

Eine einfache Synthese von Bis(trimethylsilyl)quecksilber

Lutz Rösch* und Wolfgang Erb

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

Eingegangen am 13. Juli 1978

A Simple Synthesis of Bis(trimethylsilyl)mercury

Chlorotrimethylsilane reacts with mercury and aluminium in tetrahydrofuran with formation of bis(trimethylsilyl)mercury and other products. Bis(trimethylsilyl)mercury is easily isolated by sublimation from the reaction mixture.

Bis(trimethylsilyl)quecksilber hat wegen seiner Fähigkeit zu zahlreichen Substitutions- und Additionsreaktionen innerhalb der präparativen organischen und metallorganischen Chemie erhebliche Bedeutung gewonnen^{1,2)}. Eine breite Anwendung wird jedoch durch seine zeitraubende Synthese eingeschränkt. Erstmals dargestellt wurde Bis(trimethylsilyl)quecksilber 1963 von *Wiberg et al.*³⁾ durch längeres Schütteln eines 0.5proz. Natriumamalgams mit Halogentrimethylsilan. In der Folgezeit wurde mehrfach versucht diesen Syntheseweg zu verbessern, die Erfolge waren jedoch relativ gering. Die besten Ausbeuten (46%) erreichten *Eaborn et al.*⁴⁾ in Cyclohexan bei Reaktionszeiten von 4 bis 14 Tagen.

Wir fanden nun, daß bei der Umsetzung von Chlortrimethylsilan mit Aluminium in Tetrahydrofuran und unter Zusatz von Quecksilber neben einem polymeren Aluminiumsilyl⁵⁾ Bis(trimethylsilyl)quecksilber als Nebenprodukt gebildet wird. Durch Variation der Mengenverhältnisse und Lösungsmittel gelang uns eine Optimierung der Synthese. In siedendem Tetrahydrofuran erhält man nach 5 h Reaktionszeit pro Ansatz 7–15 g (20–45%) an sublimiertem Produkt. Unsere Synthese spart Quecksilber und erleichtert den Zugang zu Bis(trimethylsilyl)quecksilber.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. H. Schumann für wertvolle Diskussion.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden bei peinlichstem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas ausgeführt.

Bis(trimethylsilyl)quecksilber: 30 g Aluminiumgrieß, 30 g Quecksilber, 200 ml Tetrahydrofuran und 200 ml Chlortrimethylsilan werden bei kräftigem magnetischem Rühren 5 h unter Rückfluß erhitzt. Dann läßt man abkühlen und absitzen, dekantiert die Flüssigkeit, in der sich das gewünschte Quecksilbersilyl befindet, und zieht i. Ölpumpenvak. soweit ab, daß noch ein kleiner Rest des Lösungsmittels übrigbleibt. Anschließend wird direkt aus dem Kolben über ein U-Rohr in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage bei 60°C und 10⁻⁵ Torr sublimiert. Die angegebene Sublimationstemperatur sollte auf keinem Fall überschritten werden, da sonst schwerflüchtige Nebenprodukte mit übergehen, die nur sehr schlecht wieder abgetrennt werden können. Nach

2–3 h ist die Sublimation beendet. Man belüftet mit Argon, läßt auftauen, löst das sublimierte Bis(trimethylsilyl)quecksilber in der mit übergegangenen Flüssigkeit und dekantiert über das U-Rohr in einen sorgfältig getrockneten, mit Schutzgas gefüllten Kolben. Durch Abziehen der Flüssigkeit an der Ölpumpe bei Raumtemp. erhält man reines Bis(trimethylsilyl)quecksilber als gelbgrünes Pulver. Die Ausbeute schwankt zwischen 7 und 15 g. Schmp. (104 °C, Zers.) und Spektren stimmten mit einer authentischen Probe überein.

Literatur

- ¹⁾ F. Werner, W. P. Neumann und H.-P. Becker, *J. Organomet. Chem.* **97**, 389 (1975).
- ²⁾ N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev und O. A. Kruglaya, *Organomet. Chem. Synt.* **1**, 205 (1971); L. Rösch, *Angew. Chem.* **89**, 257 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 247 (1977); *Angew. Chem.* **89**, 497 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 480 (1977).
- ³⁾ E. Wiberg, O. Stecher, H.-J. Andrascheck, L. Kreuzbichler und E. Staude, *Angew. Chem.* **75**, 516 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 507 (1963).
- ⁴⁾ C. Eaborn, R. A. Jackson und R. W. Walsingham, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 188.
- ⁵⁾ L. Rösch, *Chem.-Ztg.* **100**, 440 (1976).

[263/78]