

Doppelbindungsregel Makulatur?

Ein Satz im erweiterten Inhaltsverzeichnis zur Zuschrift von H. Hesse und U. Klingebiel (*Angew. Chem.* 98 (1986) 638) veranlaßt mich zu einer Stellungnahme. Auf Seite A-199 im Juliheft heißt es:

Wieder einmal waren es sperrige Substituenten, die die Synthese einer stabilen Verbindung mit einer der fast schon zu Makulatur gewordenen Doppelbindungsregel widersprechenden Einheit ermöglichen.^[*]

Zum ersten muß ich darauf hinweisen, daß es „die Doppelbindungsregel“ nicht gibt, denn verschiedene Autoren im In- und Ausland haben sich mit diesem Bindungsproblem herumgeschlagen und sind zu unterschiedlichen Meinungen gekommen. Es gibt also mehrere Doppelbindungsregeln. Zunächst taucht damit die Frage auf: Sind alle Regeln Makulatur, oder welche sind gemeint? Da ich mich selbst mit diesem Problem intensiv beschäftigt und zweimal auch in der *Angewandten Chemie* darüber publiziert habe („Mehrfachbindungen in der anorganischen Chemie“, *Angew. Chem.* 69 (1957) 77, und „Kraftkonstanten und Bindungsgrade von Stickstoff-Verbindungen“, *Angew. Chem.* 78 (1966) 565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 567), so fühle ich mich von dieser Bemerkung betroffen.

Zum zweiten: Meine Überlegungen gingen von früheren Betrachtungen zur Isosterie aus. Die erste Notwendigkeit für eine Doppelbindung ist ein Mangel an Elektronen. Dann stellte sich heraus, je höher die Summe der Elektronegativitäten der beiden Bindungspartner, desto größer die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung einer Doppelbindung. Als ungefähre Grenze nannte ich eine Summe der Elektronegativitäten von 5.0. Für das fragliche Paar Si-N ergibt sich eine Summe von 4.8, die nicht weit von dieser Grenze entfernt ist. Weiterhin stellte sich heraus, daß die Differenz der Elektronegativitäten bei größeren Werten der Ausbildung von Doppelbindungen entgegenwirkt. Dies führte dazu, daß ich für diese Elementkombination in der zweiten

oben zitierten Arbeit durchaus höhere Bindungsordnungen für möglich gehalten habe.

Weiterhin ist bei all diesen Diskussionen über Mehrfachbindungen zu beachten, daß es nicht nur Einfach- und Doppelbindungen, sondern daß es Bindungsordnungen mit allen möglichen Werten zwischen 1.0, 2.0 und 3.0 geben kann. Diese Bindungsordnungen lassen sich aus Abständen und aus Kraftkonstanten ermitteln. In der Zuschrift von Klingebiel et al. ist keiner dieser Werte ermittelt, so daß unsicher ist, ob es sich um eine reine Doppelbindung handelt. Wegen des großen Elektronegativitätsunterschiedes möchte ich annehmen, daß eine Bindungsordnung unter 2.0 vorliegt.

Zum dritten muß ich einräumen, daß ich bei der Aufstellung meiner Regeln nicht ahnen konnte, daß die hohe experimentelle Geschicklichkeit der Chemiker es zuwege bringt, die Reaktionsfähigkeiten der Doppelbindungen durch große Liganden so stark zu bändigen, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur stabil sind und teilweise sogar höhere Temperaturen ertragen, ohne zu polymerisieren. Ich spreche von „einbetonierten Doppelbindungen“, deren natürliches Reaktionsvermögen stark eingeschränkt ist. Mit Hilfe sehr sperriger Liganden wurden z. B. stabile Verbindungen synthetisiert, die Si-Si- (Summe der Elektronegativitäten 3.6!) oder P-P-Doppelbindungen (Summe 4.2) haben. Bei einer Diskussion über Si-Si-Doppelbindungen berichtete der Vortragende, daß bereits Polymerisation beobachtet wird, wenn eine der vier *tert*-Butylgruppen durch eine Isopropylgruppe ersetzt wird. Dieser Tatsache kann bei den von mir aufgestellten Regeln leicht Rechnung getragen werden. Es genügt der Zusatz, daß diese Regeln nur gelten, wenn an die fraglichen Atome kleine Liganden gebunden sind, oder wenn das Reaktionsvermögen nicht durch große Substituenten behindert wird.

Übrigens enthält dasselbe Heft der *Angewandten Chemie* eine Zuschrift von Alexander Sax und Rudolf Janoschek (S. 634), in der diese feststellen, daß bei Si_6H_6 nicht die Benzolstruktur (mit „Doppelbindungen“) bevorzugt ist, sondern die Prismenstruktur mit Einfachbindungen, in Übereinstimmung mit meinen Vorstellungen.

Prof. emeritus Dr. J. Goubeau
Hallimaschweg 5
D-7000 Stuttgart 70

[*] Dieser Satz stammt nicht vom Autor, sondern von der Redaktion; er sollte lediglich, allerdings bewußt überspitzt formuliert, auf die mittlerweile sehr große Zahl synthetisierter, stabiler Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen Elementen höherer Perioden hinweisen.

Angewandte Chemie, Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: Pappelallee 3, D-6940 Weinheim,
Telefon (06201) 602315, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986

Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. Peter Göllitz, Weinheim.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grunewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-0, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328. – Anzeigenleitung: Rainer J. Roth, Weinheim.

Satz, Druck und Bindung: Zehnersche Buchdruckerei, Speyer/Rhein.



Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form –

durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated per-copy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see "Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List" of the CCC.