

Leonhard Birkofer und Erich Krämer

Notiz über eine einfache Synthese von Trimethylbrom- und -jodsilan¹⁾

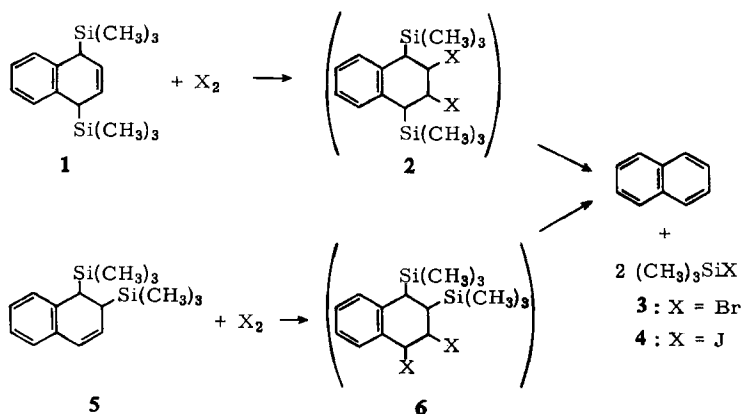
Aus den Instituten für Organische Chemie der Universitäten Düsseldorf und Köln²⁾

(Eingegangen am 4. März 1967)

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über die Reaktionen der C–Si-Bindungen³⁾ interessierten uns 1.4-Bis-trimethylsilyl-1.4-dihydro- (**1**) und 1.2-Bis-trimethylsilyl-1.2-dihydronaphthalin (**5**)⁴⁾, die bei der Umsetzung von Naphthalin mit Natrium und Trimethylchlor-silan erhalten wurden. Läßt man auf die Mischung von **1** und **5** Brom oder Jod einwirken, entstehen bereits in der Kälte unter Rückbildung von Naphthalin die Trimethylsilylhalogenide. Auf diese Weise konnten wir Trimethylbrom- (**3**) bzw. Trimethyljodsilan (**4**) in 85- bzw. 91-proz. Ausbeute gewinnen.

Zur Synthese von **3** und **4** brauchen **1** und **5** weder getrennt noch von Nebenprodukten befreit zu werden. Die bisher bekannten Verfahren⁵⁾ zur Gewinnung von **3** und **4** erfordern stets die Isolierung von Zwischenprodukten.

Bei unserer Umsetzung handelt es sich wahrscheinlich um eine Halogenaddition an die Doppelbindung der Disilyl-dihydronaphthaline **1** und **5** unter Bildung der Zwischenprodukte **2** und **6** mit anschließender β -Eliminierung des jeweiligen Trimethylhalogensilans. Der



¹⁾ XXXII. Mittell. über siliciumorganische Verbindungen; XXXI. Mittell.: *L. Birkofer und M. Franz*, Chem. Ber. 100, 2681 (1967).

²⁾ Derzeitige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität, 5 Köln, Zülpicher Straße 47.

³⁾ *L. Birkofer, A. Ritter und H. Wieden*, Chem. Ber. 95, 971 (1962); *L. Birkofer, A. Ritter und H. Uhlenbrauck*, ebenda 96, 3280 (1963); *L. Birkofer und M. Franz*, ebenda 100, 2681 (1967).

⁴⁾ *D. R. Weyenberg und L. H. Toporcer*, J. org. Chemistry 30, 943 (1965).

⁵⁾ *C. Eaborn*, Organosilicon Compounds, S. 167, Butterworths Scientific Publications, London 1960.

glatte Verlauf der Eliminierungsreaktion beruht einerseits auf der Aromatisierungstendenz der Zwischenprodukte **2** und **6** und andererseits auf der Labilität der C–Si-Bindung mit β -ständigem Halogen. Bekanntlich zerfällt auch Triäthyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-silan leicht in Triäthylchlorosilan und Äthylen⁶⁾.

Dem Verband der *Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, sowie den *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen, danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Trimethylbrom- und -jodsilan (3 und 4): Unter Stickstoff werden in die Lösung von 32 g (0.25 Mol) *Naphthalin* in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran (THF) unter Rühren 14 g (0.6 g-Atom) *Natrium* in Form 1 ccm großer Stücke eingetragen, worauf die Mischung eine tiefgrüne Färbung annimmt. Nach ca. $\frac{1}{2}$ Stde. tropft man — zu Beginn unter Kühlung mit Eiswasser — 54 g (0.5 Mol) *Trimethylchlorosilan* so langsam zu, daß die Grünfärbung stets erhalten bleibt. Nach 2–3 Stdn. dekantiert man von überschüss. Natrium ab, gibt einige ccm Wasser zu und schüttelt kräftig, damit sich das schwer filtrierbare Natriumchlorid zusammenballt. Nach Filtration wird zunächst bei Normaldruck, später i. Vak. (15 Torr) soweit eingengt, bis *Naphthalin* im Kühler zu kristallisieren beginnt.

Nach Angaben von *Weyenberg* und *Toporcer*⁴⁾ liegen etwa 40 g (0.15 Mol) einer Mischung von **1** und **5** vor (Ausb. etwa 58%). Hierzu werden unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise 24 g (0.15 Mol) *Brom* bzw. 38 g (0.15 Mol) *Jod* in Portionen gegeben. Wegen der Heftigkeit der Reaktion läßt man das Brom langsam an der Kolbenwand herabfließen. Die anschließende Fraktionierung der Reaktionsmischung über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne liefert 37.1 g (85%) *Trimethylbromsilan (3)* vom Sdp. 80° (Lit.⁷⁾: 80°) bzw. 53.6 g (91%) *Trimethyljodsilan (4)* vom Sdp. 108° (Lit.⁸⁾: 107°).

3: C₃H₉BrSi (153.1) Ber. C 23.53 H 5.92 Br 52.20 Gef. C 23.69 H 6.07 Br 52.09

4: C₃H₉JSi (200.1) Ber. C 18.01 H 4.53 J 63.42 Gef. C 18.17 H 4.68 J 63.44

Die Verbindungen **3** und **4** wurden IR-spektroskopisch mit authent. Proben identifiziert. Charakteristische Absorptionen der Si(CH₃)₃-Gruppe bei 1250, 844 und 759/cm.

⁶⁾ I. c.⁵⁾, S. 133.

⁷⁾ I. c.⁵⁾, S. 177.

⁸⁾ *B. O. Pray, L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. T. Kerr, P. A. Di Giorgio und F. C. Whitmore*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 433 (1948).