

ZUR FRAGE NACH DER ISOLIERUNG DES DICHLORCARBENS

R. Steudel

Institut für Anorg. u. Analyt. Chemie der Technischen Universität  
Berlin-Charlottenburg

(Received 14 February 1967)

Dichlorcarben ist bisher weder isoliert noch spektroskopisch beobachtet worden. Bei der Zersetzung verschiedener C-Cl-Verbindungen konnte jetzt ein instabiles Zwischenprodukt isoliert werden, das als das gesuchte  $\text{CCl}_2$  zu deuten ist. Es wurde dabei im Hochvakuum unter Strömungsbedingungen gearbeitet (Drucke, 0,05-0,5 Torr, Restgas  $< 10^{-5}$  Torr). Zur Identifizierung wurden die im folgenden angegebenen Reaktionsprodukte unmittelbar hinter dem Reaktionsrohr (Quarz) entweder kontinuierlich massenspektroskopisch analysiert oder auf ein kaltes KBr-Fenster ( $83^\circ \text{K}$ ) einer Tieftemperatur-IR-Küvette kondensiert. Die überschüssigen Ausgangsverbindungen (Umsatz  $< 10\%$ ) stellten dabei eine stabilisierende Matrix dar.

Für die folgenden untersuchten Reaktionen wurde  $\text{CCl}_2$  zum Teil bereits früher als Zwischenprodukt angenommen:

1. Pyrolyse ( $900^\circ \text{C}$ ) oder HF-Entladung (430 kHz/60 kV) in  $\text{CCl}_4$  (1, 2):



Reaktionsprodukte:  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ , C

Wurde das Quarzrohr im Falle der Entladung zusätzlich mit Schwefel bzw. Selen beschickt und auf  $100$  bzw.  $250^\circ$  geheizt, entstanden Thiophosgen bzw. das bisher nicht bekannte Selenophosgen:

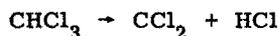


2. Pyrolyse ( $900^\circ$ ) von  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (3):

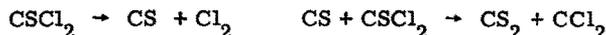


Reaktionsprodukte:  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ , C

3. Pyrolyse ( $900^\circ$ ) oder HF-Entladung in  $\text{CHCl}_3$  (2, 4, 5):



Reaktionsprodukte: HCl,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , C, C-Cl-H-Verbindungen

4. Pyrolyse (900°) oder HF-Entladung in  $\text{CSCl}_2$  (6):

Reaktionsprodukte:  $\text{CS}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , C; in der Entladung außerdem  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{CCl}_3\text{SCl}$ .

In den Tieftemperaturspektren (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) wurde bei allen Reaktionen außer den Absorptionen der genannten Produkte eine weitere Bande bei 896  $\text{cm}^{-1}$  gefunden, deren Intensität in günstigen Fällen  $\nu_9$  ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ) übertraf, mit fallender Strömungsgeschwindigkeit und steigender Entfernung Reaktionszone - Kondensat aber rasch abnahm. Beim Aufwärmen der Kondensate (4 grad/min) verringerte sich die Intensität von 105°K an, und die Bande verschwand bei 160-200°K. Da die neue Bande von allen anderen Absorptionen unabhängig ist, muß ihr Träger ein kleines Molekül sein. Wegen der hohen Intensität der Absorption muß es sich um ein wichtiges Zwischenprodukt handeln. Das einzige gemeinsame Zwischenprodukt der obigen Reaktionen ist  $\text{CCl}_2$ , dem daher offenbar die Absorption zuzuschreiben ist.  $\text{CCl}$  ( $\nu = 869 \text{ cm}^{-1}$ ) scheidet aus (7), und für  $\text{CCl}_3$  liegt die Wellenzahl unter Annahme der für  $\text{CH}_3$  und  $\text{CF}_3$  gefundenen nichtplanaren Struktur zu hoch.

Der für  $\text{CCl}_2$  wahrscheinlichste Grundzustand (2) ist der gewinkelte Singulettzustand ( $\text{sp}^2$  - Hybrid am C-Atom), wie er für  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{SiF}_2$  und  $\text{SiCl}_2$  gefunden wurde. Die drei Normalschwingungen des  $\text{CCl}_2$  lassen sich für diesen Fall folgendermaßen abschätzen:  $\nu_1 \approx 790 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 < 400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 \approx 900 \text{ cm}^{-1}$ . Die fragliche Absorption kann somit nur als  $\nu_3$  ( $\text{CCl}_2$ ) gedeutet werden, während  $\nu_2$  außerhalb des Meßbereiches und  $\nu_1$  unter den Matrixabsorptionen liegt (Die Absorptionen der Ausgangsverbindungen verdecken den Bereich 750 - 805  $\text{cm}^{-1}$ ). Das Verschwinden von  $\nu_3$  beim Aufwärmen ist durch Reaktion des  $\text{CCl}_2$  mit  $\text{Cl}_2$  zu verstehen, da eine einfache Verdampfung ausgeschlossen werden konnte.

Die Arbeiten werden weitergeführt.

Für stete Förderung danke ich Herrn Prof. Dr. P. W. Schenk, für interessante Diskussionen außerdem auch den Herren Prof. Dr. H. Siebert (Heidelberg), Prof. Dr. H. -W. Wanzlick (Berlin) und Dr. E. V. Dehmlow (Berlin).

Literatur:

- (1) M. Schmeisser, H. Schröter, H. Schilder, J. Massonne u. F. Roskopf, Chem. Ber. 95, 1648 (1962)
- (2) L. D. Wescott u. P. S. Skell, J. Am. chem. Soc. 87, 1721 (1965)
- (3) F. S. Dainton u. K. J. Ivin, Trans. Faraday Soc. 46, 295 (1950)
- (4) G. P. Semeluk u. R. B. Bernstein, J. Am. chem. Soc. 76, 3793 (1954), 79, 46 (1957)
- (5) A. E. Shilov u. R. D. Sabirova, Zh. Fiz. Khim. 34, 860 (1960) nach Chem. Abstr. 57, 2882 (1962)
- (6) R. Steudel, Z. Naturforschg. 21b, 1106 (1966)
- (7) P. Venkateswarlu, Phys. Rev. 77, 79 (1950)