

ALUMINIUMALKYLE MIT HETEROATOMEN

XI *. ÜBER DIE UMSETZUNG VON SCHWEFELTRIOXID MIT TRIS(SILYLALKYL)ALUMINIUM-VERBINDUNGEN ZU SILYLALKANSULFONATEN

GEORG SONNEK *, GISELA MÜLLER und KARL-GÜNTHER BAUMGARTEN

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

(Eingegangen den 26. Dezember 1979)

Summary

Treatment of sulphur trioxide with tris(silylalkyl)aluminium compounds followed by hydrolysis and extraction with ethyl alcohol is a new method for preparation of substituted sodium silylalkane sulphonates. Weak donor–acceptor complexes of the starting compounds react selectively with insertion at the aluminium–carbon bond without cleavage of the silicon–carbon bond. The structure of the silylalkane sulphonates is determined by ^1H NMR and IR spectroscopy.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von Schwefeltrioxid mit Tris(silylalkyl)aluminium-Verbindungen und anschließende Hydrolyse und Extraktion mit Ethylalkohol stellt eine neue Methode zur Darstellung von substituierten Natriumsilylalkansulfonaten dar.

Schwache Donator–Akzeptor-Komplexe der Ausgangsverbindungen reagieren nach einer elektrophilen Einschlebungreaktion an der Aluminium–Kohlenstoff-Bindung ohne Spaltung der Silicium–Kohlenstoff-Bindung.

Mit Hilfe der ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie wird die Struktur der Silylalkansulfonate nachgewiesen.

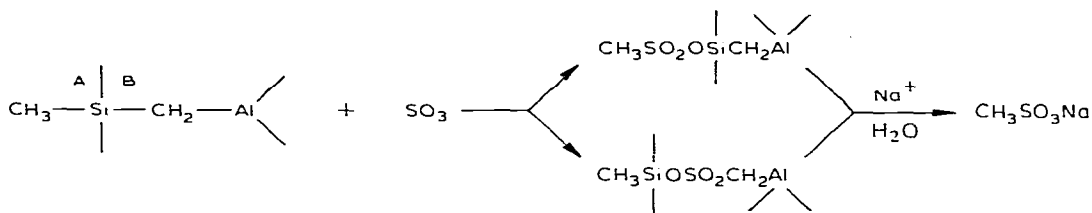
Einleitung

Schwefeltrioxid reagiert sowohl mit Organoelement-Verbindungen der 3. [2] als auch 4. Hauptgruppe [3] unter Einschlebung in die Element–Kohlenstoff-

* X. Mitteilung siehe Lit. 1.

bei langkettigen im Überschuss von Schwefeltrioxid in Gegenwart einer starken Base, z.B. Pyridin, zwei Valenzen reagieren [7].

Wir erhielten unter diesen Reaktionsbedingungen mit Tris(trimethylsilyl-methyl)aluminium (Ia) glasartige braune Zersetzungsprodukte. In einer wesentlich schwächeren Lewisbase als Lösungsmittel (z.B. Methylenchlorid) und Schwefeltrioxid, im hohen Überschuss wird zwar in geringen Mengen Trimethylsilylmethansulfonat IIa isoliert, doch entsteht in 93%iger Ausbeute das unerwünschte Nebenprodukt Methansulfonat (Tab. 1). Die Bildung dieses Sulfonats erfolgt durch Spaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung, wobei die Einlagerung des Schwefeltrioxids in eine $\text{CH}_3\text{-Si}$ (Spaltung A) oder Si-CH_2 -Bindung (B) erfolgen kann.



In beiden Fällen erhält man nach Hydrolyse und anschließender Neutralisation des Reaktionsgemisches mit Natriumcarbonat Natriummethansulfonat. Erst bei einem annähernd stöchiometrischen Molverhältnis 3, 5/1 (SO_3/Ia) ent-

TABELLE 2

ERGEBNISSE DER DARSTELLUNG VON SILYLALKANSULFONATEN IIa–IIId ($\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}$)^a

II	R	n	Temp. (°C)	Molverhältnis SO_3/I	Ausbeute (%)
IIa	CH_3	1	42	3.5/1	90
IIb	C_4H_9	1	42	3.5/1	72
IIc	C_8H_{17}	1	8	10/1	78
IIId	CH_3	3	20	5/1	65
IIId	CH_3	3	40	3.5/1	36
IIId	CH_3	3	40	3.5/1 ^b	55

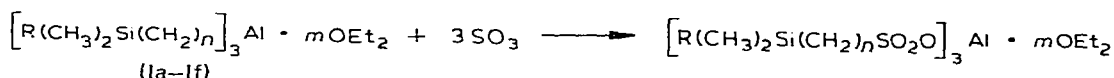
^a Die Ergebnisse der Elementaranalyse liegen innerhalb der Fehlergrenze. ^b SO_3 -Dioxan-Komplex in Methylenchlorid.

TABELLE 3

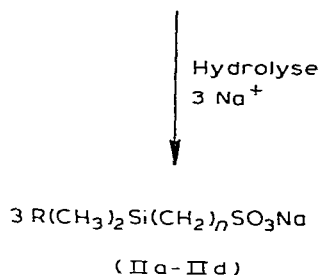
ERGEBNISSE DER $^1\text{H-NMR}$ - UND $\text{IR-SPEKTROSKOPISCHEN}$ UNTERSUCHUNG VON SILYLALKANSULFONATEN IIa–IIId ($\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}$)

II	R	n	$^1\text{H-NMR}$ (ppm)		IR (cm^{-1})	
			$\delta(\text{CH}_3\text{Si})$	$\delta(\text{CH}_2\text{Si})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
IIa	CH_3	1	0.17(s)	2.66(s)	1210	1058
IIb	C_4H_9	1	0.17(s)	2.61(s)	1200	1060
IIc	C_8H_{17}	1	0.18(s)	2.59(s)	1220	1065
IIId	CH_3	3	0.00(s)	0.57(t)	1200	1062

SCHEMA 1



	R	n	m
Ia–IIa	CH ₃	1	1
Ib–IIb	C ₄ H ₉	1	1
Ic–IIc	C ₈ H ₁₇	1	1
Id–IIId	CH ₃	3	1
Ie–IIe	CH ₃	3	0
If–IIIf	(CH ₃) ₃ SiO	1	1



steht ohne Angriff der Silicium–Kohlenstoff-Bindung nach Schema 1 das Natrium trimethylsilylmethansulfonat IIa in einer Ausbeute bis zu 90% (Tab. 1).

Während sich beim Tris(trimethylsilylmethyl)aluminium (Ia) nahezu alle drei Valenzen umsetzen, liegen die Ausbeuten bei den Verbindungen mit langkettigen Alkylgruppen als Substituent am Siliciumatom (Ib, Ic) und dem Tris(trimethylsilylpropyl)aluminium (Id) niedriger (65 bis 78%, Tab. 2).

In ähnlicher Weise reagiert Schwefeltrioxid als EDA-Komplex * mit I, wenn man Dioxan als Donator verwendet (Tab. 2). Bei allen Umsetzungen muss die Zugabe des Schwefeltrioxids bei Temperaturen unter 10°C erfolgen. Ein anschliessendes Erwärmen über 20°C hat nur einen geringen Einfluss auf das Ergebnis der Reaktion. Die Umsetzung des Tris(1,1,3,3-pentamethyldisiloxanylmethyl)aluminiums (If) unter diesen Reaktionsbedingungen führt zu Zersetzungsprodukten; geringe Mengen an Methansulfonat lassen sich aus dem Gemisch isolieren.

Bezüglich der Struktur von Silylalkansulfonaten (II) geben die ¹H-NMR- und IR-Spektren eine eindeutige Aussage (Tab. 3). Die Silylmethansulfonate (IIIa–IIIc) weisen sowohl für die CH₃–Si- (~0.20 ppm) als auch für die Si–CH₂ protonen (2.65 ppm) scharfe Singulettts im ¹H-NMR-Spektrum auf und zeigen im IR-Spektrum zwei sehr intensive Banden für SO₂-Valenz-Schwingungen, ν_{as} bei 1210 und ν_s bei 1065 cm⁻¹ (Tab. 3). Für das Natrium(3-trimethylsilylpropan)sulfonat ist im ¹H-NMR-Spektrum ein scharfes Singulett der CH₃–Si-Protonen bei δ 0.1 ppm charakteristisch.

Reaktionsmechanismus

Über den Reaktionsverlauf von Schwefeltrioxid mit Organoelement-Verbindungen liegen verhältnismässig wenig Informationen vor. Es ist bekannt, dass zwei verschiedene Substituenten an einem Siliciumatom mit Schwefeltrioxid Reaktivitätsunterschiede aufweisen, was aus der folgenden Zusammenstellung zu

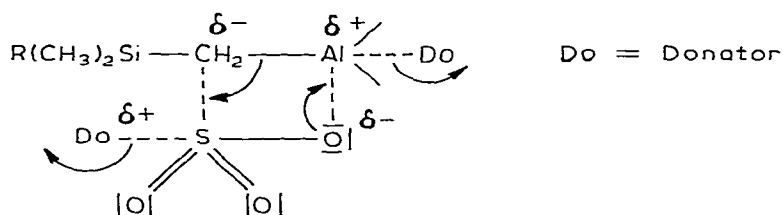
* EDA = electron donor–acceptor.

ersehen ist: $\text{Si-Ph} > \text{Si-CH}_3$ [4], $\text{SiCH}_3 > \text{Si-CH}_2\text{Cl}$ [3], $\text{Si-CH}_3 > \text{Si-CH}_2\text{Si}$ [4], $\text{Si-Cl} > \text{Si-CH}_3$ [5], $\text{Si-NEt}_2 > \text{Si-CH}_3$ [6], $\text{Si} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{Si} > \text{Si-CH}_3$ [4].

Wie wir im Falle der Silylalkylaluminium-Verbindungen (I) nachweisen konnten, reagiert Schwefeltrioxid bereits bei Temperaturen unter 0°C mit beiden Organoelement-Kohlenstoff-Bindungen (Al, Si), wobei die Aluminium-Kohlenstoff-Bindung gegenüber der Silicium-Kohlenstoff-Bindung etwas reaktiver ist: $\text{Al-CH}_2 > \text{Si-CH}_2$, $\text{Al-CH}_2 > \text{Si-CH}_3$, $\text{Al}(\text{CH}_2)_3 > \text{Si-CH}_3$, $\text{Si-O-SiCH}_2 > \text{Al-CH}_2$, $\text{Al-CH}_2 > \text{Al-Cl}$ [2].

Eine selektive Reaktion an der Aluminium-Kohlenstoff-Bindung erhält man bei Einsatz der Ausgangsverbindungen als schwache EDA-Komplexe, weil durch eine partielle Erniedrigung der Reaktivität optimale Reaktionsbedingungen erreicht werden. Als Donatoren sind Dioxan und Methylenchlorid besonders gut und N-haltige Donatoren, wie z.B. Pyridin und Dimethylformamid, weniger geeignet.

Diese schwachen EDA-Komplexe ermöglichen offensichtlich nach dem Mischen der Reaktanden eine erneute Komplexbildung zwischen der starken Lewisäure II und dem Schwefeltrioxid. Schwefeltrioxid ist dabei koordinativ über ein Sauerstoffatom am Aluminiumatom mit Orientierung des Schwefelatoms auf ein benachbartes Kohlenstoffatom in I gebunden.



Aus diesem Komplex kann energetisch begünstigt in Analogie zur Umsetzung von Schwefeldioxid und Organoaluminium-Verbindungen [11] eine elektrophile Einschlebungreaktion erfolgen. Unter Spaltung der Aluminium-Kohlenstoff- und Knüpfung der Schwefel-Kohlenstoff-Bindung kommt es zur gewünschten Silyl-alkansulfonat-Bildung (II).

Das hierbei auftretende amphotere Verhalten des Schwefeltrioxids ist an Verbindungen der Elemente der V. Hauptgruppe bereits ausführlich nachgewiesen [12].

Experimentelles

Sämtliche Umsetzungen wurden unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Als Schutzgas diente Reinststickstoff. Methylenchlorid wurde mit CaCl_2 und Molsieb A4 getrocknet und destilliert.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem UR-20 Spektrophotometer des VEB Carl-Zeiss Jena und die $^1\text{H-NMR}$ -Spekten an einem A60 A Gerät der Firma Varian (60 MHz). Als Lösungsmittel diente bei den Messungen D_2O .

Allgemeine Methode zur Darstellung von Natriumsilylalkansulfonaten (IIa-IId).

Zu einer Lösung von 10 mmol Tris(silylalkyl)aluminium (Ia-I f) in 50 ml

Methylenchlorid wird bei 10°C unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss langsam unter Rühren bei entsprechendem Molverhältnis Schwefeltrioxid in 10 ml Methylenchlorid getropft. (Molverhältnis Tab. 1, 2). Die Reaktionslösung wird anschliessend bei der gleichen Temperatur drei Stunden gerührt und je nach Verbindung (Tab. 2) eine halbe Stunde bei Zimmer- bzw. Siedetemperatur erwärmt. Darauf folgt Hydrolyse des Gemisches bei 0°C mit 60 ml Wasser. Nicht gelöste Bestandteile werden mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Mit 10%iger Natriumcarbonat-Lösung erfolgt Neutralisation des Reaktionsgemisches. Nach Destillation der flüchtigen Anteile im Rotationsverdampfer unter Vakuum erhält man einen festen Rückstand, der mehrere Stunden im Soxhlet-Extraktor mit wasserfreiem Ethylalkohol extrahiert wird. Nach dem Verdampfen des Ethylalkohols verbleiben als Rückstand die Natrium-Sulfonate. Durch Kristallisation in Ethylalkohol und Ethylalkohol-Wasser-Gemischen erfolgt die Trennung der beiden anfallenden Sulfonate.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1—3 zusammengefasst.

Dank

Dr. E. Gründemann möchten wir für die unter seiner Leitung angefertigten ¹H-NMR-Spektren danken.

Literatur

- 1 G. Sonnek, K.-G. Baumgarten und D. Habisch, J. Prakt. Chem., in Vorbereitung.
- 2 H. Olapinski, J. Weidlein und H.-D. Hausen, J. Organometal. Chem., 64 (1974) 193.
- 3 H. Schmidbaur, L. Sechser und M. Schmidt, J. Organometal. Chem., 15 (1968) 77.
- 4 R.W. Bott, C. Eaborn und T. Hashimoto, J. Organometal. Chem., 3 (1965) 442.
- 5 M. Schmidt und H. Schmidbaur, Chem. Ber., 95 (1962) 47.
- 6 M. Schmidt und H. Schmidbaur, Angew. Chem., 70 (1958) 657.
- 7 G.C. Bassler und A.F. Stang, DAS 1 158 057; Chem. Abstr., (1964) 10550.
- 8 S. Moorhouse und G. Wilkinson, J. Organometal. Chem., 52 (1973) C5.
- 9 G. Sonnek und H. Reinheckel, Z. Chem., 16 (1976) 65.
- 10 G. Sonnek, H. Reinheckel und K.-G. Baumgarten, J. Prakt. Chem., 318 (1976) 756.
- 11 W. Kitsching und C.W. Fong, Organometal. Chem. Rev. A, 5 (1970) 281.
- 12 L. Riesel, Z. Chem., 9 (1969) 129.