

ZUM MECHANISMUS DER UMSETZUNG VON SILYLAZIDEN MIT GRIGNARD-VERBINDUNGEN* (ZUR FRAGE DER REAKTIVITÄT VON GRIGNARD-VERBINDUNGEN)

NILS WIBERG, WAN-CHUL JOO UND P. OLBERT

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 24. November 1969)

SUMMARY

Monomeric and dimeric Grignard compounds which are in equilibrium with one another ($2 R'MgHal \rightleftharpoons (R'MgHal)_2$) appear to react with silyl azides. Evidence for this results from the study of the product yield which depends upon the reactant concentration, the reaction medium and the type of reactant. The monomeric form of the organomagnesium halide $R'MgHal$ behaves as a Lewis-base, which reacts in a nucleophilic substitution of the azide by the organyl group, to give R_3SiR' and $MgHalN_3$. The dimeric form, of the organomagnesium halide $(R'MgHal)_2$ however, acts as a Lewis-acid, forming a complex with silyl azide. After elimination of $R'MgHal$, the thermally instable adduct $R_3SiN_3 \cdot R'MgHal$ is produced which then, in parallel reactions, decomposes into R_3SiR' and $MgHalN_3$ and into $R_3SiN(R')MgHal$ and N_2 .

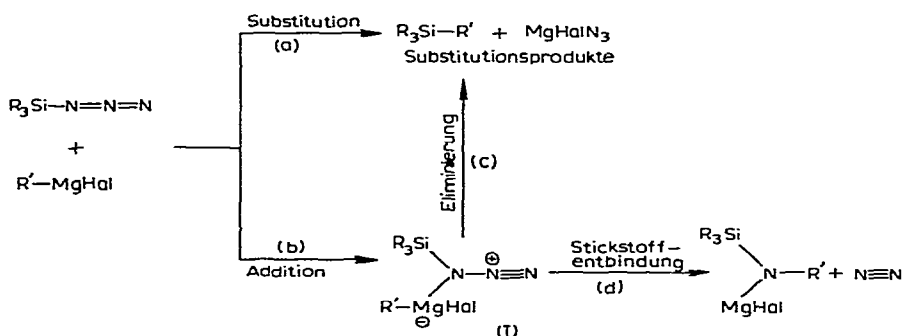
ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchungen der Abhängigkeit der Produktausbeute von der Reaktandenkonzentration, vom Reaktionsmedium und von der Art der Reaktionspartner sprechen dafür, dass sowohl monomere als auch mit diesen im Gleichgewicht stehende dimere Grignard-Moleküle [$2 R'MgHal \rightleftharpoons (R'MgHal)_2$] in die Reaktion mit Silylaziden eingreifen. Dabei wirkt monomeres Organomagnesium-halogenid $R'MgHal$ als Lewis-Base und reagiert mit den Silylaziden unter nucleophiler Substitution der Azid- durch die Organylgruppe zu R_3SiR' und $MgHalN_3$ ab. Dimeres Organomagnesium-halogenid $(R'MgHal)_2$ addiert sich demgegenüber als Lewis-Säure an Silylazide; es entsteht—nach Abspaltung von $R'MgHal$ —das in Substanz fassbare, thermisch wenig beständige Addukt $R_3SiN_3 \cdot R'MgHal$, welches zum Teil ebenfalls in R_3SiR' und $MgHalN_3$, zum Teil unter Stickstoffabspaltung in $R_3SiN(R')MgHal$ übergeht.

* 12. Mitteilung über anorganische Azide (zugleich 10. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums); für 11. Mitteilung (9. Mitteilung) siehe Ref. 1.

EINLEITUNG

Arylmagnesium-halogenide $R'MgHal$ ($Hal = Br, I$) reagieren mit Triorganylsilyl-aziden R_3SiN_3 in Parallelreaktionen einerseits unter Ersatz der Azidgruppe durch den magnesiumgebundenen Arylrest, andererseits unter Addition der Grignard-Verbindung an die Azidgruppe bei gleichzeitiger Entbindung von molekularem Stickstoff; als Reaktionszwischenprodukt lässt sich das nur bei tiefen Temperaturen haltbare, in nachfolgendem Reaktionsschema wiedergegebene Addukt $R_3SiN_3 \cdot R'MgHal$ (I) mit *N*-Diazonium-Gruppierung abfangen¹:



Für den mechanistischen Ablauf der zu Triorganylarylsilan und Magnesiumhalogenidazid (im folgenden als Substitutionsprodukte bezeichnet) führenden Reaktion ergeben sich damit zwei Alternativen: die Substitutionsprodukte können entsprechend dem Reaktionsschema direkt auf dem Wege (a) über die "Substitutionsreaktion" oder indirekt über (I) auf dem Wege (b, c) ("Additions-Eliminierungsreaktion") entstehen. Die zu Magnesiumhalogenid-*N*-(triorganylsilyl)anilid führende Reaktion muss demgegenüber eindeutig über (I) auf dem Wege (b, d) ("Additions-Stickstoffentbindungsreaktion") verlaufen¹.

Nachfolgend sind unsere Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsverlaufs der Umsetzung von Silylaziden mit Grignard-Verbindungen beschrieben.

ABHÄNGIGKEIT DER PRODUKTAUSBEUTE VON DER REAKTANDENKONZENTRATION

Würden Silylazide mit Arylmagnesium-halogeniden in einer Additionsreaktion zunächst das Addukt (I) bilden, welches unter Eliminierung im Sinne von (c) in Triorganylarylsilan und Magnesiumhalogenidazid übergingen, so müsste der prozentuale Anteil der Substitutionsprodukte am Gesamtumsatz praktisch unabhängig von der Reaktandenkonzentration sein. Man beobachtet jedoch eine Abhängigkeit der Produktausbeute von der Reaktandenkonzentration im Lösungsmittel Äther. D.h., die Substitutionsprodukte entstehen entweder nicht oder nur teilweise auf dem Wege über das Zwischenprodukt (I).

Die Abhängigkeit der Ausbeute an Tetraphenylsilan und Magnesiumbromidazid von der Anfangskonzentration der Reaktanden Triphenylsilyl-azid und Phenylmagnesium-bromid in Äther gibt Fig. 1 wieder. Setzt man hiernach die Aus-

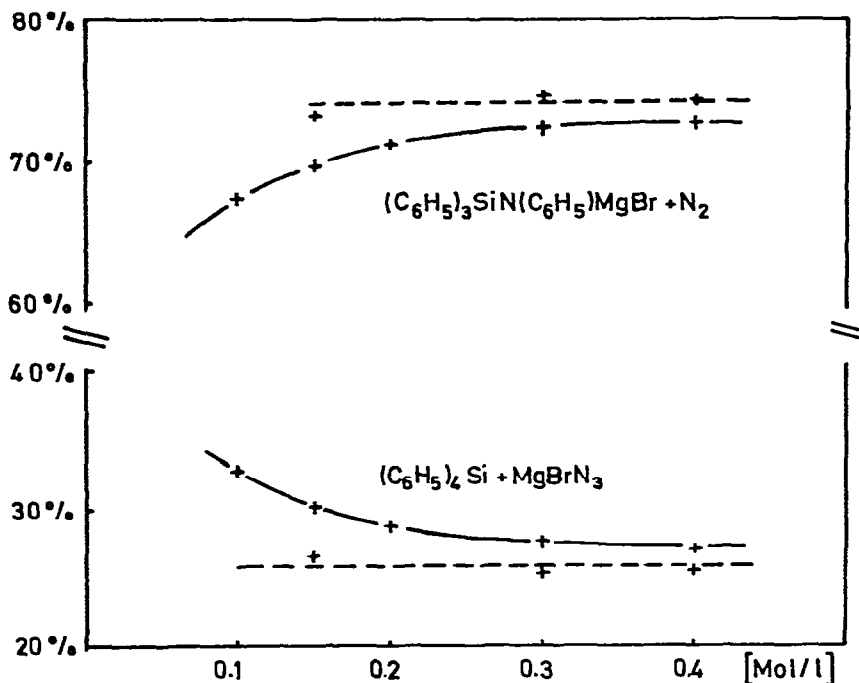


Fig. 1. Zur Umsetzung von Triphenylsilyl-azid und Phenylmagnesium-bromid in Äther bei 100°: — Produktausbeute in Abhängigkeit von der C₆H₅MgBr-Anfangskonzentration; ----- Produktausbeute der Thermolyse von (C₆H₅)₃SiN₃·C₆H₅MgBr in Abhängigkeit von der Adduktanfängskonzentration.

gangsprodukte bei 100° um (ausgezogene Linie der Fig. 1), so nimmt die Endausbeute an Tetraphenylsilan und Magnesiumbromidazid (Magnesiumbromid-*N*-(triphenylsilyl)anilid und Stickstoff) im Konzentrationsbereich von 0.1 bis 0.5 Mol/l ab (zu), um dann bei weiterer Konzentrationserhöhung nahezu konstant zu bleiben. Die Produktausbeute strebt insgesamt dem Wert 26% (74%) zu und ist, wie überdies gefunden wurde, praktisch nur von der Konzentration der Grignard- und nicht von der Konzentration der Silylazid-Komponente abhängig. Thermolysiert man andererseits in Substanz dargestelltes Triphenylsilyl-azid/Phenylmagnesium-bromid-Addukt (I)¹ bei 100° (gestrichelte Linie der Fig. 1), so beträgt die Produktausbeute im untersuchten Konzentrationsbereich konstant 26% (74%).

Die Substitutionsprodukte der Umsetzung von Silylaziden und Grignard-Verbindungen entstehen hiernach sowohl auf dem Substitutionsweg (a) als auch über (I) auf dem Additions-Eliminierungsweg (b, c); denn die Ausbeute der Substitutionsprodukte ist bei nicht allzu hoher Reaktandenkonzentration > 26%. Offenbar ist das Verzweungsverhältnis der Reaktion (a) und (b) von der Konzentration der Grignard-Komponente abhängig, wogegen die Thermolyse des gemäß (b) gebildeten Anteils an Addukt konstant zu 26% nach (c) und 74% nach (d) erfolgt.

ABHÄNGIGKEIT DER PRODUKTAUSBEUTE VOM REAKTIONSMEDIUM

Unsere Vorstellungen über den Ablauf der Reaktion von Silylaziden mit Grignard-Verbindungen liessen sich durch Untersuchungen der Umsetzung in

besonders unpolaren bzw. sehr polaren Lösungsmitteln bestätigen und erweitern. Setzt man äquimolare Mengen von Triphenylsilyl-azid mit Phenylmagnesiumbromid (eingesetzt als Monoätherat) bzw. das Addukt beider Verbindungen bei 100° in Toluol oder Dimethylglycol um, so findet man folgende, von der Reaktandenkonzentration unabhängige Ausbeute an Substitutionsprodukten:

Reaktanden	Lsm. Toluol	Lsm. Dimethylglycol
$(C_6H_5)_3SiN_3/C_6H_5MgBr$	20%	100%
$(C_6H_5)_3SiN_3 \cdot C_6H_5MgBr$	19%	81%

Im Lsm. Toluol führt sowohl die Reaktion von Triphenylsilyl-azid mit Phenylmagnesiumbromid als auch die Adduktthermolyse zur gleichen, mit der Ausbeute an $(C_6H_5)_4Si$ und $MgBrN_3$ im Falle der Thermolyse von $(C_6H_5)_3SiN_3 \cdot C_6H_5MgBr$ in Äther vergleichbaren Endausbeute an Substitutionsprodukten, d.h., die Umsetzung erfolgt hier ausschliesslich über das Addukt (I); der Reaktionsweg (a) ist nicht verwirklicht.

Im Lsm. Dimethylglycol erfolgt demgegenüber die Reaktion von Triphenylsilyl-azid und Phenylmagnesiumbromid ausschliesslich auf dem Wege (a); denn die Adduktthermolyse verläuft unter Entbindung von Stickstoff (Ausbeute 100–81 = 19%), Stickstoff wird aber als Folge der Umsetzung von $(C_6H_5)_3SiN_3$ mit C_6H_5MgBr in Dimethylglycol nicht gefunden.

Offensichtlich hängt im Falle der Adduktzerersetzung überdies der prozentuale Anteil der Reaktion (c) und (d) an der Gesamtthermolyse von der Polarität des magnesiumkoordinierten Äthers ab (im Lsm. Toluol: Diäthyläther; im Lsm. Dimethylglycol: Dimethylglycol): der Reaktionsanteil (c) nimmt mit wachsender Polarität zu.

ABHÄNGIGKEIT DER PRODUKTAUSBEUTE VON DER ART DER REAKTIONSPARTNER

Setzt man äquimolare Mengen von Triorganylsilyl-azid R_3SiN_3 und Arylmagnesiumhalogenid $R'MgHal$ in Äther (Konzentration: 0.33 Mol/l) bei 100° um, so findet man die in Tabelle 1 wiedergegebenen Ausbeuten an Triorganylarylsilan und Magnesiumhalogenidazid (= 100% weniger Ausbeute an gebildetem Stickstoff).

TABELLE 1

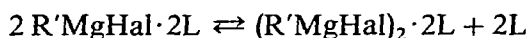
AUSBEUTEN AN GEBILDETEM STICKSTOFF BEI UMSETZUNGEN VON R_3SiN_3 MIT $R'MgHal$

R	R'	Hal	Ausbeute (%)
Phenyl	Phenyl	Brom	28
Phenyl	<i>o</i> -Tolyl	Brom	29
Phenyl	<i>m</i> -Tolyl	Brom	33
Phenyl	<i>p</i> -Tolyl	Brom	30
Phenyl	Mesityl	Brom	29
Methyl	Phenyl	Brom	68
Methoxy	Phenyl	Brom	100
Phenyl	Phenyl	Jod	28
Phenyl	Methyl	Brom	93
Methyl	Methyl	Brom	98

Ersichtlicherweise hängt die Ausbeute der Substitutionsprodukte praktisch nicht vom magnesiumgebundenen aromatischen Kohlenwasserstoffrest ab. Keinen wesentlichen Einfluss übt weiterhin das magnesiumgebundene Halogen aus (für Hal = Cl verläuft die Reaktion in anderer, undurchsichtiger Weise*). Stark wirkt sich dagegen der Ersatz der siliciumgebundenen Substituenten aus sowie der Ersatz siliciumgebundener aromatischer Kohlenwasserstoffe durch aliphatische.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Das einleitend wiedergegebene Reaktionsschema der Umsetzung von Silylaziden mit Grignard-Verbindungen stellt die Verhältnisse vereinfachend dar: die magnesiumkoordinierten Lösungsmittelmoleküle sind vernachlässigt. Die gefundene Abhängigkeit der Produktausbeute vom Reaktionsmedium weist aber gerade dem Lösungsmittel eine wesentliche Rolle im Reaktionsgeschehen zu. Im Rahmen einer Diskussion des Reaktionsablaufs muss demnach berücksichtigt werden, dass (I) in Äther als Monoätherat vorliegt¹ und dass Grignard-Verbindungen in Lösungsmitteln, deren Moleküle (L) Elektronendonoreigenschaften zeigen, solvatisiert sind und verschiedenen Gleichgewichtsreaktionen unterliegen^{2,3}. Zu berücksichtigen ist hauptsächlich das Gleichgewicht:



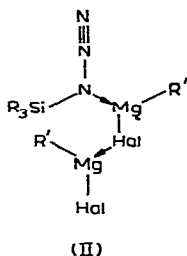
welches sich bei hoher (niedriger) Konzentration der Grignard-Verbindung bzw. in Anwesenheit unpolarer (polarer) Lösungsmittelmoleküle auf die Seite dimerer (monomerer) Moleküleinheiten verschiebt. Im Vorliegen mehrerer Gleichgewichtspartner in Grignard-Lösungen, denen verschiedenartige Reaktivität zukommen muss, ist der Grund für den komplexen Ablauf vieler Umsetzungen von Grignard-Verbindungen zu suchen². Die Klärung des Ablaufs von Grignard-Reaktionen ist hiernach eng mit der Frage nach der Reaktivität der "Grignard-Partner" verbunden.

Die beobachteten Verhältnisse im Falle der Umsetzung von Silylaziden und Grignard-Verbindungen lassen sich nun—vorausgesetzt, dass sich das oben erwähnte Grignardgleichgewicht sehr rasch einstellt—erklären, wenn man annimmt, dass monomeres (dimeres) Arylmagnesium-halogenid bevorzugt unter direkter Substitution der Azidgruppe von Triarylsilylaziden (unter Anlagerung der Azidgruppe an Triorganylsilylazide) reagiert. So beobachtet man in Dimethylglycol, in dem Phenylmagnesium-bromid monomer gelöst ist², ausschliesslich die Substitutionsreaktion (a). In Toluol, in dem das eingesetzte Phenylmagnesium-bromid-monoätherat wohl ausschliesslich in dimerer Form vorliegt, erfolgt dagegen nur die Additionsreaktion (b). Weiterhin nimmt mit zunehmender Konzentration von Phenylmagnesium-bromid (und unabhängig von der Triphenylsilyl-azid-Konzentration), also mit steigender Konzentration an dimerem Phenylmagnesium-bromid der Anteil der Reaktion (b) am Gesamtumsatz (a + b) zu. Auch die Beobachtung, dass der magnesiumgebundene, aromatische Kohlenwasserstoffrest die Produktausbeute praktisch nicht beeinflusst, unterstützt unsere Annahme, da bekannt ist, dass das Grignard-Gleichgewicht nicht wesentlich vom Aromaten R' abhängt, wenn sich dieser vom Phe-

* Ersetzt man in Phenylmagnesium-halogenid das Halogenatom durch eine Phenylgruppe, so erhält man praktisch überhaupt keine Substitutionsprodukte¹.

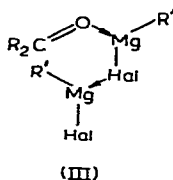
nylrest nur durch zusätzliche ringgebundene Methylgruppen ableitet². Schliesslich spricht auch die starke Abhängigkeit der Produktausbeute von der Gruppe R des zur Reaktion gebrachten Silylazids R_3SiN_3 für die Reaktionshypothese; denn für die Ausbeute der Substitutionsprodukte spielt die Geschwindigkeit der Substitutionsreaktion am Silicium eine wesentliche Rolle*.

Die Versuchsergebnisse sprechen demnach dafür, dass monomeres Organylmagnesium-halogenid als Lewis-Base wirkt und unter direkter nucleophiler Substitution der Azidgruppe durch den Organylrest (S_N2 -Si-Substitutionsmechanismus⁴) mit den Silylaziden abreagiert, wogegen sich dimeres Organylmagnesium-halogenid gegenüber Silylaziden als Lewis-Säure verhält und sich an das α -Stickstoffatom der Azidgruppe anlagert, etwa unter Bildung der Verbindung (II). (II) kann unter Ab-



spaltung von Organylmagnesium-halogenid in die Verbindung (I) übergehen, welche ihrerseits im Sinne der eingangs erwähnten Eliminierungsreaktion (c) (S_Ni -Si-Substitutionsmechanismus⁴) und der Stickstoffabspaltungsreaktion (d) thermisch weiter zerfällt. Es konnte hierbei durch das Experiment bewiesen werden, dass das Silylazid-Organylmagnesium-halogenid-Addukt (I) direkt und nicht über (II) unter Hilfestellung eines Grignard-Moleküls [(I) + $R'MgHal \rightarrow$ (II) $\rightarrow R_3SiR' + R'MgN_3 + MgHal_2$] in die Substitutionsprodukte übergeht (in Anwesenheit überschüssigen Phenylmagnesium-bromids steigt die Ausbeute an Substitutionsprodukt nicht).

Es ist in diesem Zusammenhang erwähnenswert, dass für die Reaktion der Ketogruppe mit Grignard-Verbindungen ebenfalls eine Addition dimerer Grignard-Moleküle an das basische Sauerstoffatom zu einer (II) entsprechenden Verbindungen (III) diskutiert wird². Allerdings soll dann (III) ohne Abspaltung von $R'MgHal$ unter



Wanderung von R' im Zuge eines 6-Ring-Übergangszustandes direkt in die Endprodukte ($R_2R'C-OMgR' + MgHal_2$) übergehen. Möglicherweise erfolgt im Falle

* Das Gleichgewicht $2 R'MgHal \rightleftharpoons MgR'_2 + MgHal_2$ muss offensichtlich nicht berücksichtigt werden, da die Umsetzung von MgR'_2 mit R_3SiN_3 ($R=R'=C_6H_5$) keine Substitutionsprodukte liefert¹.

des Zwischenprodukts (II) die R'MgHal-Abspaltung viel rascher als die R'-Übertragung, im Falle des Zwischenprodukts (III) viel langsamer*.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsverbindungen

Silylazide⁵, Grignard-Verbindungen und das Addukt $(C_6H_5)_3SiN_3 \cdot C_6H_5-MgBr \cdot OEt_2$ ¹ wurden nach Literaturvorschriften bereitet. Alle Untersuchungen

TABELLE 2

REAKTIONSBEDINGUNGEN UND AUSBEUTEN

R_3SiN_3		$R'MgBr$		$Ph_3SiN_3 \cdot PhMgBr$ Lsm.	N_2 (%)			
R	Konz. (Mol/l)	R'	Konz. (Mol/l)	Konz. (Mol/l)				
Phenyl	0.10	Phenyl	0.10		Äther	67.5		
	0.15		0.15			70.0		
	0.20		0.20			71.5		
	0.30		0.30			72.4		
	0.40		0.40			72.5		
	0.15		0.30			72.6		
	0.50		0.25			71.9		
						0.15	73.0	
						0.30	74.5	
						0.40	74.4	
						0.30	75.4	
	0.33		0.33				79.9	
	0.33		0.33				0.0	
						0.33	80.7	
						0.33	19.3	
	0.33		0.33				Äther	72.4
	0.33		Phenyl			0.33		71.1
	0.33		<i>o</i> -Tolyl			0.33		66.6
0.33	<i>m</i> -Tolyl	0.33		69.7				
0.33	<i>p</i> -Tolyl	0.33		71.2				
0.33	Mesityl	0.33		72.5				
0.33	Phenyl ^a	0.33		6.9				
0.33	Methyl	0.33		0.2				
Methoxy	0.33	Phenyl	0.33		2.3			
Methyl	0.33	Methyl	0.33		35.6			
Methyl	0.33	Phenyl	0.33					

^a Es wurde Phenylmagnesium-jodid verwendet.

* Da die Umsetzung von Trimethylsilyl-azid und Phenylmagnesium-bromid u.a. zu Magnesiumdibromid und Magnesiumdiazid führt¹, ist nicht mit Sicherheit auszuschliessen, dass die Substitutionsprodukte in diesem Falle auch gemäss (II) $\rightarrow (CH_3)_3SiC_6H_5 + C_6H_5MgN_3 + MgBr_2$ abläuft. (Phenylmagnesiumazid ist nach unseren Untersuchungen nicht stabil, sondern lagert sich in Diphenylmagnesium und Magnesiumdiazid um; es konnte andererseits ausgeschlossen werden, dass $Mg(N_3)_2$ aus $(CH_3)_3SiN_3$ und $MgBrN_3$ gebildet wird. Auch eine Spaltung von $MgBrN_3$ in $MgBr_2$ und $Mg(N_3)_2$ findet unter den Reaktionsbedingungen nicht statt).

erfolgten unter Wasser- und Sauerstoffausschluss. Stickstoff wurde mit einer Töplerpumpe mengenmässig bestimmt.

Umsetzungen

Die Reaktionen von Silylaziden R_3SiN_3 mit Grignard-Verbindungen $R'MgHal$ erfolgten in abgeschlossenen Bombenrohren bei 100° . Einzelheiten für die Versuchsführung sind der vorstehenden Veröffentlichung¹ zu entnehmen. Zur Umsetzung gelangte Reaktanden, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten an gebildetem Stickstoff (% Ausbeute an Substitutionsprodukten = $100\% - \% N_2$) sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

DANK

Die Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft grosszügig gefördert.

LITERATUR

- 1 N. WIBERG UND W.-C. JOO, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 333.
- 2 B. J. WAKEFIELD, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 131.
- 3 F. W. WALKER UND E. C. ASHBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3845.
- 4 L. H. SOMMER, *Stereochemistry. Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 5 N. WIBERG UND B. NERUDA, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 740.

J. Organometal. Chem., 22 (1970) 341–348