

suche, den „Selwood-Effekt“ zu beweisen, ergaben bisher das Gegenteil [97].

Wir haben schon früher [58] auf die experimentellen Schwierigkeiten bei der Herstellung von Radikalen, wie sie Selwood untersucht hat, hingewiesen [11]. Außerdem wurde bei anderen Radikalen (vgl. Abschn. B.2a) mit der üblichen diamagnetischen Korrektur 100 % Radikalgehalt gefunden. Daher sind wir der Meinung, daß sich die magnetochemische Methode in der Gouyschen Ausführung trotz der Einwände Selwoods für Suszeptibilitätsmessungen an freien Radikalen nach wie vor eignet [98].

[97] M. Meyot, T. Berthier u. B. Pullman, J. Chim. physique 50, 617 (1953).

Das Gouysche Verfahren darf als Vorläufer zahlreicher physikalischer Methoden (wie IR-, ESR-, NMR-Spektroskopie) angesehen werden, die heute zu unentbehrlichen Hilfsmitteln des organischen Chemikers geworden sind. An dieser zukunftsweisenden Entwicklung frühzeitig teilgenommen zu haben, dafür dankt Eugen Müller dem Jubilar Wilhelm Klemm aufs herzlichste!

Eingegangen am 9. September 1965 [A 485]

[98] Versuche zur Prüfung der Selwoodschen Vorstellungen werden z. Zt. von uns durchgeführt: Gegen reinstes (1) und (3) als ESR-Standardsubstanzen wird (4) sowohl nach der Gouyschen wie nach der ESR-Methode in fester Form und in Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen gemessen.

Verfahren zur Darstellung von Methyl-Metallverbindungen^{1*}

VON DR. W. SUNDERMEYER UND DIPL.-CHEM. W. VERBEEK¹¹

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

Herrn Professor W. Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

Ein neues Verfahren ermöglicht die Darstellung von Methyl-Metallverbindungen aus Methylchlorid und den Chloriden der Elemente Bor, Aluminium, Silicium, Zinn, Phosphor, Antimon oder Quecksilber. Geschmolzene Salze werden dabei als Lösungsmittel und darin suspendierte Metalle als Halogenakzeptoren verwendet. Durch Elektrolyse werden die Metalle neben Chlor wiedergewonnen. Das kontinuierlich und quantitativ ablaufende Verfahren ermöglicht die Herstellung solcher technisch wichtiger Methyl-Metallverbindungen, die mit Hilfe des „Mülheimer Aluminiumalkyl-Verfahrens“ nicht direkt zugänglich sind.

I. Methylierung mit Methyl-Metallverbindungen

Durch die Entdeckung der Zinkalkyle wurde erstmalig die Darstellung anderer metallorganischer Verbindungen (Methylsilicium-, Alkylzinn- und Methylbor-Verbindungen) möglich. Da jedoch Dimethylzink nur aus Methyljodid und Zink synthetisiert werden kann und sehr flüchtig und selbstentzündlich ist, bleibt seine Verwendung als Methylierungsmittel auf Spezialfälle beschränkt.

Dimethylquecksilber ließ sich bisher ebenfalls nur mit Methyljodid darstellen, allenfalls ist bei Verwendung von Natriumamalgam noch Methylbromid brauchbar. Trotz seiner Giftigkeit ist $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ ein wertvolles Methylierungsmittel, da es weder selbstentzündlich, noch allzu flüchtig aber in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich ist. Neuerdings kann man es aus dem gut zugänglichen und billigen Methylchlorid darstellen.

Die Grignard-Synthese ist unter den älteren Reaktionen zur Methylierung von Metallhalogeniden wohl die be-

[*] XIII. Mitteilung über chemische Reaktionen in Salzschmelzen. Zusammenfassung früherer Mitteilungen: W. Sundermeyer, Angew. Chem. 77, 241 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 222 (1965).

[1] W. Verbeek, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1965.

kannteste, doch ist sie schwierig zu steuern, verläuft diskontinuierlich, benötigt große Mengen Äther, und das aus dem teuren Magnesium entstehende Magnesiumchlorid wird meist verworfen, obgleich es das gesamte Chlor aus der Reaktion enthält. Neuerdings lernte man die Reaktion durch Verwenden grobstückigen Magnesiums zu beherrschen [2]. In den USA steht die größte Grignardierungsanlage, die siliciumorganische Verbindungen in großtechnischem Maßstab erzeugt [3]. Trotz ihrer allgemeinen Anwendbarkeit wird die Grignard-Synthese im technischen Bereich immer nur für die Herstellung spezieller Produkte verwendet werden, da die Belastung mit Neben- und Hilfsprodukten zu hoch ist [4].

Aluminiumorganische Verbindungen sind seit einigen Jahren durch Reaktion von Aluminium und Wasserstoff mit Olefinen auch technisch zugänglich geworden [5]

[2] Belg. Pat. 589471 (7. April 1960), F. Hoffmann-La Roche.

[3] J. F. Hyde, US.-Pat. 2413049 (24. Dez. 1946).

[4] Vgl. W. Noll: Chemie und Technologie der Silicone. Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. 33–37.

[5] K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Lehmkuhl, W. Pohl u. K. Zosel, Liebigs Ann. Chem. 629, 1 (1960).

und werden seither häufiger für Alkylierungen verwendet [6]. Allerdings ist die Ausnutzung aller drei Alkylgruppen oft nur dann möglich, wenn man Metallfluoride alkyliert, oder aber zur Bindung des entstehenden Aluminiumchlorids Alkalichlorid zusetzt [6, 7].

Die partiell methyl - substituierten Verbindungen CH_3AlCl_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ [8] eignen sich für Methylierungen, doch reagieren sie mit einigen Metallhalogeniden entweder überhaupt nicht [6], oder geben nur niedrige Umsätze. Das liegt vorwiegend daran, daß bisher kein Reaktionsmedium gefunden werden konnte, das bei der erforderlichen Temperatur einen guten Kontakt der Reaktionspartner ermöglicht und zugleich das entstehende Aluminiumchlorid von der Oberfläche wegloßt. Auch sind die Alkylaluminiumhalogenide in freier Form schwierig zu handhaben. Während die Methylierung von Trimethylchlorsilan und Dimethyldichlorsilan schon bei niedriger Temperatur einsetzt, können Methyltrichlorsilan und besonders Siliciumtetrachlorid mit „Methylaluminiumsesquichlorid“ nur in Druckgefäßen bei ca. 250 °C und ca. 30 atm methyliert werden. Die zum technisch interessanten Dimethyldichlorsilan führende Reaktion dauert zudem sehr lang [9–11], und Ausbeuten von mehr als 50 % sind kaum zu erzielen, da das feste „Methylaluminiumsesquichlorid“ nicht vollständig reagiert und sich aus Aluminiumchlorid und Methylchlorsilanen zurückbilden soll [12].

Aus silicatischen Materialien, wie Bentonit oder Talk, und Methylaluminiumchlorid bilden sich Methylchlorsilane, vor allem aber Tetramethylsilan mit 74 % Ausbeute [13]. Ob dieses in fester Phase und diskontinuierlich im Druckgefäß (300 °C, 250 atm, 6 Std.) ablaufende Verfahren präparativ interessant wird, ist zu bezweifeln. Es zeigt aber, welche extremen Maßnahmen getroffen werden, um das zu Kommtierungsreaktionen notwendige Tetramethylsilan zu erhalten. Ein ähnliches Verfahren gestattet die Synthese von Trimethylbor aus Bortrioxid [14].

II. Methylierung in Gegenwart halogenbindender Metalle

Die Wurtzsche Synthese ist besonders bei Ausgangsstoffen anwendbar, die durch das Alkalimetall nicht reduziert werden, bevor sie die gewünschte Verbindung mit dem Alkylhalogenid eingegangen sind. So kann man Siliciumtetrachlorid, Methylchlorid und Lithium zu Methylchlorsilanen umsetzen [15], während Zinttetrachlorid in Gegenwart einer Natriumsuspension

- [6] H. Jenkner, Chemiker-Ztg. 86, 527, 563 (1962).
- [7] W. P. Neumann, Angew. Chem. 75, 225 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 165 (1963).
- [8] US.-Pat. 2848472 (12. Aug. 1955), Esso Research and Engineering Co.
- [9] W. Noll u. H. Jonas, DBP. 888852 (10. Juni 1950).
- [10] W. Noll u. H. Jonas, DBP. 908019 (10. Juni 1950).
- [11] B. Lengyel u. T. Székely, Z. anorg. allg. Chem. 287, 273 (1956).
- [12] A. J. Jakubowitsch u. G. V. Motsarev, J. allg. Chem. (russ.) 23, 771 (1953).
- [13] R. C. Anderson u. G. J. Sleddon, Chem. and Ind. 1960, 1335.
- [14] J. Ioda u. J. Shiihara, Bull. chem. Soc. Japan 32, 304 (1959).
- [15] J. B. Rust u. C. A. McKenzie, US.-Pat. 2413582 (31. Dez. 1946).

sion mit Methylchlorid zum Tetramethylzinn reagiert [16]. Oft machen aber die Reduktion des Metallhalogenides durch das Alkalimetall, die Reaktion zweier Alkylhalogenide untereinander, und vor allem der relativ hohe Preis für die halogen-bindenden Metalle („Akzeptormetalle“) den Einsatz der Wurtzschen Synthese unmöglich. Meist reagieren die Akzeptormetalle nur unvollständig, da die entstehenden Halogenide im verwendeten Lösungsmittel unlöslich sind und die Oberfläche des Metalles blockieren. Das gesamte Akzeptormetall und das zugeführte Halogen sind nach der Reaktion wertlos.

Auch andere Akzeptormetalle sind verwendet worden. So konnte Methyltrichlorsilan mit Methylchlorid bei 450 °C in Gegenwart von Aluminium- oder Zinkspänen zu einem geringen Teil weiter methyliert werden. Gleichzeitig trat thermische Zersetzung zu höher methylierten Chlorsilanen ein [17] sowie eine Dismutierung („Automethylierung“) zu Dimethyldichlorsilan und SiCl_4 . Siliciumtetrachlorid reagiert unter diesen extremen Bedingungen nicht.

Etwas günstiger gestalten sich Reaktionen, bei denen das Metall selbst in Gegenwart eines Akzeptormetalls mit Methylchlorid umgesetzt wird. Die bekannteste und wirtschaftlich wichtigste Synthese dieser Art ist die von Tetraalkylblei (Antiklopfmittel) aus Alkylchlorid und einer Blei-Natrium-Legierung [18]. Entsprechend wurden Zinn-Natrium- [19] und Zinn-Magnesium-Legierungen [20] zu Tetraalkylzinn umgesetzt.

Die Möglichkeit, daß das methylierte Metall gleichzeitig die Funktion des Akzeptormetalls übernimmt, so daß direkt die erwünschten Methyl-Metallhalogenide entstehen und kein Halogen verlorengeht, ist leider auf wenige Beispiele beschränkt [21], von denen das bekannteste die Rochow-Synthese zur Darstellung von Methyl- (oder Phenyl-)chlorsilanen ist. Allerdings läßt es sich auch hier nicht vermeiden, daß neben dem Dimethyldichlorsilan die anderen Methylchlorsilane in mehr als den erwünschten Mengen entstehen. Besonders Methyltrichlorsilan ist oft ein nicht gern gesehenes Nebenprodukt. Es ist schwer, den Reaktionsablauf so zu modifizieren, daß sich ein Methylchlorsilan bevorzugt bildet, ohne zugleich die Mengenverhältnisse der anderen, meist der höher chlorierten Produkte CH_3SiCl_3 und SiCl_4 , zu verschieben. Die handelsüblichen Siliciumsorten reagieren nur bei hohen Temperaturen und sehr träge mit Methylchlorid. Der Anspruch an die Reinheit des Siliciums ist daher hoch, und gleiches gilt für den Kupfer- oder Silberkatalysator. Alle diese Faktoren [21] machen die Synthese teuer und erschweren eine weitere Verbreitung der Silicone.

Aus dieser Sicht werden die Bemühungen um eine Verbesserung der Rochow-Synthese oder um einen anderen Zugang zu den Methylchlorsilanen verständlich [21]. Insbesondere

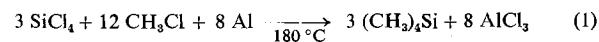
- [16] J. Hechenbleikner u. K. R. Molt, Belg. Pat. 600465 (22. Febr. 1961).
- [17] D. T. Hurd, J. Amer. chem. Soc. 67, 1545 (1945).
- [18] S. E. Cook u. T. O. Sistrunk, US.-Pat. 3049558 (29. April 1959).
- [19] S. M. Blitzer u. J. R. Zietz, US.-Pat. 2852543 (16. Sept. 1958).
- [20] G. J. M. van der Kerk u. J. G. A. Luijten, J. appl. Chem. 4, 301 (1954).
- [21] J. J. Zuckerman, Adv. inorg. Chem. Radiochem. 6, 383 (1964).

werden höher methylierte Produkte angestrebt, da diese sowohl durch Kommutierung mit dem aus billigem Ferrosilicium oder aus Silicium-Abfällen zugänglichen Siliciumtetrachlorid zum Dimethylidchlorsilan führen können, als auch neuerdings zu Ausgangsstoffen für siliciumorganische Verbindungen mit organofunktionellen Gruppen geworden sind.

III. Prinzip eines neuen Verfahrens

Besonders gut verläuft die Reaktion von Methylchlorid mit Halogeniden des Bors, Aluminiums, Siliciums, Zinns, Phosphors, Antimons oder Quecksilbers, wenn das Akzeptormetall in der Schmelze eines nichttoxisch-renden Salzes fein verteilt wird. Am Beispiel der Darstellung von Tetramethylsilan sei dieses Verfahren erläutert.

Leitet man Siliciumtetrachlorid und Methylchlorid in eine Suspension von Aluminium in einer Natrium-chlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze, so erhält man mit quantitativer Ausbeute Tetramethylsilan und Aluminiumchlorid.

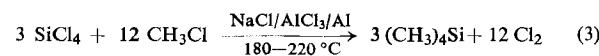


Die Reaktion unterscheidet sich von der herkömmlichen Wurtz-Synthese dadurch, daß das Akzeptormetall kein Alkalimetall ist und daß sich das entstehende Metallhalogenid im Lösungsmittel, d. h. in der Salzschorze, löst. Dadurch steht bis zum völligen Verbrauch des Akzeptormetalls stets eine freie Metallocberfläche zur Verfügung. Außerdem entsteht bei richtiger Auswahl des Systems während der Umsetzung weiteres Lösungsmittel (hier: AlCl_3), wogegen herkömmliche Reaktionsmedien wegen der Unlöslichkeit des Metallhalogenids gegen Ende der Reaktion oftmals zu einer breiigen Masse werden.

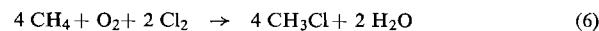
Ein besonderer Vorteil ist, daß das Akzeptormetallhalogenid durch Schmelzflußelektrolyse wieder in das Akzeptormetall (Al) und Halogen (Cl_2) gespalten werden kann.



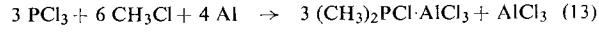
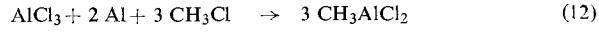
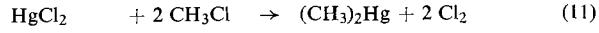
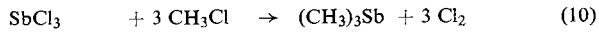
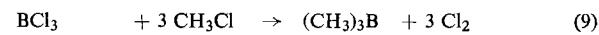
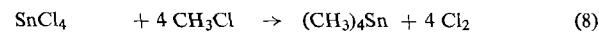
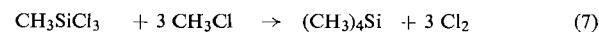
Die Bruttogleichung der Reaktion lautet daher:



Das zurückgewonnene Chlor kann wieder zur Erzeugung des Siliciumtetrachlorids oder zur Oxychlorierung von Methan verwendet werden.



Das Verfahren ist nicht auf die Darstellung des Tetramethylsilans beschränkt, sondern erlaubt auch die Synthese anderer Methyl-Metallverbindungen, meist permethylierter Verbindungen. Die Ausbeuten sind gewöhnlich quantitativ.



IV. Wahl der Systeme Schmelze/Akzeptormetall

In Tabelle 1 sind aus der großen Zahl der möglichen Kombinationen vor allem solche ausgewählt worden, deren Salze niedrige Schmelzpunkte haben und die eine Rückgewinnung des Akzeptormetalls aus seinem Halogenid und somit ein kontinuierliches Arbeiten erlauben.

Tabelle 1. Systeme Schmelze/Akzeptormetall.

| Schmelze | Akzeptormetall | Zustand des Akz.-Metalls in der Schmelze | Temp. [°C] |
|---|----------------|--|------------|
| $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$ (oder LiCl) | Al | fest | > 90 |
| | Al/Hg | flüssig | 120 |
| | Zn | fest | 150 |
| | Mg | fest | 150 |
| $\text{NaBr}/\text{AlBr}_3$ | Al | fest | 200 |
| | Hg | flüssig | 182 |
| ZnCl_2/KCl (oder NaCl) | Zn | fest | 230 |
| | Zn/Hg | flüssig | 230 |
| | Zn/Mg | fest | 230 |
| | Sn | flüssig | 231 |
| SnCl_2/KCl | Sn/Hg | flüssig | 231 |
| | Sn/Zn | flüssig | 231 |
| | Li | flüssig | 352 |
| LiCl/KCl | Li/Sn | flüssig | 352 |
| | Li/Pb | flüssig | 352 |
| $\text{MgCl}_2/\text{KCl}/\text{CaCl}_2$ | Mg | fest | 425 |
| | Na | flüssig | 508 |

Schmelzen aus zwei oder mehreren Komponenten werden wegen des niedrigeren Schmelzpunktes vor allem in eutektischer Zusammensetzung verwendet, denn viele Methyl-Metallverbindungen sind bei höheren Temperaturen nicht beständig. Einfache oder gemischte Fluoride haben meist einen zu hohen Schmelzpunkt [22]. Daher werden hauptsächlich Chlorschmelzen gewählt. Da das Halogen vollständig zurückgewonnen wird, ist in Spezialfällen auch die Verwendung der teureren Bromide und Jodide diskutabel. Die Reaktionsteilnehmer sollen das gleiche Halogen wie die Schmelze enthalten, und die Schmelze sollte zum Teil aus dem Halogenid bestehen, das aus dem Akzeptormetall gebildet wird. Sie besitzt dann während der Reaktion stets nahezu die gleiche Zusammensetzung und damit die gleiche Schmelztemperatur.

Alkalimetalle bilden mit ihren geschmolzenen Halogeniden echte Lösungen, allerdings erst bei sehr hohen Temperaturen [23]. Gleches gilt für die Erdalkalimetalle. Die meisten anderen Metalle bleiben in der Schmelze suspendiert, zumal bei Verwendung mehrerer Salzkomponenten die Löslichkeit von Metallen in Schmelzen sinkt. Die Halogenabspaltung kann auch durch eventuell entstehende „Subhalogenide“ bewirkt werden, doch sind vor allem solche Metalle als Halogenakzeptoren geeignet, die stabile und in der Schmelze lösliche Methyl-Metallhalogenide als Zwischenprodukte zu

[22] Landolt-Bornstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, Bd. II/3.

[23] J. D. Corbett in B. R. Sundheim: Fused Salts. McGraw-Hill, New York 1964, S. 341.

bilden vermögen, welche als Überträger der Methylgruppe fungieren, z. B. Aluminium oder Magnesium.

Da selbst bei Zugabe von Alkalichloriden der hohe Dampfdruck der Schmelze und die Zersetzunglichkeit der Produkte ein Arbeiten oberhalb der Schmelztemperatur der meisten Akzeptormetalle nicht zuläßt, können diese – mit Ausnahme von Quecksilber, Zinn, Blei, Wismut und einigen Legierungen – nur in fester Form als Pulver oder Flocken elektrolytisch abgeschieden werden. Aluminium und Zink scheiden sich aus den wasserklaren Schmelzen als feine silberglänzende Kristallchen ab, die keine Oxydschicht aufweisen und daher mit Methylchlorid etwa dreimal schneller reagieren. Scheidet man das Aluminium elektrolytisch aus einer äquimolaren Schmelze von Natrium- und Aluminiumchlorid ab, so enthält es für die spätere Umsetzung mit Methylchlorid bereits die zur komplexen Bindung des Methylaluminumdichlorids notwendige Menge Natriumchlorid (vgl. Abschn. VIII).

V. Ausgangsstoffe und Reaktionsverlauf

Höhere Alkyhalogenide bilden unter den Reaktionsbedingungen meist Halogenwasserstoff und Olefine. Dagegen können Chlor- und Brombenzol zu den Phenyl-Metallverbindungen umgesetzt werden [24].

Tabelle 2. Metallhalogenide, die sich in Salzschrmelzen methylieren lassen.

| | |
|--------------------------------|--|
| BX_3 , KBF_4 | ($X = F, Cl, Br, J$) |
| AlX_3 | |
| SiX_4 , Na_2SiF_6 | |
| SnX_2 , SnX_4 , K_2SnX_6 | |
| PX_3 , SbX_3 | |
| HgX_2 | |
| $(R)_nYX_{3-n}$ | ($Y = B, Al$) ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) |
| $(R)_nZX_{4-n}$ | ($Z = Si, Sn$) |

Als Metallhalogenide sind die in Tabelle 2 genannten Verbindungen verwendet worden. Auch die bereits organische Reste enthaltenden Halogenide der genannten Elemente eignen sich, besonders das aus der Rochow-Synthese stammende Methyltrichlorsilan. Dieses wird auf Grund der Asymmetrie des Moleküls wesentlich leichter methyliert (95 % Umsatz bei quantitativer Ausbeute) als Siliciumtetrachlorid (80 % Umsatz) [11].

Viele der in Tabelle 2 aufgeführten Metallhalogenide, z. B. Zinttetrachlorid und Quecksilber(II)-chlorid, reagieren direkt mit dem Akzeptormetall unter Reduktion zu den Metallen oder zu Metallegierungen. In diesem Fall ist man gezwungen, Akzeptormetalle zu verwenden, die mit zunächst eingeleitetem Methylchlorid ein stabiles Methyl-Metallhalogenid bilden, z. B. Aluminium in einer $NaCl/AlCl_3$ -Schmelze. Das entstehende Methylaluminumdichlorid geht bei Vorhandensein überschüssigen Natriumchlorids komplexe als $Na[CH_3AlCl_3]$ in Lösung und kann nicht aus der Schmelze destillieren. Erst dann wird das Metallhalogenid zugegeben. Diese Reaktion kann auch kontinuierlich gestaltet werden (Abschn. VI). Mit einem Über-

[24] Über diese noch nicht abgeschlossenen Versuche wird gesondert berichtet.

schuß an Zwischenverbindung in der Schmelze kommt man zu wesentlich höheren Umsätzen.

Andere Metallhalogenide, z. B. die des Siliciums, können zusammen mit dem Methylchlorid in die Suspension des Akzeptormetalls eingeleitet werden, und gleichzeitig mit dieser Umsetzung kann elektrolysiert werden, so daß die Reaktion sofort gemäß Gleichung (3) abläuft.

Phosphortrichlorid reagiert mit vielen Metallen unter Bildung von Phosphiden. Hier führt dann allerdings auch die Umsetzung mit zunächst gebildetem $Na[CH_3AlCl_3]$ nicht zum Trimethylphosphin, da primär entstehendes Dimethylchlorphosphin mit Aluminiumchlorid den Komplex $(CH_3)_2PCl \cdot AlCl_3$ bildet, der nicht weiter methyliert wird. Da dieser Komplex beständiger ist, als das in der Schmelze vorliegende $NaAlCl_4$, kann er durch Zugabe von Natriumchlorid nicht zerstört werden. Im System $KCl/AlCl_3$ war schon die Isolierung von zweifach methylierten Phosphinen nicht mehr möglich [25].

VI. Die Apparatur

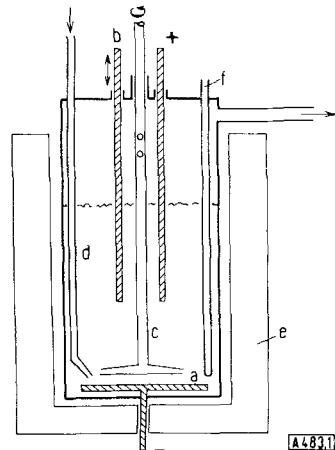


Abb. 1. Halbkontinuierliches Verfahren (mit Zwischenverbindungsbildung).

a: Kathode, b: Anode, c: Begasungsührer, d: Einleitungsrohr, e: Ofen, f: Thermoelement.

Eine halbkontinuierliche Form des Verfahrens (Abb. 1) hat sich besonders im Laboratoriumsmaßstab bewährt. Das Reaktionsgefäß wird zu $2/3$ bis $3/4$ gefüllt, beispielsweise mit einer $NaCl/AlCl_3$ -Schmelze. Bei einer Spannung von ca. 10 V (Stromstärke ca. 50 Amp), scheidet sich Aluminiumfilter in lockerer Form oder als Schwamm ab, während das Chlor entweicht. Die Kathode (a) besteht z. B. aus einer Stahlblechscheibe, die Anode (b) [mehrere kreisförmig angeordnete Stäbe oder zylindrisches Blech] aus Wolfram. Im Verlauf der Elektrolyse sinkt der Flüssigkeitsspiegel. Daher muß die Anode in vertikaler Richtung verstellbar sein, damit stets mit gleicher Stromdichte elektrolysiert werden kann. Das Akzeptormetall scheidet sich bei einer Stromdichte von mehr als $3 \text{ Amp}/\text{dm}^2$ gewöhnlich feinkristallin ab (vgl. auch [26]). Häufig wachsen die Kristallite in Richtung auf die Anode, was durch langsame Drehen (ca. 10 U/min) des Begasungsührers (c)

[25] Wir danken Dr. R. Schliebs für Literaturhinweise.

[26] R. Dötzer, Chemie-Ing.-Techn. 36, 616 (1964).

verhindert wird. Ist genügend Akzeptormetall abgeschieden worden, so spült man den Gasraum mit Inertgas chlorfrei. Anschließend werden durch das Rohr (d) Methylchlorid und dampfförmiges Metallhalogenid gleichzeitig oder nacheinander eingeleitet, bis das Akzeptormetall verbraucht ist. Um eine vollständige Umsetzung zu sichern, werden die Abgase durch den Begasungsrührer (c) erneut mehrfach durch die Schmelze geleitet, bevor sie das Reaktionsgefäß verlassen. Der Begasungsrührer saugt die Dämpfe oder Gase oberhalb des Flüssigkeitsspiegels durch Löcher in die hohle Achse ein und schleudert sie durch Zentrifugalkraft (ca. 2800 U/min) an den Enden der seitlichen Rührarme wieder in die Schmelze. — Am Ende der Reaktion ist das Volumen der Schmelze das gleiche wie zu Beginn. Durch erneute Elektrolyse (Stromausbeute über 90 %) beginnt man die nächste Umsetzung.

Beim kontinuierlichen Verfahren wird gleichzeitig elektrolysiert und Methylchlorid mit Metallhalogenid umgesetzt. Hierzu müssen die bisher übereinander gelegenen Zonen der Kathode und Anode getrennt werden, damit das anodisch gebildete Halogen nicht mit den in den Kathodenraum eingeblasenen Reaktionspartnern in Kontakt kommt. Falls weder das Methylchlorid noch das Metallhalogenid allein mit dem Akzeptormetall reagiert, lässt sich die Elektrolysezelle unter Verwendung eines Diaphragmas und eines Begasungsrührers aus Metall als Kathode einfach gestalten.

Bei einer anderen Form des kontinuierlichen und auch des halbkontinuierlichen Verfahrens unterschichtet man die Schmelze im Kathodenraum mit einem flüssigen Metall, z. B. Quecksilber, Zinn oder Blei, das als Kathode dient und in welches hinein sich das abscheidende Akzeptormetall unter Legierungsbildung löst. Die Arme des Begasungsrührers befinden sich im flüssigen Metall und dienen gleichzeitig als Stromzuführung. Es hat sich aber gezeigt, daß die meist sehr schweren flüssigen Metalle nur schwierig zu begasen oder in der Schmelze zu suspendieren sind.

Das System $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3/\text{Al}$ hat sich besonders bewährt (niedrige Reaktionstemperatur, leichte Umsetzung des Methylchlorids mit Aluminium, intermediäre Bildung von $\text{Na}[\text{CH}_3\text{AlCl}_3]$, das im Überschuß angewendet werden kann). Es lag daher nahe, auch für dieses System ein kontinuierliches Verfahren zu entwickeln. Abbildung 2 zeigt ein Reaktionsgefäß, das einen Kontakt des $\text{Na}[\text{CH}_3\text{AlCl}_3]$ mit der Anode durch die Verwendung

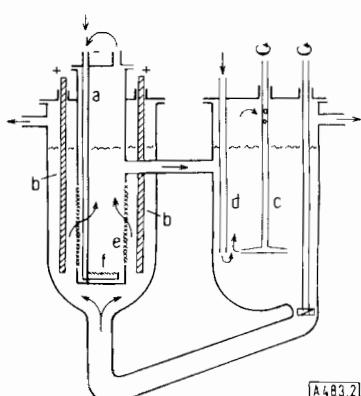
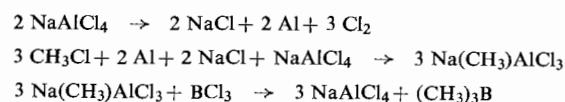


Abb. 2. Kontinuierliches Verfahren (mit Zwischenverbindungsbildung)
a: Kathode, b: Anode, c: Begasungsrührer, d: Einleitungsrohr,
e: Diaphragma, f: Metallfritte.

eines Diaphragmas (e) verhindert und das Erzeugung und Verbrauch dieser Zwischenverbindung in zwei getrennten Reaktionskammern ermöglicht.

Durch eine Sintermetallfritte (f), die gleichzeitig als Kathode dient und über ein isoliertes Einleitungsrohr mit der Gleichspannungsquelle verbunden ist, wird während der Elektrolyse der $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$ -Schmelze Methylchlorid eingeleitet. Dieses wird, soweit unverbraucht, im Kreislauf geführt. Die Endprodukte enthalten dann kein Methylchlorid mehr, wodurch Trennoperationen vermieden oder verringert werden. Das im Kathodenraum gebildete $\text{Na}[\text{CH}_3\text{AlCl}_3]$ wird in das rechte Reaktionsgefäß geleitet und mit dem dort dampfförmig eingesetzten oder als Pulver zugegebenen Metallhalogenid umgesetzt.

Die Stoffbilanz der Teilreaktionen wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:



Die Schmelze wird in den Anodenraum zurückgepumpt und gelangt von dort durch das Diaphragma (e) wieder in den Kathodenraum. Durch die Umwälzrichtung der Schmelze ist dafür gesorgt, daß kein $\text{Na}[\text{CH}_3\text{AlCl}_3]$ durch das Diaphragma aus dem Kathoden- in den Anodenraum gelangen und dort elektrochemisch zerstellt werden kann.

VII. Ergebnisse

- 3000 g NaAlCl_4 , bei 220°C mit 368,2 Amperestunden elektrolysiert, 123,5 g Al und 447 g Chlor abgeschieden (92 % Stromausbeute bezogen auf Chlor), 350 g CH_3Cl in 4 Std. eingeleitet.
- Innerhalb 8 Std. 240 g SiCl_4 eingeleitet, 58 g SiCl_4 zurückgewonnen (75,6 % Umsatz), 94,5 g $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (quantitative Ausbeute) erhalten.
- Vorbereitung wie a), in 7 Std. 170 g CH_3SiCl_3 eingeleitet, 16 g CH_3SiCl_3 zurückgewonnen (90,5 % Umsatz), 91 g $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ gewonnen (quantitative Ausbeute).
- Vorbereitung wie a), in 5 Std. 220 g SnCl_4 bei 200°C eingeleitet, vollständiger Umsatz, 142,6 g $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ (95 % Ausbeute) gewonnen.
- Vorbereitung wie a), bei 150°C 138 g BCl_3 eingeleitet, quantitativer Umsatz, 65 g $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ gewonnen (99 % Ausbeute).
- Vorbereitung wie a), in 3 Std. 210 g HgCl_2 zugegeben, 170,5 g $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ gewonnen (95,5 % Ausbeute).
- Vorbereitung wie a), 205 g SbCl_3 in 15 min bei 200°C eingebracht, 57 g $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ gewonnen (Ausbeute 48 %), thermische Zersetzung des $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$.
- Vorbereitung wie a), KBF_4 eingebracht, sofort Reaktion zu BCl_3 , das dann gemäß e) weiterreagiert, Ausbeute 74,3 %. Ein Teil des KBF_4 gelangte nicht in die Schmelze (Haften an der Wand) und konnte nicht zurückgewonnen werden, daher schlechte Ausbeute.
- Vorbereitung wie a), in 2 Std. bei 150°C 130 g PCl_3 eingeleitet, Bildung von $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$, das als AlCl_3 -Komplex in Lösung bleibt.
- In 2600 g Quecksilber aus 1500 g NaAlCl_4 300 g Al elektrolysiert, bei 220°C 139 g CH_3Cl mit 137 g CH_3SiCl_3 eingeleitet, Umsatz 35 %, Ausbeute an $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$: 75 %, Äthanbildung.

- l) 1500 g Zinn unter einer Schmelze von 924 g KCl und 4550 g SnCl₂, in 4 Std. bei 300 °C 210 g CH₃Cl eingeleitet, 62 g CH₃Cl unverbraucht (Umsatz 70 %), 106 g (CH₃)₃SnCl gewonnen (Ausbeute 54,5 %, Rest blieb gelöst).
 m) 3800 g Zinn unter 822 g LiCl und 938 g KCl, bei 400 °C elektrolysiert, bis 90 g Lithium im Zinn gelöst sind (Stromausbeute 91,2 %), 100 g CH₃Cl mit 100 g CH₃SiCl₃ in 5 Std. eingeleitet, 18 g CH₃Cl, 6 g (CH₃)₄Si und 22 g (CH₃)₃SiCl gewonnen. — Chlorbenzol und Trimethylchlorsilan (1:1) eingeleitet ergaben mit 25 % Ausbeute Phenyltrimethylsilan.
 n) wie m), jedoch mit flüssiger Blei-Kathode, C₆H₅Cl mit (CH₃)₃SiCl eingeleitet ergab mit 28 % Ausbeute C₆H₅Si(CH₃)₃.

VIII. Zusammenfassung

Das Arbeiten mit Salzschrämen gestattet die einfache, ungefährliche und billige Darstellung von Methyl-Metallverbindungen. Die Handhabung von freiem Alkylaluminium und anderer leicht oxydierbarer metall-organischer Verbindungen entfällt, da diese stets in Lösung vorliegen oder garnicht erst entstehen. Die Reaktionspartner werden meist gasförmig zugeführt, die Endprodukte ebenso abgezogen, so daß während des Betriebes keine Veränderungen am Reaktionsgefäß notwendig sind und die Reaktionen kontinuierlich verlaufen. Lösungsmittel sind in den Endprodukten nicht enthalten. Die aus Vorprodukten geringer Reinheit gewonnenen Metallhalogenide werden bei relativ niedrigen Temperaturen umgesetzt, die Salzschräme ermöglicht eine quantitative Umsetzung des Akzeptormetalls und die Rückgewinnung des gesamten Halogens.

Die Reaktionen liefern meist die permethylierten Metallverbindungen, die zu technisch interessanten Methyl-Metallchloriden kommutiert werden können. Diese, z. B. Methylchlorsilane, lassen sich wahrscheinlich auch direkt erzeugen, wenn man die Reaktion unter Druck, über längere Zeit und in Gegenwart eines Überschusses des Metallhalogenids, dann jedoch halbkontinuierlich, ablaufen läßt [27].

Das Verfahren ist auf die Methylverbindungen beschränkt, da höhere Alkylhalogenide zu Olefinen dehydrohalogeniert werden oder mit Alkylaluminiumdi-

[27] B. Lengyel, T. Székely, S. Jenei u. G. Garzó, Z. anorg. allg. Chem. 323, 65 (1963).

chlorid zu höheren Kohlenwasserstoffen reagieren [28]. Bei der Reaktion von Methylchlorid konnten nur in wenigen Fällen geringe Mengen Äthan nachgewiesen werden. Eine weitere Einschränkung ist dadurch gegeben, daß Metallfluoride durch das [CH₃AlCl₃]⁺-Ion zwar methyliert werden, daß danach aber die Schmelze nicht mehr elektrolytisch zu regenerieren ist.

Viele Metallchloride können mit Trimethylaluminium methyliert werden, oft jedoch nur unter Ausnutzung einer Methylgruppe, da sich zwischen beiden Methylverbindungen ein Gleichgewicht einstellt. So reagieren Zink- und Cadmiumchlorid zu den entsprechenden Dimethyl-Verbindungen und Dimethylaluminiumchlorid [29]. Die alkylierende Wirkung wird mit abnehmender Zahl der Methylgruppen am Aluminium schwächer. Durch Methylaluminiumdichlorid kann keines der Chloride von Zn, Cd, Hg mehr methyliert werden [6]. Um so erstaunlicher ist es, daß zwar Zink- und Cadmiumchlorid nach dem hier beschriebenen Verfahren auch nicht zu den Methylverbindungen umgesetzt werden können, daß aber Quecksilber(II)-chlorid mit dem [CH₃AlCl₃]⁺-Ion zu Dimethylquecksilber reagiert. Damit hat man eine einfache Möglichkeit zur Darstellung großer Mengen dieses Methylierungsmittels. Auch die anderen hier dargestellten permethylierten Verbindungen werden neuerdings zu Ummethylierungen verwendet. Aus Trimethylbor beispielsweise kann man Dimethylquecksilber darstellen [30]. Tetramethylsilan dient zur Methylierung von Galliumchlorid [31], während Tetramethylstannan sowohl zur Darstellung von Methylgalliumdichlorid [31] als auch zur Monomethylierung von Germaniumhalogeniden [32] geeignet ist.

Professor O. Glemser danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Eingegangen am 30. August 1965 [A 483]

[28] A. G. Pozamantir u. M. L. Genusov, J. allg. Chem. (russ.) 32, 1175 (1962).

[29] Brit. Pat. 867986 (12. Jan. 1960), Continental Oil Comp.

[30] J. B. Honnecutt u. J. M. Riddle, J. Amer. chem. Soc. 82, 3051 (1960).

[31] H. Schmidbaur u. W. Findeiss, Angew. Chem. 76, 752 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 696 (1964).

[32] V. F. Mironov u. A. L. Kravcenko, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 158, 656 (1964).

ZUSCHRIFTEN

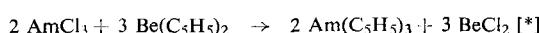
Tri-cyclopentadienyl-americium(III)

Von Prof. Dr. F. Baumgärtner, Prof. Dr. E. O. Fischer, Dr. B. Kanellakopulos und Dipl.-Chem. P. Laubereau

Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München und
Lehrstuhl für Radiochemie der Universität Heidelberg

Herrn Professor W. Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

Durch Umsetzung von AmCl₃ mit geschmolzenem Be(C₅H₅)₂ bei 65 °C gelang uns die Darstellung der ersten metallorganischen Verbindung des Americiums:



0,6 g ²⁴¹AmO₂ wurden in 4 Chargen durch mehrstündigiges Überleiten eines Cl₂/CCl₄/Argonstromes bei 650 °C in rosa-farbenes AmCl₃ übergeführt. Das Chlorid schmolz bei 750–760 °C und begann ab 1000 °C im Argonstrom spurenhaft zu sublimieren. Eine quantitative Sublimation wie beim PuCl₃^[1] und NpCl₄^[2] konnte nicht erreicht werden.

Mit frisch hergestelltem pulverförmigem AmCl₃ betrug die Ausbeute an Am(C₅H₅)₃ nach 12 Std. über 50 %, bezogen auf AmCl₃. Verwendet man einen erstarrten AmCl₃-Kuchen oder ein älteres AmCl₃-Pulver, so ist die Ausbeute wesentlich geringer.

Am(C₅H₅)₃ ist eine rosa-fleischfarbene Verbindung, die sich durch fraktionierende Sublimation bei 10⁻⁵ Torr und 160 bis 205 °C analysenrein aus der Reaktionsmischung abtrennen läßt. In der Dunkelheit leuchtet sie in einem fahlen Licht.