

Hinweise auf die Existenz von Trimethylsilylmagnesiumverbindungen

Evidence for the Existence
of Trimethylsilylmagnesium Compounds

LUTZ RÖSCH, WOLFGANG ERB
und HARTWIG MÜLLER

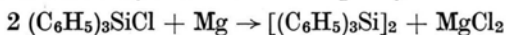
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **31b**, 281-282 [1976]; eingegangen am 24. September
1975)

Organosilyl-Grignard Compounds,
Trimethylsilylmagnesium Compounds

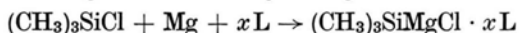
Trimethylchlorosilane reacts with magnesium in hexamethylphosphortriamide yielding hexamethyldisilane. An organosilylmagnesium compound is proposed as reactive intermediate in this reaction. Further evidence for the existence of trimethylsilylmagnesium compounds could be obtained in the reaction of trimethylchlorosilane with highly reactive magnesium in tetrahydrofurane as solvent.

Die Frage der Existenz von Organosilylmagnesiumverbindungen ist bis jetzt noch ungelöst. In der Literatur werden zwar einige Reaktionen beschrieben, bei denen das intermediäre Auftreten von derartigen Verbindungen angenommen werden kann, so Gilman's Synthese von Hexaphenyldisilan¹



oder die Silylierungsreaktionen von CALAS und Mitarbeitern mit Trimethylchlorosilan und Magnesium in Hexamethylphosphorsäuretriamid als Lösungsmittel², jedoch gibt es bis jetzt noch keinen direkten Beweis für Organosilylmagnesiumverbindungen.

Wir fanden, daß es möglich ist, durch Umsetzung von Trimethylchlorosilan/Magnesium mit Organophosphorchloriden in Tetrahydrofuran oder Hexamethylphosphorsäuretriamid Organosilylphosphine zu synthetisieren³. Auch bei dieser Reaktion kann das Auftreten einer Organosilylmagnesiumverbindung als reaktive Zwischenstufe, analog den organischen Grignardverbindungen, angenommen werden.



Zur Klärung dieser Frage versuchten wir weitere Beweise für die Existenz von Trimethylsilylmagnesiumverbindungen zu erhalten.

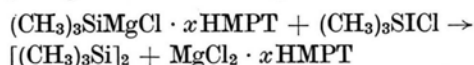
Sonderdruckanforderungen an Dr. L. RÖSCH, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.

Präparative Ergebnisse

Erhitzt man Trimethylchlorosilan mit Magnesiumspänen nach Grignard in Hexamethylphosphorsäuretriamid unter kräftigem Rühren auf 75–130 °C, so erhält man in 38-proz. Ausbeute (neben ca. 60% Hexamethyldisiloxan, welches durch Reaktion mit dem Lösungsmittel gebildet wird) Hexamethyldisilan.



Die Entstehung des Hexamethyldisilans erfolgt vermutlich in Art einer Wurtz-Synthese über eine intermediär auftretende „Organosilyl-Grignard-Verbindung“ und liefert daher einen weiteren Anhaltspunkt für die mögliche Existenz von Organosilylmagnesiumverbindungen.



Um eine derartige Verbindung zu stabilisieren, verwendeten wir 1.3-Diäthoxypropan als stark komplexierendes Lösungsmittel. Dieser Diäther reagiert weder mit Trimethylchlorosilan noch mit Magnesium alleine. Tropft man jedoch Trimethylchlorosilan zu einer Suspension von Magnesiumspänen in 1.3-Diäthoxypropan, so erfolgt eine exotherme Reaktion sowie Gasentwicklung.

Das Gas kann als HCl, vermischt mit Hexamethyldisiloxan infrarotspektroskopisch identifiziert werden, die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches liefert jedoch keinen Hinweis auf das Vorliegen von Silyl-Metall-Bindungen.

Der Ablauf dieser Reaktion kann nur damit erklärt werden, daß sich im ersten Schritt eine Trimethylsilylmagnesiumverbindung bildet, die jedoch sofort mit dem Lösungsmittel weiterreagiert.

Einen weiteren Beweis für die Existenz von Trimethylsilylmagnesiumverbindungen liefert die Reaktion von Trimethylchlorosilan mit hochreaktivem Magnesium in THF als Lösungsmittel.

Nach RIEKE *et al.*⁴ erhält man durch Umsetzung von wasserfreiem Magnesiumchlorid mit Kalium feinstverteiltes Magnesium, mit dessen Hilfe Grignard-Reaktionen auch bei tiefen Temperaturen und mit nur wenig reaktiven Organohalogeniden gelingen. Wird zu einer Suspension dieses hochreaktiven Magnesiums in THF bei –10 °C Trimethylchlorosilan getropft, so kann eine schwache Reaktion beobachtet werden. Im ¹H-NMR-Spektrum der Lösung verschwindet nach kurzer Zeit das Signal des Trimethylchlorosilans, dafür treten drei neue Signale auf, von denen das weitaus intensivste dem entstandenen Hexamethyldisilan zugeordnet werden kann. Die Zersetzung der gelb gefärbten, klaren Reaktionslösung mit verdünnter Salzsäure liefert ein Gas, welches im Infrarotspektrum u. a. an Hand der charakteristischen Si–H-Valenzschwingung bei 2128 cm⁻¹ eindeutig als Trimethylsilan identifiziert werden kann.

Die Bildung dieses Silans kann in diesem System nur durch Hydrolyse einer Silicium-Magnesium-Bindung erfolgen



und kann zusammen mit der Bildung von Hexamethyldisilan als Beweis dienen für das Vorliegen einer Trimethylsilylmagnesiumverbindung in der Lösung.

Die Destillation des Reaktionsgemisches liefert neben Hexamethyldisilan, Trimethylsilan und dem

Lösungsmittel nur Spuren von silylierten Spaltprodukten des Tetrahydrofurans. Auch mit anderen Aufarbeitungsmethoden ist es bis jetzt noch nicht gelungen, die vermutlich in der Lösung vorliegende Trimethylsilylmagnesiumverbindung in Substanz zu isolieren; weitere Untersuchungen zu diesem Problem sind jedoch in Arbeit.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹ H. GILMAN und T. C. WU, *J. Org. Chem.* **18**, 753 [1953].

² J. DUNOGUES, R. CALAS, M. BOLOURTCHIAN, C. BIRAN und N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.* **55**, 257 [1973].

³ H. SCHUMANN und L. RÖSCH, *Chem. Ber.* **107**, 854 [1974].

⁴ R. RIEKE und P. M. HUDNALL, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 7178 [1972].