

SYNTHESEN MIT VERBINDUNGEN $R_3M-Hg-MR_3$

XV*. PHOTOLYTISCHE UMSETZUNGEN VON $R_3M-Hg-MR_3$ MIT ORGANOHALOGENVERBINDUNGEN. S_H2 -REAKTIONEN AM QUECKSILBER (M = Si, Ge)

F. WERNER**, W.P. NEUMANN* und H.P. BECKER**

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund, D46 Dortmund 50, Postfach 500500 (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. April 1975)

Summary

Prim. alkyl halides RCl and RBr react quickly with $(Me_3M)_2Hg$ (M = Si, Ge) under irradiation (daylight), forming Me_3MHal and $Me_3M-Hg-R$. This is a radical chain reaction with S_H2 mechanism and attack of R^\cdot at the Hg. Aryl bromides behave quite similarly, but continue the reaction to Ar_2Hg . Benzyl, s- and t-alkyl radicals (arising from the corresponding halides), are, however, not able to displace Me_3M from the Hg.

Zusammenfassung

Prim. Alkylhalogenide RCl und RBr reagieren unter Belichtung (Tageslicht) rasch mit $(Me_3M)_2Hg$ zu Me_3MHal und $Me_3M-Hg-R$ (M = Si, Ge) in Form einer Radikalketten-Reaktion mit S_H2 -Mechanismus und Angriff von R^\cdot am Hg. Arylbromide verhalten sich ganz analog, doch geht die Umsetzung leicht weiter zu Ar_2Hg . Benzyl-, s- und t-Alkyl-Radikale (aus den entsprechenden Halogeniden) sind jedoch nicht zur Verdrängung von Me_3M vom Hg fähig.

Einleitung

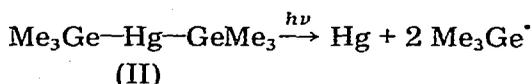
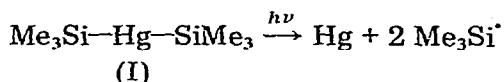
Zahlreiche Umsetzungen von Verbindungen $R_3Si-Hg-SiR_3$ und $R_3Ge-Hg-GeR_3$ mit Organohalogenverbindungen wurden seit 1963 bekannt [4,5]. Fast alle wurden thermisch ausgeführt und laufen teils schon bei Raumtemperatur ab, teils erfordern sie Temperaturen bis 100°C, mitunter 190°C [5,6]. Ionische, cy-

* Für XIV. Mitteilung, siehe Ref. 1.

** Teil der Dissertation, siehe Ref. 2 und 3.

clische und radikalische Mechanismen wurden diskutiert, auch für ein und dieselbe Reaktion [4c,6]. Photolyse wurde offenbar nur zweimal verwendet [5,7].

Im folgenden werden photolytische Reaktionen von I und II mit Organohalogenverbindungen beschrieben und aufgeklärt. Um eindeutige Verhältnisse zu haben, verzichteten wir dabei auf solche Umsetzungen, die bei Raumtemperatur bereits spontan ablaufen (mit Ausnahme des Anhangs zu Abschnitt A). Demnach ist in allen Fällen die Startreaktion bei Belichtung mit der Tageslichtlampe die folgende [1]:

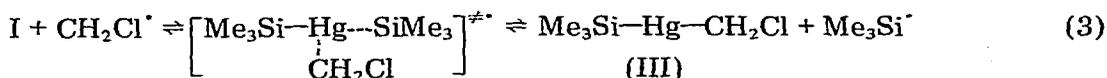


A. Photolytische Umsetzungen mit aliphatischen Halogenverbindungen

Rührten wir CH_2Cl_2 (Überschuss) mit I in Hexan im Dunkeln, so trat selbst nach 3 h praktisch keine Reaktion ein. Am diffusen Tageslicht ist dann dagegen völlige Umsetzung zum bisher anscheinend unbekanntem Trimethylsilyl-chlormethyl-quecksilber (III) zu beobachten.

Bestrahlen mit der Tageslichtlampe beschleunigt den Ablauf der Reaktion auf 10 min. Dies spricht gegen einen Vierzentrenmechanismus, wie er für MeJ [5] gefordert wurde, und klar für eine radikalische Reaktion mit hoher Quantenausbeute, also eine Kettenreaktion über freie Radikale. Typische Fänger für Silylradikale verhindern die Umsetzung. Wir fanden diese Wirkung mit 20 Mol.% Benzophenon, Benzalanilin bzw. *t*-BuBr.

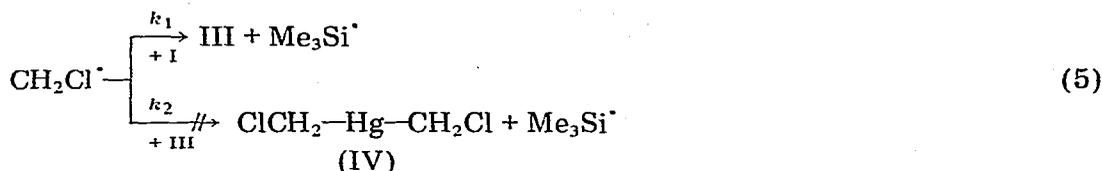
Radikalfänger müssen hier folgende Bedingungen erfüllen: Sie dürfen nicht selbst mit I bei 25°C reagieren, die aus ihnen entstehenden Radikale dürfen nicht in das Geschehen eingreifen. Dies ist hier erfüllt. (Auch das oben genannte Benzol fängt freie Silylradikale ab [1,5].) Der Mechanismus beginnt also mit der bekannten [1] Startreaktion 1 und verläuft über die Kette 2 und 3; es liegt eine $S_{\text{H}}2$ -Reaktion am Hg vor.



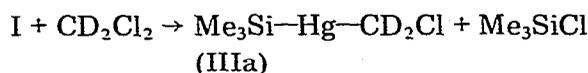
Ein Mechanismus 4 über ein angeregtes Molekül I ist abzulehnen, da dann die Quantenausbeute ≤ 1 sein müsste, was bei den kurzen Reaktionszeiten unmöglich ist.



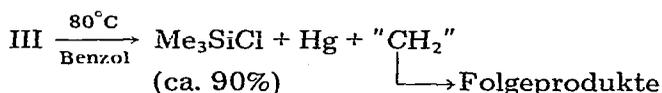
Interessant ist die hohe Spezifität von Reaktion 3, 1.2-Dichloräthan wurde nicht gefunden, ebensowenig Produkte eines Angriffs von Chlormethylradikalen auf III. k_1 in 5 muss also mindestens um den Faktor 10^2 grösser sein als k_2 ; IV tritt nicht auf.



Analog wie CH_2Cl_2 reagiert auch die Deuteriumverbindung, wie wir qualitativ feststellten. Die Ausbeute an IIIa liegt oberhalb 90% (NMR).



III ist bei Raumtemperatur unter Luftausschluss völlig stabil, zersetzt sich aber in der Hitze, z.B. bei 80°C innerhalb 5 Tagen, offenbar wie folgt:



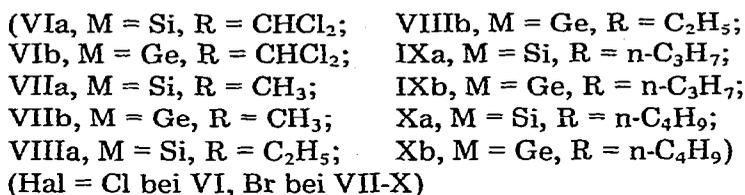
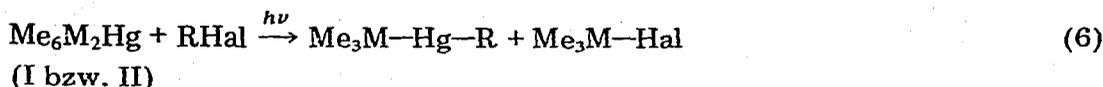
Damit erhebt sich die Frage, ob III und IIIa als "Carben"-Quellen nutzbar sind, analog zu den Befunden von Seyferth mit Halomethylquecksilberverbindungen, z.B. $\text{PhHgCCl}_2\text{Br}$ [8]. Das wäre besonders für IIIa als Quelle für das bisher schwer erhältliche Dideuteromethylen CD_2 interessant.

Mit III und Cyclohexen fanden wir schon bei Raumtemperatur eine spontane und exotherme Umsetzung ohne Hg-Abscheidung. Hierüber und die zu ziehenden Schlüsse berichten wir getrennt.

Gegenüber CH_2Cl_2 verhält sich II ganz analog wie I. Das Radikal $\text{Me}_3\text{Ge}^\cdot$ ist also bei der $S_{\text{H}2}$ -Reaktion am Hg genauso als Abgangsgruppe geeignet wie $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ in Gl. 3. Bei der Photolyse tritt unter minimaler Hg-Abscheidung rasch Entfärbung ein, es entstehen Me_3GeCl und Trimethylgermyl-chlormethyl-quecksilber, $\text{Me}_3\text{Ge—Hg—CH}_2\text{Cl}$ (V). Diese wird isoliert und identifiziert. Der Mechanismus entspricht den Gl. 1-3, denn in der Dunkelheit geschieht nichts, und die dort verwendeten Radikalfänger stoppen trotz Belichtung auch hier die Umsetzung. Benzol hemmt allerdings verständlicherweise nicht, denn $\text{Me}_3\text{Ge}^\cdot$ addiert sich kaum an Benzol [5].

Radikale $t\text{-Bu}^\cdot$ greifen I und II nicht an, sondern reagieren in deren Gegenwart nur mit sich selbst [1,9]. Sie sind also hier nicht zur $S_{\text{H}2}$ -Reaktion am Hg fähig. Ähnlich verhalten sich die Radikale Isopropyl, Cyclohexyl und Benzyl, die wir in der Mischung aus I oder II und $i\text{-PrBr}$ bzw. Cyclohexylbromid oder Benzylchlorid durch Belichten erhielten. Wir fanden lediglich Folgeprodukte aus Reaktionen der Kohlenstoff-Radikale miteinander, bei $i\text{-PrBr}$ also Propan und Propen (GC).

Dagegen reagierten CHCl_3 , MeBr , EtBr , PrBr und BuBr analog zu CH_2Cl_2 glatt gemäss Gl. 6 zu VI-X, Nebenprodukte waren nicht zu finden.



Zugabe von t-BuBr verhindert die Umsetzung. Der Mechanismus ist somit analog zu Gl. 1-3. VIIa,b, VIII und IXa erwiesen sich als identisch mit den bekannten Verbindungen [9]. VIIIa entsteht, wie nun schon zu erwarten, ohne Belichtung selbst bei 80°C in Benzol nicht [3]. VIa,b sind durch rasches Abziehen des Flüchtigen als Kristallisate zu isolieren, die sich unter Hg-Abscheidung zersetzen. Auch die Lösungen sind nicht beständig.

Überraschend ist zunächst das unterschiedliche Verhalten der einzelnen halogenierten oder nicht halogenierten Kohlenstoff-Radikale. Aufschluss dürfte die Betrachtung der zu spaltenden und der neu zu schliessenden Bindung im Übergangszustand von Gl. 3 geben: $D_{\text{Hg}-\text{Si}} \approx 50 \text{ kcal mol}^{-1}$ [10]. $D_{\text{Hg}-\text{C}} \approx 50 \text{ kcal mol}^{-1}$ für primäre Alkylreste [10], jedoch nur $27 \pm 5 \text{ kcal mol}^{-1}$ [11] für den Isopropylrest. Ähnlich dürfte der Wert für unseren Cyclohexylrest und für den mesomeriestabilisierten Benzyl- und t-Butylrest liegen. Der entscheidende Schritt 3 ist also für primäre, nicht mesomere Kohlenstoff-Radikale etwa thermoneutral, für die anderen aber um $\geq 20 \text{ kcal mol}^{-1}$ endotherm.

Zu fragen bleibt, warum der von der Energiebilanz her begünstigte Angriff am Si- bzw. Ge-Atom, mit $\cdot\text{Hg}-\text{MR}_3$ als Abgangsradikal, nicht beobachtet wird. Mit $\text{R}_3\text{Si}^\cdot$ findet er an I ja statt. Offenbar liegt eine kinetische Kontrolle vor, wobei für Kohlenstoff-Radikale (und weniger ausgeprägt, auch für Radikale $\text{R}_3\text{Si}^\cdot$) die Ausbildung eines Übergangszustandes am Hg günstiger ist.

Gl. 3 sollte, wie angedeutet, reversibel sein. Da aber $\text{Me}_3\text{M}^\cdot$ von RHal irreversibel abgefangen wird, ist damit über den Ablauf in Richtung auf die Produktbildung entschieden.

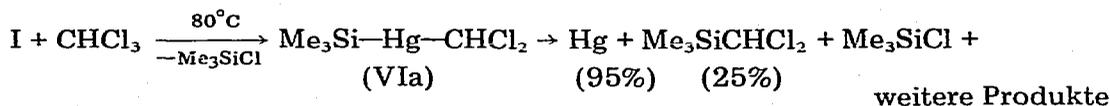
Anhang [3]: Nichtphotolytische Umsetzung mit aliphatischen Halogen-Verbindungen

Bei dieser Gelegenheit möchten wir über einige Umsetzungen von I mit Alkylhalogeniden berichten, die ohne Belichtung bei 20°C oder erhöhter Temperatur spontan ablaufen, über deren Mechanismus im einzelnen also nichts ausgesagt werden kann, bei denen aber z.T. doch eine Analogie zu Gl. 1-3 nahegelegt wird. Eingehendere Untersuchung ist geplant.

CCl_4 gibt mit I in THF schon bei -20°C quantitativ Hg-Abscheidung, Me_3SiCl und $\text{Me}_3\text{SiCCl}_3$. Offenbar zerfällt intermediäres $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Hg}-\text{CCl}_3$ schon bei -20°C.

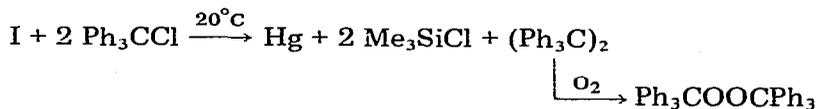
CHCl_3 reagiert, ebenfalls ohne Belichtung, wesentlich träger mit I, selbst in HMPT werden bei 80°C 15 min benötigt. Offenbar zersetzt sich das Primärpro-

dukt VIa hier bereits, wie es selbst bei III der Fall ist:

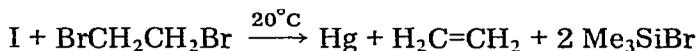


Unter Belichtung entsteht VIa dagegen glatt schon bei Raumtemperatur, siehe Gl. 6.

Triethylchlorid setzt sich mit I nur im Molverhältnis 2/1 um, und zwar in Benzol (ohne Belichtung) schon bei 20°C innerhalb von 60 min. Das Produkt wurde nach Luftoxidation als Triethylperoxid identifiziert. Die Triethylradikale können also I nicht angreifen und rekombinieren deshalb, was im Einklang mit obigen Befunden bei den Radikalen t-Bu·, i-Pr·, Cyclohexyl und Benzyl steht.

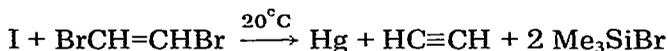


1,2-Dibromäthan ergibt mit (Et₃Ge)₂Hg Äthylen und Et₃GeBr [4a,12], wofür bisher ein Siebenzentren-Mechanismus formuliert wird [13,14]. Wir fanden, dass sich I erwartungsgemäss gleich verhält:

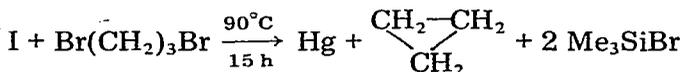


Analog entsteht mit 1,2-Dibrom-cyclohexan nahezu quantitativ Cyclohexen, mit 1,2-Dibrom-2-phenyläthan 33% Styrol neben Polystyrol.

Auch 1,2-Dibromolefine reagieren analog, wie wir am 1,2-Dibromäthylen zeigten. Das *trans*-Produkt setzt sich schneller und weitergehend zu Acetylen (50%) um als das *cis*-Produkt (28%):



Somit war es interessant, das Verhalten von α,ω-Dibromiden zu prüfen. 1,3-Dibrompropan liefert, wenn auch recht träge, Cyclopropan:



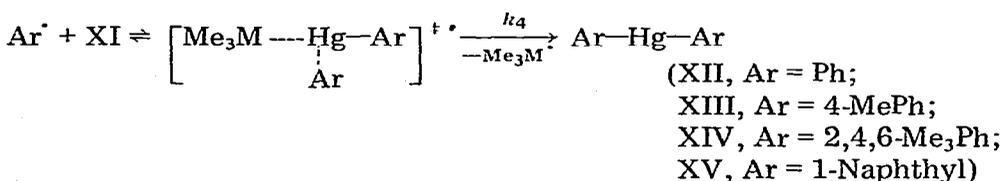
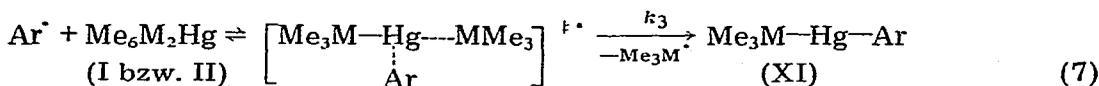
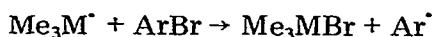
Dagegen reagiert 1,5-Dibrompentan selbst bei 150°C träge und nicht zu Cyclopentan, es entstehen nur Polymere.

B. Photolytische Umsetzungen mit aromatischen Halogenverbindungen

Da bei aliphatischen Halogeniden RHal, Gl. 6, offensichtlich die Stärke der neuen Bindung Hg-R entscheidend für den Erfolg des Angriffs des Radikals R· am Hg ist, müssten auch Arylradikale auf I und II einwirken können. Für die Bindung Hg-Ph z.B. wird $D_{\text{Hg-C}} = 68 \pm 4 \text{ kcal mol}^{-1}$ angegeben [11].

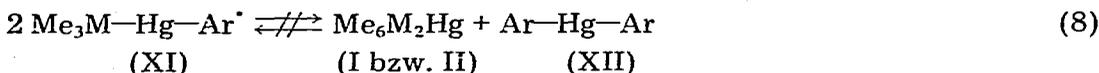
Die photolytische Umsetzung von I mit Brombenzol ist beschrieben, jedoch wurde sie schliesslich als photolytisch induzierte Molekülreaktion bezeichnet [5], über Ausbeute und nähere Untersuchung des Mechanismus ist nichts bekannt.

Brombenzol, 4-Brom-toluol, Brom-mesitylen und 1-Bromnaphthalin reagieren in Mischung mit I oder II unter Belichtung schon bei Raumtemperatur rasch. *t*-BuBr verhindert die Reaktion völlig. Dies und die weit oberhalb 1 liegende Quantenausbeute führen uns zur Formulierung von Radikalketten-Reaktionen, Gl. 7, mit S_H2 -Reaktion am Hg, ganz analog wie bei den Alkylhalogeniden (s. Abschnitt A). Mit überschüssigem Arylbromid entsteht das Diarylquecksilber (XII-XV). Das zu fordernde Zwischenprodukt XI ist vorübergehend im Gemisch mittels NMR nachzuweisen, k_4 muss also etwa gleichgross sein wie k_3 , Gl. 7.



Alle Umsetzungen wurden mit I und mit II ausgeführt, alle sind bei Raumtemperatur nach 15-30 min beendet. $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ wird also hier nicht in merklicher Weise an Arylkerne addiert, sondern ausschliesslich vom Arylbromid unter Bromabstraktion abgefangen.

Redistributionen gemäss Gl. 8 finden hierbei ohne Belichtung (20-25°C) nicht statt, selbst nicht nach 24 h, wie wir im Einklang mit früheren Befunden [3] anhand von XI (Ar = Ph) und Mischungen aus I + XII sicherstellen. Sie stören also den Ablauf gemäss Gl. 7 nicht.



Ebenso bleibt XI (Ar = Ph) erhalten, wenn man es im Gemisch mit I, jedoch ohne Brombenzol belichtet. Dies zeigt wiederum, dass $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ leichter vom Hg verdrängt wird als Ar^\cdot .

S_H2 -Reaktionen am Quecksilber sind bekannt [15]. Unsere Befunde zeigen jedoch, dass dieser Reaktionstyp weit häufiger auftritt, als bisher vermutet, und leicht zu bewerkstelligen ist. Die Reihe der Beispiele dürfte sich verlängern bei der Untersuchung noch nicht aufgeklärter Umsetzungen von Verbindungen des Typs I und II, aber auch von Alkyl- und Arylquecksilberverbindungen.

Beschreibung der Versuche

Luft und Feuchtigkeit wurden durch Argonatmosphäre ausgeschlossen. Bezüglich Einzelheiten und Analytik siehe frühere Mitteilung [1]. Hg-Werte wurden durch Zersetzung der betreffenden Verbindung an der Luft und Auswägen des entstandenen Hg ermittelt. Für Photolysen diente die Tageslichtlampe Philips HPL 125 N. NMR-Werte sind in δ (ppm gegen TMS) angegeben. Tabelle 1 enthält die Analysen, MS und NMR der erstmals hergestellten Verbindungen. Bei

den MS-Messungen wurden alle in Tab. 1 aufgeführten Ionen durch Simulierung der Isotopengatter (Programm Isotop) [16] identifiziert.

Darstellung von III aus I und CH₂Cl₂

3.46 g (10 mmol) I in 50 ml Hexan werden mit 8.49 g (100 mmol) CH₂Cl₂ versetzt und unter Rühren 10 min photolysiert. Die dann farblose Lösung hat nur Spuren Hg ausgeschieden. Bei 250°C/10⁻² Torr zieht man alle flüchtigen Anteile in eine Kühlfalle (fl. N₂) ab. Es hinterbleiben 3.22 g (99.6%) III als farbloses Öl. Im Flüchtigen wird die äquimolare Menge Me₃SiCl bestimmt (GC), weitere Produkte sind nicht vorhanden. Ein analoger Ansatz zeigt im Dunkeln nach 3 h erst 10% Umsatz, am Tageslicht vollständige Umsetzung nach 3 h.

Darstellung von V aus II und CH₂Cl₂

2.18 g (5 mmol) II in 15 ml Hexan werden mit 4.25 g (50 mmol) CH₂Cl₂ versetzt und unter Rühren 10 min photolysiert. Aus der dann farblosen Lösung sind nur Spuren an Hg ausgeschieden, sie enthält nur V und Me₃GeCl in äquimolaren Mengen (NMR). Nach Abziehen des Leichtflüchtigen i. Vak., hinterbleibt V, hellgelbes Öl. In Benzol als Lösungsmittel dauert die Reaktion nicht länger, im Dunkeln geschieht jedoch innerhalb 3 h nichts. Analoge Ansätze mit 2 mmol (II), denen jeweils 4 mmol Benzophenon, Benzalanilin bzw. t-BuBr zugesetzt wurden, bleiben nach 10 min Belichten unverändert (NMR).

Darstellung von VIa und VIb gemäss Gl. 6

VIa: 3.64 g (10 mmol) (I) in 50 ml Hexan werden mit 11.93 g CHCl₃ 10 min bis zur Farblosigkeit photolysiert (Spuren Hg), es liegt nur Me₃SiCl neben VIa vor (NMR). Bei 20°C/10⁻² Torr zieht man rasch das Flüchtige ab. 3.40 g (95%) VIa als farbloses Kristallisat, das sich nach 2 h unter Ar dunkel färbt (Hg), es entsteht Me₃SiCl (NMR).

VIb: Aus 2.18 g (5 mmol) (II) in 10 ml Benzol mit 5.79 g (50 mmol) CHCl₃ nach 9 min Bestrahlen (farblos, Spuren Hg). Es liegt nur VIb und Me₃GeCl vor (NMR). Schnelles Abziehen des Flüchtigen bei 20°C liefert VIb farblos kristallin, 1.95 g (97%). Es färbt sich nach 1 h dunkel (Hg). In zwei analogen Ansätzen, jedoch mit der doppelmolaren Menge t-BuBr, bleiben I bzw. II unverändert.

Darstellung von VIIa und VIIb gemäss Gl. 6

Analog aus I bzw. II und der 10 molaren Menge MeBr in Hexan in 98 bzw. 100%, identisch mit Literaturpräparaten (NMR) [9]. t-BuBr verhindert die Umsetzungen (10 min Belichten).

Darstellung von VIIIa und VIIIb gemäss Gl. 6

Analog mit EtBr in jeweils 96%. VIIIa identisch mit Lit. [9], VIIIb: Schwachgelbes Öl. t-BuBr verhindert die Umsetzungen fast völlig (10 min Belichten).

Darstellung von IXa, IXb, Xa und Xb gemäss Gl. 6

Analog aus I bzw. II und der 10 molaren Menge PrBr bzw. BuBr in Hexan nach 10-15 min Belichtung in 92-99%. IXa identisch mit Lit. [9] (NMR). IXb,

TABELLE 1
ANALYSEN, MASSENSPEKTREN UND NMR DER HERGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Verbin- dung	Bruttoformel	Mol.-gew	Hg gef. (ber.)	MS (20 eV) (m/e)		Hg	NMR (Benzol-d ₆) δ (ppm)		J ¹⁹⁹ Hg (Hz)
				M ⁺	M ⁺ -CH ₃ Sonstige		Me ₃ M	Sonstige	
III	C ₄ H ₁₁ ClSiHg	323,3	62,00 (62,04)	323	275 (M ⁺ -CH ₂ Cl)	202	0,21s ^a	3,24s, CH ₂ Cl	60,4 (Me ₃ Si) 30,5 (CH ₂ Cl)
VIa	C ₄ H ₁₀ Cl ₂ SiHg	357,7	57,00 (56,08)	343	323 (M ⁺ -Cl) 275 (Me ₃ SiHg ⁺)	202	-0,04s	5,68s, CHCl ₂	69,0 (Me ₃ Si) 18,4 (CHCl ₂)
Xa	C ₇ H ₁₈ SiHg	330,9	59,98 (60,62)	351	316 275 (Me ₃ SiHg ⁺)	202	0,16s	2,2-0,9m, Alkyl	48,0 (Me ₃ Si)
V	C ₄ H ₁₁ ClGeHg	367,8	54,60 (54,53)				0,23s	2,93s, CH ₂ Cl	49,4 (Me ₃ Ge) 34,2 (CH ₂ Cl)
VIb	C ₄ H ₁₀ Cl ₂ GeHg	402,2	50,21 (49,87)	387	335 (M ⁺ -Cl) 319 (Me ₃ GeHg ⁺)	202	0,16s	5,50s, CHCl ₂	58,2 (Me ₃ Ge) 19,8 (CHCl ₂)
VIIb	C ₅ H ₁₄ GeHg	347,4	57,85 (57,75)	348	319 (Me ₃ GeHg ⁺)	202	0,30s	1,50m, CH ₃ 1,00m, CH ₂	38,5 (Me ₃ Ge)
IXb	C ₆ H ₁₆ Cl ₂ GeHg	361,4	56,20 (55,50)	362	347 319 (Me ₃ GeHg ⁺)	202	0,31s	2,04m, CH ₂ CH ₃ 1,05m, CH ₃ CH ₂ Hg	38,5 (Me ₃ Ge)
Xb	C ₇ H ₁₈ GeHg	375,4	53,68 (53,43)	376	361 319 (Me ₃ GeHg ⁺)	202	0,31s	2,9-0,8m, Alkyl	

^aIn Aceton-d₆.

Xa und Xb. Die 2 molare Menge *t*-BuBr, bezogen auf I bzw. II, verhindert die Reaktion fast völlig.

I und 1,2-Dibromäthan

Zu 1.73 g (5 mmol) I in 11 ml Benzol tropft man bei 20°C in 30 min 0.94 g (5 mmol) des Bromids (Gasbürette), dann hält man 4 h bei 40°C bis zur Entfärbung. 1.00 g (100%) Hg haben sich abgeschieden, 52 Nml (0.37 mmol) H₂ und 43.7 Nml (1.97 mmol) Äthylen (GC), von dem weitere Mengen in der Lösung enthält Me₃SiBr (NMR) und wird nicht weiter untersucht.

I und 1,2-Dibrom-cyclohexan

1.73 g (5 mmol) I werden mit 2.1 g (8.7 mmol) des Bromids 30 h gerührt. Dann sind 0.87 g (87%) Hg ausgeschieden. Alles bis 50°C/10⁻² Torr Flüchtige wird in eine Falle (fl. N₂) gezogen. Es enthält Me₃SiBr und 0.34 g (92%) Cyclohexen (GC, Testgemisch). Aus dem Rückstand werden 0.62 g (30% der eingesetzten Menge) an Ausgangsbromid abdestilliert (IR, NMR).

I und 1,2-Dibrom-2-phenyläthan

Zu 1.73 g I in 5 ml Toluol tropft man 1.32 g (je 5 mmol) des Bromids in 5 ml Toluol und rührt 6 h bei 40°C bis zur Entfärbung. Hg-Abscheidung 1.00 g (100%). Alles bis 80°C/12 Torr Flüchtige wird in eine Falle (-50°C) gesaugt, es enthält Me₃SiBr und 0.35 g (34%) Styrol (GC, Testgemisch). Der harzige Rückstand enthält Polystyrol (IR).

I und 1,2-Dibromäthylen

1.73 g I in 4 ml Benzol rührt man mit 0.93 g (je 5 mmol) *trans*-Dibromid (rein laut GC). Nach 64 h sind die Ausgangsstoffe verbraucht (NMR), 0.80 g (80%) Hg ausgeschieden und 56 Nml (50%) Acetylen (Gasbürette) entstanden (GC). Weiteres ist zusammen mit 1.38 g (91%) Me₃SiBr gelöst (NMR). Geringe NMR-Signale bei 6.0-6.5 und 1.5 zeigen Nebenprodukte an.

I und 1,3-Dibrompropan

1.38 g (4 mmol) I werden mit 0.8 g (6 mmol) des Dibromids 24 h gerührt bis zur Entfärbung. Hg-Abscheidung 0.80 g (100%), 60 Nml (67%) Cyclopropan (Gasbürette) sind entstanden (GC, MS). Der Rückstand enthält Me₃SiBr (GC).

I bzw. II und Brombenzol

692 mg (2 mmol) I werden in 10 ml Hexan mit 3.14 g (20 mmol) Brombenzol 20 min bei 20°C bis zur Entfärbung photolytisiert. 10 mg Hg (2.5%) sind ausgefallen, 93% Me₃SiBr entstanden (NMR). Man zieht das Flüchtige bei 60°C/10⁻² Torr ab, zurück bleibt XII, farblos kristallin, 616 mg (87%) (IR, Schmp. 121°C, Misch-Schmp.). Zusatz von 548 mg (4 mmol) *t*-BuBr verhindert die Umsetzung weitgehend (wenig Me₃SiBr (NMR)). Aus einem gleichen Ansatz werden nach jeweils 3 min Proben mittels NMR untersucht. Nach 6 min ist XI nachzuweisen: $J^{199}\text{Hg}$ 55.4 Hz (Me₃Si), Lit. [16]: 55.4 Hz. Nach 12 min hat es ein Maximum erreicht, dann nimmt es ab.

872 mg (2 mmol) II werden mit Brombenzol umgesetzt, analog wie voranstehend beschrieben. Ausbeute: 91% Me₃GeBr (NMR) und 580 mg (82%) XII, Schmp. 120-121°C. 2 mmol *t*-BuBr unterbinden die Reaktion.

I bzw. II und 4-Bromtoluol, Brom-mesitylen bzw. 1-Brom-naphthalin

Je 2 mmol I bzw. II werden mit jeweils 20 mmol eines der genannten Arylbromide in Hexan, bei II auch in Benzol, 15-30 min bis zur Entfärbung bestrahlt. Es entstehen 90-96% Me₃SiBr bzw. Me₃GeBr, daneben wird jeweils XIII, 553 mg (72%) bzw. 570 mg (74%) bzw. 677 mg (77%) (MS), Schmp. 234°C (Lit. 235°C), bzw. (XV), 500 mg (55%) bzw. 520 mg (57%), (MS), Schmp. 249°C (Lit. 249°C) isoliert. Jeder Versuch wird unter Zugabe von 4 mmol t-BuBr wiederholt: Die Umsetzungen werden sämtlich fast völlig unterbunden.

Dank

Wir danken dem Wissenschaftsminister des Landes Nordrhein-Westfalen (Landesamt für Forschung) für die Förderung der Arbeiten, Fräulein Ch. Hauschild und Fräulein H. Mehring für experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 M. Lehnig, F. Werner und W.P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, **97** (1975) 375.
- 2 F. Werner, Dissertation Universität Dortmund, 1974.
- 3 H.-P. Becker, Dissertation Universität Dortmund, 1971.
- 4 (a) N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev und E.N. Gladyshev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **151** (1963) 1326; (b) K. Kühlein, W.P. Neumann und H.P. Becker, *Angew. Chem.*, **79** (1967) 870; (c) R. Fields, R.N. Hazeldine und R.E. Hutton, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 2559.
- 5 S.W. Bennett, C. Eaborn, R.A. Jackson und R. Pearce, *J. Organometal. Chem.*, **28** (1971) 59.
- 6 A.G. Beaumont, C. Eaborn, E.A. Jackson und R.W. Walsingham, *J. Organometal. Chem.*, **5** (1966) 297.
- 7 N.S. Vyazankin, G.H. Razuvaev und E.N. Gladyshev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **155** (1964) 830.
- 8 D. Seyferth, W. Tronich und H. Shih, *J. Org. Chem.*, **39** (1974) 158. Dort weitere Literatur.
- 9 T.N. Mitchell, *J. Organometal. Chem.*, **71** (1974) 39.
- 10 C. Eaborn, R.A. Jackson und R.W. Walsingham, *J.C.S. Perkin II*, (1973) 353.
- 11 H.A. Skinner, *Advan. Organometal. Chem.*, **2** (1964) 49.
- 12 K. Kühlein, Diplomarbeit Universität Giessen, 1963. Zit. bei [4a].
- 13 G.A. Razuvaev und N. Vyazankin, *Pure Appl. Chem.*, **19** (1969) 353.
- 14 S.W. Bennett, C. Eaborn, R.A. Jackson und R.M. Walsingham, *J. Organometal. Chem.*, **27** (1971) 195.
- 15 K.U. Ingold und B.P. Roberts, *Free Radical Substitution Reactions*, Wiley, London, 1971.
- 16 H.P. Ritter und W.P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, **56** (1973) 199.
- 17 Th. Schaaf und J.P. Oliver, *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 1521.