (37%). (Gef.: C, 71.9; H, 12.50; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 276. C₁₇H₃₆OSi ber.: C, 71.75; H, 12.75%; Mol.-Gew.: 284.56.)

3. *tert*-Butyllithium und Kohlenmonoxid

Unter merklicher Erwärmung absorbieren 100 ml einer *tert*-Butyllithium/Hexan-Lösung (0.09 Mol) in kurzer Zeit ca. 2000 cm³ Kohlenmonoxid, wobei sich die Lösung dunkelrot verfärbt.

(a). *Umsetzung mit Trimethylchlorsilan*. Man überführt die Reaktionslösung in einen Tropftrichter, gibt langsam zu in 25 ml Diäthyläther und 50 ml THF vorgelegtem Trimethylchlorsilan (9.78 g = 0.09 Mol) und erhitzt 4 Stdn. unter Rückfluss. Vom ausgefallenen Lithiumchlorid wird abfiltriert, das gelbe Filtrat im Ölpumpenvakuum in eine Kühlfalle abgezogen und anschliessend unter vermindertem Druck fraktioniert. 76–79°/66 mm: 2.3 g (VIII) (16.1% d.Th.). (Gef.: C, 59.6; H, 11.40; Mol.-Gew., 165. C₈H₁₈OSi, ber.: C, 60.69; H, 11.46%; Mol.-Gew., 158.32.) IR- und ¹H-NMR-Spektren sind mit Literaturangaben identisch⁴.

DANK

Herrn Professor Dr. M. Schmidt möchten wir für die grosszügige Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung danken.

LITERATUR

- 1 G. WITTIG, *Angew. Chem.*, 53 (1940) 241, Fussnote (58).
- 2 M. RYANG UND SH. TSUTSUMI, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 35 (1962) 112.
- 3 D. SEEBACH, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 690.
- 4 E. J. COREY, D. SEEBACH UND R. FREEDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 434.
- 5 A. G. BROOK, *Advan. Inorg. Chem.*, 7 (1967) 146.

J. Organometal. Chem., 24 (1970) 1–5