

SYN-ADDITION VON TRIS(TRIMETHYLSILYL)ALUMINIUM AN ALKINE:
EINE NEUE SYNTHESE FÜR VINYLSILANE

G.Alt⁺ und L.Rösch

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Techn.
Universität Berlin, Straße des 17.Juni, D-1000 Berlin 12

F.Bohlmann und M.Lonitz^{*}

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Berlin

Abstract: A new method for the synthesis of vinylsilanes by
syn-addition of tris(trimethylsilyl)aluminium to
alkynes is described

Trimethylsilylaluminiumverbindungen wie Alkali-tetrakis(trimethylsilyl)-
aluminat-Komplexe^{1,2} und Tris(trimethylsilyl)aluminium³ koordiniert mit
Diethylether haben sich als wertvolle Reagenzien zur nukleophilen Über-
tragung von Trimethylsilylgruppen in der metallorganischen Chemie erwie-
sen^{4,5}.

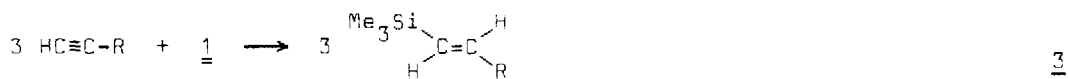
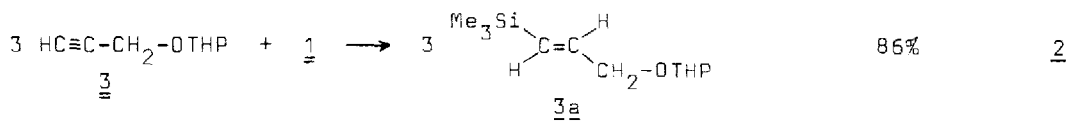
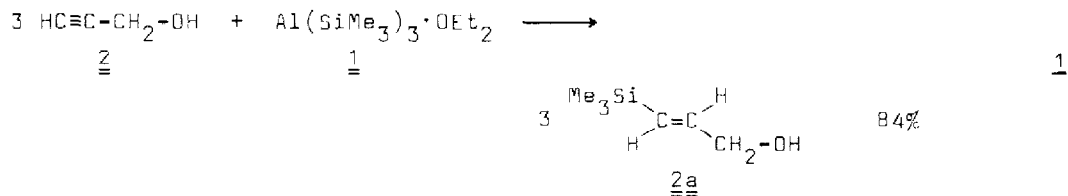
Erste Untersuchungen an Carbonylfunktionen haben auch ihre Einsatzmöglich-
keit in der präparativen organischen Chemie bestätigt⁶.

Es war daher von großem Interesse, zu untersuchen, ob Trimethylsilylalumini-
umverbindungen auch zur Darstellung von Vinylsilanen genutzt werden
können, da diese in letzter Zeit trotz ihrer meist schwierigen Synthese⁷
zunehmende Bedeutung erlangt haben⁸⁻¹¹.

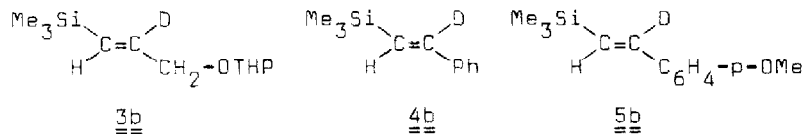
Da erste Untersuchungen gezeigt haben⁶, daß das reaktive Verhalten von
Tris(trimethylsilyl)aluminium vergleichbar dem des Aluminiumhydrids¹²
ist, lag eine Umsetzung mit Alkinen nahe, um Vinylsilane zu erhalten.
Setzt man Propargylalkohol (2) mit Tris(trimethylsilyl)aluminium (1) in
Diethylether bei Raumtemperatur um, so erhält man nach dem Zersetzen und
Aufarbeiten den reinen (E)-3-Trimethylsilylallylalkohol (2a) in 84%
Ausbeute.

Die Reaktionsstöchiometrie beweist, daß bei dieser Reaktion alle drei
Trimethylsilylgruppen übertragen werden.

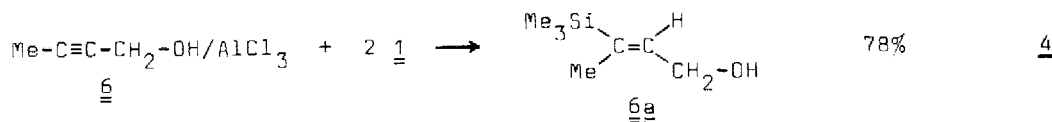
Die Umsetzung des THP-Ethers des Propargylalkohols (3), sowie von Phenylacetylen (4) und para-Methoxy-Phenylacetylen (5) führt ebenfalls glatt zu den entsprechenden β -Vinylsilanen¹³.

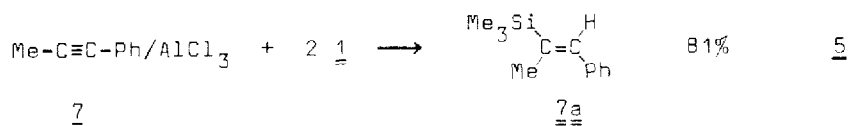


Die Bildung von β -Vinylsilanen erfolgt durch Syn-Addition von 1 an die Dreifachbindung. Der Beweis hierfür gelingt durch Zersetzen der Reaktionslösungen mit D_2O . Man erhält so die entsprechend deuterierten β -Vinylsilane. Nur bei 2 erfolgt offenbar Alkoholyse, da man nach der Aufarbeitung wieder 2a erhält.



Im Gegensatz zu endständigen Acetylenen erfordert die Silylierung von 2-Butinol (6) und Phenyl-1-propin (7) ein "gemischtes Silyl", d.h. eine Aktivierung durch Aluminiumtrichlorid.





Diese exemplarischen Umsetzungen zeigen, daß die Reaktivität von Tris(trimethylsilyl)aluminium durchaus der von Aluminiumhydrid entspricht und es somit für gezielte nukleophile Silylierungen eingesetzt werden kann. Von Vorteil ist neben der einfachen Durchführung, daß diese Reaktionen ohne Bildung von Nebenprodukten ablaufen.

Zur Darstellung von $\underline{\underline{2a}}$ - $\underline{\underline{5a}}$ versetzte man $\underline{\underline{2}}$ - $\underline{\underline{5}}$ mit $\underline{\underline{1}}$ in Diethylether (Schutzgas, Molverhältnis: 3:1,1; Raumtemperatur, Reaktionsdauer: 3 Std.). Nach der üblichen Aufarbeitung (Zersetzung mit Methanol, Fällung der anorganischen Anteile mit Natriumsulfatlösung als Natriumaluminiumsulfat) wurden die in der organischen Phase enthaltenen Vinylsilane durch Kugelrohrdestillation gereinigt (sofern dies überhaupt nötig war).

Im Fall von $\underline{\underline{6a}}$ bzw. $\underline{\underline{7a}}$ gab man zu Aluminiumtrichlorid in Diethylether bei -78°C zunächst $\underline{\underline{6}}$ bzw. $\underline{\underline{7}}$, dann nach 30 Min. $\underline{\underline{1}}$ (Molverhältnisse: 3:3:6) und ließ nach dem Auftauen 15 Std. bei Raumtemperatur reagieren. $\underline{\underline{2a}}^7$, $\underline{\underline{3a}}^7$, $\underline{\underline{4a}}^{13}$ und $\underline{\underline{6a}}^7$ wurden spektroskopisch identifiziert.

$^1\text{H-NMR}$ -Daten, 270 MHz, CDCl_3 , Kopplungen J in Hz:

$\underline{\underline{3b}}$ δ = 5,91 [s(br), 1H, $\text{CH}=\text{CD}$]; 4,26 u. 3,99 [d, je 1H, $J=13$, CH_2]; 4,63 [t, 1H, $J=3,5$; Acetal-H]; 0,06 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

$\underline{\underline{4b}}$ δ = 7,42 [d(br), 2H, $J=8$, Aromat]; 7,35 [t(br), 2H, $J=8$, Aromat]; 7,26 [t(br), 1H, $J=8$, Aromat]; 6,51 [t, 1H, $J=2,5$; $\text{CH}=\text{CD}$]; 0,19 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

$\underline{\underline{5a}}$ δ = 7,39 u. 6,87 [d, je 2H, $J=9$, Aromat]; 6,82 u. 6,31 [d, je 1H, $J=19,5$; $\text{CH}=\text{CH}$]; 3,81 [s, 3H, OCH_3]; 0,18 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

$\underline{\underline{5b}}$ δ = 7,39 u. 6,87 [d, je 2H, $J=9$, Aromat]; 6,31 [t(br), 1H, $J=2,5$; $\text{CH}=\text{CD}$]; 3,81 [s, 3H, OCH_3]; 0,18 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

$\underline{\underline{7a}}$ δ = 7,2 - 7,4 [m, 5H, Aromat]; 6,76 [q, 1H, $J=1,5$; $\text{CH}=\text{C}$]; 1,98 [d, 3H, $J=1,5$]; 0,18 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

Dank:

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Herrn Prof. H.Schumann und Herrn Prof. H.Vorbrüggen für anregende Diskussionen.

Literatur:

1. L.Rösch und G.Altneu, Chem.Ber. 112, 3934 (1979)
2. L.Rösch und G.Altneu, Z.Naturforsch. 35b, 195 (1980)
3. L.Rösch, Angew.Chem. 89, 497 (1977); Angew.Chem.Int.Ed. Engl. 16, 480 (1977); L.Rösch und G.Altneu, J.Organomet. Chem. (im Druck)
4. L.Rösch und G.Altneu, Angew.Chem. 91, 62 (1979); Angew. Chem.Int.Ed.Engl. 18, 60 (1979)
5. L.Rösch, G.Altneu, W.Erb, J.Pickardt und N.Bruncks, J.Organomet.Chem. (im Druck)
6. L.Rösch, G.Altneu und W.H.Otto, (in Vorbereitung)
7. G.Stork, M.E.Jung, E.Colvin und Y.Noel, J.Amer.Chem.Soc. 96, 3684 (1974)
8. T.H.Chan und J.Fleming, Synthesis 1979, 761
9. G.Stork und M.E.Jung, J.Amer.Chem.Soc. 96, 3682 (1974)
10. J.Kuwajima, T.Tanaka und K.Atsumi, Chem.Lett. 1979, 779
11. P.R.Jenkins, R.Gut, M.Witter und A.Eschenmoser, Helv. Chim.Acta 62, 1922 (1979)
12. E.J.Corey, J.A.Katzenellenbogen und G.H.Posner, J.Amer. Chem.Soc. 86, 4245 (1967)
13. K.E.König und W.P.Weber, J.Amer.Chem.Soc. 95, 3416 (1973)

(Received in Germany 6 June 1980)