

REAKTION VON TRIS(TRIMETHYLSILYL)ALUMINIUM
 MIT α , β -UNGESÄTTIGTEN CARBONYLVERBINDUNGEN

G. Altnau und L. Rösch*

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

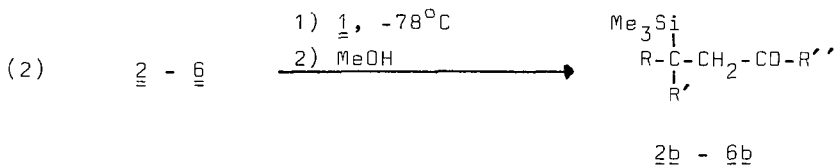
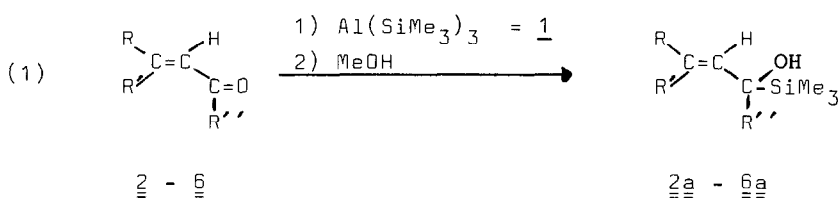
Gerhard Jas

Institut für Organische Chemie der Techn. Universität Berlin

SUMMARY

The 1,2- and 1,4-addition of tris(trimethylsilyl)aluminium to α , β -unsaturated carbonyl compounds is described.

In einer vorangegangenen Mitteilung¹⁾ war berichtet worden, daß die reduktive Silylierung von Carbonylverbindungen mit 1 problemlos gelingt. Ausgehend von Ergebnissen von Still²⁾ und Fleming³⁾ untersuchten wir nun, ob bei der Umsetzung mit α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen eine gezielte 1,2- und/oder 1,4-Addition möglich ist. Besonders interessant wäre die 1,4-Addition, da sie einen bequemen Zugang zu β -Silylketonen ergeben würde, die als maskierte Enone wertvolle präparative Bausteine darstellen.



Die in der Tabelle angegebenen Ergebnisse zeigen, daß die 1,2-Addition bei Raumtemperatur in Et₂O glatt und mit guten Ausbeuten abläuft. Umsetzung bei -78°C ergibt die gewünschten 1,4-Additionsprodukte mit allerdings schlechten

Ausbeuten. Führt man die Reaktion hingegen in THF oder DME aus ergeben sich auch hier durchweg gute Ausbeuten.

TABELLE (Reaktionszeit: 1 h, Enon/1 = 3/1 - 3/1,5)

Enon	Ausbeute <u>a</u> (%)	Ausbeute <u>b</u> (%)
<u>2</u> : R = CH ₃ R' = R'' = H	-	-
<u>3</u> : R = CH ₃ R' = R'' = CH ₃	85	85
<u>4</u> : R = R'' = H R' = C ₆ H ₅	83	-
<u>5</u> : R' = H R = R'' = -(CH ₂) ₃ -	90	79
<u>6</u> : R = CH ₃ , R'' = H R' = SiMe ₃	91	-
<u>7</u> : HC≡C-CO-CH ₃	-	Me ₃ Si H > C=C < H CO-CH ₃ 72

Die Verbindungen 3b, 5b und 7b sind aus der Literatur bekannt. Für 3-6a wurden folgende spektroskopischen Daten ermittelt:

3a: IR: 3560, 690, 620 MS: 172 (M⁺), 157, 139, 99, 82, 73, 67
NMR: quintett 5,14(1H) J=1, d 1,84(3H) J=1, d 1,71 (3H) J=1
s 1,30(3H), s 0,05(9H)

4a: IR: 3650, 1600, 690, 620 NMR: m 7,45-7,20(5H), d 6,49(1H) J=16,
dd 6,43(1H) J=16;5, d 4,30(1H) J=5, s 0,12(9H)

5a: IR: 3600, 1245, 900, 690, 630 MS: 170(M⁺), 97,96,79,73
NMR: ddd 5,85(1H) J=10;5;2,5 m 2,13-1,55(6H), s 0,05(9H) dm 5,72(1H) J=10

6a: IR: 3550, 1600, 690, 660, 615 MS: 216(M⁺), 201, 143, 133, 113, 73
NMR: d 6,15(1H) J=19, d 5,59(1H) J=19, s 2,29(3H), s 0,06(9H), s 0,01(9H)

DANK

Unser Dank gilt Herrn Prof. F.Bohlmann, der diese Arbeit ermöglichte sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der chemischen Industrie, die uns finanziell unterstützten.

LITERATUR

- 1) L.Rösch, G.Altner, W.H.Otto; Angew.Chem.Int.Ed. 20, 581 (1981)
- 2) W.C.Still, J.Org.Chem. 41, 3063 (1976)
- 3) I.Fleming, D.J.Ager, Chem.Comm. 276 (1980)
- 4) 3b, 5b: J.Dunogues, A.Ekouya, R.Calas, N.Duffaut,
J.Organomet.Chem. 87, (1975) 151
7b: A.G.Brook, J.M.Duff, Can.J.Chem. 51 (1973) 2024

(Received in Germany 13 August 1982)