

Preliminary communication

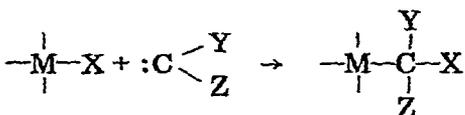
DICHLORCARBEN-TRANSFER ZWISCHEN PHENYL(TRICHLOR-METHYL)QUECKSILBER UND DEN TETRABROMIDEN DES SILICIUMS, GERMANIUMS UND ZINNS

MANFRED WEIDENBRUCH und CLAUDE PIERRARD

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, 51 Aachen (Deutschland)

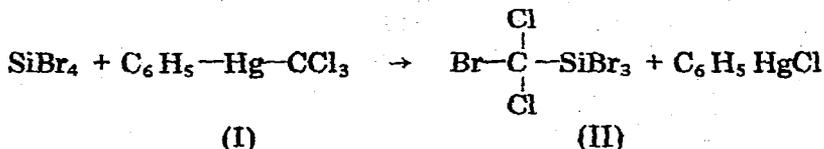
(Eingegangen den 25. März 1974)

Carben-Insertionen als Methode für die Bildung von M—C Bindungen (M = Si, Ge, Sn, Pb) nach dem Schema:



verlaufen nach den bisherigen Befunden bei X = H sowohl mit Methylene- als auch mit Halogencarben-Transfer-Agentien. Bei X = Halogen dagegen sind sie, mit Ausnahme von spezielleren Reaktionen [1,2], nur mit Methylene-Generatoren erfolgreich [3]. Kürzlich konnten wir durch Umsetzung von Phenyl(bromdichlormethyl)quecksilber mit überschüssigem Hexachlordisilan unter Verzicht auf ein Lösungsmittel erstmals eine CCl₂-Einschiebung in die Si—Cl Bindung realisieren [4].

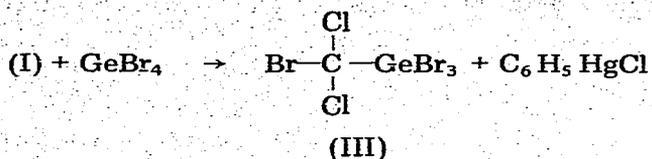
Wir haben nun gefunden, dass die in der gleichen Weise durchgeführte Reaktion von Phenyl(trichlormethyl)quecksilber (I) [5,6] mit überschüssigem Siliciumtetrabromid in Gegenwart von Natriumjodid ebenfalls glatt zum Insertionsprodukt Bromdichlormethyltribromsilan (II) führt.



Die Konstitution von (II) wird durch die Elementaranalyse und das Massenspektrum gesichert: A 426 (SiC⁷⁹Br₄³⁵Cl₂⁺, 1 % rel. Intensität) neben SiCBr₄Cl⁺ (18 %), SiCBr₃Cl₂⁺ (100 %), SiCBr₃Cl⁺ (4 %), SiBr₃⁺ (42 %), SiCBr₂Cl⁺ (17 %), SiBr₂Cl⁺ (28 %) und SiBr₂⁺ (12 %). IR (fest in Nujol; cm⁻¹): 845st, 735sst, 705st, 680sst, 650st, 605m, 580sst, 500sst, 415sst und 320m.

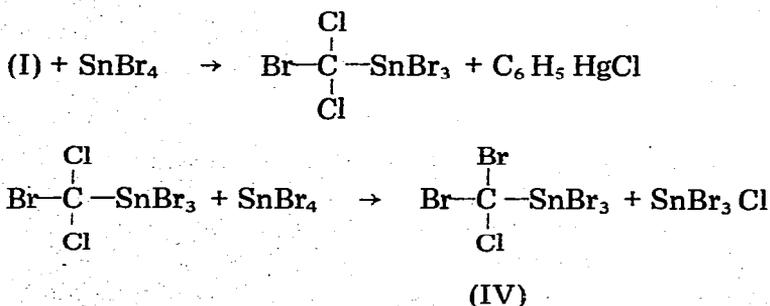
Analog wird aus (I) und Germaniumtetrabromid (Bromdichlormethyl)-

tribromgerman (III), Fp. 154–158°C, gebildet.



Massenspektrum A 472 ($^{74}\text{GeC}^{79}\text{Br}_4\text{ }^{35}\text{Cl}_2^+$; 3 % rel. Intensität) neben $\text{GeCBr}_4\text{Cl}^+$ (11 %); $\text{GeCBr}_3\text{Cl}_2^+$ (55 %), $\text{GeCBr}_3\text{Cl}^+$ (4 %), GeBr_3^+ (100 %), $\text{GeCBr}_2\text{Cl}^+$ (3 %) und GeBr_2^+ (16 %). IR (fest in Nujol; cm^{-1}): 780m, 750sst, 735sst, 720m, 690sst, 425m, 370m, 330sst und 260m.

Die in den Reihenfolgen $\text{Si}-\text{Br} > \text{Ge}-\text{Br} > \text{Sn}-\text{Br}$ und $\text{Si}-\text{C} > \text{Ge}-\text{C} > \text{Sn}-\text{C}$ abnehmenden Bindungsenergien erleichtern zwar die CCl_2 -Einschiebung in der gleichen Richtung, erhöhen aber auch die thermische Labilität der resultierenden Produkte, die nun ihrerseits als Carben-Transfer-Agentien fungieren können. Dieses demonstriert die Umsetzung von (I) mit Zinntetrabromid, aus der überraschend das (Dibromchlormethyl)tribromstannan (IV), Fp. 74–75°, erhalten wird. Die Mitisolierung von SnBr_3Cl macht folgende zweifache Carben-Übertragung wahrscheinlich:



Wie im getrennten Versuch nachgewiesen wurde, ist die Bildung von SnBr_3Cl durch einen Halogenaustausch zwischen gebildetem $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ und überschüssigem SnBr_4 auszuschliessen.

Neben der Elementaranalyse bestätigt das Massenspektrum die Konstitution von (IV): A 562 ($^{120}\text{SnC}^{79}\text{Br}_5\text{ }^{35}\text{Cl}^+$; 2 % rel. Intensität) neben SnCBr_5^+ (4 %), $\text{SnCBr}_4\text{Cl}^+$ (13 %), SnBr_4^+ (40 %), SnBr_3Cl^+ (17 %), SnBr_3^+ (100 %), SnBr_2Cl^+ (55 %) und SnBr_2^+ (35 %). IR (fest in Nujol; cm^{-1}): 740sst, 725sst, 680m, 670sst, 645sst, 435m, 380m, 350schw, 290m und 275sst. Die Reversibilität der Carben-Einschiebungen beweisen weitere aus dieser Reaktion isolierbare Produkte, beispielsweise das $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}$.

Ähnlich komplex reagieren GeCl_4 und SnCl_4 . Während das hier zur Unterscheidung von möglichen Transmetallierungen anstelle von (I) eingesetzte Phenyl(bromdichlormethyl)quecksilber mit SiCl_4 bis 120°C im Einschlußrohr nicht reagiert, führt die entsprechende Umsetzung mit GeCl_4 bzw. SnCl_4 zu Gemischen, aus denen bisher keine einheitlichen Komponenten zu erhalten waren.

Präparative Vorschrift

(Bromdichlormethyl)tribromsilan (II): 40 g (0.1 mol) Phenyl(trichlormethyl)quecksilber (I) werden unter Argon mit 104 g (0.3 mol) Siliciumtetrabromid und 1 g NaJ 12 Std. auf 120°C (Badtemperatur) erhitzt. Überschüssiges SiBr₄ wird bis 70°C/9 mbar abdestilliert, der Rückstand zur Abscheidung von Phenylquecksilberchlorid mit 100 ml n-Pentan erhitzt und das Filtrat auf -20°C abgekühlt. Fraktionierende Sublimation der ausgeschiedenen Kristalle bei 110°C/0.4 mbar ergibt 13 g reines (II), Fp. 178°C (30 % Ausbeute). Weiteres (II) ist durch Einengung der Mutterlauge erhältlich. Gef. C, 2.89; Br, 74.35; Cl, 16.42. SiCBr₄Cl₂ (430.64) ber.: C, 2.79; Br, 74.22; Cl, 16.47%.

Mit der gleichen Arbeitsweise sind auch die Verbindungen (III) und (IV) isolierbar.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 D. Seyferth und F.M. Armbrecht jr., J. Organometal. Chem., 16 (1969) 249.
- 2 R.N. Haszeldine, A.E. Tipping und R. O'B. Watts, J. Chem. Soc. D, (1969) 1364.
- 3 Übersichten: D. Seyferth, Pure Appl. Chem., 23 (1970) 391; M. Weidenbruch, Chem. Z., 97 (1973) 355.
- 4 M. Weidenbruch und C. Pierrard, Angew. Chem., 85 (1973) 507; Angew. Chem. Internat. Edit., 12 (1973) 500.
- 5 D. Seyferth und J.M. Burlitch, J. Organometal. Chem., 4 (1965) 127.
- 6 D. Seyferth, M.E. Gordon, J.Y.P. Mui und J.M. Burlitch, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 959.