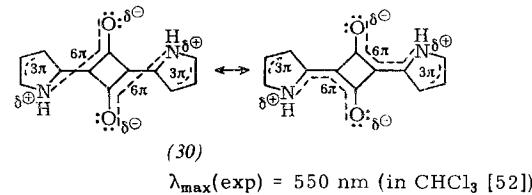


16 Kettenatome enthält, läßt sich formal durch eine ringartige Verknüpfung von jeweils zwei ineinander übergehenden Polymethin-Strukturelementen erklären.

Eine gleiche, polymethin-ähnliche π -Elektronenbesetzung mit $2(n+1)$ π -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 Absorptionsbande. 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 gerichtfertigt 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 π -Elektronenverteilung mehr und mehr eine polyenähnliche Struktur an, zum Beispiel in den elektroneutralen Hydroxychinon- und Chinonimid-Farbstoffen. Eine reine Polyen-Polen-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. ZELINSKII-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 Analogen 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 (Triplet-) oder im gepaarten (Singulett-) Zustand vor. Als Folge der Unsaturation 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 Elektronenanordnung 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. Knunjanz, 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. Koreshkov, V. G. Dulova u. D. N. Kursanov, Tetrahedron 18, 107 (1962).

- Mindestens ein freies s- oder p-Elektronenpaar (oder zwei nicht gepaarte Elektronen) am Zentralatom;
- Mindestens eine unbesetzte p-Schale (oder zwei Elektronen in zwei p-Schalen);
- 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 vierter 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 Elektronenpaares von einem anderen Atom oder Ion. Diese Kationen können nicht als Carben-Analoge 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“ Analoge der Carbene übrig. In der vorliegenden Übersicht werden Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen behandelt, außerdem besprechen wir auch Reaktionen, die möglicherweise über solche Carben-Analoge ablaufen.

2. Carben-Analoge mit Elementen der III. Gruppe

a) Borverbindungen

Carben-Analoge 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^[9, 10] oder mit Inertgas-Zusatz (Argon, Helium)^[11] :BCl frei, das absorptions- und emissions-spektrographisch identifiziert wurde. :BCl bildet sich ebenfalls durch UV-Entladung in BCl_3 ^[12, 12a] sowie bei

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

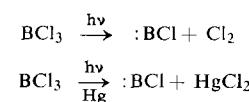
[10] E. Miescher, Helv. physica Acta 8, 279 (1935).

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

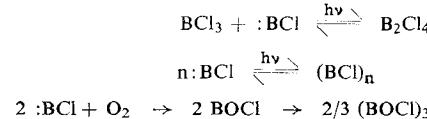
[12] D. Maeder, Helv. physica Acta 16, 503 (1943).

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

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

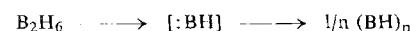


Das derart erzeugte :BCl hat eine Lebensdauer von $\approx 0,01$ sec^[12] und ist zur Einschiebung in die B-Cl-Bindung, zur Cyclopolymerisation^[13] und zur Oxidation^[12a] befähigt.



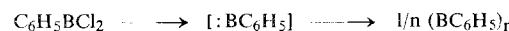
Urry et al.^[14] erhielten bei der spontanen Dismutierung von B_2Cl_4 , die auch über :BCl verlaufen dürfte, neben dem Cyclotetrameren $(BCl)_4$ stabile freie Radikale der Bruttoformel $(B_{1,0}Cl_{0,9-1,1})_n$ mit einem Molekulargewicht von 650–750. Sie liegen wahrscheinlich als Ketten $CIB-(BCl)_{n-2}-\dot{B}Cl$ 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^[15], 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^[1].

Auch die Umsetzung der Organobordichloride $RBCl_2$ mit Alkalimetallen dürfte über Carben-Analoge :BR verlaufen. So entsteht beispielsweise beim Kochen von $C_6H_5BCl_2$ mit Natrium, Kalium oder einer Kalium-Natrium-Legierung in Toluol oder Xylool das Polymer $(BC_6H_5)_n$ ($n = 9-12$)^[16], 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^[17].

b) Aluminiumverbindungen

Die Monohalogenide des Aluminiums : $AlHal$ bilden sich wie :BCl beim Durchleiten einer UV-Entladung in einer Wasserstoff-Entladungsrohre durch $AlBr_3$ -Dämpfe^[12], oder man erhält sie durch eine Hochfrequenzentladung in $AlCl_3$ -, $AlBr_3$ - oder AlI_3 -Dämpfen^[10]. Die Lebensdauer von : $AlBr$ beträgt ungefähr 0,01 sec^[12].

[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).

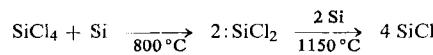
[17] O. M. Nefedow, A. A. Iwaschenko, M. N. Manakov, W. I. Schirjaew u. A. D. Petrov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1962, 367; O. M. Nefedow u. A. A. Iwaschenko, Doklady Akad. Nauk SSSR 156, 884 (1964); Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1965, 2209; O. M. Nefedow u. W. I. Schirjaew, Ž.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

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 Halogen-carbenen, welche leicht bei der Einwirkung starker Basen (ROM oder RLi) auf Halogenmethane entstehen^[4], können die Verbindungen :SiH₂ und :SiH₂²⁻ nicht aus H₂SiH₂, HSiH₃ oder SiH₄ 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 Polarisation der Bindungen Si—H und C—H (z.B. H—SiCl₃ und H—CCl₃), andererseits auf den stärkeren Ionencharakter der Si—Hal-Bindung zurückzuführen sein dürfte^[18]. 1952 fanden Wieland und Heise ein thermisches Verfahren zur Erzeugung von :SiH₂²⁻^[19]. Während CH₄ oder CCl₄ bei 800–900 °C in Kohlenstoff und Wasserstoff bzw. Chlor zerfallen, entsteht aus SiCl₄ bei 900 °C ein Gasgemisch, das ein intensives Absorptionsmaximum bei 3150 Å aufweist. Ähnliche Spektren zeigen SnCl₂ und PbCl₂ ($\lambda_{\text{max}} = 3100 \text{ Å}$). Aus diesen Beobachtungen und aus thermodynamischen Berechnungen folgerten die Autoren^[19], daß SiCl₄ unter Bildung von :SiCl₂ und Chlor zerfällt.

Auf ähnliche Weise wurde gezeigt^[19], daß :SiCl₂ bei hohen Temperaturen aus SiCl₄ und Silicium entsteht.



Die Bildung eines Gemisches niederer Siliciumchloride, z.B. der mittleren Zusammensetzung SiCl_{2,61}, beim Erhitzen von Silicium mit Tetrachlorsilan auf ≈ 1000 °C beobachteten auch andere Autoren^[20]. Schäfer und Nickl^[21] stellten durch kinetische und thermodynamische Untersuchungen fest, daß die Reaktion von SiCl₄ mit Si bei 800 °C beginnt und reversibel ist. Bildungswärme und -entropie von gasförmigem :SiCl₂ betragen 29,9 kcal bzw. 71,1 cl bei 298 °K^[21]. Die intermediäre Bildung von :SiCl₂ liegt den meisten Hochtemperaturverfahren zur Herstellung von Chlorsilanen und Organochlorsilanen aus Si oder dessen Legierungen zugrunde^[22–24]. 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.

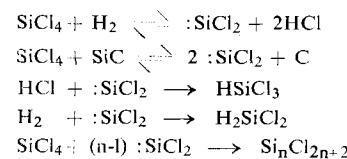
[21] H. Schäfer u. J. Nickl, Z. anorg. allg. Chem. 274, 250 (1963).

[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.

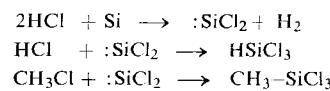
[24] J. Joklik u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. 29, 603, 834 (1964).

So beruht z.B. der Hochtemperaturprozeß zur Herstellung der Chlorsilane aus Carborund (SiC) und SiCl₄-Dämpfen, die mit einem Trägergas wie H₂ oder N₂ verdünnt sind, nach Schäfer^[22] auf folgenden Reaktionen:

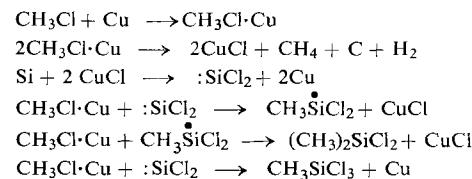


Zur Darstellung höherer Chlorsilane Si_nCl_{2n+2} muß man das Reaktionsgemisch abschrecken, da :SiCl₂ beim langsamen Abkühlen in Si und SiCl₄ dismutiert^[21].

Die „direkte“ Synthese von Trichlorsilan und Organochlorsilan aus Silicium und Chlorwasserstoff bzw. Organochloriden verläuft ebenfalls über :SiCl₂^[23, 24]. Aufgrund von Untersuchungen der Bildungsgeschwindigkeit von HSiCl₃ aus Si und HCl sowie des Einflusses von HCl-Zusätzen auf die „direkte“ Synthese von Methylchlorsilanen schlugen Joklik und Bažant^[24] folgendes Reaktionsschema vor:



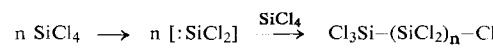
Bekanntlich erhält man bei der „direkten“ Synthese durch Zusatz von Kupfer zum Silicium sehr viel mehr Dialkyldichlorsilane und Alkyltrichlorsilane^[23]. Diese katalytische Wirkung führen Golubzow, Andrianow und Mitarbeiter^[23] darauf zurück, daß sich in der Reaktionszone Kupfer(I)-chlorid bildet, welches seinerseits mit dem Silicium :SiCl₂ liefert, das sich dann in die Organochlorsilane umwandelt:



Die Gültigkeit des angeführten Schemas wird bestätigt durch die Zunahme der Ausbeute an (C₂H₅)₂SiCl₂ aus C₂H₅Cl und Silicium bei geringen Zusätzen von CuCl (≈ 2 %) zum Silicium und umgekehrt durch die Erhöhung der Ausbeute an C₂H₅SiCl₃ beim Zusetzen größerer Mengen von CuCl (≥ 2 %)^[24].

Die Möglichkeit der Bildung von :SiCl₂ unter den Bedingungen der „direkten“ Synthese (330–400 °C) wurde durch thermodynamische Berechnungen erhärtet^[23, 25]. :SiCl₂ ließ sich in den gasförmigen Umsetzungsprodukten von Si mit CuCl bei 180–200 °C massenspektrometrisch nachweisen^[25]. Nach thermodynamischen Berechnungen und kinetischen Bestimmungen tritt :SiCl₂ auch bei der Darstellung von Si durch Reduktion von Tri- und Tetrachlorsilan mit Wasserstoff bei 1000–2000 °K^[26] als Zwischenprodukt auf.

Während Carbene leicht Dimere bilden, wird keine Dimerisierung von :SiCl₂ beobachtet, das in Abwesenheit von Akzeptoren telomerisiert oder polymerisiert. So gewannen Schwarz et al.^[27] z.B. Si₁₀Cl₂₂, Si₂₀Cl₄₂ und Si₂₅Cl₅₂ durch Zersetzung von SiCl₄ in einer Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre bei 1000–1250 °C.



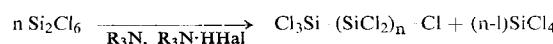
[25] W. I. Zubkow, M. W. Tichomirowa, K. A. Andrianow u. S. A. Golubzow, Doklady Akad. Nauk SSSR 159, 599 (1964).

[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 SiCl_4 , sondern auch 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 $1150\text{--}1250^\circ\text{C}$ aus SiCl_4 in einer Wasserstoffatmosphäre hinweist [27, 28].

Ähnliche Polychlorsilane der Zusammensetzung $\text{SiCl}_{2.05\text{--}2.30}$, die auch als Telomerisationsprodukte von $:\text{SiCl}_2$ und SiCl_4 oder Si_2Cl_6 aufzufassen sein dürften, bilden sich aus Hexachlorsilan in Gegenwart von Trimethylamin oder Trimethylammoniumhalogeniden bei $80\text{--}100^\circ\text{C}$ [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 Si_2Cl_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 $\text{RSiCl}_2\text{--SiCl}_3$ (R: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 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. AgNO_3 und 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 LiAlH_4 führte zu polymerem Silylen ($\text{SiH}_2)_n$, die Alkylierung mit Alkylmagnesiumbromiden zu Polydi-alkylsilylenen ($\text{SiR}_2)_n$, (R:CH_3 , C_2H_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 $\text{Si(OH)}_{2.2}$.

Siliciumdifluorid kann ähnlich wie $:\text{SiCl}_2$ und $:\text{SiBr}_2$ dargestellt werden. Man leitet SiF_4 -Dämpfe bei 1150 bis 1200°C im Hochvakuum (Restdruck $0.04\text{--}0.2$ Torr) [35, 36] durch ein mit Siliciumpulver gefülltes Quarzrohr. $:\text{SiF}_2$ ist auch aus Carborund (SiC) oder Calciumsilicid (CaSi_2) zu erhalten. Monomeres Siliciumdifluorid liegt bei -196°C vor. Oberhalb -80°C polymerisiert es zu

[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. Schwarzmüller, 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).

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

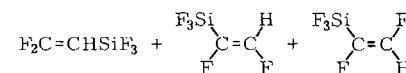
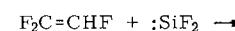
Das auf diese Weise dargestellte Siliciumdifluorid enthält jedoch im monomeren und polymeren Zustand nach Schmeisser und Ehlers [37] beträchtliche Mengen Sauerstoff (≈ 0.3 Atome pro Si-Atom), welcher vom Quarz abgegeben wird. Völlig sauerstofffreies $:\text{SiF}_2$ bildet sich durch Pyrolyse (700°C) von Hexafluorodisilan im Hochvakuum [37]:



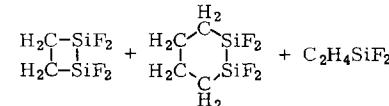
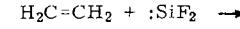
Polymeres $(\text{SiF}_2)_n$ erhält man auch bei der Einwirkung von Magnesium auf Dibromdifluorsilan in Äther [38]. Hier ist die intermediäre Beteiligung von freiem $:\text{SiF}_2$, in Analogie zu ähnlichen Reaktionen von CF_2Br_2 und CF_3Br [39], durchaus wahrscheinlich.

Bei $200\text{--}400^\circ\text{C}$ entstehen aus dem polymeren $(\text{SiF}_2)_n$ im Vakuum alle Perfluorsilane von 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 SiH_4 bis mindestens Si_6H_{14} sowie viel Wasserstoff [36].

$:\text{SiF}_2$ gibt mit BF_3 oder 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.



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).

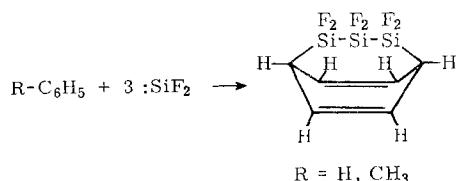
[38] M. Schmeisser, Angew. Chem. 66, 713 (1954).

[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).

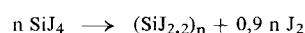
[39b] J. C. Thompson, J. L. Margrave u. P. L. Timms, Chem. Commun. 1966, 566.

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

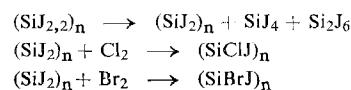


Bei IR-spektroskopischen Untersuchungen an Siliciumdifluorid und seinen Reaktionsprodukten mit BF₃, O₂, CO und NO in Ar- und Kr-Matrizen bei 20–50 °K ließ sich eine reaktionsfähige Einheit, wahrscheinlich (SiF₂)₂, nachweisen [39d].

Polymeres Siliciumdijodid, (SiJ₂)_n, einen festen, amorphen, gelbroten Stoff, gewannen Schmeißer und Friederich [40] beim Überleiten von SiJ₄ über Silicium im Hochvakuum bei 800–900 °C (Ausbeute ≈ 1%). Ein ähnliches Polymer, (SiJ_{2,2})_n, das aber in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde mit einer Ausbeute von 60–70 % beim Durchleiten einer Glimmentladung durch SiJ₄-Dämpfe im Hochvakuum erhalten [40].



Im Hochvakuum bei 220–230 °C wandelt sich (SiJ_{2,2})_n in (SiJ₂)_n um, aus welchem mit Chlor oder Brom in Benzol bei –30 bis +25 °C polymere Siliciumdihalogenide mit verschiedenen Halogenen dargestellt werden können [40]:



Das benzollösliche (SiJ₂)_n dürfte sich auch bei der Pyrolyse von SiJ₄ im Hochvakuum bei 800–900 °C bilden [40].

Hochtemperaturreaktionen der Siliciumtetrahalogenide mit elementarem Silicium sowie die pyrolytische Zersetzung der Hexahalogensilane Si₂Hal₆ oder Tetrahalogensilane SiHal₄ sind allgemeine Verfahren zur Darstellung der Siliciumhalogenide :SiHal₂. Im Gegensatz zu :SiHal₂ kann Dichlorcarben nicht aus CCl₄ und Aktivkohle bei 1200–1300 °C im Hochvakuum hergestellt werden [41]. Kinetische Untersuchungen dieser Reaktion mit Hilfe der Massenspektrometrie zeigen, daß :CCl₂ dabei auch nicht intermediär auftritt [42].

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 HSiCl₃ und H₂ die Telomere Si₅Cl₁₂ und Si₆Cl₁₄ dargestellt [43]. Wenn SiCl₄ und H₂ im Vakuum durch eine Glimmentladung (10000 V) zwischen Al-Elektroden geleitet werden, bilden sich die festen Polymeren (SiCl₂)_n und (SiH₂)_n [43a]. Bei der Blitzlichtphotolyse von H₃SiCl oder H₃SiBr lassen sich im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zwischen 6000 und 4100 Å die Bruchstücke :SiHCl bzw. :SiHBr nachweisen [44].

[39d] J. M. Bassler, P. L. Timms u. J. L. Margrave, Inorg. Chem. 5, 729 (1966).

[40] M. Schmeisser u. K. Friederich, Angew. Chem. 76, 782 (1964), Angew. Chem. internat. Edit. 3, 699 (1964).

[41] M. Schmeisser, H. Schröter u. H. Schilder, Chem. Ber. 95, 1648 (1962).

[42] D. R. Bidinosti u. R. F. Porter, J. Amer. chem. Soc. 83, 3737 (1961).

[43] A. Besson u. L. Fournier, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 251, 2987 (1960); siehe auch ibid. 150, 1118 (1910) u. [1].

[43a] R. Schwarz u. G. Pietsch, Z. anorg. allg. Chem. 232, 249 (1937).

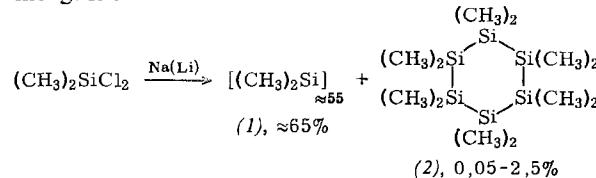
[44] G. Herzberg u. R. D. Verma in: Symposium Molecular Structure and Spectroscopy, Columbus, Ohio, 1963, S. 49; vgl. auch [1, 12, 13].

Organische Verbindungen des zweiwertigen Siliciums und ihre Polymere gewinnt man im Gegensatz zu den Halogenverbindungen durch Umsetzung mit Metallen. Kipping et al. [45] erhielten Polymer [(C₆H₅)₂Si]_n aus Diphenyldichlorsilan mit flüssigem Natrium ohne Lösungsmittel oder in siedendem Toluol oder Xylo. Später stellten Gilman et al. [46] fest, daß diese Produkte, die sich auch bei der Umsetzung von (C₆H₅)₂SiCl₂ mit Natrium, Lithium oder Magnesium in Tetrahydrofuran bilden, im wesentlichen ein Gemisch der Cyclopolymeren [(C₆H₅)₂Si]_n mit n = 4 [47], 5, 6 und > 6 sind.

Ihre Bildung kann nach unserer Meinung auf die Cyclopolymerisation des intermediately entstehenden Diphenylsilylens zurückgeführt werden, das zum Unterschied von Diphenylcarben (das sich z. B. aus (C₆H₅)₂CCl₂ und Lithium bildet [17]) nicht dimerisieren kann. Der kürzlich von Gilman [48] unternommene Versuch, aus (C₆H₅)₂SiCl₂ und Lithium gewonnenes (C₆H₅)₂Si: durch dessen Anlagerung an Cyclohexen zu identifizieren, blieb jedoch erfolglos [49].

Ähnlich wie (C₆H₅)₂SiCl₂ reagieren auch andere Diaryldichlorsilane mit Natrium, z. B. (p-CH₃-C₆H₄)₂SiCl₂ [50] sowie Diphenylphenoxychlorosilan [51].

Auch Dialkyldichlorsilane setzen sich mit Alkalimetallen um. So führt die Reaktion von (CH₃)₂SiCl₂ sowohl mit flüssigem Natrium in Benzol bei 115–200 °C und ≈ 16 atm [52] als auch mit Lithium in Tetrahydrofuran bei 250 °C und 50 atm [53] zum Polymer [(CH₃)₂Si] ≈ 55 (1), dem Dodecamethyl-cyclohexasilan (2) [54] beigegeben ist.



Das in organischen Lösungsmitteln unlösliche Polydimethylsilylen [(CH₃)₂Si]_n (1) und das Cyclohexasilan (2) [54] wurden mit einer Gesamtausbeute von 90–97%

[45] F. S. Kipping u. J. E. Sands, J. chem. Soc. (London) 119, 830, 848 (1921); F. S. Kipping, ibid. 123, 2590, 2598 (1923); 125, 2291 (1924); 1927, 2719; F. S. Kipping u. H. E. Murray, ibid. 1929, 360.

[46] H. Gilman u. G. L. Schwebke, Advances organometal. Chem. 1, 89 (1964); dort weitere Literatur.

[47] Octaphenylocotetrasilan dürfte das Primärprodukt dieser Reaktionen sein (s. [39]). Nach E. Hengge, H. Reuter u. R. Petzold [Z. Naturforsch. 18b, 425 (1963)] existiert es in zwei stereoisomeren Formen.

[48] H. Gilman u. D. J. Peterson, J. Amer. chem. Soc. 87, 2389 (1965).

[49] Auch Mono- und besonders Diarylcarbene zeigen bei elektrophilen Anlagerungen an Doppelbindungen eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit, siehe z. B. [5, 17]. Es gelingt auch nicht, Diphenylcarben (aus (C₆H₅)₂CCl₂ und Li in Tetrahydrofuran) bei –10 bis 30 °C an Cyclohexen anzulagern [O. M. Nefedow u. W. I. Schirjaew, Ž. obšč. Chim., im Druck.]

[50] A. R. Steele u. F. S. Kipping, J. chem. Soc. (London) 1929, 2545; dort weitere Literatur.

[51] F. S. Kipping, J. chem. Soc. (London) 1927, 2728.

[52] C. A. Burkhardt, J. Amer. chem. Soc. 71, 963 (1949).

[53] E. Hengge u. H. Reuter, Naturwissenschaften 49, 514 (1962).

[54] Nach [53, 60] ändert (2) bei 74 °C die Kristallform und sublimiert oberhalb 120 °C, Fp ≈ 140 °C. In den Arbeiten [57, 58] ist jedoch ein Fp 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).

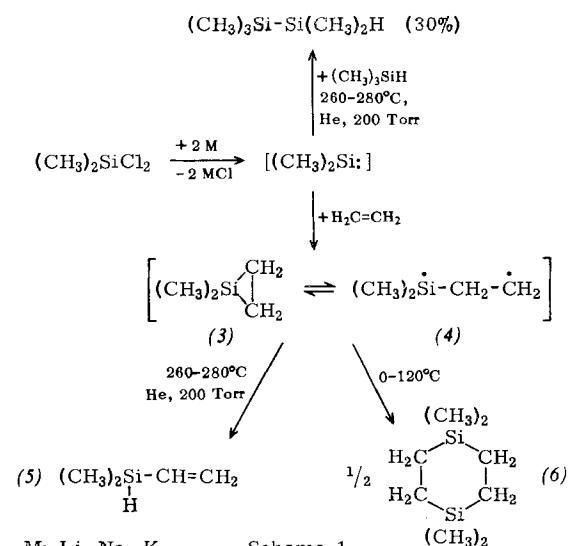
auch durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ mit Lithium oder Natrium in Tetrahydrofuran unter Normaldruck zwischen -60 und $+70^\circ\text{C}$ hergestellt [55-59]. Dabei werden lineare und cyclische Polymere im Verhältnis von 9:1 bis 1:3 (in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen) erhalten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

Ähnliche Produkte – das in organischen Lösungsmitteln unlösliche Polymer $[(C_2H_5)_2Si]_n$ neben einem kristallinen Cyclopolymer der wahrscheinlichen Zusammensetzung $[(C_2H_5)_2Si]_6$ oder salbenartigen oder flüssigen Polymeren der allgemeinen Formel $[(C_2H_5)_2Si]_n$ – bilden sich bei der Reaktion von $(C_2H_5)_2SiCl_2$ mit Lithium in Tetrahydrofuran^[56, 58, 59] oder Natrium in siedendem Xylo^[61] oder Toluol bei Zugebung von Äthylacetat^[62].

In Analogie zu den Reaktionen der Halogenmethane mit Lithium oder Lithiumalkylen, bei denen Carbene entstehen^[63], wird $[R_2Si:]$ als Zwischenstufe bei der Umsetzung der Dialkyldichlorsilane mit Lithium oder Natrium angenommen^[55, 56, 58, 59].



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



[55] O. M. Nefedow, M. N. Manakov u. A. D. Petrow, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1961, 1717; 1962, 1228.

[56] O. M. Nefedow, M. N. Manakov 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

[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).

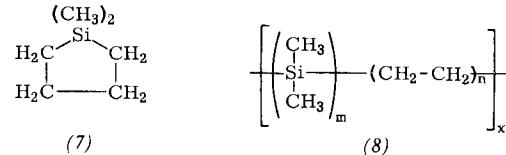
[61] Brit. Pat. 671 774 (7. Mai 1952); Chem. Abstr. 46, 8895 (1952).
[62] A. D. Petrow, W. F. Mironow u. W. G. Gluchowzew, Ž. obšč.

[63] Siehe [17, 5], besonders [39], sowie O. M. Nefedow u. R. N.

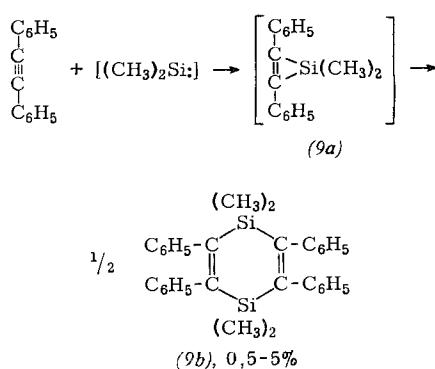
Schafran, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1965, 538. Wie kürzlich gezeigt wurde [G. Köbrich, K. Flory u. W. Drischel, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 513 (1964); W. T. Miller u. D. M. Whalen, J. Amer. chem. Soc.

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

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) mittels Äthylen und Dimethylsilylen stabilisieren. Man erhält 1,1-Dimethyl-1-silacyclopantan (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^{[5,6] [**]}, isomerisieren Dimethyl- und andere Dialkylsilylene in ähnlicher Weise überhaupt nicht oder höchstens zu 5%^[57–59,65].



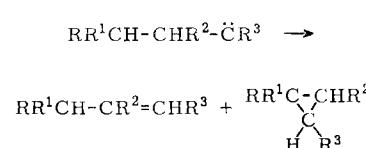
86, 2089 (1964)], sind den $R_2Si(Li)Cl$ ähnliche Verbindungen des Kohlenstoffs, z.B. $LiCHCl_2$ und $LiCCl_3$, lediglich bei sehr tiefen Temperaturen stabil [unterhalb $-60^\circ C$, in der Regel von -110 bis $-115^\circ C$].

[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 α,ω -dichlorsubstituierten Di- und Trisilanen (1–1,5%); siehe [58]; vgl. S. M. Kharlamov et al., Zhur. Org. Khim., 33, 3274 (1997).

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

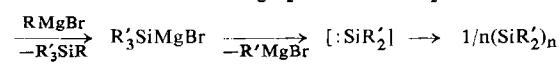
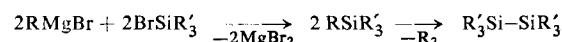
[66] O. M. Nefedow u. M. N. Manakov, Angew. Chem. 76, 276 (1964). Angew. Chem., internat. Edit. 3, 226 (1964).

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



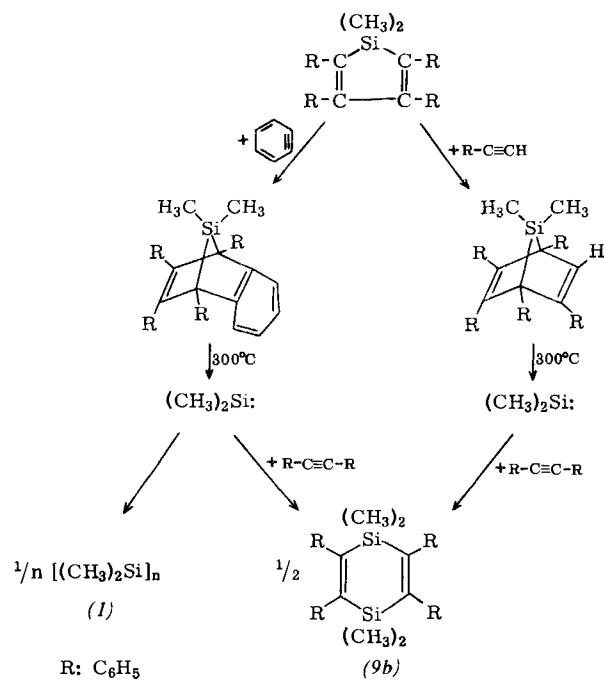
Eine Beteiligung von Dimethylsilylen wird auch bei der Bildung des ungesättigten Heterocyclus (9b)^[67] aus Tolan, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und Natrium im siedenden Xylool angenommen^[8, 68, 69].

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



R: sek.-C₄H₉, tert.-C₄H₉; R': Br oder R.

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 (I) 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. struktur. Chim. 6, 476, 571 (1965).

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

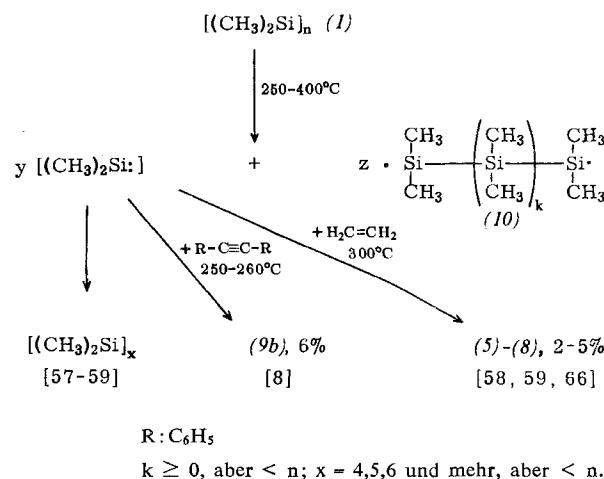
[69] F. Johnson, R. S. Gohlke u. W. A. Nasutavicus, J. organometal. Chem. 3, 233 (1965).

[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 $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_x$.



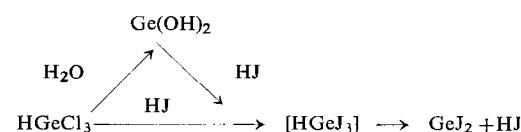
b) Germaniumverbindungen

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 GeJ₂ im Brucitgitter, Fp = 48,5 °C. Festes GeF₂ ist orthorhombisch, Fp = 111 °C.

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



Darüberhinaus entsteht GeJ₂^[73] beim spontanen Zerfall des instabilen Trijodgermans, welches durch Austauschreaktionen aus HGeCl₃ oder dessen Äther-Addukten^[74] hergestellt wird.



Trotz seiner Stabilität geht monomeres GeJ₂, wenn auch unter relativ scharfen Bedingungen, viele Reaktionen ein, die für labile Carbene und ihre Analoga charakteristisch.

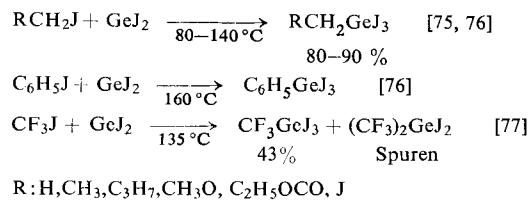
[*] Bei stabilen Carben-Analogen (z.B. GeJ₂ und SnCl₂) und anderen stabilen Verbindungen mit freiem Elektronenpaar (z.B. R₃N und R₃P) wird hier in den chemischen Formeln das Elektronenpaar weggelassen.

[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.

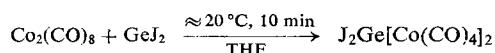
[74] O. M. Nefedow, S. P. Kolesnikow u. W. I. Schejtschenko, Angew. Chem. 76, 498 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 508 (1964); Doklady Akad. Nauk SSSR 162, 589 (1965).

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

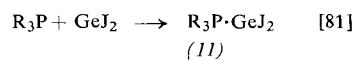


Ähnlich reagieren :SiCl₂^[78] und die Carbene, insbesondere Methylen^[79, 80], mit organischen Halogenverbindungen.

Germaniumdijodid setzt sich leicht auch mit Octacarbonyl-dikobalt um^[80a]:

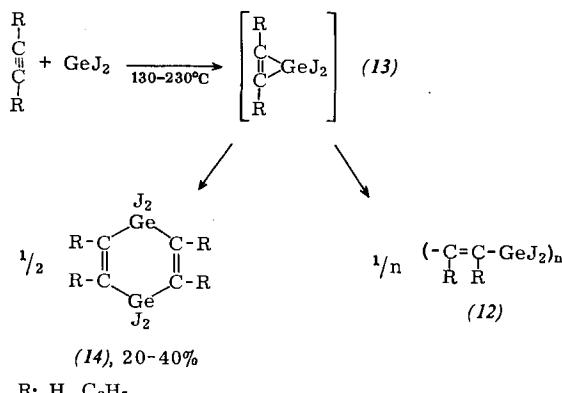


Darüber hinaus bildet GeJ₂ mit Trialkyl- und Triarylphosphinen bei etwa 130 °C Addukte (11), die formal Analoge der Phosphorane sind^[82].



R: Alkyl, Aryl

Ähnlich wie die Dihalogencarbene^[5, 83] kann GeJ₂ sich an CC-Dreifachbindungen anlagern^[8]. Die Germanacyclopentene (13), welche primär entstehen dürften, sind wie ihre Siliciumanalogen^[67] unbeständig und wandeln sich in stabile Heterocyclen (14) oder Polymere (12) um^[69, 84].



[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. hebdo. 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.

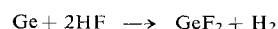
[83] R. R. Kostikow u. I. A. Djakonow, Ž. obšč. Chim. 34, 3845 (1964); E. V. Dehmlow, Tetrahedron Letters 1965, 2317.

[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.^[76] lagert sich Äthylen in statu nascendi (aus 1,2-Dijodäthan bei 150 °C im geschmolzenen Glas entwickelt) an GeJ₂ unter Bildung eines Polymers (CH₂–CH₂–GeJ₂)_n an.

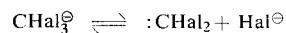
GeJ₂ lagert sich auch an Isopren und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien unter Bildung von 1,1-Dijod-3-methyl-1-germa-3-cyclohexen bzw. 1,1-Dijod-3,4-dimethyl-1-germa-3-cyclohexen an^[84a]. Die Reaktion mit Isopren gelingt in 3 Std. bei 60 °C, während die mit Dimethylbutadien exotherm verläuft.

Das stabile monomere Germaniumdifluorid wird durch Erhitzen von Germaniumpulver mit Fluorwasserstoff erhalten (225 °C, 16 Std., 93 % Ausbeute)^[85].



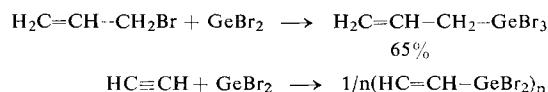
Darüber hinaus kann GeF₂ wie die Siliciumdihalogenide aus Germanium und Tetrafluorgerman bei $\geq 100^\circ\text{C}$ dargestellt werden^[86].

GeF₂ bildet leicht das GeF₃[⊖]-Ion und dessen Salze, z.B. CsGeF₃^[85]. Dies entspricht formell dem Gleichgewicht zwischen Dihalogencarben und Trihalogenmethyl-Anion^[4, 5]:



Es wird angenommen^[73], daß auch Germaniumdibromid in Lösung monomer vorliegt. Man erhält es durch Vakuum-Destillation einer HGeBr₃-Lösung in Bromwasserstoffsäure oder HBr/Äther in 56- bis 65-proz. Ausbeute.

GeBr₂ kann sich in polarisierte C-Halogen-Bindungen einschieben und an CC-Dreifachbindungen anlagern^[73]:



Mit Butadien bildet GeBr₂ bei Zimmertemperatur in 28-proz. Ausbeute 1,1-Dibrom-1-germa-3-cyclopenten (15a) – ein Produkt der formellen 1,4-Anlagerung^[87]. (15a)^[73] oder das Dichlorerivat (15b)^[74, 88, 89] bildet sich auch beim Durchleiten von Butadien durch Äther-Addukte des Tribrom- bzw. Trichlorgermans (16)^[74]. Das Dichlorerivat (15b) – allerdings neben 2-Butenyl-trichlorgerman – entsteht auch durch Umsetzung von Butadien mit Trichlorgerman^[88, 90]. Die

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

[85] E. L. Muettterties, 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].

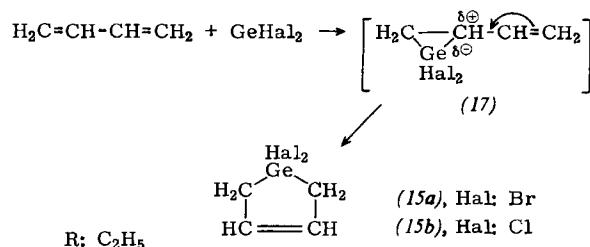
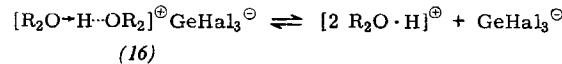
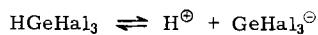
[87] Produkte der formellen 1,4-Anlagerung an 1,3-Butadien und Isopren entstehen auch bei Reaktionen mit anderen Carbenanalogien, z.B.: NH [R. Appel u. O. Büchner, Angew. Chem. 74, 430 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 332 (1962)] und Carbenen, z.B.: CH₂ und :CCl₂ [V. Franzen, Chem. Ber. 95, 571 (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. Kolesnikov, A. S. Chatschaturian u. A. D. Petrov, Doklady Akad. Nauk SSSR 154, 1389 (1964).

[89] O. M. Nefedow u. S. P. Kolesnikov, 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).

Bildung der Germaniumdihalogenide aus Trihalogen-germanen und besonders deren Äther-Addukten (16) ist auf die starke Polarisation dieser Verbindungen zurückzuführen [74, 89, 91].

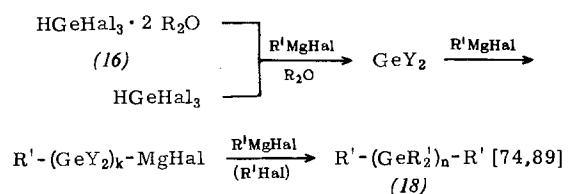


Neben der Isomerisierung zum stabilen (15) bildet der intermediär entstehende instabile Heterocyclus (17) Oligomere und Polymere mit Einheiten ($\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{GeHal}_2$)^[88, 89, 92].

Trihalogengermane und ihre Äther-Addukte reagieren auch mit anderen konjugierten Dienen zu ähnlichen Verbindungen [92, 90].

Die Äther-Addukte (16) erweisen sich auch bei vielen anderen chemischen Reaktionen als Quelle carbenanaloger Verbindungen [74, 89, 90]. Insbesondere führt die Hydrolyse von (16) (und von HGeHal₃) zu GeO oder Ge(OH)₂. Bei der Einwirkung magnesium- und lithiumorganischer Verbindungen kommt es zu der für Carbene und ihre Analoga charakteristischen Telomerisation der Germaniumdihalogenide oder ihrer Alkylierungs-(Arylierungs-)Produkte.

Beispielsweise erhält man aus den Addukten (16) und Grignard-Verbindungen die Polymere (18).



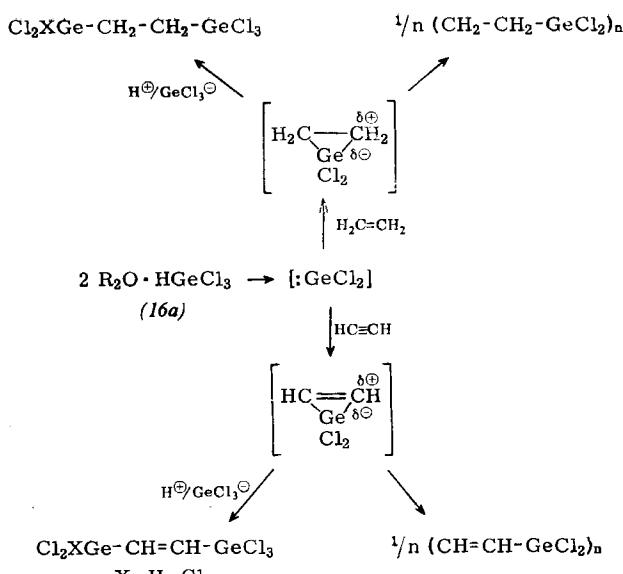
R: C₂H₅; R': Alkyl oder Aryl; Y: Cl, Br, Alkyl oder Aryl;
Hal: Cl, Br.

Die Telomere (18) bilden sich auch aus GeJ_2 und $\text{R}'\text{MgHal}$ oder $\text{R}'\text{Li}$ [74, 89]. Der „carbenähnliche“ Charakter der Trihalogengermane und besonders ihrer Äther-Addukte (16) zeigt sich an ihrer stark reduzierenden Wirkung gegenüber anorganischen Oxidsalzen und aromatischen Nitroverbindungen [74, 89].

Das intermediäre Auftreten von GeCl_2 wird auch bei den Reaktionen der Trichlorgerman-Ätheraddukte (*16a*) mit Äthylen und Acetylen angenommen^[74, 89, 92]. Mit anderen Olefinen entstehen aus HGeCl_3 in Äther ebenfalls Polymere mit GeCl_2 -Gruppen in der Hauptkette^[92].

[91] Vgl. Verfahren zur Herstellung von :CHal₂ durch alkalische Hydroyse von HCHal₂, [4–6].

[92] O. M. Nefedow u. S. P. Kolesnikow, Vysokomolekuljarnye Soedinenija 7, 1857 (1965).



Ersprechend der Darstellung von GeBr₂ und GeJ₂ kann Germaniumdichlorid aus HGeCl₃^[94] oder dessen Äther-Addukt^[74, 89] erhalten werden, jedoch lediglich in polymerer Form. (GeCl₂)_n ist ein fester Stoff mit einer Zersetzungstemperatur von ≈ 140 °C. (GeCl₂)_n und die monomeren Germaniumdihalogenide sowie ihre Äther-Addukte lösen sich leicht unter Bildung der Trihalogen-germane in Salzsäure^[74, 89, 95]. Germaniumdichlorid, wahrscheinlich auch in der polymeren Form, bildet sich beim Überleiten von GeCl₄-Dämpfen über Germanium-pulver bei 350–430 °C^[95].

Die Chlorierung von $(\text{GeCl}_2)_n$ führt zu GeCl_4 , die Hydrolyse zu GeO , die Einwirkung von H_2S zu GeS . Beim Erhitzen bilden sich Subchloride wie $(\text{Ge}_2\text{Cl}_3)_n$ und $(\text{GeCl})_n$ oder sogar Ge und GeCl_4 [74, 95].

Monomeres GeCl_2 in Form seines Dioxan-Komplexes $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{GeCl}_2$ bildet sich beim Vermischen von Trichlorgerman mit Dioxan [95a]. Dieser Komplex reagiert mit 1,3-Dienen, Alkinen, Benzylchlorid und anderen Verbindungen ebenso wie stabile Germanium-dihalogenide und Äther-Addukte der Trihalogengermane. GeF_2 bildet mit Dioxan einen ähnlichen Komplex ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{GeF}_2$, $x = 0.92-0.95$) [85].

Zum Unterschied von GeF_2 , GeBr_2 und GeJ_2 sind Verbindungen des zweiwertigen Germaniums, die Wasserstoff oder organische Substituenten enthalten, im monomeren Zustand instabil. $:\text{GeH}_2$ und $:\text{GeR}_2$ werden in der Regel thermisch oder über metallorganische Verbindungen dargestellt. So führt z. B. die Pyrolyse der Germaniumwasserstoffe Ge_4H_{10} und Ge_5H_{12} oberhalb 100 °C zum Germylen, $:\text{GeH}_2$, das dann polymerisiert [96]. Außerdem kann man $:\text{GeH}_2$ und $(\text{GeH}_2)_n$ durch Reaktion von Brombenzol mit NaGeH_3 unter-

[93] O. M. Nefedow, S. P. Kolesnikow u. N. N. Machowa, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1964, 2224; dort weitere Literatur.

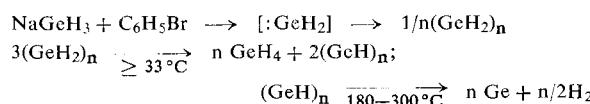
[94] C. W. Moulton u. J. G. Miller, J. Amer. chem. Soc. 78, 2702 (1956).

[95] L. M. Dennis u. H. L. Hunter, J. Amer. chem. Soc. 51, 1151 (1929).

[95a] S. P. Kolesnikow, W. I. Schirjaew u. O. M. Nefedow, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1966, 584.

[96] E. Amberger, Angew. Chem. 71, 372 (1959); vgl. [1, 5, 15].

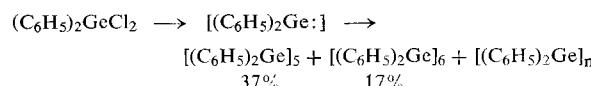
halb -33°C in Benzol darstellen [97]. NaGeH_3 wird aus GeH_4 und Natrium in flüssigem Ammoniak gewonnen.



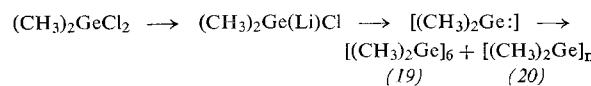
Das bei Zimmertemperatur stabile $(\text{GeH}_2)_n$ wurde auch durch Reduktion von Tetrachlorgerman mit LiAlH_4 in Äther hergestellt [98].

Dialkyl- und Diarylgermaniumdihalogenide R_2GeHal_2 reagieren mit Alkalimetallen ähnlich wie R_2SiHal_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 Xylool ein Cyclotetramer (35% Ausbeute) und ein Polymer (65% Ausbeute) mit höherem Molekulargewicht [99]. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über Diphenylgermanium.

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



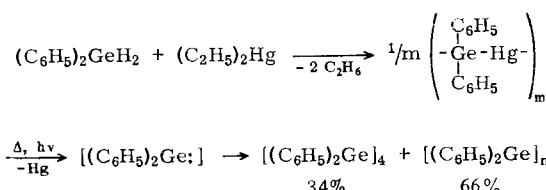
Ähnlich reagieren auch Dialkyldichlorgermane mit Alkalimetallen. So führt die Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ mit Lithium in Tetrahydrofuran zu Dodecamethylcyclohexagerman (19) und zu einem in den üblichen Lösungsmitteln unlöslichen Polymer (20) [56–59, 100].



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 $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ [58] sowie durch Anlagerung von $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}:$ an Äthylen [56, 58, 59, 66] 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 [58, 59]. 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 [101].

Ein Verfahren zur Darstellung von Polymeren des zweiwertigen Germaniums durch thermische oder photochemische Zersetzung polymerer Germanium-Quecksilberverbindungen ist beschrieben [102].

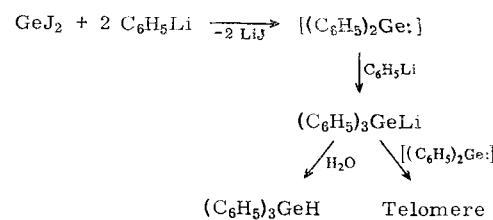


[97] S. N. Glarum u. C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 72, 5398 (1950).

[98] E. D. Macklen, J. chem. Soc. (London) 1959, 1984; dabei betrug die Ausbeute an GeH_4 lediglich 30%, während sich aus CCl_4 und SiCl_4 unter den gleichen Bedingungen nahezu quantitativ CH_4 bzw. SiH_4 bilden.

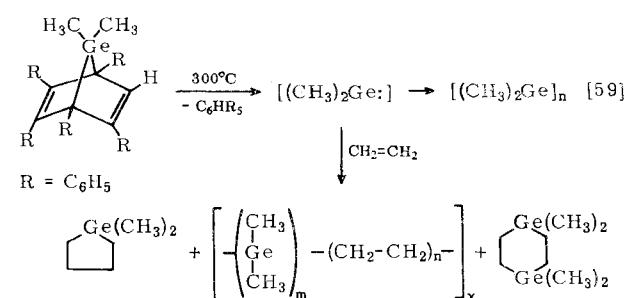
silber-Verbindungen beschrieben Neumann und Kühlein [99].

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 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 [102].



Jacobs [103] wies auf die Bildung von Diäthyl- und Di-n-butylgermanium bei der Einwirkung von Quecksilber-dialkylen R_2Hg auf 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 $(\text{R}_2\text{Ge})_n$ [57–59, 66] sowie Pyrolyse der Addukte von Phenylacetylen an Germacyclopentadiene erhalten [59].



c) Zinnverbindungen

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



Hal: Cl, Br, J

Zinndifluorid bildet sich bei Einwirkung von wasserfreiem Fluorwasserstoff auf Zinn [85] (8 Std. bei 200°C).

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

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

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

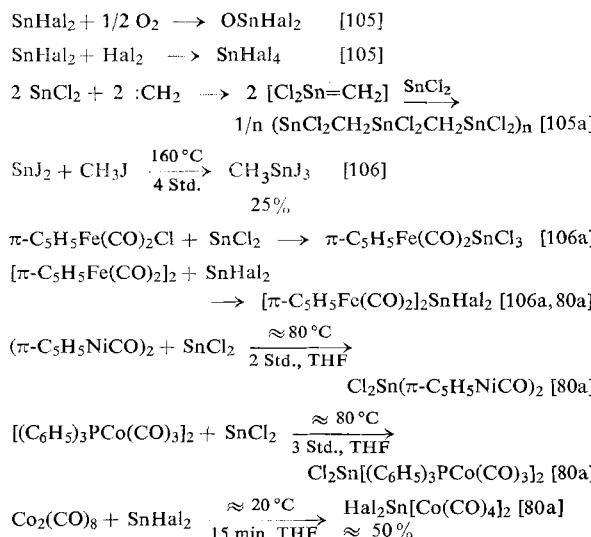
[102] F. Glockling u. K. A. Hooton, J. chem. Soc. (London) 1963, 1849; vgl. Umsetzung der Ätherate (16) mit Organometallverbindungen [74, 89].

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

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

Zinndijodid kann z.B. auch aus SnCl_2 und KJ dargestellt werden [104].

Der ungesättigte (carbenanaloge) Charakter der Zinndihalogenide zeigt sich bei vielen Anlagerungsreaktionen, die auch für Dihalogencarbene und andere Carbenanaloge charakteristisch sind.



SnCl_2 und SnBr_2 können Quecksilber aus dessen Di-alkyl- und besonders Diarylderivaten verdrängen [107]:

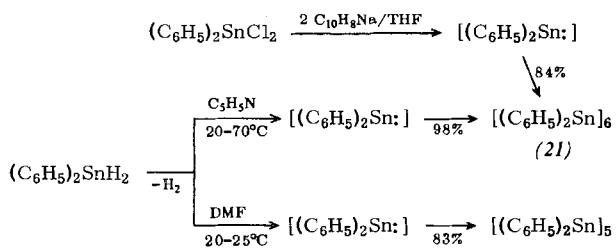


SnCl_2 und seine salzauren Lösungen sowie SnCl_2 -Äther-Addukte wirken gegenüber anorganischen Salzen, aromatischen Nitroverbindungen und Aziden stark reduzierend [93, 107, 108].

Über Darstellung und Eigenschaften der organischen Derivate des zweiwertigen Zinns berichteten Ingham et al. [109] sowie Neumann [110]. Dialkyl- und Diarylzinn sind wie ihre Silicium- und Germaniumanalogen lediglich in polymerer Form stabil [110], wenn auch früher eine gewisse Stabilität des monomeren Dialkylzinns und besonders des monomeren Diphenylzinns angenommen wurde [111]. Der polymere Charakter des Dibutylzinns und Diphenylzinns ließ sich kürzlich aus den Mössbauer-Spektren ableiten [112].

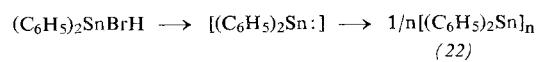
- [105] P. Pfeiffer, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1269 (1911).
- [105a] A. Ja. Jakubowitsch et al., Doklady Akad. Nauk SSSR 72, 69 (1950).
- [106] P. Pfeiffer u. I. Heller, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4618 (1904).
- [106a] F. Bonati u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1964, 179.
- [107] A. N. Nesmejanow u. K. A. Kozeschkow, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2496 (1930).
- [108] O. Dimroth et al., Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2376 (1907); 43, 2757 (1910); 50, 1534 (1917).
- [109] R. K. Ingham, S. D. Rosenberg u. H. Gilman, Chem. Reviews 60, 459 (1960).
- [110] W. P. Neumann, Angew. Chem. 75, 225 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 165 (1963).
- [111] Siehe z.B. E. Krause u. R. Becker, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 173 (1920); R. F. Chambers u. P. C. Scherer, J. Amer. chem. Soc. 48, 1054 (1926).
- [112] W. I. Goldanskij, W. Ja. Rotschew u. W. W. Chrapow, Doklady Akad. Nauk SSSR 156, 909 (1964).

Die besten Verfahren zur Darstellung von Cyclopolymeren des Diphenylzinns $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}]_n$ sind die katalytische Zersetzung von Diphenylzinndihydrid in Gegenwart von Aminen oder Amiden [110, 113] und die Einwirkung von Naphthalinnatrium auf Diphenylchlorstannans [113].

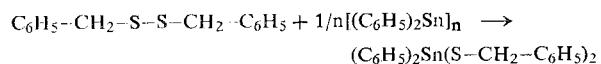


Durch katalytische Zersetzung der Diarylzinndihydride ließen sich Cyclohexamere von Di-p-tolyl-, Bis-p-äthoxyphenyl-, Bis-p-biphenylzinn sowie Di- α - und Di- β -naphthylzinn in hohen Ausbeuten erhalten [114].

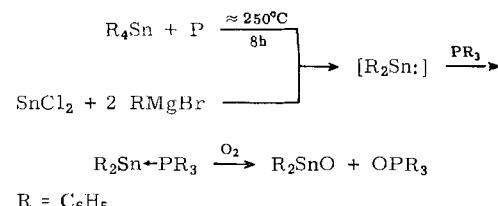
Das Cyclohexamer (21) bildet sich auch bei Einwirkung von Alkalimetallen, Zink oder Magnesium auf $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ in Tetrahydrofuran (Ausbeute 5–25%) [113]. Die Reaktion von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ mit SnCl_2 in Tetrahydrofuran führt jedoch zu Polymeren (22) mit $n = 13–14$, die ebenfalls cyclisch gebaut sein dürften [113]. Wie Fritz und Scheer [115] zeigten, bildet sich das Polymer (22) auch beim thermischen Dehydrobromieren des Diphenylbromstannans.



Die Cyclopolymeren (22) dürfen leicht völlig depolymerisieren. Sie sind nach ihren chemischen Eigenschaften typische Carbenanaloge. Insbesondere werden sie leicht durch Luftsauerstoff oder Wasserstoffperoxid zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnO}$ oxidiert. Sie lagern Schwefel und Halogene unter Bildung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnS}$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnHal}_2$ an und reduzieren AgNO_3 und HgCl_2 zu den Metallen [109, 113, 116]. Besonders charakteristisch ist die Fähigkeit des Diphenylzinns, sich in die S–S-Bindung des Dibenzyldisulfids einzuschieben [116]:



Ähnlich wie Carbene und andere Carben-Analoga (z.B. GeJ_2) bildet Diphenylzinn mit Triphenylphosphin einen leicht oxidierbaren Komplex $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [116a].



- [113] W. P. Neumann u. K. König, Liebigs Ann. Chem. 677, 1 (1964); dort weitere Literatur.

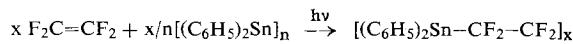
- [114] W. P. Neumann u. K. König, Liebigs Ann. Chem. 677, 12 (1964).

- [115] G. Fritz u. H. Scheer, Z. anorg. allg. Chem. 338, 1 (1965).

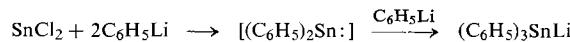
- [116] H. G. Kuivila u. E. R. Jakusik, J. org. Chemistry 26, 1430 (1961).

- [116a] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 19b, 168 (1964); vgl. [81, 82].

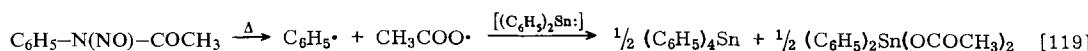
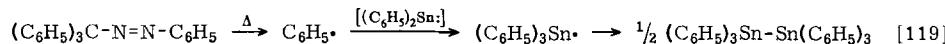
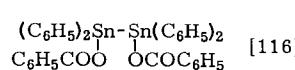
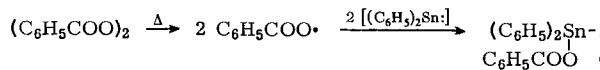
Diphenylzinn lagert sich auch an Verbindungen mit CC-Doppelbindungen an, z.B. an Tetrafluoräthylen [117]:



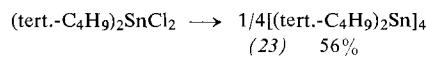
Diphenylzinn kann sich wie ein Carben in C-Li-Bindungen einschieben [109, 118]:



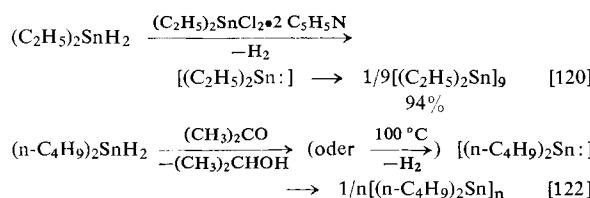
Die Neigung des polymeren Diphenylzinns zur Depolymerisation und der Biradikal-Charakter von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}:]$ werden durch die Anlagerung freier Radikale bestätigt [116, 119].



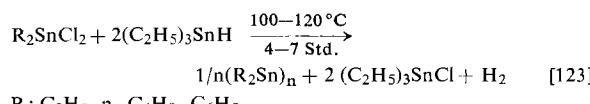
Dialkylzinn-Polymeres stellt man ähnlich wie polymeres Diarylzinn dar, z.B. durch Reaktion von Alkylmagnesiumhalogeniden und Alkyllithium mit Zinndihalogeniden [109, 110, 120] oder den Äther-Addukten $2\text{R}_2\text{O}\cdot\text{HSnCl}_3$ [89], durch Umsetzung von Dialkylzinndihalogeniden mit Alkalimetallen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



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



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).

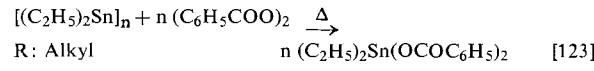
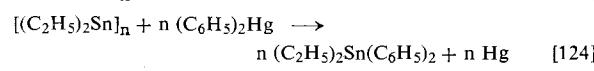
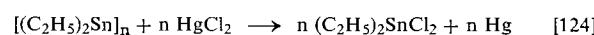
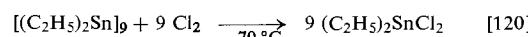
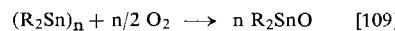
[119] G. A. Raszewski u. E. I. Fedotowa, Ž. obšč. Chim. 21, 1118 (1951).

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

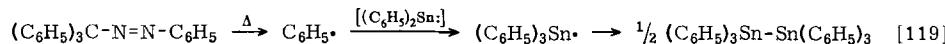
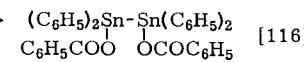
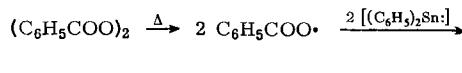
[121] W. V. Farrar u. H. A. Skinner, J. organometal. Chem. 1, 434 (1964); vgl. [70].

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

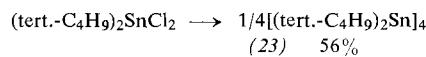
Ähnlich kann Äthylzinnbromid, allerdings auch in polymerer Form, aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnH}_2\text{Br}$ dargestellt werden [115].



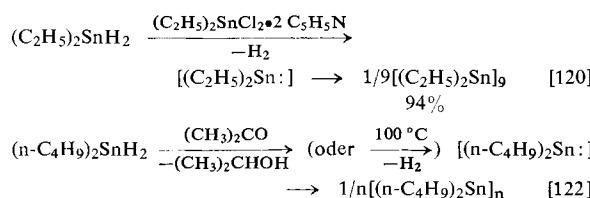
In ihren chemischen Eigenschaften sind die Zinndialkyle den polymeren Zinndiarylen sehr ähnlich.



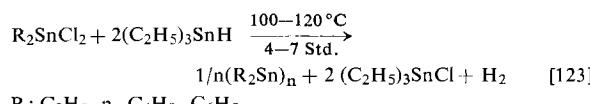
Dialkylzinn stellt man ähnlich wie polymeres Diarylzinn dar, z.B. durch Reaktion von Alkylmagnesiumhalogeniden und Alkyllithium mit Zinndihalogeniden [109, 110, 120] oder den Äther-Addukten $2\text{R}_2\text{O}\cdot\text{HSnCl}_3$ [89], durch Umsetzung von Dialkylzinndihalogeniden mit Alkalimetallen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



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



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).

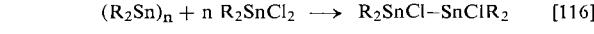
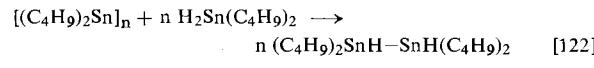
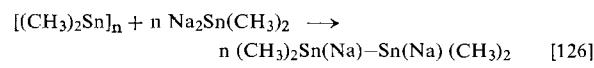
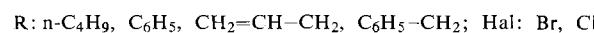
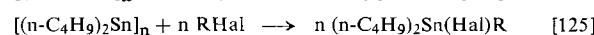
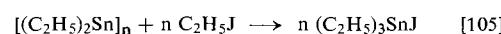
[119] G. A. Raszewski u. E. I. Fedotowa, Ž. obšč. Chim. 21, 1118 (1951).

[120] W. P. Neumann u. J. Pechhold, 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].

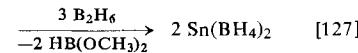
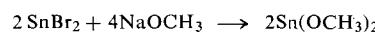
[122] H. G. Kuivila et al., J. Amer. chem. Soc. 83, 1246 (1961); 85, 1010 (1963).

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



R: Alkyl oder Aryl

Neben den Zinndialkenylen 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 SnCl_2 irreversibel unter Bildung von SnCl_4 anlagert, zerfällt PbCl_4 , auf ähnliche Art dargestellt, spontan unter Explosion wieder in PbCl_2 und Cl_2 [104].

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

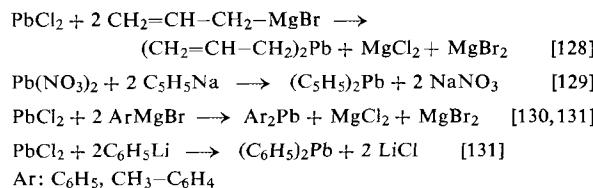
[124] A. N. Nesmejanow, K. A. Kotscheschkow u. W. P. Puzirewa, Ž. obšč. Chim. 7, 118 (1937).

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

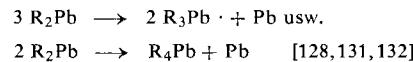
[126] C. A. Kraus u. W. N. Greer, J. Amer. chem. Soc. 47, 2568 (1925).

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

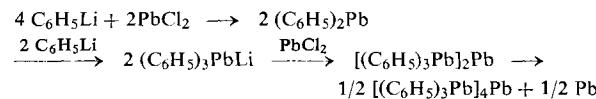
Organische Derivate des zweiwertigen Bleis bilden sich wahrscheinlich bei der Reaktion von Pb(II)-Salzen mit metallorganischen Verbindungen.



Die unter diesen Bedingungen entstehenden Verbindungen R_2Pb können in der Regel nicht isoliert werden, auch nicht in polymerer Form, da sie leicht weiter reagieren.



Reaktionen von PbCl_2 mit metallorganischen Verbindungen verwendet man zur Darstellung organischer Derivate des vierwertigen Bleis^[133], z. B.:



4. Carben-Analoge mit Elementen der V. Gruppe

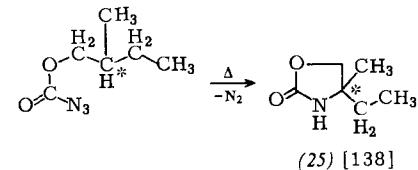
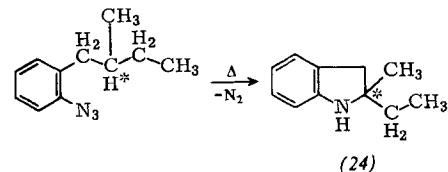
a) Stickstoffverbindungen

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].

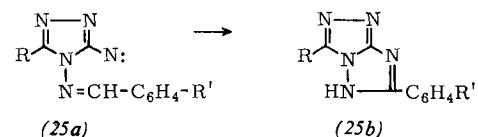
Von den späteren Arbeiten, die in den Übersichten^[134] bis^[136] noch nicht erwähnt wurden, sei nur eine Auswahl angeführt. Bei der Untersuchung inter- und intramolekularer Einschiebungsreaktionen der Imene in aliphatische C—H-Bindungen interessierten Richtung und Selektivität dieser Reaktionen, die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

- [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. Bindschadler u. H. Gilman, Proc. Iowa Acad. Sci. 48, 273 (1941); Chem. Abstr. 36, 1595 (1942).
- [132] L. C. Willemensens u. G. J. M. van der Kerk, J. organometal. Chem. 2, 271 (1964); dort weitere Literatur.
- [133] L. C. Willemensens 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).

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



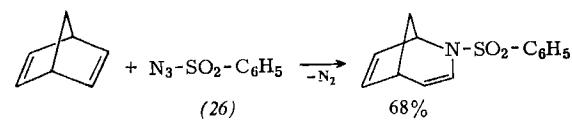
Eine intramolekulare Cyclisierung der Imene (25a), die bei der thermischen Zersetzung von 3-Azido-4-benzylidenamino-s-triazolen entstehen, führt zur Bildung der Triazolo-triazole (25b)^[138a].



R: H, CH₃, C₂H₅, C₆H₅; R': H, p-CH₃, p-CH₃O, p-Cl, o- und p-NO₂, o-N₃.

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

Phenyl-imen kann sich in die Al-C-Bindung einschieben^[139]. Es wirkt wie die Alkoxy carbonyl-imene gegenüber Alkoholen und Aldehyden dehydrierend und decarbonylierend^[140, 141]. Ungewöhnlich ist die Reaktion des Azids (26) mit Norbornadien, formell eine Einschiebung des Phenylsulfonyl-imens in eine C—C-Bindung^[142].



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

[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.

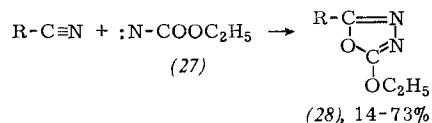
[140] R. Puttner u. K. Hafner, Tetrahedron Letters 1964, 3119.

[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.

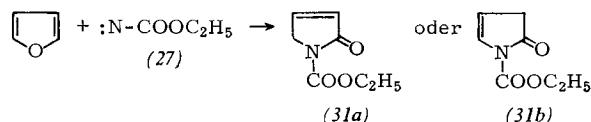
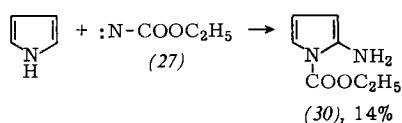
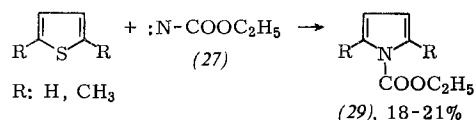
[142a] W. von E. Doering u. R. A. Odum, Tetrahedron 22, 81 (1966).

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

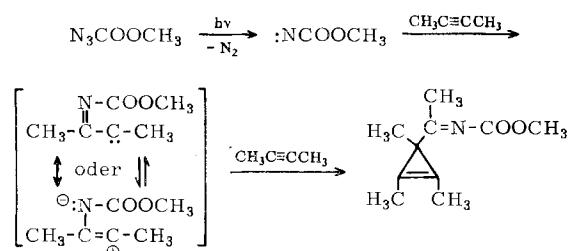


R: CH₃, iso-C₃H₇, C₂H₅O-CH₂-CH₂, CH₂=CH

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 Alkoxy carbonylimen 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 Isocyansäure (HNCO) entsteht, wurde von *Back* untersucht [145a]. Aus Aziden gewon-

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

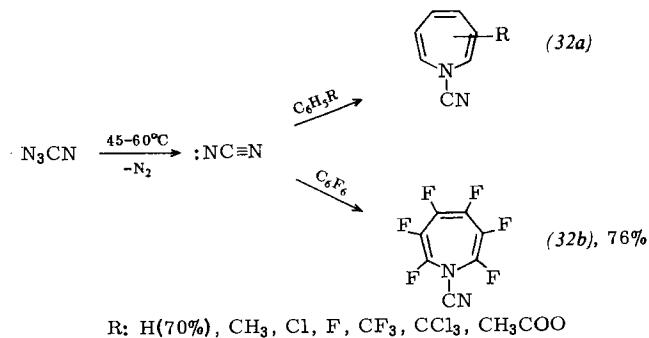
[144] K. Hafner u. W. Kaiser, Tetrahedron Letters 1964, 2185.

[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.

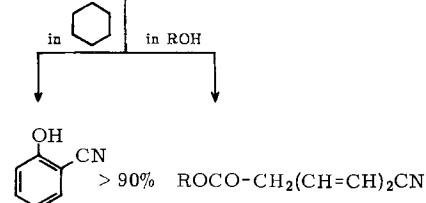
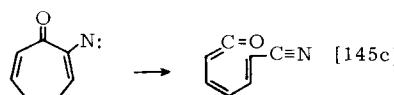
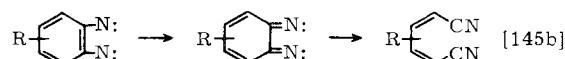
[144b] J. Meinwald u. D. H. Aue, J. Amer. chem. Soc. 88, 2849 (1966).

[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).



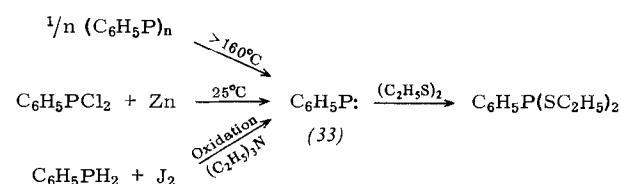
nene aromatische Imene isomerisieren intramolekular zu Nitrilen [145b, 145c].



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 Alkoxy carbonylimene, 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 Cyclopolymeren 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).

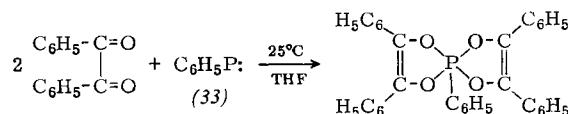
[146b] J. A. R. Coope et al., J. chem. Physics 42, 54 (1965).

[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].



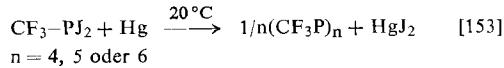
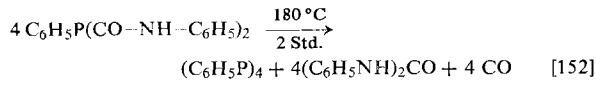
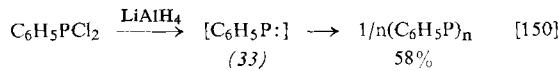
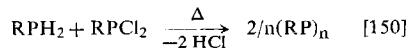
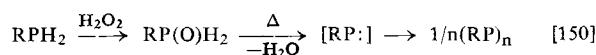
Die intermediäre Bildung organischer Derivate des einwertigen Phosphors RP: wird auch bei den Reaktionen der Aryl- oder Alkyldichlorphosphine mit Magnesium oder Lithium in Tetrahydrofuran angenommen. Dabei entstehen cyclische oder lineare Polymere (34) [150]:



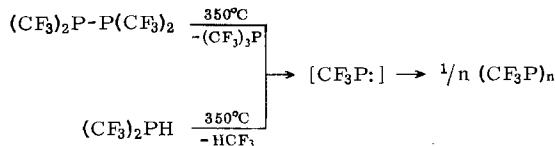
R: Alkyl oder Aryl; n=4 oder 5

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. Osterroth, 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).

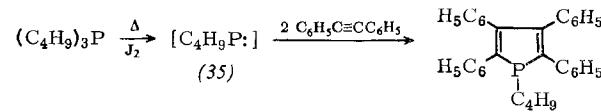
[150] W. A. Henderson, M. Epstein u. F. S. Seichter, J. Amer. chem. Soc. 85, 2462 (1963); dort weitere Literatur. Vgl. [63, 65, 66, 98]. Darstellung, Eigenschaften, Reaktionen und Struktur der Cyclopolypyphosphine s. auch A. H. Cowley, Chem. Reviews 65, 617 (1965).

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

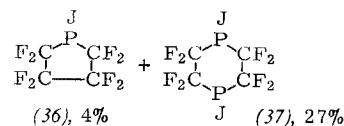
[152] H. Fritzsche, U. Hasserodt u. F. Korte, Angew. Chem. 75, 1205 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 64 (1964).

[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 $CF_3-PH\alpha_2$ an und werden von Sauerstoff zu $(CF_3-PO_2)_x$ oxidiert [153]. Die Organodifluorophosphine RPF_2 spalten bereits bei 20–40 °C ein Fluormolekül ab und wandeln sich dabei in die Carben-Analogen und anschließend in deren Cyclopolymeren um [154]. Butylphosphor (35), der sich an Alkine anlagert kann, bildet sich bei der katalytischen Spaltung des Tributylphosphins [69]:

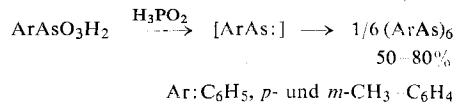


Schließlich könnte :PJ intermediär bei der Bildung der Heterocyclen (36) und (37) aus Tetrafluoräthylen, rotem Phosphor und Jod [155] auftreten.

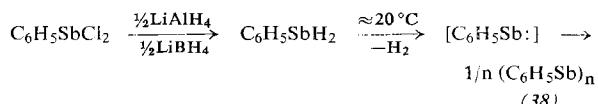


c) Arsen-, Antimon- und Wismut-Verbindungen

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



Das bei –196 bis –60 °C dargestellte Phenylstibin zerstetzt sich, ähnlich wie die Diorganzinndihydride, 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 $-(C_6H_5)Sb(O)$ -Einheiten. Zum Unterschied von (38) verhält sich polymeres Phenylwismut (39) gegenüber Sauerstoff und

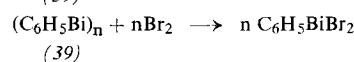
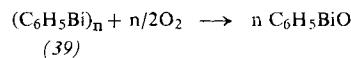
[154] W. N. Kulakowa, Ju. M. Zinowjew u. L. Z. Soborowskij, Ž. obšč. Chim. 29, 3957 (1959).

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

[156] G. M. Badger, R. J. Dreher 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 ₂ [158]	:CBF ₂ [159]	:O [160]	:S [161]	:Se [162]
H ₂ C=CH ₂	—	—	1,00	1,00	1,00
CH ₃ —CH—CH ₂	—	—	5,8	3,6	2,6
C ₂ H ₉ —CH=CH ₂	0,023	0,07	—	—	—
C ₂ H ₅ —CH=CH ₂	—	—	5,8	3,6	7,1
(CH ₃) ₂ C=CH ₂	1,00	1,00	25,0	—	44,7
trans-CH ₃ —CH=CH—CH=CH ₃	—	—	28,3	—	56,0
(CH ₃) ₂ C=CH—CH ₃	2,90	3,20	79,3	—	—
(CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	6,60	3,50	101,8	—	—
CH ₂ —CHCl	—	≤0,1	—	—	1,3

Die meisten Reaktionen des molekularen Sauerstoffs, Schwefels und Selens, 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-Bestrahlung ($\lambda = 2450\text{--}3700\text{ \AA}$) von N₂O und NO₂ 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).

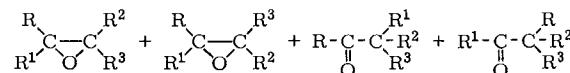
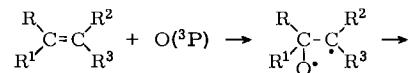
[160] R. J. Cvetanović, Adv. Photochem. 1, 115 (1963); dort weitere Literatur.

[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.

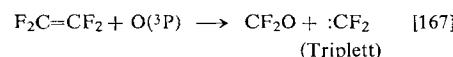
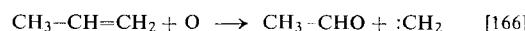
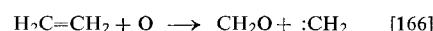
im Grundtriplettzustand (3P) befindet, reagiert mit Olefinen und Dienen wie ein Tripletcarben zu Epoxiden, Aldehyden oder Ketonen [164, 165].



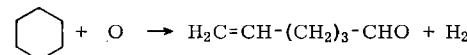
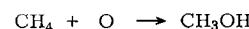
R, R¹, R² und R³: H, Alkyl oder Alkenyl

Bei der Bestrahlung des Stickstoffdioxids mit Licht der Wellenlänge 2288 Å erhält man jedoch ein angeregtes Sauerstoffatom (1D), 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(1D) an Olefine sowie auch die der Singulettcarbene verläuft stereospezifisch. Die Stereospezifität wird jedoch durch den Übergang O(1D) → O(3P) 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, Bor-trialkylen 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.

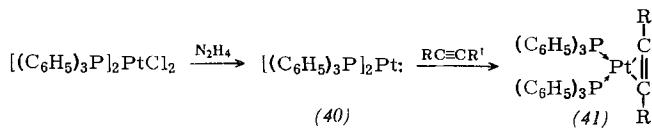
[167] D. Saunders u. J. Heicklen, J. Amer. chem. Soc. 87, 2088 (1965).

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

hergehende Depolymerisation der Se_x - und Te_x -Moleküle verlaufen. Se_x und Te_x reagieren auch mit Tetrafluoräthylen^[155], Olefinen und Acetylen^[180].

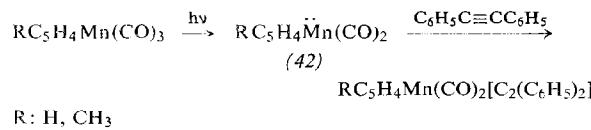
6. Übergangsmetall-Verbindungen mit carbenanalogen Eigenschaften

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].

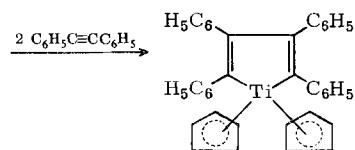
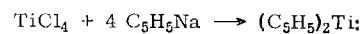


(40) bildet auch mit Olefinen^[181] instabile Anlagerungsprodukte.

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. 2500164 u. 2500167 (14. März 1950); Chem. Abstr. 44, 4670 (1950).

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

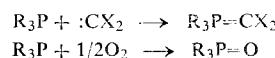
[182] W. Strohmeier, H. Laporte u. D. von Hobe, Chem. Ber. 95, 455 (1962).

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

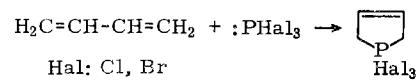
7. Carbenanaloge Eigenschaften anderer Verbindungen

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

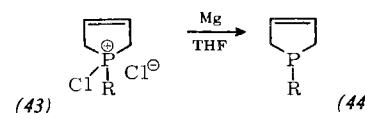
In Übereinstimmung damit zeigen manche Verbindungen solcher Elemente carben-analoge Eigenschaften, selbst wenn das Atom noch acht Valenzelektronen hat. Insbesondere covalente Strukturen bei Phosphoranen und Phosphinoxiden können als Addukte von Carbenanologen mit Carbenen oder Sauerstoff angesehen werden^[169]:



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 SO₂ und SeO₂ an 2,3-Di-tert.-butyl-1,3-butadien. 1,3-Diene lagern PHal₃ 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. Wizel, Doklady Akad. Nauk SSSR 158, 1105 (1964); dort weitere Literatur. Vgl. 1,4-Anlagerung anderer Carbenanologer 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).