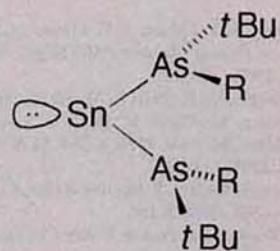
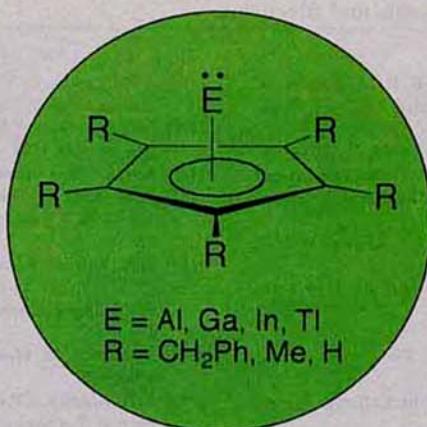
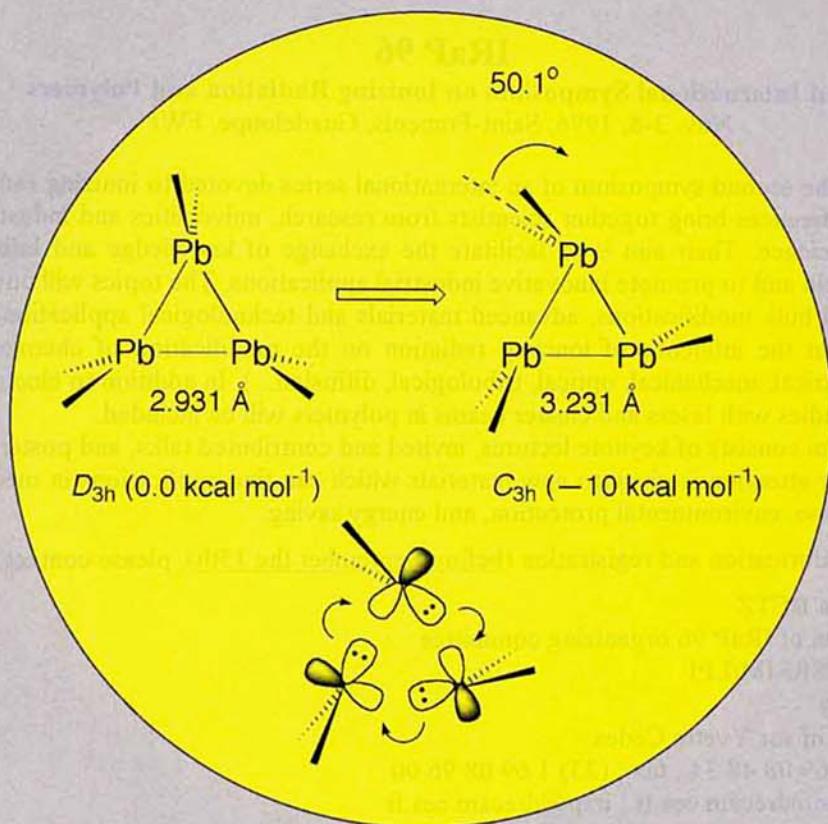
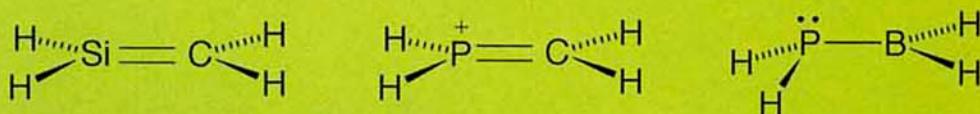
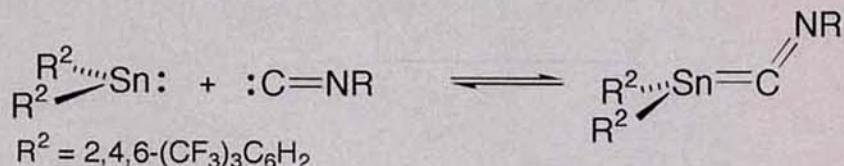


$E = Si, Ge$



$R = iPr_3C_6H_2$



Über eine Fülle von Verbindungen, die Olefine, Carbenen und kleinen Kohlenstoffringen ähneln und doch eine ganz eigene Chemie haben, berichten M. Driess und H. Grützmacher in ihrem Aufsatz.

Hauptgruppenelementanaloge von Carbenen, Olefinen und kleinen Ringen

Matthias Driess* und Hansjörg Grützmacher*

Professor H. W. Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

Lange galten Methylen ($:CH_2$), Ethylen ($H_2C=CH_2$) und Cyclopropan [$(CH_2)_3$] als Verbindungen, deren höhere Homologe oder Analoga nicht synthetisiert werden können. Eine Konsequenz der experimentellen Mißerfolge war zum Beispiel die immer noch häufig angeführte, vor mehr als zwanzig Jahren aufgestellte Doppelbindungsregel, die zwar Verbindungen mit Mehrfachbindungen nicht ihre Existenz abspricht, diese aber als kinetisch instabil ausweist. Diese Auslegung der Doppelbindungsregel ist lange überholt, und die verbesserten experimentellen und quantenchemischen Methoden erlauben nun die Herstellung bzw. die Charakterisierung von Methylen-, Ethylen- und Cyclopropan-analogen Hauptgruppenelementverbindungen, die bei Raumtemperatur in Lösung und im Festkörper stabil sind. Im vorliegenden Aufsatz werden aktuelle Entwicklungen bei der Synthese dieser Ver-

bindungen geschildert und die Konzepte skizziert, die durch systematische Studien entwickelt werden konnten. Dabei wird auf eine detaillierte Beschreibung der komplexen Reaktivität der einzelnen Verbindungsklassen verzichtet und versucht, grundlegende Prinzipien herauszuheben. Mit diesen lassen sich Strukturen, Reaktivitäten und Eigenschaften zumindest grob vorhersagen. Und in diesen unterscheiden sich formel- und sogar strukturanechte Verbindungen mit Elementen aus den höheren Perioden deutlich von denen ihrer leichten Homologen. Während zum Beispiel jeder Chemiker mit der planaren, D_{2h} -symmetrischen Struktur von $H_2C=CH_2$ als einzige „sinnvolle“ Isomer bestens vertraut ist, darf er für Sn_2H_4 fünf Isomere annehmen, die sich nur wenig in ihrer Energie unterscheiden. Während für die *cis/trans*-Isomerie von Olefinen nur die Rotation um die C-C-Doppel-

bindung in Frage kommt, sind für Disilinderivate $R^1RSi=SiR^1R$ drei Mechanismen möglich. Cyclopropane galten im vergangenen Jahrhundert ebenfalls als nicht herstellbar und waren Anstoß für Baeyers Spannungstheorie. Untersuchungen an den viel später entdeckten kleinen Siliciumcyclen zeigten, daß diese Theorie für diese Ringe viel besser gilt. Langsam wird durch das gesammelte Datenmaterial deutlich, daß die einst als Vorbilder herangezogenen Kohlenstoffverbindungen die wahrhaft „exotischen“ Verbindungen sind. Regeln mit breiter Gültigkeit lassen sich daher besser durch Studien an Verbindungen mit Hauptgruppenelementen aus den höheren Perioden ableiten.

Stichworte: Carbenanaloge · Doppelbindungssysteme · Hauptgruppenelementverbindungen · kleine Ringe

1. Einleitung

Es ist das Bemühen jedes Wissenschaftlers, seine Erkenntnisse zu ordnen und in bereits Bekanntes einzufügen. Die Aufstellung des Periodensystems der Elemente im Jahr 1869 von Mendelejev und Meyer ist das Resultat dieser Anstrengungen in der Chemie und erwies sich als tragfähiges Konzept von fortdauerndem Bestand. Aus dieser Zeit stammt beispielsweise der fest etablierte Begriff der homologen Elemente, der zum Ausdruck bringt, daß

Elemente mit gleicher Anzahl von Valenzelektronen jeweils eine Elementgruppe bilden, wobei die jeweiligen Elemente und ihre Verbindungen sehr ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen sollten. Dieses frühe als Ordnungsprinzip verwendete Periodensystem beruhte auf den damals zur Verfügung stehenden experimentellen Methoden, d. h. die Güte der Systematisierung stand (und befindet sich stets) in direkter Beziehung zur technischen Entwicklung und zum handwerklichen Geschick des Experimentators. Die damals anerkannten Modelle führten zu Beginn dieses Jahrhunderts dazu, die Chemie der klassischen Hauptgruppenelemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff auf ihre höheren Homologen zu übertragen. So suchte man nach bekannten Verbindungsklassen wie Alkanen, Cycloalkanen und Olefinen bei Silicium. Trotz der Jahrzehnte andauernden Mißerfolge bei der Suche nach solchen Verbindungen hat die beharrliche Zuversicht vieler Forschungsgruppen nicht nur zur Lösung vieler Syntheseprobleme, sondern in einer Symbiose zwischen experimenteller und theoretischer

* Priv.-Doz. Dr. M. Driess
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/544197
E-mail: dpf@ix.urz.uni-heidelberg.de
Prof. Dr. H. Grützmacher
Laboratorium für Anorganische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule
Universitätsstraße 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. + 1/632-1090
E-mail: gruetz@elwood.ethz.ch

Chemie auch wesentlich zu einer grundlegenden Verfeinerung unserer bindungstheoretischen Vorstellungen beigetragen. Bei der Anwendung des Homologiekonzeptes wird manchmal übersehen, welche dramatischen Eigenschaftsänderungen der Ersatz eines Kohlenstoffzentrums beispielsweise durch ein Silicium-(Halbmetall) oder gar ein Zinnzentrum (Metall) nach sich zieht. Da Chemiker bei ihren Untersuchungen Stoffe mittels einer geeigneten Spektroskopie (Energieaustausch) analysieren, lag es nahe, das klassische zweidimensionale Periodensystem um eine dritte Dimension, nämlich eine Energiegröße zu erweitern. L. C. Allen wählte dazu die spektroskopische Elektronegativität, χ_{spec} , als eine jedes Element charakterisierende Größe aus, die experimentell aus den Ionisationspotentialen der Atome bestimmbar ist und sich als mit den von Pauling bzw. Allred-Rochow aufgestellten Elektronegativitätsskalen kompatibel erwies^[1]. Anhand dieses dreidimensionalen Periodensystems ist nicht nur der Übergang von Nichtmetallen [z.B.: χ_{spec} 4.193 (F)–2.253 (P)] zu den Metalloiden B, Si, Ge, As, Sb, Te [χ_{spec} 2.211 (As)–1.916 (Si)] und den Metallen [$\chi_{\text{spec}} < 1.824$] gut definierbar. Es wird auch die sprunghafte Änderung von χ_{spec} beim Übergang von den Elementen der zweiten Periode ($n = 2$) zu den Homologen der höheren Perioden ($n > 2$) deutlich, die sich in einer sprunghaften Änderung der Stoffeigenschaften formal vergleichbarer Verbindungen widerspiegelt. Andererseits wurde durch die Erweiterung des Periodensystems auch eine physikalische Begründung für die schon länger als Schrägschriftbekennung bekannte Verwandtschaft von Elementen geschaffen, die durch ähnliche spektroskopische Elektronegativitäten zum Ausdruck kommt (z.B.: B (2.051) → Si (1.916) und C (2.544) → P (2.253); vgl. dazu die größeren Elektronegativitätsunterschiede $\Delta\chi_{\text{spec}}$ zu jeweiligen homologen Elementen Al (1.613) bzw. Si). Anhand

von ausgewählten, zu Carbenen, Olefinen und Cycloalkanen analogen Hauptgruppenelement-Verbindungen wollen wir versuchen zu zeigen, welche Gemeinsamkeiten, aber vor allem welche Unterschiede homologe Substanzklassen haben können.

2. Das Konzept: Das Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier(CGMT)-Modell zur Beschreibung von Verzerrungen in Mehrfachbindungssystemen

Im vorliegenden Aufsatz werden Molekülverbindungen der Hauptgruppenelemente diskutiert, die sich aus carbenanalogen Fragmenten aufbauen. Es ist daher nützlich, zunächst ein von Carter und Goddard III sowie von Malrieu und Trinquier aufgestelltes Modell zu beschreiben, das eine Korrelation der Singulett-Triplett-Anregungsenergien dieser Fragmente mit einigen Eigenschaften der aus ihnen konstruierten Moleküle erlaubt.

In einem Gedankenexperiment wird ein Molekül $\text{XYE}=\text{EX}^1\text{Y}^1$ (E = Zentralatom, X, Y, X^1 , Y^1 = beliebige Substituenten) mit Doppelbindung homolytisch in zwei Fragmente EXY und $\text{E}^1\text{X}^1\text{Y}^1$ zerlegt^[2]. Dabei werden die σ -Bindung und die π -Bindung unter Aufhebung der Spinpaarung gebrochen und die Fragmente EXY und $\text{E}^1\text{X}^1\text{Y}^1$ liegen dann in einem Triplett-Zustand vor (Abb. 1).

Der Grundzustand dieser Fragmente kann jedoch allgemein entweder ein Triplett- oder ein Singulett-Zustand sein. Carter und Goddard III konnten anhand unterschiedlich substituierter Alkene $\text{XYC}=\text{CX}^1\text{Y}^1$ zeigen, daß sich die $\text{C}=\text{C}$ -Bindungsenergie E_{GBE} aus der intrinsischen $\text{C}=\text{C}$ -Bindungsenergie E_{int} von Ethylen ($172 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$), vermindert um die Summe der

Matthias Driess wurde 1961 in Eisenach/Thüringen geboren und studierte von 1981 bis 1985 in Heidelberg Chemie. 1988 promovierte er bei Professor W. Siebert. Im Anschluß an einen einjährigen Postdocaufenthalt bei Professor R. West in Madison, Wisconsin (USA), kehrte er nach Heidelberg zurück und begann dort 1990 seine Habilitation, die er 1993 abschloß. Seitdem ist er als Privatdozent am Anorganisch-chemischen Institut tätig.

Hansjörg Grützmacher, geboren 1959 in Hamburg, studierte von 1978 bis 1984 in Göttingen Chemie und promovierte 1986 bei Professor H. W. Roesky. Nach einem Jahr als Postdoktorand bei Dr. G. Bertrand am CNRS-LCC in Toulouse begann er 1987 die Habilitation bei Professor W. Sundermeyer in Heidelberg, die er 1992 beendete. Im gleichen Jahr nahm er eine C3-Professur in Freiburg an, und folgte 1995 einem Ruf auf eine außerordentliche Professur an der ETH Zürich.

Die Autoren dieses Beitrags sind seit ihrer Habilitationszeit in Heidelberg befreundet und haben sich bisher überwiegend mit Hauptgruppenelementverbindungen und deren Bedeutung für einfache und nützliche Bindungskonzepte beschäftigt. Beide erhielten den ADUC-Preis für Habilitanden, und wurden außerdem mit dem Ruprecht-Karls-Preis der Universität Heidelberg (M. D.), dem Freudenberg-Preis der Akademie der Wissenschaften zu Heidelberg (H. G.), einem Winnacker-Stipendium (H. G.), dem Carl-Duisberg-Gedächtnis-Preis der GDCh (H. G.) und einem Dozenten-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie (M. D.) ausgezeichnet.



M. Driess

H. Grützmacher

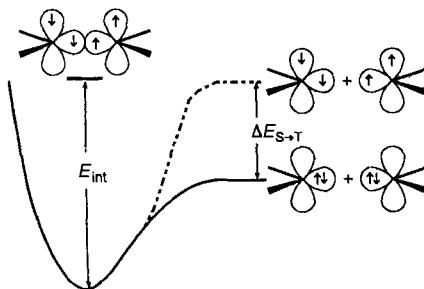


Abb. 1. Schematische Darstellung der Dissoziation eines planaren Doppelbindungssystems in zwei Triplet-Carbenfragmente [2a]. E_{int} entspricht der C=C-Bindungsenergie von C_2H_4 ($172 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$) und $\Delta E_{\text{s}-\text{T}}$ der Singulett-Triplet-Anregungsenergie der Carbenfragmente, die im gezeigten Fall positiv ist (die Fragmente haben einen Singulett-Grundzustand).

Singulett-Triplet-Anregungsenergien, $\sum \Delta E_{\text{s}-\text{T}}$, der Fragmente EXY und $\text{E}^1\text{X}^1\text{Y}^1$ ergibt [Gl. (a)].

$$E_{\text{GBE}} = E_{\text{int}} - \sum \Delta E_{\text{s}-\text{T}} \quad (\text{a})$$

Difluorcarben, CF_2 , hat einen Singulett-Grundzustand, der ca. $46.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler ist als der Triplet-Zustand. Damit ergibt sich E_{GBE} zu $172 - 2(46.5) = 79 \text{ kcal mol}^{-1}$, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert von $76.3 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Gleichung (a) eignet sich daher auch zur Abschätzung der Singulett-Triplet-Anregungsenergien von Carbenen aus experimentell bestimmten Doppelbindungsenergien. EXY-Fragmente mit einem Zentralatom E aus einer höheren Periode liegen in einem Singulett-Grundzustand vor, der zum Teil erheblich stabiler ist als der Triplet-Zustand (siehe unten). Da die intrinsische Bindungsenergie der E-E-Doppelbindung mit steigender Ordnungszahl stark abnimmt, führt dies zu der kuriosen Beobachtung, daß eine E-E-Doppelbindung eine niedrigere Dissoziationsenergie als eine E-E-Einfachbindung haben kann^[3]. Das heißt: Die Dissoziationsenergie allein ist kein geeignetes Kriterium zur Charakterisierung eines Mehrfachbindungssystems.

Dieses Modell von Carter und Goddard III, das die Bindungsenergie E_{GBE} mit den Anregungsenergien $\Delta E_{\text{s}-\text{T}}$ der Fragmente EXY korreliert, wurde von Trinquier und Malrieu so erweitert, daß eine Aussage über die Geometrie eines Doppelbindungssystems in Abhängigkeit von $\Delta E_{\text{s}-\text{T}}$ der Fragmente EXY und $\text{E}^1\text{X}^1\text{Y}^1$ möglich ist. Dieser Ansatz berücksichtigt nicht die Dissoziation eines Mehrfachbindungssystems, sondern die Kombination der Fragmente wird in Abhängigkeit vom Spinzustand durch Berechnung der Gesamtenergie des Systems $\text{EXY} + \text{E}^1\text{X}^1\text{Y}^1$ sowie der geometrischen Parameter r und θ untersucht^[4]. Diese beschreiben den E-E-Abstand (r) und die Winkelung (θ) zweier orthogonal zueinander angeordneter Fragmente EXY, $\text{E}^1\text{X}^1\text{Y}^1$ (Abb. 2).

Auf der Abszisse wird eine relative Energieskala aufgetragen, deren Nullpunkt dem Energieinhalt zweier Carbenfragmente im Singulett-Zustand entspricht. Die Kurve a zeigt den Energieverlauf bei Kombination zweier Carbenfragmente mit Triplet-Grundzustand [$\Delta E_{\text{s}-\text{T}} < 0$]. Der um den Betrag $\sum \Delta E_{\text{s}-\text{T}}$ dazu parallel verschobene Kurvenzug b gilt für die Kombination zweier Carbenfragmente mit angeregtem Triplet-Zustand. Die in ihrer Form verschiedene Kurve c ergibt sich bei der Wechselwirkung zweier Carbenfragmente im Singulett-Zustand. Der

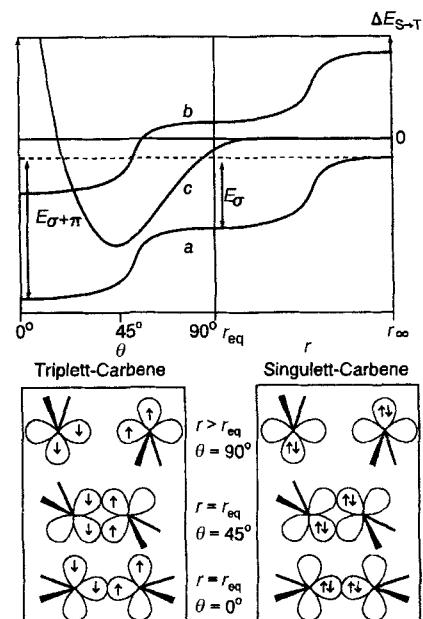


Abb. 2. Schematisches Wechselwirkungsdiagramm für zwei Carbene bzw. Carbenanalogia EXY in Abhängigkeit von den Ortsparametern r (Abstand) und θ (Kippwinkel) [2b-d]. Die Kurve a beschreibt die Wechselwirkung zweier Carbenfragmente mit Triplet-Grundzustand, die dazu parallele Kurve b die Wechselwirkung zweier Carbenfragmente in einem angeregten Triplet-Zustand. Kurve c beschreibt die Wechselwirkung zweier Carbenfragmente in einem Singulett-Grundzustand und hat ihren Ursprung in dem willkürlich festgelegten Nullpunkt der Energieskala ($2\Delta E_{\text{s}-\text{T}}$ (Singulett) = 0). Zur Erklärung von $E_{\sigma+\pi}$ und E_σ siehe Text. Unten ist schematisch die Orbitalwechselwirkung von Triplet- und Singulett-Carbenfragmenten bei verschiedenen Kippwinkeln und Abständen gezeigt.

Verlauf der Kurven a und b kann wie folgt beschrieben werden: Wird der Abstand r zwischen zwei getrennt vorliegenden Triplet-Carbene bis auf den Gleichgewichtsabstand r_{eq} verringert, so gewinnt das System zunächst die σ -Bindungsenergie E_σ durch Überlappung der mit entgegengesetzten Spins einfach besetzten p-Orbitale an den Fragmenten EXY. Anschließend wird eine Kippbewegung – beschrieben durch θ – der Fragmente gegeneinander durchgeführt, die für zwei Triplet-Carbenfragmente zu einer maximalen Stabilisierung bei einem Winkel θ von 0° führt. Der Gesamtenergiegewinn in dem entstandenen klassischen, planaren Doppelbindungssystem entspricht der Wechselwirkungsenergie $E_{\sigma+\pi}$, für die Malrieu und Trinquier näherungsweise experimentelle oder berechnete Dissoziationsenergien annehmen. Einen anderen Verlauf zeigt die Kurve c, die die Annäherung zweier Carbenfragmente im Singulett-Zustand beschreibt. Zunächst tritt keine Energieänderung des Systems bei Annäherung auf den Abstand r_{eq} auf, da keine Bindungen gebildet werden und die repulsiven Wechselwirkungen wegen der Nichtbesetzung der p-Orbitale der Fragmente und ihrer trans-Anordnung zueinander vernachlässigbar sind. Erst der zweite Schritt, die Kippung der Fragmente, führt zu einer Wechselwirkung. Diese erreicht ihr Maximum bei ca. 45° , da hier effektiv Elektronendichte aus den freien Elektronenpaaren der Singulett-EXY-Fragmente in die p(π)-Acceptororbitalen delokalisiert wird. Diese Beschreibung der Doppelbindung als doppelte Donor-Acceptor-Bindung entspricht derjenigen, die Lappert et al. bereits 1976 verwendeten^[5]. Mit abnehmendem Winkel θ wird diese Wechselwirkung zunehmend destabilisierend, da sich die Elektronenpaare abstoßen (2-Zentren-4-Elektronen-Wechselwirkung). Die Tiefe des Potentialtopfes in Kur-

ve c entspricht ebenfalls näherungsweise der Hälfte der Wechselwirkungsenergie $E_{\sigma + \pi}$. Abhängig von der jeweiligen Lage der Kurven zueinander ist das Ausmaß der Abweichung eines Doppelbindungssystems von der planaren Anordnung bzw. die Energie der Kippschwingung, die für die *trans*-Winkelung der beiden Fragmente EXY und $E^1X^1Y^1$ in einem planaren Molekül XYE= $E^1X^1Y^1$ aufgewendet werden muß. Allgemein wurde folgende Regel abgeleitet: Ein klassisches planares Doppelbindungssystem wird erwartet, wenn die Ungleichung (b) gilt,

$$\Sigma \Delta E_{S \rightarrow T} < 1/2 E_{\sigma + \pi} \quad (b)$$

eine von der Planarität abweichende nichtklassische Molekülstruktur wenn Ungleichung (c) zutrifft.

$$\Sigma \Delta E_{S \rightarrow T} > 1/2 E_{\sigma + \pi} \quad (c)$$

Das heißt: Carbenfragmente mit einem Triplet-Grundzustand ($\sum \Delta E_{S \rightarrow T} < 0$), die thermodynamisch sehr stabile Doppelbindungen bilden ($1/2 E_{\sigma + \pi} \gg 0$), ordnen sich coplanar an. Fragmente mit Singulett-Grundzustand ($\sum \Delta E_{S \rightarrow T} > 0$), und kleinen Bindungsenergien $E_{\sigma + \pi}$ sind nichtplanar (*trans*-gefaltet) zueinander angeordnet. Diese Vorhersage wird, wie wir im Folgenden zeigen, bisher ausnahmslos bestätigt. Interessant sind Grenzfälle, in denen die Summe der Anregungsenergien ungefähr so groß wie die halbe Bindungsenergie $1/2 E_{\sigma + \pi}$ ist. Solche Verbindungen können durch geringfügige Veränderungen (z.B. Kristallpackungen, Substituenteneffekte) unterschiedliche Molekülgeometrien einnehmen.

π -Donorsubstituenten, z.B. F, OR oder NR₂-Gruppen, stabilisieren Singulett-Carben-Fragmente durch Wechselwirkung der besetzten p-Orbitale (Elektronenpaare) der Heteroatome mit dem formal unbesetzten p-Orbital des Carbenzentrums (Abb. 3).



Abb. 3. Darstellung des π^* -MOs eines Carbenfragments mit π -Donorsubstituenten (z.B. NR₂, OR, F), das statt eines unbesetzten π -Orbitals eines Carbenfragments ohne π -Donorsubstituenten (siehe Abb. 1 und 2) zur Beschreibung der Wechselwirkung mit dem besetzten π -Orbital eines zweiten Carbenfragments herangezogen wird. π -Donoren bewirken erstens eine Erhöhung der Elektronendichte am Carbenzentrum E und daher repulsive Wechsel-

wirkungen bei Verringerung von r und zweitens eine Verminderung der Tiefe des Potentialtopfes (vgl. $E_{\sigma + \pi}$ in Abb. 2) mit Variation von $\theta < 90^\circ$, so daß die Dimere dieser Fragmente bevorzugt nichtklassische Strukturen haben [2b].

Zusätzlich wird der Singulett-Zustand eines Carbens durch σ -Acceptoren energetisch weiter abgesenkt, was im Rahmen des VSEPR-Modells anschaulich mit einer Verkleinerung des X-E-Y-Winkels und mit dem zunehmenden s-Charakter des freien Elektronenpaares am Carbenzentrum erklärt werden kann (siehe auch Abschnitt 3). Da die aufgeführten Substituenten auch die Dissoziationsenergien der E-E-Doppelbindungen beeinflussen, müssen die Ungleichungen (b) und (c) modifiziert werden. Eine gewinkelte Anordnung der π -konjugierten Fragmente wird erwartet, wenn die Beziehung (d) gilt, wobei f gemäß (d') definiert ist,

$$\Sigma \Delta E_{S \rightarrow T} > 1/2 E_{\sigma + \pi} [1 + (q^1 + q^2)/2] + \alpha q^1 q^2 = f E_{\sigma + \pi} \quad (d)$$

$$f = 1/2 [1 + (q^1 + q^2)/2] + \alpha q^1 q^2 \quad (d')$$

q^1 und q^2 die berechneten Nettoladungen der p(π)-Orbitale an den Carbenfragmenten EXY bzw. $E^1X^1Y^1$ sind und α ein Proportionalitätsfaktor ist, der zu 200 kcal mol⁻¹ abgeschätzt werden kann. Durch den Faktor f werden die Werte auf der rechten Seite von Ungleichung (d) kleiner, und gleichzeitig nimmt die Summe der Anregungsenergien $\Delta E_{S \rightarrow T}$ in π -donorsubstituierten Singulett-Carbenfragmenten zu, so daß zum Beispiel die Fluorierung eines Doppelbindungssystems zu einer drastischen Änderung der Molekülgeometrie führen kann. Dies zeigt der Vergleich von H₂Si=CH₂ mit F₂Si=CH₂, H₂Si=CF₂ und F₂Si=CF₂: Silanoyl, H₂Si, hat einen Singulett-Grundzustand ($\Delta E_{S \rightarrow T} = 21$ kcal mol⁻¹), CH₂ einen Triplet-Grundzustand ($\Delta E_{S \rightarrow T} = -9$ kcal mol⁻¹), so daß unter Annahme einer Bindungsenergie $E_{\sigma + \pi}$ von ca. 105 kcal mol⁻¹ Ungleichung (b) erfüllt ist und Silaethene ein klassisches, planares Molekülgerüst aufweisen. Substitution von Wasserstoff durch Fluor (π -Donoren) stabilisiert die Singulett-Zustände der Carbenfragmente enorm (CF₂: $\Delta E_{S \rightarrow T} = 46.5$ kcal mol⁻¹; SiF₂: $\Delta E_{S \rightarrow T} = 73$ kcal mol⁻¹), so daß für F₂Si=CH₂, H₂Si=CF₂, F₂Si=CF₂ oder gar F₂Si=SiF₂ Ungleichung (d) erfüllt ist und keine planare Molekülstruktur erwartet wird. Eine kleine Schwäche des CGMT-Modells muß jedoch erwähnt werden: Es läßt für eine gegebene Summenformel keine detaillierte Aussage über die Molekülstruktur im globalen Minimum der Potentialhyperfläche zu. Dafür muß die Potentialhyperfläche sorgfältig mit ab-initio-Rechnungen^[6] analysiert werden. Berechnungen für E₂H₄-Moleküle (E = C, Si, Ge, Sn, Pb) zufolge gibt es maximal fünf Minima auf den Hyperflächen mit den Strukturen A–E (Abb. 4).

Für E = C wird nur das planare Isomer A mit C-C-Doppelbindung als Minimum gefunden. Für E = Si, Ge und Sn weist ein Isomer mit E-E-Mehrfachbindung ebenfalls ein Minimum auf, wenngleich es in der *trans*-gewinkelten Konformation B vorliegt, die für E = Si und Ge dem globalen Minimum entspricht. Für Pb₂H₄ wird kein Minimum mit der Konformation A oder B gefunden. Allgemein konnte Trinquier zeigen, daß ein E-E¹-Mehrfachbindungssystem, sei es planar oder gewinkelt, nur dann existieren sollte, wenn die Summe der Singulett-Triplett-Anregungsenergien kleiner als die Bindungsenergie $E_{\sigma + \pi}$ ist. Gilt dagegen Ungleichung (e), so geht die E=E¹-Bin-

nung zugunsten einer anderen Form ohne direkte E-E¹-Verknüpfung verloren. Daher sind bei Pb₂H₄ und Si₂F₄ viergliedrige Ringe mit verbrückenden H- bzw. F-Zentren am stabilsten (Isomere E). Mit $\Delta E_{S \rightarrow T} = 37$ kcal mol⁻¹ für PbH₂^[15] und $E_{\sigma + \pi} = 50–60$ kcal mol⁻¹ für die Pb=Pb-Bindung ist Ungleichung (e) erfüllt^[6a].

Dieses zweifachverbrückte Isomer E (das zudem noch in *cis*- und *trans*-Form vorliegen kann, die sich energetisch nur wenig unterscheiden) wird – außer für C₂H₄ – auf den Hyperflächen aller schweren Homologen als Minimum lokalisiert und ent-

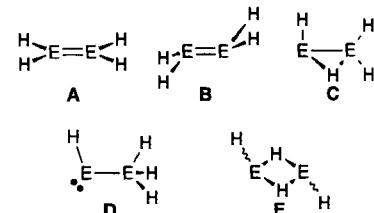


Abb. 4. Mögliche Isomere A–E von E₂H₄ [6].

spricht für Sn_2H_4 und Pb_2H_4 dem globalen Minimum. Zusätzlich wurde für E = Si, Ge, Sn, Pb das carbenanaloge Isomer D als Minimum auf den E_2H_4 -Hyperflächen gefunden. Für Sn_2H_4 und Pb_2H_4 tritt schließlich sogar noch das Isomer C mit einfacher H-verbrückter E-E-Bindung als lokales Minimum auf. Alle fünf Isomere A–E entsprechen auf der Sn_2H_4 -Hyperfläche Minima und unterscheiden sich durch die nur geringe Energiedifferenz von 10 kcal mol⁻¹^[6b].

Das CGMT-Modell lässt sich auch auf cumulierte Mehrfachbindungssysteme anwenden. Ist eine CO-, CS- bzw. Isocyanid-Gruppe Bestandteil der Mehrfachbindung, so wird Beziehung (f), wobei f' durch Gleichung (f) definiert ist, zur Vorhersage einer gewinkelten Molekülgeometrie angewendet^[2b], um die im Vergleich zum p(π)-Acceptororbital eines elektronisch ungestörten EXY-Fragmentes veränderten Acceptoreigenschaften des π^* -Orbitals dieser Einheit zu berücksichtigen (Abb. 5).

$$\Delta E_{s \rightarrow t} > E_{\sigma + \pi} [\frac{3}{4} + (q^1 + q^2)/8] + \alpha q^1 q^2 = f' E_{\sigma + \pi} \quad (f)$$

$$f' = [\frac{3}{4} + (q^1 + q^2)/8] + \alpha q^1 q^2$$

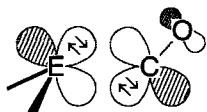


Abb. 5. Schematische Wechselwirkung eines Singulett-Carbens mit CO bei $\theta = 45^\circ$ [2b].

systemen $\text{XYE=E}^1\text{X}^1\text{Y}^1$ mit Dichte-Funktional-Methoden (DFT)^[3b], indem sie die Wechselwirkung zweier Triplett-Fragmente ${}^3\text{EXY}$ und ${}^3\text{E}^1\text{X}^1\text{Y}^1$ studierten. Sie zerlegten die Bindungsenergie in einzelne Terme, die es erlauben, sterische Faktoren (z.B. unterschiedliche Geometrien der Fragmente in freier und gebundener Form), repulsive Wechselwirkungen besetzter Orbitale (Pauli-Abstoßung) und attraktive elektrostatische Wechselwirkungen elektronischer Faktoren (Singulett-Triplett-Anregungsenergien $\Delta E_{s \rightarrow t}$ der Fragmente; Austauschenergie, die durch Bindungsbildung zweier Triplett-Fragmente mit α - bzw. β -Spins frei wird) getrennt zu untersuchen. Wesentliche Aussage dieser Bindungsanalyse ist, daß die Bindungen zwischen carbenanalogen Fragmenten mit Zentralatomen aus den höheren Perioden tatsächlich Mehrfachbindungen sind und daß die π -Komponenten dieser Mehrfachbindungen in Molekülen mit *trans*-gefalteter Geometrie sogar einen höheren Anteil an der Bindung als in Molekülen mit planarer Geometrie haben.

Die Verzerrung eines planaren $\text{XYE=E}^1\text{X}^1\text{Y}^1$ -Moleküls lässt sich schließlich auch durch eine Jahn-Teller-Verzerrung 2. Ordnung beschreiben, die bei den höheren Homologen des Ethens wegen der geringeren Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO stärker ins Gewicht fällt^[3b, 5b]. Bei *trans*-Faltung des Gerüsts tritt eine das bindende (p-p) π -Orbital (HOMO) stabilisierende Wechselwirkung mit dem antibindenden (p-p) σ^* -Orbital (LUMO+1) der E=E¹-Bindung ein. Gleichzeitig kann sich das bindende (p-p) σ -Orbital (HOMO-2) mit dem (p-p) π^* -Orbital (LUMO) der E=E¹-Bindung mischen und so zu einer Destabilisierung des (p-p) σ -Orbitals führen. Die Wechselwirkung dieser Orbitale ist um so stärker, je kleiner die Energiedifferenz zwischen ihnen ist. Bei Ethen ist die Destabilisierung des bindenden (p-p) σ -Orbitals durch *trans*-Faltung größer als

die Stabilisierung des (p-p) π -Orbitals. C_2H_4 bleibt planar. Dagegen wird in den höheren Homologen mit schwachen E-E¹-Bindungen und geringen (p-p) π /(p-p) σ^* -Orbitalenergiedifferenzen die durch *trans*-Faltung hervorgerufene, energetische Absenkung des bindenden (p-p) π -Orbitals nicht kompensiert, was zur *trans*-Faltung führt. Da aber das GCMT-Modell eine zwanglose, anschauliche Verknüpfung zwischen carbenanalogen Fragmenten und den aus ihnen konstruierten Doppelbindungssystemen bzw. kleinen Ringen erlaubt, greifen wir im Folgenden bevorzugt auf dieses Modell zurück.

Somit lassen sich folgende Merksätze formulieren:

1) Die Geometrie eines Moleküls mit einer Mehrfachbindung, beschrieben durch den Gleichgewichtsabstand r_{eq} und den Winkel θ , der die Abweichung von einer planaren Geometrie angibt, wird maßgeblich von den Singulett-Triplett-Anregungsenergien $\Delta E_{s \rightarrow t}$ der Fragmente bestimmt. Fragmente mit einem Singulett-Grundzustand bevorzugen *trans*-gefaltete Molekülgeometrien.

2) Mit zunehmender Ordnungszahl des Zentralatoms E eines Fragments EXY nimmt die Stabilität des Singulett-Zustands zu.

3) Die Dissoziationsenergie eines Mehrfachbindungssystems hängt ebenfalls von den Anregungsenergien $\Delta E_{s \rightarrow t}$ der Fragmente ab. Je stabiler der Singulett-Zustand der Fragmente EXY und $\text{E}^1\text{X}^1\text{Y}^1$ desto geringer ist die Dissoziationsenergie des Doppelbindungssystems XYE=E¹X¹Y¹; sie kann sogar geringer sein als die E-E¹-Einfachbindungsenergie.

4) Je höher die Ordnungszahl des Zentralatoms E, desto stärker ist die Abweichung des Doppelbindungssystems von einer planaren Molekülgeometrie und desto länger ist die E=E¹-Bindung, da die repulsiven sterischen Wechselwirkungen mit zunehmendem Winkel θ zunehmen. Allgemein gilt aber, daß *trans*-Faltung der Fragmente ein Doppelbindungssystem mit Zentralatomen aus den höheren Perioden stärker stabilisiert als es durch Streckung der Bindung destabilisiert wird. Oder anders ausgedrückt: Der Verlauf der Potentialkurve ist bei Variation des Winkels θ erheblich steiler als bei Variation des Abstands r . Der Abstand r kann daher mit zunehmender Ordnungszahl des Zentralatoms E in Abhängigkeit von den Substituenten X und Y über einen weiten Bereich variieren, so daß eine Diskussion von Doppelbindungsängen an Bedeutung verliert.

5) Die Substituenten X und Y haben einen starken Einfluß auf die Charakteristika eines Mehrfachbindungssystems. Isolierbare Verbindungen, die sterisch anspruchsvolle Substituenten aufweisen, ähneln den Stammverbindungen EH bzw. EH₂, daher nur bedingt. Sperrige Substituenten führen zur Aufweitung des X-E-Y-Winkels und daher zu einer Absenkung der Energie des Triplett-Zustands im Verhältnis zur Energie des Singulett-Zustands des EXY-Fragments. Folglich können sperrige Gruppen zu einer Verkleinerung des Winkels θ eines E-E¹-Doppelbindungssystems und einer Verkürzung der Bindungslänge führen (Beispiele siehe unten).

6) Mit zunehmender Elektronegativitätsdifferenz (ausgedrückt durch die Differenz der spektroskopischen Elektronegativitäten χ_{spec} nach Allen^[11]) zwischen den Zentralatomen wird die Mehrfachbindung innerhalb einer Verbindungsklasse für ein gegebenes Zentralatom E stabiler, d.h. C=O > C=N > C=C; Si=O > Si=N > Si=C aber C=O > Si=O^[7].

7) Ein Mehrfachbindungssystem mit direkter E=E¹-Bindung ist bezüglich eines Isomers ohne direkte E=E¹-Bindung

instabil, wenn die Summe der Singulett-Triplett-Anregungsenergien der Fragmente größer als die Bindungsenergie $E_{\sigma + \pi}$ ist. Eine große Elektronegativitätsdifferenz $\Delta\chi_{\text{spec}}$ zwischen Zentralatom E und Substituentenzentren X und Y begünstigt Isomere mit verbrückenden X- und Y-Zentren, da die E-X- bzw. die E-Y-Bindung zunehmenden ionischen Charakter erhält. Als Grenzwert lässt sich eine Differenz $\Delta\chi_{\text{spec}}(E, X, Y)$ von ca. 0.48 abschätzen. So sind im B_2H_2 -Molekül, das einen Triplett-Grundzustand hat^[17], die Boratome durch eine klassische B-B-Doppelbindung verknüpft ($\Delta\chi_{\text{spec}}(H, B) = 0.249$), während die stabilsten Isomere der homologen Moleküle E_2H_2 mit den elektropositiveren Elementen E = Al, Ga, In, Tl viergliedrige Ringe mit zweifach H-verbrückten Metallzentren bilden (vgl. Schema 10) [$\Delta\chi_{\text{spec}}(H, E) \geq 0.544$].

3. Die Bausteine: carbenanaloge Fragmente mit Zentren der 3. bis 5. Hauptgruppe

Für den gezielten Aufbau von E-E¹-Mehrfachbindungsyste- men oder zur Synthese von Heterocyclen mit direkten E-E¹-Bin- dungen durch Kombination von EXY- und E¹X¹Y¹-Fragmen- ten sind viele verschiedene, isolierbare Moleküle dieser Art wünschenswert^[8]. Die carbenanalogen Fragmente mit einem Zentralatom aus der dritten oder einer höheren Periode ($n > 2$) liegen in einem Singulett-Grundzustand vor. In Abbildung 6a sind die Singulett-Triplett-Anregungsenergien ΔE_{S-T} einiger HE und H_2E -Fragmente graphisch dargestellt.

Soweit möglich, wurden für die Erstellung von Abbildung 6a ausreichend genau bestimmte, gemittelte, experimentelle Werte aus Gasphasenuntersuchungen oder – wenn diese nicht verfügbare waren – durch ab-initio-Berechnungen ermittelte Energien verwendet [siehe Legende zu Abb. 6a]. Für einen besseren Vergleich mit ΔE_{S-T} sind in Abb. 6b relative auf das Kohlenstoff- atom bezogene ($\chi_{\text{spec}}^{\text{rel}}(C) = 0$) spektroskopische Elektronegativitäten $\chi_{\text{spec}}^{\text{rel}}$ der Hauptgruppenelemente dieser Carbenanaloga graphisch dargestellt [$\chi_{\text{spec}}^{\text{rel}}(E) = 2.544 - \chi_{\text{spec}}(E)$ ^[11]].

Von den aufgelisteten Fragmenten haben nur CH_2 und NH_2^+ - Triplett-Grundzustände. Innerhalb einer Reihe von homologen Fragmenten ändert sich der Betrag von ΔE_{S-T} ebenso wie der von $\chi_{\text{spec}}(E)$ besonders stark beim Übergang von einem Zentralatom der zweiten zu einem der dritten Periode. Dieser Sprung kann anschaulich mit der Hybridisierungsträgheit der Elemente der höheren Perioden ($n > 2$) erklärt werden. Der X-E-Y-Valenzwinkel ist in einem Carbenfragment mit Triplett-Zustand größer als in einem mit Singulett-Zustand (3CH_2 : $133.84 \pm 0.05^\circ$; 1CH_2 : 100° ^[17]), so daß in Triplett-Carbenen der s-Anteil in den sp-Hybridorbitalen größer ist, wenn man diese für die Beschreibung der X-E- und der Y-E-Bindungen heranzieht. Das setzt eine effektive sp-Hybridisierung der s- und p-Atomorbitale (AO) des Zentralatoms im Rahmen des verwendeten mathematischen Modells voraus. Dafür sind vergleichbare, quantenmechanisch berechnete Erwartungswerte $\langle r \rangle$ (gleichbedeutend mit der räumlichen Ausdehnung) der s- und p-AOs ausschlaggebend, wie sie nur für die Elemente der zweiten Periode berechnet werden, bei denen sich die Rumpfelektronen ausschließlich in einem 1s-Niveau befinden. Bei den Elementen der höheren Perioden werden die np-Valenzelektronen ($n > 2$) wegen der Pauli-Abstoßung durch die ($n-1$ p)-Elektronen der inneren Schalen

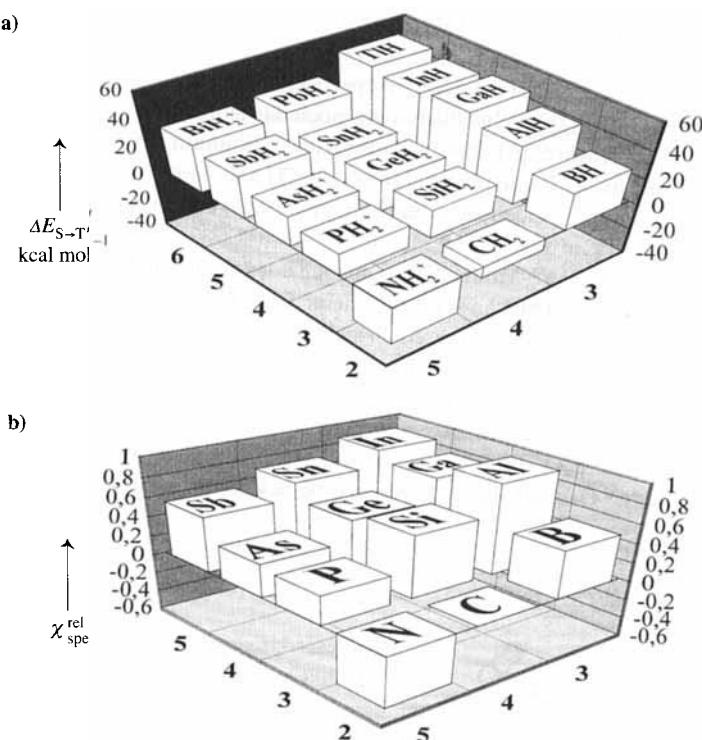
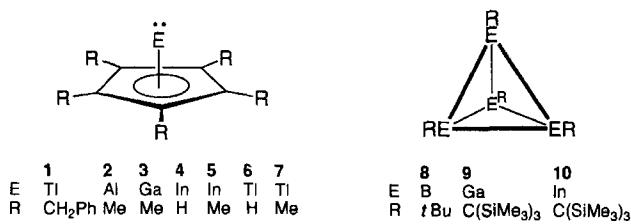


Abb. 6. a) Graphische Darstellung der Singulett-Triplett-Anregungsenergien ΔE_{S-T} [kcal mol⁻¹] carbenanaloger Fragmente mit Zentralatomen aus der 3. bis 5. Gruppe: BH (ber.): 27.7 [14a], 31.9 [14b]; AlH (ber.): 42.7 [14a]; GaH (exp.): 49.6 [9]; InH (exp.): 47.0 [9]; TiH (exp.): 50.7 [9]; CH₂ (exp.): -9.0 ± 0.1 [10]; SiH₂ (exp.): 21.0 [11]; GeH₂ (ber.): 23 [3b, 15]; SnH₂ (ber.): 24 [15], 23 [3b]; PbH₂ (ber.): 37 [15], 34.2 [3b]; NH₂⁺ (exp.): -30.2 [12]; PH₂⁺ (exp.): 16.4 [13]; AsH₂⁺ (ber.): 22.0 [16]; SBH₂⁺ (ber.): 31.0 [16]; BiH₂⁺ (ber.): 35.0 [16]. b) Graphische Darstellung der relativen spektroskopischen Elektronegativitäten $\chi_{\text{spec}}^{\text{rel}}$ (in Pauling-Einheiten [1]) bezogen auf $\chi_{\text{spec}}^{\text{rel}}(C) = 0$. Folgende Werte für χ_{spec} wurden Lit. [1] entnommen: B 2.051; Al 1.613; Ga 1.756; In 1.656; C 2.544; Si 1.916; Ge 1.994; Sn 1.824; N 3.066; P 2.253; As 2.211; Sb 1.984.

von den ns-Valenzelektronen räumlich getrennt, so daß diese Elemente hybridisierungsträge sind^[3a, 18]. Der H-E-H-Bindungswinkel in carbenanalogen Fragmenten mit einem Element E aus einer höheren als der zweiten Periode und einem Singulett-Grundzustand nimmt innerhalb einer Gruppe etwas ab (z.B. SiH₂: 92.7° ; GeH₂: 91.5° ; SnH₂: 91.1° ; PbH₂: 90.5° ^[15]), d.h. das freie Elektronenpaar am Zentralatom E hat zunehmend s-AO-Charakter. Im Rahmen des Hybridisierungsmodells lässt sich auch eine anschauliche Erklärung für die Korrelation der spektroskopischen Elektronegativitäten $\chi_{\text{spec}}(E)$ mit den Anregungsenergien ΔE_{S-T} der Fragmente EH und EH₂ geben, die sich formal durch Addition von H-Atomen oder Protonen an ein Element E ableiten. Die für die sp-Hybridisierung notwendige Energie wird nur bei den elektronegativen Elementen durch hohe E-X-Valenzbindungsenergien E_b mehr als ausgeglichen, weil diese mit zunehmender s-AO-Beteiligung an den Bindungshybridorbitalen ansteigt ($E_bC(\text{sp})-\text{H} > E_bC(\text{sp}^2)-\text{H} > E_bC(\text{sp}^3)-\text{H}$; aber $E_bSi(\text{sp})-\text{H} \approx E_bSi(\text{sp}^2)-\text{H} \approx E_bSi(\text{sp}^3)-\text{H}$ ^[3a]). Die Valenzbindungsenergie E_b ist proportional zum Ioni- sierungspotential I_b des zur Beschreibung der Bindung herangezogenen Valenzorbitals^[19]. Diese Potentiale I_b sind wie die zur Berechnung von $\chi_{\text{spec}}(E)$ herangezogenen atomaren Ioni- sierungsenergien für die elektronegativen Elemente am größten. Es ist in den letzten Jahren gelungen, einige inerte Carbene und Carbenanaloga zu synthetisieren, in denen die Wasserstoffato-

me der in Abb. 6a gezeigten Verbindungen durch sperrige organische Reste oder durch Heteroatome ersetzt wurden. Bei den bisher einzigen auch im Festkörper monomeren Carbenanaloga mit einem Element der dritten Hauptgruppe handelt es sich um eine Festkörpermodifikation von $\text{Ti}[\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5]$ **1**^[20a] und um die Sandwich-Verbindung $\text{Ti}(1,3-\text{B}_2\text{C}_3\text{Me}_5)\text{CoCp}$ (Cp = Cyclopentadienyl)^[20b]. In dieser Verbindung ist das Thalliumzentrum η^5 -koordiniert und kann daher als *nido*-Cluster mit $(n+2)$ -Gerüstelektronenpaaren gemäß den Wade-Mingos-Rudolph-Regeln aufgefaßt werden. Das gleiche gilt für $[\text{AlCp}^*]$ **2**, $[\text{GaCp}^*]$ **3**, $[\text{InCp}]$ **4**, $[\text{InCp}^*]$ **5**, $[\text{TCp}]$ **6** und $[\text{TCp}^*]$ **7** (Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl), die in verdünnten Lösungen und/oder in der Gasphase monomer vorliegen, so daß die Gasphasenstrukturen für **3–7** bestimmt werden konn-



ten^[21, 22]. Im Kristall liegen jedoch viele dieser Cyclopentadienide mit Elementen der dritten Hauptgruppe in der formalen Oxidationsstufe +1 als Oligomere (z.B. $[(\text{AlCp}^*)_4]$ ^[23], $[(\text{InCp}^*)_6]$ ^[22]) oder als Polymere $[(\text{InCp})_n]$ vor^[24]. Die bisher bekannten alkylsubstituierten Diyle mit Elementen der dritten Hauptgruppe bilden im Festkörper die Tetramere $[(\text{tBuB})_4]$ **8**^[25], $[(\text{GaC}(\text{SiMe}_3)_3)_4]$ **9**^[26] und $[(\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3)_4]$ **10**^[27]. Diese Cluster mit nur n -Gerüstelektronenpaaren gehorchen nicht den Wade-Mingos-Rudolph-Regeln^[28]. Von diesen Verbindungen zerfällt nur die Galliumverbindung **9** in verdünnter Lösung und in der Gasphase in Monomere, so daß kürzlich die Gasphasenstruktur von $[\text{GaC}(\text{SiMe}_3)_3]$ als erster monomerer Gallium(I)-alkylverbindung bestimmt werden konnte (Abb. 7)^[29].

Die Ga-C-Bindung ist trotz der sterischen Überladung in monomerem **9** erwartungsgemäß kürzer als in Pentamethylcyclopentadienylgallium **3** [9: 2.06(2) Å, 3: 2.405(4) Å]. Da viele der tetrameren Cluster $[(\text{RE})_4]$ in Lösung leicht in die Monomeren zerfallen, eignen sie sich als Quelle für carbenanaloge Diyle der

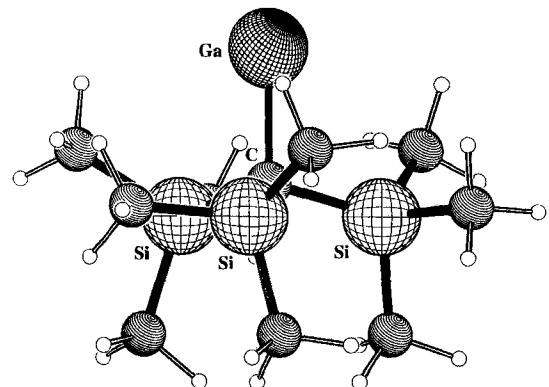
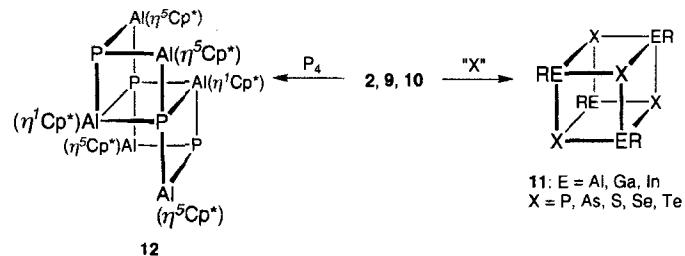


Abb. 7. Gasphasenstruktur von monomerem **9** [29]. $d(\text{Ga-C})$ 2.064(17) Å; Ga-C-Winkel 106.2(9)°.

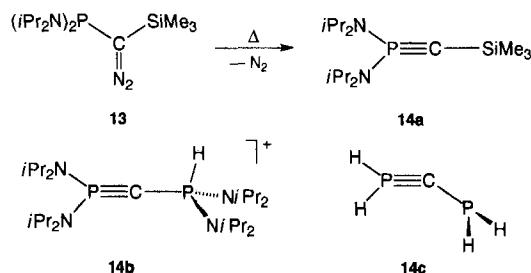
dritten Hauptgruppe. So reagiert $[\text{Cp}^*\text{Al}]$ **2** mit Selen oder Tellur glatt zu den Heterocubanen **11** (Schema 1)^[30].



Schema 1. Synthese von **11** und **12** aus **2**, **9** und **10**.

Mit P_4 reagiert **2** zu der polycyclischen Käfigverbindung $[(\text{Cp}^*\text{Al})_6\text{P}_4]$ **12**, in der im Gegensatz zu **11** die von drei Phosphoratomen umgebenen Aluminiumzentren η^1 , die nur von zwei Phosphoratomen umgebenen η^5 an die Cp^* -Gruppen gebunden sind^[31]. Die Umsetzung der Gallium- und Indiumcluster **9** bzw. **10** mit Phosphor, Arsen, Selen und Tellur führt ebenfalls zu den Heterocubanen **11** ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)^[32].

Bemerkenswert ist die Synthese stabiler Carbene. Bertrand gelang erstmals die Synthese der durch Heteroatome stabilisierten Singulett-Carbene **14** durch Pyrolyse der Diazoverbindung **13**^[33] (Schema 2).

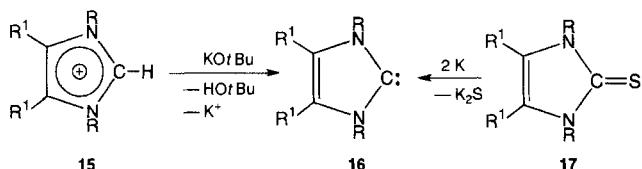


Schema 2. Synthese von **14a**, **b**, **c**.

Die Struktur von **14a** konnte immer noch nicht experimentell bestimmt werden, aber es gelang kürzlich, die Struktur des Phosphoniumsalzes $[(\text{iPr}_2\text{N})_2\text{P}\equiv\text{C}-\text{PH}(\text{NiPr}_2)_2](\text{O}_3\text{SCF}_3)$ (**14b**) zu bestimmen^[34]. Das Kation R_3P^+ ist isoelektronisch zu R_3Si und damit eng mit **14a** verwandt. In **14b** ist der $(\text{iPr}_2\text{N})\text{P-C}$ -Abstand mit 1.548(4) Å kürzer als der andere P-C-Abstand, der wegen Fehlordnung der Phosphoniumgruppe $[(\text{iPr}_2\text{N})_2\text{HP}]^+$, nur ungenau zu 1.605–1.616(5) Å bestimmt werden konnte. Der P-C-P-Winkel beträgt ca. 165° und ist wie die P-C-Abstände im Einklang mit den für das $(\text{H}_2\text{N})_2\text{P}\equiv\text{C}-\text{PH}(\text{NH}_2)^+$ -Ion berechneten Werten^[35]. Zuvor für $(\text{H}_2\text{N})_2\text{P}\equiv\text{C}-\text{SiH}_3$ durchgeführte ab-initio-Rechnungen ergaben ebenfalls, daß der P-C-Si-Winkel im Gegensatz zu den oben beschriebenen strukturellen Charakteristika eines Singulett-Carbens (kleiner Bindungswinkel am C-Atom) mit 175.9° sehr stark aufgeweitet ist. Daher werden diese Verbindungen am besten als λ^5 -Phosphaacetylene beschrieben^[36], obwohl die Reaktivität von **14a** durchaus auch mit einem nucleophilen λ^3 -Phosphanylcarben zu vereinbaren ist^[37]. Eine Erklärung für das Reaktionsverhalten sowohl als λ^5 -Phosphaacetylen als auch als λ^3 -Phosphanylcarben liefert theoretische Untersuchungen an dem Diphenylcarben $\text{H}_2\text{P}\equiv\text{C}-\text{PH}_2$ **14c**, das bisher auch in

derivatisierter Form noch nicht synthetisiert wurde und in der energieärmsten Konformation keine symmetrischen P-C-Abstände aufweist (1.533 \AA , 1.765 \AA ; P-C-P-Winkel 160.5°). Es wird daher ebenfalls als λ^5 -Phosphaacetylen mit polarer P $^+$ -C $^-$ -Mehrfachbindung aufgefaßt. Allerdings ist das Diphosphanylcarben mit gleichlangen P-C-Abständen (1.719 \AA) und erheblich kleinerem P-C-P-Winkel (131.4°) nur $5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (SCF) bzw. $14.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (MP2) energiereicher, so daß die ambivalente Reaktivität dieser Verbindungsklasse verständlich ist^[35].

1991 griffen Arduengo III et al. die Untersuchungen von Wanzlick et al. über nucleophile Carbene aus den sechziger Jahren wieder auf^[38] und berichteten über die Synthese weiterer isolierbarer Carbene **16**, in denen das Carbenzentrum durch Einbau in einen Imidazolring stabilisiert wird^[39]. Die Synthese dieser Verbindungen gelingt auf bemerkenswert einfacherem Weg durch Deprotonierung von Imidazoliumsalzen **15** mit KO*t*Bu oder durch Entschwefelung von 2-Thio-imidazolidonen **17** mit Kalium^[40] (Schema 3).

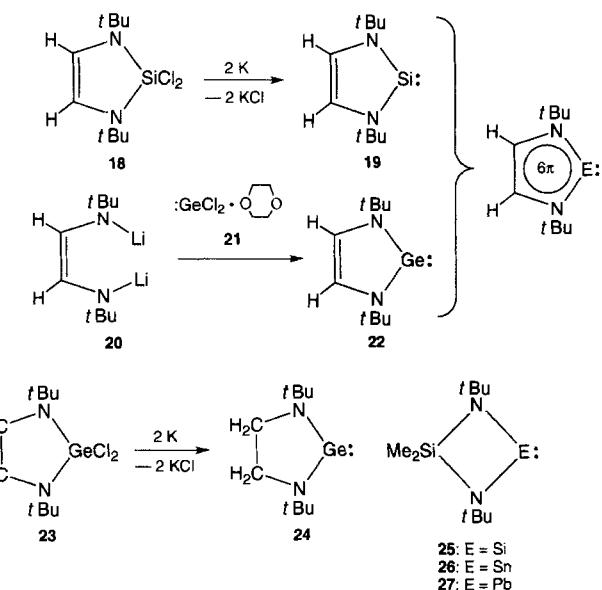


Schema 3. Synthese von **16** aus **15** oder **17**.

Die Imidazol-2-ylidene **16** liegen erwartungsgemäß in einem Singulett-Grundzustand vor. In den durch Röntgenstrukturanalysen bestimmten Molekülstrukturen werden kleine N-C-N-Winkel von ca. 102° (entsprechende N-C-N-Winkel in **17** betragen ca. 109°) und symmetrische, relativ lange C-N-Abstände beobachtet (ca. 1.37 \AA in **16**, ca. 1.32 \AA in **17**). Reaktivitätsstudien belegen den nucleophilen Charakter dieser Carbene, die mit Lewis-Säuren wie BH₃^[41a], AlH₃^[41b], I $^+$ -Ionen^[41c] oder Metallkationen^[41d] stabile Addukte bilden^[41e,f]. Auch die Isolierung eines relativ stabilen Triplett-Carbens wurde jüngst beschrieben^[41h].

Inerte Siliciumverbindungen mit zweifach gebundenem Siliciumatom (Silylene oder Silandyle) konnten bis vor kurzem nur in Matrix bei tiefen Temperaturen studiert werden^[8c,42]. Als Intermediate photochemischer und thermischer Zersetzungreaktionen sind sie schon früh durch viele Abfangreaktionen nachgewiesen worden^[43]. Wiederum auf bemerkenswert einfacherem Weg gelang 1994 die Synthese des stabilen Silylens **19**, das zumindest auf den ersten Blick eng mit den angeführten stabilen Carbenen **16** verwandt ist (Schema 4)^[44].

Auf ähnliche Weise wurde vorher das Germandiyl **22** synthetisiert, das wie **19**, ebenfalls ungewöhnlich stabil ist^[45]. Die Bindungswinkel am C-, Si- und Ge-Zentrum in **16**, **19** bzw. **22** nehmen in dieser Reihe wie erwartet ab: $102^\circ > 95.4^\circ > 84.8^\circ$. Die Flüchtigkeit der strukturanalogen Verbindungen **16**, **19** und **22** ermöglichte die Aufnahme von Photoelektronen(PE)-Spektren, deren Interpretation in Kombination mit DFT-Rechnungen interessante Unterschiede der elektronischen Bindungsverhältnisse deutlich machte^[46a]: Während nämlich in den Carbenen **16** tatsächlich das freie Elektronenpaar am Kohlenstoffzen-



Schema 4. Synthese von **19**, **22** und **24**.

trum das HOMO repräsentiert (σ -C), wird dieses im Silandyl **19** und im Germandiyl **22** durch ein π -Orbital des Imidazolrings beschrieben, das durch phasenungleiche Kombination des C=C- π -Orbitals mit den p-Orbitalen an den Stickstoffatomen und am Si- bzw. Ge-Zentrum entsteht (Abb. 8). Es muß allerdings herausgehoben werden, daß ab-initio-Rechnungen für (HC)₂(HN)₂C: eine dem Silylen bzw. Germyle analoge Orbitalabfolge ergeben^[46b-d].

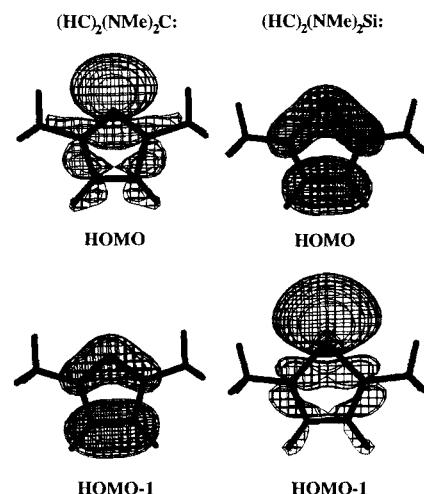


Abb. 8. SPARTAN-Plots von HOMO und HOMO-1 der *N*-Methylderivate (HC)₂(NMe)₂C: (links) und (HC)₂(NMe)₂Si: (rechts), die als Modellverbindungen für **16** und **19** mit DFT-Methoden berechnet wurden (C. Marchand, H. Grützmacher, unveröffentlicht). Die Ergebnisse stimmen mit den in Lit. [46] berichteten DFT-Ergebnissen für **16** und **19** überein.

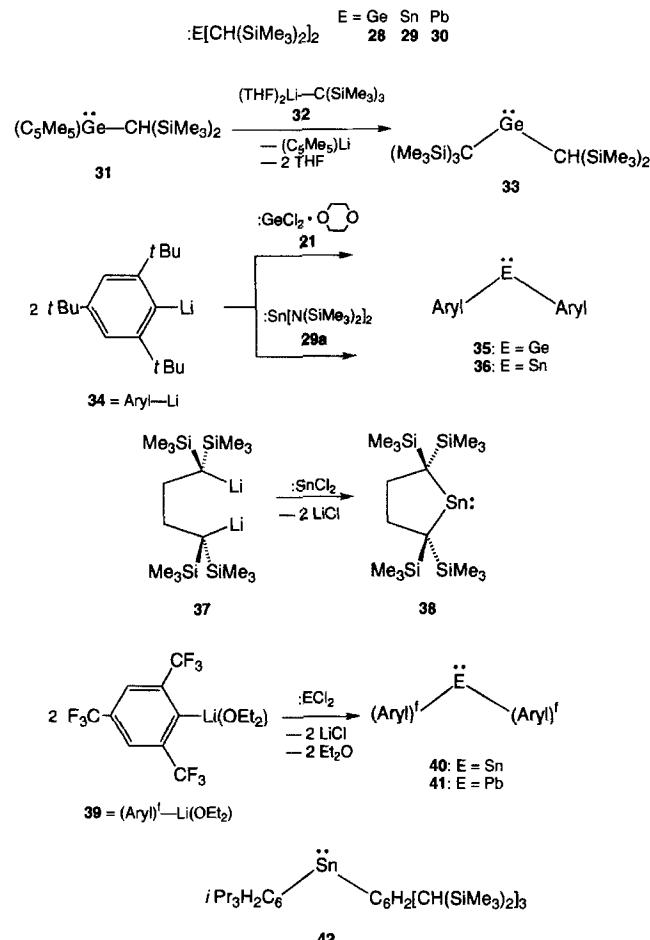
Die Ionisation aus dem σ -Si- und dem σ -Ge-Orbital, das in **19** bzw. **22** das HOMO-1 ist, erfolgt dagegen mit zunehmender Ordnungszahl bei höherer Energie, und die Energiedifferenz zwischen HOMO und HOMO-1 nimmt zu [**19**: 8.21 eV , $\Delta(\text{HOMO} - [\text{HOMO-1}]) = 1.09 \text{ eV}$; **22**: 8.60 eV , $\Delta(\text{HOMO} - [\text{HOMO-1}]) = 1.78 \text{ eV}$]. Das Silandyl **19** und das Germandiyl **22** verdanken ihre ungewöhnliche Stabilität daher einer cycli-

schen 6π -Elektronen-Delokalisation, einem „Trick“, der sich bereits bei der Synthese anderer niedrigkoordinierter Hauptgruppenelementverbindungen bestens bewährt hat^[47]. Das macht insbesondere ein Vergleich mit dem wesentlich reaktiveren Germanidiyl **24**, in dem das Germaniumzentrum Teil eines gesättigten fünfgliedrigen GeN_2C_2 -Rings ist^[45], und dem nur bis 77 K in einer Matrix nachweisbaren Silandiyl $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Si}$: **25**^[42a] deutlich, in denen eine solche Delokalisation nicht möglich ist. Kürzlich gelang jedoch auch die Synthese des gesättigten cyclischen Diaminocarbens $(\text{H}_2\text{C})_2(\text{MesN})_2\text{C}$:^[41g] und $(\text{H}_2\text{C})_2(t\text{BuN})_2\text{Si}$:^[42e]. Die PE-Spektren von **19** und **22** wurden allerdings auch so interpretiert, daß formal Si(0)- und Ge(0)-Chelatkomplexe mit dem entsprechenden Diazabutadienliganden vorliegen^[46]. Mit **25** sind die in Substanz isolierbaren Homologen **26** und **27** eng verwandt^[48]. Durch PE-Spektroskopie und ab-initio-Rechnungen konnte auch für **26** und **27** nachgewiesen werden, daß das HOMO nicht – wie für ein Carbenanalogon im Singulett-Zustand erwartet – durch das σ -Sn- bzw. σ -Pb-Orbital beschrieben wird. Das HOMO ist ein (π - N^+N^-)-Orbital, das im wesentlichen eine Repräsentation der antisymmetrischen Kombination der p-Orbitale an den Stickstoffzentren darstellt^[49]. Eine von Singulett-Carbenen abweichende Abfolge der Grenzorbitale wird auch für die lange bekannten, acyclischen, ebenfalls PE-spektroskopisch untersuchten Amide $[\text{R}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}]_2\text{Sn}$ **29a, b** und $[\text{R}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}]_2\text{Pb}$ **30a, b** beobachtet (**a**: R = Me_3Si ; **b**: R = $t\text{Bu}$)^[50]. In diesen Amiden wird das HOMO durch ein b_2 -Orbital beschrieben, das im wesentlichen eine phasenungleiche Kombination der p-Orbitale der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen ist. Bei diesen Amiden handelt es sich also nicht um isolobale Analoga zu Singulett-Carbenen. Für **25** und **24** wird durch die Reaktivität diese Analogie nahegelegt, sie ist jedoch durch PE-spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen noch zu belegen.

Alkyl- oder arylsubstituierte Diyle mit Elementen der vierten Hauptgruppe sind zweifellos analog zu Singulett-Carbenen, und sie sind wesentlich reaktiver als die bisher angesprochenen Amidoyle **19, 22, 26** und **27**. Die Synthese eines isolierbaren monomeren alkyl- oder arylsubstituierten Silandiyls gelang noch nicht, aber eine Reihe ähnlicher stabiler Germanidiyle, Stannandiyle und Plumbandiyle konnte in den letzten Jahren isoliert und untersucht werden (Schema 5).

Bereits 1976 gelang Lappert et al. die Synthese der alkylsubstituierten Diyle **28–30**, die allerdings nur in Lösung und in der Gasphase als Monomere vorliegen und bei der Kristallisation dimerisieren (siehe unten)^[5a]. Von der Germanium- und der Zinnverbindung wurde daher jeweils die Gasphasenstruktur bestimmt^[51]. Wie für diamagnetische Carbenanalogia erwartet, sind die Bindungswinkel am Zentralatom klein (E=Ge: $107(2)^\circ$; E=Sn: $97(2)^\circ$) und liegen im für acyclische Germanidiyle und Stannandiyle mit Amino-, Phenolato- und Thiolatosubstituenten erwarteten Bereich (111 – 85.4°). In den cyclischen Derivaten ist der Bindungswinkel naturgemäß kleiner (z.B. 73.2° in **26**; vgl. auch die oben angegebenen Winkel für **16, 19, 22**).

Die Synthese des auch im Festkörper monomeren Dialkylgermanidiyls **33** (C-Ge-C-Winkel $111.3(2)^\circ$) gelang durch Austausch der nur η^2 - π -gebundenen Cp^* -Gruppe in **31** (C-Ge-Cp*-Winkel $106.9(2)^\circ$) gegen die sterisch sehr anspruchsvolle $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppe^[52]. Als sperriger Arylsubstituent eignet sich



Schema 5. Synthese von German-, Stannan- und Plumbandiylen.

die 2,4,6- $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Gruppe für die Synthese des Diarylgermanidiyls **35**, das bei Raumtemperatur beständig ist. Beim Erhitzen auf 20°C entsteht sowohl in Lösung als auch im Festkörper durch Insertion des Germaniumatoms in eine C-H-Bindung der *ortho*-ständigen $t\text{Bu}$ -Gruppe ein Germa-Indanderivat^[53]. Dagegen ist das Diarylstannenylen **36** (C-Sn-C-Winkel $103.6(1)^\circ$), synthetisiert durch Ligandenaustausch aus dem Bis(amino)stannyylen $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ **29a** und 2,4,6- $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Li}$, in Inertgasatmosphäre auch bei Raumtemperatur stabil. In Lösung tritt allerdings bei 50°C eine Isomerisierung ein, die vermutlich zu $[(2,4,6-t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Sn}(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2-3,5-t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ führt^[54]. Die Synthese des auch im Festkörper monomeren cyclischen Dialkylstannanylen **38** (C-Sn-C-Winkel $86.7(2)^\circ$) gelang ebenfalls erst kürzlich^[55]. Eine Sonderstellung nehmen das Diarylstannonylen **40** (C-Sn-C-Winkel $98.3(1)^\circ$) und Plumbandiyl **41** (C-Pb-C-Winkel $94.5(1)^\circ$) ein, da in diesen Verbindungen die niedrigkoordinierten Hauptgruppenmetallzentren durch Metall-Fluor-Kontakte gegen Oligomerisierung geschützt werden (Abb. 9)^[56, 57].

Die Metall-Fluor-Abstände sind ca. 25% kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien und konnten für **40** durch die Temperaturabhängigkeit der ungewöhnlich großen $^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}$ -Kopplung (>240 Hz) auch in Lösung bestätigt werden. Das mit dem sterisch sehr anspruchsvollen 2,4,6-[$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$]₃ C_6H_2 -Rest substituierte Diarylstannonylen **42** wurde bisher nur in Lösung charakterisiert, in der es erwar-

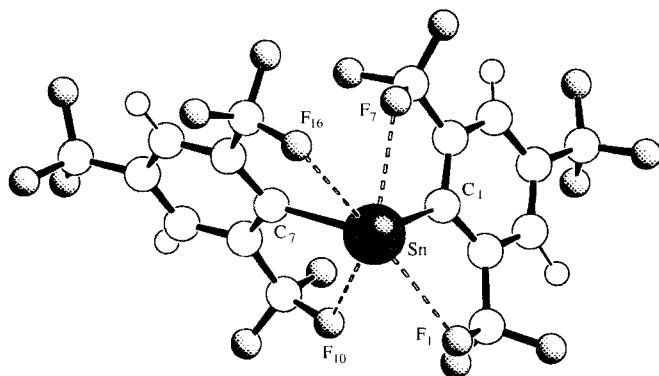
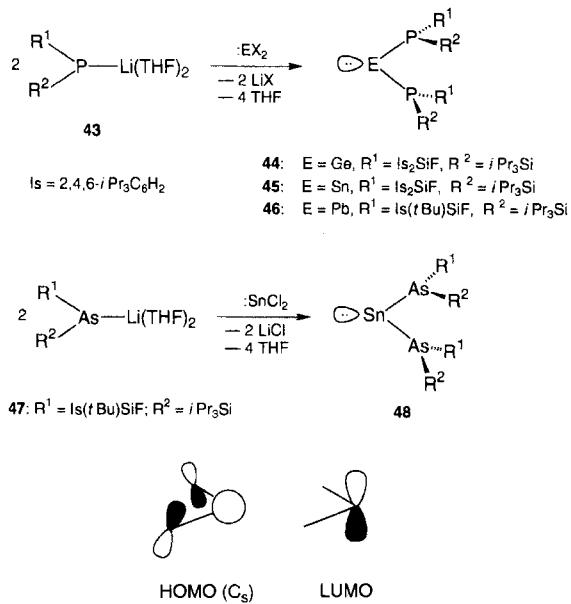


Abb. 9. Struktur von **40** im Kristall (gelbe Modifikation mit monomeren Einheiten; Sn-Sn > 6 Å) [56]. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn-C1 2.278(5), Sn-C7 2.284(5), Sn-F1 2.833(4), Sn-F7 2.663(4), Sn-F10 2.681(4), Sn-F16 2.807(4); C1-Sn-C7 98.3(1).

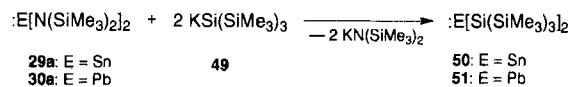
tungsgemäß monomer vorliegt^[58]. Interessant sind im Vergleich zu den bereits angeführten aminosubstituierten Diylen **19**, **22**, **24–27** die strukturell charakterisierten phosphanyl- und arsanylsubstituierten German- **44**, Stannan- **45**, **48** sowie das Plumbandiyl **46** (Schema 6)^[59]. Die P-E-P- bzw. As-Sn-As-Winkel liegen auch in diesen Verbindungen in dem für Singulett-Carbenanaloga erwarteten Bereich (95.0°–98.8°).



Schema 6. Synthese von phosphor- und arsenhaltigen German-, Stannan- und Plumbandiyle.

Da die Inversionsbarriere der pyramidalen Phosphor- bzw. Arsenzentren ($\sum^{\circ}(P,As) = 315^\circ$ – 320°) wesentlich höher ist als die der trigonal-planar koordinierten Stickstoffzentren ($\sum^{\circ}(N) = 360^\circ$) in den aminosubstituierten Silan-, German- und Stannandiylen, sind die Diyle **44**–**46** und **48** nur in geringem Maß durch π -Wechselwirkungen mit den freien Elektronenpaaren an den Phosphor- bzw. Arsenzentren stabilisiert. Das ns -Atomorbital des Hauptgruppenmetallzentrums E (E=Ge, $n=4$; E=Sn, $n=5$; E=Pb, $n=6$) leistet einen großen Beitrag zum Aufbau des HOMOs dieser Verbindungen (Schema 6), die daher eher als aminosubstituierte Diyle mit einem HOMO vom Allyltyp als (isolobale) Analoga zu Singulett-Carbenen betrach-

tet werden können. Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO wird durch den Ersatz der elektronegativen Amino- gegen Phosphino- bzw. Arsinosubstituenten geringer, so daß auch dieser σ -Effekt die phosphanyl- und arsanylsubstituierten Carbenanaloga den Stammverbindungen EH₂ ähnlicher macht. Das wird durch die UV/Vis-Spektren der intensiv grünen bzw. gelb-braunen Lösungen der Verbindungen **44**–**46** und **48** belegt, in denen sich die niedrigste elektronische Anregungsenergie wenig von den berechneten S₁-Übergängen der EH₂-Moleküle unterscheidet (z.B.: SnH₂: 2.50 eV, **45**: 1.92 eV). Dagegen sind vergleichbare acyclische Aminostannandiyle wie **29a, b** gelb (S₁: **29a**: 3.18 eV; **29b**: 2.86 eV). Die Einführung der noch stärker elektronenliefernden Si(SiMe₃)₃-Gruppe in Stannandiyle und Plumbandiyle gelang Klinkhammer und Schwarz (Schema 7)^[60].



Schema 7. Synthese von **50** und **51**.

Bei der Umsetzung der Amide E[N(SiMe₃)₂]₂ (**29a**: E=Sn; **30a**: E=Pb) mit solvensfreiem KSi(SiMe₃)₃ in *n*-Pentan werden intensiv farbige Lösungen [UV/Vis (λ [nm]): 838, 559 (**50**); 1056, 620 (**51**)] erhalten, aus denen das Stannandiyl **50** bzw. Plumbandiyl **51** als schwarze Kristalle erhalten werden. Beide Verbindungen liegen in Lösung als Monomere vor, im Festkörper dimerisiert **50** jedoch zu einem bemerkenswerten Distannen (siehe **87d** in Abschnitt 4.1). Die Struktur des im Festkörper monomer vorliegenden Plumbandiyls **51** ist in Abbildung 10 gezeigt.

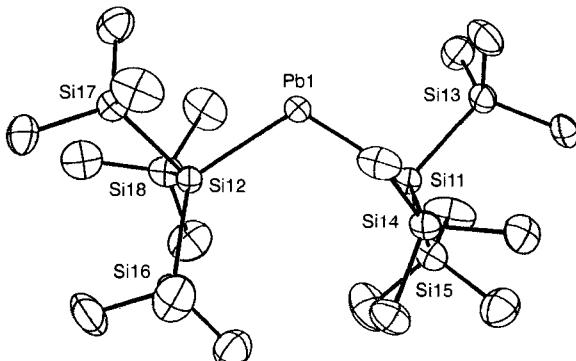
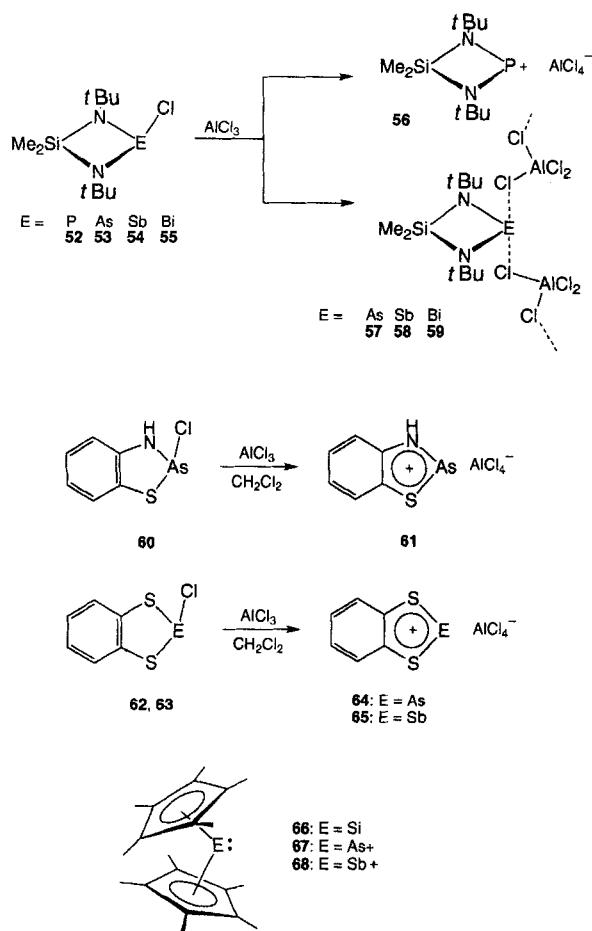


Abb. 10. Struktur von **51** im Kristall [60]. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für eines der vier symmetrieunabhängigen Moleküle: Pb1-Si11 2.700(3), Pb1-Si12 2.704(3); Si11-Pb1-Si12 113.56(10).

Besonders bemerkenswert ist in dieser Verbindung der ungewöhnlich große Si-Pb-Si-Winkel (zwischen 113.6 und 115.7° für vier symmetrieunabhängige Moleküle), der deutlich von den kleineren Bindungswinkeln anderer Plumbandiyle (**30a**: 103.6(7)°; **41**: 94.5(1)°; **46**: 98.78(4)°) abweicht. Silylsubstituenten destabilisieren den Singulett-Grundzustand eines Carbens stärker als den ersten angeregten Singulett-Zustand und verursachen daher eine Rotverschiebung des S₁-Übergangs^[61]. Außerdem bedingen sterische Wechselwirkungen die Aufweitung des Si-Pb-Si-Winkels und verringern den Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO (S₁: 1.17 eV) in **51** zusätzlich.

Von den in Abbildung 6 aufgeführten kationischen Carbenanalogien H_2E^+ mit Elementen der fünften Hauptgruppe ($E=N, P, As, Sb, Bi$) ist bisher kein stabiles Alkyl- oder Arylderivat beschrieben worden. Gleichwohl gelang die Synthese divalerter, kationischer Spezies durch Anwendung der bereits oben angeführten, bewährten Tricks: a) Stabilisierung durch π -Donorsubstituenten mit Stickstoff- bzw. Schwefelzentren; b) Stabilisierung durch π -Delokalisation in π -konjugierten Ringsystemen und c) Stabilisierung durch Cyclopentadienylgruppen (Schema 8).

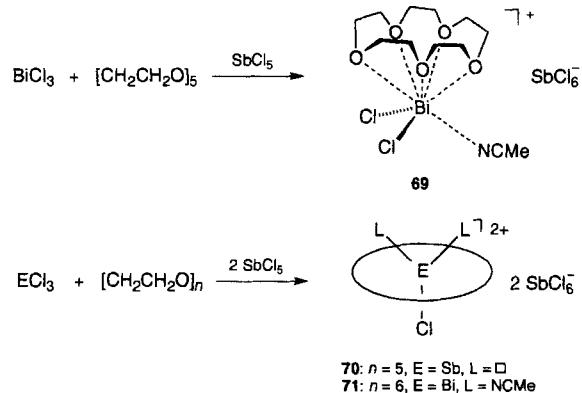


Schema 8. Synthese von 57–59, 61, 64 und 65. Strukturen von 66–68.

So konnten Veith et al. das bereits bei der Synthese des Stannidiyls 26 bewährte $Me_2Si(NtBu)_2$ -Ligandsystem auch zum Aufbau der Verbindungen 56–59 nutzen, die durch Chloridabstraktion mit $AlCl_3$ aus den Derivaten 52–55 zugänglich sind^[62]. Allerdings liegt nachweislich nur das Phosphoniumsalz 56 im Kristall in diskreten Ionenpaaren vor, während die Kationen in den Stibinium- und Bismutiniumsalzen 58 und 59 über Chlorsubstituenten der $AlCl_4^-$ -Einheiten verbrückt sind. In Benzol sind 56–59 bemerkenswert gut löslich und liegen nach kryoskopischen Molmassenbestimmungen dort entweder als monomere Kation-Anion-Paare oder im Fall der Bismutverbindung 59 als dimeres Ionenpaar $\{[Me_2Si(NtBu)_2Bi]_2 \cdot \{AlCl_4\}_2\}$ vor. Die Wechselwirkung der $tBuN$ -Einheiten als π -Donoren mit den formal Elektronensextette aufweisenden

Hauptgruppenelementen in den planaren Heterocyclen $Me_2Si(NtBu)_2E$ 26, 56–59 lässt sich indirekt an den Si-N-Abständen und N-Si-N-Winkeln ablesen und nimmt in folgender Reihe zu: $Me_2Si(NtBu)_2Sn < [Me_2Si(NtBu)_2Bi]^+ < [Me_2Si(NtBu)_2Sb]^+ \ll [Me_2Si(NtBu)_2P]^+$.

„Stabilisierte“ Phosphonium-Ionen, $[XYP]^+$, in denen mindestens eine Gruppe X, Y = NR_2 , SR, oder Cp^* ist, sind gut untersucht^[63]. Dagegen sind Arsenium-Ionen bisher nur wenig studiert worden. Die einzige strukturell charakterisierte Verbindung 61 wurde von Burford et al. hergestellt (Schema 8)^[64]. Das zweifach gebundene Arsenzentrum ist in ein delokalisiertes 10π -Elektronensystem eingebunden. Der As-N- und der As-S-Abstand sind relativ kurz, und das HOMO des Kations wird nicht durch das freie Elektronenpaar am Arsen repräsentiert, so daß es fraglich ist, ob diese Verbindung ebenso wie die ähnlichen Dithiaarsolium und -stibolum-Salze 64, 65 als Analoga von Singulett-Carbenen aufgefaßt werden können (vgl. dazu die Diskussion des Silandiyls 19 und Germandiyls 22). In den Kationen $[(Cp^*)_2E]^+$ (67: E=As; 68: E=Sb) sind die E-Zentren multihapto gebunden und daher – wie die bereits oben angeführten Cyclopentadienylderivate mit Elementen der dritten Hauptgruppe oder das Silicocene 66 – im engeren Sinn ebenfalls nicht zu den in Abbildung 6 aufgeführten Carbenanaloga zu zählen^[65]. Einen möglicherweise interessanten Zugang zu niedrigkoordinierten Kationen mit Antimon- oder Bismutzentren beschrieben Dehnicke et al. (Schema 9)^[66].



Schema 9. Synthese von 69, 70 und 71. □ = Koordinationslücke.

Bei der Reaktion von $SbCl_3$ und $BiCl_3$ mit der starken Lewis-Säure $SbCl_5$ als Chlorid-Acceptor in Gegenwart von Kronenethern gelang die Komplexierung der Kationen $[BiCl_2]^+$ und $[ECl_2]^+$. Die Größe der Krone entscheidet über den Komplexaufbau: So wird mit [15]Krone-5 der $[BiCl_2]^+$ -Komplex 69, mit [18]-Krone-6 der $[BiCl_2]^{2+}$ -Komplex 71 erhalten, in dem das Bismutzentrum von dem zu einer Schale verformten Kronenether eingehüllt wird. Zwei Acetonitrilmoleküle, die im Fall des Antimonkomplexes 70 fehlen, vervollständigen die Koordinationsphäre des Bismutzentrums in 71 (Koordinationszahl 9). Es muß allerdings noch geprüft werden, ob sich die $[BiCl_2]^+$ bzw. $[ECl_2]^{2+}$ -Fragmente in Lösung auf andere Substrate übertragen lassen.

Mit den hier vorgestellten Carbenen und carbenanalogen Fragmenten steht nun eine Palette von Verbindungen zur Verfü-

gung, die es erlaubt, nicht nur die Eigenschaften von symmetrischen, sondern insbesondere auch von unsymmetrischen Mehrfachbindungssystemen $XYE=E^1X^1Y^1$ der Hauptgruppen-elemente zu studieren. Dabei muß beachtet werden, daß durch die aufgeführten experimentellen Tricks zwar stabile Verbindungen mit Molekülstrukturen zugänglich sind, die den Strukturen für Singulett-Analoga ($X-E-Y < 120^\circ$) ähneln, allerdings können sie sich elektronisch stark von diesen unterscheiden.

4. Die Dimere: klassische und nichtklassische Doppelbindungssysteme

Die Moleküle der allgemeinen Zusammensetzung $EE^1XX^1YY^1$ können in vielen Fällen tatsächlich durch Kombination von carbenanalogen Fragmenten EXY und $E^1X^1Y^1$ hergestellt werden. Seit der Isolierung des ersten Diphosphens $Mes^*P=PMes^*$ (Mes^* = Supermesityl) durch Yoshifuji et al. und des ersten Disilens $Mes_2Si=SiMes_2$ durch West et al. im Jahr 1981 wurde in mehreren Übersichten über Mehrfachbindungen zwischen Elementen aus den höheren Perioden ausführlich berichtet^[67], so daß wir hier zur Illustration des GCMT-Konzepts im wesentlichen neuere Beiträge heranziehen.

4.1. Verbindungen mit symmetrischen E-E-Doppelbindungen

Die Anwendung der in Abschnitt 2 aufgeführten Ungleichungen (b)–(e) auf $XE=EX$ - und $X_2E=EX_2$ -Moleküle mit den in Tabelle 1 angegebenen Werten erlaubt im Rahmen des CGMT-Modells die Vorhersage, daß nur Diborene und Olefine klassische Molekülstrukturen mit im Rahmen des Valenzbindungsmodells üblichen σ - und ($p-p$)- π -Bindungen enthalten sollten. Die Auswahl eines Wertes für $E_{\sigma+\pi}$ ist nicht unproblematisch. Von einigen Autoren werden die Dissoziationsenergien ΔE_{GBE} herangezogen, die nur vereinzelt experimentell ermittelt und daher meist berechnet wurden. Von anderen Autoren werden jedoch von diesen abweichende quantenmechanische Berechnungsverfahren verwendet. In jedem Fall können die berechneten Werte in Abhängigkeit von der Rechenmethode zum Teil erheblich variieren. Die in Tabelle 1 aufgelisteten Werte für ΔE_{GBE} , auf die wir uns in der Diskussion, Malrieu und Trinquier folgend, beziehen, können daher mit Fehlern von $\pm 20\%$ behaftet sein.

Es ist bisher nicht gelungen, ein stabiles Diborenderivat herzustellen. Versuche, ausgehend von dem sterisch anspruchsvoll substituierten Boran **72** durch Dehalogenierung mit Na/K-Legierung das Diboren **73** zu erzeugen, führten nur zu dem Diboran(6)-Derivat **74** (Schema 10)^[70].

MO-Berechnungen der Stammverbindung $HB=BH$ ergeben eine lineare Anordnung mit einem Triplett-Grundzustand^[71], so daß **73** als Intermediat auf dem Weg zu **74** plausibel erscheint. Der berechnete B-B-Abstand (1.53 Å) in $HB=BH$ ist ca. 12 % kürzer als eine B-B-Einfachbindung und spiegelt damit den bei Kohlenstoffverbindungen auftretenden Trend ($C=C$: 1.34 Å; $C-C$: 1.54 Å) wider.

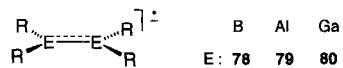
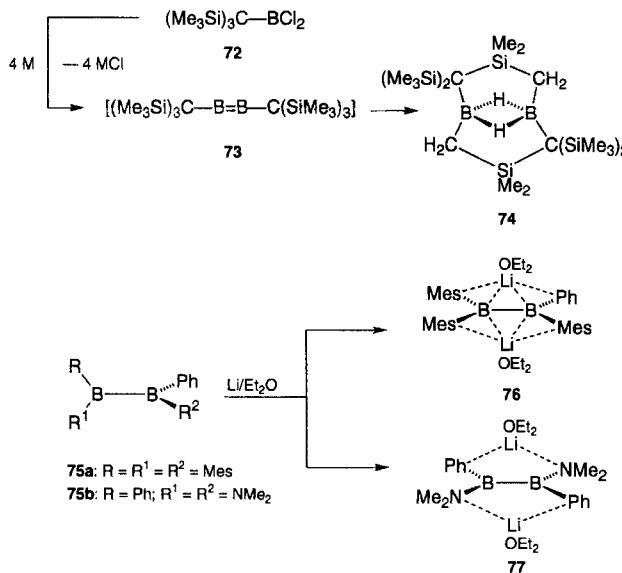
Die Zweielektronenreduktion der Diborane(4) **75a, b** mit Lithium – beide Verbindungen können als isoelektronische Analoga von Ethylenkationen aufgefaßt werden – führt dagegen

Tabelle 1. Summe der Singulett-Triplett-Anregungsenergie $\sum \Delta E_{S \rightarrow T}$, halbe Dissoziationsenergien $1/2 \Delta E_{GBE}$ [a], halbe Wechselwirkungsenergien $1/2D^\circ$ (0 K) [a], Molekülstrukturen im elektronischen Grundzustand und Angabe der in Abschnitt 2 aufgeführten Ungleichungen. Alle Energien in kcal mol⁻¹. pl = planar, r = Ring, f = gefaltet.

Verbindung	$\sum \Delta E_{S \rightarrow T}$	$1/2 \Delta E_{GBE}$	$1/2D^\circ$	Struktur	Ungleichung
$H_2B=BH$	55 [c]		76 [b]	pl	(b)
$HAl=AlH$	85		43 [b]	r	(e)
$HGa=GaH$	99		39 [b]	r	(e)
$HIn=InH$	94		38 [b]	r	(e)
$HTl=TlH$	101		30 [b]	r	(e)
$H_2C=CH_2$	-18	86	95 [a]	pl	(b)
$H_2Si=SiH_2$	42	32	52 [a]	pl oder f	(b, c)
$H_2Ge=GeH_2$	46	21	48 [a]	f	(c)
$H_2Sn=SnH_2$	48	15	41 [a]	f	(c)
$H_2Pb=PbH_2$	74 [d]	5	43 [a]	r	(e)
$H_2Si=CH_2$	12	55	70 [a]	pl	(b)
$H_2Ge=CH_2$	14	43	59 [a]	pl	(b)
$H_2Sn=CH_2$	15	33	50 [a]	pl	(b)
$H_2Pb=CH_2$	28 [d]	23	45 [a]	pl [d] oder f	(b, c)
$H_2Ge=SiH_2$	44	22 [e]		f	(c)

[a] ΔE_{GBE} entspricht den halben Gesamtbindungsenergien und kann aus z.T. experimentell bestimmten (C_2H_4 , Si_2H_4) Dissoziationsenergien von $H_2E=EH_2$ in zwei EH_2 -Fragmente im Grundzustand erhalten werden. Diese Werte wurden von Malrieu und Trinquier als Wert für $E_{\sigma+\pi}$ angenommen [2b]. Die in Klammern angegebenen Werte für $1/2D^\circ$ sind Berechnungen von Treboux und Barthelat [b] bzw. Jacobsen und Ziegler entnommen, die sich aus den halben Dissoziationsenergien eines Doppelbindungssystems in zwei Triplett-Carbenfragmente (den sogenannten Snapping-Energien) errechnen und daher nicht ΔE_{GBE} entsprechen [3b]. Karnic und Apeloig berechnen $\Delta E_{GBE} = E_{\sigma+\pi} - \sum \Delta E_{S \rightarrow T}$ und erhalten statt (c) in Abschnitt 2 die Ungleichung $\sum \Delta E_{S \rightarrow T} > \Delta E_{GBE}$ als Kriterium für *trans*-gefaltete Doppelbindungen. Dadurch werden für $H_2Si=SiH_2$ und $H_2Ge=GeH_2$ im Gegensatz zum Experiment und zu ab-initio-Rechnungen planare Strukturen vorhergesagt [68]. [b] Werte entsprechen der Dissoziation von $HE=EH$ im Triplettzustand $\sum S_g$, der nur für $E = B$ dem Grundzustand entspricht, in zwei HE -Fragmente im Triplettzustand ($^3\Pi$) [14a]. [c] Wir verwenden $\Delta E_{S \rightarrow T} = 27.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ für BH (Treboux und Barthelat [14a]). Pople und Schleyer geben für $\Delta E_{S \rightarrow T} 31.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ an [14b]. [d] Für PbH_2 wird von Balasubramanian unter Berücksichtigung relativistischer Effekte und Elektronenkorrelation ein Wert von 37 kcal mol^{-1} für $\Delta E_{S \rightarrow T}$ berechnet [15], den wir verwenden. Jacobsen und Ziegler erhalten mit DFT-Methoden $\Delta E_{S \rightarrow T} = 34 \text{ kcal mol}^{-1}$, so daß sich für $\sum \Delta E_{S \rightarrow T} 68 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($H_2Pb=PbH_2$) bzw. 25 kcal mol^{-1} ($H_2Pb=CH_2$) ergeben. Diese Autoren sagen daher für $H_2Pb=CH_2$ eine planare Molekülstruktur voraus [3b]. [e] Lit. [69]. Diese Autoren berechnen $1/2 \Delta E_{GBE}(Si_2H_4) = 26 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $1/2 \Delta E_{GBE}(Ge_2H_4) = 18 \text{ kcal mol}^{-1}$.

glatt zu den Diborata-Dianionen **76** und **77** (Schema 10)^[72]. Die deutliche Verkürzung des B-B-Abstandes um 4.1 % und 4.9 % in **76** bzw. **77** sowie die gegenüber **75a** bzw. **75b** planare Molekülgestalt ist auf B-B- π -Mehrfachbindungsanteile zurückzuführen. Gleichwohl dürfen trotz der augenfälligen Analogie zwischen $R_2C=CR_2$ und $[R_2B=BR_2]^{2-}$ bei einer vergleichenden Diskussion die an die Diborata-Dianionen koordinierten $Li(OEt_2)$ -Gruppen nicht außer acht gelassen werden. Daher können **76** und **77** auch als Diboran(6)-Derivate aufgefaßt werden, in denen die verbrückenden H-Atome durch Lithiumzentren ersetzt wurden. Die B-B-Abstände in **76** (1.636(11) Å) und **77** (in der Elementarzelle sind zwei halbe symmetrieunabhängige Moleküle, 1.623(8), 1.631(9) Å) entsprechen den für $Li_2B_2H_4$ berechneten, das in der stabilsten Konformation planar ist ($B=B$: 1.613 Å)^[73]. Das um 14.9 kcal mol^{-1} energiereichere Isomer von $Li_2B_2H_4$, in dem die Lithiumzentren unter- und oberhalb der H_2BBH_2 -Ebene über der B-B-Bindung angeordnet sind, hat eine geringfügig längere B-B-Bindung (1.629 Å). In den experimentell bestimmten Strukturen von **76** und **77** liegen die Lithiumzentren unter- und oberhalb der R_2BBR_2 -Ebenen, sind aber nicht über dem B-B-Vektor plaziert. In jedem Fall trägt die Koordination der Lithiumzentren erheblich zur Stabilität dieser



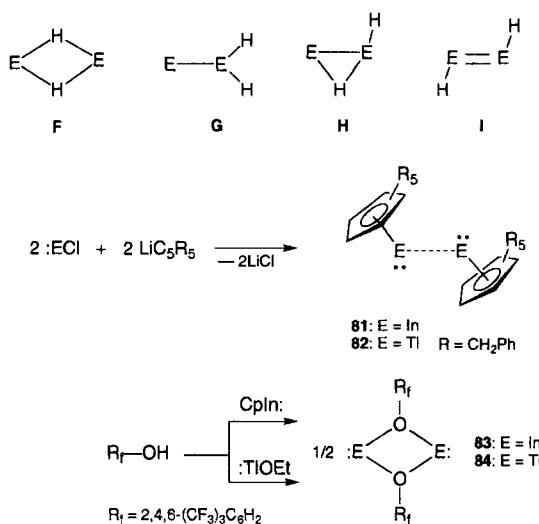
Schema 10. Synthese von Boran-, Alan- und Gallanderivaten.

Verbindungen bei; denn der Versuch der zweifachen Reduktion von tetraalkylsubstituierten Diboranen(4) zu Diboraten, in denen eine Koordination der Lithiumzentren durch Arylkohlenstoff- oder Stickstoffzentren nicht möglich ist, führt nachweisbar nur zu Radikalmonoanionen **78**^[74a]. Die homologen Radikalanionen **79** und **80** der entsprechenden Dialane(4) und Digallane(4) wurden kürzlich ebenfalls synthetisiert und ESR-spektroskopisch sowie zum Teil strukturell charakterisiert^[74b–c]. Auch hier mißlingt die Herstellung der Dianionen^[74f]. Die hohe thermodynamische Stabilität der Dilithiumdiborate **76** und **77** wird letztlich auch durch die Berechnung der bei Dimerisierung der monomeren LiBH_2 -Einheiten frei werdenden Energie von $117.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestätigt^[73]. Demnach müßten diese für die Borchemie wertvollen Synthesebausteine durch enorm große Substituenten geschützt werden.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Werte für $\Delta E_{\text{s} \rightarrow \tau}$ und der halben Wechselwirkungsenergie $1/2D^\circ$ (zur Definition siehe Legende zu Tabelle 1) zeigen, daß die höheren Homologen von H_2B_2 nach Ungleichung (e) und Merksatz 7 (Abschnitt 2) in Form des Isomeren ohne E-E-Bindung am stabilsten sein sollten. Auch quantenmechanische Berechnungen sagen viergliedrige Ringe **F** als stabilste Isomere für Verbindungen der Zusammensetzung E_2H_2 ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) voraus^[14a, 75]. Für $\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ werden auf der Singulett-Potentialhyperfläche außerdem die Isomere **G**, **H** und **I** als Minima mit in dieser Reihenfolge abnehmenden Stabilitäten in einem relativ engen Energiebereich von ca. 25 kcal mol^{-1} lokalisiert. Für Tl_2H_2 liefern diese Berechnungen nur die Isomere **F** und **G** als Minima auf der Potentialfläche.

Interessanterweise konnten Schumann et al. in Festkörperstrukturen der cyclopentadienylhaltigen Indium(i)- und Thallium(t)-Verbindungen **81** bzw. **82** über extrem lange E-E-Bindungen (3.63 Å) verknüpfte „Dimere“ lokalisieren (Schema 11)^[76].

Die Vektoren, die von den E-Zentren zu den Ringmittelpunkten der C_5R_5 -Ringe ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$) weisen, bilden mit den E-E-



Schema 11.

Vektoren wie nach dem GCMT-Modell erwartet, einen Winkel θ von 43.5° ($\text{E} = \text{In}$) bzw. 48.2° ($\text{E} = \text{Tl}$). Die Wechselwirkung zwischen den In- bzw. Tl-Zentren in **81** und **82** ist jedoch außerordentlich schwach und wird offenbar nur im Festkörper beobachtet. Sie ist an der gelben Farbe der Kristalle von **81** und **82** feststellbar, da Kristalle, in denen Moleküle von **82** monomer ohne Tl-Tl-Wechselwirkung vorliegen (vgl. **1** in Abschnitt 2), farblos sind^[20]. Die viergliedrigen Ringe **83** und **84** mit zweifachkoordinierten Indium- und Thalliumzentren, die den Isomeren **F** entsprechen, wurden von Roesky et al. wie in Schema 11 gezeigt synthetisiert^[77]. Den niedrigen Assoziationsgrad verdanken diese Verbindungen, die als Dimere der EOR-Fragmente mit π -Donorsubstituenten dem GCMT-Modell entsprechen, vermutlich den *ortho*-ständigen CF_3 -Gruppen, die die niedrigkoordinierten Indium- bzw. Thalliumzentren abschirmen (vgl. die kubischen Tetramere $[(\text{TiOMe})_4]$ ^[78]).

Während eine Vorhersage der Molekülgestalt von Olefinen (planar), Digermenen **86a–c** (gefaltet), Distannenen **87a–d** (gefaltet) und Diplumbenen (Ring) mit dem GCMT-Modell relativ leicht fällt (vgl. Tabelle 1), ist eine Abschätzung für Disilene wie **85a–i** schwierig, da hier $\sum \Delta E_{\text{s} \rightarrow \tau}$ in der Größenordnung von $1/2E_{\sigma + \pi}$ liegt und daher sowohl planare als auch *trans*-gefaltete Strukturen möglich sind. Das macht allerdings die Untersuchung solcher Systeme besonders reizvoll, da sich durch Wahl der Substituenten die elektronischen und strukturellen Eigenschaften in einem großen Bereich gezielt variieren lassen. In Tabelle 2 sind ausgewählte Bindungsparameter der Verbindungsklassen **85–87** zusammengestellt^[79].

Der Vergleich der erst kürzlich charakterisierten Disilene **85f**^[80] und **85g–i**^[81] mit den schon länger bekannten Verbindungen **85a–e** zeigt, daß Disilene in Einklang mit dem GCMT-Modell sowohl in planarer als auch in schwach gewinkelte Form vorliegen. Allerdings ist keine systematische Beeinflussung der Eigenschaften in Abhängigkeit von den Substituenten zu erkennen. Man muß aber bedenken, daß die Energie, die benötigt wird, um $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$, das aufwendigen ab-initio-Rechnungen zufolge *trans*-gefaltet ist (siehe Ref. [3b, 68, 69]), in eine planare Konformation zu überführen, nur sehr gering ist ($< 1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Beobachtung, daß die silylierten Disilene

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungsparameter von $\text{XX}^1\text{E}=\text{YY}^1$ -Molekülen ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$). Der Faltungswinkel θ ist der Winkel, der von der $\text{X}-\text{X}^1-\text{E}$ - bzw. $\text{Y}-\text{Y}^1-\text{E}$ -Ebene mit der E-E-Bindung eingeschlossen wird; der Winkel ϕ gibt die Verdrillung um die E-E-Bindung an [a].

E	X-X ¹	Y-Y ¹	d(E-E) [Å]	θ [°]	ϕ [°]
Si	85a Mes	Mes	2.16	10–18	3–12
	E-85b <i>t</i> Bu	Mes	2.14	0	0
	E-85c 1-Ad	Mes	2.14	3	0
	85d 2,6-Et ₂ C ₆ H ₃	2,6-Et ₂ C ₆ H ₃	2.14	0	10
	85e 2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂	2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂	2.14	0	3
	E-85f Tbt	Mes	2.23	–	–
	85g <i>i</i> Pr ₂ MeSi	<i>i</i> Pr ₂ MeSi	2.23	5.4	0
	85h <i>t</i> BuMe ₂ Si	<i>t</i> BuMe ₂ Si	2.20	0.1	8.9
	85i <i>i</i> Pr ₃ Si	<i>i</i> Pr ₃ Si	2.25	10.2	0
Ge	86a 2,6-Et ₂ C ₆ H ₃	2,6-Et ₂ C ₆ H ₃	2.21	12	10
	86b (Me ₃ Si) ₂ CH	(Me ₃ Si) ₂ CH	2.35	32	0
	Z-86c Mes	2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃	2.30	36	7
Sn	87a (Me ₃ Si) ₂ CH	(Me ₃ Si) ₂ CH	2.77	41	0
	87b 2,4,6-(CF ₃) ₃ C ₆ H ₂	2,4,6-(CF ₃) ₃ C ₆ H ₂	3.63	46	0
	87c 2- <i>t</i> Bu-4,5,6-Me ₃ C ₆ H	2- <i>t</i> Bu-4,5,6-Me ₃ C ₆ H	2.91	21, 64	10.6
	87d (Me ₃ Si) ₃ Si	(Me ₃ Si) ₃ Si	2.82	29	63.2

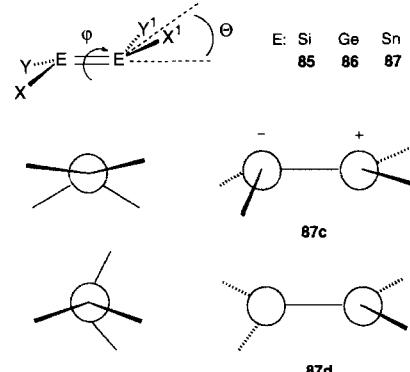
[a] Ad = Adamantyl, Mes = Mesityl, Tbt = 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl.
d = Bindungslänge.

85g und **85i** trotz sterisch anspruchsvoller Substituenten gewinkelt sind, widerspricht den bisherigen theoretischen Betrachtungen für SiH_3 -substituierte Verbindungen. Daher können die beobachteten Abweichungen auf hyperkonjugativen Wechselwirkungen der $\text{Si}=\text{Si}-\pi$ -Bindung mit σ^* -Orbitalen der SiR_3 -Gruppen beruhen, die eine höhere Gruppenelektronegativität haben. In Lösung sind einige Disilene, so auch **85a**, **85g**, **h**, thermochrom; dies wird auf die zunehmende thermische Besetzung eines stark verdrillten Zustandes ($\phi \gg 0^\circ$; siehe Schema 12) zurückgeführt, in dem die langwelligsten Absorptionsbanden bathochrom verschoben werden^[81].

Die bisher bekannten Digermene sind – wie es das GCMT-Modell nahelegt – ausnahmslos *trans*-gefaltet, obwohl auch hier – wie in **85a**–**i** – die E-E-Abstände und Winkel θ variieren. Eine noch stärkere Variation dieser Parameter wird bei den Distanzen **87a**–**d** beobachtet, was aber wegen der mit der Ordnungszahl der E-Zentren abnehmenden Bindungsstärke und der für die Dehnung des E-E-Abstandes berechneten, flachen Potentialkurven nicht verwunderlich. Lehrreich ist ein Vergleich mit **Z-(tBuMe₂Si)(Me₃Si)C=C(tBuMe₂Si)(Me₃Si)**, dem Olefin, das bisher die sterisch anspruchsvollsten Substituenten aufweist und in dem bei einem Verdrillungswinkel von $\phi = 60^\circ$ die C=C-Bindung (1.369 Å) nur um ca. 2% gegenüber dem Referenzwert (1.34 Å) verlängert ist^[82]. Die Bindungslängen in Olefinen liegen also stets nahe am Referenzwert, die von Disilenen, Digermen und Distanzen variiieren stärker^[81]. Ebenfalls in Übereinstimmung mit dem GCMT-Modell sind die in der Reihe Disilen – Digermen – Distanzen zunehmenden mittleren Faltungswinkel θ : $4^\circ < 27^\circ < 44^\circ$. Es soll an dieser Stelle noch einmal betont werden, daß die Potentialverläufe sowohl für den Faltungswinkel θ als auch insbesondere für die Dehnung der E-E-Bindungen sehr flach sind. Wie bereits anhand von Abbildung 4 erläutert, werden auf den Singulett-Potentialflächen mehrere Konstitutionsisomere der Moleküle E_2H_4 ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) als Minima lokalisiert. Für Sn_2H_4 sind es vier (**B**–**E**), die um maximal 10 kcal mol⁻¹ im Energieinhalt variieren, da sowohl die Sn-H- und Sn-Sn-Bindungsenergien als auch die Winkel-

deformationsenergien sehr klein sind. Es ist unter diesem Aspekt auch nicht verwunderlich, daß Distanne im Festkörper eine besondere Vielfalt von Konformationsisomeren aufweisen.

Das bereits 1976 von Lappert et al. synthetisierte Distanne **87a**^[83] weist einen im Bereich von Einfachbindungen (2.81 Å) liegenden Sn-Sn-Abstand (2.77 Å) und einen Faltungswinkel θ

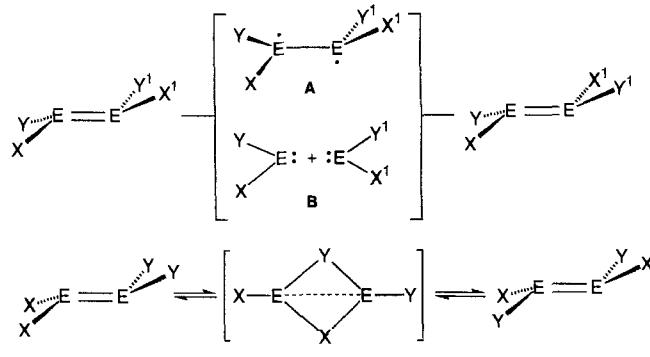


von 41° auf. Der C-Sn-C-Winkel von **87a** (109.2°) ist – wie nach dem VSEPR-Modell erwartet – etwas größer als im Monomer **29** ($97(2)^\circ$), in dem das freie Elektronenpaar am Zinn zu einer Verkleinerung des Winkels führt. Bei **87b** beträgt der Winkel $\theta = 46^\circ$; der Sn-Sn-Abstand ist auf 3.63 Å verlängert, so daß hier höchstens noch von einer sehr schwachen Sn-Sn-Wechselwirkung gesprochen werden kann, die sich allerdings optisch zu erkennen gibt. Wie in den „dimeren“ Cyclopentadienylthallium- und -indium-Verbindungen **81** und **82**^[76] sind die Kristalle von **87b** rot, die des monomeren Stannandiyls **40** gelb. In einem Cokristallisat von **40** mit Stannocen [Cp_2Sn] ist der Sn-Sn-Abstand sogar auf 4.0 Å verlängert, und die Kristalle dieses Gemisches sind orange^[84].

Bemerkenswerte Verzerrungen wurden in den Molekülstrukturen der Distanne **87c**^[85] und **87d**^[160] beobachtet (Tabelle 2). In **87c** sind die beiden R_2Sn -Fragmente um $\phi = 10.6^\circ$ gegeneinander verdreht, der Sn-Sn-Abstand (2.91 Å) ist deutlich länger als eine Einfachbindung und beide Fragmente weisen deutlich unterschiedliche Faltungswinkel θ auf. Die Autoren beschreiben **87c** daher als einen Donor-Acceptor-Komplex, in dem das stärker pyramidalisierte Zinnzentrum (64.4°) eine negative, das weniger stark pyramidalisierte (21.4°) eine positive Partialladung trägt. Formal entspricht diese Beschreibung einer der definitionsgemäß nicht beobachtbaren, dipolaren Resonanzstrukturen, $[\text{R}_2\text{Sn}^+ - \text{Sn}^- \text{R}_2] \leftrightarrow [\text{R}_2\text{Sn}^- - \text{Sn}^+ \text{R}_2]$, bei der ein Elektron aus dem 5s-Orbital eines Stannandiyls in ein 5p-Orbital des anderen promoviert wird. Diese Formulierung im Rahmen der Resonanztheorie wurde schon von Lappert et al. diskutiert^[51] und später von Pauling zur Bindungsbeschreibung in Olefin-analogen Verbindungen herangezogen^[86]. In **87d** sind die silylierten Stannandiylfragmente sehr stark gegeneinander verdreht ($\phi = 63.2^\circ$), so daß die Autoren eine thermische Anregung des Triplett-Zustands für möglich halten, der für ein um 90° verdrehtes Olefin stabiler als der Singulett-Zustand ist. Der Sn-Sn-Abstand (2.82 Å) ist gegenüber **82c** verkürzt. Der Faltungswinkel θ in **87d** (28.6°) ist kleiner als der für $\text{H}_2\text{Sn}=\text{SnH}_2$ erwartete ($46–51^\circ$)^[3b, 87], was sich sowohl auf die Silylsubstitution, die eine ebenere Koordination der Sn-Zentren be-

günstigt, als auch auf den sterischen Anspruch der $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Gruppe zurückführen lässt.

In Lösung gehen Disilene, Digermene und Distannene verschieden ablaufende *cis-trans*-Isomerisierungen ein, von denen in Schema 12 drei gezeigt sind.

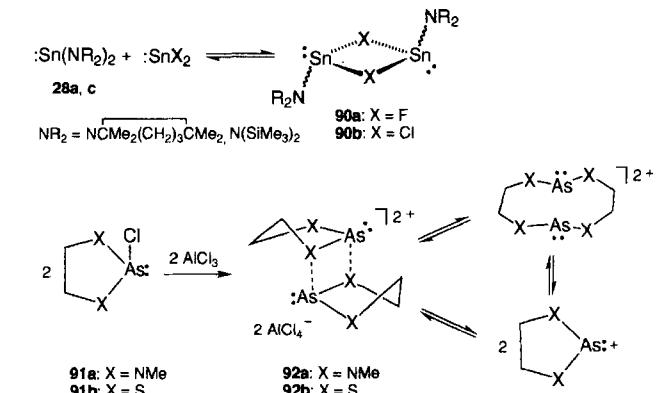
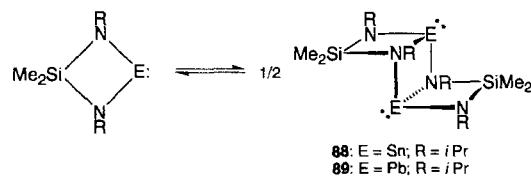


Schema 12. Isomerisierungen von Disilenen, Digermenen und Distannenen.

Der klassische Weg A entspricht der Rotation um die E-E-Bindung, bei der die E=E- π -Bindung gebrochen wird und das Molekül im Singulett-Übergangszustand um $\phi = 90^\circ$ um die E-E-Bindung verdreht ist. Daneben kann auch eine Dissoziation in zwei Singulett-ER₂-Fragmente (Weg B) erfolgen, die bei Rekombination das *cis*- oder das *trans*-Isomer ergeben. Experimentell konnte die *cis-trans*-Isomerisierung nach Weg A für eine Reihe von 1,2-Diaryl-1,2-dialkyl-Disilenen nachgewiesen werden, und die Aktivierungsenthalpien für die Rotation um die Si=Si-Bindung liegen in Übereinstimmung mit Berechnungen bei 25–28 kcal mol⁻¹. Die thermische Dissoziation erfordert dagegen mit 52–58 kcal mol⁻¹ wesentlich mehr Energie, wurde jedoch kürzlich für das sterisch extrem aufwendig substituierte Disilicium **85f** erstmals nachgewiesen^[80]. Auch für Digermene wurde bisher nur die energetisch günstigere, klassische *cis-trans*-Isomerisierung nach Weg A beobachtet. Dagegen tritt bei Distannenen in Lösung nur der Zerfall in zwei Stannandiyle auf. Im Fall von **87a** und **87c** lässt sich das Monomer-Dimer-Gleichgewicht experimentell nachweisen^[81], während die Distannene **87b** und **87d** in Lösung offensichtlich monomer vorliegen.

Als interessante Alternative zu den Wegen A und B schlugen West et al. für Tetraaryldisilene den Isomerisierungsprozeß C mit einem doppeltverbrückten Intermediat vor^[89]. Die Auswertung der kinetischen Daten liefert eine Aktivierungsenthalpie von nur 15 ± 2 kcal mol⁻¹. Tatsächlich ist eine solche dyotrope Umlagerung wegen der in Abschnitt 2 (Abb. 4) diskutierten Vielfalt energetisch ähnlicher E₂H₄-Isomere **B**–**E** nicht unwahrscheinlich und sollte bei Digermenen und erst recht bei Distannenen mit Arylsubstituenten als bevorzugter nichtklassischer Mechanismus der Isomerisierung diskutiert werden.

Doppeltverbrückte Strukturen wie in **88**, **89**^[90], **90a, b**^[91] und **92a, b**^[92] sind die stabilsten Isomere der Dimere von Stannan- und Plumbandiylen und Arseniumionen, wenn diese als Substituenten Heteroatome mit freiem Elektronenpaar tragen (Schema 13).

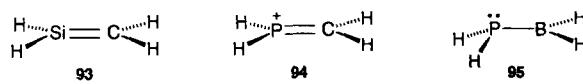


Schema 13. Synthese von **88**–**92**.

Wegen der Zunahme der Anregungsenergien $\Delta E_{S \rightarrow T}$ durch Substitution mit R₂N, F oder Cl und der Schwäche der Sn=Sn- bzw. Pb= Pb-Bindung ist die Ungleichung (e) des GCMT-Modells erfüllt, und es wird in den Dimeren keine direkte E-E-Bindung mehr gebildet. In Lösung liegen die cyclischen Dimere **88** und **89** sowie **90a, b** im Gleichgewicht mit den Monomeren vor, die durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden können^[48, 93]. Das zweifach chlorverbrückte **90b**, das sowohl im Festkörper als auch in Lösung in Form der *cis-trans*-Isomeren vorkommt (vgl. Diskussion zu Abb. 4) findet sich in Lösung als Dimeres, das fluorverbrückte Dimer **90a** im Gleichgewicht mit dem Trimeren [(R₂N)SnF]₃. Bemerkenswerterweise sind unseres Wissens bisher keine zu **92a, b** analogen Phosphorverbindungen bekannt. Bei elektrochemischen Oxidationen von Diphasphanen, die der bisher erfolglosen Suche nach den zu Disilenen isoelektronischen Dikationen [R₂P=PR₂]¹²⁺ dienten, zerfallen aminosubstituierte Diphasphane (iPr₂N)₂P-PR₂ bereits auf der Stufe der Radikalmonokationen unter Bildung von Phosphoniumionen [(iPr₂N)₂P]⁺ und symmetrischer Diphasphane R₂P-PR₂ (R = iPr₂N, tBu), was die Stabilität monomerer, aminosubstituierter Phosphonium-Ionen eindrucksvoll demonstriert^[94]. Dagegen sind zumindest monoamino-substituierte Disilene wie $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMesSi}=\text{SiMesN}(\text{SiMe}_3)_2$ bekannt und werden mit einer Si=Si-Bindung beschrieben, die weniger stabil ist als die von aryl- und alkylsubstituierten Verbindungen^[95].

4.2. Verbindungen mit unsymmetrischen Doppelbindungen

Silaethene **93**^[96], Methylenphosphonium-Ionen **94**^[97] und Phosphanylborane **95**^[98] sind isoelektronisch aber nicht isostruktuell zueinander.



Olefinen ähnelnde Methylenphosphonium-Salze **97a–c** (Schema 14) können aus den *P,P*-(*Di-tert-butyl*)-*P*-chlorophosphorylidenen **96a–c** durch Chloridabstraktion mit AlCl_3 hergestellt werden (**97a**: R-H, $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$; **97b**: R = $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$; **97c**: R = $\text{R}^1 = \text{tolyl}$). Diese Verbindungen haben wie Silaethene **93** ein klassisches Molekülgerüst (Abb. 11) mit trigonal-planar koordinierten Phosphor- und Kohlenstoffzentren an der P=C-Bindung. Diese weist eine typische Länge von 1.68 Å auf und ist ca. 10 % kürzer als eine P-C-Einfachbindung (\approx 1.85 Å).

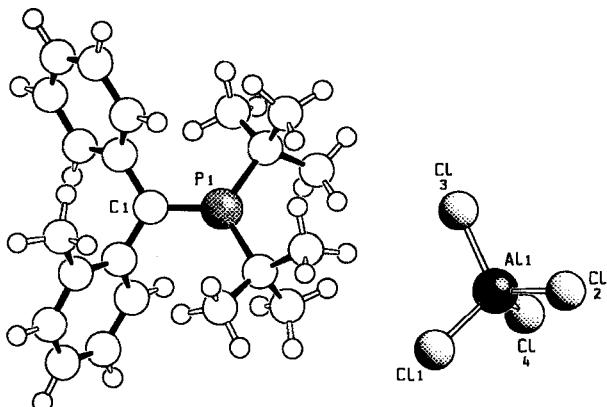
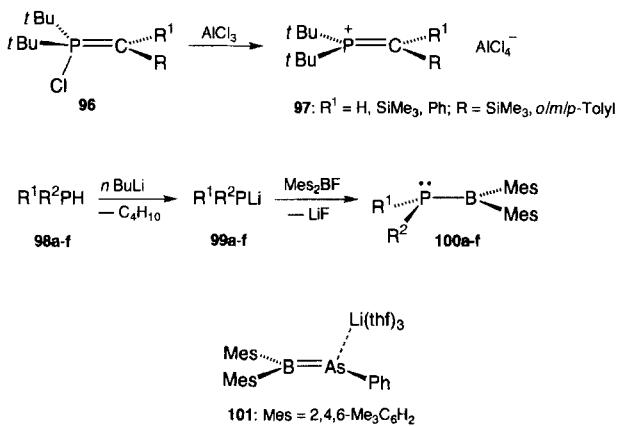


Abb. 11. Struktur von **97c** im Kristall [97a]. P1-C1-Bindungslänge: 1.680(8) Å, kürzester Kation-Anion-Kontakt 2.83 Å.



Schema 14. Synthese von **97**, **100a–f**.

Die beobachteten Molekülstrukturen wurden im Rahmen des GCMT-Modells erwartet, denn es gilt $\sum \Delta E_{\text{s} \rightarrow \text{T}} \approx 7.4 \text{ kcal mol}^{-1} < 1/2 E_{\sigma + \pi} \approx 25 \text{ kcal mol}^{-1}$. Der Verdrillungswinkel ϕ variiert von 11° in **97a** bis ca. 22° in **97c**. Durch isoelektronischen Ersatz von C^+ in Methylenphosphonium-Ionen durch ein Borzentrum werden Phosphanylborane wie **100a–f** erhalten, die aus den Phosphaniden **99a–f** und Mes_2BF hergestellt werden können. Obwohl die Anregungsenergie $\Delta E_{\text{s} \rightarrow \text{T}}$ für BH_2^- und die Bindungsenergie $E_{\sigma + \pi}$ einer B=P-Bindung nicht bekannt sind, kann man erwarten, daß $\sum \Delta E_{\text{s} \rightarrow \text{T}} > 1/2 E_{\sigma + \pi}$ ist, da beide Fragmente PH_2^+ und BH_2^- einen Singulett-Grundzustand haben sollten und die P-B-Bindung schwach ist. Demnach sollte das Molekülgerüst in Phosphanylboranen gefaltet sein, was durch ab-initio-Rechnungen für **94**^[99] und die experimentell bestimmten Molekülstrukturen von **100a–f**^[98] bestätigt wird. Für eine P-B-Einfachbindung wird ein Abstand von etwa

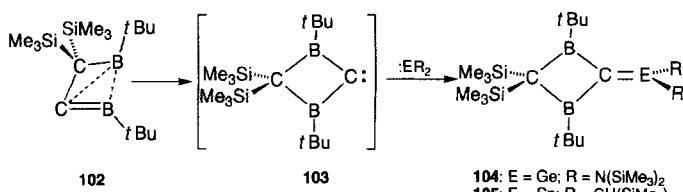
1.93 Å erwartet. In dem *trans*-gefalteten Grundzustand von $\text{H}_2\text{P-BH}_2$ ($\theta(\text{P}) = 70^\circ$; $\theta(\text{B}) = 6^\circ$) ist der berechnete B-P-Abstand 1.901 Å lang. Die Bildung von planarem $\text{H}_2\text{P-BH}_2$ erfordert nur 5.9 kcal mol^{-1} (vgl. Inversionsbarriere in $\text{PH}_3 \approx 38 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[100]), und die B-P-Bindung verkürzt sich um ca. 5 % auf 1.807 Å. Die experimentell bestimmten Strukturen der verschiedenen substituierten Phosphanylborane **100a–f** können als im Festkörper „eingefrorene“ Konformere mit verschiedener pyramidalisierten Phosphorzentren (Winkel θ) und verschiedener Rotation um die B-P-Bindung (Winkel ϕ) aufgefaßt werden (Tabelle 3).

Tabelle 3. Ausgewählte Strukturparameter von Phosphanylboranen [98]. Der Faltungswinkel θ ist der Winkel, der von der $\text{R}^1\text{R}^2\text{P}$ -Ebene mit der B-P-Bindung eingeschlossen wird; der Winkel ϕ gibt die Verdrillung um die B-P-Bindung an [a].

	R^1	R^2	$d(\text{B-P}) [\text{\AA}]$	$\theta [^\circ]$	$\phi [^\circ]$
100a	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	1.839	26.9	14.5
100b	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	1.843	8.9	21.8
100c	Mes	Mes	1.839	2.2	2.8
100d	Ph	Ph	1.859	42.1	2.4
100e	H	1-Ad	1.897	61.6	7.5
100f	(Et ₂ O)Li	1-Ad	1.823	16.1	13.8

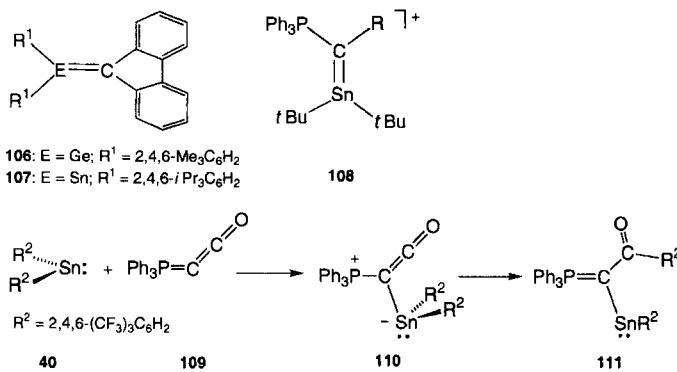
[a] d = Bindungslänge.

Sie lassen erkennen, in welchem Maß diese Parameter die P-B-Bindungslänge beeinflussen. Kurze Abstände treten in **100a–c** auf, in denen die sterisch anspruchsvollen Substituenten eine Abnahme des Winkels θ bedingen und damit die Ausbildung einer (p-p) π -Bindung erzwingen (Regel 5, Abschnitt 2). Recht verschiedene Winkel θ ($2–27^\circ$) und ϕ ($3–15^\circ$) bleiben ohne merklichen Einfluß auf den B-P-Abstand. Erst Faltungswinkel $> 40^\circ$ und Verdrillungen um mehr als 20° führen zu einer signifikanten Verlängerung der B-P-Bindung. Die lithiierte Verbindung **100f** und das dazu analoge (Lithio)arsaboraethen **101**^[101] nehmen eine Sonderstellung ein. In diesen Verbindungen werden die kürzesten P-B- bzw. P-As-Abstände bei Molekülverbindungen dieses Typs beobachtet. Das Lithiumzentrum ist nur schwach an die Pnicogenatome gebunden, die zwar eine pyramidale Koordinationssphäre haben ($\Sigma^\circ(\text{P}) = 357.4^\circ$; $\Sigma^\circ(\text{As}) = 341.4^\circ$), in denen aber die direkt an das B- bzw. Pnicogenatom gebundenen Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen, so daß hier die P-B- bzw. P-As-Doppelbindungen am besten ausgebildet sind. Daher wurden für diese Verbindungen NMR-spektroskopisch relativ hohe Rotationsbarrieren [$\Delta G^\ddagger > 20 \text{ kcal mol}^{-1}$] um die B=E-Bindung (E = P, As) abgeschätzt. Das Diborylcarenen **103** läßt sich mit Germanidiyen bzw. Stannandiolen zu Germa- und Stannanethenen kombinieren, die im Fall von **104**^[102a] und **105**^[102b] auch röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden (Schema 5).



Schema 15. Synthese von **104** und **105** aus **102**.

Die Ge=C- bzw. Sn=C-Bindungslängen (**104**: 1.827 Å; **105**: 2.025 Å) sind in guter Übereinstimmung mit berechneten Abständen (Ge=C: 1.814 Å; Sn=C: 2.063 Å^[87]) etwa 8% bzw. 6% kürzer als entsprechende Einfachbindungsabstände (vgl. dazu entsprechende Verkürzungen von ca. 13% für Olefine und ca. 9% für Silaethene). In **104** und **105** sind die beiden carbenaologen Fragmente jedoch relativ stark (**104**: $\phi = 36^\circ$; **105**: $\phi = 61^\circ$) gegeneinander verdreht und das Germanium-, das Zinn- und – unerwartet in stärkerem Maße – das Kohlenstoffzentrum sind pyramidal umgeben (**104**: $\theta(\text{Ge}) = 1.7^\circ$; $\theta(\text{C}) = 4.8^\circ$; **105**: $\theta(\text{Sn}) = 5.0^\circ$, $\theta(\text{C}) = 16.0^\circ$). Dagegen ist das von Escudié et al. synthetisierte Germaethen **106** (Schema 16)

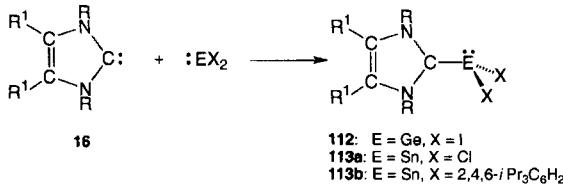


Schema 16.

planar (Ge=C: 1.801 Å)^[103] und entspricht den mit dem GCMT-Modell gemachten Voraussagen. Die Molekülstruktur des analogen Stannaethens **107**^[104] wurde bisher noch nicht untersucht. Ab-initio-Berechnungen auf unterschiedlichen Niveaus sagen für H₂Ge=CH₂ eine planare, für H₂Sn=CH₂ eine planare^[3b] (DFT, RHF oder MP2-Niveau) oder eine nur wenig stabilere gefaltete Molekülstruktur^[87] (MCSCF-Niveau) voraus. Über Stannaethene ist bisher generell wenig bekannt; sie konnten wie **108** häufig nur als Intermediate plausibel gemacht werden^[105]. Aus dem Ketenylidenphosphoran **109** und dem Stannandiyl **40** entsteht über das Addukt **110** durch Wanderung eines Arylrestes die Verbindung **111**^[106]. Die zentrale Sn-C-Bindung ist ca. 0.1 Å kürzer als eine Sn-C-Einfachbindung und alle Substituenten am Sn- und am C-Atom liegen in einer Ebene, so daß zumindest einige Kriterien für das Vorliegen einer Sn=C-Mehrvalenzbindung erfüllt sind.

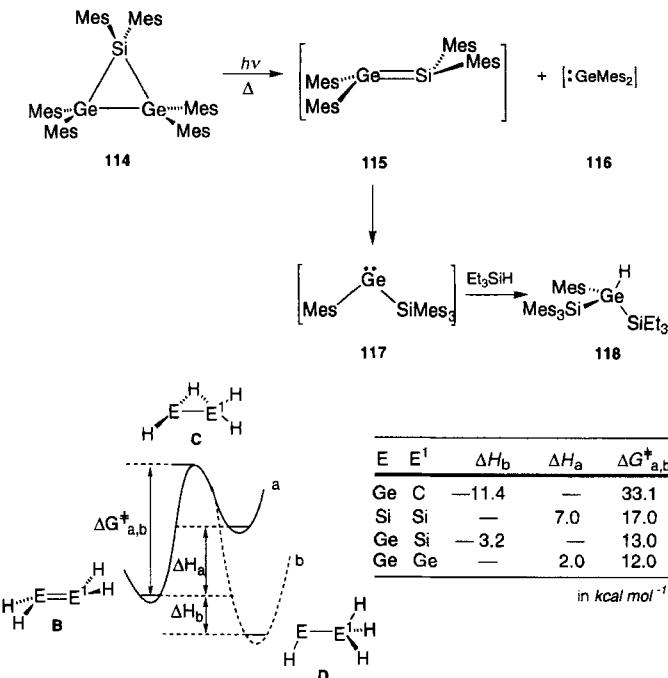
Die Synthese der Carbenaddukte **112**^[107] und **113a, b**^[108] ist der Synthese von **104** und **105** insofern ähnlich, als auch hier ein stabiles Carben mit einem carbenaologen Fragment kombiniert wird (Schema 17).

Allerdings ist das Carben **16** mit seinem energetisch sehr niedrigen Singulett-Zustand nicht electrophil wie **103**, sondern nu-

Schema 17. Synthese von **112** und **113a, b**.

cleophil. Es verwundert daher nicht, daß die Produkte **112** und **113a, b** von **104** und **105** sehr verschieden sind. Auffällig ist sowohl die starke Pyramidalisierung der Koordinationssphäre der Hauptgruppenelemente (**112**: $\Sigma^\circ(\text{Ge}) = 290^\circ$; **113a**: $\Sigma^\circ(\text{Sn}) = 282^\circ$; **113b**: $\Sigma^\circ(\text{Sn}) = 309^\circ$) als auch die starke Verdrillung der Molekühlhälfte gegeneinander. Zusätzlich sprechen die langen Ge-C- und Sn-C-Abstände (Ge-C: 2.102 Å; Sn-C 2.290 Å und 2.379 Å) gegen Doppelbindungsanteile, so daß diese Verbindungen besser als Lewis-Säure-Base-Addukte beschrieben werden, die – wie für **113** nachgewiesen – in Lösung wieder in ihre Komponenten zerfallen. Es sei angemerkt, daß die erhaltenen Molekülstrukturen von **112** und **113a, b** als Modelle für den least-motion-Angriff eines Singulett-Carbens auf ein anderes Singulett-Carben herhalten können^[107], während der in Abbildung 2 schematisch gezeigte Ablauf der Kombination zweier Carbenfragmente nur ein reines Rechenmodell darstellt.

Besondere Beachtung verdient die Tatsache, daß es bis heute nicht gelang, ein isolierbares heteronucleares XYE=E¹X¹Y⁻-Mehrfachbindungssystem mit zwei höheren ($n > 2$) Zentren E und E¹ der vierten Hauptgruppe herzustellen, obwohl diese besonders interessante Eigenschaften haben sollten. Zwar zerfällt das Digermasilacyclopropan **114** thermisch (105 °C, 7 h) oder photochemisch ($\lambda = 254 \text{ nm}$) in das stabilere der denkbaren Diyle, das Dimesitylgermandiyl **116**, und das Germasilaethen **115**; jedoch war dieses bisher nicht nachweisbar, da es sich unter 1,2-Mesitylgruppenverschiebung zu dem silylierten Germandiyl **117** umlagert (Schema 18).

Schema 18. Fragmentierung von **114**. Isomerisierung von **H₄EE¹**. Gibbs-Aktivierungsenergie ($\Delta G_{a,b}^+$), endotherme Reaktionsenthalpie (ΔH_b) und exotherme Reaktionsenthalpie (ΔH_a).

Die Germandiyle **116** und **117** konnten durch Reaktionen mit dem für diese Spezies typischerweise verwendeten Abfangreagens HSiEt₃ nachgewiesen werden^[109]. Inzwischen gelang auch der Nachweis, daß sich Tetramesityldigermen Mes₂Ge=GeMes₂ wie **115** thermisch oder photochemisch zu

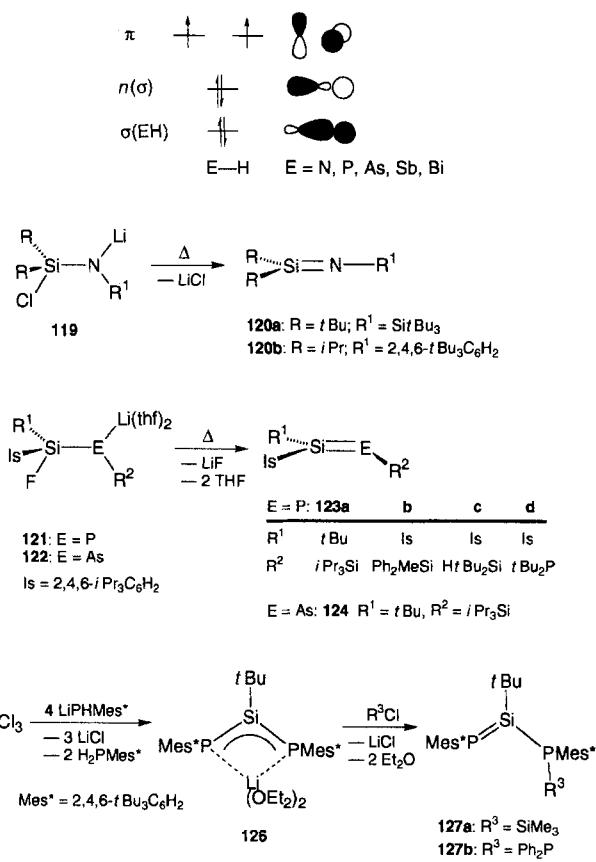
MesGe-GeMes₃ umlagert^[110]. Wie Digermene sollte auch ein Germasilaethen eine *trans*-gefaltete Struktur aufweisen^[69, 87]. Der fehlgeschlagene Versuch, auf dem angegebenen Weg ein stabiles Germasilaethen zu erzeugen, wird durch eine quanten-chemische Studie erklärt, nach der die Umlagerung eines Germasilaethens in ein Silylgermandiyl ein exothermer Prozeß mit relativ niedriger Aktivierungsbarriere ist. Ähnliches gilt für das nahezu isoenergetische Paar Digermen/Germylgermandiyl, während die thermodynamisch ebenfalls favorisierte Umlagerung eines Germaethens in ein Germandiyl durch eine hohe Aktivierungsbarriere blockiert wird (Schema 18)^[111]. Man beachte, daß die Übergangszustände dieser Umlagerung den einfachverbrückten Isomeren C in Abbildung 4 entsprechen, die für Sn₂H₄ und Pb₂H₄ sogar lokale Minima auf der Singulett-Potentialhyperfläche darstellen. Auch an diesen Beispielen wird wiederum die Vielfalt möglicher Isomerer auf den E₂H₄-Hyperflächen deutlich (Abb. 4), was die experimentelle Suche nach diesen Isomeren spannend und erfolgversprechend macht.

Die Fragmente PH, AsH, SbH und BiH, die nicht in Abbildung 6 aufgeführt sind, liegen – im Gegensatz zu den protonierten Spezies $[EH_2]^+$ – wie CH₂ in einem Triplett-Grundzustand vor. Anhand des in Schema 19 gezeigten qualitativen EHT-Orbitalenergieniveaudiagramms ist das zumindest für PH und AsH leicht zu verstehen. Im Gegensatz zu den Spezies mit 4 Valenzelektronen BH oder AlH, die im Singulett-Grundzustand vorliegen (Abb. 6), wird in den Sechselektronensystemen PH und AsH das energetisch über dem $n\sigma$ -Orbital liegende π -Niveau mit zwei Elektronen besetzt. Da für P und As die magnetischen Quantenzahlen / noch „gute Quantenzahlen“ sind, d. h. die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt werden kann, ist nach der Hundschen Regel der Zustand mit maximalem Gesamtspin $S = 2s + 1$ der stabilere (z.B. $PH(^3\Sigma) \rightarrow PH(^1\Delta) = 21.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Für die höheren Homologen SbH und insbesondere BiH ist diese einfache Näherung zwar nicht mehr gültig, aber auch diese Moleküle liegen in einem Triplett-Zustand vor^[112], vermeiden also eine Valenzelektronenkonfiguration, bei der – nimmt man das Vorliegen lokalisierter Elektronen an – das Zentralatom zwei freie Elektronenpaare trägt. Die aus dem GCMT-Modell abgeleiteten Molekülstrukturen der höheren Homologen der Imine, H₂E=E¹H (E = Si, Ge, Sn, Pb; E¹ = P, As, Sb, Bi) sollten demnach planar sein. Das stimmt im wesentlichen mit den experimentellen Ergebnissen und ab-initio-Rechnungen^[113–117] überein. Die Verbindungen 120a, b^[118], 123a–d^[119], 124^[119b, 120] und 127a, b^[121] wurden durch thermische LiCl- bzw. LiF-Eliminierung hergestellt (Schema 19).

Das Iminosilan (Silanimin) **120a**, Silylidenphosphan (Phosphasilen) **123a** (Abb. 12) und Silylidenarsan (Arsasilen) **124** sind ebenso wie die schon länger bekannten Germylidenphosphane (Phosphagermene)^[6,7d] planar [$\Sigma^{\circ}(\text{Si}) = 360^\circ$], und die E=E¹-Bindungen (Si=N: 1.568 Å; Si=P: 2.062–2.094 Å; Si=As: 2.164 Å; Ge=P: 2.138–2.144 Å) sind etwa 8 % kürzer als korrespondierende Einfachbindungen.

Eine Ausnahme bildet das phosphansubstituierte Silylidenphosphan **127b**, dessen Siliciumatom leicht pyramidalisiert ist ($\Sigma^{\circ}(\text{Si}) = 356.7^{\circ}$ ^{f1211}).

Während die Phosphorzentren der Si=P-Bindungen in **123a** und **127b** (112.8° ; 104.2°) und die der Ge=P-Bindungen in Germylidenphosphanen (102.6° , 107.5°) sowie das Arsenzentrum in



Schema 19. Synthese von **120a, b**, **123a–d** und **127a, b**. Im oberen Teil ist die Besetzung der Orbitale bei E-H-Carbenanaloga gezeigt.

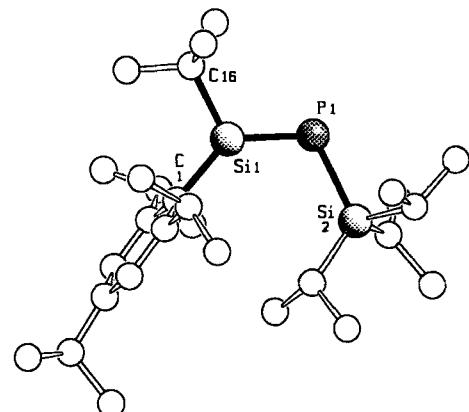


Abb. 12. Struktur von **123a** im Kristall [119b]. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P1-Si1 2.062(1), P1-Si2 2.255(1); Si1-P1-Si2 112.79(4), C1-Si1-C16 113.36(9), C1-Si1-P1 131.99(9), C16-Si1-P1 114.59(7).

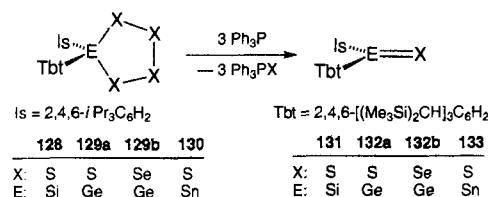
124 (110.9°) stark gewinkelt sind, ist das Stickstoffatom im N-silylierten Iminosilan **120a** linear koordiniert (177.8°). Dieser Effekt beruht wiederum auf der Hybridisierungsträgheit der Elemente Phosphor und Arsen^[116] und findet seine Parallele in den im Vergleich zu Aminen ebenfalls wesentlich stärker pyramidalisierten Strukturen von Phosphanen und Arsanen^[122]. Die beobachteten Abweichungen von den berechneten Strukturen der Grundkörper $\text{H}_2\text{Si}=\text{NH}$ ($\text{Si-N-H}: 122.8^\circ$) und $\text{H}_2\text{Si}=\text{PH}$ ($\text{Si-P-H}: 93.7^\circ$) ist auf die Substitution der H-Atome durch sperrige, elektropositivere Silylgruppen zurückzuführen.

[vgl. dazu NH_3 (pyramidal) und $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ (planar)]. Berechnungen der Energiehyperfläche von H_2SiNH liefern als weiteres überraschendes Ergebnis, daß das globale Minimum des isomeren Silylnitrens $\text{H}_3\text{Si-N}$: 18 kcal mol⁻¹ niedriger liegt als das von $\text{H}_2\text{Si}=\text{NH}$ ^[117]. Die Umlagerung von $\text{H}_2\text{Si}=\text{NH}$ zu $\text{H}_3\text{Si-N}$: ist allerdings durch eine hohe Energiebarriere (60 kcal mol⁻¹) gehindert. Dagegen ist $\text{H}_2\text{Si=PH}$ stabiler als das isomere Phosphandiy $\text{H}_3\text{Si-P}$ ^[117]. Für die in Abschnitt 3, Schema 6 gezeigten phosphanyl- und arsanlysubstituierten German-, Stannan- und Plumbandiyle wurde die Umlagerung der Stammverbindungen gemäß Gleichung (g) mit quantenmecha-



nischen Methoden untersucht und festgestellt, daß für $\text{E} = \text{Si, Ge}$ die Doppelbindungsisonere für $\text{E} = \text{Sn, Pb}$ die carbenanalogen Isomere energetisch bevorzugt sind^[59]. In allen Fällen sind jedoch die Aktivierungsbarrieren für den Umlagerungsprozeß beträchtlich ($30 - 70$ kcal mol⁻¹) und ermöglichen so die gezielte Synthese der Isomeren.

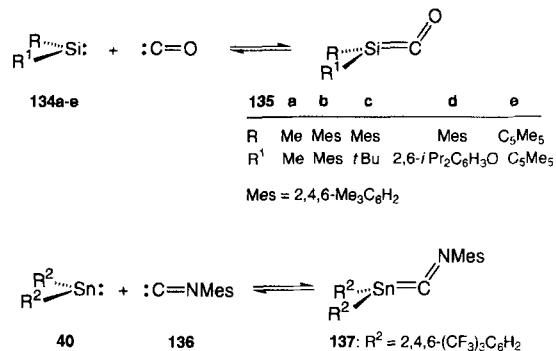
Die erfolgreiche Synthese der im Festkörper monomer vorliegenden Thione **131**^[123] ($\text{E} = \text{Si}$), **132a**^[124] ($\text{E} = \text{Ge}$) und **133**^[126] ($\text{E} = \text{Sn}$) sowie des Germaselenons **132b**^[125] macht deutlich, daß durch Wahl eines ausreichend sperrigen Ligandengründs und der „richtigen“ Syntheseroute auch die bisher nur als Oligomere bekannten Verbindungen in Form der Doppelbindungssysteme erhalten werden können (Schema 20). Die $\text{E}=\text{E}^1$ -Bindungen dieser Verbindungen sind um ca. 7–10 % kürzer als die entsprechenden E-E^1 -Einfachbindungen.



Schema 20. Synthese von **131**–**133** aus **128**–**133**.

4.3. Cumulierte Mehrfachbindungssysteme

Für cumulierte Doppelbindungssysteme $\text{XYE}=(\text{E})_n=\text{EXY}$ ist im Rahmen des GCMT-Modells Gleichung (f) (Abschnitt 2) gültig. Nach dieser Abschätzung wird für Keten, $\text{H}_2\text{C}=\text{C=O}$, trotz der hohen Anregungsenergie $\Delta E_{\text{s}-\text{r}}$ für $\text{C}\equiv\text{O}$ (≈ 139 kcal mol⁻¹) wegen des hohen Betrages für $f'(\text{E}_{\text{o}+n})$ eine planare Molekülstruktur vorhergesagt (Faktor f' siehe Gl. (f) in Abschnitt 2). Da die Fragmente H_2Si und $\text{C}\equiv\text{O}$ in einem Singulett-Grundzustand vorliegen und die $\text{Si}=\text{C}$ -Bindung erheblich schwächer ist, ergibt sich für $\text{H}_2\text{Si}=\text{C=O}$ eine *trans*-gefaltete Molekülstruktur^[2b]. Als Ergebnis von ab-initio-Rechnungen wird ein Si-C-Abstand von 1.938 Å, der ca. 3.5 % länger als eine Si-C-Einfachbindung ist, und ein Winkel θ von 88.6° erhalten. Der C=O-Abstand (1.137 Å) ist in dem gewinkelten Molekül etwas kürzer als in unkomplexiertem $\text{C}\equiv\text{O}$ (1.150 Å); die berechnete $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung wird um 8 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben^[127]. Experimentell konnten Silandiyl-CO-Komplexe in gefrorenen Kohlen-



Schema 21. Synthese von **135** und **137**.

wasserstoffmatrices nachgewiesen werden; ihre Strukturen wurden kontrovers diskutiert [**135a–e**: gefaltet^[128a]; **135a**: planar^[128b]] (Schema 21).

$\text{C}\equiv\text{O}$ ist in diesen Komplexen sehr schwach gebunden, so daß beim Schmelzen der Matrix als Produkte der Dimerisierung der durch Zerfall der Silaketene entstandenen Silandiyle letztendlich Disilene erhalten werden. Auch das Silicocen **66** bildet mit $\text{C}\equiv\text{O}$ einen schwachen Komplex, der in flüssigem Xenon bei 1.5 bar $\text{C}\equiv\text{O}$ -Druck IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde^[129]. In $[\text{Cp}_2\text{Si}(\text{CO})]$ und in dem von Arrington et al. untersuchten **135a** tritt die $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung allerdings im Vergleich zu den Berechnungen bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen auf ($\Delta\nu(\text{CO}) = 78$ cm⁻¹ bzw. 181 cm⁻¹), was eher mit der Bildung einer $\text{Si}=\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung und einer linearen Molekülstruktur im Einklang ist.

Mit diesen Silandiyl-C≡O-Komplexen kann das Stannaketonimin **137** verglichen werden, das der bisher einzige durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Komplex dieser Art ist (Abb. 13)^[130].

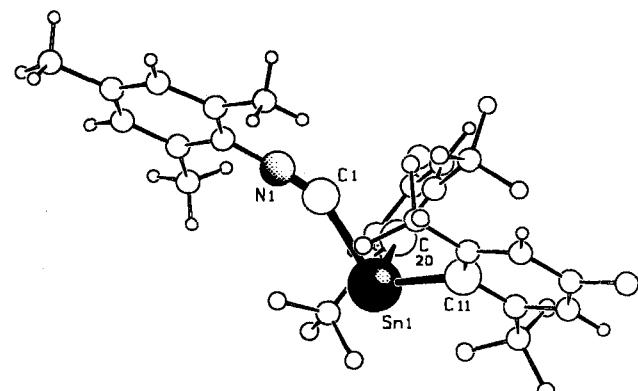


Abb. 13. Struktur von **137** im Kristall [130]. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1-C1 2.397(3), Sn1-C11 2.306(2), Sn1-C20 2.314(3), C1-N1 1.158(3), N1-C1-Sn1 153.9(2), C1-Sn1-C11 104.9(1), C1-Sn1-C20 83.4(1), C11-Sn1-C20 102.6(1).

In Analogie zu den Ergebnissen bei $\text{H}_2\text{Si}(\text{CO})$, ist in dem Stannandiyl-Isocyanid-Komplex **137** der Sn-C-Abstand (2.397(3) Å) ca. 4 % länger als die Sn-C-Abstände zwischen dem Zinn-Atom und den *ipso*-Kohlenstoffzentren der Arylringe (2.31 Å); der Faltungswinkel θ beträgt 153.9(2)° und die $\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingung der Isocyanidliganden wird um 48 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben. Durch temperaturabhängige

^{119}Sn -NMR-Spektren konnte die Dissoziationsenthalpie ($7.07 \pm 0.09 \text{ kcal mol}^{-1}$) und -entropie ($90 \pm 1 \text{ e.u.}$) bestimmt werden. Mit diesen Werten ergibt sich die Gleichgewichtskonstante K bei 298 K zu 0.33 mol^{-1} , d. h. daß das Stannaketimin bei dieser Temperatur bereits zu ca. 45% zerfallen ist.

Mit den in diesem Abschnitt diskutierten Beispielen ist erwiesen, daß sich das GCMT-Modell generell zur Vorhersage der Molekülstrukturen der Dimere von carbenanalogen Fragmenten mit Zentralatomen aus einer höheren Periode eignet. Es läßt allerdings ad hoc keine Schlüsse auf die Anzahl möglicher Konfigurationsisomere und insbesondere auf deren energetische Beziehung zueinander zu. Hier waren und sind ab-initio-Rechnungen die Methode der Wahl. Im folgenden Abschnitt diskutieren wir Trimere und gespannte Polycyclen, die sich aus carbenanalogen Fragmenten konstruieren lassen. Dabei wird deutlich werden, daß sich insbesondere das Fragmentierungsverhalten solcher Ringe mit Hilfe der in Abbildung 6 graphisch dargestellten $\Delta E_{\text{s} \rightarrow \text{r}}$ -Werte der Fragmente verstehen und vorhersagen läßt.

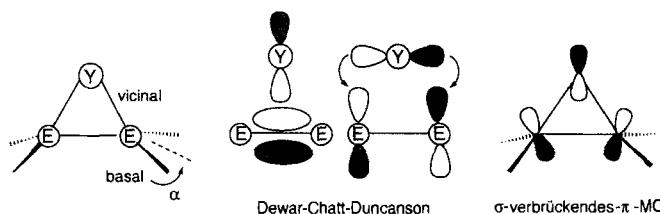
5. Heterocyclopropane: Trimere von Carbenanaloga und damit verwandte Heterobicyclo[1.1.0]butane der Hauptgruppenelemente

Cyclopropane haben mit den oben diskutierten Mehrfachbindungssystemen gemeinsam, daß ihnen einst ihre Existenzfähigkeit abgesprochen wurde^[131]. Sie waren daher schon immer etwas Besonderes: In ihnen treten spitze Winkel (60°) zwischen den Kern-Kern-Verbindungsachsen auf, die von normalen Bindungswinkeln der als Ringglieder dienenden CR_2 -Gruppen beträchtlich abweichen und dem Molekül Winkel-(Baeyer)-Spannung verleihen^[132]. Außerdem werden die Substituenten an den Ringgliedern in eine ekliptische Stellung gezwungen, aus der es kein Ausweichen gibt und die zusätzlich Torsionsspannung verursacht^[133]. Dadurch werden kleine Ringe reaktiv: Die C-C-Bindung in Cyclopropan ist ca. 20 kcal mol^{-1} schwächer als eine normale C-C-Einfachbindung (84 kcal mol^{-1})^[134]. Wird die Elektronendichte der E-E-Bindungen in kleinen Ringen (ER_2)_n im Rahmen der zur Verfügung stehenden Methoden und Modelle experimentell als Differenzelektronendichte „bestimmt“, so befinden sich die Maxima nicht auf den Kern-Kern-Verbindungsachsen, sondern außerhalb dieser^[135]. Daher werden diese Moleküle mit gebogenen Bindungen (Bananenbindungen) beschrieben und der Winkel, den die Wege der maximalen Elektronendichte (MED) zwischen den Kernen der Ringglieder einschließen, beträgt 78° ^[136].

Die vorhergehenden Abschnitte haben gezeigt, daß es generell möglich ist, Molekülstrukturen und einige Eigenschaften von E=E- bzw. E=E¹-Bindungen der Hauptgruppenelemente auf der Basis von carbenanalogen Fragmenten systematisch zu beschreiben. Dieses Konzept ist auch auf Cyclopropan und seine Analoga bzw. auf Heterobicyclo[1.1.0]butane übertragbar, so daß die teilweise geringe Stabilität bzw. hohe Reaktivität solcher Systeme verständlich wird. Umgekehrt läßt sich mit Hilfe dieses Konzepts vorhersagen, welche elektronischen Strukturen die carbenanalogen Fragmente :ER₂ besitzen müssen, um ein stabiles Heterocyclopropan zu bilden. Zum Beispiel ist von einer Reihe von Heterocyclopropanen mit Elementen der 4. Gruppe als Gerüstatome bekannt, daß sie durch Photolyse und/oder Thermolyse zu Molekülen mit E=E- oder E=E¹-

Doppelbindungen und Carbenanaloga abgebaut werden können; sie sind also vielseitige Synthesebausteine (siehe unten, vgl. Schema 18 und Lit. [67e]).

Mit dieser Reaktivität korrespondiert die in Anlehnung an das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell entworfene allgemeine Bindungsbeschreibung von gemischten E₂Y-Ringen mit E und Y als Ringbausteinen. Diese können zum Beispiel als π -Komplexe aus einer E=E-Einheit und einem Carbenanalogon Y beschrieben werden (Schema 22)^[133c].



Schema 22. Bindungsbildung in E₂Y-Ringen.

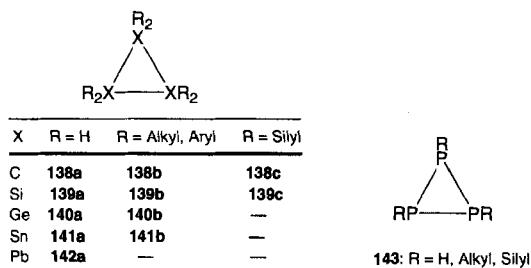
Mit zunehmender Elektronegativität von Y wird eine Verkürzung der basalen E-E-Bindung und eine Zunahme des Winkels beobachtet, der das Maß der Planarität der Koordinationsgeometrie der basalen Ringzentren E ist. Diese Phänomene können als eine Folge verminderter Rückbindung aus einem besetzten, symmetrieadaptierten Y-Orbital in das π^* -Orbital der E=E-Einheit aufgefaßt werden. Andererseits ist es möglich, die Molekülstrukturen und Stabilitäten von dreigliedrigen Ringen durch die starke Abhängigkeit der Gesamtenergie von der Energievarianz eines σ -verbrückenden π -Orbitals bei Änderung der Molekülgestalt zu erklären^[137]. Ohne die willkürliche Unterteilung in Molekülorbitale kommt die Analyse der Laplace-Verteilung der Elektronendichte in dreigliedrigen Ringen aus und liefert ebenfalls befriedigende Erklärungen für die beobachteten Molekülstrukturen. Nach diesem mathematischen Modell korrespondiert ein kurzer E-E-Abstand mit einem stark gekrümmten Weg der maximalen Valenzelektronendichte, der sowohl konkav (zum Ringäußereren hin) als auch konvex (zum Ringinneren hin) gebogen sein kann.^[138]

Nachfolgend soll durch einen Vergleich von Cyclopropan mit den homonuclearen und gemischten Heterocyclopropanen, die Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Zinn, Blei und Phosphor als Gerüstatome enthalten, gezeigt werden, daß ihre Beschreibung als Trimere von Carbenanaloga eine Erklärung für ihre unterschiedliche Ringspannung und Reaktivität liefert.

5.1. Beschreibung von homonuclearen Dreiringen als formal trimere Carbenanaloga: Cyclopropane versus Heterocyclopropane mit Si, Ge, Sn, Pb und P als Gerüstatome

Zunächst sollen einige fundamentale Unterschiede der Moleküleigenschaften von Cyclopropan und analogen homonuclearen Dreiringen mit Si, Ge, Sn, Pb und P als Ringbausteinen diskutiert werden^[139, 140].

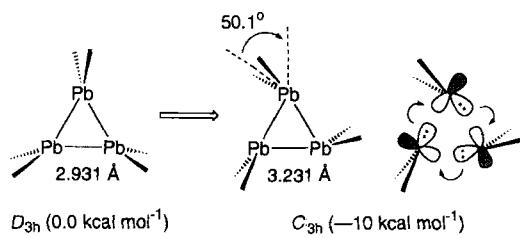
Cyclopropane **138** sind schon lange bekannt, wobei zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen gezeigt haben, daß dieses Ringsystem im Vergleich zu anderen Dreiringen eine Sonderstellung besitzt: So ist seine olefinartige Reaktivität wohl auf den relativ großen p-Charakter der C-C-Gerüstbin-



dungen zurückzuführen. Die unerwartet geringe Ringspannung (**138a** ca. 27 kcal mol⁻¹), die trotz der kleinen Bindungswinkel nur etwa so groß wie die von Cyclobutan ist (C₄H₈ ca. 25 kcal mol⁻¹), wird offenbar durch die sechs gleichwertigen, besonders starken C-H-Bindungen erzielt, die eine Kompensation der Winkelspannung bewirken, da die Spannungsenergie als Differenz der Bildungswärmen von gespanntem und mittels Inkrementen berechnetem ungespanntem Molekül definiert ist. Die C-C-Bindungen des Rings lassen sich, wie bereits kurz ausgeführt, durch bananenförmige Orbitale im Sinne des Coulson-Moffitt-Modells^[144] beschreiben, die der Formulierung von Ethen mit gekrümmten Bindungen analog ist. Dies ist mit den bereits von Baeyer geäußerten Vorstellungen im Einklang, nach denen Ethen die erste der gespannten (CH₂)_n-Ringverbindungen ist^[142].

Ein Vergleich von Cyclopropan **138a** und Cyclotrisilan **139a** und anderen Homologen untermauert erneut die ungewöhnlichen präzedenzlosen Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs in seinen Verbindungen. Theoretischen Untersuchungen zufolge bildet Kohlenstoff gerade wegen seiner Hybridisierungsfähigkeit vergleichsweise starke σ- und π-Bindungen aus, eine Eigenschaft, die Silicium und die höheren Homologen nicht aufweisen. Zudem nimmt die Bindungsstärke der E-E-Bindungen intrinsisch ab, und Kohlenstoff ist deutlich elektronegativer als seine Homologen (Abb. 6b^[3a, 18, 143]). Daher sind das hypothetische Cyclotrisilan **139a**, das Cyclotrigerman **140a** und Cyclotristannan **141a**, die in etwa die gleiche Spannungsenergie aufweisen, ca. 10 kcal mol⁻¹ stärker gespannt als Cyclopropan (HF/6-31G*), während das Cyclotriplumban **142a** (ca. 7 kcal mol⁻¹ stärker gespannt als **138a**) sogar eine Struktur bevorzugt, in der die PbH₂-Fragmente gleichsinnig um die C₃-Achse verdreht wurden (Schema 23).

Dieses Moleköl mit C_{3h}-Symmetrie ist 10 kcal mol⁻¹ stabiler (MP4/DZ//HF/DZ), als die höhersymmetrische Form mit D_{3h}-Symmetrie^[139]. Die Verzerrung des hypothetischen Cyclotriplumbans **142a** von der D_{3h}- zur C_{3h}-Struktur gründet sich offenbar auf eine intrinsisch schwache Wechselwirkung zwischen drei :PbH₂-Teilchen und hat damit dieselbe Ursache wie die *trans*-Faltung in nichtklassischen Doppelbindungen.



Schema 23.

Die Bindungen zwischen den elektropositiven Siliciumzentren in Cyclotrisilanen haben Rechnungen zufolge einen hohen s-Orbitalanteil^[143b], während die Bindungen zu den elektronegativeren Substituenten einen hohen p-Anteil besitzen (vgl. Regel von Bent und VSEPR-Modell). Eine Verlängerung der Si-Si-Abstände im Vergleich zu denen der Stammverbindung **139a** um 7% – im Fall von (tBu₂Si)₃ tatsächlich beobachtet^[144a] – führt daher nur zu einer geringen Destabilisierung des Dreirings. Die berechneten Bindungsverhältnisse in Cyclotriphosphphanen **143** sind davon grundverschieden, da die an den Phosphoratomen lokalisierten Elektronenpaare einen hohen s-Orbitalcharakter aufweisen und folglich der p-Orbitalanteil in den P-P-Bindungen hoch ist. Daher sind die Cyclotriphosphphane **143** experimentellen und theoretischen Untersuchungen zufolge ca. 10 kcal mol⁻¹ weniger gespannt als die Cyclopropane **138**^[145]. Da die Ringspannung im wesentlichen von der Pauli-Abstoßung der auf einen kleinen E-E-E-Winkel innerhalb des Rings zusammengedrückten geminalen E-E-Bindungen herührt, wobei ein hoher s-Charakter in diesen wie in **139** eine stark antibindende σ/σ*-Delokalisation bewirkt, ist die geringe Ringspannung in **143** nicht unerwartet^[146].

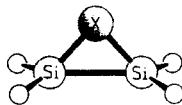
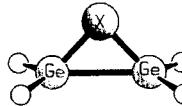
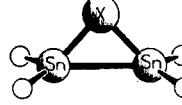
Die Ringspannung und – soweit bekannt – die unterschiedliche Reaktivität von Verbindungen des Typs **138–142** können aber auch auf der Basis der Grundzustände der carbenartigen Fragmente :ER₂ interpretiert werden, aus denen man sich die Dreiringe aufgebaut denken kann. Berechnungen von Nagase zeigen, daß die Stabilisierung von drei :EH₂-Teilchen (Si, Ge, Sn, Pb) durch Bildung der Dreiringe **139a–142a** mit steigender Ordnungszahl stark abnimmt^[139a]. Dies ist auf die zunehmende Stabilisierung des Singulett-Grundzustands der Carbenhomologen und auf die abnehmenden E-E-Bindungsenergien zurückzuführen. Die weitaus geringere thermische Stabilität von Hexafluorcyclopropan **138d** im Vergleich zu **138a** basiert ebenfalls auf den unterschiedlichen Grundzuständen der jeweiligen Carbene: **138d** zerfällt bereits bei 160 °C in Disfluorcarben im Singulett-Grundzustand – dieser ist ca. 46.5 kcal mol⁻¹ stabiler als der Tripletzustand – und Tetrafluorethen^[147], während **138a** erst bei 400 °C zu Propen isomerisiert^[148]. Ab-initio-Rechnungen von Nagase belegen, daß die Stabilität von Dreiringen mit Elementen der 4. Gruppe durch solche Substituenten entscheidend erhöht wird, die den Singulett-Tripletz-Abstand E_s → T für das Carbenanalogon verringern^[139a]. Letzteres wird, wie bereits oben ausgeführt, durch elektropositive Silylsubstituenten gewährleistet, so daß beispielsweise der Singulett-Tripletz-Abstand in :SiH₂ (21 kcal mol⁻¹) auf 4 kcal mol⁻¹ in :Si(SiH₃)₂ abgesenkt wird. Dadurch erhält das Cyclotrisilan **139c** die gleiche Ringspannung wie Cyclopropan **138a**! Eine besondere Reaktivität weist das Cyclotrisilan **139** mit dem Substituenten R = 2-(Me₂NCH₂)-C₆H₄ am Silicium auf, das beim Erhitzen nicht zum korrespondierenden Disilen und Silandiyl gespalten wird, sondern drei Silandiylfragmente liefert^[144b].

5.2. Experimentell bestimmte Molekülstrukturen ausgewählter E₂X-Ringe (E = Si, Ge, Sn; X = ER₂, N, O, S, Se, Te)

Die bisher synthetisierten dreigliedrigen Ringe mit einem Hauptgruppenelement aus einer höheren Periode weisen ste-

risch anspruchsvolle Substituenten auf, die den Zerfall der reaktiven Dreiringe und das Entstehen thermodynamisch begünstigter höherer ER_2 -Oligomere verhindern^[67e]. In Tabelle 4 sind die E-E-Abstände d und deren prozentuale Änderung $\Delta d(E-E)$ in Abhängigkeit vom dritten Ringbaustein X aufgeführt.

Tabelle 4. Bindungslängen $d(E-E)$ [\AA] und deren prozentuale Verkürzung $\Delta d(E-E)$ [%] in E_2X -Ringen.

X	$d(E-E)$	$\Delta d(E-E)$
		
R_2Si	2.398 [a]	0
O	2.227	7.1
RN	2.230	7.0
H_2C	2.272	5.3
S	2.289	4.6
Se	2.303	4.0
Te	2.337	2.5
Cp,W	2.260	5.7
		
R_2Ge	2.558 [a]	0
RN	2.379	7.0
H_2C	2.379	7.0
S	2.383	6.8
Se	2.398	6.2
Te	2.435	4.8
		
R_2Sn	2.901 [a]	0
RN	2.709	6.6
Te	2.827	2.5

[a] Mittelwerte für arylsubstituierte Cyclotrisilane, -trigermane und -tristannane (vgl. Lit. [67e]).

Man muß allerdings bedenken, daß bei Substitution eines ER_2 -Fragments durch X auch die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten zum Teil stark verändert werden, so daß die erhaltenen Parameter nicht mit den für die Stammverbindungen berechneten Änderungen verglichen werden dürfen. So sind die in Tabelle 4 aufgeführten E-E-Bindungen, die als Referenz verwendet wurden, in den experimentell untersuchten sterisch belasteten Cyclotrisilanen, -germanen und -stannanen (ER_2) ca. 2–4 % länger als die für $(EH_2)_3$ berechneten.

Die oben diskutierten Effekte werden jedoch deutlich: Elektronegative Bausteine X wie O und RN führen zu deutlichen Verkürzungen der basalen E-E-Bindungen, in gleicher Größenordnung wie beim Übergang von E-E- zu E=E-Bindungen. Für den planaren Ring $(H_2Sn)_2NH$, in dem die Elektronegativitätsdifferenz $\Delta\chi_{spec} = 3.066 - 1.824 = 1.242$ sehr groß ist, wurde eine quantenmechanische Analyse der Elektronendichte durchgeführt, deren Ergebnis in Abbildung 14 a als Höhenliniendiagramm gezeigt ist^[149].

Die nach Geometrieoptimierung erhaltenen Strukturdaten ($dSn-Sn: 2.746 \text{ \AA}$, $dSn-N: 2.019 \text{ \AA}$) stimmen mit den Ergebnissen einer Einkristallstrukturanalyse von **152** gut überein (Abb. 14 b und Schema 27)^[150]. Die Laplace-Verteilung zeigt deutlich, daß Azadistanniridine als cyclische N-Donor-Sn₂-Acceptor-Verbindungen mit einer konkaven Sn-Sn-Bindung aufgefaßt werden können. Diese Beschreibung widerspricht dem Dewar-Chatt-Duncanson-Formalismus insofern, als mit diesem der dreigliedrige Ring als Komplex aus einem Nitren RN: als Acceptor und einem Distannen $R_2Sn=SnR_2$ als Donor beschrieben werden müßte.

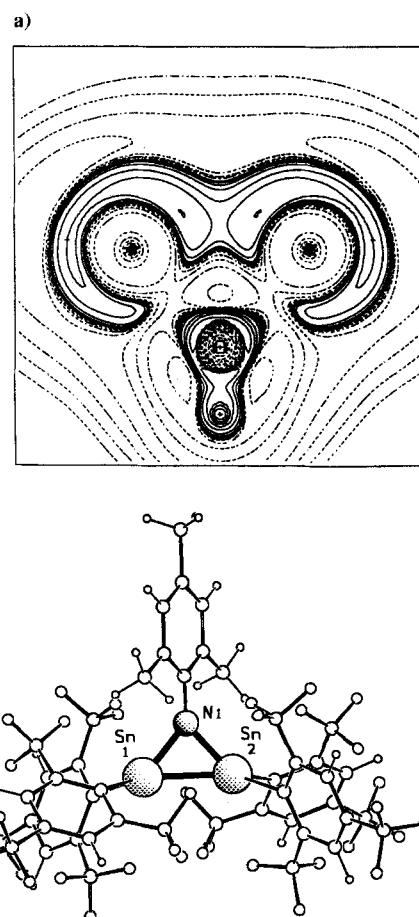
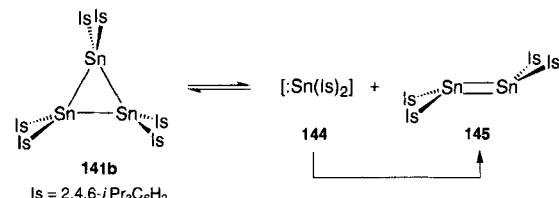


Abb. 14. a) Graphische Darstellung des Laplacian V^2 der Elektronendichte von $(H_2Sn)_2NH$ [149]. Durchgezogene Linien zeigen Ladungsverdichtung, gestrichelte Linien Ladungsverdünnung an. b) Struktur von **152** im Kristall [150]. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Sn1-Sn2 2.709(2), Sn1-N1 2.079(11), Sn2-N1 2.074(16), Sn1-N1-Sn2 81.4(4), N1-Sn1-Sn2 49.2(4), Sn1-Sn2-N1 49.4(3).

5.3. Fragmentierungsverhalten gemischter Heterocyclopropane

In diesem Abschnitt wird das Fragmentierungsverhalten einiger ausgewählter Heterocyclopropane dargestellt, wobei deutlich werden soll, daß die Beschreibung der Dreiringe als Trimere von Carbenanaloga ein nützliches Konzept zur Vorhersage des Fragmentierungsverhaltens ist. Es erklärt beispielsweise den experimentellen Befund, daß das arylsubstituierte Cyclotristanninan (Is_2Sn)₃ ($Is = 2,4,6-iPr_3C_6H_2$) **141b** bereits bei 20 °C in Is_2Sn : **144** und das Distannen **145** fragmentiert (Schema 24)^[151, 152].

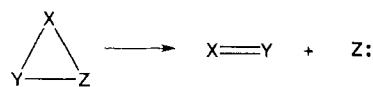
Die analogen [2 + 1]-Cycloreversionsreaktionen von Cyclotrisilanen **139b** und Cyclotrigermanen **140b** sind durch Photolyse



Schema 24. Fragmentierung von **141b**.

ebenfalls möglich, d. h. diese Systeme sind wertvolle Quellen für entsprechende $:ER_2^-$ und $R_2E=ER_2$ -Verbindungen.

Man erwartet, daß die Fragmentierung eines Dreirings XYZ in ein olefinartiges X=Y- und ein carbenartiges Molekül Z: in einer Weise erfolgt, daß jeweils das stabilste Mehrfachbindungssystem und Carbenanalogon entsteht (Schema 25, Tabelle 5).



Schema 25. Fragmentierung von Heterocyclopropanen. Das entstehende Carbenanalogon liegt im Singulett-Zustand vor.

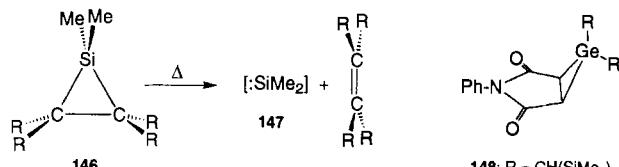
Diese Erwartung wird durch ab-initio-Berechnungen der Fragmentierung von C_2E - und CE_2 -Dreiringen ($E = Si, Ge$) untermauert (Schema 25)^[140, 153, 154] und soll hier anhand einiger Beispiele diskutiert werden.

Berechnungen der Fragmentierung von C_2E - und CE_2 -Dreiringen ($E = Si, Ge$) untermauert (Schema 25)^[140, 153, 154] und soll hier anhand einiger Beispiele diskutiert werden.

Tabelle 5. Fragmentierung von C_2E - und CE_2 -Ringen. ΔE_{elec} [$kcal\ mol^{-1}$] gibt die Änderung der elektronischen Energie zwischen Edukt und Produkten an. Das Hetero-Carben liegt im Singulett-Zustand vor.

$SiC_2H_6 \rightarrow H_2C=CH_2 + H_2Si:$	47.5
$SiC_2H_6 \rightarrow H_2C=SiH_2 + H_2C:$	120.5
$GeC_2H_6 \rightarrow H_2C=CH_2 + H_2Ge:$	48.4
$GeC_2H_6 \rightarrow H_2C=GeH_2 + H_2C:$	114.8
$Si_2CH_6 \rightarrow H_2C=SiH_2 + H_2Si:$	64.7
$Si_2CH_6 \rightarrow H_2Si=SiH_2 + H_2C:$	127.2
$Ge_2CH_6 \rightarrow H_2C=GeH_2 + H_2Ge:$	48.4
$Ge_2CH_6 \rightarrow H_2Ge=GeH_2 + H_2C:$	106.5

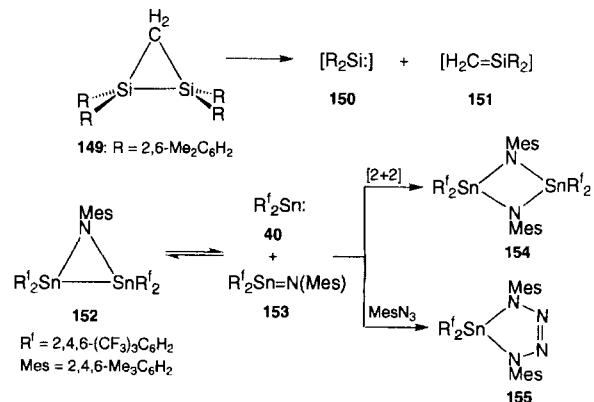
Silacyclopropane wie 146 fragmentieren beim Erhitzen in intermediär auftretendes Silandiyyl und das entsprechende Olefin, wobei das Silandiyyl 147 bereits bei $70^\circ C$ auf andere Olefine übertragen werden kann (Schema 26)^[155, 156].



Schema 26. Fragmentierung von 146 und Struktur von 148.

Wegen der schwächeren Ge-C-Bindung und der größeren Stabilität von Germändiylen war umgekehrt ein experimenteller Trick nötig, um ein stabiles Germacyclopropan herzustellen. Dies gelang erst kürzlich Ando et al., die das Germacyclopropan 148 synthetisierten, das seine Stabilität dem elektronenarmen Maleinimin-Gerüst bzw. der geschwächten C-C- π -Bindung im freien Maleinimin verdankt^[157]. Ein Stannacyclopropan konnte bisher nicht hergestellt werden; auch gibt es noch keine Hinweise, daß dieses System im Gleichgewicht mit seinen Komponenten, einem Olefin und einem Stannandiyyl, in Lösung existiert. Mit dem für die Synthese von 148 angewendeten Trick, der Destabilisierung der Zerfallsprodukte des dreigliedrigen Rings, konnte allerdings ein Stannacyclopropan als ungesättigter Ring mit SnC_2 -Gerüst aus R_2Sn und einem hochgespannten cyclischen Acetylen gewonnen werden ($R = (Me_3Si)_2CH$)^[158]. In Lösung liegt der dreigliedrige Heterocyclus im Gleichgewicht mit seinen Komponenten vor, während vergleichbare Sila- und

Germacyclopropene thermisch wesentlich stabiler sind^[159]. Das sperrig substituierte Disilacyclopropan 149 ist verhältnismäßig stabil und wird erst photochemisch zersetzt, wobei als Intermediate das Silandiyyl 150 und das Silaethen 151 entstehen, die durch Abspaltreaktionen nachgewiesen werden können (Schema 27)^[160].



Schema 27. Fragmentierung von 149 und 152.

Das Azadistanniridin 152 zerfällt dagegen schon bei Raumtemperatur in das Stannandiyyl 40 und das Stannanimin 153 (Schema 27)^[150]. 152 wird durch Umsetzung von 40 mit Mesitylazid im Verhältnis 2:1 hergestellt. 153 kann zwar nicht wie 40 neben 152 ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, läßt sich aber in Form des Dimeren, des Diazadistannetidins 154, isolieren. Mit einem Überschuß Mesitylazid wird 153 als Tetraazastannol 155 abgefangen.

Während E_2X -Dreiringe ($E = C, Si, Ge, Sn; X = O, S, Se, Te$), mit Se und Te als Gerüstatomen für $X = C$ wegen der relativ starken C=C-Bindung ebenfalls sehr instabil sind, konnten in den letzten Jahren einige stabile Derivate der Systeme mit $X = Si, Ge$ oder Sn hergestellt werden^[67e, 152]. Die Abspaltung von Selen- bzw. Tellur ist allerdings auch bei diesen Dreiringen möglich, die als Folge der [2 + 1]-Cycloreversion relativ schwache Doppelbindungssysteme liefern. Beispielsweise entstehen bei der Fragmentierung des Silaphosphatellurans 156^[119d] (Abb. 15) bzw. des isotopen Arsen-Analogs^[119b] in

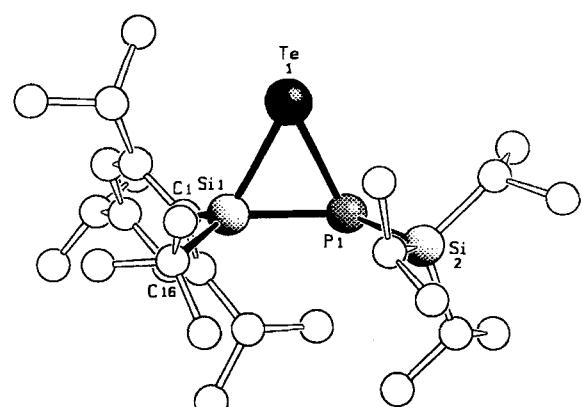
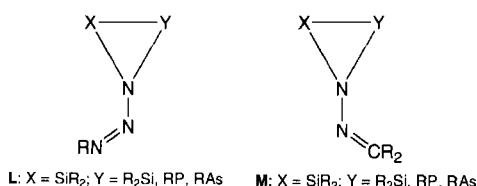


Abb. 15. Struktur von 156 im Kristall^[119d]. Bindungsängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Te1-P1 2.524(2), Te1-Si1 2.496(2), P1-Si1 2.235(2); P1-Te1-Si1 52.88(5), Te1-P1-Si1 62.90(6), Te1-Si1-P1 64.22(6), Si1-P1-Si2 123.07(7), Si2-P1-Te1 105.41(7).

Gegenwart von Cyclophosphanen Phosphantelluride und das freie Phospha- bzw. Arsasilen^[161].

Ein bemerkenswert anderes thermisches Fragmentierungsverhalten zeigen die Dreiringsysteme **L** und **M**, die durch eine [2 + 1]-Cycloaddition von E=E¹-Bindungen (E = Si; E¹ = Si, P, As) an Organoazide und Diazoalkan-Derivate entstehen (Schema 28)^[162]. Als erste Verbindung dieses Typs konnte **157** auch strukturell charakterisiert werden (Abb. 16)^[162c].



L: X = SiR₂; Y = R₂Si, RP, RAs M: X = SiR₂; Y = R₂Si, RP, RAs

Schema 28.

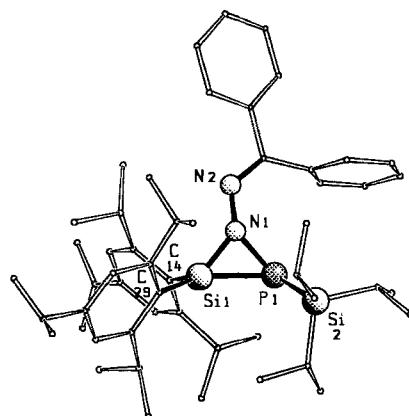
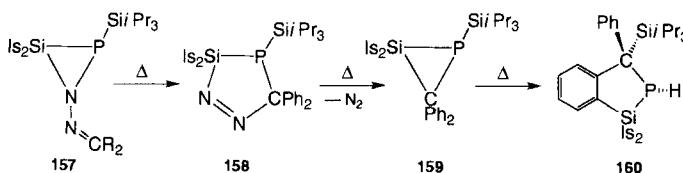


Abb. 16. Struktur von **157** im Kristall [162c]. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-Si1 2.237(2), P1-Si2 2.298(2), P1-N1 1.817(3), Si1-N1 1.729(3), N1-N2 1.375(4); Si1-P1-N1 49.2(1), Si1-P1-Si2 112.9(1), P1-Si1-N1 52.7(1), P1-N1-Si1 78.2(1), C1-N2-N1 124.3(2).

Der dreigliedrige Ring **157** isomerisiert beim Erwärmen wegen seiner reaktiven Seitenkette zum [2 + 3]-Cycloaddukt **158** und bildet außerdem unter Eliminierung von N₂ das Silaphosphiridin **159**. Der Heterocyclus **159** fragmentiert beim Erhitzen auf 110 °C aber nicht in Silandiyil und Phosphinalken, sondern führt selektiv zum Umlagerungsprodukt **160** (Schema 29).

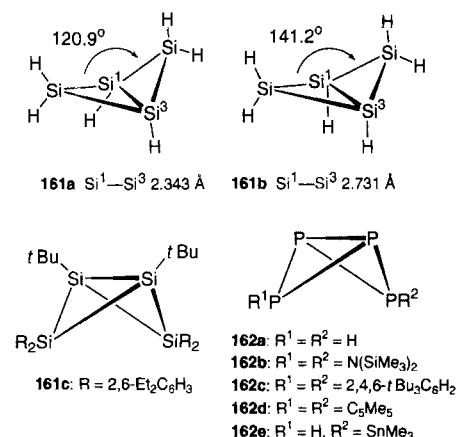


Schema 29. Fragmentierung von **157**.

Dieses Beispiel zeigt, daß die Reaktivität solcher dreigliedriger Ringe durch sperrige organische Substituenten maßgeblich beeinflußt werden kann.

5.4. Strukturen und Ringspannung von Tetrasilabicyclo[1.1.0]butanen und Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butanen

Die relativ große Ringspannung von Cyclotrisilanen **139** im Vergleich zu Cyclopropanen **138** und Cyclotriphosphanen **143** hat bemerkenswerte Konsequenzen für die elektronischen Strukturen der entsprechenden Bicyclo[1.1.0]butane. Durch ab-initio-Berechnungen der Stammverbindung der Tetrasilabicyclo[1.1.0]butane wurde ermittelt, daß die Verbindung in den beiden Formen **161a** und **161b** vorliegt, die als Bindungsdehnungsisomere bezeichnet werden. **161b** ist 17 kcal mol⁻¹ stabiler als **161a** und ein Singulett-Diradikal mit einer extrem langen Si-Si-Brückenkopfsbindung (2.731 Å vs. 2.343 Å in **161a, b**). Die Isomere sind nur durch eine sehr geringe Barriere von 0.12 kcal mol⁻¹ voneinander getrennt^[163].



Das Molekül entledigt sich offenbar durch Bindungsdehnung seiner hohen Ringspannung, d. h. es bevorzugt eher eine cyclobutanartige Struktur, die im Fall des Siliciums besonders spannungsarm ist. Die Berechnung der Spannungsenergie ergab tatsächlich, daß **161** ca. 7 kcal mol⁻¹ weniger gespannt ist als Bicyclo[1.1.0]butan^[164]. Die strukturelle Charakterisierung des sperrig substituierten Derivats **161c** zeigt einen relativ kurzen Si-Si-Brückenkopf-Abstand (2.373(3) Å), so daß diese Verbindung der isomeren Form **161a** entspricht^[165].

Dagegen besitzt das Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan **162a**, dessen Derivate **162b-e** bereits synthetisiert wurden^[166], eine ähnliche Struktur wie Bicyclo[1.1.0]butan^[167], weist aber im Gegensatz zu letzterem kaum Ringspannung auf^[145c]. Die P-P-Brückenkopfsbindung enthält hohe π-Anteile, die durch den Einfluß von π-Donorsubstituenten an den peripheren P-Atomen verstärkt werden. Das HOMO besitzt a_1 -Symmetrie und liegt energetisch nur geringfügig über dem [HOMO-1] mit b_1 -Symmetrie (Abb. 17). **162** kann daher im Sinne des Dewar-Chatt-

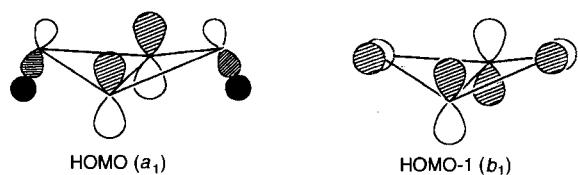


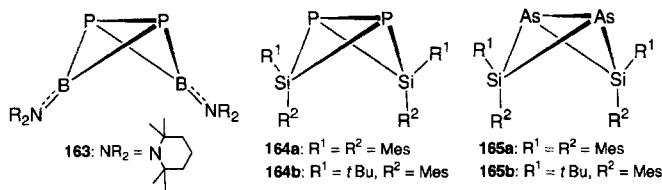
Abb. 17. Graphische Darstellung von HOMO (a_1) und HOMO-1 (b_1) der Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butane **162** [145c].

Duncanson-Modells formal als ein Donor-Acceptor-Komplex aus P_2 und zwei Phosphandyl-Fragmenten :PR beschrieben werden. Dies ist im Einklang mit dem relativ kurzen P-P-Abstand in der P_2 -Brücke, der mit ca. 2.12 Å zwischen den Werten für eine P=P- (2.00 Å) und einer P-P-Bindung (2.21 Å) liegt.

Die vergleichsweise hohe Stabilität der P-P-Brückenkopfbindung geht in diesem System verloren, wenn die :PR-Fragmente in der peripheren Position durch andere carbenanaloge Fragmente mit elektropositiveren Zentralatomen wie Bor oder Silicium ersetzt werden. Dabei kehrt sich die Reihenfolge der Grenzorbitale um. Dies hat, wie nachfolgend diskutiert wird, einen drastischen Einfluß auf die Strukturen solcher Systeme.

5.5. Gemischte Heterobicyclo[1.1.0]butane mit einer P_2 - und As_2 -Brücke

Kürzlich wurde erstmals über das B_2P_2 -Bicyclo[1.1.0]butan-Derivat **163** berichtet, das mit 2.349(2) Å eine ungewöhnlich lange P-P-Bindung besitzt^[168]. Diese Aufweitung im Vergleich zur P-P-Bindung in Diphosphanen und in Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butanen **162b,c** ist auf den σ-Donorcharakter des Bors und die Ringspannung zurückzuführen. Die hybriden siliciumhaltigen Bicyclen **164**^[169] und **165**^[170] mit einer P_2 - bzw. As_2 -Brücke, zeigen erwartungsgemäß denselben Effekt.



Der mit 2.602(3) Å auffallend lange As-As-Abstand in **165b** (ca. 6 % länger als in Diarsanen) (Abb. 18) ähnelt damit nur dem in Realgar As_4S_4 (2.59 Å). Ab-initio-Berechnungen an den Stammsystemen $X_2(SiH_2)_2$ ($X = P$, As) zeigen, daß die X-X-Bindung keinen Diradikalcharakter aufweist, was bei den Tetrasilabicyclo[1.1.0]butanen **161** der Fall ist, sondern daß die

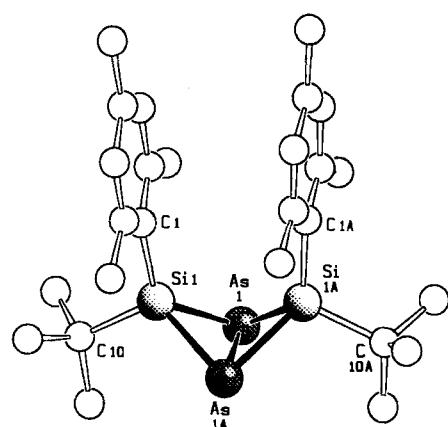
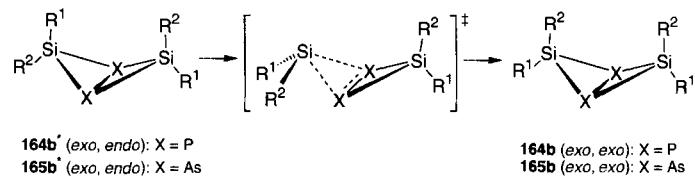


Abb. 18. Molekülstruktur von **165b** im Kristall [170]. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As-As 2.602(3), As1-Si1 2.355(3); Si1-As1-Si1A 84.3(1), As1A-As1-Si1 56.5(1), As-Si1-As1A 67.1(1).

X-Atome stark negativ polarisiert sind und sich daher abstoßen^[170].

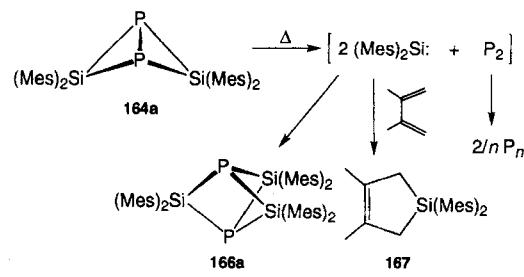
Besonders interessant ist die Isomerisierung der *exo-endo*-Schmetterlingsmoleküle **164b*** und **165b*** zu den *exo-exo*-konfigurierten Verbindungen **164b** bzw. **165b**, das erstmals auf die Fragmentierung in Silylen und X_2Si -Fragmente ($X = P$, As) hinwies und damit eine Parallelie zur Reaktivität gespannter Dreiringe mit Si-Gerüstatomen liefert (Schema 30).



Schema 30. Isomerisierung von **164b*** und **165b***.

Während **164b*** durch Erwärmen (40 °C, 2 h) oder Bestrahlung mit Licht einer Glühlampe (220 W, 20 min) über eine Inversion an einem Siliciumzentrum leicht in die *exo-exo*-Form **164b** umgewandelt werden kann, isomerisiert das Arsen-Analogen **165b*** deutlich langsamer (7 Tage Bestrahlung). Aus energetischen Gründen sollte die Inversion über einen Silandiyl- P_2Si -Komplex als Übergangszustand verlaufen. Das unterschiedliche Verhalten von **164b*** und **165b*** liegt in der ungünstigeren As-As-π-Wechselwirkung im Übergangszustand begründet. Berechnungen des Isomerisierungsprozesses ergaben überraschend, daß die Stammverbindungen $(H_2Si)_2X_2$ ($X = P$, As) relativ hohe Inversionsbarrieren aufweisen, die deutlich über dem Dissoziationslimit zu H_2SiX_2 und Silandiyl liegen ($X = P$: SCF: 62.5 kcal mol⁻¹; MP2: 71 kcal mol⁻¹); Stammsysteme und sperrig substituierte Derivate sind somit auch in diesem Fall (vgl. Merksatz 5 in Abschnitt 2) zueinander inkommensurabel^[170], da die Substituenten die Hyperfläche des Si_2X_2 -Gerüsts offenbar stark „deformieren“ können.

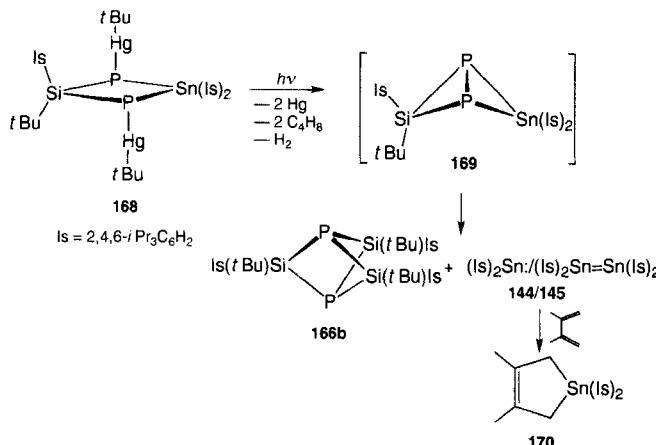
Einen experimentellen Hinweis für die Bildung von Silandiyl aus dem Si_2P_2 -Bicyclus **164a** lieferte dessen Thermolyse, bei der der Si_3P_2 -Bicyclus **166a** und elementarer Phosphor entstehen^[171]. In Gegenwart von Afbangreagentien wie 2,3-Dimethylbutadien wird bei der Thermolyse ausschließlich das erwartete Silol-Derivat **167** erhalten (Schema 31).



Schema 31. Fragmentierung von **164a** und Afbangreaktion mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien.

Die Bereitschaft solcher Schmetterlingsmoleküle, in ein carbenanaloges Molekül und X_2 zu fragmentieren ($X = P$, As) nimmt erwartungsgemäß zu, wenn Silicium durch Germanium oder Zinn ersetzt wird. So wird verständlich, daß nach photo-

chemischer reduktiver Eliminierung von Quecksilber aus **168**, die sich als probate Methode zur Synthese von **164a, b** und **165a, b** erwies^[1,72], nicht der SiP₂Sn-Bicyclus **169** nachgewiesen werden kann. Statt dessen entsteht der Bicyclus **166b** als siliciumhaltiges Produkt, und daneben liegt das Distannen **145** im Gleichgewicht mit dem Stannandiyl **144** vor, wie durch Reaktion mit 2,3-Dimethylbutadien und Bildung des Stannols **170** nachgewiesen werden konnte (Schema 32).



Schema 32. Fragmentierung von **168**.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dem vorliegenden Aufsatz wurde versucht, einen Zusammenhang zwischen den atomaren Eigenschaften von Hauptgruppenelementen – ausgedrückt durch ihre spektroskopische Elektronegativität –, den Eigenschaften der durch Addition von Wasserstoffatomen oder Protonen aus den Elementatomen erzeugten reaktiven Fragmente HE, H₂E oder [H₂E]⁺ und den Eigenschaften der aus diesen Fragmenten synthetisierten Verbindungen aufzuzeigen. Dabei wurden drei klassische Studienobjekte der traditionellen organischen Chemie, nämlich Methylen (:CH₂), Ethen (H₂C=CH₂), und Cyclopropan [(CH₂)₃] als Referenzverbindungen für formelanaloge Hauptgruppenelementverbindungen gewählt. An diesen klassischen elektronisch besonders interessanten Substanzklassen wurden in der Vergangenheit die uns geläufigen bindungstheoretischen und strukturchemischen Konzepte und Reaktivitätsprinzipien abgeleitet. Lassen diese sich auf homologe und analoge Hauptgruppenelementverbindungen ohne weiteres übertragen? Die Antwort lautet nein. Die Chemie des Elementes Kohlenstoff ist „exotisch“ und wird durch dessen Stellung im Periodensystem geprägt. Als Element der zweiten Periode ist es besonders leicht zu hybridisieren, da Element-Kohlenstoffbindungen ausreichend hohe Bindungsenergien zur Kompensation der aufzuwendenden Promotionenergien liefern. Als Element mittlerer Elektronegativität bildet Kohlenstoff in Molekülverbindungen fast immer Bindungen mit hohen kovalenten Anteilen (vgl. z.B. Organolithium auf der einen und Organofluorverbindungen auf der anderen Seite). Diese Eigenschaft tritt bei keinem anderen Element in gleichem Maß auf. Ein Vergleich von Methylen mit entsprechenden Fragmenten der Hauptgruppenelemente aus höheren Perioden zeigt bereits die Sonderstellung des Kohlenstoffs: Die meisten carbon-

analogen Fragmente befinden sich infolge ihrer Hybridisierungsträgheit in einem Singulett-Grundzustand. Mit der Fähigkeit des Kohlenstoffs, σ- und π-Bindungen hoher Energie zu bilden, die sogar mit steigendem s-Anteil der Valenzhybridorbitale noch zunimmt, lässt sich die Planarität der Olefine erklären. Die höheren Homologen zeigen im Rahmen der Störungstheorie als Folge einer Jahn-Teller-Verzerrung 2. Ordnung eine zunehmende Tendenz zur Ausbildung *trans*-gefalteter Strukturen. Zur Vorhersage der Molekülstrukturen von Mehrfachbindungssystemen der Hauptgruppenelemente ist ein von Malrieu und Trinquier entwickeltes Konzept besonders geeignet, in dem die Singulett-Triplett-Anregungsenergien ΔE_{S-T} der Fragmente die Eigenschaften der aus ihnen erzeugten Dimeren maßgeblich bestimmen: Mehrfachbindungssysteme haben eine von der Planarität bzw. Linearität abweichende Molekülstruktur, wenn die Summe der Anregungsenergien $\sum \Delta E_{S-T}$ größer ist als der Term $f(E_{\sigma + \pi})$ (mit $1/2 < f < 1$). Gilt sogar $\sum \Delta E_{S-T} > E_{\sigma + \pi}$, so wird in den Dimeren der carbenanalogen Fragmente ein Konstitutionsisomer ohne direkte E-E-Bindung vorhergesagt. Bisher wurde keine Ausnahme von den aus dem GCMT-Modell abgeleiteten Regeln gefunden. Die der Kohlenstoffchemie entlehnten, gewohnten Vorstellungen, daß eine Doppelbindung auch tatsächlich eine höhere Bindungsenergie als eine Einfachbindung hat oder daß Bindungslängen ein analytisches Kriterium für das Vorliegen einer Mehrfachbindung sind, können nicht auf homologe oder analoge Verbindungen der Hauptgruppenelemente der höheren Perioden übertragen werden. Selbst die bisher favorisierte bindungstheoretische Vorstellung, die nicht-zylindrische Elektronendichte einer Doppelbindung mathematisch durch eine σ- und eine π-Bindung anzunähern, lässt sich für Moleküle mit *trans*-gefalteten Strukturen (wieder) hinterfragen (siehe dazu Lit. [141c]).

Insbesondere das Fragmentierungsverhalten von dreigliedrigen Ringen aus Hauptgruppenelementen lässt sich mit der Vorstellung, diese Cyclen als Trimere von carbenanalogen Fragmenten zu beschreiben, vorteilhaft verstehen und vorhersagen. Fast schon kurios ist dabei die Beobachtung, daß Baeyers Spannungstheorie, die auf Untersuchungen an Cycloalkanen fußt, für die nahezu 100 Jahre später komplettierte Serie der Cyclosilane besser gilt. Aus dem Wunsch heraus, die aus der Kohlenstoffchemie bekannten Prinzipien im Sinne des Homologiedankens auf formelanaloge Hauptgruppenelementverbindungen zu übertragen, wurde die Sonderstellung der Chemie des Elementes Kohlenstoff erst richtig deutlich. Gleichfalls wurden gemeinsame Eigenschaften anderer Verbindungsklassen erkannt. Auf dieser Grundlage können Fragmente RE und R₂E jetzt gezielt für das Design von Molekülen mit voraussagbaren Eigenschaften für viele Forschungsfelder, zum Beispiel für die Materialwissenschaften, genutzt werden, wo das thermische Verhalten und Fragmentierungsmuster von Vorläufermolekülen eine große Rolle spielt. Allerdings bleibt noch viel zu tun. Besonders spannend ist beispielsweise die Suche nach Konstitutionsisomeren einer gegebenen Summenformel. Und hier verdienen – so glauben wir – unsymmetrische Mehrfachbindungssysteme mit metalloiden Hauptgruppenelementen besondere Aufmerksamkeit. Zum Beispiel erscheint die Suche nach einer Verbindung der Summenformel R₃EE¹ (E = Si, Ge, Sn; E¹ = Al, Ga, In) lohnend: Sie könnte in Form eines nichtklassischen Mehrfachbindungssystems R₂E=E¹R, R-überbrückter Ringe bzw.

Käfigverbindungen oder substituierter Carbenanaloga :E¹⁻ER₃ anfallen. Bei einigen alkoxidhaltigen Verbindungen (R = O*t*Bu) wurden – im Rahmen des GCMT-Modells nicht unerwartet – (vgl. Schemata 10 und 14) Käfigstrukturen mit drei verbrückenden Alkoxidgruppen, z.B. Sn(O*t*Bu)₃In oder Sn(O*t*Bu)₃Tl, erhalten^[78]; alkyl- oder arylsubstituierte Verbindungen dieser Art sind hingegen noch nicht synthetisiert worden. Die Bausteine sind bekannt (siehe Abschnitt 3), jetzt brauchen sie nur gemischt zu werden. Viele Eigenschaften der in diesem Aufsatz vorgestellten Verbindungen sind noch unerforscht. Das gilt insbesondere für das Redoxverhalten und die damit einhergehenden Änderungen der Molekülstrukturen von (Radikal)Kationen bzw. Anionen im Vergleich zu den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen^[173, 174]. Hier wird neben einer Verbesserung der bindungstheoretischen Modelle auch viel experimentelle Entwicklungsarbeit nötig sein. Zum Schluß sei angemerkt: Obwohl hier die Chemie von „hybridisierungswilligen“ Elementen vorgestellt wurde, darf dieses Verhalten natürlich nicht für die ausführenden Experimentatoren gelten. Denn gerade die Einstellung „Mal sehen, was der Nachbar macht“ hat dieses Forschungsgebiet zu dem werden lassen, was es ist: fächerübergreifend.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken unseren Lehrern, den Professoren G. Bertrand, G. Huttner, H. W. Roesky, W. Siebert, W. Sundermeyer und R. West, sowie unseren Mitarbeitern Dr. U. Heim, Dr. H. Schönberg, Dr. U. Winkler und Dipl.-Chem. S. Rell, die an eigenen, hier aufgeführten Projekten mitforschten, für ihre stete Unterstützung. Besonders herzlich danken wir Dr. H. Pritzkow, der nahezu alle Röntgenstrukturanalysen für uns durchführte. Dr. U. Fleischer, Prof. G. Frenking und Prof. R. Janoschek danken wir für quantenmechanische Rechnungen und Frau Dipl.-Chem. Christina Marchand für Hilfe bei der Erstellung der Grafiken.

Eingegangen am 28. Juli 1995 [A 126]

- [1] L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9003.
- [2] a) E. A. Carter, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998; b) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303; c) J.-P. Malrieu, G. Trinquier, *ibid.* **1989**, *111*, 5916; d) G. Trinquier, J.-P. Malrieu in *The chemistry of functional groups, Suppl. A: The chemistry of double-bonded functional groups*, Vol. 2, Part 1 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1.
- [3] a) R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, *21*, 128; b) H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667.
- [4] Die Autoren konnten zeigen, daß eine Beschreibung mit dem MO-Formalismus zu entsprechenden Aussagen führt.
- [5] a) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268; b) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *ibid.* **1986**, 2387.
- [6] a) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130; b) G. Trinquier, *ibid.* **1991**, *113*, 144.
- [7] P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1647.
- [8] Übersichten zu Silan-, German- und Plumbandiylenen: a) W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311; b) M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *104*, 1; c) G. Raabe, J. J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419.
- [9] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1979**.
- [10] a) D. G. Leopold, K. K. Murray, A. E. S. Miller, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 489; b) A. R. W. McKeller, P. R. Bunker, T. J. Sears, K. M. Evenson, R. J. Saykally, S. R. Langhoff, *ibid.* **1983**, *79*, 5251.
- [11] J. Berkowitz, J. P. Greene, H. Cho, B. Rucic', *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 1235.
- [12] S. T. Gibson, J. P. Greene, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4319.
- [13] J. Berkowitz, H. Cho, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1.
- [14] a) G. Treboux, J.-C. Barthelet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4870; b) J. A. Poplie, P. von R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *129*, 279.
- [15] K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5731.
- [16] K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2443.
- [17] a) P. R. Bunker, P. Jensen, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1124; b) I. Shavitt, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1531.
- [18] a) W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.
- [19] R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, *19*, 120.
- [20] a) H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 7; b) K. Stumpf, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 71.
- [21] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos, H. Schnöckel, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 172 und zit. Lit.; a) A. Haaland, K.-G. Martinsen, S. A. Shlykov, H. V. Volden, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *Organometallics* **1995**, *14*, 3116.
- [22] O. T. Beachley Jr., R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri Jr., J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, *8*, 346.
- [23] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [24] Vgl. dazu: P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 544.
- [25] P. Paetzold, T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173.
- [26] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364.
- [27] W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C1.
- [28] U. Schneider, R. Ahlrichs, H. Horn, A. Schäfer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 353.
- [29] W. Uhl, U. Schütz, A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, W. Kaim, E. Waldhoer, *Organometallics* **1996**, *15*, 1146.
- [30] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1729.
- [31] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 199.
- [32] W. Uhl, R. Graupner, M. Pohlmann, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 143.
- [33] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463 und zit. Lit.
- [34] M. Soleihavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10595.
- [35] O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Soleihavoup, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8788.
- [36] D. A. Dixon, K. D. Dobbs, A. J. Arduengo III, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8782.
- [37] G. Alcaraz, U. Wecker, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1246.
- [38] Aufsatz: H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75.
- [39] a) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; b) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 5530.
- [40] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [41] a) N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kruezberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041; b) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724; c) A. J. Arduengo III, M. Tamm, J. C. Calabrese, *ibid.* **1994**, *116*, 3625; d) A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *ibid.* **1994**, *116*, 4391 und zit. Lit.; e) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, F. Davidson, R. L. Harlow, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 13; f) A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. A. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 572; g) A. J. Arduengo III, J. R. Görlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027; h) H. Tomioka, T. Watanabe, K. Hirai, K. Furukawa, T. Takui, K. Itoh, *ibid.*, 6376.
- [42] a) M. Veith, E. Werle, R. Lisowsky, R. Löffel, H. Schnöckel, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1375; b) G. R. Gillette, G. Noren, R. West, *Organometallics* **1990**, *9*, 2925 und zit. Lit.; c) W. Sander, A. Patyk, G. Bucher, *J. Mol. Struct.* **1990**, *221*, 21; d) G. Maier, J. Glatthaar, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2403; e) M. Denk, R. West, R. Hayashi, *Silylenes, Stable and Unstable in Organo-silicon Chemistry* (Hrsg.: N. Anner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1995**, S. 251.
- [43] a) W. P. Neumann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1982**, *30*, 190 und zit. Lit.; b) P. P. Gaspar, *React. Intermed.* **1981**, *2*, 335; c) G. Maier, H. P. Reisenauer, K. Schoettler, U. Wessolek-Kraus, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 25 und zit. Lit.
- [44] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.
- [45] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485.
- [46] a) A. J. Arduengo III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641; b) C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11; c) C. Heinemann, W. A. Herrmann, W. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 73; d) C. Böhme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, im Druck.

- [47] Siehe z.B. die Arene EC₅H₅ (E = P, As, Sb, Bi); Aufsatz: P. Jutzi, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 232; siehe auch [67].
- [48] M. Veith, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1.
- [49] M. V. Andreocci, C. Cauletti, S. Stranges, B. Wrackmeyer, C. Stader, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 39.
- [50] a) D. H. Harris, M. F. Lappert, J. B. Pedley, G. J. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 945.
- [51] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1551.
- [52] a) P. Jutzi, A. Becker, H. G. Stammmer, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, *10*, 1647; b) P. Jutzi, A. Becker, C. Leue, H. G. Stammmer, B. Neumann, *ibid.* **1991**, *10*, 3838 und zit. Lit.
- [53] L. Lange, B. Meyer, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, C17.
- [54] M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnerring, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1846.
- [55] M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7785.
- [56] H. Grützmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, *10*, 23.
- [57] S. Brooker, J.-K. Buijink, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, *10*, 25.
- [58] N. Tokitoh, M. Saito, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2065.
- [59] M. Driess, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Reil, U. Winkler, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1614.
- [60] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1334.
- [61] Vgl. dazu a) Y. Apeloig, M. Karnie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1048; b) S. G. Bott, P. Marshall, P. E. Wagenseller, Y. Wong, R. T. Conlin, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 11.
- [62] M. Veith, B. Bertsch, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *559*, 73.
- [63] Übersichten: a) M. Sanchez, M. R. Mazieres, L. Lamandé, R. Wolf in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 129–149; b) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367; Cyclopentadienylide: Cp*PNHR⁺, Cp*PCH(SiMe₃)²; c) D. Gudat, M. Nieger, E. Nicke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, *693*; d) D. Gudat, E. Nicke, B. Krebs, M. Dartmann, *Chimia* **1985**, *39*, 277.
- [64] a) N. Burford, B. W. Royan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3746; b) N. Burford, B. W. Royan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, *19*; c) N. Burford, A. I. Dipchand, B. W. Royan, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4938.
- [65] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 164; P. Jutzi, T. Wippermann, C. Krüger, H. J. Kraus, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 250.
- [66] M. Schäfer, G. Frenzen, B. Neumüller, K. Dehnische, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 334.
- [67] Übersichten: 3. Hauptgruppe: a) A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985; 4. Hauptgruppe: b) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419; c) A. G. Brook, K. M. Bains, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 1; c) R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201; d) J. Barrau, J. Escudié, J. Satgé, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 283; e) T. Tsumaraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902. Dieser Artikel nennt auch weitere Übersichten zu Silan-, German- und Stananhydrien; 5. Hauptgruppe: f) *Multiple Bonds and Low Coordination in Coordination Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**; g) A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 386; h) E. Nicke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217; i) M. Driess, *Chem. Unserer Zeit* **1993**, *27*, 141.
- [68] M. Karnie, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8589.
- [69] R. S. Grev, H. F. Schaeffer III, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9458.
- [70] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 899.
- [71] a) C. Jouany, J. C. Barthelat, J. P. Daudey, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *136*, 52; b) D. R. Armstrong, *Theor. Chim. Acta* **1981**, *60*, 159; c) J. D. Dill, P. von R. Schleyer, J. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3402.
- [72] a) A. Moazzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715; b) A. Moazzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082.
- [73] E. Kaufmann, P. von Ragué Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987.
- [74] a) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870; b) Al-Al: W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 9; c) C. Pluta, K.-R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 388; d) Ga-Ga: X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhland-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 717; e) Übersicht: W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386; f) W. Uhl, A. Vester, D. Fenske, G. Baum, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 23.
- [75] a) P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1660; vgl. auch: b) C. Janiak, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1688.
- [76] a) H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Bömer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 789; b) H. Schumann, C. Janiak, F. Görz, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 243.
- [77] M. Scholz, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1383; H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3829.
- [78] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1 und zit. Lit.
- [79] Zur Synthese und Reaktivität vgl. Lit. [67d, e] und M. F. Lappert, *Main Group Met. Chem.* **1994**, *117*, 183.
- [80] N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10428.
- [81] M. Kira, T. Maruyama, C. Kabuto, K. Ebata, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1498.
- [82] H. Sakurai, K. Ebata, C. Kabuto, Y. Nakadaira, *Chem. Lett.* **1987**, *301*.
- [83] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 317.
- [84] H. Grützmacher, F. Pauer, D. Stalke, noch unveröffentlicht.
- [85] M. Weidenbruch, H. Kilian, K. Peters, H. G. von Schnerring, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 983.
- [86] L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1983**, *80*, 3871.
- [87] T. L. Windus, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9559.
- [88] a) K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7236; b) M. F. Lappert, *Silicon, Germanium, Tin, Lead Compd.* **1986**, *9*, 129.
- [89] H. B. Yokelson, D. A. Siegel, A. J. Millevolte, J. Maxka, R. West, *Organometallics* **1990**, *9*, 1005.
- [90] a) M. Veith, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1; b) B. Wrackmeyer, K. Horchler, H. Zhou, M. Veith, *ibid.* **1989**, *44*, 288; c) B. Wrackmeyer, C. Strader, K. Horchler, H. Zhou, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *176*, 205.
- [91] a) R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, B. S. Jolly, M. F. Lappert, G. A. Lawless, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, *1302*; b) R. W. Chorley, D. Ellis, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Bull. Soc. Chim. France* **1992**, *129*, 599.
- [92] N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, B. Borecka, T. S. Cameron, J. F. Richardson, E. J. Gabe, R. Hynes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8147 und zit. Lit.
- [93] N. Burford, T. M. Parks, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1267.
- [94] J. Niemann, W. W. Schoeller, V. von der Gönna, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1563.
- [95] M. J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 821.
- [96] a) N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 229; b) G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, Kap. 17 und zit. Lit.
- [97] a) U. Heim, H. Pritzkow, H. Schönberg, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, *673*; b) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 709; c) A. Igau, A. Baceiredo, H. Grützmacher, H. Pritzkow, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6853.
- [98] a) D. C. Pestana, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8426; b) P. P. Power, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *30*, 449.
- [99] T. L. Allen, A. C. Schreiner, H. F. Schaefer III, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1930.
- [100] J. M. Lehn, B. Munsch, *Mol. Phys.* **1972**, *23*, 91.
- [101] M. A. Petrie, S. C. Shoner, H. V. Rasika Dias, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *102*, 1033.
- [102] a) H. Meyer, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 798; b) H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *ibid.* **1987**, *99*, 559 bzw. **1987**, *26*, 546.
- [103] M. Lazraq, J. Escudié, C. Courret, J. Satgé, M. Dräger, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 828.
- [104] G. Anselme, H. Ranavivajato, J. Escudié, C. Courret, J. Satgé, *Organometallics* **1992**, *11*, 2748.
- [105] a) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Organometallics* **1991**, *10*, 938 und zit. Lit.; b) N. Wiberg, K. S. Vasishth, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 93; Übersicht: J. Escudié, C. Courret, H. Ranavivajato, G. Anselme, G. Delpon-Lacaze, M.-A. Chaubon, A. Kandri Rodi, J. Satgé, *Main Group Metal. Chem.* **1994**, *17*, 33.
- [106] H. Grützmacher, W. Deck, H. Pritzkow, M. Sander, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 456.
- [107] A. J. Ardengo III, H. V. Rasika Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541.
- [108] a) N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245; b) A. Schäfer, W. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *1157*.
- [109] a) K. M. Baines, J. A. Cooke, *Organometallics* **1992**, *11*, 3487; b) K. M. Baines, J. A. Cooke, *Organometallics* **1991**, *10*, 3419.
- [110] K. M. Baines, J. A. Cooke, J. J. Vitell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *1484*.

- [111] R. S. Grev, H. F. Schaeffer III, *Organometallics* **1992**, *11*, 3489.
- [112] Übersicht: K. Balasubramanian, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1801.
- [113] P. J. Bruna, V. Krumbach, S. D. Peyerimhoff, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1594.
- [114] M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5217.
- [115] P. von R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5227.
- [116] W. W. Schoeller in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 12.
- [117] M. Driess, R. Janoschek, *J. Mol. Struc. (THEOCHEM)* **1994**, *313*, 129.
- [118] a) N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1053; b) M. Hesse, U. Klingebiel, *ibid.* **1986**, *98*, 638 bzw. **1986**, *25*, 649; c) N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, J. Riede, *ibid.* **1988**, *100*, 979 *ibid.* **1988**, *27*, 935.
- [119] a) M. Driess, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1022; b) M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *253*; M. Driess, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 193; M. Driess, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 1; c) vgl. auch die Übersicht: F. Bickelhaupt in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, **1990**, S. 287; d) **156** ist isotop mit dem Arsenanalogon [119b]. Einzelheiten zu der Strukturuntersuchung von **156** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404655 angefordert werden.
- [120] M. Driess, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 316.
- [121] H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3314.
- [122] Ein einfach einzusehendes Argument im Rahmen der Störungstheorie beschreiben: W. Cherry, N. Epotis, W. T. Borden, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 167.
- [123] H. Suzuki, N. Tokitoh, S. Nagase, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11578.
- [124] N. Tokitoh, T. Matsumoto, K. Manmaru, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8855.
- [125] T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2339.
- [126] N. Tokitoh, M. Saito, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2065.
- [127] T. P. Hamilton, H. F. Schaeffer III, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1031; J. Hruák, R. Srinivas, D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1323.
- [128] a) M.-A. Pearsall, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7228; b) C. A. Arrington, J. T. Petty, S. E. Payne, W. C. K. Haskins, *ibid.* **1988**, *110*, 6240.
- [129] M. Tacke, Ch. Klein, D. J. Stufkens, A. Oskam, P. Jutzi, E. A. Bunte, Z. *Angew. Chem.* **1993**, *619*, 865.
- [130] H. Grützmacher, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, G. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 437.
- [131] V. Meyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1876**, *180*, 192.
- [132] A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2278.
- [133] Übersichten: a) K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 312; b) A. de Meijere, *ibid.* **1979**, *91*, 867 bzw. **1979**, *18*, 809; c) A. Greenberg, J. L. Liebman, *Strained Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1978**, S. 280 und zit. Lit.
- [134] E. W. Schlag, B. S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 5996.
- [135] R. Boese, *Chem. Unserer Zeit*, **1989**, *23*, 77 und zit. Lit.
- [136] R. F. Bader, Y. Tal, S. G. Anderson, T. T. Nguyen-Dang, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 8.
- [137] C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1878.
- [138] a) R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1594; b) D. Cremer, E. Kraka, *ibid.* **1985**, *107*, 3800; D. Kremer, E. Kraka, *ibid.* **1985**, *107*, 3811; T. Clark, G. W. Spitznagel, R. Close, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1984**, *104*, 4412; Highlight: H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1329.
- [139] Vgl. dazu a) S. Nagase, *Polyhedron* **1991**, *11*, 1299; b) S. Nagase, K. Kobayashi, M. Nagashima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1302.
- [140] D. A. Horner, R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2093.
- [141] a) C. A. Coulson, W. E. Moffitt, *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 151; a) C. A. Coulson, W. E. Moffitt, *Philos. Mag.* **1949**, *40*, 1; c) J. G. Hamilton, W. E. Palke, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4159, zit. Lit.
- [142] A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2269.
- [143] a) W. W. Schoeller, T. Dabisch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1706; b) W. W. Schoeller, T. Dabisch, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1081.
- [144] a) A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 302; M. Weidenbruch, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1479; b) J. Belzner, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, C51.
- [145] a) R. Gleiter, M. C. Böhm, M. Baudler, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1004; b) M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623; c) W. W. Schoeller, V. Staemmler, P. Rademacher, E. Niecke, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4382; d) M. Häser, R. Ahlrichs, H. Schiffer, *Theor. Chim. Acta* **1989**, 75.
- [146] S. Inagaki, K. Yoshikawa, Y. Hayano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3706.
- [147] J. M. Birchall, R. Fields, R. N. Haszeldine, D. W. Roberts, *J. Chem. Soc. C* **1973**, 1071.
- [148] R. Breslow, *Molecular Rearrangements*, Wiley, New York, **1963**, Teil 1, Kap. 4.
- [149] G. Frenking, noch unveröffentlicht.
- [150] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1017.
- [151] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6390.
- [152] M. Weidenbruch, *Novel Ring Systems from Cyclotrisilanes and Cyclotristannanes in The Chemistry of Inorganic Ring Systems Vol. 14* (Hrsg.: R. Steudel), *Studies in Inorganic Chemistry*, Elsevier, **1992**, S. 51.
- [153] J. A. Boatz, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3025.
- [154] D. B. Kitchen, J. E. Jackson, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3408.
- [155] a) Me_2Si : D. Seyerth, R. L. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9246; D. Seyerth, D. P. Duncan, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *125*, C5; D. Seyerth, D. P. Duncan, M. L. Shannon, E. W. Goldman, *Organometallics* **1984**, *3*, 574.
- [156] $t\text{Bu}_2\text{Si}$: P. Boudjouk, V. Samaraweera, R. Sooriyakumaran, J. Chrissel, K. R. Anderson, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1355.
- [157] W. Ando, H. Ohgaki, Y. Kabe, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 659.
- [158] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5208.
- [159] Vgl. a) D. Seyerth, D. C. Annarelli, D. P. Duncan, *Organometallics* **1982**, *1*, 1288; b) M. P. Egorov, S. P. Kolesnikov, Yu. T. Struchkov, M. Yu. Antii, S. V. Sereda, O. M. Nefedov, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, C27; c) A. Krebs, J. Berndt, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4083 und zit. Lit.
- [160] S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7776.
- [161] M. Driess, noch unveröffentlicht.
- [162] a) Addition an $\text{Si}=\text{Si}$: G. R. Gillette, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 45; b) H. Piana, U. Schubert, *ibid.* **1988**, *348*, C19; c) Addition an $\text{Si}=\text{P}$, $\text{Si}=\text{As}$: M. Driess, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 751; d) M. Driess, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Organometallics* **1996**, im Druck; siehe auch [119b].
- [163] a) P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 364; b) T. Dabisch, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 869; c) W. W. Schoeller, T. Dabisch, T. Busch, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4383; d) S. Collins, R. Dutler, R. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2564.
- [164] J. A. Boatz, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3037.
- [165] R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 173.
- [166] a) E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 544; b) R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1056; c) E. Fluck, R. Riedel, H.-D. Hausen, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *551*, 85; d) P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, C5; e) M. Baudler, B. Wingert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 50.
- [167] W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2992.
- [168] a) P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *7*; b) R. T. Paine, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 343.
- [169] a) M. Driess, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1038; b) A. D. Fanta, R. P. Tan, N. M. Comerlato, M. Driess, D. R. Powell, R. West, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 733; c) M. Driess, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1923.
- [170] a) M. Driess, R. Janoschek, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 460; b) R. P. Tan, N. M. Comerlato, D. R. Powell, R. West, *ibid.* **1992**, *104*, 1251; *ibid.* **1992**, *31*, 1217.
- [171] A. D. Fanta, M. Driess, D. Powell, R. West, unveröffentlicht.
- [172] M. Driess, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1992**, *64*, 39.
- [173] Siehe z.B. den Aufsatz: H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göble, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550.
- [174] V. Ya. Lee, A. A. Basova, I. A. Matchkorovskaya, V. I. Faustov, M. P. Egorov, O. M. Nefedov, R. D. Rakhimov, K. P. Butin, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 27 und zit. Lit.