

Reaktionen von Halogeniden des Siliciums, Germaniums und Zinns mit Diazomethan und Dichlorcarben-Transfer-Agentien

Manfred Weidenbruch* und Claude Pierrard

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Eingegangen am 19. Juli 1976

Hexachlordisilan und Trichlor(trichlormethyl)silan reagieren mit Diazomethan ausschließlich unter Methyleninsertion in die Silicium-Halogen-Bindung. Beim Einsatz von Hexabromdisilan treten zusätzlich Spaltungen und Neuverknüpfungen von Si–Si-Bindungen unter Bildung von SiBr_4 , $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ und deren Folgeprodukte auf. – Der Dichlorcarben-Transfer zwischen $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCXCl}_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) oder Cl_3CSiF_3 und den M–Y-Bindungen in MY_4 und Si_2Y_6 ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ergibt bei $Y = \text{Cl}$ und $M = \text{Si}$ bzw. Ge die Trichlormethyl-Derivate. Bei $M = \text{Sn}$ laufen je nach Art des Transfer-Agens Transphenylierung und Carbenübertragung ab. Am leichtesten erfolgt der Carben-Transfer bei $Y = \text{Br}$ unter bevorzugter Bildung der Bromdichlormethyl-Verbindungen. Bei der Einwirkung von (Trichlormethyl)quecksilberverbindungen auf die Tetraiodide MI_4 dominieren Transphenylierung und Transalkylierung gegenüber der Dichlorcarben-Einschiebung.

Reactions of Silicon, Germanium, and Tin Halides with Diazomethane and Dichlorocarbene Transfer Agents

Hexachlorodisilane and trichloro(trichlormethyl)silane react with diazomethane exclusively by methyleneinsertion into the silicon-halogen bond. With hexabromodisilane the insertion reaction is accompanied by cleavage and coupling of Si–Si bonds to give SiBr_4 , $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ and reaction products of these compounds. – The interaction of dichlorocarbene, generated from $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCXCl}_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) or Cl_3CSiF_3 , and the M–Y bonds of MY_4 or Si_2Y_6 ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) gives in the case of $Y = \text{Cl}$, and $M = \text{Si}, \text{Ge}$, the corresponding trichloromethyl derivatives. With $M = \text{Sn}$ competing reactions of carbene transfer and phenyl group exchange are observed. For $Y = \text{Br}$ the dichlorocarbene transfer proceeds very easily favouring the formation of the bromodichloromethyl compounds. The (trichloromethyl)mercury compounds react with the tetraiodides MI_4 predominantly by phenyl and alkyl group exchange. Dichlorocarbene insertion occurs only to a minor extent.

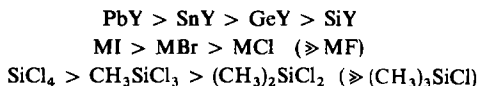
Der Carben-Transfer zwischen Halogeniden von Elementen der 4. Hauptgruppe und geeigneten Carben-Generatoren nach dem nur formal zu wertenden Schema (1) stellt eine im Hinblick auf die Variation von X, Y und Z zwar sehr vielseitige, präparativ jedoch bisher nur wenig genutzte Methode zur Bildung von M–C-Bindungen dar. Ihre Bedeutung liegt vornehmlich in der Möglichkeit der gezielten Synthese α -mono-halogen-, α -dihalogen- oder α -trihalogen-substituierter Alkylderivate des Siliciums, Ger-

maniums und Zinns¹⁻⁴), für die nicht in allen Fällen einfachere Alternativen zur Verfügung stehen⁵).



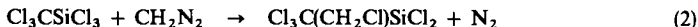
M = Si, Ge, Sn; Y = Halogen; X, Z = H, Halogen

Am besten untersucht sind aus diesem Bereich die Umsetzungen von Diazomethan mit den Halogeniden der genannten Elemente. Die umfangreichen präparativen Ergebnisse erlauben folgende Systematisierung zur Reaktivität der M-Y-Bindungen gegenüber der Methyleninsertion²:



Die Reihenfolgen ergeben sich aus den unterschiedlichen M-Y-Bindungsenergien und der Nucleophilie des Methylens, da mit zunehmender Elektronendichte am Zentralklement M die Insertion immer mehr erschwert wird oder nicht mehr vonstatten geht.

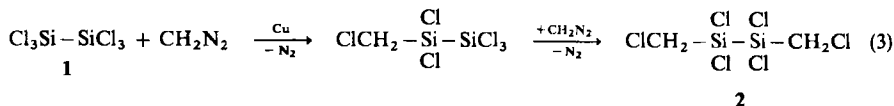
Die Selektivität des Methylen-Transfers demonstriert die Umsetzung von Diazomethan mit Trichlor(trichlormethyl)silan, die ausschließlich unter Methylen-Einschiebung in die Si-Cl-Bindung abläuft.



Von den Diazomethan-Reaktionen interessierten uns wegen der möglichen Konkurrenz der Methyleninsertion in die Si-Halogen- bzw. die Si-Si-Bindung besonders die Umsetzungen einiger Halogendisilane.

I. Umsetzungen von Hexachlordisilan und Hexabromdisilan mit Diazomethan

Hexachlordisilan (1) reagiert mit Diazomethan unter Kupferkatalyse zwischen -40 und -30°C zunächst zum Pentachlor(chlormethyl)disilan, das wegen ähnlicher Flüchtigkeit nur schwer von überschüssigem 1 abtrennbar ist. Mit weiterem Diazomethan bildet sich nahezu unabhängig vom Überschuß dieser Komponente hauptsächlich das Diinsertionsprodukt 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis(chlormethyl)disilan (2)⁶.



Si-Si-Bindungsspaltungen wurden hierbei nicht beobachtet. Die Konstitution von 2 wird, neben den Analysen- und Spektrendaten, durch die Umsetzung mit Methyl-

¹) D. Seyferth, Chem. Rev. 55, 1155 (1955).

²) D. Seyferth, Pure Appl. Chem. 23, 391 (1970).

³) M. F. Lappert und J. S. Poland, Adv. Organomet. Chem. 9, 397 (1970).

⁴) M. Weidenbruch, Chem.-Ztg. 97, 355 (1973).

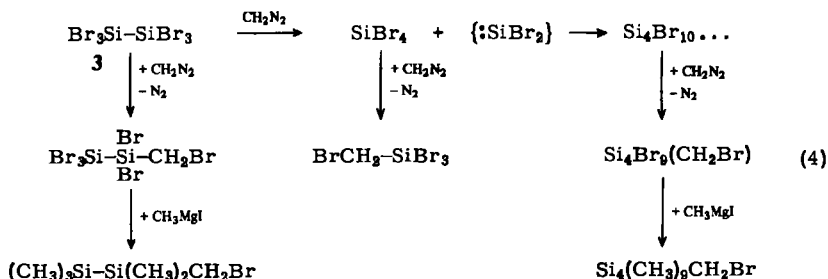
⁵) T. Chivers, Organomet. Chem. Rev., Sect. A 6, 1 (1970).

⁶) M. Weidenbruch und C. Pierrard, Angew. Chem. 85, 507 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 500 (1973).

magnesiumiodid zu dem bereits auf anderem Wege erhaltenen 1,2-Bis(chlormethyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilan⁷⁾ gesichert.

Im Gegensatz zum Reaktionsverhalten von **1** führte die unter gleichen Bedingungen vorgenommene Umsetzung von Hexabromdisilan (**3**) mit Diazomethan zu einem komplexen Gemisch, aus dem als leichter flüchtige Komponenten Siliciumtetrabromid und Tribrom(brommethyl)silan isolierbar waren. Aus dem verbleibenden Rückstand war durch Sublimation ein farbloser Feststoff abtrennbar, der jedoch nicht in einheitliche Komponenten aufgetrennt werden konnte. Durch Umsetzung dieses Gemisches mit Methylmagnesiumiodid und nachfolgende Destillation wurden neben Hexamethyldisilan (aus unumgesetztem **3**) (Brommethyl)pentamethyldisilan und (Brommethyl)nonamethyltetrasilan erhalten.

Die isolierten Produkte, die in mehreren voneinander unabhängigen Versuchen in gleicher Art und etwa gleicher Menge gewonnen wurden, machen den in Schema (4) angeführten Reaktionsablauf wahrscheinlich.



Neben der Methyleninsertion unter Bildung von Pentabrom(brommethyl)disilan vermag das in diesem System nucleophil angreifende Diazomethan offensichtlich eine Disproportionierung von **3** zu Siliciumtetrabromid und Dibromsilylen zu bewirken. Während SiBr_4 unter Methyleinschiebung teilweise zum Tribrom(brommethyl)silan weiterreagiert, bildet das Silylen oligomere Perbromsilane, die ihrerseits der Methyleninsertion unterliegen. Obgleich nur das Tetrasilan nachweisbar war, deuteten nicht mehr auftrennbare schwerere flüchtige Anteile auf das Vorliegen längerkettiger Oligosilane hin.

In Kontrollexperimenten, in denen unter sonst unveränderten Bedingungen die gleichen Edukte ohne Diazomethan umgesetzt wurden, war kein Eintreten einer Reaktion feststellbar.

Eine Fehlinterpretation des Reaktionsablaufs durch die Wahl der Isolierungsmethode kann ebenfalls ausgeschlossen werden. Es ist zwar bekannt, daß Bromsilane anomal ablaufende Grignard-Reaktionen unter Bildung von Polysilanen eingehen können, die bisher allerdings nur bei sperrigen Organylresten beobachtet wurden⁸⁾. In Kontrollexperimenten⁹⁾, bei denen **3** mit verschiedenen *n*-Alkyl-Grignard-Verbindungen RMgX ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, usw.) umgesetzt wurde, resultierten ausschließlich die entsprechenden Transalkylierungsprodukte Si_2R_6 in guten bis sehr guten Ausbeuten.

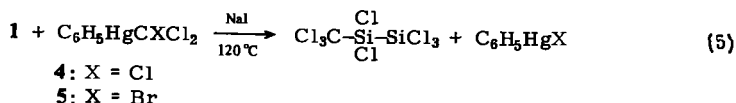
⁷⁾ M. Kumada und M. Ishikawa, J. Organomet. Chem. 1, 411 (1964).

⁸⁾ G. Schott und J. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 313, 107 (1961).

⁹⁾ W. Peter, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen 1972.

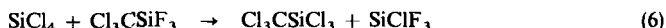
II. Umsetzung von Chloriden der 4. Hauptgruppe mit Dichlorcarben-Transfer-Agentien

Im Gegensatz zu der leicht erfolgenden Insertion von Halogencarbenen in M–H-Bindungen konnten entsprechende Reaktionen mit M–Halogen-Bindungen nur in Ausnahmefällen realisiert werden. Die erste erfolgreiche Dichlorcarben-Einschiebung in die Si–Cl-Bindung gelang uns bei den Umsetzungen von **1** mit den Phenyl(trihalogenmethyl)quecksilber-Verbindungen **4** und **5** in der kondensierten Phase⁶⁾.

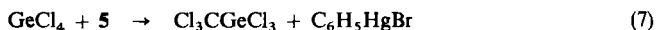


Die mit Siliciumtetrachlorid zum Erhalt der kondensierten Phase im Einschlußrohr vorgenommenen Umsetzungen mit **4** oder **5** erbrachten bis 210°C keine Anzeichen für einen erfolgreich ablaufenden Carben-Transfer. Die Anwendung noch höherer Temperaturen war insofern wenig sinnvoll, als oberhalb von 210°C eventuell gebildetes Trichlor(trichlormethyl)silan selbst als CCl₂-Lieferant unter Rückbildung von Siliciumtetrachlorid fungiert^{10,11)}. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von **1** und von Siliciumtetrachlorid ist entweder auf sterische Effekte oder auf die Erhöhung der Elektronendichte am Silicium in **1** zurückzuführen, die eine Reaktion des elektrophil angreifenden Dichlorcarbens erleichtert.

Als wirkungsvollerer Carben-Generator erwies sich das schon in anderen Umsetzungen erfolgreich getestete Trifluor(trichlormethyl)silan¹²⁾, das in der Gasphase mit Siliciumtetrachlorid in geringer Ausbeute das Dichlorcarben-Transfer-Produkt lieferte.



Im Gegensatz hierzu reagierte Germaniumtetrachlorid in der kondensierten Phase glatt mit **5** zum entsprechenden Insertionsprodukt.



In Richtung auf die schwereren Elemente wird nicht nur der Dichlorcarben-Transfer, sondern auch die Möglichkeit zu Konkurrenz- und Folgereaktionen erleichtert. Ein instruktives Beispiel bildet die Umsetzung von Zinntetrachlorid mit **5**, aus der neben Trichlorphenylstannan (**6**) eine Verbindung der formelmäßigen Zusammensetzung CBrCl₃Hg (verunreinigt mit geringen Mengen an **5**) isolierbar ist. Die naheliegende Deutung einer einfachen Transphenylierung zwischen den Edukten zu **6** und dem (Bromdichlormethyl)quecksilberchlorid (**7**) wird durch die Spektrendaten nicht gestützt, die vielmehr für die Bildung des zu **7** isomeren (Trichlormethyl)quecksilberbromids (**8**) sprechen. So tritt im Massenspektrum als Ion mit der höchsten relativen Intensität (100%) das Fragment CCl₃⁺ auf, während das Bruchstück CBrCl₂⁺ nur mit einer Intensität von 2% nachgewiesen wird. Weiterhin fehlt im Schwingungsspektrum die charakteristische C–Br-Valenzschwingung im Erwartungsbereich zwischen 700 und 400 cm⁻¹.

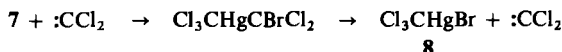
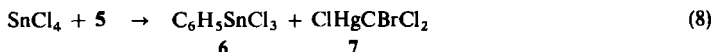
Die Isolierung von **8** macht einen mehrstufigen Reaktionsweg wahrscheinlich, dessen Zwischenschritte, wie etwa die leichte Insertion von Dichlorcarben in die Hg–Cl-Bin-

¹⁰⁾ W. I. Bevan, R. N. Haszeldine und J. C. Young, Chem. Ind. (London) 1961, 789.

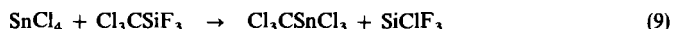
¹¹⁾ R. Müller und W. Müller, Chem. Ber. 98, 2916 (1965).

¹²⁾ J. M. Birchall, G. N. Gilmore und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1974, 2530.

dung¹³⁾ oder die selektive Thermolyse¹⁴⁾ des Bromdichlormethyl(trichlormethyl)-quecksilbers, durch frühere Untersuchungen als gesichert gelten können.

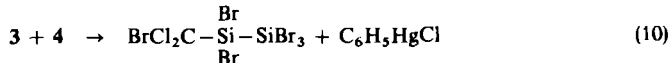


Eindeutiger verläuft auch hier die Gasphasenreaktion (9), aus der in geringer Ausbeute das Dichlorcarben-Insertionsprodukt Trichlor(trichlormethyl)stannan erhalten wird.

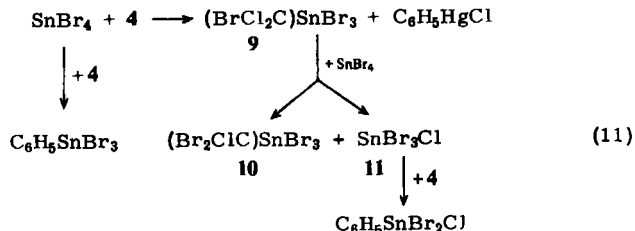


III. Umsetzungen von Bromiden der IV. Hauptgruppe mit Phenyl(trichlormethyl)quecksilber (4)

Das wenig systematische Verhalten der Chloride gegenüber den untersuchten Dichlorcarben-Transfer-Agentien wird beim Wechsel zu den entsprechenden Bromiden durch eine nahezu gleichbleibende Reaktivität abgelöst. Sowohl Siliciumtetrabromid¹⁵⁾ als auch 3 und Germaniumtetrabromid reagierten mit 4, das aus Gründen der Unterscheidung von Carben-Transfer und möglicher Transalkylierung dem reaktiveren 5 diesmal vorgezogen wurde, glatt zu den entsprechenden Bromdichlormethyl-Derivaten, beispielsweise Gl. (10). Im speziellen Fall der Bromide sind diese Umsetzungen auch präparativ von Interesse, da geeignete Alternativen zur Synthese derartiger M- und C-perhalogener Verbindungen bisher fehlen.



Eine Sonderstellung nimmt wiederum das Zinn ein, da die Umsetzung von Zinntetrabromid mit 4 ein Gemisch kaum trennbarer Verbindungen ergibt. Zudem kann bei nur geringfügiger Änderung der Reaktionsführung ein völlig anderes Produktspektrum resultieren. Durch massenspektrometrische und analytische Untersuchungen lassen sich die Verbindungen Tribrom(bromdichlormethyl)stannan (9), Tribrom(dibromchlormethyl)stannan (10), Tribromchlorstannan (11), Tribromphenylstannan und Dibromchlorthenylstannan nachweisen, deren Bildungsweg in Schema (11) zusammengestellt ist.



Offensichtlich verlaufen Carben-Insertion und Transphenylierung konkurrierend nebeneinander, wobei das Transfer-Produkt 9 mit überschüssigem Zinntetrabromid

¹³⁾ M. E. Gordon, K. V. Darragh und D. Seyferth, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1831 (1966).

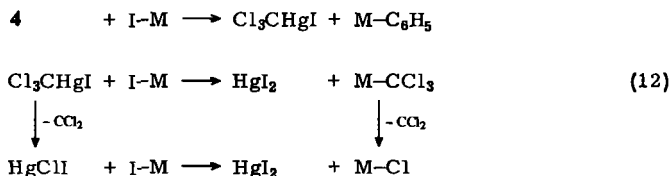
¹⁴⁾ D. Seyferth, J. Y.-P. Mui, L. J. Todd und K. V. Darragh, J. Organomet. Chem. **8**, 29 (1967).

¹⁵⁾ M. Weidenbruch und C. Pierrard, J. Organomet. Chem. **71**, C 29 (1974).

durch die Übertragung von Bromchlorcarben die Verbindungen **10** und **11** ergibt. Durch eine weitere Transphenylierung zwischen **4** und **11** resultiert in geringer Menge zusätzlich das Dibromchlorphenylstannan.

IV. Umsetzungen der Tetraiodide MI_4 mit (Trichlormethyl)quecksilber-Verbindungen

Bei den Umsetzungen der Tetraiodide des Siliciums, Germaniums und Zinns mit **4** dominieren Transphenylierungen und Transalkylierungen eindeutig gegenüber dem Dichlorcarben-Transfer. Neben Quecksilber(II)-iodid, das in allen Fällen quantitativ oder nahezu quantitativ isoliert wurde, konnten in den komplexen, nicht trennbaren Reaktionsgemischen massenspektroskopisch zwei Verbindungsreihen der summarischen Zusammensetzung MI_nCl_{4-n} und $(C_6H_5)_mMI_nCl_{4-m-n}$ identifiziert werden. Zur Bildung dieser Verbindungen müssen nach Schema (12) neben den angeführten Reaktionsweisen Thermolysen, Halogenaustausch- und Umverteilungsreaktionen diskutiert werden.



In getrennten Umsetzungen von Zinntetraiodid mit Phenylquecksilberchlorid bzw. Bis(trichlormethyl)quecksilber, das im Gegensatz zu **4** kein Dichlorcarben-Lieferant ist¹⁶⁾, konnte nachgewiesen werden, daß die Ausbildung der M-Cl-Bindungen sowohl durch direkten Halogenaustausch als auch durch Übertragung von CCl_3 -Gruppen, gefolgt von der thermolytischen Zersetzung der M- CCl_3 -Gruppierung zu MCl und C_2Cl_4 , ablaufen kann, beispielsweise nach Gl. (13).



Die chlorreicheren Halogenstannane dürften durch literaturbekannte Umverteilungsreaktionen¹⁷⁾ zwischen verschiedenen Chloriodstannanen gebildet werden.

Der Dichlorcarben-Transfer scheint bei den Iodiden nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Allerdings ist nicht völlig auszuschließen, daß einige der in Schema (12) angeführten Produkte durch die primär erfolgende CCl_2 -Insertion unter Erhalt der entsprechenden Dichloriodmethyl-Derivate und die nachfolgende Zersetzung unter Eliminierung des Chloriodcarbens gebildet wurden. Hinweise hierfür ergeben sich aus dem massenspektrometrisch nachgewiesenen Molekül-Ion $\text{C}_2\text{I}_2\text{Cl}_2^+$, das als direktes Reaktionsprodukt des Chloriodcarbens betrachtet werden muß.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und – durch eine Chemikalienspende – von der Firma *Hoechst AG*, Werk Gendorf.

¹⁶⁾ D. Seyferth, Acc. Chem. Res. 5, 65 (1972).

¹⁷⁾ C. Cerf und M. B. Delhaye, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 2818.

Experimenteller Teil

Alle Versuche und Handhabungen der Produkte wurden unter nachgereinigtem Stickstoff vorgenommen.

Ausgangsverbindungen: Zur Darstellung wurden folgende Literaturmethoden benutzt: MI_4 ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$)¹⁸⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ ¹⁹⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCCl}_3$ ^{20, 21)}, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCBrCl}_2$ ²⁰⁾, $\text{Hg}(\text{CCl}_3)_2$ ²²⁾, $\text{Cl}_3\text{CSiCl}_3$ ²³⁾, Cl_3CSiF_3 ¹²⁾.

Analysenmethoden: Die Elementaranalysen führten *Dormis* und *Kolbe*, Mülheim/Ruhr, durch. Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: Varian CH5 (Massenspektren; 70 eV Anregungsenergie), Perkin-Elmer 621 (IR-Spektren; kapillar oder fest in Nujol), Jeol JNM-C-60HL (^1H -NMR-Spektren als reine Flüssigkeiten oder in CCl_4 , TMS als interner Standard).

Umsetzungen mit Diazomethan

Dichlor(chlormethyl)(trichlormethyl)silan: 38.0 g (0.15 mol) Trichlor(trichlormethyl)silan und 0.5 g Kupferpulver in 150 ml Ether wurden bei -60°C mit 6.3 g (0.15 mol) Diazomethan in 150 ml Ether umgesetzt. Nach dem Abtrennen des Ethers wurden durch Sublimation bei $60^\circ\text{C}/3.5$ mbar 25.1 g (66%) unumgesetztes Silan und durch Destillation 8.5 g (22%) farblose Kristalle, Sdp. $50^\circ\text{C}/2$ mbar, Schmp. $47-50^\circ\text{C}$ (Lit.²⁴⁾ $73-79^\circ\text{C}$), erhalten.

^1H -NMR: $\delta = 3.42$ ppm (s). — MS (bez. auf ^{35}Cl): $m/e = 229$ ($\text{SiC}_2\text{H}_2\text{Cl}_5^+$, 11%), 215 (54), 180 (8), 147 (72), 133 (72), 117 (100), 98 (20), 82 (89), 63 (60), 49 (22), 47 (44).

1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis(chlormethyl)disilan (2): 26.9 g (0.1 mol) Hexachlordisilan (1) ergaben mit 12.6 g (0.3 mol) Diazomethan und 0.5 g Kupferpulver in insgesamt 400 ml Ether bei -60°C 8.2 g (28%) 2, Sdp. $65-68^\circ\text{C}/4$ mbar.

^1H -NMR: $\delta = 3.35$ ppm (s).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_6\text{Si}_2$ (296.9) Ber. C 8.09 H 1.36 Cl 71.64 Gef. C 8.16 H 1.30 Cl 71.62

Umsetzung von Hexabromdisilan (3) mit Diazomethan: 53.6 g (0.1 mol) 3 und 1.0 g Kupferpulver in 100 ml Ether wurden bei -60°C dreimal mit je 0.1 mol Diazomethan in 100 ml Ether umgesetzt. Nach Abtrennen des Kupferpulvers und des Ethers destillierten bei $30^\circ\text{C}/7$ mbar 5.1 g (15%) Siliciumtetrabromid (Ber. Br 91.92; Gef. Br 92.03) und bei $40^\circ\text{C}/4$ mbar 6.3 g (17%) Tribrom(brommethyl)silan (Ber. C 3.30, H 0.55, Br 87.87; Gef. C 3.01, H 0.49, Br 88.31), ^1H -NMR: $\delta = 3.30$ ppm (s).

Aus dem Rückstand wurden bei $100^\circ\text{C}/0.4$ mbar 31.0 g eines farblosen Feststoffs durch Sublimation abgetrennt, der nach der Umsetzung mit 0.8 mol Methylmagnesiumiodid in 500 ml Ether folgende Produkte lieferte:

5.3 g (36%) Hexamethylidisilan, n_D^{20} 1.4216 (Lit.²⁵⁾ 1.4214).

1.8 g (8%) (Brommethyl)pentamethylidisilan, Sdp. $31^\circ\text{C}/2$ mbar.

^1H -NMR: $\delta = 0.12$ (s, 15H); 2.50 ppm (s, 2H).

$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{BrSi}_2$ (225.3) Ber. C 31.99 H 7.61 Br 35.47 Gef. C 31.52 H 7.77 Br 35.70

¹⁸⁾ G. Brauer, Handbuch der präp. anorg. Chemie, 2. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1962.

¹⁹⁾ D. Seyferth und J. M. Burlitch, J. Organomet. Chem. 4, 127 (1965).

²⁰⁾ D. Seyferth und R. L. Lambert jr., J. Organomet. Chem. 16, 21 (1969).

²¹⁾ M. Fedorynsky und M. Makosza, J. Organomet. Chem. 51, 89 (1973).

²²⁾ T. J. Logan, J. Org. Chem. 28, 1129 (1963).

²³⁾ F. Runge und W. Zimmermann, Chem. Ber. 87, 282 (1954).

²⁴⁾ M. G. Motsarev, V. R. Rozenberg und T. Ya. Chasnikova, Zh. Prikl. Khim. 34, 430 (1961) [C. A. 55, 19767 (1961)].

²⁵⁾ A. D. Petrov, G. I. Nikishin und N. P. Smetankina, Zh. Obshch. Khim. 28, 2085 (1958) [C. A. 53, 3038g (1959)].

1.4 g (4%) (*Brommethyl*)nonamethyltetrasilan, Sdp. 60°C/4 mbar.

¹H-NMR (C₆H₆ als interner Standard): δ = 0.1 (m, 27H); 2.5 ppm (s, 2H). — MS (bez. auf ⁷⁹Br): *m/e* = 247 (Si₄(CH₃)₉⁺, 1%), 232 (2), 217 (43), 209 (86), 203 (3), 189 (21), 159 (8), 151 (7), 145 (28), 131 (64), 73 (100).

C₁₀H₂₉BrSi₄ (341.6) Ber. C 35.16 H 8.56 Br 23.39

Gef. C 36.16 H 9.35 Br 25.26 Mol.-Masse 333 (osmometr. in Benzol)

Umsetzungen von Chloriden des Siliciums, Germaniums und Zinns mit Dichlorcarben-Transfer-Agentien

Pentachlor(trichlormethyl)disilan: 15.0 g (0.038 mol) **4** wurden mit 21.0 g (0.077 mol) **1** und 0.5 g NaI 6 h auf 120°C erhitzt. Durch Destillation wurden 4.2 g (32%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 68°C/0.8 mbar, erhalten.

CCl₃Si₂ (351.8) Ber. C 3.41 Cl 80.62 Gef. C 3.51 Cl 80.70

Analog lieferten 15.0 g **5** und 21.0 g **1** 4.0 g dieser Verbindung.

Versuchte Umsetzungen von 4 und 5 mit Siliciumtetrachlorid: Es wurden jeweils 25.0 g (0.15 mol) Siliciumtetrachlorid mit 0.5 g NaI und 0.05 mol **4** bzw. **5** im Einschlußrohr auf 80, 100, 120, 140 und 210°C erhitzt. In allen Fällen konnte das eingesetzte Siliciumtetrachlorid neben **4** bzw. **5** oder deren Zersetzungsprodukte nahezu quantitativ zurückgewonnen werden.

Trichlor(trichlormethyl)silan: Bei -196°C wurden in einen evakuierten 2-Liter-Kolben 6.1 g (0.03 mol) Trifluor(trichlormethyl)silan und 5.1 g (0.03 mol) Siliciumtetrachlorid kondensiert und nach dem Verschließen des Kolbens 24 h bei 140°C umgesetzt. Neben unumgesetztem Siliciumtetrachlorid und Chlortrifluorsilan wurden 0.7 g (9%) wachsartige Kristalle, Schmp. 96 bis 100°C, isoliert, deren Schwingungsspektrum (in Nujol: 700 (s), 620 (vs), 610 (m), 500 cm⁻¹(m)) mit dem des Photochlorierungsproduktes²³⁾ identisch war.

Trichlor(trichlormethyl)german: 30.1 g (0.14 mol) Germaniumtetrachlorid wurden mit 11.0 g (0.025 mol) **5** und 0.5 g NaI 24 h bei 100°C umgesetzt. Nach der Zugabe von Pentan wurde das ausgefallene Phenylquecksilberbromid abfiltriert, Pentan und überschüssiges Germaniumtetrachlorid wurden abdestilliert und durch nachfolgende Sublimation bei 100°C/7 mbar 3.8 g (51%) farblose Kristalle, Schmp. 105–107°C (Lit.²⁶⁾ 106–107°C), isoliert.

IR: 745 (m), 690 (vw), 440 (vs), 415 (m), 390 cm⁻¹ (w). — MS (bez. auf ⁷⁴Ge und ³⁵Cl): *m/e* = 261 (GeCCl₃⁺, 67%), 179 (53), 144 (10), 117 (100), 109 (65), 82 (87).

Umsetzung von Zinntetrachlorid mit 5: 26.7 g (0.1 mol) Zinntetrachlorid wurden mit 0.5 g NaI und 11.0 g (0.025 mol) **5** 6 h bei 80°C zur Reaktion gebracht. Zur Feststoffabscheidung wurde Pentan zugesetzt und das nach der Filtration verbleibende Gemisch fraktionierend destilliert. Neben unumgesetztem Zinntetrachlorid resultierten 2.0 g **6**, Sdp. 79°C/0.7 mbar (Lit.²⁷⁾ 96–97°C/1.9 mbar). Sublimation des festen Rückstands bei 115°C/0.7 mbar ergab 6.7 g (*Trichlormethyl*)-quecksilberbromid (**8**) (neben wenig **5**), Schmp. 168°C (Lit.²⁸⁾ 165°C).

IR: 760 (m), 710 (s), 375 cm⁻¹ (w). — MS (bez. auf ²⁰²Hg, ⁷⁹Br und ³⁵Cl): *m/e* = 398 (HgCBrCl₃⁺, 7%), 363 (22), 358 (16), 319 (16), 316 (23), 281 (31), 272 (5), 249 (5), 237 (19), 161 (2), 117 (100), 82 (68).

CBrCl₃Hg (398.9) Ber. C 3.01 Br 20.03 Cl 26.66 Hg 50.29

Gef. C 3.7 Br 18.68 Cl 24.92 Hg 52.8

²⁶⁾ W. A. Ponomarenko und G. Ya. Wsenkova, Izv. Akad. Nauk. SSSR., Otd. Khim. Nauk. 1957, 994 [C. A. 52, 4473c (1958)].

²⁷⁾ H. Gilman und L. A. Gist jr., J. Org. Chem. 22, 368 (1957).

²⁸⁾ A. N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina und F. K. Velichko, Dokl. Akad. Nauk. SSR 114, 557 (1957) [C. A. 52, 296 (1958)].

Trichlor(trichlormethyl)stannan: Bei -196°C wurden in einen evakuierten 2-Liter-Kolben 7.8 g (0.03 mol) Zinntetrachlorid und 6.1 g (0.03 mol) Trifluor(trichlormethyl)silan kondensiert. Der Kolben wurde verschlossen und das Gemisch 24 h bei 120°C umgesetzt. Neben Chlortrifluorsilan und unumgesetztem Zinntetrachlorid resultierten 0.9 g (9%) farblose Flüssigkeit, Sdp. $40^\circ\text{C}/4$ mbar, Schmp. 19°C .

IR: 740 (s), 390 (m), 365 (w), 295 cm^{-1} (m). — MS (bez. auf ^{120}Sn und ^{35}Cl): $m/e = 225$ (SnCl_3^+ , 100%), 190 (8), 155 (73), 117 (93), 82 (58), 47 (24).

CCl_6Sn (343.4) Ber. C 3.50 Cl 61.94 Gef. C 3.67 Cl 63.10

Umsetzungen von Bromiden des Siliciums, Germaniums und Zinns mit 4

*Tribrom(bromdichlormethyl)silan*¹⁵: 40 g (0.1 mol) 4 und 104 g (0.3 mol) Siliciumtetrabromid ergaben in Gegenwart von 1.0 g NaI in 12 h bei 120°C 13 g (30%) farblose Kristalle, Schmp. 178°C .

Pentabrom(bromdichlormethyl)disilan: 26.8 g (0.05 mol) 3 wurden mit 19.8 g (0.05 mol) 4 und 1.0 g NaI in 50 ml Petrolether ($100-140^\circ\text{C}$) suspendiert und 16 h auf 105°C erhitzt. Nach Abtrennung der Feststoffe wurde durch Destillation bei $45^\circ\text{C}/2$ mbar ein wachsartiger Festkörper erhalten, der durch Sublimation bei $70^\circ\text{C}/2$ mbar gereinigt wurde. Ausb. 7.8 g (26%), Schmp. $58-61^\circ\text{C}$.

IR: 795 (w), 725 (w), 700 (w), 680 (w), 640 (w), 575 (vs), 555 (s), 535 (s), 500 (s), 470 (vs), 460 (vs), 420 (vs), 365 (m), 335 (s), 320 cm^{-1} (m). — MS (bez. auf ^{79}Br und ^{35}Cl): $m/e = 533$ ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 5%), 530 (5), 486 (5), 454 (9), 451 (9), 407 (24), 391 (10), 347 (30), 312 (44), 268 (52), 265 (100), 233 (17), 221 (76), 189 (13).

$\text{CBr}_6\text{Cl}_2\text{Si}_2$ (618.5) Ber. C 1.94 Br 77.51 Cl 11.46 Gef. C 2.01 Br 76.21 Cl 10.66

Tribrom(bromdichlormethyl)german: 35.3 g (0.09 mol) Germaniumtetrabromid und 11.9 g (0.03 mol) 4 wurden mit 0.5 g NaI 8 h auf 90°C erhitzt. Nach Zugabe von Pentan wurden die Feststoffe abfiltriert und das beim Abkühlen der Lösung kristallisierende Produkt isoliert und durch Sublimation bei $120^\circ\text{C}/0.5$ mbar gereinigt. Ausb. 3.5 g (24%), Schmp. $154-158^\circ\text{C}$.

$\text{CBr}_4\text{Cl}_2\text{Ge}$ (475.1) Ber. C 2.53 Br 67.27 Cl 14.92 Gef. C 2.41 Br 67.16 Cl 14.08

Umsetzungen von Zinntetrabromid mit 4: Aus 43.8 g (0.1 mol) Zinntetrabromid, 0.5 g NaI und 11.9 g (0.03 mol) 4 wurden nach 6 h bei 90°C nach der Abtrennung der Feststoffe durch Pentanzugabe 1.0 g Tribromchlorstannan (11), Sdp. $32-34^\circ\text{C}/0.7$ mbar, und 2.2 g (12%) Tribrom(dibromchlormethyl)stannan (10)¹⁵, Schmp. $74-75^\circ\text{C}$, erhalten.

In einem ähnlichen Versuch, bei dem die gleichen Mengen an Ausgangsstoffen 3 h auf 85°C erhitzt wurden, resultierten nach der Feststoffabscheidung 4.3 g einer Flüssigkeit, Sdp. $79^\circ\text{C}/0.08$ mbar, die massenspektrometrisch als Gemisch aus Tribromphenylstannan und Dibromchlorphenylstannan identifiziert wurde.

MS (bez. auf ^{120}Sn , ^{79}Br und ^{35}Cl): $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnBr}_3^+$ ($m/e = 434$; 16%), $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnBr}_2\text{Cl}^+$ (390; 7), $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnBr}_2^+$ (355; 100), $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnBrCl}^+$ (311; 58), SnBr^+ (199; 94), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}^+$ (156; 75), SnCl^+ (155; 25).

Umsetzungen der Tetraiodide MI_4 mit (Trichlormethyl)quecksilber-Verbindungen

Umsetzungen mit 4: Es wurden jeweils 0.05 mol MI_4 ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) mit 1.0 g NaI und 19.8 g (0.05 mol) 4 in 50 ml Petrolether suspendiert und 5 h auf 105°C erhitzt. Der abgeschiedene rote Feststoff wurde abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und als reines Quecksilber(II)-iodid, Schmp. 250°C , identifiziert. Die Ausbeuten an dieser Komponente betragen bei $\text{M} = \text{Si}$: 20.0 g (88%), $\text{M} = \text{Ge}$: 22.6 g ($\approx 100\%$), $\text{M} = \text{Sn}$: 22.3 g (98%). Die nach dem Abdestillieren des Petrolethers verbleibenden Substanzgemische konnten durch fraktionierende Destillation zwar ange-

reichert, nicht jedoch in einheitliche Verbindungen aufgetrennt werden. Ihre Charakterisierung mußte daher ausschließlich massenspektrometrisch vorgenommen werden.

In einem typischen Experiment wurden aus 31.3 g Zinntetraiodid zunächst 7.0 g einer Fraktion, Sdp. 140–145°C/2 mbar, erhalten, die vornehmlich aus $C_6H_5SnI_3$, $C_6H_5SnI_2Cl$ und $(C_6H_5)_2SnI_2$ bestand.

MS (bez. auf ^{120}Sn und ^{35}Cl): $C_6H_5SnI_3^+$ ($m/e = 578$; 26%), $(C_6H_5)_2SnI_2^+$ (528; 2), SnI_3^+ (501; 13), $C_6H_5SnI_2Cl^+$ (486; 4), $C_6H_5SnI_2^+$ (451; 100), $(C_6H_5)_2SnI^+$ (401; 89), SnI_2^+ (374; 28), $C_6H_5SnI_2Cl^+$ (359; 30), $C_6H_5SnI^+$ (321; 6), $(C_6H_5)_2SnCl^+$ (309; 17), SnI^+ (247; 89), $C_6H_5Sn^+$ (197; 84).

Zwischen 153–158°C/2 mbar destillierten 8.6 g eines Gemisches aus Iodphenylstannanen, das zu einer Kristallmasse, Schmp. 48–50°C, erstarrte.

MS: $C_6H_5SnI_3^+$ ($m/e = 578$; 8%), $(C_6H_5)_2SnI_2^+$ (528; 7), SnI_3^+ (501; 3), $C_6H_5SnI_2^+$ (451; 67), $(C_6H_5)_2SnI^+$ (401; 100), SnI_2^+ (374; 18), $(C_6H_5)_3Sn^+$ (351; 43), $(C_6H_5)_2SnCl^+$ (309; 18), SnI^+ (247; 86), $C_6H_5Sn^+$ (197; 86).

Analog ergaben 26.6 g Siliciumtetraiodid 17.0 g eines Substanzgemisches, Schmp. 60–67°C, in dem SiI_4 und die Chloriodsilane Si_nCl_{4-n} dominierten.

MS (bez. auf ^{35}Cl): SiI_4^+ ($m/e = 536$; 92%), SiI_3Cl^+ (444; 44), SiI_3^+ (409; 100), $SiI_2Cl_2^+$ (352; 7), SiI_2Cl^+ (317; 42), SiI_2^+ (282; 25), $SiCl_2^+$ (225; 17), $SiCl^+$ (190; 15), $C_6H_5SiCl_2^+$ (175; 6), SiI^+ (155; 62), $SiCl_3^+$ (133; 21), CCl_3^+ (117; 28), $C_6H_5Si^+$ (105; 30).

In weiteren Umsetzungen von Siliciumtetraiodid mit 4 waren in den Massenspektren der Reaktionsgemische die Ionen $C_2I_2Cl_2^+$ ($m/e = 348$) und $C_2I_2Cl^+$ (221) nachweisbar.

Umsetzung von Zinntetraiodid mit Phenylquecksilberchlorid: 31.3 g (0.05 mol) Zinntetraiodid und 15.6 g (0.05 mol) Phenylquecksilberchlorid, suspendiert in 50 ml Petrolether, ergaben nach 3 h bei 105°C 22.5 g ($\approx 100\%$) Quecksilber(II)-iodid. Nach dem Abtrennen des Petrolethers wurden 18.9 g eines Gemisches, Sdp. 120–155°C/1 mbar, aus SnI_4 , SnI_3Cl und den Chloriodphenylstannanen $C_6H_5SnI_nCl_{3-n}$ erhalten.

MS (bez. auf ^{120}Sn und ^{35}Cl): SnI_4^+ ($m/e = 628$; 3%), $C_6H_5SnI_3^+$ (578; 4), SnI_3Cl^+ (536; 3), SnI_3^+ (501; 11), $C_6H_5SnI_2Cl^+$ (486; 16), $C_6H_5SnI_2^+$ (451; 69), SnI_2Cl^+ (409; 13), $C_6H_5SnI_2Cl_2^+$ (394; 16), SnI_2^+ (374; 10), $C_6H_5SnI_2Cl^+$ (359; 100), $SnI_2Cl_2^+$ (317; 8), $C_6H_5SnI_2Cl_3^+$ (302; 18), SnI_2Cl^+ (282; 11), $C_6H_5SnI_2^+$ (267; 91), SnI^+ (247; 73), $C_6H_5Sn^+$ (197; 22), $SnCl^+$ (155; 99).

Umsetzung von Zinntetraiodid mit Bis(trichlormethyl)quecksilber: 31.3 g (0.05 mol) SnI_4 und 21.9 g $Hg(CCl_3)_2$ in 70 ml Petrolether lieferten nach 5 h Erhitzen auf 90°C 18.5 g (81%) Quecksilber(II)-iodid. Durch Destillation i. Vak. wurden bei 40–75°C/5 mbar 6.3 g eines Gemisches aus Tetrachlorethylen und den Chloriodstannanen SnI_nCl_{4-n} erhalten.

MS (bez. auf ^{120}Sn und ^{35}Cl): SnI_3Cl^+ ($m/e = 536$; 7%), SnI_3^+ (501; 5), $SnI_2Cl_2^+$ (444; 22), SnI_2Cl^+ (409; 25), SnI_2^+ (374; 6), $SnI_2Cl_3^+$ (352; 33), $SnI_2Cl_2^+$ (317; 56), SnI^+ (247; 28), $SnCl_3^+$ (225; 100), $SnCl_2^+$ (190; 21), $C_2Cl_4^+$ (164; 24), $SnCl^+$ (155; 74), $C_2Cl_3^+$ (129; 47), $C_2Cl_2^+$ (94; 23).