

ZUR EINSCHIEBUNG VON KOHLENMONOXID ZWISCHEN ELEMENT-LITHIUM-BINDUNGEN

I. REAKTIONEN VON LITHIUMALKYLEN UND LITHIUMPHENYL MIT KOHLENMONOXID

PETER JUTZI UND FRIEDRICH-WILHELM SCHRÖDER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 26. März 1970)

SUMMARY

Up to molar amounts of carbon monoxide can be inserted into the Li-C-bond of organolithium compounds. Quantitative measurements of the CO-absorption and further reactions elucidate the respective reaction pathways. The reactions with phenyl- and butyllithium can be used for the synthesis of β -ketosilanes, whereas the product from the reaction of CO with tert-butyllithium is an agent for direct nucleophilic acylation.

ZUSAMMENFASSUNG

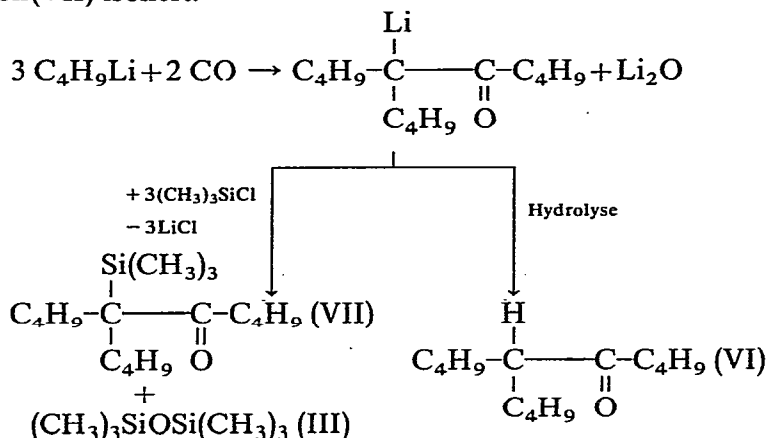
Zwischen Li-C-Bindungen in Lithiumorganylen lassen sich bis zu molare Mengen Kohlenmonoxid einschieben. Quantitative Messungen der CO-Absorption sowie weitere Umsetzungen der Reaktionslösungen erlauben einen Einblick in den jeweiligen Reaktionsablauf. So können die Reaktionen von Phenyl- und Butyllithium zur Synthese von neuen β -Ketosilanen angewandt werden, während das durch Umsetzung von tert-Butyllithium mit CO entstehende Produkt ein Agens zur direkten nucleophilen Acylierung darstellt.

EINLEITUNG

Lithiumorganyle reagieren bereits bei tiefer Temperatur exotherm mit CO. Diese Beobachtung machte Wittig¹ schon im Jahre 1940, als er aus dem Reaktionsprodukt der Umsetzung von Phenyllithium mit CO nach Hydrolyse Diphenylacetophenon isolieren konnte, während andererseits Ryang² die Reaktion von Alkyl- und Aryllithiumverbindungen zur Synthese von Dialkyl- und Diarylketonen ausnutzte.

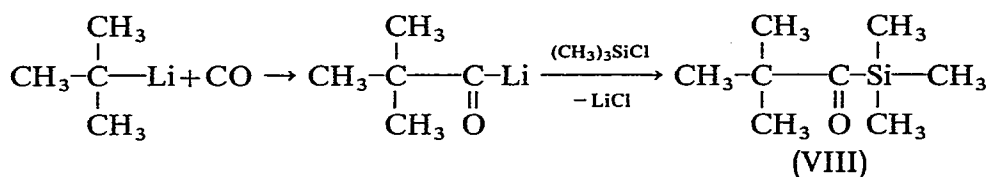
Im Rahmen unserer Arbeiten über Reaktionen von CO mit Element-Lithium-Bindungen untersuchten wir auch die Umsetzungen mit Lithiumorganylen, wobei wir diese bei Raumtemperatur mit unter geringem Überdruck stehendem CO zur Reaktion brachten und die CO-Absorption volumetrisch quantitativ verfolgten. Zur Identifizierung wurden die jeweiligen Reaktionsprodukte der Hydrolyse sowie der

methylchlorsilan neben Hexamethyldisiloxan (III) noch 6-(Trimethylsilyl)-6-butyl-5-decanon(VII) isoliert.



Dass bei dieser Reaktion kein Trimethylbutylsilan gebildet wird, steht im Einklang mit der im Vergleich zum Phenyllithium höheren CO-Absorption.

Unter den von uns gewählten Bedingungen wird die heftigste Reaktion mit einer tert-Butyllithium/Hexan-Lösung beobachtet, welche in kurzer Zeit molare Mengen CO unter Einschiebung zwischen die Li-C-Bindung absorbiert und sich dabei tiefrot färbt:



Das entstehende Pivaloyllithium stellt ein Agens zur direkten nucleophilen Acylierung³ dar. Nach Umsetzung mit Trimethylchlorsilan kann man—allerdings in geringer Ausbeute—das bereits bekannte Pivaloyltrimethylsilan(VIII)⁴ isolieren. Vermutlich verhindern in diesem Fall sterische und induktive Effekte eine weitere Reaktion am elektrophilen Carbonyl-Kohlenstoffatom. Versuche, nach dieser Methode auch Bis(α-acyl)silane herzustellen, schlugen fehl.

Eine ätherische Methyllithium-Lösung absorbiert zwar bis zu 50% der molaren Menge CO, doch gelingt es nicht, eindeutige Reaktionsprodukte nach der Hydrolyse oder nach Umsetzung mit Trimethylchlorsilan zu isolieren.

Bei β-Ketosilanen ist die Lage der C=O-Valenzschwingung von besonderem

TABELLE 1

IR- UND ¹H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN (V) UND (VII)

Verb.	ν(C=O) (cm ⁻¹)	δ(C ₆ H ₅) (Hz) ^a	δ(C ₄ H ₉) (Hz) ^a	δ[Si(CH ₃) ₃] (Hz) ^a
(V)	1642	417–462 (M)		4
(VII)	1698		32–145 (M)	3

^a Werte in Hz von TMS zu niedrigeren Feldstärken.

Interesse⁵. Die für (V) und (VII) gefundenen Werte lassen sich gut in die bekannten spektroskopischen Reihen einordnen. Die ¹H-NMR-Spektren dieser Verbindungen bestätigen die geforderten Strukturen.

EXPERIMENTELLES

Alle Versuche wurden unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff bzw. Argon) und mit getrockneten, Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Das in einem Gasometer unter geringem Überdruck (etwa 1 m Wassersäule) stehende Kohlenmonoxid wurde mit einer alkalischen Pyrogallol-Lösung von Sauerstoff- und Kohlendioxidspuren befreit, mit Silicagel und Phosphorpentoxid getrocknet und anschliessend mit den in einer Schüttelente befindlichen Lithiumorganylen zur Umsetzung gebracht.

1. Phenyllithium und CO

180 ml einer Phenyllithium/Hexan-Lösung [0.13 Mol] behandelt man wie oben beschrieben mit CO. Die Lösung erwärmt sich und nimmt schon nach geringer CO-Absorption eine rote Farbe an; im weiteren Verlauf der Reaktion scheidet sich ein graubrauner Niederschlag aus der Lösung ab. Nach 5 Std. sind ca. 1450 cm³ CO absorbiert, die Umsetzung ist damit beendet. Man überführt die Suspension in einen Tropftrichter und behandelt sie wie unter (a) und (b) beschrieben.

(a). *Hydrolyse*. Unter Eiskühlung gibt man obige Suspension zu 100 ml H₂O, wobei ein kristallines Produkt (7.6 g, 86% d.Th.) ausfällt, welches nach Umkristallisieren aus Äthanol als (I) identifiziert werden kann. Schmp.: 136–138°. (Gef.: C, 87.8; H, 5.78; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 274. C₂₀H₁₆O ber.: C, 88.21; H, 5.92%; Mol.-Gew., 272.34.) Aus dem Destillat der organischen Phase kann (II) spektroskopisch nachgewiesen werden.

(b). *Umsetzung mit Trimethylchlorsilan*. Zu einer Lösung von 14.1 g (CH₃)₃SiCl (0.13 Mol) in 100 ml Diäthyläther tropft man unter Rühren obige Suspension und erhitzt nach vollendeter Zugabe noch 1 Std. am Rückfluss. Vom ausgefallenen LiCl (5.3 g) wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand einer fraktionierten Destillation bzw. Sublimation unterworfen. 99–101°: 1.3 g (III) [12.3%, alle Ausbeuten bezogen auf eingesetztes (CH₃)₃SiCl]; 18–31°/0.5 mm: 5.13 g (IV) (26.3%); 50°/0.5 mm: 0.3 g Diphenyl; 128–137°/0.5 mm: 6.8 g (V) (15%), Schmp.: 74–76°. (Gef.: C, 79.6; H, 6.87; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 336. C₂₃H₂₄OSi ber.: C, 80.15; H, 7.02%; Mol.-Gew., 344.53.)

2. Butyllithium und CO

Analog zu 1. behandelt man 100 ml einer Butyllithium/Hexan-Lösung (0.23 Mol) mit CO, wobei sich die Lösung sofort tiefrot färbt. Nach Absorption von ca. 4100 cm³ CO ist die Reaktion beendet.

(a). *Hydrolyse*. Man hydrolysiert obige Reaktionslösung mit Eiswasser unter Rühren; nach Extraktion der wässrigen Phase mit 2 Portionen zu je 50 ml Äther werden die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und anschliessend fraktioniert. 67–70°/3 mm: 8.17 g (VI) (51% d.Th.). (Gef.: C, 78.7; H, 12.83; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 212. C₁₄H₂₈O ber.: C, 78.24; H, 13.29%; Mol.-Gew., 212.37.)

(b). *Umsetzung mit Trimethylchlorsilan*. Zu einer Lösung von 25 g Trimethyl-

chlorsilan (0.23 Mol) in 200 ml Diäthyläther tropft man unter Rühren obige Reaktionslösung und erhitzt anschliessend 1 Std. am Rückfluss. Vom ausgefallenen Lithiumchlorid (9.5 g) wird abgefrittet und nach Abziehen der Lösungsmittel der Rückstand fraktioniert. 30°/3 mm: 3.0 g (III) [16%, bezogen auf $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$]; 91–95°/1 mm: 8.13 g (VII) (37%). (Gef.: C, 71.9; H, 12.50; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 276. $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{OSi}$ ber.: C, 71.75; H, 12.75%; Mol.-Gew.: 284.56.)

3. *tert*-Butyllithium und Kohlenmonoxid

Unter merklicher Erwärmung absorbieren 100 ml einer *tert*-Butyllithium/Hexan-Lösung (0.09 Mol) in kurzer Zeit ca. 2000 cm³ Kohlenmonoxid, wobei sich die Lösung dunkelrot verfärbt.

(a). *Umsetzung mit Trimethylchlorsilan*. Man überführt die Reaktionslösung in einen Tropftrichter, gibt langsam zu in 25 ml Diäthyläther und 50 ml THF vorgelegtem Trimethylchlorsilan (9.78 g = 0.09 Mol) und erhitzt 4 Stdn. unter Rückfluss. Vom ausgefallenen Lithiumchlorid wird abfiltriert, das gelbe Filtrat im Ölpumpenvakuum in eine Kühlfalle abgezogen und anschliessend unter vermindertem Druck fraktioniert. 76–79°/66 mm: 2.3 g (VIII) (16.1% d.Th.). (Gef.: C, 59.6; H, 11.40; Mol.-Gew., 165. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{OSi}$, ber.: C, 60.69; H, 11.46%; Mol.-Gew., 158.32.) IR- und ¹H-NMR-Spektren sind mit Literaturangaben identisch⁴.

DANK

Herrn Professor Dr. M. Schmidt möchten wir für die grosszügige Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung danken.

LITERATUR

- 1 G. WITTIG, *Angew. Chem.*, 53 (1940) 241, Fussnote (58).
- 2 M. RYANG UND SH. TSUTSUMI, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 35 (1962) 112.
- 3 D. SEEBACH, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 690.
- 4 E. J. COREY, D. SEEBACH UND R. FREEDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 434.
- 5 A. G. BROOK, *Advan. Inorg. Chem.*, 7 (1967) 146.

J. Organometal. Chem., 24 (1970) 1–5