

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

BEITRAG ZUR SYNTHESE VON ORGANYL-TRIMETHYLSILYL-SELENIDEN, R-Se-Si(CH₃)₃

Max Schmidt^a; Eva Kiewert^a; Horst Lux^a; Cordula Sametschek^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Hubland, Am, Würzburg

To cite this Article Schmidt, Max , Kiewert, Eva , Lux, Horst and Sametschek, Cordula(1986) 'BEITRAG ZUR SYNTHESE VON ORGANYL-TRIMETHYLSILYL-SELENIDEN, R-Se-Si(CH₃)₃', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 26: 2, 163 — 167

To link to this Article: DOI: [10.1080/03086648608083090](https://doi.org/10.1080/03086648608083090)

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608083090>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

BEITRAG ZUR SYNTHESE VON ORGANYL-TRIMETHYLSILYL-SELENIDEN, $R-Se-Si(CH_3)_3$

MAX SCHMIDT, EVA KIEWERT, HORST LUX
und CORDULA SAMETSCHER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
D-8700 Würzburg*

(Received April 29, 1985; in final form August 5, 1985)

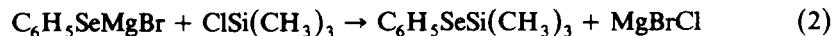
Phenyl-trimethyl-selenide and 2,4,6-trimethylphenyl-selenide have been synthesized and characterized from the organobromide, magnesium, selenium and trimethylchlorosilane. A better method has been found for the synthesis of organyl-trimethylsilyl-selenides. It starts from sodium-trimethylsilylselanolate, the synthesis of which is described. Its reactions with methylbromide, benzylbromide and *n*-pentylbromide result in the formation of the compounds $R-Se-Si(CH_3)_3$, with the corresponding groups R. Secondary as well as tertiary bromides do not react in the expected manner.

Phenyl-trimethyl-selenid und 2,4,6-Trimethylphenyl-selenid werden aus dem Organylbromid, Magnesium, Selen und Trimethylchlorosilan hergestellt und charakterisiert. Eine bessere Methode zur Synthese von Organyl-trimethylsilyl-seleniden geht von Natrium-trimethylsilylselanolat aus, dessen Darstellung beschrieben wird. Seine Umsetzungen mit Methylbromid, Benzylbromid und *n*-Pentylbromid liefern die Verbindungen $R-Se-Si(CH_3)_3$ mit den entsprechenden Resten R. Sekundäre und tertiäre Bromide reagieren nicht in der gewünschten Weise.

Organyl-trimethylsilyl-selenide, $R-Se-Si(CH_3)_3$, mit R = Alkyl oder Aryl, haben in jüngerer Zeit potentielle oder auch bereits praktische Anwendungsmöglichkeiten in der präparativen organischen Chemie gefunden, z.B.¹⁻⁶ Die äußerst reaktionsfähige Stoffklasse ist naturgemäß recht empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit (und dementsprechend von unangenehmem Geruch). Einer weiteren Verbreitung der interessanten Einsatzmöglichkeiten solcher Selenverbindungen ist aber wohl auch ihre nicht immer ganz problemlose Synthese nicht gerade förderlich.

Der Einsatz von Diseleniden³ oder Selenolen^{2,4-6} als Ausgangsmaterialien ist wenig ideal. Aber auch ein neueres Verfahren⁷—eine “Eintopfreaktion” zwischen Organylbromid, Magnesium, elementarem Selen und Chlortrimethylsilan (ohne Isolierung der primär gebildeten Grignardverbindung und deren Reaktionsprodukt mit Selen)—liefert nur Ausbeuten unter 30%.

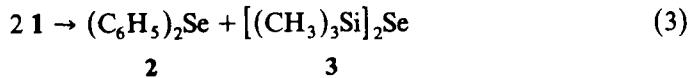
Das Verfahren beruht auf der bereits 1965 beschriebenen⁸ Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Selen und dann mit Chlortrimethylsilan. Die Autoren nahmen folgenden Reaktionsverlauf an:



1

Das nach G. (2) geforderte Phenyl-trimethylsilyl-selenid (1) konnte nicht nachgewie-

sen werden. Deshalb wurde seine Symmetrisierung postuliert nach

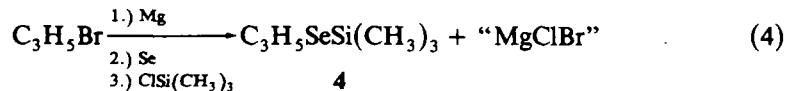


2 und **3** wurden als Produkte isoliert.

Wir haben bereits früher nachweisen können, daß dieses Postulat nicht richtig sein kann. Bei der Nacharbeitung von⁸ erhielten wir auch reines **1**, und zwar präparativ brauchbar (17 g), wenn auch in nur bescheidener Ausbeute (~ 8%; eine mögliche Optimierung des Verfahrens im Hinblick auf die Ausbeute an **1** wurde dabei nicht versucht; es ging um eine rationelle Herstellung von **3**).⁹ **1** stellt eine gelbstichige Flüssigkeit vom Siedepunkt 62°C/1 Torr dar. Es ist thermisch beständig. Eine Symmetrisierung von **1** nach Gl. (3) konnte nicht beobachtet werden. An Luft wird das übelriechende **1** erwartungsgemäß sehr rasch zersetzt.

Die in⁷ geäußerte Vermutung, daß durch das beschriebene Verfahren "beliebige Alkyl- und Arylseleno-silane leicht zugänglich werden", wird in dieser Verallgemeinerung nach unseren Untersuchungen nicht bestätigt.

So ist es auch nach vielfältiger Variation der Versuchsbedingungen nicht gelungen, nach



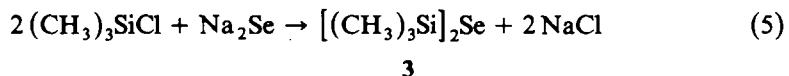
Allyl-trimethylsilyl-selenid (**4**) zu gewinnen. Dabei entstand immer ein Gemisch aus Diallylselenid, (**5**), und Bis-trimethylsilylselenid, (**3**).

Ebenso negativ verliefen alle Versuche, analog Gl. (4) mit Cyclohexylbromid anstelle von Allylbromid brauchbare Mengen an Cyclohexyl-trimethylsilyl-selenid, (**6**), zu erhalten. Wieder entstand **4** neben einem Gemisch von ~ 45% Dicyclohexylselenid und ~ 55% Dicyclohexylselenid.

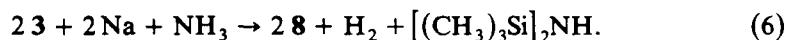
Dagegen erhielten wir nach obiger Methode, wenn auch nur in 12% Ausbeute, 2,4,6-Trimethylphenyl-trimethylsilyl-selenid, (**7**), eine gelbe, übelriechende Flüssigkeit, siedet bei 70°C/0.02 Torr. An Luft wird es sofort zersetzt.

n-Alkyl-trimethylsilyl-selenide lassen sich nach unserer Erfahrung am besten aus Natrium-trimethylsilylselanat, $\text{NaSeSi}(\text{CH}_3)_3$, **8**, gewinnen. **8** ist das erste bekannt gewordene Alkalialsalz des Seleno-trimethylsilanols.⁹ Es ist präparativ gut zugänglich. Seine hohe Reaktivität macht es zu einer Schlüsselsubstanz für die Synthese von Heterosilylselenanen.

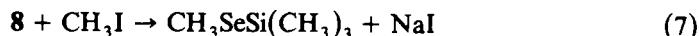
Nach



gewinnt man Hexamethyldisilylselenid, (**3**).¹⁰ Diese Verbindung kann mit Natrium in flüssigem Ammoniak einfach gespalten werden unter Bildung von **8** neben Wasserstoff und Hexamethyldisilazan:



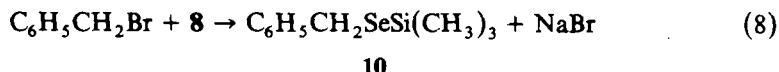
In Tetrahydrofuran ist **8** relativ gut löslich. Es reagiert darin spontan und quantitative mit Methyliodid unter Bildung von Methyl-trimethylsilyl-selenid, (**9**):



9

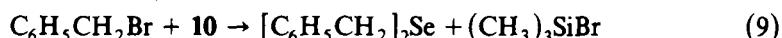
9, eine übelriechende farblose Flüssigkeit, siedet bei 60°C/70 Torr.

Nach

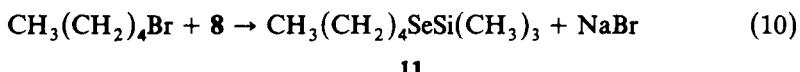


10

entsteht Benzyl-trimethylsilyl-selenid (**10**), als farblose, übelriechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 98°C/0.2 Torr, allerdings nur in 32%iger Ausbeute. Bei der Umsetzung ebenfalls gefundenes Bromtrimethylsilan und Dibenzylselenid (und damit die mäßige Ausbeute) lassen sich deuten durch die Konkurrenzreaktion



Auch *n*-Pentylbromid reagiert in entsprechender Weise mit **8** nach



11

11 konnten wir in ~ 25%iger Ausbeute erhalten als gelbliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 28°C/0.1 Torr.

t-Butylbromid reagiert mit **8** nicht in der gewünschten Weise. Als Reaktionsprodukt konnte nur **3** eindeutig nachgewiesen werden. Ebenso erfolglos verlief die Umsetzung von **8** mit Cyclohexylbromid, bei der nur ein Gemisch von **3** neben dem Ausgangsbromid identifizierbar war. Das dabei gesuchte **6** war, wie oben beschrieben, auch analog Gl. (4) nicht erhalten worden.

Die im Vergleich zu primären Alkylbromiden negativen Ergebnisse mit sekundären und tertiären Bromiden deuten wir durch eine langsamere Reaktion mit dem nucleophilen **8** nach



wodurch Folgereaktionen die Oberhand gewinnen wie



(R = *t*-C₄H₉, C₆H₁₁, C₃H₅).

Um derartige Reste in Organyl-trimethylsilyl-selenide an das Selen zu binden, bedarf es weiterer Untersuchungen.

EXPERIMENTELLER TEIL: (Alle Versuche unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser!)

Phenyl-trimethylsilyl-selenid (**1**). Eine etherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid (1 mol) wird bei Raumtemperatur unter Rühren zur Suspension von Selen (1 mol) in Ether gegeben und die Mischung 12 Stunden gerührt. Dazu wird dann Chlortrimethylsilan (1 mol) gegeben und bei Zimmertemperatur weitere 24 Stunden gerührt. Die flüchtigen Anteile werden im Vakuum abgezogen und fraktioniert destilliert.

Man erhält 35 g Bis-trimethyl-selenid (**3**) (Sdp. 39°C/1 Torr) und 17 g (8% d.Th.) **1** (Sdp. 62°C/1 Torr). Blaßgelbe Flüssigkeit. $C_9H_{14}SeSi$ (229.252). Ber. (Gef.): C, 47.16 (46.93); H, 6.11 (6.19); Se, 34.45 (34.12). 1H -NMR (in Substanz): s(Si—CH₃) 9.87 τ, m(Ar—H) 2.91 τ; Integration 5 : 8.9 (Ber. 5 : 9). IR (als Film zwischen CsI-Platten) in cm^{-1} : 2955 (s), 1578 (s), 1477 (s), 1439 (s), 1265 (s), 1255 (s), 1067 (s), 1023 (s), 845 (s), 735 (s), 690 (s), 623 (s), 368 (s).

2,4,6-Trimethylphenyl-trimethylsilyl-selenid, (7). Zu 3.22 g Magnesiumspänen (0.133 mol) in 300 ml Ether wird unter Eiskühlung eine Mischung von 20 ml Mesitylbromid (26.38 g, 0.133 mol) und 25 ml Ether getropft. Zu der fertigen Grignardlösung werden durch ein Umschüttstück portionsweise unter Röhren 10.4 g Selen (0.133 mol) gegeben. Die Lösung erwärmt sich dabei etwas. Nach einstündigem Relfuxieren hat nicht alles Selen abgereagiert. Zu der gelbbraunen Mischung werden dann langsam 17 ml Chlortrimethylsilan (14.55 g, 0.134 mol) in 15 ml Ether getropft. Es wird über Nacht weiter geführt. Aus der tief gelb gefärbten Lösung ist Mg-Halogenid ausgefallen. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ether gewaschen, und die flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der gelbe Rückstand wird im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Der Vorlauf besteht hauptsächlich aus **3**. Ausbeute an 7 4.3 g (15.84 mol, 12% d.Th.), Kp: 70–71°C/0.02 Torr, hellgelbe, übelriechende Flüssigkeit. $C_{12}H_{20}SeSi$ (271.33) Ber. (Gef.): C, 53.12 (53.91); H, 7.43 (7.64); Se, 29.10 (26.93). 1H -NMR (bezogen auf CH_2Cl_2 int. δ = 5.23 ppm): δ = 0.23 ppm (¹Si—CH₃), δ = 2.14 ppm (²S² = AR-p-CH₃), δ = 2.37 ppm (³S³ = Ar-o-CH₃), δ = 6.83 ppm (⁴S⁴ = Ar—H). Integration ¹S¹ : ²S² : ³S³ : ⁴S⁴ = 8.8 : 2.8 : 5.8 : 2 (9 : 3 : 6 : 2). IR (in cm^{-1} , Film zwischen CsI-Platten): 1458 (m), 1378 (m), 1256 (s), 835 (s), 621 (m).

Natrium-trimethylsilylselenolat, (8). Nach¹⁰ (unter Weglassen des Lösungsmittels) wird zunächst Bis-trimethylsilyl-selenid, (**3**), einfach in 80%iger Ausbeute dargestellt. In einen 200 ml Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Trockeneiskühler werden 100 ml flüssiges Ammoniak (über KOH getrocknet) einkondensiert und darin 1.15 g Natrium (50 mmol) gelöst. Das Kühlbad wird entfernt. Unter kräftigem Röhren werden durch eine Gummikappe 11.3 g 3 (50 mmol) tropfenweise eingespritzt; die blaue Lösung wird farblos. Nach wenigen Minuten ist die Umsetzung beendet. Die Hauptmenge an NH₃ wird unter Stickstoff abgedampft. Der zurückbleibende weiße Brei wird im Ölpumpenvakuum bei 50° getrocknet (Entfernen des Silazans). Der zurückbleibende weiße Festkörper (sehr luftempfindlich!) ist analysenrein. Ausbeute 8.76 g (100% d.Th.) $C_3H_9SeSiNa$ (175.142) Ber. (Gef.): C, 20.57 (20.7); H, 5.18 (5.24); Se, 45.08 (44.9). 1H -NMR in THF: Singulett 9.93 τ.

Methyl-trimethylsilyl-selenid, (9). Zu einer Lösung bzw. Suspension von 3.5 g **8** (20 mmol) in 20 ml Tetrahydrofuran werden bei Raumtemperatur langsam 2.85 g Methyliodid (20 mmol) getropft. Nach einer Stunde wird vom Niederschlag abfiltriert und dieser mit THF nachgewaschen. Es bleiben 3 g NaI zurück (100% d.Th.). Nach Abziehen des Lösungsmittels in Vakuum destilliert **9** bei 60°C/70 Torr als blaßgelbe Flüssigkeit. Ausbeute 3 g (90% d.Th.) $C_4H_{12}SeSi$ (167.186) Ber. (Gef.): C, 28.74 (28.4); H, 7.24 (7.32); Se, 47.23 (47.2). 1H -NMR (in CCl_4): ¹S¹ 9.60 τ (Si—CH₃), ²S² 8.25 τ (Se—CH₃); Integration ¹S¹ : ²S² = 3.1 : 1 (3 : 1). IR (in cm^{-1} , Film zwischen CsI-Platten): 1245 (ss), 835 (ss), 746 (s), 688 (s), 622 (s).

Benzyl-trimethylsilyl-selenid, (10). Zu einer Suspension von 29.5 g **8** (169 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran werden unter Röhren 28.8 g Benzylbromid (168 mmol) getropft. Die Mischung erwärmt sich dabei stark. Die tiefrote Farbe hellt sich nach gelb auf, wenn Raumtemperatur erreicht ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels, Aufnehmen in Pentan und Abfiltrieren des Natriumbromids wird im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Ausbeute 12.7 g (31% d.Th.), Kp. 97–99°C/0.2 Torr, praktisch farblose Flüssigkeit. Brechungsindex $n_D^{20} = 1.556$. Dichte $d^{RT} = 1.19 \text{ g/cm}^3$. $C_9H_{16}SeSi$ (231.268) Ber. (Gef.): C, 49.38 (49.37); H, 6.58 (6.45); Se, 32.5 (32.2). 1H -NMR (bezogen auf CH_2Cl_2 int. δ = 5.23 ppm): δ = 0.29 ppm (¹Si—CH₃), δ = 3.63 (²S² = —CH₂—), δ = 7.18 (m = Ar—H); Integration 9 : 2.06 : 5.03 (9 : 2 : 5). IR (in cm^{-1} , Film zwischen CsI-Platten): 1500 (s), 1256 (s), 841 (ss), 753 (s), 696 (s), 624 (s), 372 (s).

n-Pentyl-trimethylsilyl-selenid, (11). Analog **10** mit 7.7 g **8** (44 mmol) und 6.64 g *n*-Pentylbromid (44 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran (allerdings nach der Bromidzugabe 18-stündigem Röhren). Ausbeute 2.51 g (25.6% d.Th.) farblose Flüssigkeit. Kp 28°C/0.1 Torr. Dichte: $d^{18} = 1.06 \text{ g/cm}^3$. $C_8H_{20}SeSi$ (223.29) Ber. (Gef.): C, 43.05 (43.88); H, 8.97 (9.01); Se 35.4 (35.3). 1H -NMR (in $CHCl_3$ gegen $CHCl_3$): δ = 6.90 ppm (s = Si—CH₃), Multipletts; Integration s : m = 9 : 11.05 (9 : 11). IR (in cm^{-1} , Film zwischen CsI-Platten): 2965 (s), 2935 (s), 2882 (s), 2867 (s), 1255 (s), 840 (ss), 755 (s), 629 (s), 377 (s).

DANK

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie–Fonds der Chemischen Industrie–großzügig unterstützt.

LITERATUR

1. D. A. Evans, L. K. Truesdale, K. G. Grimm und S. L. Nesbitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5009 (1977).
2. W. Dument und A. Krief, *Angew. Chem.*, **89**, 559 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 540 (1977).
3. M. R. Detty, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 5087.
4. D. Liotta, P. B. Paty, J. Johnston und G. Zima, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 5091.
5. N. Y. Derkach, N. A. Pasmurtscheva und E. S. Levchenko, *Zh. Org. Khim.*, **7**, 1543 (1971); *J. Org. Chem. USSR*, **7**, 1600 (1971); *C.A.*, **75**, 129460 (1971).
6. N. Y. Derkach, N. A. Pasmurtscheva, T. V. Lyapina und E. S. Levchenko, *Zh. Org. Khim.*, **10**, 1873 (1974); *J. Org. Chem. USSR*, **10**, 1884 (1974); *C.A.*, **82**, 16472 (1974).
7. K. Praefcke und C. Weichsel, *Synthesis*, **3**, 216 (1980).
8. K. A. Hooton und A. L. Allred, *Inorg. Chem.*, **4**, 671 (1965).
9. E. Kiewert, Dissertation Univ. Würzburg, (1970).
10. M. Schmidt und H. Ruf, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **321**, 270 (1963).