

Journal of Organometallic Chemistry, 121 (1976) C15—C17
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

DARSTELLUNG VON TETRAKIS(TRIMETHYLSILYL)LITHIUMALANAT

LUTZ RÖSCH

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135 (Deutschland)*

(Eingegangen den 13. September 1976)

Summary

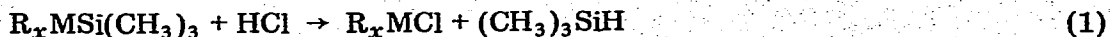
Trimethylchlorosilane reacts with aluminum and lithium in the presence of mercury under formation of tetrakis(trimethylsilyl)lithiumalanate.

Einleitung

Von Organosilylaluminiumverbindungen sind bis jetzt nur wenige Vertreter bekannt. Bisher wurden zwei Verbindungen mit Triphenylgruppen direkt an Aluminium gebunden beschrieben [1, 2], über die Darstellung der ersten Alkylsilylaluminiumverbindung konnten wir vor kurzem berichten [3]. Es ist uns nun gelungen, einen weiteren Vertreter dieser Verbindungsklasse, das Tetrakis(trimethylsilyl)lithiumalanat zu synthetisieren.

Ergebnisse und Diskussion

Rührt man bei Raumtemperatur ein Gemisch von Trimethylchlorsilan, Aluminiumgrüss und Lithium in Dimethoxyäthan unter katalytischem Zusatz von Quecksilber, so erhält man nach kurzer Zeit eine rote Lösung, die aktive, d.h. mit verd. Salzsäure als Trimethylsilan abspaltbare, Trimethylsilylgruppen enthält. Das Lithium reagiert bei der Umsetzung teilweise weg, das Aluminium bleibt jedoch nahezu unberührt. Führt man die Reaktion in einem Gemisch von Dimethoxyäthan und Tetrahydrofuran durch, so reagiert auch das Aluminium und man erhält nach längerer Zeit neben einem grauen Niederschlag eine dunkel gefärbte Lösung. Dekantiert man ab, entfernt im Ölpumpenvakuum die leicht flüchtigen Bestandteile und wäscht mit kaltem Pentan nach, so hinterbleibt ein schwach gefärbter, selbstentzündlicher Rückstand. Bei der Zersetzung dieses Rückstandes mit verd. Salzsäure entsteht Trimethylsilan, welches infrarotspektrometrisch nachgewiesen werden kann. Dieses Silan kann nur durch Spaltung einer Trimethylsilylmetallbindung entstehen.



Daneben kann noch Lithium, Aluminium und Chlor nachgewiesen werden. Durch Sublimation bei 130°C und 10⁻⁵ Torr erhält man ein farbloses, chlorid-freies Produkt, welches sich an Luft spontan entzündet und mit roter Flamme brennt. Das ¹H-NMR-Spektrum in Benzol zeigt neben koordiniertem Dimethoxyäthan nur noch ein breites Signal unmittelbar neben TMS. Neben dem an der Flammenfärbung sichtbaren Lithium enthält die Substanz noch Aluminium. Die quantitative Bestimmung der aktiven Trimethylsilylgruppen ergibt ein Verhältnis Trimethylsilan zu Aluminium von vier zu eins. Man kann daher annehmen, dass es sich bei dieser Substanz um ein persilyliertes Lithiumalanat mit koordiniertem Dimethoxyäthan handelt. Die Analysen bestätigen die Zusammensetzung $LiAl[Si(CH_3)_3]_4 \cdot 2 C_4H_{10}O_2$.

Den endgültigen Beweis für diese Zusammensetzung lieferte das Massenspektrum. Es zeigt das Signal für das Molekülion $LiAl[Si(CH_3)_3]_4^+$ mit der zu erwartenden Isotopenaufspaltung sowie Signale für die zu erwartenden Spaltprodukte. Diese Verbindung kann als neues potentiell Silylierungsreagenz angesehen werden und ist durch seine relativ einfache Synthese, die problemlose Reinigung und seine Beständigkeit (im geschlossenen Kolben kann die Verbindung mehrere Wochen bei Raumtemperatur ohne Zersetzung gelagert werden) vergleichbaren Substanzen, wie z.B. Trimethylsilyllithium, vermutlich überlegen.

Experimentelles

Es wurde unter strengstem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas gearbeitet. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert.

$LiAl[Si(CH_3)_3]_4 \cdot 2 DME$

9 g Aluminiumgriess, 7 g Lithiumdraht, 0.5 ml Quecksilber und 125 ml Trimethylchlorosilan werden in einem Gemisch von 100 ml DME und 100 ml THF 3 Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Man lässt absitzen, dekantiert von gebildeten Niederschlag ab und saugt im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur trocken. Der Rückstand wird zweimal mit wenig kaltem Pentan gewaschen und anschliessend bei 130°C und 10⁻⁵ Torr sublimiert. Man erhält ca 9 g $LiAl[Si(CH_3)_3]_4 \cdot 2 DME$ als farbloses kristallines Pulver. (Gef.: C, 46.5; H, 10.7; Al, 5.2; Li, 1.2; Si, 21.8. $C_{20}H_{56}AlLiO_4Si_4$ ber.: C, 47.39; H, 11.14; Al, 5.32; Li, 1.37; Si, 22.16%)

IR (Nujolsuspension zwischen CsJ-Platten) 212s, 253s, 330s, 399m, 570s, 612st, 660st, 830sst, 870(Sch), 903(Sch), 943s, 1030s, 1085st, 1125m, 1192m, 1222m, 1250m, 1280s cm⁻¹ (Der Bereich der Nujolbanden ist ausgespart)

Raman (in Substanz) 154(10), 225(2), 300(3), 393(2), 609(3), 656(4), 721(0), 830(1), 861(2), 1016(0), 1110(0), 2875(3), 2928(2) cm⁻¹.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. J. Müller für die Aufnahme des Massenspektrums, Herrn Prof. H. Schumann für Unterstützung und Interesse an dieser Arbeit.

Literatur

- 1 E. Wiberg, O. Stecher, H.-J. Andrascheck, L. Kreuzbichler und E. Staude, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 516.
- 2 G.A. Razuvaev, I.V. Lomakova und L.P. Stepovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 201 (1971) 1122.
- 3 L. Rösch, *Chem. Ztg.*, im Druck.