

Aluminiumalkyle mit Heteroatomen

XV *. Darstellung und Eigenschaften von Dialkylaluminium(*N*-organyl-*N*-methylsilylamiden)

Georg Sonnek*, Michael Päch,

Zentralinstitut für Organische Chemie der AdW der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin 1199 (D.D.R.)

Hartmut Bredereck und Leander Oswald

VEB Chemische Werke Buna, Schkopau 4212 (D.D.R.)

(Eingegangen den 20. Januar 1987)

Abstract

By treating silylamines (Me_3SiNRH , HMe_2SiNRH) with organoaluminium compounds (AlR_3 , HAIR_2 , $\text{Al}\{\text{CH}_2\}_n\text{SiMe}_3\}_3$ ($n = 1, 3$)) we succeeded in synthesizing several dialkylaluminium(*N*-organyl-*N*-methylsilylamides), formulated as $\text{R}_2\text{Al-NRSiMe}_3$, $\text{R}_2\text{AlNRSiMe}_2\text{H}$ and $[\text{Me}_3\text{Si}\{\text{CH}_2\}_n]_2\text{AlNRSiMe}_3$, respectively. The products were characterized by various analytical methods. Possible side-reactions occurring especially with silyl-free secondary amines are discussed. Furthermore, the behavior of silylamines in the presence of complexed organoaluminium compounds is investigated.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von Silylaminen (Me_3SiNRH , HMe_2SiNRH) mit Organoaluminiumverbindungen (AlR_3 , HAIR_2) bzw. silyl-modifizierten Organoaluminiumverbindungen ($\text{Al}\{\text{CH}_2\}_n\text{SiMe}_3\}_3$ ($n = 1, 3$)) gelingt die Darstellung verschiedener Dialkylaluminium(*N*-organyl-*N*-methylsilylamide) der Art $\text{R}_2\text{Al-NRSiMe}_3$, $\text{R}_2\text{AlNRSiMe}_2\text{H}$ bzw. $[\text{Me}_3\text{Si}\{\text{CH}_2\}_n]_2\text{AlNRSiMe}_3$. Es werden die möglichen Nebenreaktionen im Vergleich zur Umsetzung mit silylfreien sekundären Aminen diskutiert sowie die entstehenden Produkte charakterisiert. Darüber hinaus wird das Verhalten von Silylaminen gegenüber komplex-gebundenen Organoaluminiumverbindungen untersucht.

* XIV. Mitteilung siehe Lit. 14.

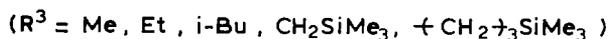
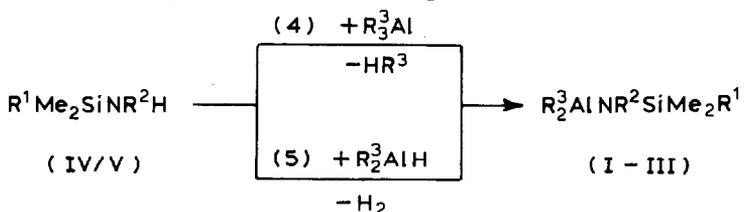
Die Synthese der *H*-Dimethylsilylamine $\text{HMe}_2\text{SiNR}^2\text{H}$ (V) gelingt nach Gl. 1 in Ausbeuten von etwa 40 bis 60%, wobei für $\text{R}^2 = \text{Et}$ bereits eine deutliche Tendenz zur Kondensation zum Bis-silylamin (VI) erkennbar ist (Gl. 3), die für $\text{R}^2 = \text{Me}$ eine Darstellung auf diesem Wege sogar verhindert.



Ausschlaggebend hierfür dürften sterische Effekte sein, ähnlich denen, die eine schnellablaufende Kondensation von Me_3SiNH_2 gemäss Gl. 3 begünstigen, während sowohl Et_3SiNH_2 als auch Me_3SiNMeH relativ stabil sind [13].

Darstellung der Dialkylaluminium(N-organyl-N-methylsilylamide) (I–III)

Die Synthese der *N*-substituierten Dialkylaluminiumamide erfolgt auf den im folgenden aufgezeigten Reaktionswegen.



Als zumeist günstigste Variante erweist sich die Reaktion nach Gl. 4. Hierzu werden die Silylamine (IV/V) mit Trialkylaluminiumverbindungen in Benzen gelöst bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1/1 zusammengegeben. Beim anschliessenden Erwärmen des Reaktionsgemisches ($\text{R}^3 = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Bu}$) setzt zwischen 30 und 50 °C eine deutliche Gasentwicklung ein (Tabelle 1). Für $\text{R}^2 = \text{Ph}$ wird die Gasentwicklung bereits bei Temperaturen ab etwa –10 °C beobachtet (Lösungsmittel Toluol). Nach weiterem Erwärmen auf 70 bis 80 °C ist die Gasentwicklung nach etwa 3 bis 5 h abgeklungen, wobei die Reaktionsdauer stark von der Rührgeschwindigkeit abhängt.

Die Verwendung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen als Reaktionsmedium wie auch der völlige Verzicht auf Lösungsmittel beeinflussen den Reaktionsablauf nicht wesentlich.

Grundsätzlich ähnlich verläuft die Umsetzung von Silylaminen mit Dialkylaluminiumhydriden (Gl. 5), nur dass das Zusammengeben der Komponenten schon bei Temperaturen –50 °C erfolgen muss, da die an der beginnenden Wasserstoffentwicklung erkennbare Reaktion bereits bei diesen Temperaturen einsetzt.

Alle dargestellten Dialkylaluminiumamide (I, II und III) stellen bis auf einige Ausnahmen farblose, bei Raumtemperatur kristalline Substanzen dar (Tabelle 2), die sich durch Umkristallisation aus aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen gut reinigen lassen.

Dialkylaluminiumamide, die nicht kristallisieren, tragen sterisch anspruchsvolle Gruppen, so dass die Assoziation gehindert ist und Monomere sowie Dimere im Gleichgewicht vorliegen [14,15]. In diesem Sinne müssen wohl auch die zumeist sehr weiten, schwer definierbaren Schmelzbereiche der kristallinen Verbindungen betrachtet werden (beginnende Dissoziation). Verglichen mit den kurzkettingen Trial-

Tabelle 1

Ergebnisse der Synthese von Dialkylaluminium(*N*-organyl-*N*-methylsilylamiden) (I–III) $R^3AlNR^2-SiMe_2R^1$

	Verbindung			Umsatz (%) ^a	Ausbeute (%)
	R ¹	R ²	R ³		
Ia	Me	Me	Me	77	68
Ib	Me	i-Pr	Me	77	69
Ic	Me	Me	Et	80/92 ^b	70/74 ^b
Id	Me	i-Pr	Et	82	67
Ie	Me	Ph	Et	≈ 100	54
If	Me	Me	i-Bu	86/91 ^b	72/55 ^b
Ig	Me	i-Pr	i-Bu	92 ^b	34 ^b
Ih	Me	Ph	i-Bu	≈ 100	60
IIa	H	Et	Et	74	41
IIb	H	i-Pr	Et	79/83 ^b	62/ < 10 ^b
IIc	H	t-Bu	Me	87	70
IId	H	t-Bu	Et	93	75
IIE	H	t-Bu	i-Bu	79	69
IIIa	Me	Me	CH ₂ SiMe ₃	≈ 85	52
IIIb	Me	Ph	CH ₂ SiMe ₃	≈ 90	72
IIIc	H	t-Bu	CH ₂ SiMe ₃	≈ 80	76
IIIId	Me	Me	(CH ₂) ₃ SiMe ₃	≈ 65	≈ 40 ^c

^a Entstandenes R³H entsprechend Gl. 4 und Gl. 7. ^b Umsetzung mit HAIR₂ entsprechend Gl. 5.

^c ¹H-NMR-spektroskopisch abgeschätzt.

kylaluminiumverbindungen reagieren die von uns synthetisierten Dialkylaluminiumamide nur noch langsam mit Luftsauerstoff. Eine Ausnahme stellen die *N*-phenyl-substituierten Verbindungen (R² = Ph) dar. Bereits bei geringfügigem Sauerstoffzutritt bilden sich rasch unter intensiver Braunfärbung bisher nicht näher untersuchte Zersetzungsprodukte. Wasser, Methanol, Ethanol zersetzen die Dialkylaluminiumamide (I, II, III) in kontrollierbarer Reaktion.

In saurem Medium werden dabei neben der Al–C-Bindung auch die Al–N- und die Si–N-Bindung quantitativ gespalten. Die Hydrolyseprodukte (Al³⁺, R²NH₃⁺, (Me₃Si)₂O, R³H) ermöglichen eine gute analytische Charakterisierung. I, II und III ergeben für R³ = Me, Et dabei stets die zu erwartenden Mengen Methan bzw. Ethan (Tabelle 2). Für R³ = i-Bu (If, g, h) erfolgt bei milden Hydrolysebedingungen nur die Abspaltung einer Isobutylgruppe (Tabelle 2). Ähnliches Verhalten zeigen Isobutylaluminumoxane. Molmassebestimmungen weisen überwiegend auf eine stabile dimeren Assoziation hin (Tabelle 2). Mit zunehmender Grösse der Substituenten am Stickstoff- und am Aluminium-Atom scheint die Assoziation allerdings aus sterischen Gründen behindert. Hinweise auf das Vorliegen von höheren Assoziaten werden nicht erhalten. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen diesen Befund [14,15]. Dabei ergeben sich wegen der teilweisen Assoziation in einigen Fällen schwer interpretierbare NMR-Spektren. Durch eine erzwungene Komplexbildung mit einem zusätzlichen Donator (Pyridin) wird die Eigenassoziation aufgehoben, wodurch eine erhebliche Vereinfachung der Spektren auftritt (Tabelle 3).

Betrachtungen zum Reaktionsablauf

Vor allem die stets unter der Theorie liegenden R³H-Ausbeuten (Tabelle 1) lassen

Tabelle 2

Analytische Daten ausgewählter Dialkylaluminium(*N*-organyl-*N*-silylamide) (I–III) $R^3AlNR^2SiMe_2R^1$ (vergl. Tabelle 1)

	Al-Gehalt (Gef. (ber.)(%))	Molmasse (Gef. (ber.))	Assoz.- grad	Fp. (°C)
Ia	16.72 (16.98)	316 (159)	1.98	60–64 (58–61) ^a
Ib	14.43 (14.42)	385 (187)	2.06	120–130
Ic	14.33 (14.42)	367 (187)	1.96	125–128
Id	12.73 (12.53)	448 (215)	2.08	59–65
Ie	10.82 (10.84)	533 (249)	2.14	83–88 (77–80) ^a
If	11.20 (11.09)	486 (243)	2.00	115–122 ^b
Ig	10.21 (9.96)	– (271)	1.3 ··· 1.4	40(wachsartig)
Ih	8.40 (8.85)	– (305)	1.5 ··· 1.6	flüss.
IIb	13.57 (13.41)	396 (201)	1.97	115–120 ^b
IIc	14.35 (14.42)	– (187)	1.4 ··· 2.0	104–107 ^b
IId	12.51 (12.56)	– (215)	≈ 1.5	flüss.
IIe	10.03 (9.96)	– (271)	1.3 ··· 1.5	flüss.
IIIa	7.48 (7.52)	≈ 600 (303)	≈ 2 ^c	160–164 ^b

^a Lit. 9. ^b Vorheriges Sintern der Kristalle. ^c Sehr geringe Löslichkeit.

auf Nebenreaktionen schliessen. Diese Erscheinung ist bei der Umsetzung von primären oder sekundären Alkyl- (Aryl-)aminen mit Organoaluminiumverbindungen nicht bekannt [2,17,18] und sollte daher in einem besonderen Reaktionsverhalten der Silylamine begründet sein. Nach Wiberg [10] ist bei der Reaktion nach Gl. 4 auch der Weg nach Gl. 6 in Betracht zu ziehen. Unter den gewählten Bedingungen konnte jedoch die Bildung von Silanen ($R^1R^3Me_2Si$) nicht nachgewiesen werden.

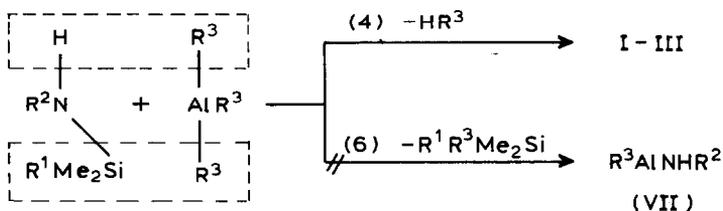


Tabelle 3

Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Signale ausgewählter Dialkylaluminium(*N*-organyl-*N*-methylsilylamide); 1:1-Komplexe mit Pyridin; $\text{R}_2^2\text{AlNR}^2\text{SiMe}_2\text{R}^1\cdot\text{Py}$ (15 Gew.-% in Benzen)

	R^1	R^2	R^3	δ (ppm)							
				Si-H	Si-Me	$\text{N-C}_\alpha\text{H}$	$\text{N-C}_\beta\text{H}$	Al-C $_\alpha$ H	Al-C $_\beta$ H	Al-C $_\gamma$ H	
Ia	Me	Me	Me	-	0.14 ^a	2.33 ^a	-	-0.44 ^a	-	-	-
Ib	Me	i-Pr	Me	-	0.13	3.45	1.35	-0.34	-	-	-
Ic	Me	Me	Et	-	0.24	2.81	-	0.31	1.35	-	-
Id	Me	i-Pr	Et	-	0.12	3.54	1.45	0.37	1.33	-	-
Ie	Me	Ph	Et	-	0.22	-	-	0.29	1.25	-	-
If	Me	Me	i-Bu	-	0.22	2.77	-	0.39	2.1	-	1.18
Ig	Me	i-Pr	i-Bu	-	0.10	?	1.44	0.41	2.0	-	1.19
Ih	Me	Ph	i-Bu	-	0.07	-	-	0.25	2.0	-	1.02
IIb	H	i-Pr	Et	4.72	0.23	3.42	1.32	0.32	1.29	-	-
IIc	H	t-Bu	Me	4.60	0.29	-	1.44	-0.34	-	-	-
IIId	H	t-Bu	Et	4.38	0.23	-	1.42	0.28	1.19	-	-
IIe	H	t-Bu	i-Bu	4.28	0.16	-	1.38	0.31	1.9	-	-
IIIa	Me	Me	$\text{CH}_2\text{-SiMe}_3$	-	0.13	2.55	-	-0.66	-	-	0.06

^a Unkomplexierte Verbindung.

Da sich aus einem äquimolaren Gemisch aus Et_3Al und $\text{Me}_3\text{SiNEt}_2$ nach dreistündigem Erhitzen in siedendem Benzen das Silylamin quantitativ zurückgewinnen lässt, ist auf eine hohe Stabilität der Si-N-Bindung im vorgegebenen Milieu zu schliessen. Dieser Befund lässt sich allerdings nicht unmittelbar auf die sekundären Silylamine IV und V übertragen, da diese bei thermischer Belastung nach Gl. 3 zur Bildung von Bis-silylaminen neigen.

Es konnte nachgewiesen werden, dass diese Eigenkondensation durch die Anwesenheit von Organoaluminiumverbindungen beschleunigt wird. So reagieren bei der Umsetzung von $\text{HMe}_2\text{SiN(i-Pr)H}$ mit Et_3Al (ohne Lösungsmittel; max. Temperatur 90°C) etwa 20% des Silylamins zum entsprechenden Bis-silylamin. Ein Erhitzen von reinem Silylamin führt erst nach erheblich längerer Zeit zu so hohen Umsätzen gemäss Gl. 3.

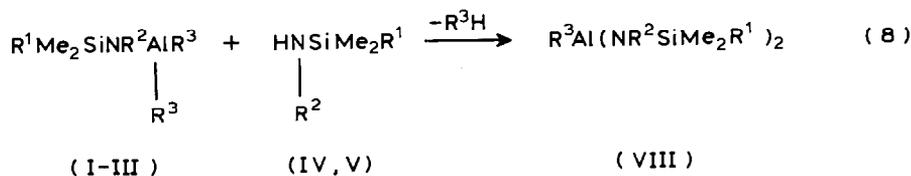
Das gleichzeitig mit der Bildung der Bis-silylamine entstehende primäre Amin bildet schliesslich in Konkurrenz zu Gl. 4 bzw. 5 mit R^3Al nach Gl. 7 ein silylfreies Dialkylaluminiumamid (VII).



Diese Nebenprodukte sind häufig präparativ nur sehr schwer von den Hauptprodukten zu trennen.

Wegen der niedrigen Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Silylaminen mit Dialkylaluminiumhydriden (Gl. 5) wurde erwartet, auf diesem Wege die Nebenreaktionen entsprechend Gl. 3 und 7 unterdrücken zu können. Bei tiefen Temperaturen erfolgt allerdings nur ein etwa 50%iger Umsatz, so dass sich ebenfalls noch ein anschliessendes Erwärmen auf 50 bis 70°C erforderlich macht. Dies führt zwar zur weiteren Wasserstoffentwicklung, doch spaltet sich darüber hinaus auch das entsprechende Alkan R^3H ab. In einigen Fällen wurden weiterhin noch ungesättigte C_3 - oder C_4 -Kohlenwasserstoffe nachgewiesen (3–7% der gesamten Gasmenge). Die Bildung von Bis-silylaminen nach Gl. 3 lässt sich nicht verhindern.

Ein Weiterreagieren der gebildeten Dialkylaluminiumamide I–III mit noch nicht umgesetztem Silylamin entsprechend Gl. 8 ist auch bei äquimolarem Verhältnis der Reaktionspartner nicht auszuschliessen [8].



Anzeichen hierfür konnten aber nur bei Umsetzungen mit dem deutlich reaktiveren *N*-Phenylsilylamin Me_3SiNPhH gefunden werden. Bei einem Überschuss an Silylamin wird diese Umsetzung zur Hauptreaktion.

Eine Reaktion unter Beteiligung des an das Si-Atom gebundenen Wasserstoffs bei den Umsetzungen von Hydrosilylaminen (V) mit Organoaluminiumverbindungen konnte in keinem Fall beobachtet werden.

Umsetzungen von Silylaminen mit komplex-gebundenen Organoaluminiumverbindungen

EDA-Komplexe von Organoaluminiumverbindungen sind im Vergleich zu den unkomplexierten Vertretern gegenüber Substanzen mit aktivem Wasserstoff weniger reaktiv [14]. Für den weiteren Reaktionsablauf scheint es uns wesentlich, inwieweit Silylamine in der Lage sind, vorgegebene Komplexbildner wie Ether oder tert. Amine zu verdrängen. Nur dann sollte die nachfolgende Umsetzung möglich sein.



Auch hier ist wieder eine merkliche Abstufung zwischen der Reaktivität der Al-C- und der Al-H-Bindung erkennbar. So reagieren Diethyletherate von Trialkylaluminiumverbindungen mit Silylaminen unter den gewählten Bedingungen nur zu einem geringen Anteil. Etherate von Dialkylaluminiumhydriden setzen sich dagegen mit Silylaminen vollständig zu den Dialkylaluminiumamiden um. Bei Verwendung eines stärkeren Komplexbildners, z. B. Pyridin, reagieren Trialkylaluminiumverbindungen nicht, mit Dialkylaluminiumhydriden gelingt dagegen noch eine Teilumsetzung. Die bei Reaktionen nach Gl. 5 zu beobachtende zusätzliche Abspaltung von Alkanen wird beim Einsatz komplexierter Dialkylaluminiumhydride nahezu unterdrückt. Nicht verringert werden kann die partielle Kondensation der Silylamine zu Bis-silylaminen (Gl. 3) sowie die daraus resultierende Bildung silylfreier Dialkylaluminiumamide gemäss Gl. 7.

Tabelle 4

Umsetzungen von Silylaminen (IV,V) mit komplexierten Organoaluminiumverbindungen zu Dialkylaluminium(*N*-organyl-*N*-methylsilylamiden)

Reaktionspartner	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen (h/°C)	Umsatz (%) ^a	Ausbeute
Me ₃ SiNMeH + AlEt ₃ ·OEt ₂	Benzen	8/60–70	40	keine Isolierung möglich
Me ₃ SiNMeH + HAlEt ₂ ·OEt ₂	Toluen	2/60	89	Ic (48% nach Umkristallisation)
HMe ₂ SiN(<i>i</i> -Pr)H + HAlEt ₂ ·OEt ₂	Toluen	5/–70–20	87 ^b	IIb (ca. 55%) ^c
Me ₃ SiNMeH + AlEt ₃ ·Py	Xylen	8/120	– ^b	–
Me ₃ SiNMeH + HAlEt ₂ ·Py	Toluen	4/100	50 ^b	Ic (22% nach Umkristallisation)

^a Gasentwicklung (C₂H₆ bzw. H₂). ^b Nebenprodukte nachgewiesen. ^c Abschätzung aus dem ¹H-NMR-Spektrum.

Für die Reaktion von Me_3SiNMeH mit dem Diethyletherat des Triethylaluminiums lässt sich anhand des gebildeten Ethans eine Umsetzung zu etwa 40% ermitteln. Ein Isolieren des erwarteten Produktes Ic gelingt nicht. $\text{HAIEt}_2 \cdot \text{OEt}_2$ setzt sich hingegen sowohl mit Me_3SiNMeH (Isolierung von etherfreiem Ic) als auch mit HMeSiN(i-Pr)H ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Nachweis von IIb) um (Tabelle 4).

Der Pyridinkomplex von Triethylaluminium reagiert mit keinem der Silylamine, während sich aus dem Reaktionsgemisch von Me_3SiNMeH und $\text{HAIEt}_2 \cdot \text{Py}$ kristallines (pyridinfreies!) Ic isolieren lässt (Tabelle 2).

Die Darstellung von kristallin isolierbarem Bis(trimethylsilylmethyl)aluminium-(*N*-methyl-*N*-trimethylsilylamid) (IIIa) gelingt nur aus weitgehend etherfreiem $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Al}$ (Ethergehalt 10%), während die Umsetzung von Methylamin mit etherhaltigem Tris(trimethylsilylmethyl)aluminium zu etherfreiem Bis(trimethylsilylmethyl)aluminium(*N*-methylamid) führen soll [18].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit unter Argon als Schutzgas. Die folgenden Synthesebeispiele sind charakteristisch für alle übrigen durchgeführten Umsetzungen.

Diisobutylaluminium(N-methyl-N-trimethylsilylamid) (If)

Zu 3.96 g (0.02 Mol) Al(i-Bu)_3 in 5 ml Xylen werden bei 0°C unter Rühren 2.10 g Me_3SiNMeH in 2 ml Xylen getropft. Beim Erwärmen setzt ab ca. 50°C deutliche Gasentwicklung ein, die nach 4 h bei 70°C abklingt (80% d. Th.). Eine weitere Steigerung der Temperatur (2 h, 100°C) erbringt nur eine geringfügige Erhöhung der Gasausbeute (86%). Über Nacht scheiden sich aus der Lösung 1.4 g kristallines If ab. Durch Kühlen kann die Ausbeute auf ca. 2.5 g erhöht werden (52% d. Th.). Als günstiger erweist sich das völlige Einengen der Reaktionslösung ($50^\circ\text{C}/0.5$ Torr). Das verbleibende teilkristalline Produkt ergibt nach Umkristallisieren aus Heptan 3.51 g If (72%).

Diisobutylaluminium(N-t-butyl-N-dimethylsilylamid) (Iie)

2.38 g (0.012 Mol) Al(i-Bu)_3 in 5 ml Benzen werden bei Raumtemperatur mit 1.6 g $\text{HMe}_2\text{SiN(t-Bu)H}$ versetzt. Erwärmen auf $60\text{--}70^\circ\text{C}$ (2 h) bewirkt nur zögernde Gasentwicklung (175 ml). Nach weiterem Erhitzen (2 h under Rückfluss) ist die Gasentwicklung abgeklungen (230 ml = 79% d. Th.). Die Reaktionslösung zeigt keine Kristallisationsneigung. Beim Abziehen der flüchtigen Bestandteile (0.6 Torr) setzt bei 40°C nochmals kurzzeitig Gasentwicklung ein. Schliesslich verbleibt ein viskoses Produkt mit den in Tabelle 2 angegebenen analytischen Daten. Zusätzlich: gef.: N, 4.91; ber.: N, 5.17%. Sowohl das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 3) als auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum weisen auf das Vorliegen des erwünschten Produktes Iie hin (69% d. Th.).

Ein geringfügiger Anteil an Al(i-Bu)_3 bzw. HAAl(i-Bu)_2 kann nicht ausgeschlossen werden. Destillationsversuche (10^{-2} Torr) lassen keine Abtrennung dieser Verbindungen erkennen.

Bis(trimethylsilylmethyl)aluminium(N-methyl-N-trimethylsilylamid) (IIIa)

1.9 g $\text{Al}[\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SiMe}_3\text{]}_3$ (0.0066 mol) in 3 ml Benzen werden mit 0.7 g (0.0068 mol) Me_3SiNMeH versetzt (exotherm). Nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur fällt beim Rühren ein feinkristalliner Niederschlag aus, der auch beim Erwärmen nicht mehr in Lösung geht. Der nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile (Me_4Si , C_6H_6 , geringe Mengen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$) verbleibende Kristallbrei (ca. 2 g) wird heiss in 3 ml Pentan/Dichlormethan (1/1) gelöst. Beim Abkühlen fallen 0.6 g gut ausgebildete Kristalle an sehr reinem IIIa aus. Eine zweite, bei -20°C anfallende Kristallfraktion (0.45 g) hat ein mit der ersten völlig identisches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. (1.05 g = 52% d. Th.)

Das Diethyletherat der Ausgangsaluminiumverbindung ergibt IIIa nicht in reiner Form.

Bis(trimethylsilylpropyl)aluminium(N-methyl-N-trimethylsilylamid) (IIIId)

Zu 3.8 g $\text{Al}[\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SiMe}_3\text{]}_3$ (0.01 mol) in 3 ml Benzen werden 1.03 g Me_3SiNMeH getropft. Nach 4 h Rühren bei 70°C werden ca. 65% der zu erwartenden Menge Me_3SiPr erhalten. Anschliessendes Abziehen der flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches (0.5 Torr/ 60°C) hinterlässt ein viskoses, in der Kälte glasartig erstarrendes Produkt (2.27 g). Die Al-Bestimmung (7.61%; ber. für IIIId: 7.52%), die Analyse der sauren Hydrolyseprodukte sowie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen, dass offensichtlich ein Gemisch aus IIIId und dem Nebenprodukt $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{)}_2\text{Al-NMeH}$ vorliegt. Die Ausbeute an IIIId lässt sich auf etwa 40% d. Th. abschätzen. Zur Identifizierung dient das N_{Me} -Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des mit Pyridin versetzten Reaktionsproduktes bei δ 2.68 ppm (s). Das zum Dublett aufgespaltene entsprechende Signal des Nebenproduktes liegt bei δ 2.30 ppm.

Diethylaluminium(N-methyl-N-trimethylsilylamid) (Ic) aus Diethylaluminiumhydrid-diethyletherat

Bei -60°C werden zu 0.012 mol $\text{HALe}_2 \cdot \text{OEt}_2$ in 4 ml Toluol 0.012 mol Me_3SiNMeH getropft. Beim langsamen Erwärmen setzt ab -50°C allmählich Gasentwicklung ein, die bei 20°C wieder abklingt (64% d. Th.). Zusätzliches Erwärmen (2 h/ 80°C) führt nochmals zu kurzzeitiger Gasentwicklung (89%). Aus dem Reaktionsgemisch lässt sich neben den übrigen flüchtigen Bestandteilen der Diethylether nahezu quantitativ abziehen. Nach Umkristallisation aus Pentan werden 1.23 g etherfreies Ic erhalten (55% d. Th.).

Analytik

Die Aufnahmen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgten in ca. 15%iger benzenischer Lösung auf einem Varian A 60- bzw. einem Tesla BS 567-Gerät bei 60 bzw. 100 MHz gegen Tetramethylsilan als innerem Standard (δ 0.00 ppm).

Alle gasförmigen und flüssigen Nebenprodukte wurden gaschromatographisch identifiziert, die flüssigen Substanzen zusätzlich durch ihr $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Zur Identifizierung der silylfreien Konkurrenzprodukte (VII) erfolgte die Reindarstellung dieser Verbindungen gemäss Gl. 7. Die Molmassebestimmungen erfolgten kryoskopisch in Benzen.

Hydrolyse. 200–300 mg der entsprechenden Verbindung wurden in 1 ml Heptan und 1 ml Dioxan gelöst und unter Kühlen (0°C) tropfenweise mit 10%iger H_2SO_4 versetzt. Nach Abklingen der Gasentwicklung erfolgte kurzes Erwärmen auf ca.

40 °C. Das entwickelte Gas wurde quantitativ erfasst und gaschromatographisch identifiziert.

Für weitere analytische Bestimmungen erfolgte die Hydrolyse ohne Dioxan als Lösungsvermittler. Aus der abgetrennten wässrigen Phase wurden Al (Titration mit 0.01 M Chelaplexlösung) und N (modifiziert nach Kjeldahl) bestimmt; in der organischen Phase konnten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ bzw. $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ oder Me_4Si bzw. Me_3SiPr (bei Verbindungen vom Typ III) gaschromatographisch erfasst werden.

Literatur

- 1 N. Davidson und H.C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 64 (1942) 316.
- 2 A.W. Laubengayer, J.D. Smith and G.G. Ehrlich, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 542.
- 3 C.A. Smith und G.H. Wallbridge, J. Chem. Soc., (A), (1967) 7.
- 4 J.K. Gilbert und J.D. Smith, J. Chem. Soc. (A), (1968) 233.
- 5 G. Sonnek, H. Reinheckel, S. Pasynkiewicz, M. Boleslawski und T. Dłuzniewski, J. Organomet. Chem., 201 (1980) 97.
- 6 A. Mazzei, S. Cucinella und W. Marconi, Makromol. Chem., 122 (1969) 168.
- 7 H. Schmidbaur und M. Schmidt, Angew. Chem., 74 (1962) 327.
- 8 D.J. Shinkin, T.K. Kornejewa, N.N. Kornejew und M.W. Sobolewski, Zh. Obshch. Khim., 36 (1966) 350.
- 9 T. Sakakibara, T. Hirabayashi und Y. Ishii, J. Organomet. Chem., 46 (1972) 231.
- 10 N. Wiberg, W. Baumeister und P. Zahn, J. Organomet. Chem., 36 (1972) 267.
- 11 J. Hils, V. Hagen, H. Ludwig und K. Rühlmann, Chem. Ber., 99 (1966) 776.
- 12 S.W. Jarvie und D. Lewis, J. Chem. Soc., (1963) 4758.
- 13 R. Fessenden und J.S. Fessenden, Chem. Rev., 61 (1961) 361.
- 14 G. Sonnek und M. Päch, Z. Chem., 26 (1986) 259.
- 15 M. Bartoszek, G. Sonnek und W. Päch, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 16 A. Storr, K. Jones und A.W. Laubengayer, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 3173.
- 17 W. Neumann, Justus Liebigs Ann. Chem., 667 (1963) 1.
- 18 J.Z. Nyathi, J.M. Ressler und J.D. Smith, J. Organomet. Chem., 70 (1974) 35.