Journal of Organometallic Chemistry, 150 (1978) 21—26
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ALUMINIUMALKYLE MIT HETEROATOMEN

VII *. ÜBER REAKTIONEN VON NITRILEN MIT TRIS(3-TRIMETHYLSILYL-PROPYL)ALUMINIUM

GEORG SONNEK *, KARL-GUNTER BAUMGARTEN, HEINZ REINHECKEL,

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

STANISLAW PASYNKIEWICZ and KAZIMIERZ B. STAROWIEYSKI

Institut für Organische Chemie und Technologie der Technischen Universität Warschau, 00-62-Warschau, Koszykowa 75 (Polen)

(Eingegangen den 23. November 1977)

Summary

Aliphatic nitriles react with tris(3-trimethylsilylpropyl)aluminium forming 1-trimethylsilyl-alkan-4-ones upon hydrolysis while benzonitrile is reduced to benzaldehyde even at room temperature. The properties of the complex and the course of the reaction have been investigated spectroscopically.

Zusammenfassung

Aliphatische Nitrile ergeben bei der Umsetzung mit Tris(3-trimethylsilyl-propyl)aluminium unter Alkylübertragung und anschliessender Hydrolyse die 1-Trimethylsilyl-alkan-4-one, Benzonitril dagegen schon bei Raumtemperatur unter H-Übertragung Benzaldehyd. Das Komplexverhalten und der Reaktionsablauf werden spektroskopisch untersucht.

Einleitung

Tris(3-trimethylsilyl-propyl)aluminium (I) reagiert mit aliphatischen Säurechloriden in Gegenwart von $AlCl_3$ in guten Ausbeuten zu den 1-Trimethylsilyl-alkan-4-onen (V) [1]. Aromatische Säurechloride neigen dagegen stark zur Bildung acylierter Nebenprodukte [2]. Die Darstellung sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen siliciumfreien Ketone gelingt aber glatt durch Um-

* VI. Mitteilung s. Lit. [15].

setzung von Nitrilen mit Alkylaluminium-Verbindungen [3—6]. In der folgenden Arbeit war für uns daher das Komplex- und Reaktionsverhalten verschiedener Nitrile II gegenüber Tris(3-trimethylsilyl-propyl)aluminium (I) von Interesse. Neben der Aufklärung des Reaktionsmechanismus mit Hilfe der IR- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie wird vor allem die Möglichkeit der Synthese auch aromatischer Silylalkanone untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Untersuchung des Komplex- und Alkylierungsverhaltens wurden Nitrile wie Aceto- II a, Propio- IIb, Lauro- IIc sowie Benzonitril IId mit I [7] in verschiedenen Molverhältnissen und bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen umgesetzt. Für alle Gemische wird bei Raumtemperatur sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum eine Komplexbildung angezeigt, wobei die Absorptionsbande des Donators Nitril II erwartungsgemäss zu höheren Wellenzahlen verschoben wird [8]. Im Raman-Spektrum zeigt Benzonitril IId eine Verschiebung der Nitrilbande um +40 cm^{-1}, beim Lauronitril IIc ist dagegen infolge der Fluoreszenz der langen Alkylkette eine Messung der Absorption der Nitrilbande sehr erschwert. Daher werden im folgenden ausschliesslich die IR-Daten diskutiert. Beim Benzonitril IId beträgt die Verschiebung im IR-Spektrum +38 cm^{-1} und bei den aliphatischen Nitrilen IIa—IIc 45—47 cm^{-1} (Tab. 1).

In den Molverhältnissen 1 : 1 und 1 : 2 treten die gleichen Verschiebungen auf, im Molverhältnis 1 : 2 ist die Komplexbildung nahezu vollständig. Es liegt also ein Gleichgewicht vor, welches bei einem Überschuss von I nach rechts verschoben wird.

$$[(CH_3)_3Si(CH_2)_3]_3\,Al + N{\equiv}CR \rightleftharpoons [(CH_3)_3Si(CH_2)_3]_3\,Al \leftarrow N{\equiv}CR \qquad (1)$$

(I) (II) (III)

a, R = CH_3; b, R = C_2H_5; c, R = $C_{11}H_{23}$; d, R = C_6H_5

Die Komplexe III haben entsprechend der *sp*-Hybridisierung des N-Atoms einen Winkel C—Al—N von 180° und sind damit linear [8—10]. Sie werden in der Wärme unter Bildung der Ketimin-Struktur umgelagert (Gl. 2). Das wird durch eine Absorptionsbande der C=N-Doppelbindung zwischen 1600 und 1700 cm^{-1} [10,11] nachgewiesen. Diese Umlagerung erfolgt bevorzugt im Molverhältnis 1 : 2, das zweite Mol I könnte dabei nach der Reaktion, wie in IV wiedergegeben, als EDA-Komplex gebunden sein [4,5] (Gl. 2).

TABELLE 1

1 : 2-KOMPLEXE VON NITRILEN IIa—d MIT I (Gl. 1). VERSCHIEBUNGEN DER IR-FREQUENZEN ν(C≡N) (cm^{-1})

II	R	ν(C≡N) fr.	ν(C≡N) com. (III)	$\Delta\nu^a$
a	CH_3	2247	2292	+45
b	C_2H_5	2252	2298	+46
c	$C_{11}H_{23}$	2250	2297	+47
d	C_6H_5	2232	2270	+38

[a] $\Delta\nu = \nu$(C≡N) com. — ν(C≡N) fr.

$$[(CH_3)_3Si(CH_2)_3]_3\,Al \leftarrow IN{\equiv}CR \xrightarrow{[(CH_3)_3Si(CH_2)_3]_3\,Al}$$

(III)

$$(CH_3)_3Si(CH_2)_3\underset{R}{}C{=}N\begin{matrix}Al[(CH_2)_3Si(CH_3)_3]_2\\ Al[(CH_2)_3Si(CH_3)_3]_3\end{matrix} \qquad (2)$$

(IV)

Die C=N-Absorptionsbande liegt bei den kürzerkettigen Alkylgruppen IIa und IIb um 1670 cm^{-1}, während das längerkettige Laurylderivat IIc die C=N-Bande im niederwelligeren Bereich (1659 cm^{-1}) aufweist, ν(C=N): IVa, 1669; IVb, 1671; IVc 1659 cm^{-1}.

Die Umlagerung lässt sich mit Hilfe der IR-Spektroskopie zeitlich verfolgen. Lauronitril IIc, das sowohl eine starke Bande für die Nitril- als auch für die Ketimin-Gruppe zeigt, lagert sich bei einer Temperatur von 80°C innerhalb von 5 Stunden in das Ketimin IVc um. Die Intensität der komplexen Nitrilbande verringert sich dabei unter gleichzeitiger Zunahme der Intensität der Ketiminbande (Fig. 1).

Nach der Hydrolyse der Ketimine IVa—IVc können die entsprechenden 1-Trimethylsilyl-alkan-4-one (V) isoliert werden (Gl. 3) (Tab. 2).

$$(CH_3)_3Si(CH_2)_3\underset{R}{}C{=}N\begin{matrix}Al[(CH_2)_3Si(CH_3)_3]_2\\ Al[(CH_2)_3Si(CH_3)_3]_3\end{matrix} \xrightarrow{\text{Hydrolyse}} (CH_3)_3Si(CH_2)_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}R \qquad (3)$$

(IVa—IVc) (Va—Vc)

Die Identifizierung der 1-Trimethylsilyl-alkan-4-one (V) erfolgt neben der Gaschromatographie mittels IR- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie (Tab. 2) sowie massenspektrometrisch [12].

Damit reagieren die aliphatischen Nitrile IIa—IIc mit I im Molverhältnis 1 : 2 und bei 80°C analog den Trialkylaluminium-Verbindungen unter Bildung der Ketone [3,4], wobei für die Alkylierung des Nitril-C-Atoms nur eine von 6 Silylpropyl-Gruppen ausgenutzt wird.

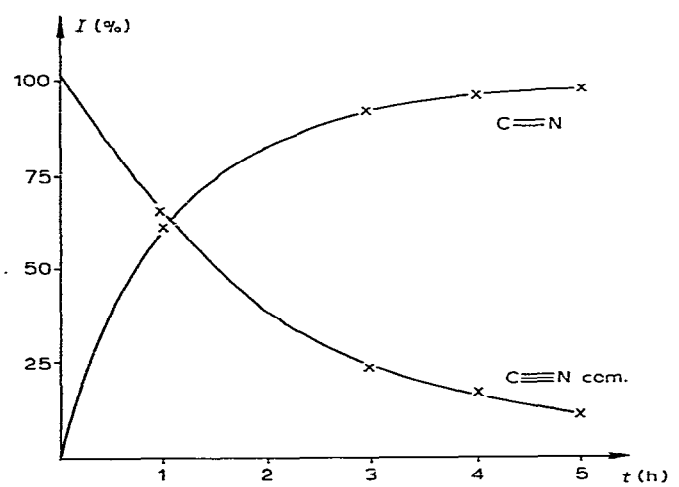


Fig. 1. IR-Intensitäten der Umlagerung von Lauronitril IIc mit I im Molverhältnis 1 : 2 bei 80°C.

TABELLE 2

UMSETZUNG VON ALIPHATISCHEN NITRILEN IIa—IIc MIT I ZU Va—Vc (Gl. 3)

V	R	Kp. (°C/Torr)	Ausbeute (%)	IR ν(CO) (cm^{-1})	^{1}H-NMR τ(ppm)	
					CH_3Si	CH_2CO
a	CH_3	66—67/10	19	1719	9.98	7.61
b	C_2H_5	78—82/15	68	1712	9.99	7.63—7.66
c	$C_{11}H_{23}$	140—143/0.5	90	1711	9.99	7.66—7.70

Im Unterschied zu den aliphatischen Nitrilen IIa—IIc reagiert Benzonitril IId mit I im Molverhältnis 1 : 2 und bei 80°C nicht zum Keton. Bei dieser Reaktion dominiert die H-Übertragung unter Reduktion des Nitrils, die bei Reaktionen mit Triethylaluminium erst bei Temperaturen über 100°C auftritt [13]. Die Umlagerung des Komplexes IIIa lässt sich mit Hilfe der IR-Spektroskopie zeitlich verfolgen (Fig. 2). Innerhalb von 5 Stunden bildet sich das Aldimin VI, gekennzeichnet durch die Zunahme der Intensität der C=N-Bande bei 1636 cm^{-1} unter gleichzeitiger Abnahme der Intensität der komplexen Nitril-Bande.

$$[(CH_3)_3Si(CH_2)_3]_3\,Al \leftarrow |N{\equiv}CC_6H_5 \xrightarrow{[(CH_3)_3Si(CH_2)_3]_3\,Al}$$

(IIId)

$$\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}N\!<\!\begin{matrix} Al[(CH_2)_3Si(CH_3)_3]_2 \\ Al[(CH_2)_3Si(CH_3)_3]_3 \end{matrix} + (CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2 \qquad (4)$$

(VI) (VII)

Infolge der H-Übertragung wird dabei Trimethylallylsilan VII abgespalten. Das Trimethylallylsilan VII ist im ^{1}H-NMR-Spektrum durch die Protonen der Doppelbindung bei τ 5 ppm sowie im IR-Spektrum als Schulter nahe der sehr starken C=N-Bande bei 1636 cm^{-1} nachweisbar.

Erstaunlicherweise findet diese Umlagerung unter H-Übertragung auch bei Raumtemperatur statt, allerdings in entsprechend längerer Zeit. Im Molverhält-

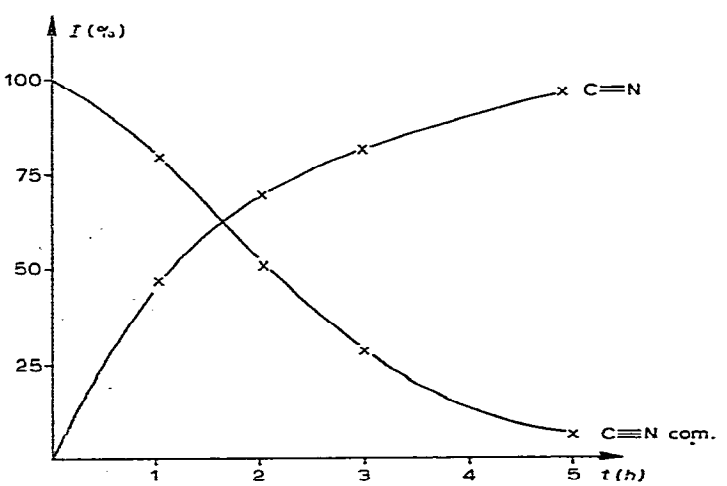


Fig. 2. IR-Intensitäten der Umlagerung von Benzonitril IId mit I im Molverhältnis 1 : 2 bei 80°C.

TABELLE 3

REDUKTION VON BENZONITRIL IId DURCH I ZU BENZALDEHYD VIII

Molverhältnis	Temperatur (°C)	Zeit (h)	Ausbeute an C_6H_5CHO VIII (%)
1 : 1	20	1400	8
1 : 2	20	350	31
1 : 1	80	5	48
1 : 2	80	5	82

nis 1 : 2 erfolgt diese Reaktion im Verlauf von 350 Stunden zu 30% bzw. bei 1 : 1 in 1400 Stunden zu 8% (Tab. 3). Die IR-Spektren weisen dabei eine deutliche Intensitätszunahme der Aldimin-Bande bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität der komplexen Nitrilbande auf (Fig. 3). VII ist im ^{1}H-NMR-Spektrum ebenfalls nachweisbar. Nach der Hydrolyse wird in allen Fällen neben unumgesetzten Benzonitril Benzaldehyd VIII gefunden (Gl. 5) (Tab. 3).

$$\text{VI} \xrightarrow{\text{Hydrolyse}} \underset{\text{(VIII)}}{C_6H_5{-}C{<}^{O}_{H}} \qquad (5)$$

Das reduktive Verhalten von I gegenüber Benzonitril IId kann damit nicht durch die Bildung von Bis(3-trimethylsilyl-propyl)aluminiumhydrid und die anschliessende Al—H-Addition an die C≡N-Bindung erklärt werden, da dies auch bei Raumtemperatur in grösserem Umfang auftritt. Die H-Übertragung erfolgt hierbei offensichtlich bereits bei 20°C nach Komplexbildung über einen energetisch günstigen cyclischen Übergangszustand.

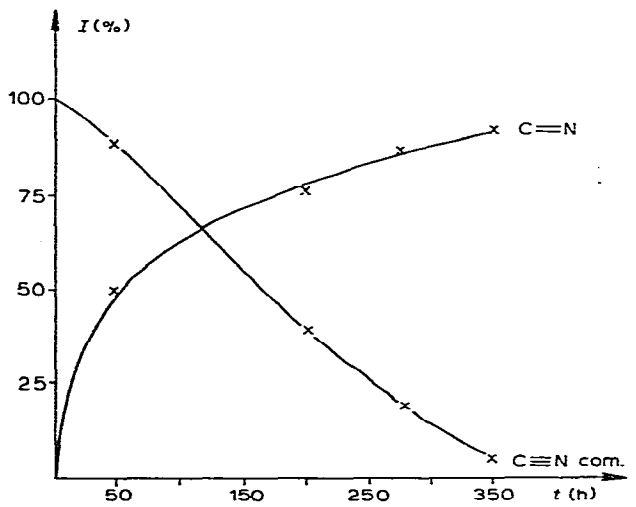
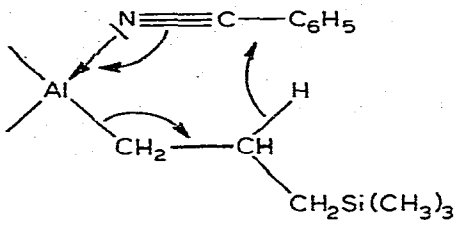


Fig. 3. IR-Intensitäten der Umlagerung von Benzonitril IId mit I im Molverhältnis 1 : 2 bei 20°C.



Experimentelles

Sämtliche Operationen wurden infolge der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit von I bzw. der Ketimine unter strengsten anaeroben Bedingungen und Reinststickstoff als Schutzgas durchgeführt. Das verwendete Benzol wurde ketyliert.

Die IR-Spektren wurden an einem UR-20-Spektrophotometer der Firma VEB Carl Zeiss Jena angefertigt. Die Aufnahme der ^{1}H-NMR-Spektren erfolgte an einem 60 MHz-Gerät der Firma Varian des Typs A-60 A, die der Massenspektren an einem Massenspektrometer CH-6 der gleichen Firma bei 70 eV. Als Lösungsmittel diente Benzol, die Konzentration betrug ca. 3% (τ(Benzol) 2.7 ppm). Für die Messungen der Raman-Spektren stand ein Coderg-Gerät Typ PHO (Frankreich) mit einem Argon Laser (200 mW 4880 Å) Modell 165 (U.S.A.) zur Verfügung.

Die Gaschromatogramme wurden an einem GC-Gerät Varian 1445-1 mit Flammenionisationsdetektor an den Säulen Porapak R 1.5 m × 1/8" und Carbowax—Terephthal 1.5 m × 1/8" aufgenommen.

Umsetzung zu den 1-Trimethylsilyl-alkan-4-onen V. Zu 0.02 Mol I in 30 ml Benzol werden 0.01 Mol aliphatisches Nitril II in 20 ml Benzol gegeben. Dieses Gemisch wird 5 Stunden bei 80°C gerührt. Danach erfolgt bei 0°C durch Zugabe von 100 ml 10%ige NH_4Cl-Lösung die Hydrolyse des Reaktionsproduktes. Mit Et_2O wird extrahiert. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel werden die 1-Trimethylsilyl-alkan-4-one V durch Destillation isoliert (Tab. 2).

Umsetzung zu Benzaldehyd (VIII). Zu 9 g (0.024 Mol) I in 30 ml Benzol werden 1.2 g (0.012 Mol) Benzonitril IId in 20 ml Benzol getropft. Das Reaktionsgemisch wird bei 80°C 5 Stunden gerührt und anschliessend aufgearbeitet. Ausbeute: 0.9 g Benzaldehyd (82% d. Th.)

Literatur

1 G. Sonnek, K.-G. Baumgarten und H. Reinheckel, J. Organometal. Chem., 142 (1977) 23.
2 unveröffentlichte Ergebnisse
3 S. Pasynkiewicz und K.B. Starowieyski, Roczniki Chem., 38 (1964) 331.
4 H. Reinheckel und D. Jahnke, Chem. Ber., 97 (1964) 2661.
5 S. Pasynkiewicz und W. Kuran, Roczniki Chem., 39 (1965) 1199.
6 S. Pasynkiewicz, K.B. Starowieyski und Z. Rzepkowska, J. Organometal. Chem., 10 (1967) 527.
7 G. Sonnek, H. Reinheckel und K.-G. Baumgarten, J. Prakt. Chem., 318 (1976) 756.
8 K.B. Starowieyski und S. Pasynkiewicz, Roczniki Chem., 40 (1966) 47.
9 S. Pasynkiewicz und W. Kuran, Roczniki Chem., 39 (1965) 979.
10 J.E. Lloyd und K. Wade, J. Chem. Soc. London, (1965) 2662.
11 J.R. Jennings, J.E. Lloyd und K. Wade, J. Chem. Soc. London, (1965) 5083.
12 in Vorbereitung.
13 S. Pasynkiewicz und S. Maciaszek, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim., (1965) 1118.
14 K. Ziegler, K. Schneider und J. Schneider, Liebigs Ann. Chem., 623 (1959) 9.
15 G. Sonnek und E. Dinjus, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.