

ZUR UMSETZUNG VON SILYLAZIDEN MIT GRIGNARD-VERBINDUNGEN*

NILS WIBERG UND WAN-CHUL JOO

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 24. November 1969)

SUMMARY

Phenylmagnesium bromide reacts with triphenylsilyl azide (in contrast to organyl azides) in two parallel reactions. One type of reaction is the substitution of the azide group by the magnesium-bound organyl residue. The other is the formation of the adduct, $(C_6H_5)_3SiN_3 \cdot C_6H_5MgBr$, containing an *N*-diazonium group. At higher temperatures the adduct decomposes by elimination of N_2 to give $(C_6H_5)_3SiN(C_6H_5)MgBr$. The same type of reaction generally occurs when silyl azides R_3SiN_3 react with arylmagnesium halides $R'MgHal$. The hydrolysis of the silyl amide leads to amines $R'NH_2$. In connection with this the formation of $R_3SiNR'(MgHal)$ by the reaction of R_3SiN_3 with $R'MgHal$ ($=R'Hal + Mg$) provides a simple procedure to prepare aromatic amines from aromatic halides.

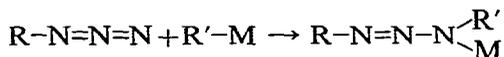
ZUSAMMENFASSUNG

Phenylmagnesium-bromid reagiert mit Triphenylsilyl-azid (anders als mit Organylaziden) in zwei Parallelreaktionen einerseits unter Substitution der Azidgruppe durch den magnesiumgebundenen Organylrest und andererseits unter Bildung des Addukts $(C_6H_5)_3SiN_3 \cdot C_6H_5MgBr$ mit einer *N*-Diazoniumgruppierung, welches bei erhöhter Temperatur unter Abgabe von Stickstoff in $(C_6H_5)_3SiN(C_6H_5)MgBr$ zerfällt. Entsprechendes gilt allgemein für Umsetzungen von Silylaziden R_3SiN_3 mit Arylmagnesium-halogeniden $R'MgHal$. Die Bildung von $R_3SiNR'(MgHal)$ durch Reaktion von R_3SiN_3 mit $R'MgHal$ ($=R'Hal + Mg$) bietet in Verbindung mit der zu Aminen $R'NH_2$ führenden Hydrolyse des Reaktionsprodukts ein einfaches Verfahren zur Darstellung aromatischer Amine, ausgehend von Halogenaromaten.

EINLEITUNG

Umsetzungen von Organylaziden mit Grignard-Verbindungen führen, wie Dimroth 1903 erstmals erkannte³, zu Organyltriazenen:

* 11. Mitteilung über anorganische Azide; für 10. Mitteilung siehe Ref. 1. Zugleich 9. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums; für 8. Mitteilung siehe Ref. 2.

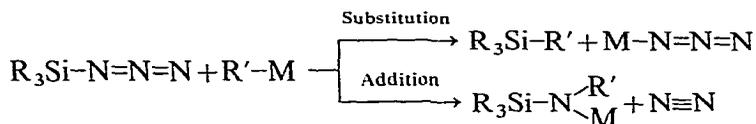


(M = MgHal). Die Reste R und R' der Azid- und der Grignard-Komponente lassen sich in weiten Grenzen variieren⁴. Ganz entsprechend können auch lithiumorganische Verbindungen (M = Li) mit organischen Aziden zu Triazenen umgesetzt werden⁵.

Wir beabsichtigten, die Dimroth-Reaktion zur Synthese von Silyltriazenen zu nutzen (R = Silylrest, R' = Organylrest). Überraschenderweise verläuft aber die Umsetzung von Silylaziden mit Magnesium- oder Lithiumorganylanen nicht nach der wiedergegebenen Reaktionsgleichung, wie im folgenden gezeigt sei⁶. (Silyltriazene konnten wir inzwischen auf anderem Wege gewinnen⁷).

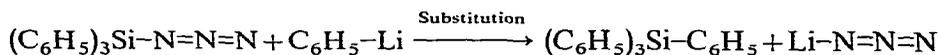
GESAMTVERLAUF DER REAKTION VON SILYLAZIDEN MIT LITHIUM- UND MAGNESIUM-ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Die Umsetzung von Silylaziden mit Lithium- bzw. Magnesiumorganylanen erfolgt einerseits unter *Substitution* der siliciumgebundenen Azidgruppe durch einen Organylrest, andererseits unter *Addition* des Magnesiumorganyls an die Azidgruppe bei gleichzeitiger Entbindung von molekularem Stickstoff (M = Li, MgR', MgHal):

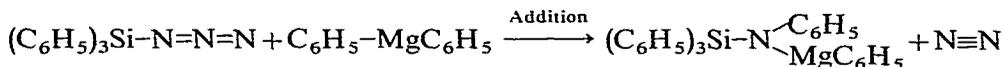


Der prozentuale Anteil der Substitutions- und der Additionsreaktion am Gesamtumsatz hängt dabei von der Art des Metallorganyls (a) des Silylazids (b) und des Lösungsmittels (c) ab.

(a). Setzt man z.B. gleiche molare Mengen von Triphenylsilyl-azid und Phenyllithium (entsprechendes gilt für andere Lithiumorganyle) in absolutem Äther um (M = Li), so bildet sich bereits bei Zimmertemperatur in quantitativer Ausbeute Tetraphenylsilan und Lithiumazid. Die Reaktion verläuft in diesem Falle nur unter Azidsubstitution:

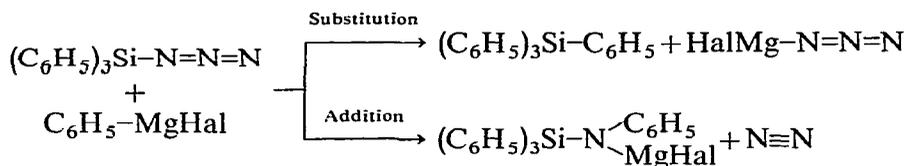


Setzt man in entsprechender Weise eine ätherische Diphenylmagnesium-Lösung mit Triphenylsilyl-azid um (M = MgC₆H₅), so beobachtet man eine ausschliesslich nach dem Additionsschema verlaufende Reaktion:

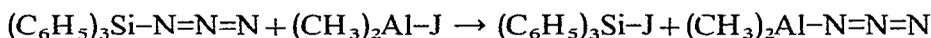


Substitutions- und Additionsreaktion erfolgen gleichzeitig, wenn man Grignard-Verbindungen auf Silylazide einwirken lässt (M = MgHal, Hal = Br, J). So findet man im Reaktionsgut der unter Stickstoffentbindung verlaufenden Umsetzung von Triphenylsilyl-azid mit Phenylmagnesium-halogenid bei 100° in Äther Tetraphenylsilan,

Magnesiumhalogenidazid sowie Magnesiumhalogenid-*N*-triphenylsilylanilid*:



Es sei noch erwähnt, dass der Ersatz von Organylmagnesium-halogenid im Reaktionsschema durch Organylaluminium-halogenid den Reaktionsablauf ändert. So entsteht z.B. aus Triphenylsilyl-azid und Dimethylaluminium-jodid schon bei tiefer Temperatur als Folge einer Substitutionsreaktion, bei der aber kein Azid/Organyl-, sondern ein Azid/Halogenid-Austausch stattfindet, Triphenyljodsilan und Dimethylaluminium-azid⁸:



(b) Der Anteil von Substitutions- und Additionsreaktion am Gesamtumsatz von Silylaziden mit Grignard-Verbindungen hängt wesentlich von der Art der Silylgruppe ab. So steigt der prozentuale Anteil der Substitutionsreaktion auf das Doppelte (auf 100%), wenn man statt Triphenylsilyl-azid Trimethylsilyl-azid (Trimethoxysilyl-azid) in Äther auf Phenylmagnesium-bromid einwirken lässt**. Keinen grossen Einfluss auf das Reaktionsverzweigungsmassverhältnis hat demgegenüber der Ersatz der siliciumgebundenen (und auch magnesiumgebundenen) Phenylgruppen durch andere aromatische Kohlenwasserstoffreste wie *o*-, *m*-, *p*-Tolyl.

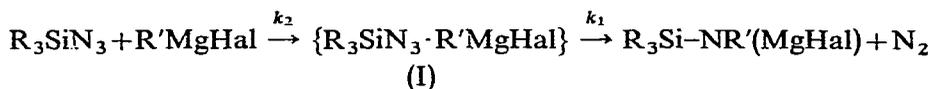
(c) Schliesslich hängt das Reaktionsverzweigungsverhältnis der Umsetzung von Silylaziden mit Grignard-Verbindungen auch vom Lösungsmittel ab. Und zwar nimmt der Anteil der unter Stickstoffentwicklung ablaufenden Reaktion mit abnehmender Donoreigenschaft des Lsm. zu. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen verläuft z.B. die Umsetzung von Triphenylsilyl-azid und Phenylmagnesium-bromid in Äthylenglycol-dimethyläther ausschliesslich, in Tetrahydrofuran zu 80%, in Äther zu etwa 30% und in Toluol nur zu 20% unter Substitution der Azidgruppe.

Zusammenfassend gewinnt man hiernach den Eindruck, dass der zur *Substitution der Azidgruppe* führende Anteil der Reaktion mit zunehmender Nucleophilität der lithium- bzw. magnesiumgebundenen Organylgruppe und zunehmender Elektrophilität der Silylgruppe wächst. Die nucleophile Reaktivität der Organylgruppe eines Metallorganyls steigt in der Richtung $\text{R}'\text{MgHal} < \text{R}'\text{Li}$ sowie mit zunehmender Basizität der metallgebundenen Donormoleküle. Über die elektrophile Reaktivität von Silylgruppen finden sich bisher noch keine quantitativen Angaben in der Literatur, doch ist anzunehmen, dass die Trimethoxysilyl-Gruppe elektrophiler als die Triphenylsilyl-Gruppe ist.

* Das wiedergegebene Verzweigungsschema gilt allgemein für Umsetzungen von Triorganylsilyl-aziden mit Arylmagnesium-halogeniden. Bei Umsetzungen von Silylaziden mit Alkylmagnesium-halogeniden (Alkyl \neq Methyl) treten zusätzliche Nebenreaktionen auf (u.a. Übergang des magnesiumgebundenen Alkyls in Alkan und Alken). Methylmagnesium-bromid reagiert mit Triorganylsilylazid fast ausschliesslich unter Azidsubstitution.

** Im Falle der Umsetzung mit Trimethylsilyl-azid entstehen neben Magnesiumbromidazid überdies noch Magnesiumdiazid und Magnesiumdibromid.

Die wiedergegebenen Experimentalbefunde schliessen eine intermediäre Bildung von Silyltriazenen im Zuge der *Addition von Silylaziden an Grignardverbindungen* nicht aus, da sich die zu Magnesiumsalzen der Silyl-organylamine führende Umsetzung formal als Zweistufenreaktion beschreiben lässt:

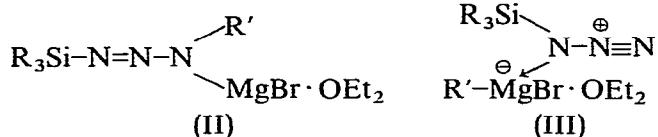


Zunächst vereinigen sich hiernach die Reaktanden zu einem Addukt (I), welches in die Endprodukte der Additionsreaktion zerfällt. (Der während der Reaktion gebildete Stickstoff kann nicht durch Thermolyse von Silylazid entstehen, da sich Silylazide erst bei Temperaturen oberhalb 300° zersetzen⁹). Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen galten nun der Klärung der Frage, ob sich ein Zwischenprodukt der Additionsreaktion abfangen lässt und—falls ja—ob es sich bei diesem um ein Silyltriazin ($\text{I} = \text{R}_3\text{Si-N}=\text{N-NR}'(\text{MgHal})$) handelt.

ZWISCHENPRODUKT DER REAKTION VON SILYLAZIDEN MIT GRIGNARD-VERBINDUNGEN

Das Zwischenprodukt (I) lässt sich ersichtlicherweise nur dann isolieren, wenn es rascher entsteht als zerfällt. Da (I) nach einer höheren Reaktionsordnung entstehen muss, aber wohl nach der 1. Reaktionsordnung zerfällt, kann (I) also nur dann in Substanz gefasst werden, wenn sich der Stickstoff nach der ersten Reaktionsordnung entwickelt. Wie gefunden wurde, erfolgt die Zersetzung von Triphenylsilyl-azid mit Phenylmagnesium-bromid in absolutem Äther bei 100° bezüglich der Stickstoffentwicklung unabhängig von der Konzentration der Reaktionspartner streng nach der ersten Ordnung. Entsprechendes gilt allgemein für die Umsetzungen von Triorganylsilyl-aziden (R_3SiN_3) mit Arylmagnesium-bromiden ($\text{R}'\text{MgBr}$; $\text{R} = \text{Methyl, Phenyl, } o\text{-, } m\text{-, } p\text{-Tolyl, R}' = \text{Phenyl, } o\text{-, } m\text{-, } p\text{-Tolyl, Mesityl}$). Damit musste die Isolierung eines Reaktionszwischenprodukts möglich sein. Die Reaktion von Triphenylsilyl-azid mit Phenylmagnesium-bromid in Äther bei 100° wurde deshalb bereits nach 5 Minuten durch Abkühlen der Reaktionsmischung gestoppt. Als Reaktionsprodukt konnten diesmal farblose Kristalle isoliert werden, bei denen es sich auf Grund der Analyse um eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{R}_3\text{SiN}_3 \cdot \text{R}'\text{MgBr} \cdot \text{OEt}_2$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) handelte. Die gleiche Verbindung erhält man auch nach vielstündigem Umsetzen der Reaktanden in Äther bei -10°.

Für die isolierte Verbindung sind insbesondere folgende zwei Strukturen denkbar:

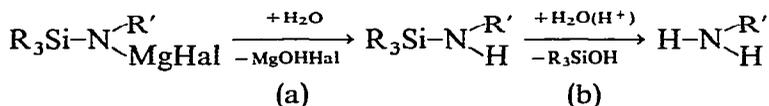


Da das Infrarotspektrum der Verbindung eine starke asymmetrische Azidvalenzschwingung bei 2145 cm^{-1} aufweist, geben wir der Strukturformel (III) eindeutig den Vorzug {Es kann sich nicht um ein äquimolares Gemisch von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiN}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr} \cdot \text{OEt}_2$ handeln, da die isolierte Verbindung nicht schmilzt [Schmp. von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiN}_3$: 82°] und ihre analytische Zusammensetzung auch nach Umkristalli-

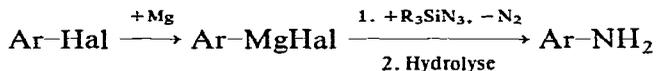
sieren aus Pentan beibehält}. Als Zwischenstufe der Reaktion von Silylaziden mit Grignard-Verbindungen entsteht somit zum Unterschied von den Verhältnissen bei der eingangs erwähnten Dimroth-Reaktion kein Triazenderivat, sondern ein Produkt mit einer auch in anderen Verbindungen nachgewiesenen¹⁰ *N*-Diazonium-Gruppierung.

ENDPRODUKTE DER REAKTION VON SILYLAZIDEN MIT GRIGNARD-VERBINDUNGEN

Die Reaktionen von Silylaziden mit Grignard-Verbindungen sind präparativ von Interesse. So führt die Umsetzung von Triphenylsilylazid R_3SiN_3 mit Arylmagnesiumhalogeniden $R'MgHal$ ($Hal = Br, J$) zu den bislang unbekanntenen Aziden $HalMgN_3$ ¹¹ sowie zu *N*-Silylarylamiden $(C_6H_5)_3SiNR'(MgHal)$. Die *N*-Silylarylamide lassen sich ihrerseits mit Wasser zu *N*-Silylarylaminen und mit Salzsäure zu Arylaminen hydrolysieren:



Die Umsetzungen (a) und (b) wurden im einzelnen an den Verbindungen $(C_6H_5)_3Si-NR'(MgHal)$ mit $R' = \text{Phenyl, } o\text{-, } m\text{-, } p\text{-Tolyl, Mesityl}$ überprüft. Durch geeignete Wahl des Lsm. bzw. des Silylazids (s. oben) lässt sich überdies die zu $HalMgN_3$ bzw. die zu $R_3SiNR'(MgHal)$ führende Umsetzung zur Hauptreaktion des Geschehens machen. In Verbindung mit der in Toluol als Lsm. besonders glatt verlaufenden Bildung des Magnesiumamids $R_3Si-NR'(MgBr)$ aus Silylaziden und Grignard-Verbindungen bietet die Hydrolysereaktion ein einfaches Verfahren zur Darstellung von aromatischen Aminen, ausgehend von Halogenaromaten:



So lässt sich beispielsweise im Eintopfverfahren Anilin aus Brombenzol in 56%iger Ausbeute und Mesidin aus Brommesitylen in 26%iger Ausbeute gewinnen. Zur Darstellung von Arylaminen geht man im allgemeinen von aromatischen Nitroverbindungen aus, deren Reduktion häufig mit Schwierigkeiten verbunden ist. Inwieweit in diesen Fällen Aminoaromaten besser auf dem hier beschriebenen Wege dargestellt werden, muss überprüft werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangssubstanzen

Triphenylsilyl-azid⁹, Trimethylsilyl-azid⁹, Trimethoxysilyl-azid⁹, Phenyllithium, Diphenylmagnesium¹² und die Grignardlösungen wurden nach Literaturvorschriften bereitet. Alle Untersuchungen erfolgten unter Wasser- und Sauerstoffabschluss. Stickstoff wurde mit Hilfe einer Töplerpumpe mengenmässig bestimmt.

Umsetzung von Triphenylsilyl-azid mit Phenyllithium

Aus einer ätherischen Lösung (20 ml Äther) von 1.99 g (6.60 mMol) $(C_6H_5)_3SiN_3$ und 6.60 mMol C_6H_5Li fällt bei Zimmertemperatur ein farbloser Niederschlag

aus. Nach Filtration des Reaktionsgemisches und mehrmaliger Extraktion des Reaktionsrückstandes mit Äther verbleibt farbloses, festes, in Wasser klar lösliches LiN_3 (281 mg, 87% d.Th.) (Gef.: N, 86.02. LiN_3 ber.: N, 85.71%). Der Äther des Filtrats und des Extrakts wird abgezogen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol verbleiben 1.85 g (92% d.Th.) $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$ in Form farbloser Nadeln (Schmp. 232–233°, Lit. 233–235°).

Umsetzung von Triphenylsilyl-azid mit Diphenylmagnesium

In einem evakuierten, geschlossenen Bombenrohr werden 1.99 g (6.60 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiN}_3$ mit 6.60 mMol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg}$ in 20 ml Äther bei 100° 24 Std. umgesetzt. Hierbei entstehen 5.95 mMol Stickstoff. Nach Abziehen des Äthers verbleibt farbloses, aus Äther umkristallisierbares, alkalisch reagierendes $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{MgC}_6\text{H}_5 \cdot \text{OEt}_2$. (Gef.: C, 69.51; H, 6.30; Mg, 4.67; N, 2.92. $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{MgNOSi}$ ber.: C, 77.82; H, 6.60; Mg, 4.58; N, 2.67%.)

Umsetzung von Triphenylsilyl-azid mit Phenylmagnesium-bromid und -jodid

In einem evakuierten, geschlossenen Bombenrohr werden 1.99 g (6.60 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiN}_3$ und 6.60 mMol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in 20 ml Äther 24 Std. auf 100° erhitzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt und sich 4.79 mMol (73% d.Th.) Stickstoff entwickeln. Nach Filtration des Reaktionsgemisches, mehrmaliger Ätherextraktion des Rückstandes sowie Abziehen des Äthers vom Rückstand im Hochvakuum bei 150° verbleibt farbloses, festes, in Wasser klar lösliches BrMgN_3 (250 mg, 1.71 mMol, 26% d.Th.). (Gef.: Br, 54.64; Mg, 16.63; N, 28.73. BrMgN_3 ber.: Br, 54.80; Mg, 16.40; N, 28.24%.) Der Äther des Filtrats und des Extrakts wird abgezogen und der verbleibende Rückstand mit Benzol extrahiert. Man erhält 2.40 g (4.00 mMol, 61% d.Th.) farbloses nicht unzersetzt schmelzendes $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{MgBr} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$. (Gef.: C, 62.80; H, 6.41; Br, 12.80; Mg, 3.90; N, 2.58. $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{BrMgNO}_2\text{Si}$ ber.: C, 63.78; H, 6.64; Br, 13.30; Mg, 3.99; N, 2.33%.)

Zur Struktursicherung wurde $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{MgBr} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$ mit einem Wasser/Äther-Gemisch zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiNHC}_6\text{H}_5$ (Schmp. 132–133°, Lit.¹³ 135°) hydrolysiert: (Gef.: C, 77.98; H, 5.92; N, 3.92. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NSi}$ ber.: C, 82.00; H, 5.99; N, 3.95%.) Nach Abziehen des Extraktbenzols isoliert man 0.50 g (1.49 mMol, 23% d.Th.) $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$ (Schmp. 232–234°, Lit. 233–235°).

Ganz entsprechend verläuft die Umsetzung von Triphenylsilyl-azid mit Phenylmagnesium-jodid in Äther bei 100° sowie die Umsetzung von Triphenylsilyl-azid mit Phenylmagnesium-bromid im Lsm. Äthylenglykol-dimethyläther, Tetrahydrofuran oder Toluol. Ausgangsprodukte jeweils: 6.60 mMol Azid, 6.60 mMol Grignard-Verbindung, 20 ml Lsm. Ausbeute der Endprodukte: vgl. allgemeinen Teil der Veröffentlichung.

Umsetzung von Trimethoxysilyl-azid mit Phenylmagnesium-bromid

In einem evakuierten, geschlossenen Bombenrohr werden 1.34 g (8.21 mMol) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiN}_3$ und 8.21 mMol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in 20 ml Äther 3 Std. auf 100° erhitzt. Die Reaktion verläuft ohne Stickstoffentwicklung. Das während der Umsetzung gebildete farblose Magnesiumbromidazid (8.12 mMol) wird abfiltriert und mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherfiltrat und -extrakt lässt sich bei 60° im Ölvakuum $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ herausdestillieren.

Umsetzung von Trimethylsilyl-azid mit Phenylmagnesium-bromid

In einem evakuierten, geschlossenen Bombenrohr werden 0.76 g (6.6 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ und 6.6 mMol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in 20 ml Äther 6 Std. auf 100° erhitzt, wobei ein Niederschlag ausfällt und sich 2.35 mMol (35.6%) Stickstoff entwickeln. Der ausgefallene, abfiltrierte und mit Äther gewaschene Niederschlag enthält Magnesium, Brom und Azid im Molverhältnis 1.0/0.4/1.6. Dies entspricht einem Gemisch von 40% MgBrN_3 und 60% $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$ (der Niederschlag enthält kein MgBr_2 !). Aus dem eingengteten Ätherfiltrat fällt in der Kälte eine farblose, sich an Luft unter Braunfärbung rasch zersetzende Verbindung der ungefähren Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNC}_6\text{H}_5(\text{MgBr})\cdot\text{OEt}_2]\cdot\text{MgBr}_2$. [Gef.: C, 33.23; H, 4.79; N, 3.01; Mg, 9.55 (davon 6.53 amidartig gebunden); Br, 38.4%.] Im Reaktionsäther verbleibt $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5$, das durch Destillation (70° , Ölvak.) daraus isoliert wurde (n_D^{26} 1.4883; Lit. n_D^{25} 1.4880).

Umsetzung von Trimethyl- sowie Triphenylsilyl-azid mit Methylmagnesium-bromid

In einem evakuierten, geschlossenen Bombenrohr werden äquimolare Mengen R_3SiN_3 (a: $\text{R}=\text{CH}_3$, b: $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$) und CH_3MgBr in Äther (c 0.34 Mol/l) bei 100° 3 Std. umgesetzt. Es entsteht hierbei nur wenig Stickstoff (a: 2.3%; b: 6.9%). Der sich bildende farblose Niederschlag ist im Falle der Reaktion (a) MgBrN_3 , im Falle von (b) ein Gemisch aus 77% MgBrN_3 und 33% $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$.

Umsetzung von Triphenylsilyl-azid mit o-, m-, p-Tolyl- bzw. Mesitylmagnesium-bromid

In einem evakuierten, geschlossenen Bombenrohr werden 1.99 g (6.60 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiN}_3$ und 6.60 mMol ArMgBr in 20 ml Äther 24 Std. auf 100° erhitzt (Ar = o-, m-, p-Tolyl, Mesityl), wobei sich 4.6 ± 0.1 mMol Stickstoff entwickeln und ein farbloser Niederschlag ausfällt, der abfiltriert und mehrmals mit Äther extrahiert wird. Es verbleibt BrMgN_3 . Der Äther des Filtrats und des Extrakts wird abgezogen und der zurückbleibende Rückstand mit Benzol extrahiert. Es verbleiben die Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiN}(\text{Ar})\text{MgBr} \cdot 2 \text{OEt}_2$, die für Ar = Tolyl folgende Analysenwerte lieferten (Gef. für Ar = o-Tolyl: C, 61.07; H, 6.62; Br, 12.80; Mg, 3.90; N, 2.56. Gef. für Ar = m-Tolyl: C, 61.38; H, 6.89; Br, 12.60; Mg, 3.78; N, 2.33. Gef. für Ar = p-Tolyl: C, 62.52; H, 6.92; Br, 12.60; Mg, 3.81; N, 2.56. $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{BrMgNO}_2\text{Si}$ ber.: C, 64.28; H, 6.82; Br, 13.00; Mg, 3.94; N, 2.27%.)

Zur Struktursicherung wurden die Magnesiumsalze mit einem Wasser/Äther-

TABELLE I

 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiNHA}_r$ -VERBINDUNGEN

Ar	Summenformel	Schmp. ($^\circ\text{C}$)	Analysen, gef. (ber.) (%)		
			C	H	N
o-Tolyl	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NSi}$	141–142	83.00 (82.20)	6.38 (6.30)	3.53 (3.80)
m-Tolyl	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NSi}$	133–134	83.50 (82.20)	6.22 (6.30)	3.78 (3.80)
p-Tolyl	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NSi}$	143–144	81.58 (82.20)	6.05 (6.30)	3.92 (3.80)
Mesityl	$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NSi}$	133–134	81.84 (82.00)	7.15 (6.87)	2.96 (3.57)

Gemisch zu $(C_6H_5)_3SiNHAr$ (umkristallisiert aus Petroläther) hydrolysiert (siehe Tabelle 1).

Umsetzung von Triphenylsilyl-azid mit Phenylmagnesium-bromid zum Addukt I

In einem evakuierten, geschlossenen Bombenrohr werden 1.99 g (6.60 mMol) $(C_6H_5)_3SiN_3$ und 6.60 mMol C_6H_5MgBr in 20 ml Äther 5 Min erhitzt oder 24 Std. bei -10° geschüttelt. Nach längerem Stehen der abfiltrierten Reaktionslösung in der Tiefkühltruhe kristallisiert glasklares, grobes $(C_6H_5)_3SiN_3 \cdot C_6H_5MgBr \cdot OEt_2$ aus, das mehrmals aus Äther umzukristallisieren und dann 8 Std. bei -5° am Hochvakuum zu trocknen ist. (Gef.: C, 60.66; H, 5.57; Br, 14.10; Mg, 4.15; N, 7.42. $C_{28}H_{30}BrMgN_3OSi$ ber.: C, 60.24; H, 5.40; Br, 14.40; Mg, 4.32; N, 7.58%.)

Synthese aromatischer Amine durch Umsetzung von Triphenylsilyl-azid mit Arylmagnesium-halogenid

Das Reaktionsgemisch der 6-stündigen Umsetzung von 5.00 g (16.5 mMol) $(C_6H_5)_3SiN_3$ mit 16.5 mMol C_6H_5MgBr in 50 ml Äther bei 100° (es entwickeln sich 11.05 mMol N_2) wird 3 Std. mit Salzsäure am Rückfluss gekocht. Nach Ausäthern der mit viel Natronlauge versetzten wässrigen Phase können aus dem über $CaCl_2$ getrocknetem Äther durch Destillation 0.860 g (9.24 mMol, 56% d.Th.) Anilin isoliert werden (Sdp. 183° , Lit. 184.4° ; n_D^{20} 1.58630, Lit. 1.58632).

In entsprechender Weise arbeitet man das Reaktionsgemisch der 4-stündigen Umsetzung von 30 g (100 mMol) $(C_6H_5)_3SiN_3$ und 150 mMol $(CH_3)_3C_6H_2MgBr \cdot OEt_2$ in 300 ml Toluol bei 120° auf (es entwickeln sich 50 mMol N_2) und isoliert durch Destillation 3.5 g (26 mMol, 26% d.Th.) Mesidin (Sdp. $229-230^\circ$, Lit. $229-230^\circ$).

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung der Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 N. WIBERG, W.-C. JOO UND M. VEITH, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4 (1968) 223.
- 2 N. WIBERG UND W. UHLENBROCK, *Angew. Chem.*, 82 (1970) im Druck.
- 3 O. DIMROTH, *Ber.*, 36 (1903) 909.
- 4 HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. 10/2 (1967) 823.
- 5 A. N. NESMEJANOW, V. N. DROZD UND V. A. SAZUOVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 150 (1963) 321; *Chem. Zentralbl.*, (1965) I-0997.
- 6 N. WIBERG, K. H. SCHMID UND W.-C. JOO, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 1022.
- 7 N. WIBERG UND W.-C. JOO, *Z. Naturforsch.*, B, 21 (1966) 1234.
- 8 N. WIBERG, W.-C. JOO UND H. HENKE, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3 (1967) 267.
- 9 N. WIBERG UND B. NERUDA, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 740.
- 10 N. WIBERG UND K. H. SCHMID, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 741, 748.
- 11 Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 12 W. STROHMEIER, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 1218.
- 13 U. WANNAGAT, C. KRÜGER UND H. NIEDERPRÜM, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 314 (1962) 80.

J. Organometal. Chem., 22 (1970) 333-340