

GÜNTHER SCHOTT und EBERHARD FISCHER

Über die Reaktion von Triorganosilanen mit Allylbromid

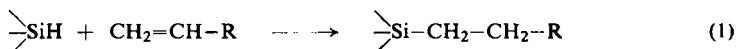
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 23. Juni 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Allylbromid wird mit verschiedenen Triorganosilanen umgesetzt, und zwar a) ohne Katalysator, b) in Gegenwart von AlCl_3 und c) bei UV-Bestrahlung, um bei verschiedenen gelenkten Reaktionsmechanismen den Einfluß der am Si gebundenen Organoreste auf die SiH-Bindung zu studieren. Eine Reihe von bisher unbekannten Triorganobromsilanen und Triorgano-[3-brom-propyl]-silanen wurde dargestellt.

Unter Zugrundelegung bisheriger Erfahrungen müssen für eine Umsetzung von Silanen mit Allylbromid verschiedene Reaktionstypen in Betracht gezogen werden: Einmal kann das Allylbromid im Sinne eines Olefins unter Knüpfung einer Si—C-Bindung angelagert werden



Derartige Reaktionen zwischen Silanen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind zur Genüge bekannt¹⁾. Sie werden durch die Gegenwart von Peroxyden sowie durch Einstrahlung von UV-Licht gefördert und erweisen sich damit hinsichtlich ihres Reaktionsmechanismus als Radikalkettenreaktionen.

Andererseits können Silane aber auch mit Alkylhalogeniden in zweierlei Weise reagieren, und zwar entweder im Sinne der Gleichung



oder entsprechend der Gleichung



Die Umsetzungen nach Gl. (2) setzen die Gegenwart stöchiometrischer Mengen AlCl_3 voraus, da sie über ionische Reaktionsformen verlaufen²⁾. Reaktionen im Sinne

¹⁾ C. A. BURKHARD und R. H. KRIEBLE, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2687 [1947]; A. J. BARRY, L. DE PREE, J. W. GILKEY und D. E. HOOK, ebenda **69**, 2916 [1947]; L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA und F. C. WHITMORE, ebenda **69**, 188 [1947]; E. W. PIETRUSZA, L. H. SOMMER und F. C. WHITMORE, ebenda **70**, 484 [1948]; G. SCHOTT und H. BERGE, Chem. Techn. **6**, 503 [1954].

²⁾ F. C. WHITMORE, E. W. PIETRUSZA und L. H. SOMMER, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2108 [1947]; B. N. DOLGOW, S. N. BORISSOW und M. G. WORONKOW, J. allg. chem. (russ.) **27**, 716 [1957].

der Gl. (3) sind bisher nur bei erhöhten Temperaturen und unter dem Einfluß bestimmter Substituenten am Si beobachtet worden³⁾.

Da beim Allylbromid prinzipiell alle drei angedeuteten Reaktionstypen möglich sind, erschien es uns reizvoll, sein Verhalten näher zu untersuchen, und zwar nicht nur unter Abwandlung der Reaktionsbedingungen und Katalysatoren, sondern vor allem im Hinblick auf die reaktionssteuernde Wirkung der am Si gebundenen Substituenten R, deren Einfluß auf die SiH-Bindung hiermit beobachtet werden sollte.

Interessant erschien das Allylbromid als Modellsubstanz darüber hinaus auch deshalb, weil nach H. WESTERMARK⁴⁾ gerade bei ihm der Reaktionstyp Gl. (2) in Abweichung von den allgemeinen Erfahrungen auch ohne Gegenwart von AlCl_3 oder anderen Ansolvosäuren schnell und in guter Ausbeute verlaufen soll. Dieses Verhalten wäre insofern plausibel, als beim Allylbromid die Bildung ionischer Bindungsanteile, die sonst durch AlCl_3 erst gefördert werden muß, bereits durch eine innermolekulare Mesomeriestabilisierung hervorgerufen wird:



Die Aussicht, den Ablauf der Reaktion (2) auch ohne Gegenwart von AlCl_3 erzielen zu können, erschien für unsere Untersuchungen sehr vorteilhaft, da unter dieser Bedingung ein Vergleich mit den anderen Reaktionstypen viel voraussetzungsloser möglich wäre und der Substituenteneinfluß deutlicher erkennbar sein müßte.

Leider ließ sich diese Aussicht durch eigene Versuche nicht bestätigen: Allylbromid wurde mit Triäthyl-, Tripropyl- oder Triphenylsilan 50 Stdn. und länger bei 70° behandelt, ohne daß eine wesentliche Reaktion eintrat.

Als analytischer Nachweis für die noch unverändert vorhandene Menge an Triorganosilan dienten a) die Jodierungsmethode von WESTERMARK⁴⁾ und b) die Messung der bei alkalischer Solvolyse entwickelten H_2 -Menge⁵⁾.

Der Nachweis für etwa gebildetes Triorganobromsilan wurde durch acidimetrische Titration des Hydrolysats der Reaktionsmischung geführt.

Die Gesamtheit dieser Untersuchungen führte im Falle des Triäthylsilans zu dem Ergebnis, daß trotz der langen Reaktionszeit höchstens 3–4% des erwarteten Triorganobromsilans entstanden sein können, wobei es durchaus noch möglich ist, daß der sehr kleine Umsatz durch die Produkte anderer Reaktionsabläufe vorgetäuscht wurde. Abgesehen davon konnten die eingesetzten Ausgangsstoffe ohne wesentlichen Verlust nach der Reaktionszeit unverändert zurückgewonnen werden. Im Falle des Tripropyl- und des Triphenylsilans waren die Umsätze eher noch geringer.

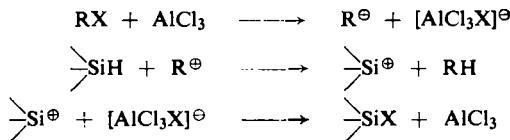
Versuche bei Zugabe von AlCl_3 zeigten den erwarteten Verlauf und ergaben gute Ausbeuten, wenn die im Versuchsteil beschriebenen präparativen Erfahrungen beachtet wurden. Auf diese Weise konnten eine Reihe von Triorganobromsilanen (zum Teil erstmalig) hergestellt werden.

³⁾ J. A. TSCHERNYSCHEW, LI GUAN LIAN und A. D. PETROW, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1959, 808.

⁴⁾ Acta chem. scand. 8, 1086 [1954].

⁵⁾ G. SCHOTT und C. HARZDORF, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den verschiedenen am Si gebundenen organischen Resten konnte jedoch nicht festgestellt werden. Dies legt die Annahme nahe, daß von den anzunehmenden drei Teilreaktionen



die erste am langsamsten abläuft und damit geschwindigkeitsbestimmend ist.

Bei der UV-Bestrahlung von Triorganosilanen und Allylbromid sind im Sinne der Reaktion nach Gl. (1) Triorgano-[3-brom-propyl]-silane als Produkte zu erwarten:



Experimentell wurde diese Reaktion am Triäthyl-, Tripropyl- und Triphenylsilan erprobt.

Die analytische Untersuchung der Reaktionsmischungen, in gleicher Weise wie oben durchgeführt, ergab, daß nach 15 Stdn. jeweils etwa 30–40% des Silans umgesetzt waren. Daneben konnten stets auch kleine Mengen an hydrolysierbarem Halogen gefunden werden, was darauf schließen läßt, daß auch etwa 2–3% Triorganobromsilan gebildet sein müssen. Dies kann entweder darauf zurückzuführen sein, daß von vornherein in geringem Umfange auch der Reaktionsablauf Gl. (2) stattgefunden hat. Es ist aber auch möglich, daß die Primärreaktion eindeutig den Charakter der Gl. (1) hatte und das [3-Brom-propyl]-silan sich nachträglich zersetzt hat:



Die Eigenschaften der [3-Brom-propyl]-silane, die aus obigen Reaktionsansätzen durch vorsichtige Destillation bei 2 Torr isoliert werden konnten, unterstützen diese Ansicht, da sie sich als sehr zersetzblich erwiesen und kurz oberhalb des Siedepunktes im Sinne obiger Gleichung zerfielen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Umsetzungen von Triorganosilanen mit Allylbromid

Triäthyl- (a) oder Tripropylsilan (b) und Allylbromid werden in äquimolekularem Verhältnis gemischt und in einer N_2 -Atmosphäre unter Rückfluß auf 70° erhitzt. Nach 50 Stdn. Reaktionsdauer werden gemessen:

	a)	b)	
$\cancel{\text{SiH}}$ (nach WESTERMARK)	95 %	98 %	
$\cancel{\text{SiH}}$ (aus H_2 -Entwicklg.)	90 %	98 %	
$\cancel{\text{SiBr}}$ (aus HBr -Titrat.)	3 %	0.1–0.5 %	bezogen auf Silan-Einwaage

Hieraus ist ersichtlich, daß entgegen den Angaben von WESTERMARK⁴⁾ unter den gegebenen Bedingungen keine wesentliche Reaktion im Sinne der Gl. (2) eintritt. Triäthylbromsilan konnte nicht isoliert werden.

Triphenylsilan und Allylbromid reagierten unter den genannten Bedingungen nicht.

2. Umsetzungen von Triorganosilanen mit Allylbromid in Gegenwart von $AlCl_3$

Triphenylsilan und Allylbromid: In einer von einem getrockneten N_2 -Strom durchspülten Apparatur löst man 1.2 g *Triphenylsilan* in 1.0 g *Allylbromid* und versetzt im Laufe von 4 Stdn. langsam in kleinen Portionen mit 0.8 g $AlCl_3$. Danach beläßt man das Gemisch noch 2 Stdn. bei 70°. Nach Abdestillieren des überschüss. Allylbromids nimmt man den öligem Rückstand in Petroläther auf, filtriert und kristallisiert aus Petroläther um. Ausb. 90% d. Th. *Triphenylbromsilan*, Schmp. 119°. In analoger Weise wurden außer dem bereits bekannten *Tri-n-propyl-brom-silan*⁶⁾, Sdp. 213°, Ausb. 62% d. Th. noch folgende, bisher unbekannte Substanzen dargestellt:

Tri-n-amyl-brom-silan, Sdp. 156°, Ausb. 60% d. Th.

$C_{15}H_{33}BrSi$ (321.4) Ber. C 56.10 H 10.32 Br 24.84 Si 8.72
Gef. C 56.14 H 10.28 Br 25.01 Si 8.8

Tri-p-tolyl-brom-silan, Schmp. 127°, Ausb. 90% d. Th.

$C_{21}H_{21}BrSi$ (381.4) Ber. C 66.11 H 5.55 Br 20.96 Si 7.36
Gef. C 66.17 H 5.61 Br 21.14 Si 7.5

Tris-[p-fluor-phenyl]-brom-silan, Schmp. 117°, Ausb. 87% d. Th. Der Reinheitstest wurde wegen des F-Gehaltes nicht elementaranalytisch, sondern nur durch HBr-Titration des Hydrolysats geführt.

Tris-[p-chlor-phenyl]-brom-silan, Schmp. 122°, Ausb. 90% d. Th.

$C_{15}H_{12}BrCl_3Si$ (336.3) Ber. C 48.83 H 2.73 (Cl + Br) 42.08 Si 6.34
Gef. C 48.91 H 2.77 (Cl + Br) 42.64 Si 6.6

3. Umsetzungen von Triorganosilanen mit Allylbromid bei UV-Bestrahlung

Triäthyl- (a) bzw. Tripropylsilan (b) und Allylbromid werden in äquimolekularem Gemisch in einem Quarzkolben auf 50° erhitzt und mit UV-Licht bestrahlt. Nach 25 Stdn. werden gemessen:

	a)	b)	
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} SiH$ (nach WESTERMARK)	73 %	62 %	
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} SiH$ (aus H_2 -Entwicklg.)	70 – 72 %	63 %	
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} SiBr$ (aus HBr-Titrat.)	2 – 3 %	3 %	bezogen auf Silan-Einwaage

Hieraus ist ersichtlich, daß sich das Silan umgesetzt hat, aber nur zum geringsten Teil zu Bromsilan. Durch Vakuumdestillation werden isoliert:

Triäthyl-[3-brom-propyl]-silan, Sdp. 96°, Ausb. 24% d. Th.

$C_9H_{21}BrSi$ (237.3) Ber. C 45.56 H 8.42 Si 11.83 Gef. C 45.52 H 8.49 Si 11.9

Tripropyl-[3-brom-propyl]-silan, Sdp. 114°, Ausb. 32% d. Th.

$C_{12}H_{27}BrSi$ (279.4) Ber. C 51.57 H 19.74 Si 10.05 Gef. C 51.62 H 9.79 Si 9.9

Durch analoge Umsetzung von Triphenylsilan mit Allylbromid erhält man *Triphenyl-[3-brom-propyl]-silan*, Schmp. 104°, Ausb. 42% d. Th.

$C_{21}H_{21}BrSi$ (381.4) Ber. C 66.12 H 5.54 Br 20.96 Si 7.35
Gef. C 66.13 H 5.61 Br 21.11 Si 7.3

⁶⁾ C. PAPE, Liebigs Ann. Chem. 222, 354 [1882].