

KARLHEINZ KRAMER und NIELL WRIGHT

Die Reaktion von Diazomethan mit den Phenylchlor-Verbindungen des Siliciums, Germaniums und Zinns

Aus dem Thornton Research Centre, „Shell“ Research Ltd., Chester, Great Britain

(Eingegangen am 11. Februar 1963)

Phenylchlor-Verbindungen des Siliciums, Germaniums und Zinns der allgemeinen Formel $(C_6H_5)_nMeCl_{4-n}$ liefern mit Diazomethan in Gegenwart von Kupferpulver die entsprechenden Chlormethyl-Verbindungen in meist guten Ausbeuten. Trichlor-Verbindungen ($n = 1$, $Me = Si, Ge, Sn$) geben sowohl Mono- als auch Bischlormethyl-Derivate, ein Trischlormethyl-Derivat entsteht jedoch nur aus $C_6H_5SnCl_3$. In der Reihe der Dichlor-Verbindungen ($n = 2$, $Me = Si, Ge, Sn$) reagiert die Silicium-Verbindung nicht, die Germanium- und Zinn-Verbindungen ergeben nur Monochlormethyl-Derivate. Triphenyl-Verbindungen ($n = 3$, $Me = Si, Ge, Sn$) reagieren nicht mit Diazomethan.

Bei der Umsetzung von Diazomethan mit Metallhalogeniden oder metallorganischen Halogeniden entstehen die entsprechenden Halogenmethyl-Verbindungen. Die ersten Verbindungen dieser Art wurden von L. HELLERMANN und M. D. NEWMAN¹⁾ dargestellt, die bei der Einwirkung von Diazomethan auf Quecksilber(II)-chlorid Chlormethyl-quecksilber und Bis-chlormethyl-quecksilber erhielten. Später wurde dieses Gebiet besonders von A. Y. YAKUBOVICH und Mitarbb.²⁾, D. SEYFERTH und E. G. ROCHOW³⁾ und G. WITTIG und Mitarbb.⁴⁾ bearbeitet. Gewöhnlich ist für die Ausführung der Reaktion Kupfer als Katalysator erforderlich, wobei die meist beständigen Halogenmethyl-Verbindungen häufig in guten Ausbeuten anfallen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Phenylchlor-Verbindungen des Siliciums, Germaniums und Zinns der allgemeinen Formel $(C_6H_5)_nMeCl_{4-n}$ mit ätherischer Diazomethanlösung umgesetzt. Phenyltrichlorsilan gibt mit überschüssigem Diazomethan Phenyl-chlormethyl-dichlorsilan und Phenyl-bis-chlormethyl-chlorsilan in guten Ausbeuten. Beide Substanzen (wasserklare Flüssigkeiten) spalten an feuchter Luft leicht HCl ab und färben sich rasch braun. Phenyl-tris-chlormethyl-silan wurde auch dann nicht gebildet, wenn man Phenyl-bis-chlormethyl-chlorsilan mit großem Überschuß an Diazomethan reagieren ließ.

Andersartig verhält sich Phenyltrichlorgerman. Läßt man überschüssiges Diazomethan in Gegenwart von Kupfer auf das Chlorgerman einwirken (Molverhältnis

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **54**, 2859 [1932].

²⁾ a) A. Y. YAKUBOVICH, S. P. MAKAROV, V. A. GINSBURG, G. I. GAVRILOV, E. N. MERKULOVA, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. **72**, 69 [1950]; C. A. **45**, 2856ⁱ [1951]; b) A. Y. YAKUBOVICH und V. A. GINSBURG, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) **22**, 1783 [1952]; C. A. **47**, 9256^e [1953].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **77**, 907, 1302 [1955].

⁴⁾ a) G. WITTIG und K. SCHWARZENBACH, Liebigs Ann. Chem. **650**, 1 [1961]; b) G. WITTIG und M. SCHLOSSER, Tetrahedron [London] **18**, 1023 [1962].

3 : 1), so entsteht in fast quantitativer Ausbeute Phenyl-bis-chlormethyl-chlorgerman als wasserklare Flüssigkeit. Beim Molverhältnis 1 : 1 dagegen wird Phenyl-chlormethyl-dichlorgerman ohne Kupferzusatz innerhalb einer Stunde gebildet. Beide Verbindungen sind an der Luft längere Zeit beständig, färben sich allerdings leicht braun. Phenyl-tris-chlormethyl-german konnte auch mit großem Überschuß an Diazomethan nicht dargestellt werden.

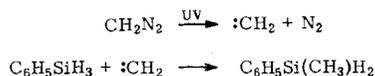
Bei der Reaktion von Phenyltrichlorstannan mit überschüssigem Diazomethan erhält man nebeneinander Phenyl-chlormethyl-dichlorstannan, Phenyl-bis-chlormethyl-chlorstannan und Phenyl-tris-chlormethyl-stannan. Alle drei Substanzen sind wasserhelle, an der Luft relativ beständige Flüssigkeiten. Phenyl-tris-chlormethyl-stannan reagiert mit Natriumjodid in trockenem Aceton fast quantitativ zu Phenyl-tris-jodmethyl-stannan, einem gelben, nur begrenzt haltbaren Öl.

Diphenyldichlorsilan reagiert nicht mit Diazomethan. Läßt man dagegen auf Diphenyldichlorgerman Diazomethan einwirken, so entsteht in mäßiger Ausbeute Diphenyl-chlormethyl-chlorgerman. Diphenyl-chlormethyl-chlorstannan wird aus überschüssigem Diazomethan und Diphenyldichlorstannan gebildet. Beide Chlormethyl-Verbindungen sind an der Luft rasch braun werdende Öle. In der Diphenylreihe steigen die Ausbeuten an Chlormethyl-Verbindungen mit der Vergrößerung des Zentralatoms an.

Triphenylchlorsilan und Triphenylchlorstannan reagieren nicht mit Diazomethan⁵⁾. Die Versuche, mit zehnfachem Überschuß an Diazomethan wiederholt, waren, ebenso wie beim Triphenylchlorgerman, ohne Erfolg und lieferten lediglich Polymethylen sowie die entsprechenden Ausgangssubstanzen.

Eine Reaktion des Lösungsmittels mit Diazomethan, etwa die Bildung von *n*-Propyl- und Isopropyläther, wie sie bei UV-Belichtung eintritt⁵⁾, konnte nicht beobachtet werden.

Da die Methylenierung von Tetrachlorkohlenstoff⁶⁾ sowie die Reaktion von Diazomethan mit Phenylsilan unter Einwirkung von UV-Licht⁷⁾ als Carbenreaktion angesehen wird, lag es nahe, auch für die Reaktion von Siliciumchloriden einen analogen Reaktionsablauf anzunehmen:



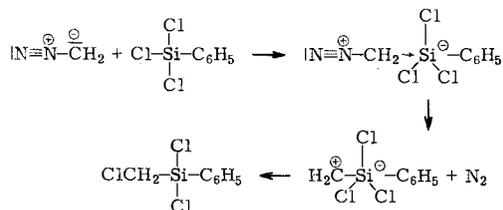
Für die nicht photochemische Umsetzung mit Siliciumhalogeniden fand man jedoch bald, daß es sich dabei um einen polaren Reaktionsmechanismus handelt. Ein guter Beweis hierfür war u. a., daß Siliciumtetrachlorid mit Diazomethan leicht im polaren Lösungsmittel Äther reagiert, nicht jedoch in Pentan⁸⁾. Für Phenyltrichlorsilan fanden wir die gleichen Verhältnisse, so daß sich unter diesen Gesichtspunkten folgender Reaktionsverlauf formulieren läßt:

⁵⁾ H. MEERWEIN, H. RATHJEN und H. WERNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1610 [1942].

⁶⁾ W. H. URRY und J. R. EIZNER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5822 [1952].

⁷⁾ K. KRAMER und A. WRIGHT, Angew. Chem. **74**, 468 [1962].

⁸⁾ D. SEYFERTH, Chem. Reviews **55**, 1155 [1955]. Hier findet man auch einen ausgezeichneten Überblick der bis 1955 erschienenen Literatur.



Bei der Handhabung der stark haut-, nasenschleimhaut- und besonders augenreizenden Chlormethyl-Verbindungen ist Vorsicht geboten! Die Effekte wurden auch an den gelösten Verbindungen beobachtet; sie sind wahrscheinlich auf die Anwesenheit der Chlormethyl-Gruppe zurückzuführen, denn die Ausgangsmaterialien zeigen die erwähnten Eigenschaften nicht. Die Silicium-Verbindungen sind wesentlich schwächer wirksam als die des Germaniums und Zinns.

Wir danken Miss J. P. DIXON und ihren Mitarbeitern für die Ausführung der Mikroanalysen und Mr. D. G. HUGHES für seine Mitarbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Ausgangssubstanzen

Die Phenylchlor-Verbindungen des Siliciums, Germaniums und Zinns wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die Ausbeuten sind durchweg gut.

Äther. Diazomethanlösung, aus Nitrosomethylharnstoff erhältlich⁹⁾, wurde erst über festem KOH, anschließend über CaSO₄ in der Kälte getrocknet. Zur Gehaltsbestimmung wurde ein aliquoter Teil mit einer bekannten Menge Benzoesäure versetzt und mit *n*/₁₀ NaOH gegen Phenolphthalein titriert.

B. Trichlor-Verbindungen und Diazomethan

Diazomethan wurde im Überschuß angewendet, meistens im Molverhältnis 1 : 3 bis 1 : 10. Die Diazomethanlösungen mußten sorgfältig getrocknet werden, da Ausgangsmaterialien und Endprodukte feuchtigkeitsempfindlich sind. Sämtliche Versuche wurden unter Stickstoff ausgeführt. Bei -70° ließ man Diazomethanlösung langsam zu den Phenylchlor-Verbindungen Zutropfen, wobei sofort Entfärbung eintrat. Wenn überschüss. Diazomethan, kenntlich an der gelben Farbe, vorhanden war, wurde der Lösung in der Kälte Kupferpulver zugesetzt. Die Reaktionsdauer betrug zwischen 10 und 15 Stdn.

Phenyltrichlorsilan und Diazomethan: In einem Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, Rührer, Kühler und Gaseinleitungsrohr, befanden sich 15.9 g (0.075 Mol) Phenyltrichlorsilan in 50 ccm trockenem Äther. Der Kolben wurde mit festem CO₂ und Isopropylalkohol auf -70° abgekühlt, 300 ccm (0.24 Mol) äther. Diazomethanlösung langsam eingetropf und gut gerührt. Nachdem das gesamte Diazomethan zugefügt war, gab man Kupferpulver zur Lösung und ließ den Kolbeninhalt sich auf etwa 0° aufwärmen. Dies war die optimale Temperatur; unterhalb 0° verlief die Reaktion sehr träge, oberhalb fand stürmische Zersetzung statt, wobei große Mengen Polymethylen gebildet wurden. Nach etwa 15 Stdn. wurde von Polymethylen und Kupfer abfiltriert, der Äther abdestilliert und der braune Rückstand durch Destillation in 3 Fraktionen zerlegt: 1. Phenyltrichlorsilan, Sdp._{0.3} 35°, Ausb. 2 g. 2. *Phenylchlormethyl-dichlorsilan*, Sdp._{0.3} 68-70°, Ausb. 5 g (47%, bez. auf umgesetztes Phenyltrichlorsilan).

C₇H₇Cl₃Si (225.6) Ber. C 37.27 H 3.13 Si 12.45 Gef. C 37.20 H 2.97 Si 12.76

⁹⁾ A. VOGEL, Practical Organic Chemistry, London-New York-Toronto, 3. Auflage, S. 969, Verlag Longmans, Green and Co, 1957.

3. *Phenyl-bis-chlormethyl-chlorsilan*, Sdp._{0.15} 84—86°, Ausb. 6 g (53%, bez. auf umgesetztes Phenyltrichlorsilan).

$C_8H_9Cl_3Si$ (239.6) Ber. C 40.10 H 3.79 Si 11.72 Gef. C 39.80 H 3.80 Si 11.29

Phenyltrichlorgerman und Diazomethan: Eine Ätherlösung von 19.2 g (0.075 Mol) Phenyltrichlorgerman wurde in der Kälte mit 300 ccm (0.25 Mol) äther. Diazomethanlösung versetzt. Nachdem alles Diazomethan zugesetzt war und die gelbe Farbe bestehen blieb, wurde etwas Kupferpulver hinzugefügt, nach beendeter Reaktion von Polymethylen und Kupfer abfiltriert und der Äther abgedampft. Destillation des Rückstands ergab *Phenyl-bis-chlormethyl-chlorgerman*, Sdp._{0.1} 93°, Ausb. 18 g (86% d. Th.), n_D^{20} 1.5723.

$C_8H_9Cl_3Ge$ (284.1) Ber. C 33.82 H 3.19 Cl 37.44 Gef. C 33.90 H 3.20 Cl 36.79

Bei Einwirkung von 37.2 ccm (0.025 Mol) äther. Diazomethanlösung auf 6.4 g (0.025 Mol) Phenyltrichlorgerman, also beim Umsatz äquimolarer Mengen, entstand *Phenyl-chlormethyl-dichlorgerman*, Sdp.₁₀ 136°, Ausb. 4.7 g (70% d. Th.), n_D^{20} 1.5658. Die Reaktion war in 1 Stde. auch ohne Zugabe von Kupferpulver beendet.

$C_7H_7Cl_3Ge$ (270.1) Ber. C 31.13 H 2.61 Cl 39.38 Gef. C 31.00 H 2.67 Cl 39.16

Phenyltrichlorstannan und Diazomethan: 30.2 g (0.1 Mol) Phenyltrichlorstannan wurden mit 300 ccm (0.28 Mol) äther. Diazomethanlösung in der Kälte und unter Stickstoff umgesetzt. Nach Bestehenbleiben der gelben Farbe wurde Kupferpulver hinzugefügt, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert: 1. *Phenyl-chlormethyl-dichlorstannan*, Sdp._{0.1} 115°, Ausb. 5 g (16% d. Th.), n_D^{20} 1.5900.

$C_7H_7Cl_3Sn$ (316.2) Ber. C 26.59 H 2.23 Cl 33.64 Gef. C 26.64 H 2.70 Cl 32.70

2. *Phenyl-bis-chlormethyl-chlorstannan*, Sdp._{0.1} 126—128°, Ausb. 8 g (24% d. Th.), n_D^{20} 1.6020.

$C_8H_9Cl_3Sn$ (330.2) Ber. C 29.10 H 2.75 Cl 32.21 Gef. C 28.89 H 3.00 Cl 31.30

3. *Phenyl-tris-chlormethyl-stannan*, Sdp._{0.1} 140—142°, Ausb. 13 g (38% d. Th.), n_D^{20} 1.6031.

$C_9H_{11}Cl_3Sn$ (344.2) Ber. C 31.40 H 3.22 Cl 30.90 Gef. C 30.97 H 3.08 Cl 30.00

Phenyl-tris-chlormethyl-stannan und Natriumjodid: 1 g (0.003 Mol) Phenyl-tris-chlormethylstannan, in 5 ccm trockenem Aceton gelöst, wurde mit 1.5 g (0.01 Mol) Natriumjodid in Aceton versetzt, wobei sofort Natriumchlorid ausfiel. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Acetons verblieb ein *gelbes Öl*, Sdp._{0.05} 180°.

$C_9H_{11}J_3Sn$ (618.6) Ber. C 17.48 H 1.79 Gef. C 16.87 H 1.76

C. Dichlor-Verbindungen und Diazomethan

Diphenyldichlorgerman und Diazomethan: Zu 14.9 g (0.05 Mol) Diphenyldichlorgerman, gelöst in trockenem Äther, wurden 270 ccm (0.21 Mol) äther. Diazomethanlösung tropfenweise zugesetzt und Kupferpulver zugegeben. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Äthers resultierte ein braunes Öl, das fraktioniert destilliert wurde. *Diphenyl-chlormethyl-chlorgerman*, Sdp._{0.004} 100°, Ausb. 4 g (26% d. Th.), n_D^{20} 1.5990.

$C_{13}H_{12}Cl_2Ge$ (311.7) Ber. C 50.09 H 3.88 Cl 22.75 Gef. C 49.88 H 3.72 Cl 22.11

Diphenyldichlorstannan und Diazomethan: 34 g (0.1 Mol) Diphenyldichlorstannan wurden mit 300 ccm (0.21 Mol) äther. Diazomethanlösung in Gegenwart von Kupferpulver umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung lieferte der Rückstand bei der fraktionierten Destillation *Diphenyl-chlormethyl-chlorstannan* als farbloses Öl. Sdp._{0.07} 152—154°, Ausb. 16 g (45% d. Th.), n_D^{20} 1.6168.

$C_{13}H_{12}Cl_2Sn$ (357.6) Ber. C 43.64 H 3.38 Cl 19.82 Gef. C 43.77 H 3.43 Cl 20.06