

NOTIZEN

Eine verbesserte Synthese für Bis(trimethylsilyl)magnesium

An Improved Synthesis of Bis(trimethylsilyl)magnesium

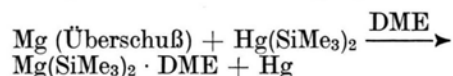
Lutz Rösch* und Uwe Starke
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **38b**, 1292 (1983);
 eingegangen am 5. Juli 1983

Synthesis, Bis(trimethylsilyl)magnesium

Mg(SiMe₃)₂ · DME can be prepared in high yields by reaction of magnesium powder with Hg(SiMe₃)₂ in 1,2-dimethoxyethane in a supersonic bath.

Mg(SiMe₃)₂ · DME (DME = 1,2-Dimethoxyethan), die erste isolierte Organosilylmagnesiumverbindung, wurde 1977 gleichzeitig von Oliver *et al.* [1] und von uns [2] dargestellt. Die Verbindung besitzt negativ polarisierte Trimethylsilylgruppen und beansprucht daher Interesse als Silylierungsmittel. Der Einsatz war jedoch bislang nur in Ausnahmefällen möglich, er wird behindert durch die langdauernde (bis zu 5 Wochen) und wenig ertragreiche (ca. 10%) Synthese. Bei den bisherigen Darstellungsverfahren wurde Magnesium mit in DME gelöstem Hg(SiMe₃)₂ durch Schütteln [1] oder Rühren [2] zur Reaktion gebracht. Die hierbei notwendigen langen Reaktionszeiten sind vermutlich dadurch erklärbar, daß das eingesetzte Magnesium an der Oberfläche durch Quecksilber bedeckt wird und dadurch vor einem weitem Angriff des Quecksilbersilyls geschützt wird.



Wir fanden nun, daß bei Verwendung eines Ultraschallbades die Umsetzung wesentlich schneller abläuft, gleichzeitig wird die Aufarbeitung erleichtert, da weniger Nebenprodukte entstehen. Die Ausbeute beträgt 80% (bezogen auf eingesetztes Quecksilbersilyl) bei einer Reaktionszeit von vier Tagen. Wir führen diese entscheidende Verbesserung darauf zurück, daß durch die Wirkung des Ultraschalles die Oberfläche des eingesetzten Magnesiums fortlaufend gereinigt und freigehalten wird.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreitem Argon durchgeführt, DME durch mehrmaliges Kochen über NaH und Kalium getrocknet.

Darstellung von Mg(SiMe₃)₂ · DME

In einem 100-cm³-Kolben mit Hahn werden 10 g (28,9 mmol) Hg(SiMe₃)₂ in 60 ml DME gelöst. Nach Zugabe von 10 g Magnesiumpulver (ca. 14-facher Überschuß) wird das Reaktionsgefäß in ein Ultraschallbad gegeben (Badtemperatur ca. 30 °C). Nach 4 Tagen hat sich die anfänglich gelbe Lösung über rot nach schwarz verfärbt und enthält kein Hg mehr. Die Lösung wird dekantiert und die leichtflüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wird 4-mal mit je 30 ml abs. Et₂O ausgewaschen. Die vereinigten Lösungen werden an der Ölpumpe eingengt und zum Auskristallisieren in einen Tiefkühlschrank gestellt. Man erhält farblose, an Luft spontan selbstentzündliche Kristalle. Schmp. (80 °C, Zers.) und Spektren stimmen mit einer authentischen Probe überein. Ausbeute: 6,0 g (80%).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

[1] A. R. Claggett, W. H. Ilsley, T. J. Anderson, M. D. Glick und J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1797 (1977).

[2] L. Rösch, *Angew. Chem.* **89**, 257 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 247 (1977).