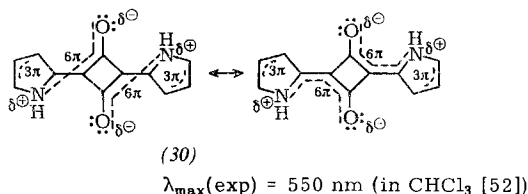


16 Kettenatome enthält, läßt sich formal durch eine ringartige Verknüpfung von jeweils zwei ineinander übergehenden Polymethin-Strukturelementen erklären.

Eine gleiche, polymethin-ähnliche  $\pi$ -Elektronenbesetzung mit  $2(n+1)$   $\pi$ -Elektronen auf  $2n$  Atome besitzen offenbar auch die interessanten farbigen Polyhydroxychinon-Dianionen der allgemeinen Formel  $C_nO_n^{2-}$  ( $n = 4, 5, 6$ ) [17].

Allgemein bewirkt die Verzweigung eines Polymethin-systems eine Aufspaltung der langwelligsten Absorptions-bande. Ausnahmen finden sich nur bei hochsymmetrischen Molekülen. Als „klassische“ Beispiele mit derartigen Bandenaufspaltungen können die Triphenylmethanfarbstoffe genannt werden. Aber auch bei den Neocyanin-, Flavon- und Anthocyaninfarbstoffen, die ebenfalls als kettenverzweigte Polymethine (mit mehr oder weniger starkem Polyen- oder Aromaten-Charakter) interpretiert werden können [2a], sind ähnliche Effekte bekannt. Es ist naheliegend, die Spektren



[52] A. Treibs u. K. Jakob, Angew. Chem. 77, 680 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 694 (1965).

dieser Farbstoffe ebenfalls auf Grund von Kopplungseffekten zu deuten.

Problematisch ist das Formulieren von Polymethinstrukturen, wenn dabei scheinbar Biradikale entstehen, zum Beispiel bei (30). Die Verbindung ist infolge intramolekularer Spinabsättigung diamagnetisch. Auf eine mögliche Stabilitätsverminderung – ausgedrückt in der biradikalischen Schreibweise – wird zu achten sein.

Des weiteren wird zu überprüfen sein, inwieweit es noch gerechtfertigt ist, außer von Polymethin-Polymethin- und Polyen-Polymethin-Kopplungen auch von Polyen-Polyen-Kopplungen zu sprechen. Wie wir gesehen hatten, nehmen die Polymethin-Strukturelemente mit zunehmender Unsymmetrie der  $\pi$ -Elektronenverteilung mehr und mehr eine polyen-ähnliche Struktur an, zum Beispiel in den elektroneutralen Hydroxychinon- und Chinonimid-Farbstoffen. Eine reine Polyen-Polyen-Kopplung sollte im *p*-Benzochinon und in seinen Derivaten zu erwarten sein, die in 2,5-Stellung Elektronenacceptoren enthalten. Weitere Untersuchungen werden diesbezüglich notwendig sein.

Diese Ausführungen dürften jedoch eine Vorstellung davon geben, welche Fülle von Polymethinen möglich ist. Die Variationsmöglichkeiten für Kopplungen sind bei weitem nicht erschöpft. Die Synthese gekoppelter Polymethine mit isologen Kettensubstituenten eröffnet ein neues, weites Arbeitsfeld.

Eingegangen am 6. September 1965,  
ergänzt am 15. August 1966 [A 547]

## Anorganische, metallorganische und organische Analoge der Carbene

VON DR. O. M. NEFEDOW UND (TEILWEISE) DR. M. N. MANAKOW [\*]

N. D. ZELINSKIJ-INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER UDSSR, MOSKAU (UDSSR)

*Es wird über anorganische, metallorganische und organische Verbindungen sowie über Elemente berichtet, die wegen ihrer Elektronenstruktur und ihrer Reaktionen formal als Analoge der Carbene betrachtet werden können. Zu diesen „Carben-Analogen“ zählen insbesondere die Verbindungen des einwertigen Bors, Aluminiums, Stickstoffs und Phosphors, des zweiwertigen Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis, atomarer Sauerstoff, atomarer Schwefel und atomares Selen. Darstellung und chemische Eigenschaften der Carbene und ihrer Analoga werden verglichen.*

### 1. Einführung

Die Chemie der Carbene zeigte in letzter Zeit eine stürmische Entwicklung [1–6]. Die ungewöhnlichen Reaktionen dieser Verbindungen sind darauf zurückzuführen, daß sie ein Kohlenstoffatom mit sechs Elektronen enthalten, von denen sich zwei an den chemischen Bin-

dungen nicht beteiligen. Je nach Darstellung der Carbene liegen diese Elektronen im nicht gepaarten (Triplett-) oder im gepaarten (Singulett-) Zustand vor. Als Folge der Unsättigung sind die meisten Carbene elektrophil [7]. Nach Anlagerung von zwei Elektronen zum beständigen Oktett erlangt das Carbenkohlenstoffatom wieder vier Valenzen. Es entstehen eine ( $sp^2$ ) oder zwei ( $sp^3$ ) neue Bindungen.

Viele andere Elemente haben ebenfalls eine Elektronen-anordnung wie Carbenkohlenstoffatome. Volpin und Mitarbeiter [8] charakterisierten die „Elektronen-Analogen“ der Carbene durch folgende Merkmale:

[\*] Neue Adresse: D. J. Mendelejew-Institut für chemische Technologie, Moskau.

[1] I. L. Knujanz, N. P. Gambarjan u. E. M. Rochlin, Usp. Chim. 27, 1361 (1958).

[2] Ph. Miginiac, Bull. Soc. chim. France 1962, 2000.

[3] E. Chinoporos, Chem. Reviews 63, 235 (1963).

[4] W. E. Parham u. E. E. Schweizer, Org. Reactions 13, 55 (1963).

[5] W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York-London 1964.

[6] J. Hine: Divalent Carbon. The Ronald Press Co. New York 1964.

[7] Eine Ausnahme scheinen einige sogenannte nucleophile Carbene zu bilden; siehe z. B. H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 75 (1962); W. Kirmse, Liebigs Ann. Chem. 666, 9 (1963).

[8] M. E. Volpin, Yu. D. Koreschkov, V. G. Dulova u. D. N. Kursanov, Tetrahedron 18, 107 (1962).

1. Mindestens ein freies s- oder p-Elektronenpaar (oder zwei nicht gepaarte Elektronen) am Zentralatom;
2. Mindestens eine unbesetzte p-Schale (oder zwei Elektronen in zwei p-Schalen);
3. Keine unbesetzten d-Niveaus mit einer niedrigeren Hauptquantenzahl als sie die Valenz-p-Elektronen und p-Niveaus besitzen.

Diese Merkmale treffen auf die Elemente der II. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems zu, außerdem auf die Verbindungen der einwertigen Elemente der III. und V. Gruppe, der zweiwertigen Elemente der IV. Gruppe sowie auf einige Kationen (Beispiele:  $R_2N^+$ ,  $RO^+$ ,  $RS^+$ ,  $Cl^+$ ,  $Br^+$ ). Viele der aufgeführten Moleküle und Atome reagieren jedoch völlig anders als die Carbene, deren charakteristische Eigenschaft die Bildung einer ( $sp^2$ ) oder zweier ( $sp^3$ ) neuer covalenter Bindungen ist. Diese chemische Eigenschaft sehen wir als viertes Merkmal der Carben-Analogen an.

So können z.B. alle Kationen des Typs  $R_2N^+$ ,  $RO^+$ ,  $Cl^+$  lediglich eine einfache ( $sp^3$ ) covalente Bindung eingehen, und zwar durch Aufnahme eines Elektronenpaars von einem anderen Atom oder Ion. Diese Kationen können nicht als Carben-Analoga angesehen werden. Die Metalle der II. Hauptgruppe erfüllen ebenfalls nur die ersten drei Bedingungen. Sie reagieren bekanntlich mit Säuren und Halogenen zu Salzen mit Ionenstruktur. Das Metall M geht dabei durch Abgabe der Valenzelektronen in das Kation  $M^{2+}$  über, eine Reaktion, die bei Carbenen nicht beobachtet wird. Zwar reagieren Mg, Ba und Ca mit Aryl- und Alkylhalogeniden zu Verbindungen  $RMHal$ , ähnlich wie sich Carbene in die C-Hal-Bindung einschieben, doch ist die Übereinstimmung nur formaler Art.

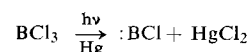
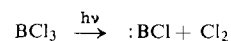
Nach dieser Betrachtung bleiben von den zahlreichen Elektronen-Analogen der Carbene praktisch nur einige Verbindungen von Elementen der III. bis V. Gruppe sowie die Elemente der VI. Gruppe im atomaren Zustand als „chemische“ Analoga der Carbene übrig. In der vorliegenden Übersicht werden Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen behandelt, außerdem besprechen wir auch Reaktionen, die möglicherweise über solche Carben-Analoga ablaufen.

## 2. Carben-Analoga mit Elementen der III. Gruppe

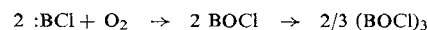
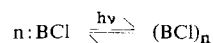
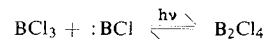
### a) Borverbindungen

Carben-Analoga vom Typ  $:BR$  ( $R$ : Halogen, H) bilden sich aus Verbindungen des dreiwertigen Bors durch Energiezufuhr. Beispielsweise setzt eine elektrische Entladung hoher Spannung oder hoher Frequenz aus  $BCl_3$ -Dämpfen ohne<sup>[9,10]</sup> oder mit Inertgas-Zusatz (Argon, Helium)<sup>[11]</sup>  $:BCl$  frei, das absorptions- und emissions-spektrographisch identifiziert wurde.  $:BCl$  bildet sich ebenfalls durch UV-Entladung in  $BCl_3$ <sup>[12,12a]</sup> sowie bei

der Blitzlicht-Photolyse von Chloriden des dreiwertigen Bors wie  $BCl_3$ ,  $B_2Cl_4$  oder  $(BCl)_4$ <sup>[13]</sup>.

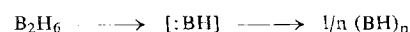


Das derart erzeugte  $:BCl$  hat eine Lebensdauer von  $\approx 0,01$  sec<sup>[12]</sup> und ist zur Einschiebung in die B-Cl-Bindung, zur Cyclopolymerisation<sup>[13]</sup> und zur Oxidation<sup>[12a]</sup> befähigt.



Urry et al.<sup>[14]</sup> erhielten bei der spontanen Dismutierung von  $B_2Cl_4$ , die auch über  $:BCl$  verlaufen dürfte, neben dem Cyclotetrameren  $(BCl)_4$  stabile freie Radikale der Bruttoformel  $(B_{1,0}Cl_{0,9-1,1})_n$  mit einem Molekulargewicht von 650–750. Sie liegen wahrscheinlich als Ketten  $Cl\dot{B}-(BCl)_{n-2}-\dot{B}Cl$  vor.

In Analogie zur  $:BCl$ -Bildung kann man annehmen, daß die Polymere  $(BH)_n$ , die sich bei einer elektrischen Entladung in Diboran/Wasserstoff bei einem Restdruck von 10–15 Torr bilden<sup>[15]</sup>, durch Polymerisation von Boren  $:BH$  entstehen.



Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß sich das analoge Methylen ( $:CH_2$ ) aus Kohlenwasserstoffen durch eine elektrische Entladung bildet<sup>[11]</sup>.

Auch die Umsetzung der Organoborverbindungen  $RBCl_2$  mit Alkalimetallen dürfte über Carben-Analoga  $:BR$  verlaufen. So entsteht beispielsweise beim Kochen von  $C_6H_5BCl_2$  mit Natrium, Kalium oder einer Kalium-Natrium-Legierung in Toluol oder Xylol das Polymer  $(BC_6H_5)_n$  ( $n = 9-12$ )<sup>[16]</sup>, das sich anscheinend aus dem primär entstehenden monomeren Phenylbor  $:BC_6H_5$  bildet.



Auf die Möglichkeit eines solchen Reaktionsablaufs weist insbesondere die Bildung von Carbenen bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf die Halogenmethane  $H_2CHal_2$ ,  $HCHal_3$  und  $CHAl_4$  hin<sup>[17]</sup>.

### b) Aluminiumverbindungen

Die Monohalogenide des Aluminiums  $:AlHal$  bilden sich wie  $:BCl$  beim Durchleiten einer UV-Entladung in einer Wasserstoff-Entladungsröhre durch  $AlBr_3$ -Dämpfe<sup>[12]</sup>, oder man erhält sie durch eine Hochfrequenz-entladung in  $AlCl_3$ -,  $AlBr_3$ - oder  $AlJ_3$ -Dämpfen<sup>[10]</sup>. Die Lebensdauer von  $:AlBr$  beträgt ungefähr 0,01 sec<sup>[12]</sup>.

[13] A. G. Massey u. J. J. Zwolenik, J. chem. Soc. (London) 1963, 5354.

[14] G. Urry, E. P. Schram u. S. I. Weissman, J. Amer. chem. Soc. 84, 2654 (1962).

[15] A. Stock u. W. Mathiny, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1469 (1936).

[16] W. Kuchen u. R.-D. Brinkmann, Angew. Chem. 72, 564 (1960); Z. anorg. allg. Chem. 325, 225 (1963).

[17] O. M. Nefedow, A. A. Iwaschenko, M. N. Manakow, W. I. Schirjaew u. A. D. Petrow, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1962, 367; O. M. Nefedow u. A. A. Iwaschenko, Doklady Akad. Nauk SSSR 156, 884 (1964); Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1965, 2209; O. M. Nefedow u. W. I. Schirjaew, Ž. obšč. Chim., im Druck; dort weitere Literatur.

[9] B. A. Thrush, Nature (London) 186, 1044 (1960).

[10] E. Miescher, Helv. physica Acta 8, 279 (1935).

[11] G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux u. I. Ardit, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 258, 1201 (1964).

[12] D. Maeder, Helv. physica Acta 16, 503 (1943).

[12a] D. J. Knowles u. A. S. Buchanan, Inorg. Chem. 4, 1799 (1965).

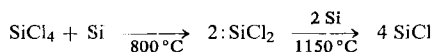
### 3. Carben-Analoga mit Elementen der IV. Gruppe

#### a) Siliciumverbindungen

Das größte Interesse vom Standpunkt der Chemie der Carbene verdienen die Verbindungen des zweiwertigen Siliciums und Germaniums. Im Gegensatz zu den Halogencarbenen, welche leicht bei der Einwirkung starker Basen (ROM oder RLi) auf Halogenmethane entstehen<sup>[4]</sup>, können die Verbindungen  $:\text{SiHHal}$  und  $:\text{SiHal}_2$  nicht aus  $\text{H}_2\text{SiHal}_2$ ,  $\text{HSiHal}_3$  oder  $\text{SiHal}_4$  hergestellt werden. Man erhält dabei Produkte einer nucleophilen Substitution der Halogen- und sogar der H-Atome durch die Reste RO oder R des verwendeten Agens, was einerseits auf die verschiedene Richtung der Polarisierung der Bindungen Si-H und C-H (z. B.  $\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{SiCl}_3}$  und  $\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{CCl}_3}$ ), andererseits auf den stärkeren Ionencharakter der Si-Hal-Bindung zurückzuführen sein dürfte<sup>[18]</sup>.

1952 fanden *Wieland* und *Heise* ein thermisches Verfahren zur Erzeugung von  $:\text{SiHal}_2$ <sup>[19]</sup>. Während  $\text{CH}_4$  oder  $\text{CCl}_4$  bei 800–900 °C in Kohlenstoff und Wasserstoff bzw. Chlor zerfallen, entsteht aus  $\text{SiCl}_4$  bei 900 °C ein Gasgemisch, das ein intensives Absorptionsmaximum bei 3150 Å aufweist. Ähnliche Spektren zeigen  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{PbCl}_2$  ( $\lambda_{\text{max}} = 3100 \text{ Å}$ ). Aus diesen Beobachtungen und aus thermodynamischen Berechnungen folgerten die Autoren<sup>[19]</sup>, daß  $\text{SiCl}_4$  unter Bildung von  $:\text{SiCl}_2$  und Chlor zerfällt.

Auf ähnliche Weise wurde gezeigt<sup>[19]</sup>, daß  $:\text{SiCl}_2$  bei hohen Temperaturen aus  $\text{SiCl}_4$  und Silicium entsteht.



Die Bildung eines Gemisches niedriger Siliciumchloride, z. B. der mittleren Zusammensetzung  $\text{SiCl}_{2,61}$ , beim Erhitzen von Silicium mit Tetrachlorsilan auf  $\approx 1000^\circ\text{C}$  beobachteten auch andere Autoren<sup>[20]</sup>. *Schäfer* und *Nickl*<sup>[21]</sup> stellten durch kinetische und thermodynamische Untersuchungen fest, daß die Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit Si bei 800 °C beginnt und reversibel ist. Bildungswärme und -entropie von gasförmigem  $:\text{SiCl}_2$  betragen 29,9 kcal bzw. 71,1 cl bei 298 °K<sup>[21]</sup>. Die intermediäre Bildung von  $:\text{SiCl}_2$  liegt den meisten Hochtemperaturverfahren zur Herstellung von Chlorsilanen und Organochlorsilanen aus Si oder dessen Legierungen zugrunde<sup>[22–24]</sup>. Unter den Bildungsbedingungen schiebt sich Siliciumdichlorid leicht in chemische Bindungen, wie etwa H–Cl, C–Cl oder Si–Cl, ein, wobei Verbindungen des vierwertigen Siliciums entstehen.

[18] C. Eaborn; Organosilicon Compounds. Butterworths, London 1960.

[19] K. Wieland u. M. Heise, Angew. Chem. 63, 438 (1951).

[20] E. G. Rochow u. R. Didtschenko, J. Amer. chem. Soc. 74, 5545 (1952); dort weitere Literatur.

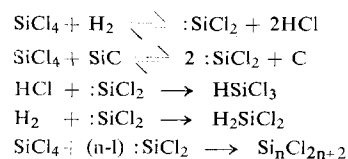
[21] H. Schäfer u. J. Nickl, Z. anorg. allg. Chem. 274, 250 (1963).

[22] H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. 274, 265 (1953); dort weitere Literatur.

[23] S. A. Golubzow, K. A. Andrianow et al., Doklady Akad. Nauk SSSR 151, 1329 (1963); dort weitere Literatur.

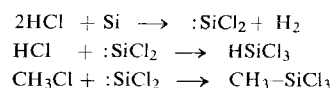
[24] J. Joklik u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. 29, 603, 834 (1964).

So beruht z. B. der Hochtemperaturprozeß zur Herstellung der Chlorsilane aus Carborund ( $\text{SiC}$ ) und  $\text{SiCl}_4$ -Dämpfen, die mit einem Trägergas wie  $\text{H}_2$  oder  $\text{N}_2$  verdünnt sind, nach *Schäfer*<sup>[22]</sup> auf folgenden Reaktionen:

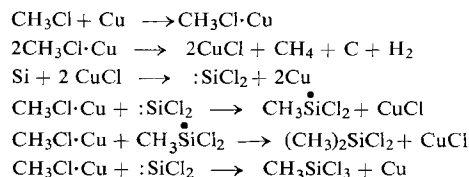


Zur Darstellung höherer Chlorsilane  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$  muß man das Reaktionsgemisch abschrecken, da  $:\text{SiCl}_2$  beim langsamen Abkühlen in Si und  $\text{SiCl}_4$  dismutiert<sup>[21]</sup>.

Die „direkte“ Synthese von Trichlorsilan und Organochlorsilanen aus Silicium und Chlorwasserstoff bzw. Organochloriden verläuft ebenfalls über  $:\text{SiCl}_2$ <sup>[23,24]</sup>. Aufgrund von Untersuchungen der Bildungsgeschwindigkeit von  $\text{HSiCl}_3$  aus Si und HCl sowie des Einflusses von HCl-Zusätzen auf die „direkte“ Synthese von Methylchlorsilanen schlugen *Joklik* und *Bažant*<sup>[24]</sup> folgendes Reaktionsschema vor:



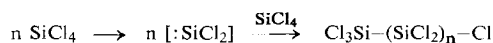
Bekanntlich erhält man bei der „direkten“ Synthese durch Zusatz von Kupfer zum Silicium sehr viel mehr Dialkyldichlorsilane und Alkyltrichlorsilane<sup>[23]</sup>. Diese katalytische Wirkung führen *Golubzow*, *Andrianow* und Mitarbeiter<sup>[23]</sup> darauf zurück, daß sich in der Reaktionszone Kupfer(I)-chlorid bildet, welches seinerseits mit dem Silicium  $:\text{SiCl}_2$  liefert, das sich dann in die Organochlorsilane umwandelt:



Die Gültigkeit des angeführten Schemas wird bestätigt durch die Zunahme der Ausbeute an  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$  aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  und Silicium bei geringen Zusätzen von CuCl ( $\approx 2\%$ ) zum Silicium und umgekehrt durch die Erhöhung der Ausbeute an  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$  beim Zusetzen größerer Mengen von CuCl ( $\gg 2\%$ )<sup>[24]</sup>.

Die Möglichkeit der Bildung von  $:\text{SiCl}_2$  unter den Bedingungen der „direkten“ Synthese (330–400 °C) wurde durch thermodynamische Berechnungen erhärtet<sup>[23,25]</sup>.  $:\text{SiCl}_2$  ließ sich in den gasförmigen Umsetzungsprodukten von Si mit CuCl bei 180–200 °C massenspektrometrisch nachweisen<sup>[25]</sup>. Nach thermodynamischen Berechnungen und kinetischen Bestimmungen tritt  $:\text{SiCl}_2$  auch bei der Darstellung von Si durch Reduktion von Tri- und Tetrachlorsilan mit Wasserstoff bei 1000–2000 °K<sup>[26]</sup> als Zwischenprodukt auf.

Während Carbene leicht Dimere bilden, wird keine Dimerisierung von  $:\text{SiCl}_2$  beobachtet, das in Abwesenheit von Akzeptoren telomerisiert oder polymerisiert. So gewannen *Schwarz* et al.<sup>[27]</sup> z. B.  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ ,  $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{42}$  und  $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$  durch Zersetzung von  $\text{SiCl}_4$  in einer Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre bei 1000–1250 °C.



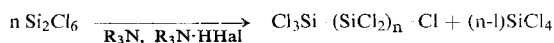
[25] W. I. Zubkow, M. W. Tichomirowa, K. A. Andrianow u. S. A. Golubzow, Doklady Akad. Nauk SSSR 159, 599 (1964).

[26] E. Sirtl u. K. Reuschel, Z. anorg. allg. Chem. 332, 113 (1964); I. Niederkorn u. A. Wohl, Rev. roum. Chim. 11, 85 (1966).

[27] R. Schwarz et al., Z. anorg. allg. Chem. 232, 241 (1937); Chem. Ber. 80, 444 (1947); dort weitere Literatur.

Als Telogen kann in dieser Reaktion anscheinend nicht nur  $\text{SiCl}_4$ , sondern auch  $\text{H}_2$  dienen, worauf die Bildung von  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$  und  $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}\text{H}_2$  bei 1150–1250 °C aus  $\text{SiCl}_4$  in einer Wasserstoffatmosphäre hinweist [27, 28].

Ähnliche Polychlorsilane der Zusammensetzung  $\text{SiCl}_{2,05-2,30}$ , die auch als Telomerisationsprodukte von  $\text{:SiCl}_2$  und  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  aufzufassen sein dürften, bilden sich aus Hexachlordisilan in Gegenwart von Trimethylamin oder Trimethylammoniumhalogeniden bei 80–100 °C [29] oder in Gegenwart von 2% Triäthylamin im Vakuum bei Zimmertemperatur [30]:



Bei der thermischen Zersetzung von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{--SiCl}_2\text{--SiCl}_3$  in Gegenwart von  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$  erhält man auf ähnliche Weise  $(\text{SiCl}_2)_n$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{--SiCl}_3$  [29], während sich  $(\text{SiCl}_{1,8})_n$  beim Erhitzen von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  in Gegenwart von Spuren  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  bildet [30]. Das Auftreten von  $\text{:SiCl}_2$  als Zwischenprodukt bei der Zersetzung der Verbindungen vom Typ  $\text{RSiCl}_2\text{--SiCl}_3$  ( $\text{R} = \text{Cl}$  oder Alkyl) wird nicht nur durch die Zusammensetzung der dabei entstehenden Polymere, sondern auch durch die Bildung von Dichlorcarben aus Verbindungen vom Typ  $\text{RCCl}_2\text{--SiCl}_3$  beim Erhitzen nahegelegt [31].

Durch thermische Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit Si wurde polymeres  $(\text{SiCl}_2)_n$  ( $n = 12\text{--}17$ ) in Form durchsichtiger, farbloser oder schwach gelber Harze hergestellt, die in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind [32, 33]. Nach Schenk [33] bildet sich das (wahrscheinlich cyclische)  $(\text{SiCl}_2)_n$  ab 900 °C, wobei Ausbeute und Molekulargewicht mit steigender Temperatur zunehmen ( $n$  ändert sich von 12 bei 900 °C auf 16 bei 1200 °C). Die dargestellten Polymere reduzieren z. B.  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{SbCl}_3$  zu den Metallen und zerfallen unter Bildung von Bruchstücken mit niedrigerem Molekulargewicht  $((\text{SiCl}_2)_{n-a})$  bis  $\text{:SiCl}_2$ .

Ähnlich dürfte sich beim Überleiten von Tetrabromsilan über Silicium bei 1200 °C im Hochvakuum Siliciumdibromid  $\text{:SiBr}_2$  bilden, das in polymerer Form isoliert wurde [34]. Die Reduktion des polymeren  $(\text{SiBr}_2)_n$  mit  $\text{LiAlH}_4$  führte zu polymerem Silylen  $(\text{SiH}_2)_n$ , die Alkylierung mit Alkylmagnesiumbromiden zu Polydi-alkylsilylenen  $(\text{SiR}_2)_n$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$  oder  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) und die Hydrolyse zu einer polymeren Säure der mittleren Zusammensetzung  $\text{Si}(\text{OH})_{2,2}$ .

Siliciumdifluorid kann ähnlich wie  $\text{:SiCl}_2$  und  $\text{:SiBr}_2$  dargestellt werden. Man leitet  $\text{SiF}_4$ -Dämpfe bei 1150 bis 1200 °C im Hochvakuum (Restdruck 0,04–0,2 Torr) [35, 36] durch ein mit Siliciumpulver gefülltes Quarzrohr.  $\text{:SiF}_2$  ist auch aus Carborund ( $\text{SiC}$ ) oder Calciumsilicid ( $\text{CaSi}_2$ ) zu erhalten. Monomeres Siliciumdifluorid liegt bei –196 °C vor. Oberhalb –80 °C polymerisiert es zu

einem plastischen Polymer  $(\text{SiF}_2)_n$  ( $n \leq 16$ ). Die Halbwertszeit des gasförmigen  $\text{:SiF}_2$  beträgt bei Zimmertemperatur  $\approx 150$  sec, d.h. sie ist mindestens 100-mal größer als die der meisten Carbene [36].

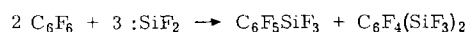
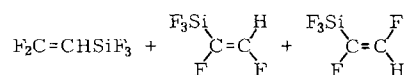
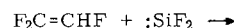
Das auf diese Weise dargestellte Siliciumdifluorid enthält jedoch im monomeren und polymeren Zustand nach Schmeißer und Ehlers [37] beträchtliche Mengen Sauerstoff ( $\approx 0,3$  Atome pro Si-Atom), welcher vom Quarz abgegeben wird. Völlig sauerstofffreies  $\text{:SiF}_2$  bildet sich durch Pyrolyse (700 °C) von Hexafluordisilan im Hochvakuum [37]:



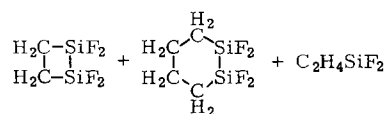
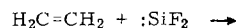
Polymeres  $(\text{SiF}_2)_n$  erhält man auch bei der Einwirkung von Magnesium auf Dibromdifluorsilan in Äther [38]. Hier ist die intermediäre Beteiligung von freiem  $\text{:SiF}_2$ , in Analogie zu ähnlichen Reaktionen von  $\text{CF}_2\text{Br}_2$  und  $\text{CF}_3\text{Br}$  [39], durchaus wahrscheinlich.

Bei 200–400 °C entstehen aus dem polymeren  $(\text{SiF}_2)_n$  im Vakuum alle Perfluorsilane von  $\text{SiF}_4$  bis  $\text{Si}_{14}\text{F}_{30}$  und ein  $(\text{SiF})_x$ -Polymer oder Silicium. Mit 20-proz. Flußsäure bildet  $(\text{SiF}_2)_n$  die Silane von  $\text{SiH}_4$  bis mindestens  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  sowie viel Wasserstoff [36].

$\text{:SiF}_2$  gibt mit  $\text{BF}_3$  oder  $\text{BCl}_3$  bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs Einschiebungsprodukte  $\text{Hal}_2\text{B}(\text{SiF}_2)_n\text{Hal}$  ( $n = 2\text{--}4$ ) [39a]. Unter den gleichen Bedingungen schiebt sich  $\text{:SiF}_2$  leicht in die C–F-Bindungen von Trifluoräthylen [39b] und Perfluorbenzol [39c] ein.



$\text{SiF}_2$  konnte bei –196 °C an Äthylen, Acrylnitril, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Tetrafluoräthylen angelagert werden, wobei im letzten Fall ein festes Polymer mit  $(\text{SiF}_2\text{--SiF}_2\text{--CF}_2\text{--CF}_2)$ -Gruppen entstand [35, 39b]. Bei der Reaktion des Siliciumdifluorids mit Äthylen bilden sich cyclische Produkte und wenig  $\text{C}_2\text{H}_4\text{SiF}_2$  [39b].



Benzol und Toluol geben mit  $\text{:SiF}_2$  Verbindungen vom Typ  $\text{ArH}(\text{SiF}_2)_n$  ( $n = 2\text{--}8$ ), besonders Bicyclen mit einer  $(\text{SiF}_2)_3$ -Brücke [39c].

[37] M. Schmeißer u. K.-P. Ehlers, Angew. Chem. 76, 781 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 700 (1964).

[38] M. Schmeißer, Angew. Chem. 66, 713 (1954).

[39] V. Franzen u. L. Fikentscher, Chem. Ber. 95, 1958 (1962); V. Franzen, ibid. 95, 1964 (1962).

[39a] P. L. Timms et al., J. Amer. chem. Soc. 87, 3819 (1965).

[39b] J. C. Thompson, J. L. Margrave u. P. L. Timms, Chem. Commun. 1966, 566.

[39c] P. L. Timms, D. D. Stump, R. A. Kent u. J. L. Margrave, J. Amer. chem. Soc. 88, 940 (1966).

[28] R. Schwarz u. R. Thiel, Z. anorg. allg. Chem. 235, 247 (1938); R. Schwarz u. A. Köster, ibid. 270, 2 (1952).

[29] C. J. Wilkins, J. chem. Soc. (London) 1953, 3409.

[30] A. Kaczmarczyk u. G. Urry, J. Amer. chem. Soc. 82, 751 (1960); dort weitere Literatur.

[31] W. I. Bevan, R. N. Haszeldine u. J. C. Young, Chem. and Ind. 1961, 789.

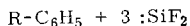
[32] M. Schmeißer u. P. Voss, Z. anorg. allg. Chem. 334, 50 (1964); dort weitere Literatur.

[33] P. W. Schenk u. H. Bloching, Z. anorg. allg. Chem. 334, 57 (1964); dort weitere Literatur.

[34] M. Schmeißer u. M. Schwarzmann, Z. Naturforsch. 11b, 278 (1956).

[35] D. C. Pease, US-Pat. 2840588 (24. Juni 1958), Chem. Abstr. 52, 19245 (1958).

[36] P. L. Timms et al., J. Amer. chem. Soc. 87, 2824 (1965).



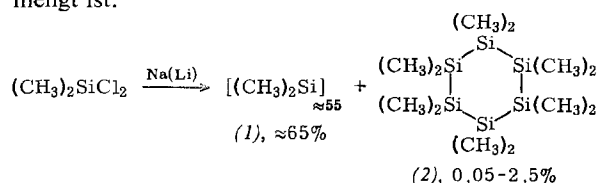
Polymeres Siliciumdijodid,  $(\text{SiI}_2)_n$ , einen festen, amorphen, gelbroten Stoff, gewannen *Schmeißer* und *Friederich*<sup>[40]</sup> beim Überleiten von  $\text{SiI}_4$  über Silicium im Hochvakuum bei 800–900 °C (Ausbeute  $\approx 1\%$ ). Ein ähnliches Polymer,  $(\text{SiI}_{2,2})_n$ , das aber in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde mit einer Ausbeute von 60–70 % beim Durchleiten einer Glimmentladung durch  $\text{SiI}_4$ -Dämpfe im Hochvakuum erhalten<sup>[40]</sup>:


$$\begin{aligned}(\text{SiJ}_{2,2})_n &\rightarrow (\text{SiJ}_2)_n + \text{SiJ}_4 + \text{Si}_2\text{J}_6 \\(\text{SiJ}_2)_n + \text{Cl}_2 &\rightarrow (\text{SiClJ})_n \\(\text{SiJ}_2)_n + \text{Br}_2 &\rightarrow (\text{SiBrJ})_n\end{aligned}$$

Siliciumdihalogenide entstehen aus Halogenverbindungen des vierwertigen Siliciums nicht nur durch Erhitzen, sondern auch durch Einwirkung anderer Energiequellen. So wurden z. B. mit Hilfe einer Glimmentladung in einem Gasgemisch von  $\text{HSiCl}_3$  und  $\text{H}_2$  die Telomere  $\text{Si}_3\text{Cl}_{12}$  und  $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$  dargestellt [43]. Wenn  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{H}_2$  im Vakuum durch eine Glimmentladung (10000 V) zwischen Al-Elektroden geleitet werden, bilden sich die festen Polymeren  $(\text{SiCl}_2)_n$  und  $(\text{SiH}_2)_n$  [43a]. Bei der Blitzlichtphotolyse von  $\text{H}_3\text{SiCl}$  oder  $\text{H}_3\text{SiBr}$  lassen sich im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zwischen 6000 und 4100 Å die Bruchstücke :SiHCl bzw. :SiHBr nachweisen [44].

[44] G. Herzberg u. R. D. Verma in: Symposium Molecular Structure and Spectroscopy, Columbus, Ohio, 1963, S. 49; vgl. auch [1, 12, 13].

Auch Dialkyldichlorsilane setzen sich mit Alkalimetallen um. So führt die Reaktion von  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  sowohl mit flüssigem Natrium in Benzol bei 115–200 °C und  $\approx 16$  atm<sup>[52]</sup> als auch mit Lithium in Tetrahydrofuran bei 250 °C und 50 atm<sup>[53]</sup> zum Polymer  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n \approx 55$  (1), dem Dodecamethyl-cyclohexasilan (2)<sup>[54]</sup> beige-mengt ist.

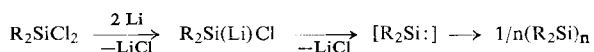


[54] Nach [53, 60] ändert (2) bei 74 °C die Kristallform und sublimiert oberhalb 120 °C,  $F_p \approx 140$  °C. In den Arbeiten [57, 58] ist jedoch ein  $F_p$  von 228–231 °C (mit geringer Sublimation) bzw. von 248–250 °C (beim vorhergehenden Erhitzen des Blocks auf 240 °C) angeführt, was auch mit den Angaben von *H. Gilman u. R. A. Tomasi* [J. org. Chemistry 28, 1651 (1963)] übereinstimmt (250–252 °C).

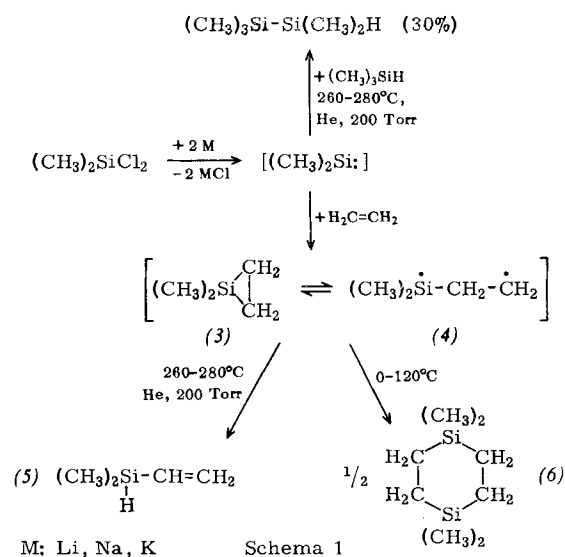
auch durch Umsetzung von  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  mit Lithium oder Natrium in Tetrahydrofuran unter Normaldruck zwischen  $-60$  und  $+70^\circ\text{C}$  hergestellt<sup>[55–59]</sup>. Dabei werden lineare und cyclische Polymere im Verhältnis von 9:1 bis 1:3 (in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen) erhalten<sup>[57,58]</sup>. Ähnlich verläuft auch die Reaktion des Dimethyldichlorsilans mit einer Na/K-Legierung in siedendem Tetrahydrofuran (Ausbeute an (1) 13%, an (2) 81%<sup>[60]</sup>).

Ähnliche Produkte – das in organischen Lösungsmitteln unlösliche Polymer  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_n$  neben einem kristallinen Cyclopolymer der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_6$  oder salbenartigen oder flüssigen Polymeren der allgemeinen Formel  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_n$  – bilden sich bei der Reaktion von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$  mit Lithium in Tetrahydrofuran<sup>[56,58,59]</sup> oder Natrium in siedendem Xylol<sup>[61]</sup> oder Toluol bei Zugabe von Äthylacetat<sup>[62]</sup>.

In Analogie zu den Reaktionen der Halogenmethane mit Lithium oder Lithiumalkylen, bei denen Carbene entstehen<sup>[63]</sup>, wird  $[\text{R}_2\text{Si}\cdot]$  als Zwischenstufe bei der Umsetzung der Dialkyldichlorsilane mit Lithium oder Natrium angenommen<sup>[55,56,58,59]</sup>:

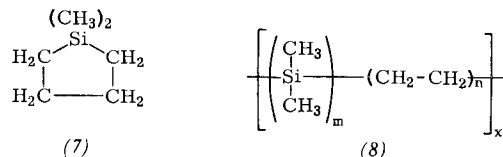


In Schema 1 sind Reaktionen zusammengestellt, die einen Hinweis auf das intermediäre Auftreten von Di-

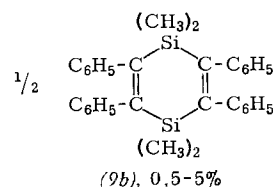
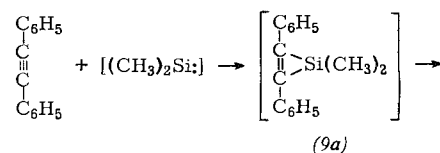


methylsilylen  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}\cdot]$  geben. Dazu gehören die Umsetzung von Lithium mit überschüssigem Dimethyldichlorsilan<sup>[64]</sup> sowie die Anlagerung von Dimethylsilylen an Trimethylsilan<sup>[65]</sup>, an Äthylen und an eine Reihe anderer Olefine (Isobutylen, 1-Hepten, Cyclohexen)<sup>[56,58,59,65,66]</sup>.

Die unbeständigen Primärprodukte (3) oder (4) können sich nicht nur durch Isomerisierung zum Dimethylvinylsilan (5) oder Dimerisierung zum Heterocyclus (6), sondern auch durch weitere Reaktionen von (4) mit Äthylen und Dimethylsilylen stabilisieren. Man erhält 1,1-Dimethyl-1-silacyclopentan (7) bzw. ein Copolymer (8).



Das auf diesem Wege dargestellte Dimethylsilylen, das im Singulettzustand vorliegen dürfte, zeichnet sich durch geringe Reaktivität bei elektrophilen Additionen aus (z.B. betragen die Ausbeuten an (6), (7) und ähnlichen Addukten in der Regel 2–10%). Dies kann auf den stabilisierenden Effekt der unbesetzten d-Schalen des Siliciumatoms zurückgeführt werden. Zum Unterschied von den Alkylcarbenen, die außerordentlich leicht der Carben-Olefin- oder Carben-Cyclopropan-Isomerisierung unterliegen<sup>[5,6]</sup>\*, isomerisieren Dimethyl- und andere Dialkylsilylene in ähnlicher Weise überhaupt nicht oder höchstens zu 5%<sup>[57–59,65]</sup>.



- [55] O. M. Nefedow, M. N. Manakow u. A. D. Petrow, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk* 1961, 1717; 1962, 1228.
- [56] O. M. Nefedow, M. N. Manakow u. A. D. Petrow, *Plaste u. Kautschuk* 10, 721 (1963).
- [57] O. M. Nefedow, G. Garzó, T. Székely u. W. I. Schirjaew, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 164, 822 (1965).
- [58] O. M. Nefedow, W. I. Schirjaew, M. N. Manakow et al., *Ž. obšč. Chim.*, im Druck; M. N. Manakow, Dissertation, Moskau 1963.
- [59] O. M. Nefedow, T. Székely et al. in: *Internat. Symposium on Organosilicon Chemistry*, Sci. Commun. Prag 1965, S. 65.
- [60] U. Graf zu Stolberg, *Angew. Chem.* 75, 206, 347 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 150 (1963).
- [61] Brit. Pat. 671 774 (7. Mai 1952); *Chem. Abstr.* 46, 8895 (1952).
- [62] A. D. Petrow, W. F. Mironow u. W. G. Gluchowzew, *Ž. obšč. Chim.* 27, 1535 (1957).
- [63] Siehe [17,5], besonders [39], sowie O. M. Nefedow u. R. N. Schafran, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim.* 1965, 538. Wie kürzlich gezeigt wurde [G. Köbrich, K. Flory u. W. Drischel, *Angew. Chem.* 76, 536 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 513 (1964); W. T. Miller u. D. M. Whalen, *J. Amer. chem. Soc.*

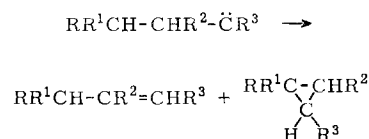
86, 2089 (1964)], sind den  $\text{R}_2\text{Si}(\text{Li})\text{Cl}$  ähnliche Verbindungen des Kohlenstoffs, z.B.  $\text{LiCHCl}_2$  und  $\text{LiCCl}_3$ , lediglich bei sehr tiefen Temperaturen stabil (unterhalb  $-60^\circ\text{C}$ , in der Regel von  $-110$  bis  $-115^\circ\text{C}$ ).

[64] Bei zwei- bis dreifachem Überschuß an  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  bildet sich wie auch bei Lithiumüberschuß ein außerordentlich unlösliches Polymer (1) (Ausbeute 80%) sowie das Cyclohexamere (2) (Ausbeute  $\approx 10\%$ ) neben sehr wenig linearen  $\alpha,\omega$ -dichlorsubstituierten Di- und Trisilanen (1–1,5%); siehe [58]; vgl. S. M. Schiwuchin et al., *Ž. obšč. Chim.* 33, 3274 (1963).

[65] P. S. Skell u. E. J. Goldstein, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1442 (1964).

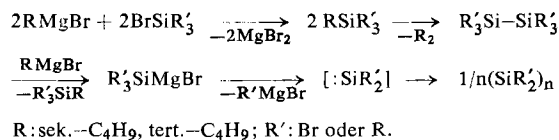
[66] O. M. Nefedow u. M. N. Manakow, *Angew. Chem.* 76, 270 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 226 (1964).

[\*] Unter Carben-Cyclopropan- und Carben-Olefin-Isomerisierung versteht man z.B. folgende Reaktion:

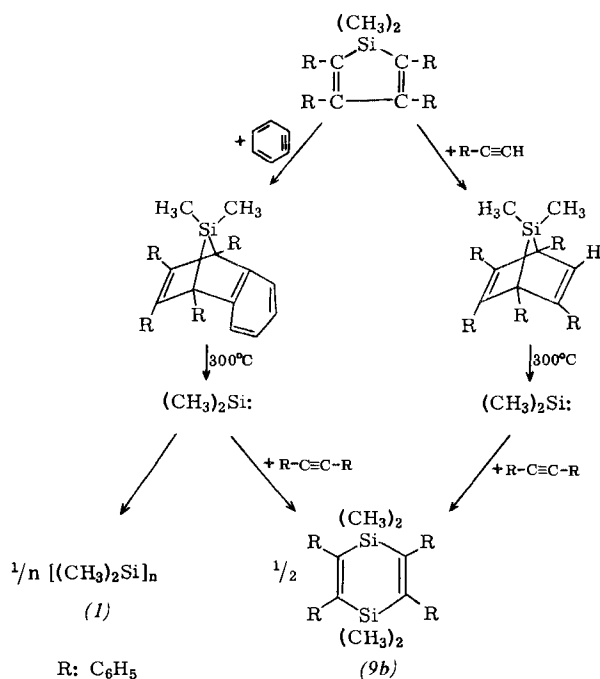


Eine Beteiligung von Dimethylsilylen wird auch bei der Bildung des ungesättigten Heterocyclus (9b) [67] aus Tolan,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  und Natrium im siedenden Xylol angenommen [8, 68, 69].

Monomere und polymere Verbindungen des zweiwertigen Siliciums können sich nach *Schott und Meyer* [70] bei der Einwirkung von Grignard-Verbindungen mit sperrigen Substituenten auf Brossilane bilden.



Dimethylsilylen gewannen *Gilman et al.* [71] durch thermische Zersetzung von Addukten des 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadiens mit Alkinen, z.B. Dehydrobenzol oder Phenylacetylen.



Das auf diesem Wege dargestellte Dimethylsilylen lagert sich auch an Äthylen und andere Olefine unter Bildung von Heterocyclen und linearen Heteroverbindungen vom Typ (5) bis (8) [59] an. Dimethylsilylen wandelt sich bei Abwesenheit von Akzeptoren in das Polymer (1) um [71]. In ähnlicher Weise wurde aus dem Addukt von 1,1,2,3,4,5-Hexaphenyl-1-sila-2,4-cyclopentadien mit Dehydrobenzol Diphenylsilylen dargestellt. Es polymerisiert und lagert sich an Tolan an [71a].

[67] Ursprünglich [8] wurde angenommen, daß aus  $(\text{CH}_3)_2\text{Si:}$  und Tolan (9a) entsteht, während sich in Wirklichkeit dessen Dimeres (9b) bildet. Siehe [68, 69], sowie N. G. Bokij et al., *Ž. strukturnoj Chim.* 6, 476, 571 (1965).

[68] R. West u. R. E. Bailey, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2871 (1963).

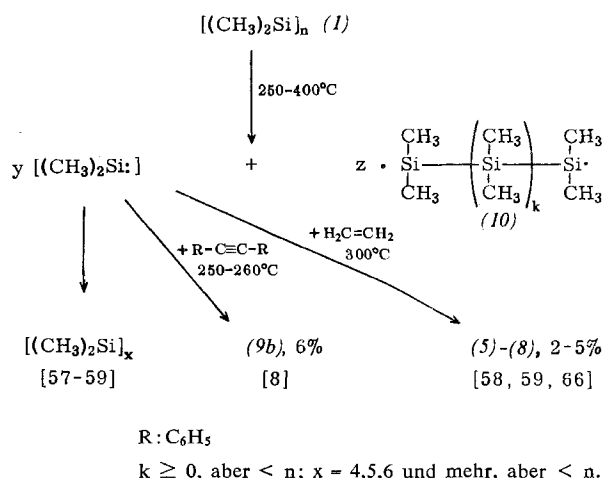
[69] F. Johnson, R. S. Gohlke u. W. A. Nasutavicus, *J. organometal. Chem.* 3, 233 (1965).

[70] G. Schott u. J. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 313, 107 (1961).

[71] H. Gilman, S. G. Cottis u. W. H. Atwell, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1596 (1964).

[71a] H. Gilman, S. G. Cottis u. W. H. Atwell, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 5584 (1964).

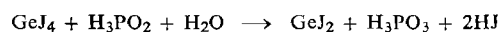
Dimethylsilylen dürfte neben dimeren und polymeren Biradikalen (10) auch bei der Pyrolyse des polymeren Dimethylsiliciums (1) in einer inerten Atmosphäre entstehen [8, 57-59, 66]. In Gegenwart von Akzeptoren (Äthylen, Tolan) bilden sich Addukte; beim Fehlen von Akzeptoren rekombinieren die Biradikale. Man erhält cyclische und lineare Polymere  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_x$ .



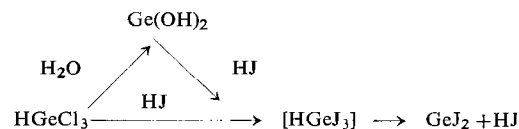
#### b) Germaniumverbindungen

Germaniumdifluorid und besonders Germaniumdijodid sind zum Unterschied von den entsprechenden Kohlenstoff- und Siliciumdihalogeniden selbst im monomeren Zustand stabil [\*]. „Monomer“ bezieht sich hier auf den Gaszustand und auf Lösungen; im festen Zustand kristallisiert  $\text{GeJ}_2$  im Brucitgitter,  $\text{Fp} = 48,5^\circ\text{C}$ . Festes  $\text{GeF}_2$  ist orthorhombisch,  $\text{Fp} = 111^\circ\text{C}$ .

Das klassische Verfahren zur Herstellung von Germaniumdijodid ist die teilweise Reduktion von Germaniumtetrajodid mit unterphosphoriger Säure [72] (75 % Ausbeute):



Darüberhinaus entsteht  $\text{GeJ}_2$  [73] beim spontanen Zerfall des instabilen Trijodgermans, welches durch Austauschreaktionen aus  $\text{HGeCl}_3$  oder dessen Äther-Addukten [74] hergestellt wird.



Trotz seiner Stabilität geht monomeres  $\text{GeJ}_2$ , wenn auch unter relativ scharfen Bedingungen, viele Reaktionen ein, die für labile Carbene und ihre Analoga charakteri-

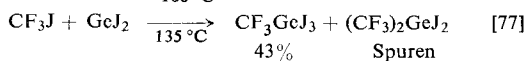
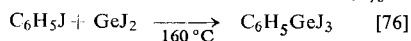
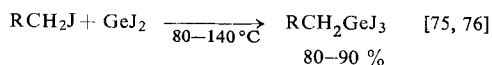
[\*] Bei stabilen Carben-Analogen (z.B.  $\text{GeJ}_2$  und  $\text{SnCl}_2$ ) und anderen stabilen Verbindungen mit freiem Elektronenpaar (z.B.  $\text{R}_3\text{N}$  und  $\text{R}_3\text{P}$ ) wird hier in den chemischen Formeln das Elektronenpaar weggelassen.

[72] E. A. Flood, L. S. Foster u. E. W. Pietrusza, *Inorg. Syntheses* 2, 106 (1946); 3, 63 (1950).

[73] T. K. Gar u. W. F. Mironow, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim.* 1965, 855; dort weitere Literatur.

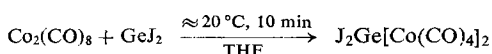
[74] O. M. Nefedow, S. P. Kolesnikov u. W. I. Schejtschenko, *Angew. Chem.* 76, 498 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 508 (1964); *Doklady Akad. Nauk SSSR* 162, 589 (1965).

stisch sind. Insbesondere schiebt es sich in C–J-Bindungen ein<sup>[75–77]</sup>. Man arbeitet dabei im geschmolzenen Glas.

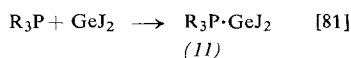


Ähnlich reagieren  $\text{:SiCl}_2$ <sup>[78]</sup> und die Carbene, insbesondere Methylen<sup>[79,80]</sup>, mit organischen Halogenverbindungen.

Germaniumdijodid setzt sich leicht auch mit Octacarbonyl-dikobalt um<sup>[80a]</sup>:

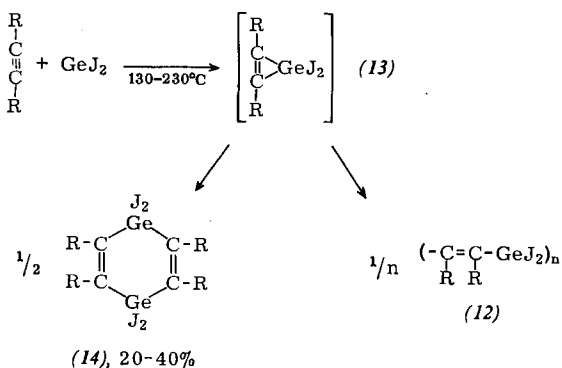


Darüber hinaus bildet  $\text{GeJ}_2$  mit Trialkyl- und Triarylphosphinen bei etwa  $130^\circ\text{C}$  Addukte (11), die formal Analoge der Phosphorane sind<sup>[82]</sup>.



R: Alkyl, Aryl

Ähnlich wie die Dihalogencarbene<sup>[5,83]</sup> kann  $\text{GeJ}_2$  sich an CC-Dreifachbindungen anlagern<sup>[8]</sup>. Die Germanycyclopropene (13), welche primär entstehen dürften, sind wie ihre Siliciumanalogen<sup>[67]</sup> unbeständig und wandeln sich in stabile Heterocyclen (14) oder Polymere (12) um<sup>[69,84]</sup>.



R: H,  $\text{C}_6\text{H}_5$

[75] E. A. Flood, J. Amer. chem. Soc. 55, 4935 (1933); E. A. Flood, L. S. Foster u. K. L. Godfrey, Inorg. Syntheses 3, 64 (1950).

[76] M. Lesbre, P. Mazerolles u. G. Manuel, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 257, 2303 (1963).

[77] H. C. Clark u. C. J. Willis, J. Amer. chem. Soc. 84, 898 (1962).

[78] Siehe Abschnitt 3a, besonders [23,25].

[79] V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 627, 22 (1959).

[80] M. Hudlický u. V. König, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 28, 2824 (1963).

[80a] D. J. Patmore u. W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 5, 1405 (1966).

[81] R. B. King, Inorganic Chem. 2, 199 (1963).

[82] Siehe [5], besonders S. 184.

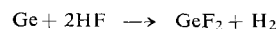
[83] R. R. Kostikow u. I. A. Djakonow, Ž. obšč. Chim. 34, 3845 (1964); E. V. Dehmlow, Tetrahedron Letters 1965, 2317.

[84] M. E. Volpin et al., Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1963, 2067; dort weitere Literatur; L. W. Wilkow et al., Ž. fizič. Chim. 38, 2674 (1964).

Nach Ansicht von Lesbre et al.<sup>[76]</sup> lagert sich Äthylen in statu nascendi (aus 1,2-Dijodäthan bei  $150^\circ\text{C}$  im geschmolzenen Glas entwickelt) an  $\text{GeJ}_2$  unter Bildung eines Polymers  $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{GeJ}_2)_n$  an.

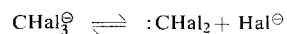
$\text{GeJ}_2$  lagert sich auch an Isopren und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien unter Bildung von 1,1-Dijod-3-methyl-1-germa-3-cyclohexen bzw. 1,1-Dijod-3,4-dimethyl-1-germa-3-cyclohexen an<sup>[84a]</sup>. Die Reaktion mit Isopren gelingt in 3 Std. bei  $60^\circ\text{C}$ , während die mit Dimethylbutadien exotherm verläuft.

Das stabile monomere Germaniumdifluorid wird durch Erhitzen von Germaniumpulver mit Fluorwasserstoff erhalten ( $225^\circ\text{C}$ , 16 Std., 93 % Ausbeute)<sup>[85]</sup>.



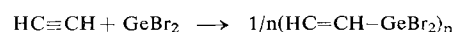
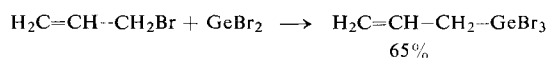
Darüber hinaus kann  $\text{GeF}_2$  wie die Siliciumdihalogenuide aus Germanium und Tetrafluorgerman bei  $\geq 100^\circ\text{C}$  dargestellt werden<sup>[86]</sup>.

$\text{GeF}_2$  bildet leicht das  $\text{GeF}_3^-$ -Ion und dessen Salze, z. B.  $\text{CsGeF}_3$ <sup>[85]</sup>. Dies entspricht formell dem Gleichgewicht zwischen Dihalogencarben und Trihalogenmethylanion<sup>[4,51]</sup>:



Es wird angenommen<sup>[73]</sup>, daß auch Germaniumdibromid in Lösung monomer vorliegt. Man erhält es durch Vakuum-Destillation einer  $\text{HGeBr}_3$ -Lösung in Bromwasserstoffsäure oder  $\text{HBr}$ /Äther in 56- bis 65-proz. Ausbeute.

$\text{GeBr}_2$  kann sich in polarisierte C-Halogen-Bindungen einschleiben und an CC-Dreifachbindungen anlagern<sup>[73]</sup>:



Mit Butadien bildet  $\text{GeBr}_2$  bei Zimmertemperatur in 28-proz. Ausbeute 1,1-Dibrom-1-germa-3-cyclopenten (15a) – ein Produkt der formellen 1,4-Anlagerung<sup>[87]</sup>.

(15a)<sup>[73]</sup> oder das Dichlorderivat (15b)<sup>[74,88,89]</sup> bildet sich auch beim Durchleiten von Butadien durch Äther-Addukte des Tribrom- bzw. Trichlorgermans (16)<sup>[74]</sup>. Das Dichlorderivat (15b) – allerdings neben 2-Butenyl-trichlorgerman – entsteht auch durch Umsetzung von Butadien mit Trichlorgerman<sup>[88,90]</sup>. Die

[84a] P. Mazerolles u. G. Manuel, Bull. Soc. Chim. France 1966, 327; vgl. [73,87,89].

[85] E. L. Muetterties, Inorganic Chem. 1, 342 (1962).

[86] L. M. Dennis u. A. W. Laubengayer, Z. physik. Chem. 130, 530 (1927); N. Bartlett u. K. C. Yu, Canad. J. Chem. 39, 80 (1961). Vgl. [21,32–34], besonders [35,36].

[87] Produkte der formellen 1,4-Anlagerung an 1,3-Butadien und Isopren entstehen auch bei Reaktionen mit anderen Carbenanalogen, z. B.:  $\text{NH}$  [R. Appel u. O. Büchner, Angew. Chem. 74, 430 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1,332 (1962)] und Carbenen, z. B.:  $\text{CH}_2$  und  $\text{:CCl}_2$  [V. Franzen, Chem. Ber. 95, 571 (1962); B. Grzybowska, J. H. Knox et al., J. chem. Soc. (London) 1962, 3826; M. Orchin u. E. C. Herrick, J. org. Chemistry 24, 139 (1959)].

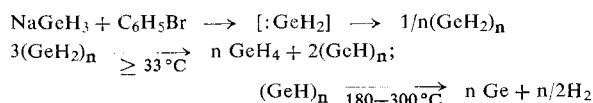
[88] O. M. Nefedow, S. P. Kolesnikow, A. S. Chatschaturow u. A. D. Petrow, Doklady Akad. Nauk SSSR 154, 1389 (1964).

[89] O. M. Nefedow u. S. P. Kolesnikow, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1966, 201; dort weitere Literatur.

[90] W. F. Mironow u. T. K. Gar, Doklady Akad. Nauk SSSR 152, 1111 (1963).



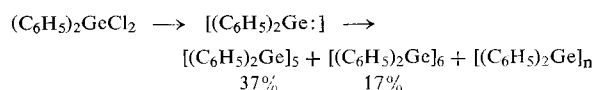
halb  $-33^{\circ}\text{C}$  in Benzol darstellen<sup>[97]</sup>.  $\text{NaGeH}_3$  wird aus  $\text{GeH}_4$  und Natrium in flüssigem Ammoniak gewonnen.



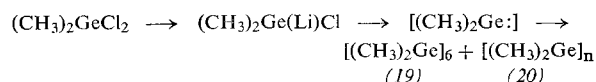
Das bei Zimmertemperatur stabile  $(\text{GeH}_2)_n$  wurde auch durch Reduktion von Tetrachlorgerman mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther hergestellt<sup>[98]</sup>.

Dialkyl- und Diarylgermaniumdihalogenide  $\text{R}_2\text{GeHal}_2$  reagieren mit Alkalimetallen ähnlich wie  $\text{R}_2\text{SiHal}_2$  zu linearen und cyclischen Polymeren  $(\text{R}_2\text{Ge})_n$ . So bilden sich z. B. aus  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$  und Natrium in siedendem Xylol ein Cyclotetramer (35% Ausbeute) und ein Polymer (65% Ausbeute) mit höherem Molekulargewicht<sup>[99]</sup>. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über Diphenylgermanium.

Das intermediäre Auftreten von Diphenylgermanium ist auch während der Reaktion von Diphenyldichlorgerman mit Naphthalin-Natrium in Dimethoxyäthan möglich<sup>[99]</sup>.



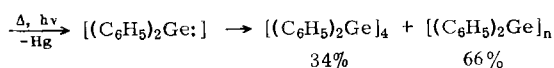
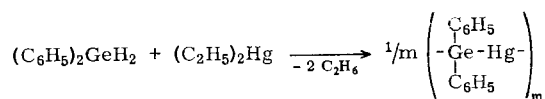
Ähnlich reagieren auch Dialkyldichlorgermane mit Alkalimetallen. So führt die Reaktion von  $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$  mit Lithium in Tetrahydrofuran zu Dodecamethylcyclohexagerman (19) und zu einem in den üblichen Lösungsmitteln unlöslichen Polymer (20)<sup>[56-59, 100]</sup>.



Unter optimalen Bedingungen erreichten die Ausbeuten an (19) und (20) 70–80%. Die Bildung des monomeren Dimethylgermaniums wurde durch das praktisch vollständige Fehlen niedermolekularer Polygermane beim Zugeben von Lithium zu einem großen Überschuß an  $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ <sup>[58]</sup> sowie durch Anlagerung von  $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$  an Äthylen<sup>[56, 58, 59, 66]</sup> nachgewiesen.

Diäthylgermanium  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge}$  dürfte intermediär bei der Reaktion von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$  mit Lithium in Tetrahydrofuran auftreten, die im wesentlichen unlösliches Polydiäthylgermanium  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge}]_n$  liefert<sup>[58, 59]</sup>. Eine intermediäre Beteiligung von Phenylgermaniumchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cl})\text{Ge}$  ist bei den Reaktionen von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeCl}_3$  mit Alkalimetallen möglich<sup>[101]</sup>.

Ein Verfahren zur Darstellung von Polymeren des zweiwertigen Germaniums durch thermische oder photochemische Zersetzung polymerer Germanium-Queck-

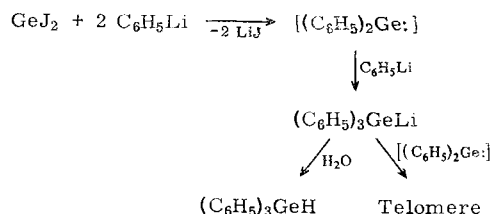


[97] S. N. Glarum u. C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 72, 5398 (1950).

[98] E. D. Macklen, J. chem. Soc. (London) 1959, 1984; dabei betrug die Ausbeute an  $\text{GeH}_4$  lediglich 30%, während sich aus  $\text{CCl}_4$  und  $\text{SiCl}_4$  unter den gleichen Bedingungen nahezu quantitativ  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{SiH}_4$  bilden.

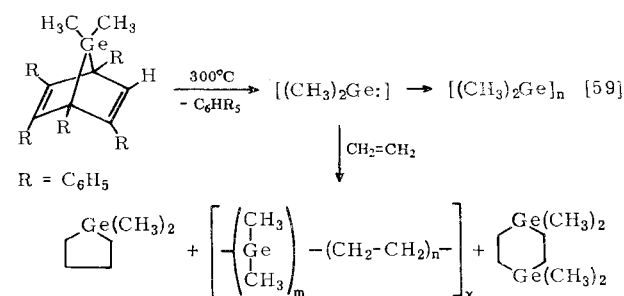
silber-Verbindungen beschrieben Neumann und Kühlein<sup>[99]</sup>.

Durch Einwirkung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Al}$  auf  $\text{GeJ}_2$  kann man weder  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}$ : noch Polymere vom Typ  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}]_n$  darstellen. Trotzdem darf man annehmen, daß primär  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}$ : entsteht. Darauf deutet insbesondere die Bildung geringer Mengen Triphenylgerman bei der Hydrolyse von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeLi}$  hin, das aus  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}$ : und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  entstanden sein dürfte<sup>[102]</sup>.



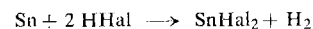
Jacobs<sup>[103]</sup> wies auf die Bildung von Diäthyl- und Di-n-butylgermanium bei der Einwirkung von Quecksilberdialkylen  $\text{R}_2\text{Hg}$  auf  $\text{GeJ}_2$  in Äther hin. Diese Verbindungen wandeln sich jedoch sofort in stabile Telomere um.

Schließlich kann man  $\text{R}_2\text{Ge}$ : durch thermische Depolymerisation von  $(\text{R}_2\text{Ge})_n$ <sup>[57-59, 66]</sup> sowie Pyrolyse der Addukte von Phenylacetylen an Germacyclopentadiene erhalten<sup>[59]</sup>.



### c) Zinnverbindungen

Die Halogenverbindungen des zweiwertigen Zinns werden bei der Auflösung von Zinn in Halogenwasserstoffsäuren erhalten<sup>[104]</sup>. Sie sind an der Luft recht beständig.



Hal: Cl, Br, J

Zinndifluorid bildet sich bei Einwirkung von wasserfreiem Fluorwasserstoff auf Zinn<sup>[85]</sup> (8 Std. bei  $200^{\circ}\text{C}$ ).

[99] W. P. Neumann u. K. Kühlein, Liebigs Ann. Chem. 683, 1 (1965); dort weitere Literatur.

[100] O. M. Nefedow, M. N. Manakow u. A. D. Petrow, Doklady Akad. Nauk SSSR 147, 1376 (1962).

[101] W. Mettesics u. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 82, 3321 (1960); dort weitere Literatur.

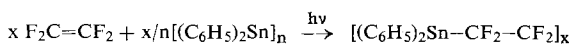
[102] F. Glockling u. K. A. Hooton, J. chem. Soc. (London) 1963, 1849; vgl. Umsetzung der Ätherate (16) mit Organometallverbindungen [74, 89].

[103] G. Jacobs, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 238, 1825 (1954).

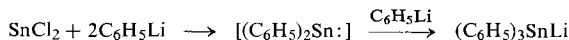
[104] G. Brauer: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie. Enke Verlag, Stuttgart 1954.



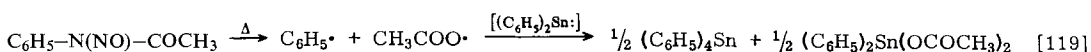
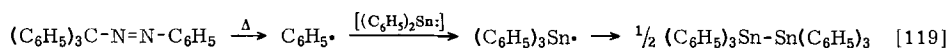
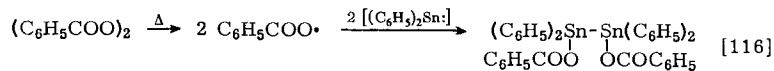
Diphenylzinn lagert sich auch an Verbindungen mit CC-Doppelbindungen an, z.B. an Tetrafluoräthylen<sup>[117]</sup>:



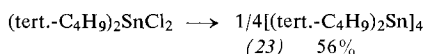
Diphenylzinn kann sich wie ein Carben in C-Li-Bindungen einschieben<sup>[109, 118]</sup>:



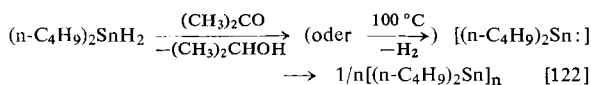
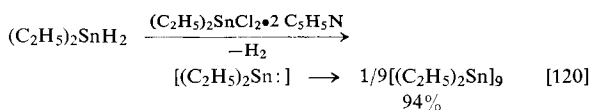
Die Neigung des polymeren Diphenylzinns zur Depolymerisation und der Biradikal-Charakter von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}:]$  werden durch die Anlagerung freier Radikale bestätigt<sup>[116, 119]</sup>.



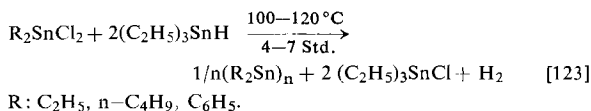
Dialkylzinn-Polymere stellt man ähnlich wie polymeres Diarylzinn dar, z.B. durch Reaktion von Alkylmagnesiumhalogeniden und Alkylolithium mit Zinndihalogeniden<sup>[109, 110, 120]</sup> oder den Äther-Addukten  $2\text{R}_2\text{O}\cdot\text{HSnCl}_3$ <sup>[89]</sup>, durch Umsetzung von Dialkylzinndihalogeniden mit Alkalimetallen oder Zink<sup>[109, 110, 120]</sup> oder organischen Basen<sup>[116]</sup>. Ferner wurde die Bildung des Cyclotetrameren (23) bei der Einwirkung von überschüssigem tert.-Butylmagnesiumchlorid auf tert.-Butylzinndichlorid in siedendem Tetrahydrofuran beobachtet<sup>[121]</sup>.



Am besten eignet sich die katalytische oder thermische Dehydrierung der Dialkylzinndihydride zur Herstellung von Zinndialkylen, wobei der Polymerisationsgrad der Endprodukte  $(\text{R}_2\text{Sn})_n$  im wesentlichen vom Katalysator bestimmt wird<sup>[110, 120]</sup>.



Darstellung und Zersetzung der Dialkylzinndihydride (und Diarylzinndihydride) können auch in einem Prozeß durchgeführt werden:



[117] A. A. A. Beg u. H. C. Clark, Chem. and Ind. 1962, 140.  
[118] G. Wittig, F. I. Meyer u. G. Lange, Liebigs Ann. Chem. 571, 167 (1951).

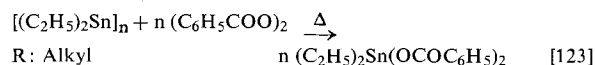
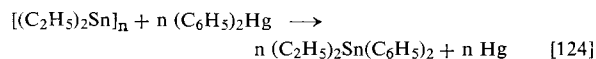
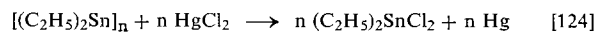
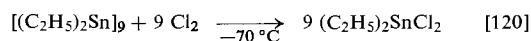
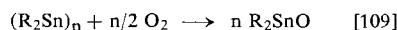
[119] G. A. Rasuwaw u. E. I. Fedotowa, Ž. obšč. Chim. 21, 1118 (1951).

[120] W. P. Neumann u. J. Fed. Li, Liebigs Ann. Chem. 672, 34 (1964); dort weitere Literatur.

[121] W. V. Farrar u. H. A. Skinner, J. organometal. Chem. 1, 434 (1964); vgl. [70].

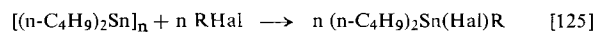
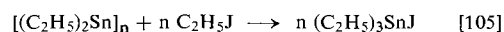
[122] H. G. Kulvill et al., J. Amer. chem. Soc. 83, 1246 (1961); 85, 1010 (1963).

Ähnlich kann Äthylzinnbromid, allerdings auch in polymerer Form, aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnH}_2\text{Br}$  dargestellt werden<sup>[115]</sup>.

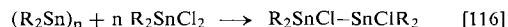
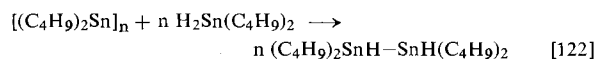
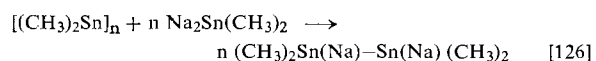


In ihren chemischen Eigenschaften sind die Zinndialkyle den polymeren Zinndiarylen sehr ähnlich.

Dialkylzinn schiebt sich auch leicht in die Bindungen C-Hal, Sn-Na, Sn-H und anscheinend Sn-Cl ein.

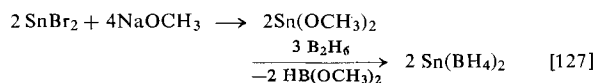


R:  $\text{n-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$ ; Hal: Br, Cl



R: Alkyl oder Aryl

Neben den Zinndialkylen und Zinndiarylen wurden viele andere organische und anorganische Derivate des zweiwertigen Zinns dargestellt, und zwar hauptsächlich aus Zinndihalogeniden, z.B.:



#### d) Bleiverbindungen

Bleidihalogenide sollten Eigenschaften wie Carbene zeigen, jedoch wesentlich weniger ausgeprägt als Zinndihalogenide. Während sich z.B. Chlor an  $\text{SnCl}_2$  irreversibel unter Bildung von  $\text{SnCl}_4$  anlagert, zerfällt  $\text{PbCl}_4$ , auf ähnliche Art dargestellt, spontan unter Explosion wieder in  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{Cl}_2$ <sup>[104]</sup>.

[123] N. S. Wjasankin, G. A. Rasuwaw u. S. P. Kornewa, Ž. obšč. Chim. 34, 2787 (1964).

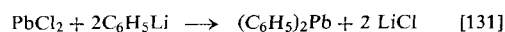
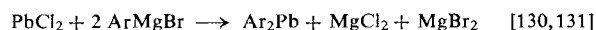
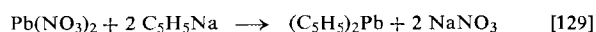
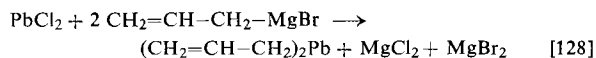
[124] A. N. Nesmejanow, K. A. Kotscheschkow u. W. P. Puzirewa, Ž. obšč. Chim. 7, 118 (1937).

[125] W. T. Bitschkow u. N. S. Wjasankin, Ž. obšč. Chim. 35, 687 (1965).

[126] C. A. Kraus u. W. N. Greer, J. Amer. chem. Soc. 47, 2568 (1925).

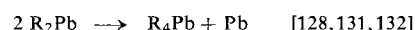
[127] E. Amberger u. M.-R. Kula, Chem. Ber. 96, 2556, 2562, (1963); dort weitere Literatur.

Organische Derivate des zweiwertigen Bleis bilden sich wahrscheinlich bei der Reaktion von Pb(II)-Salzen mit metallorganischen Verbindungen.

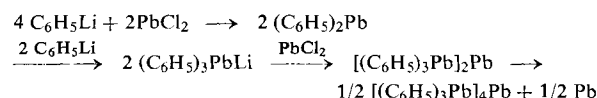


Ar: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Die unter diesen Bedingungen entstehenden Verbindungen R<sub>2</sub>Pb können in der Regel nicht isoliert werden, auch nicht in polymerer Form, da sie leicht weiter reagieren.



Reaktionen von PbCl<sub>2</sub> mit metallorganischen Verbindungen verwendet man zur Darstellung organischer Derivate des vierwertigen Bleis [133], z. B.:



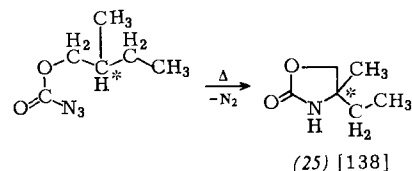
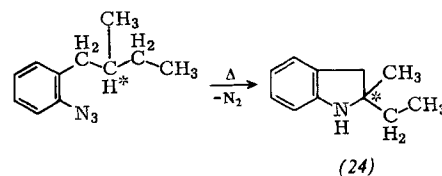
#### 4. Carben-Analoga mit Elementen der V. Gruppe

##### a) Stickstoffverbindungen

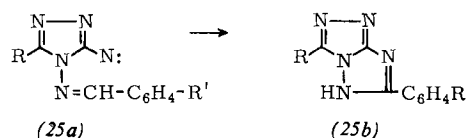
Die Verbindungen des einwertigen Stickstoffs, :NR oder ·NR, als Imene, Nitrene oder Azene bezeichnet, sind die bestuntersuchten Carben-Analogen. Darstellung, Struktur und Eigenschaften sind von *Horner* und *Christmann* [134] sowie von *Abramovitch* und *Davis* [135] eingehend behandelt worden. Imene und Carbene, die aus Aziden bzw. Diazoverbindungen hergestellt wurden, verglich *Kirmse* [136].

Von den späteren Arbeiten, die in den Übersichten [134 bis 136] noch nicht erwähnt wurden, sei nur eine Auswahl angeführt. Bei der Untersuchung inter- und intramolekularer Einschleibsreaktionen der Imene in aliphatische C-H-Bindungen interessierten Richtung und Selektivität dieser Reaktionen, die relative Reak-

tionsfähigkeit verschiedener Imene sowie die optische Aktivität der dabei gewonnenen heterocyclischen Verbindungen [137, 138], z. B. (24) und (25).



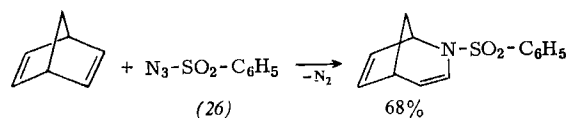
Eine intramolekulare Cyclisierung der Imene (25a), die bei der thermischen Zersetzung von 3-Azido-4-benzylidenamino-s-triazolen entstehen, führt zur Bildung der Triazolo-triazole (25b) [138a].



R: H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R': H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>O, *p*-Cl, *o*- und *p*-NO<sub>2</sub>, *o*-N<sub>3</sub>.

*Lwowski* et al. [138b] prüften die Stereospezifität bei der Anlagerung des Äthoxycarbonylimens an Olefine.

Phenyl-imen kann sich in die Al-C-Bindung einschleiben [139]. Es wirkt wie die Alkoxycarbonylimene gegenüber Alkoholen und Aldehyden dehydrierend und decarbonylierend [140, 141]. Ungewöhnlich ist die Reaktion des Azids (26) mit Norbornadien, formell eine Einschleibung des Phenylsulfonylimens in eine C-C-Bindung [142].



Die Photolyse des Phenylazids in Diäthylamin führt unter Ringerweiterung zur Bildung von 2-Diäthylamino-3H-azepin [142a].

[128] K. V. Vijayarahavan, J. Indian chem. Soc. 22, 227 (1945).

[129] E. O. Fischer u. H. Grubert, Z. anorg. allg. Chem. 286, 237 (1956).

[130] E. Krause u. G. G. Reissaus, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 888 (1922).

[131] E. Bindenschadler u. H. Gilman, Proc. Iowa Acad. Sci. 48, 273 (1941); Chem. Abstr. 36, 1595 (1942).

[132] L. C. Willemsens u. G. J. M. van der Kerk, J. organometal. Chem. 2, 271 (1964); dort weitere Literatur.

[133] L. C. Willemsens u. G. J. M. van der Kerk, J. organometal. Chem. 2, 260 (1964); siehe auch [128, 130-132]; E. C. Juenge u. S. E. Cook, J. Amer. chem. Soc. 81, 3578 (1959).

[134] L. Horner u. A. Christmann, Angew. Chem. 75, 707 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 599 (1963).

[135] R. A. Abramovitch u. B. A. Davis, Chem. Reviews 64, 149 (1964).

[136] W. Kirmse, Angew. Chem. 71, 537 (1959).

[137] M. F. Sloan, T. J. Prosser, N. R. Newburg u. D. S. Breslow, Tetrahedron Letters 1964, 2945; T. J. Prosser et al., ibid. 1964, 2483; J. H. Hall, J. W. Hill u. Hu-chu Tsai, ibid. 1965, 2211; W. Lwowski u. T. J. Maricich, J. Amer. chem. Soc. 86, 3164 (1964).

[138] G. Smolinsky u. B. I. Feuer, J. Amer. chem. Soc. 86, 3085 (1964).

[138a] H. H. Takimoto, G. C. Denault u. S. Hotta, J. heterocyclic Chem. 3, 119 (1966).

[138b] W. Lwowski et al., J. Amer. chem. Soc. 87, 5490, 5491 (1965).

[139] K. Hoegerle u. P. E. Butler, Chem and Ind. 1964, 933.

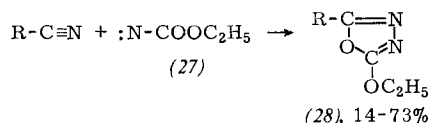
[140] R. Puttner u. K. Hafner, Tetrahedron Letters 1964, 3119.

[141] T. J. Prosser, A. F. Marcantonio u. D. S. Breslow, Tetrahedron Letters 1964, 2479.

[142] J. E. Franz u. C. Osuch, Chem. and Ind. 1964, 2058.

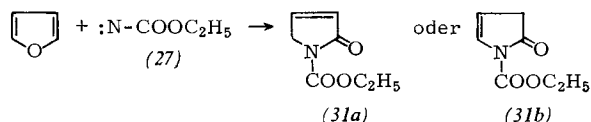
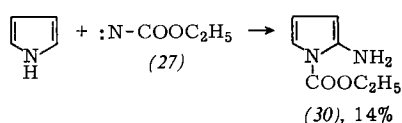
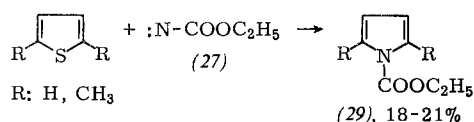
[142a] W. von E. Doering u. R. A. Odum, Tetrahedron 22, 81 (1966).

Sehr interessant ist auch die Reaktion des Äthoxycarbonyl-imens (27) mit aliphatischen Nitrilen, die zu substituierten 1,3,4-Oxadiazolen (28) führt [143].

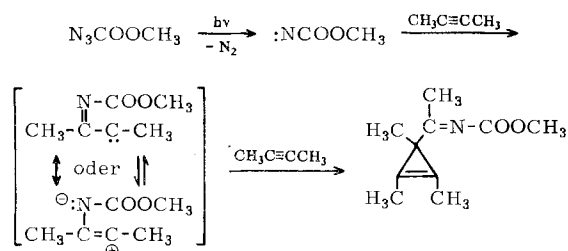


R: CH<sub>3</sub>, iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CH

Bei der Reaktion des Äthoxycarbonyl-imens (27) mit Thiophen, Pyrrol und Furan [144] erhält man die Heterocyclen (29) bis (31).



Die 1,3-Dipolare Cycloaddition von Alkoxycarbonylimenen an CC-Dreifachbindungen führt gewöhnlich zu Oxazolen [144a]; kürzlich wurde jedoch dabei die Bildung eines Cyclopropen-Derivates beobachtet [144b].



Darüberhinaus sei auf die Arbeit von Marsh und Simmons [145] zur Synthese von N-Cyan-azepinen (32) aus Cyan-imen und aromatischen Verbindungen hingewiesen.

Die Rekombination des Imens :NH, das durch Blitzlichtphotolyse der Isocyanäure (HNCO) entsteht, wurde von Back untersucht [145a]. Aus Aziden gewon-

[143] W. Lwowski et al., Tetrahedron Letters 1964, 2497.

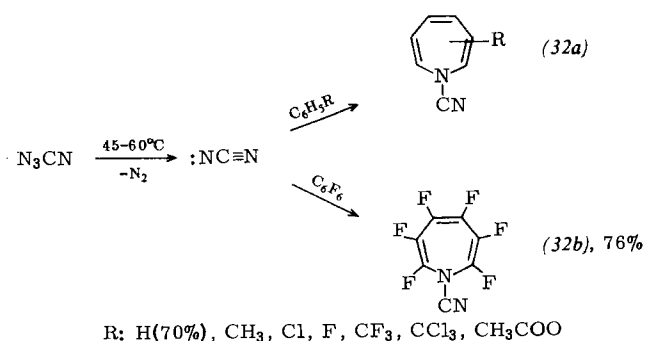
[144] K. Hafner u. W. Kaiser, Tetrahedron Letters 1964, 2185.

[144a] R. Huisgen u. H. Blaschke, Chem. Ber. 98, 2985 (1965); dort weitere Lit. Über den Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloaddition s. R. Huisgen, R. Sustmann u. K. Bunge, Tetrahedron Letters 1966, 3603; dort weitere Lit.

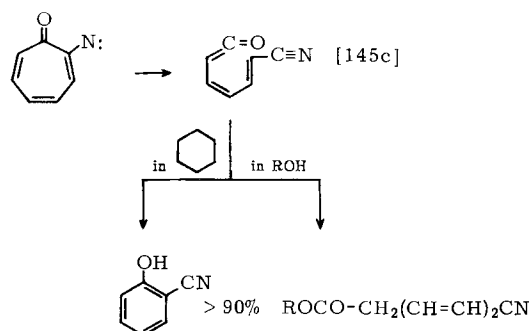
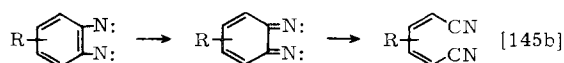
[144b] J. Meinwald u. D. H. Aue, J. Amer. chem. Soc. 88, 2849 (1966).

[145] F. D. Marsh u. H. E. Simmons, J. Amer. chem. Soc. 87, 3529 (1965); vgl. analoge Reaktion des Imens (27) [K. Hafner u. C. König, Angew. Chem. 75, 89 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 96 (1963)].

[145a] R. A. Back, J. chem. Physics 40, 3493 (1964).



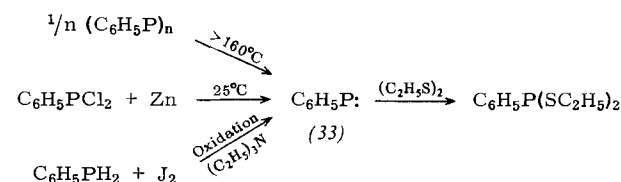
nene aromatische Imene isomerisieren intramolekular zu Nitrilen [145b, 145c].



Wasserman und Mitarbeiter [146], Moriarty et al. [146a] und Coope et al. [146b] beschäftigten sich mit der Elektronenspinresonanz bei Imenen. Cornell et al. [147] bestimmten die Bildungsenergie, die Lebensdauer und den Elektronenzustand der Alkoxycarbonylimene, die durch Photolyse der Alkyl-azidoformate in der Gasphase dargestellt wurden.

## b) Phosphorverbindungen

Von den Verbindungen des einwertigen Phosphors ist der Phenylphosphor (33) am besten untersucht, der durch Dechlorierung des Phenyl-dichlorphosphins, durch Dehydrierung des Phenylphosphins oder durch Spaltung des entsprechenden Cyclopolymers darge-



[145b] K. Nakagawa u. H. Onoue, Chem. Commun. 1965, 396; dort weitere Lit.

[145c] J. D. Hobson u. J. R. Malpass, Chem. Commun. 1966, 141.

[146] E. Wassermann, G. Smolinsky u. W. A. Yager, J. Amer. chem. Soc. 86, 3166 (1964).

[146a] R. M. Moriarty, M. Rahman u. G. J. King, J. Amer. chem. Soc. 88, 842 (1966).

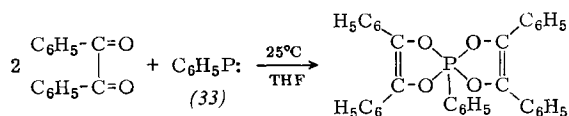
[146b] J. A. R. Coope et al., J. chem. Physics 42, 54 (1965).

[147] D. W. Cornell, R. S. Berry u. W. Lwowski, J. Amer. chem. Soc. 87, 3626 (1965).

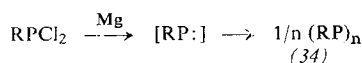
stellt und leicht als Disulfidaddukt nachgewiesen werden kann [148].

Ähnlich reagieren Diphenylzinn [116] und Methylen mit Disulfiden [149].

Phenylphosphor (33), der aus  $C_6H_5PCl_2$  und Zink dargestellt wurde, konnte auch an Benzil angelagert werden [148].



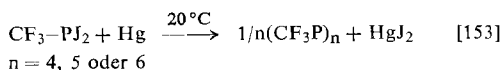
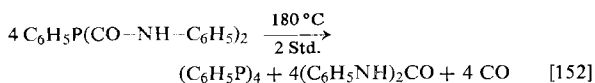
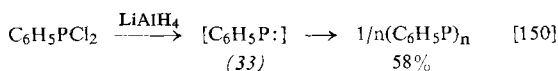
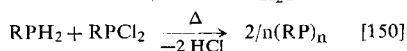
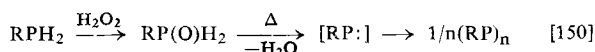
Die intermediäre Bildung organischer Derivate des einwertigen Phosphors  $RP:$  wird auch bei den Reaktionen der Aryl- oder Alkyldichlorphosphine mit Magnesium oder Lithium in Tetrahydrofuran angenommen. Dabei entstehen cyclische oder lineare Polymere (34) [150]:



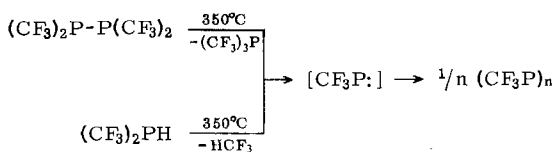
R: Alkyl oder Aryl;  $n=4$  oder 5

Ähnlich verläuft die Reaktion der Organo-dibromphosphine mit Magnesium in Äther/Benzol [151] ( $R: CH_3, C_2H_5, C_6H_5; n \geq 4$ ).

$RP:$  kann auch bei anderen Reaktionen zur Darstellung von Polymeren intermediär auftreten.



Derivate des einwertigen Phosphors bilden sich auch bei der pyrolytischen und katalytischen Spaltung einiger Phosphine oder Diphosphine [153].



[148] U. Schmidt u. Ch. Osterroht, Angew. Chem. 77, 455 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 437 (1965).

[149] A. Schönberg, O. Schütz u. J. Peter, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 440 (1929).

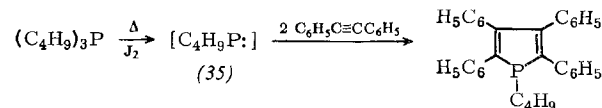
[150] W. A. Henderson, M. Epstein u. F. S. Seichter, J. Amer. chem. Soc. 85, 2462 (1963); dort weitere Literatur. Vgl. [63, 65, 66, 98]. Darstellung, Eigenschaften, Reaktionen und Struktur der Cyclopolyphosphine s. auch A. H. Cowley, Chem. Reviews 65, 617 (1965).

[151] W. Kuchen u. W. Grünwald, Chem. Ber. 98, 480 (1965). Zur Ringgröße der auf diesem Wege erhaltenen Cyclopolyphosphine s. auch A. H. Cowley u. R. H. Pinnell, Inorg. Chem. 5, 1459 (1966), dort weitere Lit.

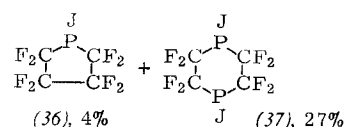
[152] H. Fritzsche, U. Hasserodt u. F. Korte, Angew. Chem. 75, 1205 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 64 (1964).

[153] W. Mahler u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 80, 6161 (1958).

Die Polymere  $(CF_3P)_n$  lagern ähnlich wie die anderen polymeren Carben-Analogen leicht Halogene unter Bildung von  $CF_3-PHal_2$  an und werden von Sauerstoff zu  $(CF_3-PO_2)_x$  oxidiert [153]. Die Organodifluorphosphine  $RPF_2$  spalten bereits bei 20–40 °C ein Fluormolekül ab und wandeln sich dabei in die Carben-Analogen und anschließend in deren Cyclopolymere um [154]. Butylphosphor (35), der sich an Alkine anlagern kann, bildet sich bei der katalytischen Spaltung des Tributylphosphins [69]:

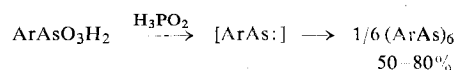


Schließlich könnte  $:PJ$  intermediär bei der Bildung der Heterocyclen (36) und (37) aus Tetrafluoräthylen, rotem Phosphor und Jod [155] auftreten.



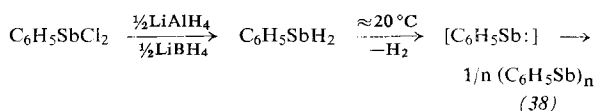
### c) Arsen-, Antimon- und Wismut-Verbindungen

Die Verbindungen des einwertigen Arsens, Antimons und Wismuts sowie deren Polymere sind noch weniger als die analogen Phosphorverbindungen untersucht. Die unbeständigen Arylarsene,  $ArAs:$ , dürften bei der Reduktion der Aryl-arsensäuren entstehen und sich anschließend durch Cyclopolymerisation stabilisieren [156].



Ar:  $C_6H_5$ , *p*- und *m*- $CH_3 \cdot C_6H_4$

Das bei –196 bis –60 °C dargestellte Phenylstibin zerfällt sich, ähnlich wie die Diorganozinndihydride, unter Entwicklung von Wasserstoff, wobei zuerst monomeres und dann polymeres Phenylantimon (38) gebildet wird [157]:



Ähnlich entsteht aus  $C_6H_5BiH_2$ , das bei –110 bis –70 °C dargestellt wird [157], über  $C_6H_5Bi:$  polymeres  $(C_6H_5Bi)_n$  (39).

Bei der Oxidation des Polymers (38) durch Luftsauerstoff bildet sich ein Polymer mit  $-(C_6H_5Sb(O)-$ Einheiten. Zum Unterschied von (38) verhält sich polymeres Phenylwismut (39) gegenüber Sauerstoff und

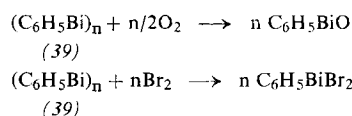
[154] W. N. Kulakowa, Ju. M. Zinowjew u. L. Z. Soborowskij, Ž. obšč. Chim. 29, 3957 (1959).

[155] C. G. Krespan u. C. M. Langkammerer, J. org. Chemistry 27, 3584 (1962).

[156] G. M. Badger, R. J. Drewer u. G. E. Lewis, Austral. J. Chem. 16, 285 (1963); dort weitere Literatur.

[157] E. Wiberg u. K. Mödritzer, Z. Naturforsch. 12b, 128, 131 (1957).

Halogenen ähnlich wie die anderen Carben-Analogen und deren Polymere:



## 5. Elemente der VI. Gruppe als Carben-Analoge

Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- und Telluratome sind aufgrund ihres Elektronenbaus und ihres chemischen Verhaltens Carben-Analoge. Sie gehen viele Reaktionen der Carbene ein, z. B. Dimerisation und Polymerisation, Anlagerung an Doppel- und Dreifach-Bindungen sowie Einschiebung in Einfach-Bindungen. Die Addition der im Singulettzustand befindlichen Atome von Elementen der VI. Gruppe an die C=C-Doppelbindung verläuft wie bei Singulettcarbenen streng elektrophil (Tabelle 1). Die Reaktion führt stereospezifisch zu dreigliedrigen Cyclen.

Tabelle 1. Reaktion von Carbenen und Carben-Analogen mit Olefinen. Die Zahlen bedeuten relative Geschwindigkeitskonstanten ( $k_X/k_Y$ ) für die Anlagerung von Carbenen und Carben-Analogen an Olefine.

Olefin	:CCl <sub>2</sub> [158]	:CBr <sub>2</sub> [159]	:O [160]	:S [161]	:Se [162]
H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	—	—	1,00	1,00	1,00
CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	—	—	5,8	3,6	2,6
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	0,023	0,07	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	—	—	5,8	3,6	7,1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	1,00	1,00	25,0	—	44,7
trans-CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>	—	—	28,3	—	56,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>3</sub>	2,90	3,20	79,3	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,60	3,50	101,8	—	—
CH <sub>2</sub> =CHCl	—	≤0,1	—	—	1,3

Die meisten Reaktionen des molekularen Sauerstoffs, Schwefels und Selen, bei denen sich formal einzelne Atome beteiligen könnten, sind jedoch nicht mit der vorhergehenden Dissoziation oder Depolymerisation der Moleküle verbunden. Daher werden wir die meisten dieser Reaktionen nicht besprechen.

### a) Sauerstoff

Atomarer Sauerstoff wird meistens beim Durchleiten einer Hochspannungsentladung durch Wasserdampf oder molekularen Sauerstoff oder durch Photolyse von Distickstoffoxid oder Stickstoffdioxid erzeugt [160, 163]. Atomarer Sauerstoff, der bei der UV-Strahlung ( $\lambda = 2450\text{--}3700 \text{ \AA}$ ) von N<sub>2</sub>O und NO<sub>2</sub> entsteht und sich

[158] W. von E. Doering u. W. A. Henderson, J. Amer. chem. Soc. 80, 5274 (1958).

[159] P. S. Skell u. A. Y. Garner, J. Amer. chem. Soc. 78, 5430 (1956).

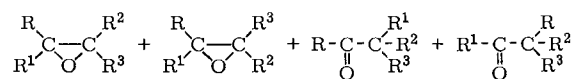
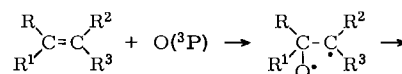
[160] R. J. Cvetanović, Adv. Photochem. 1, 115 (1963); dort weitere Literatur.

[161] P. O. Strausz u. H. E. Gunning, J. Amer. chem. Soc. 84, 4080 (1962).

[162] A. B. Callear u. W. J. R. Tyerman, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 296.

[163] F. Kaufman, Progr. Reaction Kinetics 1, 1 (1951); dort weitere Literatur.

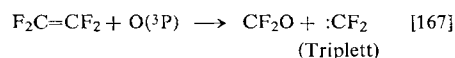
im Grundtriplettzustand (<sup>3</sup>P) befindet, reagiert mit Olefinen und Dienen wie ein Tripletcarben zu Epoxiden, Aldehyden oder Ketonen [164, 165].



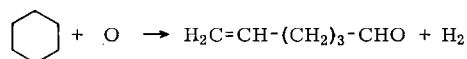
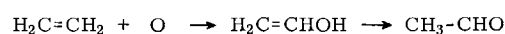
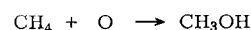
R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>: H, Alkyl oder Alkenyl

Bei der Bestrahlung des Stickstoffdioxids mit Licht der Wellenlänge 2288 Å erhält man jedoch ein angeregtes Sauerstoffatom (<sup>1</sup>D), das sich wie ein Singulettcarben an Olefine in einer Stufe anlagern kann. Dies macht sich durch die stark erhöhte Ausbeute an Epoxid bemerkbar [165].

Die Anlagerung angeregten Sauerstoffs O(<sup>1</sup>D) an Olefine sowie auch die der Singulettcarbene verläuft stereospezifisch. Die Stereospezifität wird jedoch durch den Übergang O(<sup>1</sup>D) → O(<sup>3</sup>P) etwas eingeschränkt [165]. Bei der Reaktion atomaren Sauerstoffs mit niederen Olefinen bilden sich in der Regel Aldehyd und Carben.



Neben Mehrfach-Bindungen kann atomarer Sauerstoff aliphatische und aromatische C-H- und selbst C-C-Bindungen angreifen [166, 168]. Durch Einschiebung von atomarem Sauerstoff in C-H-Bindungen erklärt man das Auftreten kleiner Mengen Acetaldehyd (neben Formaldehyd als Hauptprodukt) bei der Reaktion von atomarem Sauerstoff mit Äthylen [166].



Die Umsetzungen von Sauerstoff und von Schwefel mit Phosphinen, Carbenen, anderen Carben-Analogen, Bortrialkylen und anderen Verbindungen ähneln sehr den entsprechenden Reaktionen der Carbene. Die Beteiligung atomaren Sauerstoffs oder Schwefels an diesen Reaktionen ist jedoch sehr fraglich.

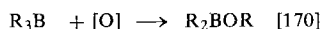
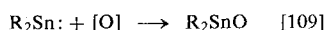
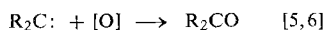
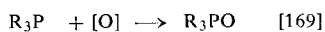
[164] S. Sato u. R. J. Cvetanović, Canad. J. Chem. 36, 279, 970 (1958); R. J. Cvetanović, ibid. 36, 623 (1958); R. J. Cvetanović u. L. C. Doyle, ibid. 38, 2187 (1960).

[165] S. Sato u. R. J. Cvetanović, Canad. J. Chem. 36, 1668 (1958).

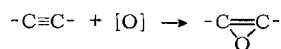
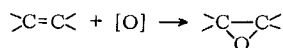
[166] L. I. Awramenko u. R. W. Kolesnikowa: Die Frage der chemischen Kinetik, der Katalyse und der Reaktionsfähigkeit. Akademie-Verlag, Moskau 1955, S. 7; Advances in Photochemistry, Band 2. Interscience Publishers, New York-London 1964, S. 25, dort weitere Literatur.

[167] D. Saunders u. J. Heicklen, J. Amer. chem. Soc. 87, 2088 (1965).

[168] L. I. Awramenko, R. W. Kolesnikowa u. G. I. Sawinowa, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1965, 28.

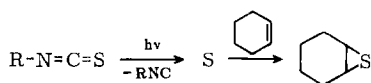


Eine formelle Analogie zu den Reaktionen der Carbene besitzt die Prileschajew-Reaktion (Oxidation von Alkenen und Alkinen durch Persäuren oder Wasserstoffperoxid) [171]:



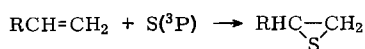
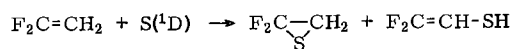
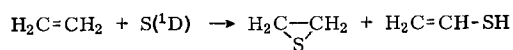
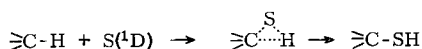
## b) Schwefel

Atomarer Schwefel in Lösung entsteht bei der photochemischen Bildung der Isonitrile aus Isothiocyanaten ( $\lambda = 254 \text{ m}\mu$ ) und kann ähnlich wie die Carbene durch Anlagerung an Cyclohexen nachgewiesen werden [148].



Zur Bildung des atomaren Schwefels im angeregten Singulettzustand,  $\text{S}^1\text{D}$ , in der Gasphase kommt es bei der Photolyse ( $\lambda = 2290\text{--}2550 \text{ \AA}$ ) von Kohlenoxidsulfid bei  $25^\circ\text{C}$  [161, 172, 172a].

Bei der Photolyse von COS in einem Inertgas unter erhöhtem Druck wird die Umwandlung des ursprünglich entstandenen  $\text{S}^1\text{D}$  im Grundtriplettzustand  $\text{S}^3\text{P}$  auf Kosten des Energieverlustes beim Zusammenstoß mit den Gasmolekülen gesteigert [173]. Der Singulettschwefel kann sich in C–H-Bindungen von Alkanen, Cycloalkanen und Alkenen einschieben, der Triplettschwefel nicht; dagegen kommt es in beiden Fällen zur Anlagerung der Schwefelatome an C=C-Doppelbindungen [161, 172–172b].



Wie kürzlich gezeigt wurde [172a], bewahren hauptsächlich die aus *cis*- und *trans*-2-Butenen erhaltenen Episulfide die geometrische Anordnung der Ausgangsolefine

[169] E. Müller: Neuere Anschauungen der organischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin 1957.

[170] J. R. Johnson u. M. G. van Campen, J. Amer. chem. Soc. 60, 121 (1938).

[171] Siehe z. B. N. Prileschajew, Ž. russ. fiziko-chim. Obščestva 42, 1387 (1910); H. H. Schlubach u. V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 577, 60 (1952); W. N. Sapunow u. N. N. Lebedjew, Ž. org. Chim. 2, 225 (1966), dort weitere Lit.

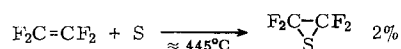
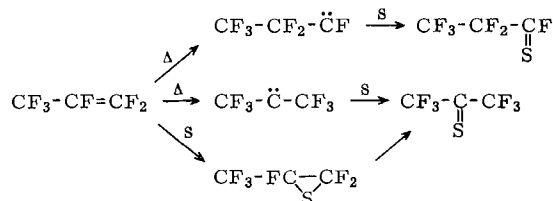
[172] A. R. Knight, O. P. Strausz et al., J. Amer. chem. Soc. 85, 2349 (1963); 86, 4243 (1964); 87, 1443 (1965).

[172a] K. S. Sidhu, E. M. Lown, O. P. Strausz u. H. E. Gunning, J. Amer. chem. Soc. 88, 254 (1966).

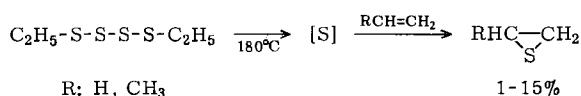
(>87 und > 98 %) nicht nur bei Singulett-, sondern auch bei Triplettschwefelatomen.

Die Anlagerung von atomarem Schwefel an 1,3-Butadien liefert zu mehr als 91 % Vinylthiiran, als zweites Hauptprodukt ( $\leq 9\%$ ) Thiophen [172a].

Die Beteiligung atomaren Schwefels wird bei der Reaktion von Hexafluorpropylen und Tetrafluoräthylen mit Schwefeldampf bei  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  über Aktivkohle [174] oder ohne [174a] angenommen:



Atomarer Schwefel dürfte sich auch beim Erhitzen von Diäthyltetrasulfid bilden [175]:



Molekularer (polymerer) Schwefel kann sich in die Sn–Li-Bindung unter Bildung der Gruppierung –SnSLi einschieben [176]. Er lagert sich bei  $130\text{--}650^\circ\text{C}$  an Olefine, Diene und Alkine unter Bildung von Heteroketten und Heterocyclen an [177]. Die Beteiligung atomaren Schwefels an diesen Reaktionen ist jedoch wenig wahrscheinlich.

## c) Selen und Tellur

Atomares Selen im angeregten Zustand entsteht bei der isothermen Blitzlicht-Photolyse von Kohlenstoffdiselenid-Dämpfen und lagert sich elektrophil an Olefine an [162]. In Gegenwart eines Inertgases, z. B. Stickstoff, kommt es zur Desaktivierung der ursprünglich entstehenden „heißen“ Selenatome (Lebensdauer  $\approx 10^{-4}$  sec.), die anschließend zu Se<sub>2</sub> dimerisieren.

Ähnlich wie Sauerstoff und Schwefel schieben sich Selen und Tellur in die Bindung Sn–Li [178] und selbst Sn–C [179] ein, jedoch dürfte die Reaktion nicht über eine vor-

[172b] Reaktionen von Schwefelatomen s. auch H. E. Gunning, Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. 1–3, 2, 293 (1964).

[173] Vgl. Singulett-Triplett-Übergang des Methylens in der Gasphase [5, 6].

[174] K. V. Martin, J. chem. Soc. (London) 1964, 2944.

[174a] W. R. Brasen et al., J. org. Chemistry 30, 4188 (1965).

[175] S. O. Jones u. E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. 60, 2452 (1938).

[176] H. Schumann, K. F. Thom u. M. Schmidt, J. organometallic. Chem. 2, 97 (1964).

[177] H. E. Westlake et al., J. Amer. chem. Soc. 68, 748 (1946); dort weitere Literatur; B. A. Arbuzow u. E. G. Kataew, Doklady Akad. Nauk SSSR 96, 983 (1954); J. B. Peel u. P. L. Robinson, J. chem. Soc. (London) 1928, 2068.

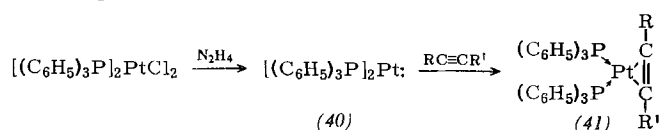
[178] H. Schumann, K. F. Thom u. M. Schmidt, J. organometallic Chem. 2, 361 (1964).

[179] M. Schmidt u. H. Schumann, Chem. Ber. 96, 730 (1963).

hergehende Depolymerisation der  $\text{Se}_x$ - und  $\text{Te}_x$ -Moleküle verlaufen.  $\text{Se}_x$  und  $\text{Te}_x$  reagieren auch mit Tetrafluoräthylen [155], Olefinen und Acetylen [180].

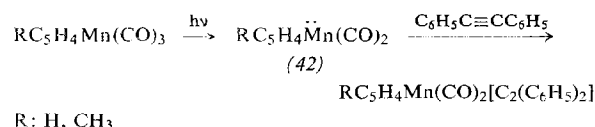
## 6. Übergangsmetall-Verbindungen mit carbenanalogen Eigenschaften

Bei freien Übergangsmetallen können keine carbenanalogen Eigenschaften erwartet werden. Bei diesen Metallen sind die d-Niveaus mit kleineren Hauptquantenzahlen als diejenigen der s- und p-Valenzelektronen nicht aufgefüllt. Einige Derivate dieser Metalle bilden sich jedoch durch Auffüllung gerade der d-Niveaus unter Komplexbildung oder Umwandlung in „Sandwich“-Strukturen. Rein formal könnte man unter solchen Verbindungen Carbenanaloge erwarten. Beispielsweise wandeln sich die Platinkomplexe  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PtCl}_2$  durch Einwirkung von Hydrazin oder anderen Reduktionsmitteln in ein Carben-Analoges (40) um, das sich an Alkine unter Bildung der Verbindungen (41) anlagern kann [181].

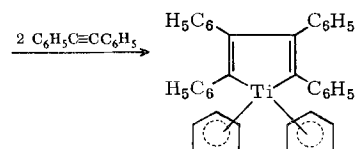
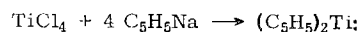


(40) bildet auch mit Olefinen [181] instabile Anlagerungsprodukte.

Die Photolyse von Derivaten des Cyclopentadienylmangantricarbonyls mit anschließender Tolan-Anlagerung kann ebenfalls über ein Carben-Analoges (42) formuliert werden, obwohl es sich wahrscheinlich um eine Verdrängung von CO durch Tolan handelt [182].



Auch die Bildung des Titanocenderivates könnte über eine carbenanaloge Verbindung formuliert werden [183]:



[180] W. E. Garwood, F. M. Seger u. A. N. Sachanen, US-Pat. 2 500 164 u. 2 500 167 (14. März 1950); Chem. Abstr. 44, 4670 (1950).

[181] J. Chatt, G. A. Rowe u. A. Williams, Proc. chem. Soc. (London) 1957, 208.

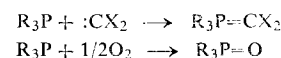
[182] W. Strohmeier, H. Laporte u. D. von Hobe, Chem. Ber. 95, 455 (1962).

[183] M. E. Volpin, W. A. Dubowizkij, O. W. Nogina u. D. N. Kursanow, Doklady Akad. Nauk SSSR 151, 1100 (1963).

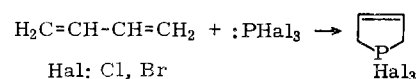
## 7. Carbenanaloge Eigenschaften anderer Verbindungen

Einige Elemente der dritten und der folgenden Perioden (Phosphor, Antimon, Schwefel, Selen und andere) können fünf covalente Bindungen, d.h. ein beständiges Elektronendecett besitzen.

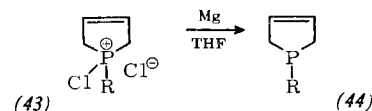
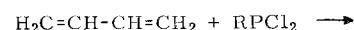
In Übereinstimmung damit zeigen manche Verbindungen solcher Elemente carben-analoge Eigenschaften, selbst wenn das Atom noch acht Valenzelektronen hat. Insbesondere covalente Strukturen bei Phosphoranen und Phosphinoxiden können als Addukte von Carbenanalogen mit Carbenen oder Sauerstoff angesehen werden [169]:



Die Reaktion von Phosphortrihalogeniden mit Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen [184] scheint einen Hinweis auf deren carbenanaloge Eigenschaften zu geben:



Schwefel- und Selendioxid bilden mit konjugierten Dienen ähnliche Produkte [185]. Besonders leicht verläuft die Anlagerung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{SeO}_2$  an 2,3-Di-tert.-butyl-1,3-butadien. 1,3-Diene lagern  $\text{P}\text{Hal}_3$  und auch Alkyl- oder Aryldichlorphosphine leicht an. Die dabei entstehenden Addukte (43) haben Ionenstruktur und können glatt mit Magnesium in Tetrahydrofuran zu Derivaten des dreifach covalenten Phosphors (44) reduziert werden [186]. Dies zeigt, daß Verbindungen mit



carbenähnlichen Eigenschaften nicht unbedingt die Elektronenanordnung der Carbene haben müssen. Die Zentralatome dieser Verbindungen haben keine freien p-Bahnen, sondern ziehen zum Aufbau des Elektronendecetts vakante d-Bahnen auf Kosten der pd-Hybridisierung heran.

Für Durchsicht und Korrektur des Manuskripts danken wir Herrn Dr. H. Reimlinger und Herrn Dr. E. H. Braye.

Eingegangen am 10. Dezember 1965 [A 546]

[184] U. Hasserodt, K. Hunger u. F. Korte, Tetrahedron 19, 1563 (1963); B. A. Arbuzow u. A. O. Wizek, Doklady Akad. Nauk SSSR 158, 1105 (1964); dort weitere Literatur. Vgl. 1,4-Anlagerung anderer Carbenanaloger und Carbene an 1,3-Diene [73, 74, 87].

[185] H. J. Backer u. J. Strating, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53, 525, 1113 (1934); 54, 170 (1935).

[186] L. D. Quin u. D. A. Mathewes, J. org. Chemistry 29, 836 (1964).