

Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ und $(\text{F}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit CH_3MgCl und CH_3Li

Reactions of $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ and $(\text{F}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ with CH_3MgCl and CH_3Li

GERHARD FRITZ, REINHARD RIEKENS,
TORSTEN GÜNTHER und MALTE BERNDT *

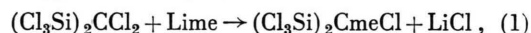
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
Karlsruhe

(Z. Naturforsch. 26 b, 480 [1971]; eingegangen am 22. Februar 1971)

$(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ (**1**) bildet mit meMgCl ($\text{me} = \text{CH}_3$) zu 85% $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{CH}_2$ (**2**), während mit Lime bevorzugt $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{CH}_3$ (23%), $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Cme}_2$ (25%) $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ (28%) entstehen und **2** nur noch zu 3% auftritt, wenn die Umsetzung mit einem Überschub der metallorganischen Verbindung vorgenommen wird¹. Wird **1** mit unterschiedlichen Molzahlen meMgCl unter Eiskühlung in Diäthyläther zur Reaktion gebracht, so beträgt der Anteil der 1.3-Disilapropene mit der unveränderten CCl_2 -Gruppe von **1** mit 1 Mol meMgCl ~ 93%, mit 2 Molen ~ 75%, mit 3 Molen ~ 40%, so daß zunächst eine Methylierung der SiCl -Gruppen von **1** erfolgt. Veränderungen an der $-\text{CCl}_2$ -Gruppe treten mit steigenden Molzahlen an meMgCl stärker hervor. Der Anteil an 1.3-Disilapropenen mit der $-\text{CHme}$ -Gruppe beträgt bei 3 Molen meMgCl ~ 18%, 4 Molen ~ 59% und sinkt bei 5 Molen auf ~ 40 Prozent. Die Methylierung der SiCl -Gruppen von **1** ist dabei noch nicht abgeschlossen. Die $>\text{C}=\text{CH}_2$ -Gruppe (Verbindung **2**) wird in den Reaktionsprodukten erst bei Umsetzung von **1** mit 4 Molen meMgCl sichtbar (~ 4%) und steigt bei 6 Molen auf ~ 16%, 7 Molen auf ~ 23 Pro-

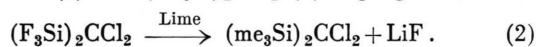
zent. Insgesamt wurden bei den Umsetzungen 55 verschiedene 1.3-Disilapropene identifiziert, die sich auf Grund der Veränderungen an der CCl_2 -Brücke in 8 Substanzgruppen aufteilen ($-\text{CCl}_2-$, $-\text{CClme}-$, $=\text{C}=\text{CHme}$, $-\text{CHCl}-$, $-\text{Cme}_2-$, $=\text{C}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CHme}-$). Mehrere nebeneinander mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufende Reaktionen bestimmen die Umsetzung. Der Substituenteneinfluß der SiCl -Gruppe bedingt den Reaktionsablauf, da weder $\text{me}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{Sime}_3$ noch $\text{me}_3\text{Si}-\text{CmeCl}-\text{Sime}_3$ mit meMgCl reagieren².

Weit übersichtlicher vollzieht sich die Umsetzung von **1** mit Lime. Sie beginnt mit der Methylierung der CCl -Gruppe nach Gl. (1).



so daß mit 1–1,5 Mole Lime das $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CmeCl}$ (**3**) zu 93% aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren ist und mit ~ 2 Mol Lime $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{Cme}_2$ zu 90% entsteht. Erst dann setzt die Methylierung der SiCl -Gruppen ein, so daß bei der Reaktion von **1** mit ~ 4 Molen Lime das $(\text{Clme}_2\text{Si})_2\text{Cme}_2$ (**4**) (86%) entsteht. Die Methylierung der letzten SiCl -Gruppe erfolgt erst mit einem Überschub an Lime³.

Der Einfluß der Si -Substitution auf die CCl_2 -Gruppe in den 1.3-Disilapropenen macht sich auch in der Umsetzung von $(\text{F}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ (**6**) bemerkbar. Die Reaktion beginnt mit der Methylierung der SiF -Gruppe, so daß nach Gl. (2) das $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ (**7**) zugänglich wird.



Neben **7** bilden sich $\text{F}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiFme}_2$, $\text{me}_2\text{FSi}-\text{CCl}_2\text{SiFme}$ und weitere teilmethylierte Derivate von **6**⁴.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. FRITZ, Institut f. Anorgan. Chemie d. Universität, D-7500 Karlsruhe 1, Englerstr. 11.

* Prof. Dr. G. FRITZ, Dr. R. RIEKENS, Dipl.-Chem. T. GÜNTHER, Dipl.-Chem. M. BERNDT, Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH), 75 Karlsruhe, Englerstr. 11.

¹ G. FRITZ u. J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. 309, 77 [1961].

² R. RIEKENS, Dissertation, Gießen 1969.

³ T. GÜNTHER, Diplomarbeit, Karlsruhe 1970.

⁴ G. FRITZ u. M. BERNDT, unveröffentlicht.

Saccharin als Komplexligand

Saccharin as a Complexligand

HANS G. BIEDERMANN, GERHARD ROSSMANN
und KARL E. SCHWARZHANS

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen
Universität München

(Z. Naturforsch. 26 b, 480–481 [1971]; eingegangen am 16. März 1971)

Das Natriumsalz des cyclischen sekundären Amids der *o*-Sulfo-benzoesäure (Saccharin) wurde in wäßriger Lösung mit Kobaltdichlorid umgesetzt. Es bildete sich hierbei das Hexaquo-kobalt(II)-Salz des Saccharins,

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. E. SCHWARZHANS, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

das als rosafarbener Festkörper isoliert und eindeutig identifiziert werden konnte. Sämtliche 6 Wassermoleküle im Komplex ließen sich durch Pyridin ersetzen. Im Hochvakuum konnten unter gelindem Erwärmen 4 der 6 Pyridinmoleküle abgespalten werden. Die ursprünglich rosafarbene Substanz wurde hierbei violett. Die entsprechenden Picolinaddukte konnten nicht in reiner Form isoliert werden.

Das IR-Spektrum des Hexaquoadduktes zeigt, ebenso wie das des Hexapyridinadduktes, daß sowohl die Carbonylbande des Saccharins bei der Salzbildung von 1720 cm^{-1} auf 1620 cm^{-1} , wie auch die Absorptionen der Sulfo-Gruppe von 1330 cm^{-1} und 1170 cm^{-1} auf 1280 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} abgesunken sind. Interessant ist jedoch, daß die $\nu\text{-CO}$ der violetten Verbindung, die nur noch zwei Mole Pyridin enthält, weiter auf 1615 cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen verschoben

Verbindung	ber. C	H	N	gef. C	H	N	μ_{eff} [BM]	Farbe
Co(Sacch) ₂ (H ₂ O) ₆	31,7	3,7	5,28	31,6	3,77	5,43	—	rosa
Co(Sacch) ₂ (Py) ₆	58,8	4,27	12,49	58,2	4,44	11,43	5,2	rosa
Co(Sacch) ₂ (Py) ₂	49,6	3,12	9,65	51,0	3,58	9,50	4,7	violett

Tab. 1. Analysenwerte und gemessene magnetische Momente in BM.

ist, während die Absorptionen der Sulfogruppe an exakt der gleichen Stelle im IR-Spektrum erscheinen wie beim Hexaquo- und Hexapyridinaddukt. Während die gemeinsame Verschiebung der Absorptionen der Carbonyl- und Sulfogruppen mit einer Salzbildung erklärt werden können, scheint das weitere Absinken der ν -CO im Dipyridinaddukt auf eine schwache koordinative Bindung des Sauerstoffs der CO-Gruppe des Saccharinliganden an das Kobalt(II) hinzudeuten. Die Unlöslichkeit des Dipyridinadduktes in polaren Lösungsmitteln wie z. B. Chloroform läßt darauf schließen, daß das Saccharinanon intermolekular in das pseudo-oktaedrische Ligandensystem des Kobalt(II)-komplexes eingebaut ist.

Die Protonenresonanz-Signale des aromatischen Ringes des Saccharinaniums erscheinen im Hexapyridinaddukt des Kobalt(II) im Vergleich zum freien Saccharin nur geringfügig verschoben, was ebenso wie das IR-Spektrum der Verbindung durch Salzbildung erklärt werden kann. Im Gegensatz hierzu sind erwartungsgemäß die Signale der Protonen des komplexierten Pyridins stark nach tieferen Feldern verschoben. Dies deutet auf eine nennenswerte Spindichte an den Pyridinliganden hin.

Die Lage der Maxima in den UV-Spektren (gemessen in Reflexion) des Hexa- und des Dipyridinadduktes ist praktisch identisch. Dieses Ergebnis läßt sich ebenso, wie das magnetische Moment (gemessen nach EVANS¹) und die Farbe mit dem Vorliegen einer pseudo-oktaedrischen Ligandenanordnung im violetten Dipyridinaddukt des Kobaltdisaccharids erklären.

Experimenteller Teil *

Darstellung von [Co(H₂O)₆](Sacch)₂

Saccharin (0,1 Mol) wird in der äquimolaren Menge wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gelöst, die Kohlensäure durch Erhitzen ausgetrieben und 0,05 Mol [Co(H₂O)₆]Cl₂ zugegeben. Der ausgefallene rosafarbene Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und sodann aus Wasser umkristallisiert.

Darstellung von [Co(Py)₆](Sacch)₂

Wasserfreies Kobalt(II)acetat und Saccharin werden im Molverhältnis 1 : 2 in heißem Pyridin gelöst. Nach dem Abkühlen wird Äther zugegeben. Der ausgefallene rosafarbene Niederschlag wird mit Äther gewaschen und über P₂O₅ getrocknet.

Darstellung von Co(Py)₂(Sacch)₂

[Co(Py)₆](Sacch)₂ wird im Hochvakuum (10⁻⁴ Torr) 4 bis 5 Stdn. auf 50 °C erwärmt. Die Substanz verliert 4 Mole Pyridin und es bleibt violettes Co(Py)₂(Sacch)₂ zurück. Bei längerem Abpumpen auch bei höheren Temperaturen wird kein weiteres Pyridin freigesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

¹ D. F. EVANS, J. chem. Soc. [London] 1959, 2003.

* Py = Pyridin, Sacch = Saccharinanon.