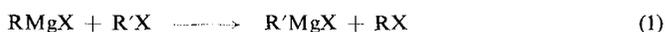


Joseph Grobe und Uwe Möller

Notiz zum Problem des Substituentenaustausches bei der Grignard-Alkylierung von Phenylsilanen^{*)}

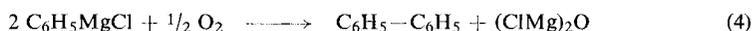
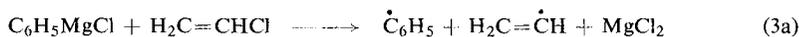
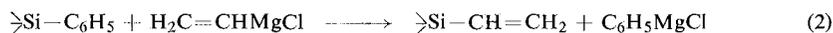
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität (Techn. Hochschule) Karlsruhe
(Eingegangen am 18. November 1969)

Nach systematischen Untersuchungen von *Zakharkin et al.*¹⁾ gehen Grignard-Verbindungen leicht Austauschreaktionen nach (1) ein:



Dabei nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels und in Abhängigkeit von $\text{R}'\text{X}$ ($\text{R}'\text{J} > \text{R}'\text{Br} > \text{R}'\text{Cl}$) ab. Die Austauschrichtung wird durch die Elektronegativität der Reste R und R' bestimmt; das Metall ist bestrebt, sich mit dem elektronegativeren Rest zu verbinden.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch die Beobachtung veranlaßt, daß bei der Vinylierung von Diphenyldichlorsilan mit Vinylmagnesiumchlorid beträchtliche Mengen (ca. 2 Mol-%) Biphenyl anfallen. Diese Nebenreaktion läßt sich durch die Annahme eines Austauschprozesses nach (2) und anschließende radikalische²⁾ oder oxydative³⁾ Zersetzung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ nach (3) bzw. (4) deuten:



Um zu prüfen, ob Gleichung (2) gilt oder ob andere Bestandteile der normalen Grignard-Lösung wesentlich am Austauschprozeß beteiligt sind, wurden einige gezielte Versuche durchgeführt (alle Versuche erwiesen sich als reproduzierbar):

I. Trimethylphenylsilan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, wurde mit einer *unfiltrierten* Lösung von CH_3MgJ in Di-n-butyläther bei Temperaturen zwischen 20 und 50° zur Reaktion gebracht. Als flüchtige Reaktionsprodukte wurden $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (10 mMol), $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ (3 mMol), Methan, Äthan und Äthylen identifiziert.

^{*)} Die vorliegende Notiz ist als Diskussionsbeitrag zum Thema „Austauschreaktionen bei Organometallverbindungen“ gedacht. Das behandelte Problem wird von uns experimentell nicht weiter verfolgt.

¹⁾ *L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin und K. A. Bilevitch, J. organomet. Chem.* **2**, 309 (1964).

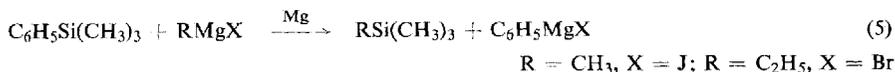
²⁾ *M. S. Kharasch, W. Goldberg und F. Mayo, J. Amer. chem. Soc.* **60**, 2004 (1938); *E. Späth, Mh. Chem.* **34**, 1965 (1913); *R. C. Fuson, J. Amer. chem. Soc.* **48**, 830, 2681, 2937 (1926); *E. Späth, Ber. dtsh. chem. Ges.* **60**, 702 (1927); *L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin und B. N. Strunin, J. organomet. Chem.* **4**, 349 (1965).

³⁾ *H. Wuyts, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **148**, 930 (1909).

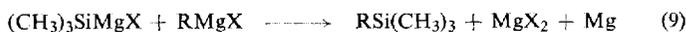
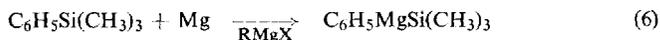
II. Die Umsetzung von $C_6H_5Si(CH_3)_3$ mit einer *filtrierten* Lösung von CH_3MgI in Di-n-butyläther führte selbst unter verschärften Bedingungen (Temperaturen bis 80°) nicht zur Bildung von $Si(CH_3)_4$ und $Si_2(CH_3)_6$. Als flüchtige Produkte wurden Methan, Äthylen und Propylen nachgewiesen.

III. Die Umsetzung von $C_6H_5Si(CH_3)_3$ mit einer *unfiltrierten* Lösung von C_2H_5MgBr in Di-n-butyläther lieferte in Analogie zu I. Trimethyläthylsilan (4 mMol) neben Äthan, Äthylen und Butan. $Si(CH_3)_4$ entstand bei dieser Reaktion nicht. Die Disproportionierung von $C_6H_5Si(CH_3)_3$ scheidet deshalb als Bildungsweg für $Si(CH_3)_4$ unter I. aus.

Aus den Versuchen I und II folgt, daß für den Austausch von Phenyl gegen Methyl bzw. Äthyl (Versuch III) ein Bestandteil der Grignard-Lösung mitverantwortlich sein muß, der durch Filtration abgetrennt werden kann. Auf Grund unserer Kenntnisse über die Löslichkeit von Grignard-Verbindungen in Di-n-butyläther kann es sich dabei nur um elementares Magnesium oder an der Oberfläche gebildete Magnesium-Subverbindungen handeln. Voraussetzung für den Austauschprozeß ist offenbar das System $RMgX/Mg$. Aktiviertes Magnesium allein bildet mit $C_6H_5Si(CH_3)_3$ (erhitzt in Di-n-butyläther, 80° , 140 Stdn.) kein $Si_2(CH_3)_6$. Die Austauschreaktion ist für die Umsetzungen I. und III. deshalb richtiger folgendermaßen zu formulieren:



Sie erfolgt unter dem katalytischen Einfluß des elementaren (möglicherweise besonders aktiven) Magnesiums. Ein Hinweis auf die Art der Beteiligung des Magnesiums am Reaktionsgeschehen ergibt sich aus der Bildung von $Si_2(CH_3)_6$ bei der Umsetzung I. In Analogie zur Si-Phenyl-Spaltung durch Alkalimetalle⁴⁾ erscheint folgender Reaktionsablauf möglich:



Als Bruttoumsatz dieser Reaktionsfolge ergibt sich der durch Magnesium katalysierte Substituentenaustausch nach (5).

Zwischenstufen des Typs R_3SiMgX konnten bei der Umsetzung von $(C_6H_5)_3SiCl$ ⁵⁾ und $(C_6H_5)_2R_2SiCl$ ⁶⁾ mit Cyclohexylmagnesiumbromid durch Folgereaktionen nachgewiesen werden. Silyl-Grignard-Verbindungen wurden außerdem bei Reaktionen bestimmter Arylsilane mit Magnesium in Tetrahydrofuran als Zwischenprodukte postuliert⁷⁾.

Die beschriebenen Untersuchungen und die hypothetische Formulierung des Reaktionsablaufs sind im Rahmen der bisher vorliegenden Ergebnisse anderer Autoren zu diskutieren. Über Austauschreaktionen zwischen Organosilanen und Grignard-Verbindungen liegt nach unserer Kenntnis nur der experimentelle Befund vor, daß zwischen Tetraphenylsilan und Phenylmagnesiumbromid in Äther ein geringer Austausch der Phenylgruppen (bei 100° in

⁴⁾ R. A. Benkeser und D. J. Forster, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4200, 5314 (1952).

⁵⁾ T. G. Selin und R. West, Tetrahedron [London] **5**, 97 (1959).

⁶⁾ A. G. Brooke und S. Wolfe, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1431 (1957).

⁷⁾ H. Gilman und W. Stendel, Chem. and Ind. **1959**, 1094.

5 Stdn. 0.1 %) beobachtet wird⁸⁾. Den Angaben ist nicht zu entnehmen, ob bei der Durchführung des Experiments die Anwesenheit von metallischem Magnesium ausgeschlossen wurde. Organolithiumverbindungen scheinen für Austauschreaktionen mit Arylsilanen wesentlich besser geeignet zu sein als Grignard-Verbindungen. Beschrieben sind Austauschprozesse für Arylsilanoole mit *n*-Butyllithium und für Methylphenylsilane der allgemeinen Formel $(C_6H_5)_nSi(CH_3)_{4-n}$ ($n = 4, 3, 2$) mit Methylolithium⁹⁾. In diesen Untersuchungen wird jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß CH_3MgX nicht zu einem nachweisbaren Austausch führt und im System $C_6H_5Si(CH_3)_3/LiCH_3$ kein Austausch von Phenyl gegen Methyl erfolgt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit Austauschreaktionen bei der Grignard-Alkylierung von Phenylsilanen immer dann zu rechnen ist, wenn die Umsetzung ohne vorherige Filtration des Grignard-Reagenz, d. h. bei Anwesenheit von elementarem Magnesium, vorgenommen wird. Über die Wirkungsweise des Magnesiums können sichere Aussagen nicht gemacht werden, da das Reaktionsgeschehen äußerst kompliziert ist. Das geht vor allem aus der Tatsache hervor, daß in geringen Mengen sogar Si-H-haltige Verbindungen, z. B. $(CH_3)_2SiH_2$, gebildet werden.

Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen von $C_6H_5Si(CH_3)_3$ mit CH_3MgJ bzw. C_2H_5MgBr wurden in einer geschlossenen Apparatur, bestehend aus einem 500-ccm-Drehhalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler und einem an das obere Ende des Kühlers angeschlossenen Fallensystem (zwei durch je zwei Hähne abschließbare Kühlfallen) durchgeführt.

Der Druckausgleich nach außen war über ein am Fallende angebrachtes Quecksilberventil möglich. Die Apparatur wurde mit Magnesiumspänen nach Grignard (Fa. Merck, Darmstadt) und Di-*n*-butyläther (getrocknet über Natrium und $LiAlH_4$) beschickt, mit trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff ausgespült, und die Grignard-Lösung wurde durch Zutropfen von CH_3J (Versuch I) bzw. C_2H_5Br (Versuch III) hergestellt. Durch den Tropftrichter wurde anschließend das $C_6H_5Si(CH_3)_3$ zugegeben. Bei Versuch II wurde die getrennt hergestellte Grignard-Lösung unter Stickstoff durch eine Glasfritte in den Reaktionskolben filtriert. Beim Erhitzen des Gemisches bis auf 80° (Reaktionszeiten zwischen 80 und 120 Stdn.) wurde ein Teil des Inertgases durch die gebildeten flüchtigen Verbindungen verdrängt. Die flüchtigen Produkte wurden in den mit Trockeneis/Methanol gekühlten Fallen kondensiert. Um die Reaktionsprodukte vollständig in den Kühlfallen zu sammeln, wurde nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 20° das Fallensystem auf -196° gekühlt und die Apparatur auf 10^{-3} Torr evakuiert. Das abgeschlossene Fallensystem wurde dann mit einer Vakuumapparatur nach Stock¹⁰⁾ verbunden und eine Grobfractionierung in zwei Anteile vorgenommen. In der bei $-126^\circ/10^{-3}$ Torr (Methylcyclohexan-Bad) flüchtigen Fraktion ließen sich bei Versuch I Methan, Äthan und Äthylen, bei Versuch II Methan, Äthylen und Propylen, bei Versuch III Äthan, Äthylen und Butan (aus einem -78° -Bad) auf Grund ihrer charakteristischen Absorptionen im IR-Spektrum (Gaszelle) und durch Vergleich mit den Spektren authentischer Proben dieser Gase nachweisen. Die bei -126 bzw. $-78^\circ/10^{-3}$ Torr zurückgehaltene Fraktion wurde zur Abtrennung der Hauptmenge Di-*n*-butyläther aus

⁸⁾ L. M. Nazarova, Zhur. obshch. Khim. **31**, 1119 (1961), C. A. **55**, 23404 (1961).

⁹⁾ H. Gilman, Bull. Soc. chim. France **1963**, 1356; H. Gilman, R. A. Benkeser und G. E. Dunn, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1689 (1950).

¹⁰⁾ A. Stock, Hydrides of Boron and Silicon, Ithaca, New York-London 1933.

einem Eisbad in ein Kernresonanzrohr kondensiert. Sie enthielt laut Vergleich mit authentischen Proben bei Versuch I $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$, bei Versuch II keine flüchtige Si-Verbindung und bei Versuch III $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ neben geringen Mengen nicht identifizierbarer Komponenten und Di-n-butyläther. Wegen der unterschiedlichen Flüchtigkeit der Reaktionsprodukte war eine quantitative Bestimmung der Gemischzusammensetzung unter den gewählten Bedingungen nicht möglich. Angaben bezüglich der gebildeten Si-Verbindungen stellen Minimalmengen dar. In den erhaltenen Gemischen lagen in geringen Mengen zusätzliche Komponenten, u. a. Si-H-haltige Verbindungen, vor.

Versuch I: 270 mMol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 500 mMol CH_3MgJ (unfiltriert), 10 Stdn. bei 30° , 30 Stdn. bei 40° , 40 Stdn. bei 50° . Identifizierte Produkte: 10 mMol $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, 3 mMol $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$, CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 .

Versuch II: 230 mMol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 440 mMol CH_3MgJ (filtriert), 20 Stdn. bei 50° , 70 Stdn. bei 80° . Identifizierte Produkte: CH_4 , C_2H_4 , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$.

Versuch III: 250 mMol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 250 mMol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ (unfiltriert), 12 Stdn. bei 20° , 70 Stdn. bei 60° , 36 Stdn. bei 80° . Identifizierte Produkte: 4 mMol $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, C_2H_6 , C_2H_4 , C_4H_{10} .

[432/69]