

- [186] M. J. Miller, P. G. Mattingly, M. A. Morrison, I. F. Kerwin, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7026.
 [187] C. M. Cimarusti, R. B. Sykes, *Med. Res. Rev.* 4 (1984) 1; W. A. Slusarchyk, T. Dejneka, E. M. Gordon, E. R. Weaver, W. M. Koster, *Heterocycles* 21 (1984) 191; C. M. Cimarusti, D. P. Bonner, H. Breuer, H. W. Chang, A. W. Fritz, D. M. Floyd, T. P. Kissick, W. H. Koster, D. Kronenthal, F. Massa, R. H. Mueller, J. Pluscec, W. A. Slusarchyk, R. B. Sykes, M. Taylor, E. R. Weaver, *Tetrahedron* 39 (1983) 2577.
 [188] E. M. Gordon, M. A. Ondetti, J. Pluscec, C. M. Cimarusti, D. P. Bonner, R. B. Sykes, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6053.
 [189] S. R. Woulfe, M. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3293.
 [190] A. Andrus, B. Partridge, J. V. Heck, B. G. Christensen, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 911.

- [191] J. Blumbach, B. Mencke, B. C. Ross, K. H. Scheunemann, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [192] J. S. Skotnicki, T. J. Commons, R. W. Rees, J. L. Speth, *J. Antibiot.* 36 (1983) 1201.
 [193] G. Teutsch, A. Bonnet, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1561.
 [194] K. Yoshioka, T. Miyawaki, S. Kishimoto, T. Matsuo, M. Ochiai, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1427.
 [195] J. M. Clark, D. L. Weinberg, S. J. Olsen, D. P. Bonner, R. B. Sykes in [28b], Abstr. No. 139.
 [196] Vgl. S. Wolfe, A. L. Demain, S. E. Jensen, D. W. S. Westlake, *Science* 226 (1984) 1386.

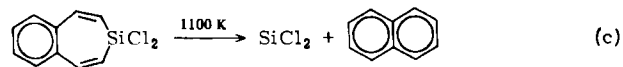
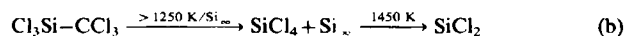
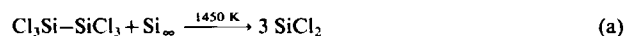
ZUSCHRIFTEN

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

SiCl₂: Photoelektronenspektroskopische Optimierung verschiedener Synthesen**

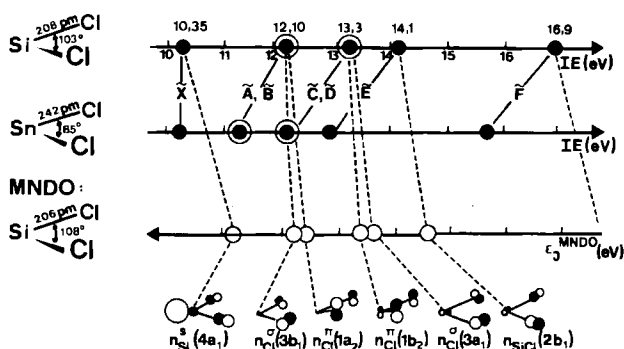
Von Hans Bock*, Bahman Solouki und Günther Maier
 Professor Rolf Sammet zum 65. Geburtstag gewidmet

Dihalogensilandiyle (Dihalogensilylene) SiX₂^{***}, die sich als koordinativ ungesättigte Spezies in viele Bindungen zwischen Nichtmetallen einschieben können^[1], sind auf mehreren Wegen zugänglich^[1,2]: Durch Hochtemperaturreaktionen von Siliciumhalogeniden mit Silicium^[1,2a,b] und durch Thermolyse^[1,2c] oder Photolyse^[1] geeigneter organischer Vorläufer. Wir berichten hier über das Photoelektronen(PE)-Spektrum von SiCl₂, das durch Umsetzung von Hexachlordisilan mit Silicium [Reaktion (a)] gewonnen wurde sowie über die Optimierung der Reaktionen (b) und (c) durch PE-spektroskopische on-line-Gasanalytik^[3].



Das als Standard benötigte, bisher unbekannte PE-Spektrum von SiCl₂ wird bei der einheitlich verlaufenden Um-

setzung (a) registriert; es zeigt zwischen 9 und 17 eV ein Ionisationsmuster aus drei Einzel- und zwei Doppelbanden (vgl. Abb. 1).



Schema 1.

Eine zweifelsfreie Zuordnung gelingt durch Vergleich der Radikalkationen-Zustände X bis F mit denen des iso(valenz)elektronischen SnCl₂^[4] (Schema 1); dabei sind die gegenläufigen Einflüsse verringerter effektiver Kernladung und abnehmenden Bindungswinkels zu berücksichtigen. Die Zuordnung ist in Einklang mit den Ergebnissen einer geometrieoptimierten MND0-Berechnung, die die Struktur von SiCl₂ in der Gasphase^[2a] zufriedenstellend wiedergibt (Schema 1). Nach MND0- und ab-initio-SCF-Rechnungen^[5] trägt das Si-Zentrum von SiCl₂ eine beträchtliche positive Ladung, welche die Einschleppungsreaktionen^[1] in Bindungen zwischen Nichtmetallen erklären würde.

Die Umsetzung von Trichlor(trichlormethyl)silan mit Silicium-Pulver [Reaktion (b)]^[3] ist ein weiteres Beispiel für eine PE-spektroskopisch optimierte Hochtemperaturreaktion (Abb. 1). Folgende Veränderungen der in kurzen Zeitintervallen fortlaufend registrierten PE-Spektren^[3] werden mit steigender Ofentemperatur beobachtet: Oberhalb 1000 K beginnt sich Cl₃Si-CCl₃ zu zersetzen, und bei 1250 K wird das bekannte PE-Spektrum von reinem SiCl₄ aufgenommen. Flüchtige Kohlenstoffchloride sind nicht nachzuweisen (Abb. 1, Mitte); möglicherweise bildet sich an der Si-Oberfläche SiC oder an kühleren Wandstellen polymeres (CCl₂)_n. Bei 1450 K reagiert SiCl₄ mit Si - wie auch durch direkte Umsetzung belegt werden kann - nahezu vollständig zu SiCl₂; dem PE-Spektrum zufolge sind lediglich Spuren von unumgesetztem SiCl₄ und von HCl, das wahrscheinlich durch Oberflächenhydrolyse entstanden ist, vorhanden (Abb. 1, unten).

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. B. Solouki
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
 Prof. Dr. G. Maier
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

[**] Gasphasen-Reaktionen. 49. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Hessen, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 48. Mitteilung: H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* 97 (1985) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 2.

[***] Nach der IUPAC-Regel D-6.12 sind „Silylene“ als Silandiyle zu bezeichnen.

