

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 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°K) einer Tieftemperatur-IR-Küvette kondensiert. Die überschüssigen Ausgangsverbindungen (Umsatz $< 10\%$) stellten dabei eine stabilisierende Matrix dar.

Für die folgenden untersuchten Reaktionen wurde CCl_2 zum Teil bereits früher als Zwischenprodukt angenommen:

1. Pyrolyse (900°C) oder HF-Entladung (430 kHz/60 kV) in CCl_4 (1, 2):



Reaktionsprodukte: C_2Cl_6 , C_2Cl_4 , Cl_2 , C

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

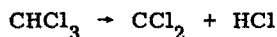


2. Pyrolyse (900°) von C_2Cl_6 (3):

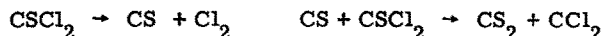


Reaktionsprodukte: C_2Cl_4 , Cl_2 , C

3. Pyrolyse (900°) oder HF-Entladung in CHCl_3 (2, 4, 5):



Reaktionsprodukte: HCl, C_2Cl_4 , C_2Cl_6 , C, C-Cl-H-Verbindungen

4. Pyrolyse (900°) oder HF-Entladung in CSCl_2 (6):

Reaktionsprodukte: CS_2 , Cl_2 , C_2Cl_4 , C; in der Entladung außerdem C_2Cl_6 und CCl_3SCl .

In den Tieftemperaturspektren ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) wurde bei allen Reaktionen außer den Absorptionen der genannten Produkte eine weitere Bande bei 896 cm^{-1} gefunden, deren Intensität in günstigen Fällen ν_9 (C_2Cl_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 $160\text{-}200^\circ\text{K}$. 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 CCl_2 , dem daher offenbar die Absorption zuzuschreiben ist. CCl ($\nu = 869\text{ cm}^{-1}$) scheidet aus (7), und für CCl_3 liegt die Wellenzahl unter Annahme der für CH_3 und CF_3 gefundenen nichtplanaren Struktur zu hoch.

Der für CCl_2 wahrscheinlichste Grundzustand (2) ist der gewinkelte Singulettzustand (sp^2 - Hybrid am C-Atom), wie er für CH_2 , CF_2 , SiF_2 und SiCl_2 gefunden wurde. Die drei Normalschwingungen des 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 ν_3 (CCl_2) gedeutet werden, während ν_2 außerhalb des Meßbereiches und ν_1 unter den Matrixabsorptionen liegt (Die Absorptionen der Ausgangsverbindungen verdecken den Bereich $750\text{ - }805\text{ cm}^{-1}$). Das Verschwinden von ν_3 beim Aufwärmen ist durch Reaktion des CCl_2 mit 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)