

*Journal of Organometallic Chemistry*, 142 (1977) 23–30  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ALUMINIUMALKYLE MIT HETEROATOMEN

### V \*. ÜBER DIE DARSTELLUNG VON SILYLKETONEN MIT HILFE VON SILYLPROPYLALUMINIUM-VERBINDUNGEN

GEORG SONNEK, KARL-GÜNTHER BAUMGARTEN und HEINZ REINHECKEL \*

*Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199  
Berlin-Adlershof (D.D.R.)*

(Eingegangen den 28. Juni 1977)

#### Summary

3-Trimethylsilylpropylaluminium dichloride reacts with acid chlorides forming 1-trimethylsilylalkan-4-ones in high yields. The route of the reaction was investigated spectroscopically.

#### Zusammenfassung

3-Trimethylsilyl-propylaluminiumdichlorid reagiert mit Säurechloriden in hohen Ausbeuten zu 1-Trimethylsilyl-alkan-4-onen. Der Reaktionsablauf wird spektroskopisch untersucht.

---

#### Einleitung

Unverzweigte Alkylaluminiumdichloride reagieren mit Säurechloriden in guten Ausbeuten zu Ketonen [2–4]. Bei Umsetzungen mit 3-Trimethylsilylpropylaluminium-Verbindungen sind aufgrund des verzweigten Molekülaufbaus sterische Effekte aber auch bei Anwesenheit starker Lewissäuren eine Spaltung der weniger stabilen Si–C-Bindung zu erwarten [1].

In dieser Arbeit wird speziell über dieses Reaktionsverhalten von 3-Trimethylsilylpropylaluminium-Verbindungen gegenüber Säurechloriden, über spektroskopische Untersuchungen sowie über die Möglichkeit einer gezielten Darstellung auch längerer Silylketone, die bisher noch nicht beschrieben sind, berichtet.

Bekannt sind bereits Silylalkylmethylketone, die aus den Nitrilen [5–7],

---

\* IV. Mitteilung siehe Lit. 1.

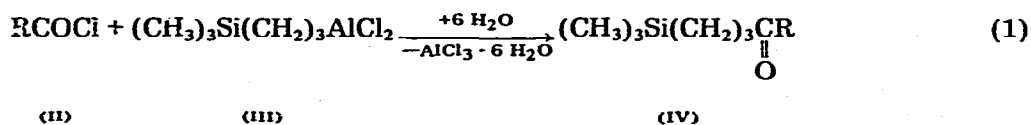
aus Acetanhydrid [8] und durch Reaktion von Silyljodid mit Acetessigester [5] darstellbar sind.

### Ergebnisse und Diskussion

#### Darstellung der 1-Trimethylsilyl-alkan-4-one (IV)

Die Umsetzung des Tris-(3-trimethylsilyl-propyl)aluminiums (I), das durch Olefinverdrängung von  $i\text{Bu}_2\text{AlH}$  und Trimethylallylsilan erhalten wird [9], mit Säurechloriden II ergibt nur in Spuren 1-Trimethylsilyl-alkan-4-one (IV). Dagegen verlaufen die Umsetzungen von 3-Trimethylsilyl-propylaluminiumdichlorid (III) erfolgreich. Die Reaktion wird in Methylchlorid bei  $-30^\circ\text{C}$  und einem Moiverhältnis von Säurechloriden II zu Silylpropylaluminiumdichlorid III von 1 : 1 durchgeführt.

Nach der hydrolytischen Zersetzung des Reaktionsgemisches werden, ohne dass eine Abspaltung der Silylgruppe erfolgt, in Ausbeuten bis zu 91% die entsprechenden 1-Trimethylsilyl-alkan-4-one (IV) erhalten (Tab. 1).



(a, R =  $\text{CH}_3$ ; b, R =  $\text{C}_3\text{H}_7$ ; c, R =  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ; d, R =  $\text{C}_7\text{H}_{15}$ ; e, R =  $\text{C}_9\text{H}_{19}$ ; f, R =  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ )

Die Ausbeuten von Silylalkanonen IV sinken nur unwesentlich, wenn bei Raumtemperatur gearbeitet wird (Tab. 2). Die 1-Trimethylsilyl-alkan-4-one (IV a-f) sind farblose bis gelbliche, leicht viskose und destillierbare Flüssigkeiten. Sie sind durch IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Tab. 3,4), elementaranalytisch, gaschromatographisch sowie massenspektrometrisch identifiziert. Im Massenspektrum werden sowohl die Molpeaks als auch die charakteristischen Fragmentpeaks erhalten [10].

Das bei dieser Synthese eingesetzte Silylpropylaluminiumdichlorid III entsteht durch Komproportionierung von Tris-(3-trimethylsilyl-propyl)aluminium (I) mit  $\text{AlCl}_3$  in nahezu quantitativer Ausbeute.

TABELLE 1

ERGEBNISSE DER UMSETZUNG VON SÄURECHLORIDEN II a-f MIT 3-TRIMETHYLSILYL-PROPYLALUMINIUMDICHLORID III ZU DEN SILYLALKANONEN IVa-f

	1-Trimethylsilyl-alkan-4-on (IV)	K.p. [ $^\circ\text{C}/\text{Torr}$ ]	$n_{\text{D}}^{20}$	Ausbeute (%) <sup>a</sup>
a	-pentan-	66-67/10	1.4269	55
b	-heptan-	91-92/12	1.4318	91
c	-nonan-	125-127/13	1.4352	90
d	-undecan-	105-106/0.4	1.4404	90
e	-tridecan-	105-106/0.05	1.4445	82
f	-pentadecan-	140-143/0.5	1.4478	76

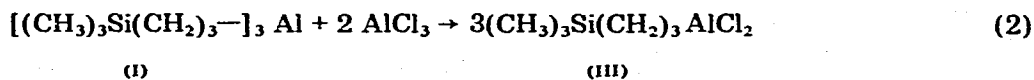
<sup>a</sup> Ausbeuten sind berechnet auf der Basis der gaschromatographischen Auswertung.

TABELLE 2

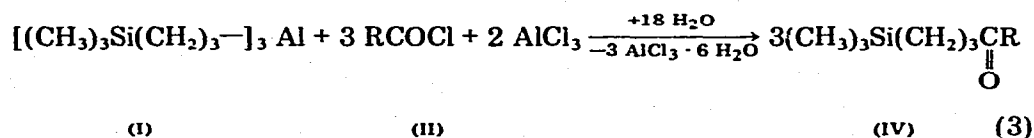
UMSETZUNG VON HEXANOYLCHLORID IIc ZU 1-TRIMETHYLSILYL-NONAN-4-ON (IVc) BEI UNTERSCHIEDLICHEN REAKTIONSBEDINGUNGEN

Ausgangsverbindungen	T (°C)	Ausbeute IVc (%)
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{AlCl}_2 + \text{IIc}$	-30	90
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{AlCl}_2 + \text{IIc}$	+20	81
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_3\text{Al} + \text{IIc} \cdot \text{AlCl}_3^a$	-30	90

<sup>a</sup> Molverhältnis 1 : 3 : 2.



Die Darstellungsmethode für Silylalkanone IV kann auch so abgeändert werden, dass Tris(3-trimethylsilyl-propyl)aluminium (I) zu einem Säurechlorid · AlCl<sub>3</sub>-Komplex bei -30°C im Molverhältnis 1 : 3 : 2 gegeben wird (Tab. 2). Damit ist die Darstellung der 1-Trimethylsilyl-alkan-4-one (IV) auch als "Eintopfreaktion" unter Umgehung der Bildung des Silylpropylaluminiumdichlorides (III) möglich.



### Spektroskopische Untersuchungen

Zur Aufklärung des Ablaufes der Reaktion von Silylpropylaluminiumdichlorid III mit Säurechloriden II zu Silylalkanonen IV sind IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt worden.

Dabei zeigen die IR-Spektren der Reaktionsgemische nach 5 Minuten wie nach 2 Stunden für die Carbonylgruppe, deren Lage Hinweise über den Reak-

TABELLE 3

IR-CARBONYLFREQUENZEN VON SÄURECHLORIDEN (II) UND 1-TRIMETHYLSILYL-ALKAN-4-ONEN (IV) UND DEREN VERSCHIEBUNG DURCH KOMPLEXBILDUNG MIT AlCl<sub>3</sub> (KOMPLEXE VII UND VI)

	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$			
	Säurechlorid II	$\Delta\nu^a$	Keton IV	$\Delta\nu^a$
a	1803	-146	1719	-87
b	1796	-152	1711	-81
c	1795	-153	1711	-84
d	1797	-153	1712	-85
e	1797	-168	1712	-81
f	1793	-163	1712	-87

<sup>a</sup>  $\Delta\nu = \nu(\text{c} = \text{O}) \text{ Komplex} - \nu(\text{c} = \text{O}) \text{ frei}$

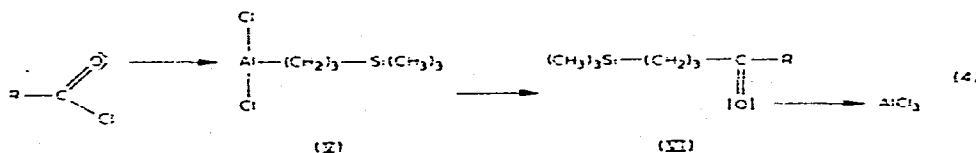
TABELLE 4

CHARAKTERISTISCHE  $^1\text{H-NMR-SIGNALE DER SILYLALKANONE IV}_a\text{-f (LÖSUNGSMITTEL CCl}_4\text{, STANDARD TMS)}$

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\dots-\text{CH}_3$					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
IV	$\tau(\text{ppm})$				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
	s	t	t	t	t
a	9.98	9.53	7.61	—	7.91 <sup>a</sup>
b	9.99	9.53	7.63	7.68	9.05
c	9.99	9.53	7.63	7.68	9.06
d	9.99	9.54	7.63	7.68	9.10
e	9.99	9.54	7.65	7.70	9.10
f	9.99	9.54	7.66	7.70	9.11

<sup>a</sup> Singulett.

tionsablauf gibt [11,12], im Bereich von  $1630\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$  nur eine starke Absorptionsbande (Tab. 5). Diese Bande kann entweder dem noch nicht weiterreagierten Silylpropylaluminiumdichlorid · Säurechlorid-Komplex V oder dem im Endprodukt vorliegenden Silylalkanon ·  $\text{AlCl}_3$ -Komplex VI mit CO-Frequenzen um  $1630\text{ cm}^{-1}$  (Tab. 5) zugeordnet werden.



(a. R =  $\text{CH}_3$ ; b. R =  $\text{C}_3\text{H}_7$ ; c. R =  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ; d. R =  $\text{C}_7\text{H}_{15}$ ; e. R =  $\text{C}_9\text{H}_{19}$ ; f. R =  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ )

Das zeigen die aus Zweckmässigkeitsgründen durchgeführten Analogiemessungen von Komplexen der Säurechloride mit  $\text{AlCl}_3$ , das bezüglich der Lewisacidität mit Silylpropylaluminiumdichlorid III vergleichbar ist.

Die Carbonylfrequenz dieser Komplexe wird um  $-150\text{ cm}^{-1}$  auf ca.  $1640\text{ cm}^{-1}$  verschoben (Tab. 3, 5).

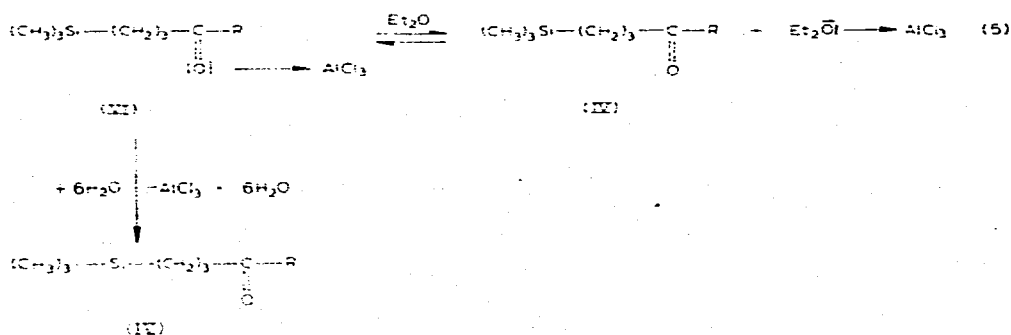
TABELLE 5

IR-CARBONYLFREQUENZEN DER KOMPLEXE VI (1-TRIMETHYLSILYL-ALKAN-1-ON (IV) ·  $\text{AlCl}_3$ ) UND VII ( $\text{RCOCl}$  (II) ·  $\text{AlCl}_3$ ) UND DER REAKTIONSGEMISCHE (II + III)

	$\nu(\text{C}=\text{O}) (\text{cm}^{-1})$		
	Komplex VI	Komplex VII	Reaktionsgemisch
a	1632	1657	1643
b	1630	1644	1633
c	1627	1642	1630
d	1627	1644	1632
e	1631	1629	1633
f	1625	1630	1631

Durch eine zusätzliche Donator—Akzeptor-Beziehung, wobei Diethylether im Überschuss den im Reaktionsgemisch befindlichen Donator weitgehend freisetzt, wird im IR-Spektrum eine für Silylalkanone IV (Tab. 3) charakteristische Bande bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  angezeigt (Fig. 1).

Schliesslich erfolgt durch Hydrolyse der Reaktionsmischung der Nachweis des Silylalkanons IV und damit der Anwesenheit des Komplexes VI vor der Hydrolyse.



Auch durch  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Messungen wird die EDA-Komplexbildung der Silylalkanone IV mit  $\text{AlCl}_3$  im Reaktionsgemisch angezeigt, denn es werden die für die Komplexbildung an der CO-Gruppe charakteristischen Verschiebungen [13] der Signale der Protonen in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe von  $-0.56$  bis  $-0.61$  ppm gefunden (Tab. 6, 7). Aus diesen Ergebnissen lassen sich aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten noch keine Aussagen über den eigentlichen Reaktionsschritt zum Silylalkanon  $\cdot \text{AlCl}_3$ -Komplex VI entnehmen. Es ist aber bekannt, dass Säurechloride mit mehr als 2 C-Atomen, z.B. Propionylchlorid, mit  $\text{AlCl}_3$  in festem Zustand einen reinen EDA-Komplex bilden, was durch Röntgenstruktur-Analysen eindeutig nachgewiesen worden ist

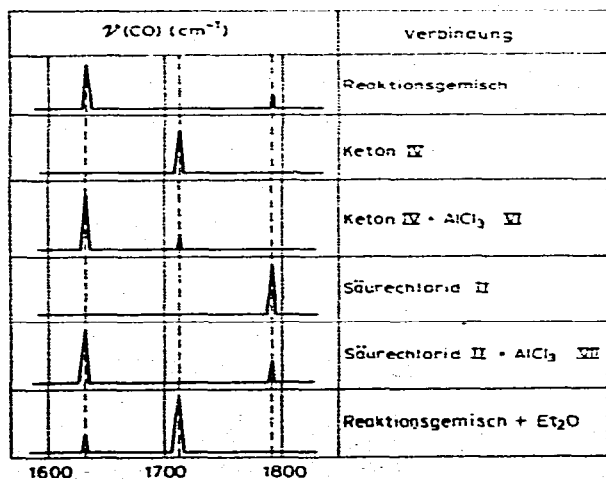


Fig. 1. Lage der IR-Carbonylfrequenzen verschiedener EDA-Komplexe.

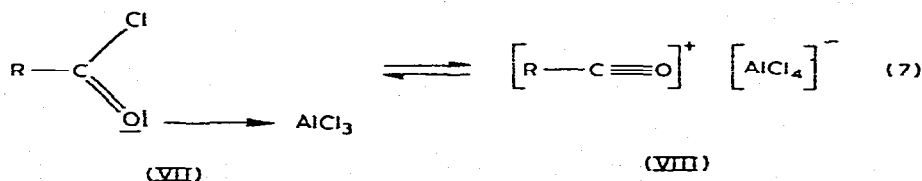
TABELLE 6

<sup>1</sup>H-NMR-SIGNALE DER PROTONEN IN α-STELLUNG ZUR CO-GRUPPE DER KOMPLEXE VI (1-TRIMETHYLSILYL-ALKAN-4-ON (IV) · AlCl<sub>3</sub>) UND VII (RCOCl (II) · AlCl<sub>3</sub>) UND DER REAKTIONSGEMISCHEN (II + III)

	τ(CH <sub>2</sub> CO) (ppm)		
	Komplex VI (t)	Komplex VII (t)	Reaktionsgemisch (t)
a <sup>a</sup>	7.02	6.64	7.01
b	6.90	6.63	6.82
c	7.00	6.57	6.84

<sup>a</sup> τ(CH<sub>3</sub>CO) (s).

[14]. In Lösung bildet sich dagegen ein Gleichgewicht zwischen EDA-Komplex und Oxocarbeniumionen heraus.



Dieses Gleichgewicht wird durch stark polare Lösungsmittel, z.B. Nitrobenzol (Dielektrizitätskonstante 36.1), in Richtung der Oxocarbeniumionen VIII und durch unpolare Lösungsmittel, z.B. Chloroform (Dielektrizitätskonstante 5.05), überwiegend zum EDA-Komplex VII verschoben [15,16].

Das bei unseren Untersuchungen eingesetzte Lösungsmittel Methylchlorid besitzt eine Dielektrizitätskonstante von 9.08 und gehört somit zu den weniger polaren Lösungsmitteln. Die darin von uns untersuchten Säurechlorid · AlCl<sub>3</sub>-Komplexe ergeben dann auch in keinem Fall im IR-Spektrum die für Oxocarbeniumionen VIII charakteristische Absorptionsbande im Bereich von 2200–2300 cm<sup>-1</sup> [15].

Wir glauben, dass sich diese Ergebnisse auf die Reaktion der Säurechloride II

TABELLE 7

<sup>1</sup>H-NMR-SIGNALE DER PROTONEN IN α-STELLUNG ZUR CO-GRUPPE VON SÄURECHLORIDEN II UND 1-TRIMETHYLSILYL-ALKAN-4-ONEN IV UND DEREN VERSCHIEBUNG DURCH KOMPLEXBILDUNG MIT AlCl<sub>3</sub> (KOMPLEXE VII UND VI)

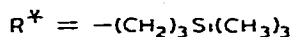
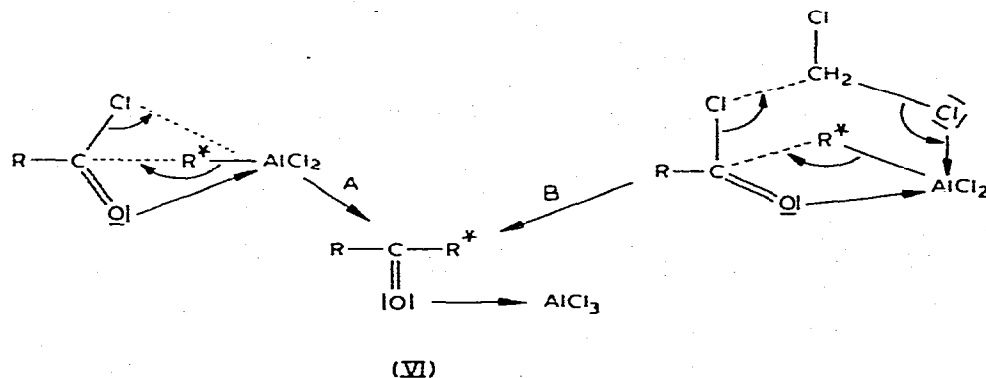
	τ(CH <sub>2</sub> CO) (ppm)			
	Säurechlorid II (t)	Δτ <sup>a</sup>	Keton IV (t)	Δτ <sup>a</sup>
a <sup>b</sup>	7.19	-0.65	7.84	-0.82
b	7.03	-0.40	7.51	-0.61
c	7.02	-0.45	7.52	-0.56

<sup>a</sup> Δτ = τ(CH<sub>2</sub>CO) Komplex - τ(CH<sub>2</sub>CO) frei. <sup>b</sup> τ(CH<sub>3</sub>CO) (s).

mit dem Silylpropylaluminiumdichlorid III übertragen lassen.

Ohne dass es im Gleichgewichtszustand zu nennenswerten Anteilen von Oxocarbeniumionen VIII kommt, wäre der erste Schritt eine EDA-Komplexbildung V, wobei, wie durch Röntgenbeugung an vergleichbaren Komplexen festgestellt wurde [17], der Bindungsabstand  $\alpha$ -C—Al der Alkylkette verlängert, und die Elektronendichte am  $\alpha$ -C-Atom erhöht wird. Gleichzeitig wird der Carbonylkohlenstoff positiviert, so dass synchron die Übertragung des elektronenreichen  $\alpha$ -C-Atoms der Alkylkette zum positivierten Carbonylkohlenstoff und des Cl-Atoms zum Al-Atom unter Bildung des Komplexes VI erfolgt (Schema 1, Weg A).

SCHEMA 1



Die Übertragung des Cl-Atoms unter Beteiligung des Lösungsmittels Methylenchlorid über einen energetisch günstigeren 6-Ring-Mechanismus ist nicht auszuschließen [17] (Weg B), weil Methylenchlorid mit aluminiumorganischen Verbindungen thermisch stabile Addukte bildet [18].

### Experimentelles

Sämtliche Umsetzungen wurden unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Als Schutzgas diente Reinststickstoff. Methylenchlorid wurde über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und destilliert. Die Alkylaluminium-Verbindung I wurde nach bekanntem Verfahren dargestellt [9].  $\text{AlCl}_3$  wurde frisch sublimiert verwendet. Die Säurechloride II wurden aus den Carbonsäuren durch Umsetzung mit  $\text{SOCl}_2$  erhalten und vor der Umsetzung frisch destilliert.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem UR-20 Spektrophotometer des VEB Carl Zeiss Jena, die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden an einem A-60A Gerät der Firma Varian (60 MHz) mit Methylenchlorid als Lösungsmittel aufgenommen ( $\tau(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  4.6 ppm, Konzentration ca. 5%).

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an einem CH-6 MAT Gerät der Firma Varian bei 70 eV. Die Ergebnisse der Elementaranalysen liegen innerhalb der Fehlergrenze.

### 1. Darstellung von 3-Trimethylsilyl-propylaluminiumdichlorid (III)

Zu 13.5 g (0.10 Mol)  $\text{AlCl}_3$  in 50 ml Hexan werden unter Rühren während 30 Min bei Raumtemperatur 18.9 (0.05 Mol) hydridfreies Tris(3-trimethylsilyl-propyl)aluminium (I) in 30 ml Hexan getropft. Die Mischung wird 2 Stunden unter Rühren auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt;  $\text{AlCl}_3$  ist dann vollständig gelöst. Das Hexan wird im Vakuum abdestilliert. Als Rückstand verbleiben 32.4 g III, eine gelbe viskose Flüssigkeit.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau(\text{CH}_3\text{Si})$  9.89 ppm (s).

### 2. Darstellung der 1-Trimethylsilyl-alkan-4-one (IV)

(a) aus 3-Trimethylsilyl-propylaluminiumdichlorid (III) bei  $-30^\circ\text{C}$  (Tab. 2). Zu 20 mMol Säurechlorid II in 30 ml Methylenchlorid werden 20 mMol III in 20 ml Methylenchlorid bei  $-30^\circ\text{C}$  in 30 Min gegeben. Nach einstündiger Reaktionszeit wird die farblose Lösung bei  $-20$  bis  $-25^\circ\text{C}$  durch Zugabe von 70 ml 10%iger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert. Mit  $\text{Et}_2\text{O}$  wird extrahiert. Destillation führt zu IV (Tab. 1).

(b) aus 3-Trimethylsilyl-propylaluminiumdichlorid (III) bei Raumtemperatur. Zu 20 mMol Säurechlorid II in 30 ml Methylenchlorid werden bei Raumtemperatur in 1.5 Stunden 20 mMol III in 20 ml Methylenchlorid getropft; die Temperatur steigt dabei um  $8^\circ\text{C}$ . Die bräunliche Reaktionsmischung wird nach einer Stunde Nachrühren hydrolysiert und aufgearbeitet (Tab. 1).

(c) aus Tris(3-trimethylsilyl-propyl)aluminium (I) und  $\text{AlCl}_3$  bei  $-30^\circ\text{C}$ . Zu 20 mMol  $\text{AlCl}_3$  in 30 ml Methylenchlorid werden bei  $-30^\circ\text{C}$  30 mMol Säurechlorid in 10 ml Methylenchlorid gegeben. Die gelbliche Suspension wird anschliessend mit 10 mMol I in 10 ml Methylenchlorid in 30 Min versetzt. Nach einstündiger Reaktionszeit wird hydrolysiert und aufgearbeitet (Tab. 1).

### Dank

An dieser Stelle möchten wir den Herren Dr. U. Müller und Dr. E. Gründemann für die unter ihrer Leitung angefertigten Gaschromatogramme bzw. NMR-Spektren danken. Frau U. Modrow danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren.

### Literatur

- 1 G. Sonnek und G. Müller, J. Prakt. Chem., im Druck.
- 2 H. Bertsch und H. Reinheckel, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 64 (1962) 881.
- 3 H. Reinheckel und K. Haage, Tenside, 4 (1967) 167.
- 4 H. Reinheckel, K. Haage und D. Jahnke, J. Organometal. Chem., Rev., 4 (1969) 55.
- 5 L.H. Sommer, F.P. MacKay, O.W. Steward und P.G. Campbell, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 2764.
- 6 M.F. Shostakovskii, N.W. Komarov und W.K. Roman, Z. Obshch. Chim., 38 (1968) 382.
- 7 A.I. Ponomarev und A.L. Klebanskii, Z. Prikl. Chim., 46 (1973) 960.
- 8 C.R. Hanser und C.R. Hance, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 5091.
- 9 G. Sonnek, H. Reinheckel und K.-G. Baumgarten, J. Prakt. Chem., 318 (1976) 756.
- 10 G. Sonnek, K.-G. Baumgarten, D. Habisch und H. Reinheckel, in Vorbereitung.
- 11 S. Pasynkiewicz, W. Dahlig und T. Wojnarowski, Roczniki Chem., 37 (1963) 31.
- 12 S. Pasynkiewicz, W. Dahlig und T. Wojnarowski, Roczniki Chem., 38 (1964) 67.
- 13 H. Reinheckel, G. Sonnek und E. Gründemann, J. Organometal. Chem., 65 (1974) 9.
- 14 J.-M. Le Carpentier und R. Weiss, Acta Crystallogr. B, 28 (1972) 1437.
- 15 D. Cook, Can. J. Chem., 37 (1959) 48.
- 16 B. Cherrier und R. Weiss, Angew. Chem., 86 (1974) 12.
- 17 V. Gutmann, Elektrochim. Acta, 21 (1976) 661.
- 18 H. Reinheckel und R. Gensike, J. Prakt. Chem., 37 (1968) 214.