

Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Iodotrimethylsilan

Manfred LISSEL*, Katharina DRECHSLER

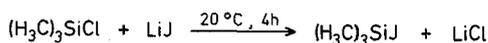
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

Das in der organischen Synthese häufig verwendete Reagenz Iodotrimethylsilan¹ kann in 54–98% Ausbeute nach den folgenden Verfahren hergestellt werden:

- Reaktion von Iod/Aluminium mit Hexamethyldisiloxan² oder Hexamethyldisilazan³;
- Reaktion von Iod mit Hexamethyldisilan⁴, Bis[trimethylsilyl]-dihydronaphthalinen⁵, Trimethyl-phenylsilan⁶ oder Trimethyl-phenylselenosilan⁷;
- Reaktion von Iodwasserstoff mit Trimethylsilan⁸;
- Reaktion von Magnesiumiodid mit Chlorotrimethylsilan⁹.

Alle genannten Verfahren sind präparativ aufwendig, das Silizium enthaltende Ausgangsmaterial ist teuer oder nicht handelsüblich und muß aus Chlorotrimethylsilan hergestellt werden. Die beschriebene Umhalogenierung wurde präparativ nicht genutzt, da die Herstellung von Magnesiumjodid erforderlich ist und das Produkt in nur 50–60% Ausbeute entsteht.

Wir haben Iodotrimethylsilan durch eine Variante der Finkelstein-Reaktion in 81–88% Ausbeute erhalten. Dazu wird Chlorotrimethylsilan mit wasserfreiem Lithiumjodid ohne Lösungsmittel 4 h bei Raumtemperatur gerührt; ausgefallenes Lithiumchlorid wird über eine Fritte abfiltriert und das Rohprodukt im Kugelrohr destilliert. Alternativ dazu kann man das entstandene Iodotrimethylsilan bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck in einen gekühlten Kolben kondensieren.



Das hier beschriebene Verfahren hat folgende Vorteile:

- die Ausgangsmaterialien sind billige, handelsübliche Verbindungen;
- eine hohe Ausbeute wird in kurzer Zeit bei Raumtemperatur erhalten;
- Verwendung eines Lösungsmittels ist nicht erforderlich.

In gleicher Weise läßt sich Triethyliodosilan in 65% Ausbeute gewinnen. Zur Herstellung von Bromotrimethylsilan ist diese Methode jedoch keine brauchbare Alternative. Unter verschiedenen Bedingungen wurden maximal nur 50% Bromotrimethylsilan erhalten, die Abtrennung von nicht umgesetztem Chlorotrimethylsilan ist präparativ aufwendig. Das Reaktionssystem Chlorotrimethylsilan/Alkalimetall-iodid wird zur *in situ* Erzeugung von Iodotrimethylsilan genutzt¹; die Bildung als Zwischenprodukt wurde aber in Frage gestellt¹⁰. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß Iodotrimethylsilan sogar isoliert werden kann. Das wurde bisher nicht für möglich gehalten^{4,11}.

Iodotrimethylsilan:

Zu trockenem Lithiumiodid (13.4 g, 0.1 mol) gibt man Chlorotrimethylsilan (11 g, 0.1 mol) und rührt das Gemisch 4 h bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgefäß wird dann mit einer gekühlten Vorlage verbunden und Vakuum angelegt. Das in der Vorlage aufgefangene Kondensat wird zur Reinigung nochmals destilliert; Ausbeute: 16.2–17.6 g (81–88%); Kp: 104–108 °C (Lit.², Kp: 104–106 °C).

M.S.: *m/e* = 200, 185, 73.

¹H-N.M.R. (CCl₄/TMS_{int}): δ = 0.8 ppm (s).

Triethyliodosilan:

Analog erhalten aus Lithiumiodid (1.34 g, 0.01 mol) und Chlorotriethylsilan (1.5 g, 0.01 mol) bei 50 °C (4 h); Ausbeute: 1.5 g (65%); Kp: 40–45 °C/2 torr (Lit.², Kp: 191.2 °C/752 torr).

M.S.: *m/e* = 242, 213, 115.

¹H-N.M.R. (CCl₄/TMS_{int}): δ = 1.2–0.8 ppm (m).

Eingang: 28. Dezember 1982

* Korrespondenz-Adresse.

¹ W. C. Groutas, D. Felker, *Synthesis* **1980**, 861.
A. H. Schmidt, *Chem.-Ztg.* **104**, 253 (1980); *Aldrichimica Acta* **14**, 31 (1981).

I. Fleming, *Chem. Soc. Rev.* **10**, 83 (1981).

² M. G. Voronkov, Y. I. Khudobin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1956**, 713; *C. A.* **51**, 1819 (1957).

Gut ausgearbeitete Vorschrift zu dieser Methode: M. E. Jung, M. A. Lyster, *Org. Synth.* **59**, 35 (1979).

³ K. A. Andrianov, V. V. Astakhin, D. A. Kochkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1962**, 1852; *C. A.* **58**, 9115 (1963).

⁴ H. Sakurai, A. Shirahata, K. Sasaki, A. Hosomi, *Synthesis* **1979**, 740.

⁵ L. Birkhofer, E. Krämer, *Chem. Ber.* **100**, 2776 (1976).

Gut ausgearbeitete Vorschrift zu dieser Methode: A. H. Schmidt, M. Russ, *Synthesis* **1981**, 67.

⁶ B. O. Pray et al., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 433 (1948).

⁷ M. R. Dettly, M. D. Seidler, *J. Org. Chem.* **46**, 1283 (1981).

⁸ J. E. Drake et al., *Inorg. Synth.* **19**, 268 (1979).

⁹ V. Krüerke, *Chem. Ber.* **95**, 174 (1962).

¹⁰ Y. Machida, S. Nomoto, I. Saito, *Synth. Commun.* **9**, 97 (1979).

¹¹ T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Chem. Commun.* **1978**, 874; und dort zitierte Literatur.