

Houben-Weyl

Methods of Organic Chemistry

Additional and Supplementary Volumes to the 4th Edition

Editorial Board: K.H. Büchel, J. Falbe, H. Hagemann, M. Hanack, D. Klamann,
R. Kreher, H. Kropf, M. Regitz, E. Schaumann

Vol. E 19 b

Low-valent Carbon Compounds:

Carbenes, Carbenoids

Publication Year
1989

ISBN (Print)
978-3-13-219704-6



Thieme

METHODEN DER
ORGANISCHEN CHEMIE

METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE

(HOUBEN-WEYL)

ERWEITERUNGS- UND FOLGEBÄNDE
ZUR VIERTEN AUFLAGE

HERAUSGEBER

K. H. BÜCHEL · J. FALBE · H. HAGEMANN
LEVERKUSEN DÜSSELDORF LEVERKUSEN

M. HANACK · D. KLAMANN · R. KREHER
TÜBINGEN HAMBURG DORTMUND

H. KROPF · M. REGITZ · E. SCHAUMANN
HAMBURG KAISERSLAUTERN HAMBURG

ZENTRALREDAKTION

H.-G. PADEKEN
STUTTGART



GEORG THIEME VERLAG STUTTGART · NEW YORK

BAND E19b

CARBENE (CARBENOIDE)

HERAUSGEGEBEN VON

MANFRED REGITZ

KAISERSLAUTERN

BEARBEITET VON

J. ARCT
BOCHUM

J. BACKES
STEINHEIM/HEIDENHEIM

G. BERTRAND
TOULOUSE/FRANKREICH

U. H. BRINKER
BINGHAMTON/N. Y.

E. DEHMLOW
BIELEFELD

H. DÜRR
SAARBRÜCKEN

W. ERDLE
BOCHUM

M. FERMANN
BOCHUM

E. M. FRÜHAUF
SAARBRÜCKEN

H. GUGEL
TÜBINGEN

H. HEYDT
KAISERSLAUTERN

G. MAAS
KAISERSLAUTERN

A. DE MEIJERE
HAMBURG

U. MISSLITZ
FRANKFURT/HOECHST

M. REGITZ
KAISERSLAUTERN

K. SCHANK
SAARBRÜCKEN

W. W. SCHÖLLER
BIELEFELD

P. J. STANG
SALT LAKE CITY/
UTAH/USA

L. K. SYDNESS
TROMSØ/NORWEGEN

H. TOMIOKA
MIE/JAPAN

C. WENTRUP
ST. LUCIA
AUSTRALIEN

K. P. ZELLER
TÜBINGEN



In diesem Handbuch sind zahlreiche Gebrauchs- und Handelsnamen, Warenzeichen u. dgl. (auch ohne besondere Kennzeichnung), Patente, Herstellungs- und Anwendungsverfahren aufgeführt. Herausgeber und Verlag machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß vor deren gewerblicher Nutzung in jedem Falle die Rechtslage sorgfältig geprüft werden muß. Industriell hergestellte Apparaturen und Geräte sind nur in Auswahl angeführt. Ein Werturteil über Fabrikate, die in diesem Band nicht erwähnt sind, ist damit nicht verbunden.

CIP-Titelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Methoden der organischen Chemie / (Houben-Weyl). –
Stuttgart ; New York : Thieme.

Teilw. begr. von Eugen Müller u. Otto Bayer. – Teilw. begr. von
Eugen Müller . . . Fortgef. von Heinz Kropf. – Erw.- u. Folgebd. zur
4. Aufl. hrsg. von K.H. Büchel . . . – Teilw. mit Erscheinungsort
Stuttgart

NE: Müller, Eugen [Begr.]; Houben, Josef [Begr.]; Kropf, Heinz
[Hrsg.]; Büchel, Karl H. [Hrsg.]

Erw.- u. Folgebd. zur 4. Aufl.

Bd. E19b. Carbene (Carbenoide) / hrsg. von Manfred Regitz.

Bearb. von J. Arct . . .

Teilbd. 1. – (1989)

NE: Regitz, Manfred [Hrsg.]; Arct, Josef [Mitverf.]

Teilbd. 1 (1989)

Erscheinungstermin 28.9.1989

Das Werk, einschließlich aller seiner Teile, ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

© 1989, Georg Thieme Verlag, Rüdigerstraße 14, D-7000 Stuttgart 30 – Printed in Germany

Satz und Druck: Tutte Druckerei GmbH, 8391 Salzweg-Passau

ISBN 3-13-219704-1

Vorwort

Die **METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE** wurden 1909 von **THEODOR WEYL** begründet und 1913 von **HEINRICH J. HOUBEN** fortgeführt. Die 3. Auflage umfaßte vier Bände, die in der Zeit von 1923–1941 erschienen sind.

Die 4. Auflage wurde 1952 begonnen von dem Herausgeber-Kollegium

OTTO BAYER	EUGEN MÜLLER
HANS MEERWEIN	KARL ZIEGLER
HEINZ KROPP, Hamburg (seit 1975)	

und wird 1986 mit 67 Bänden und einem Generalregister (2 Bände, 1986/87) abgeschlossen sein.

Durch Zusammenarbeit von Hochschul- und Industrie-Chemikern war es möglich, die in Fachzeitschriften und in der Patentliteratur veröffentlichten Ergebnisse angemessen zu berücksichtigen und ein ausgewogenes Gesamtwerk zu gestalten. Der Houben-Weyl hat sich so zu einem wichtigen Standardwerk des chemischen Schrifttums entwickelt.

Die vollständige Beschreibung von Methoden und deren kritische Wertung haben die Bedeutung des Houben-Weyl begründet. Dabei wird die Herstellung einer Verbindungsklasse ausführlich und zusammenfassend beschrieben, Umwandlungen an typischen Beispielen abgehandelt.

Die 4. Auflage des **HOUBEN-WEYL** wird von dem Herausbergergremium

KARL HEINZ BÜCHEL, Leverkusen	RICHARD KREHER, Dortmund
JÜRGEN FALBE, Düsseldorf	HEINZ KROPP, Hamburg
HERMANN HAGEMANN, Leverkusen	MANFRED REGITZ, Kaiserslautern
MICHAEL HANACK, Tübingen	ERNST SCHAUMANN, Hamburg
DIETER KLAMANN, Hamburg	

in Erweiterungs- und Folgebänden mit dem Ziel fortgeführt, neue präparative Entwicklungen und methodische Fortschritte aufzuzeigen. In diesem Sinne werden behandelt:

Stoffklassen, die bisher nicht beschrieben wurden (z.B. 5- und 6-gliedrige Heteroarene)
Stoffklassen, bei deren Herstellung in der Zwischenzeit wesentliche Fortschritte und Verbesserungen erzielt wurden

(z.B. Kohlensäure-Derivate, Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate, Aldehyde, Carbonyl-Derivate, Halogen-Verbindungen, Peroxide, Schwefel-, Selen-, Tellur-, Stickstoff- und Phosphor-Verbindungen).

Die Erweiterungs- und Folgebände sind mit den Bänden der 4. Auflage des Houben-Weyl abgestimmt und durch Verweise miteinander verknüpft.

Für die Gliederung der Verbindungsklassen und damit für die Einteilung ihrer Herstellungsmethoden wurden systematische Leitlinien erstellt; diese sind in dem Sonderheft „Das Aufbauprinzip“ (s.a. Übersichtstafel) zusammengestellt.

Die Herausgeber

Vorwort zum Band E19b

Es ist ein bewährtes Prinzip des Houben-Weyl, daß der Aufbau einer funktionellen Gruppe bzw. einer wohldefinierten Verbindungsklasse im Mittelpunkt jedes synthetisch orientierten Bandes dieses Standardwerkes steht: Methoden zum Erreichen des gesteckten Zieles werden möglichst vollständig und kritisch referiert, Einzelverbindungen hingegen treten etwas in den Hintergrund. An dieser Leitlinie wurden auch dann keine Abstriche gemacht, wenn andere Elemente als Kohlenstoff, etwa Phosphor (Bände XII/1, XII/2, E1, E2) oder Schwefel (Bände IX, E11) und ihre Organoverbindungen abgehandelt wurden. Allerdings mußte der Bandaufbau spezifischen Erfordernissen angepaßt werden.

So verhält es sich auch – unter Beibehaltung der unumstößlichen „Houben-Weyl-Philosophie“ – mit den neuen Bänden über reaktive Zwischenstufen. In ihrem Mittelpunkt stehen Verbindungen wie Radikale, Carbene, Kationen und Anionen, die erzeugt und zur Reaktion gebracht, aber im Normalfall nicht mehr isoliert werden bzw. isoliert werden können. Dies ist neu im Houben-Weyl, trägt aber einer Entwicklung Rechnung, die nicht zu übersehen war; die Lücke zu schließen ist auch das Hauptanliegen der Teilbände E19.

Erste Hinweise auf die Existenz von Carbenen gibt es seit etwa 100 Jahren in der Literatur, doch hat erst seit den fünfziger Jahren eine systematische Bearbeitung der zweibindigen Kohlenstoff-Derivate eingesetzt, die sehr schnell ihren synthetischen Nutzen zu Tage gefördert hat. Eine nahezu explosionsartige, ungebrochene Entwicklung in den drei zurückliegenden Jahrzehnten hat die Houben-Weyl-Herausgeber zur Abfassung der beiden Carben-Teilbände stimuliert. In diese ist wegen der Wesensverwandtschaft auch ein Abschnitt über Carbene eingefügt. Vorweggestellt ist ein einleitender Abschnitt, in dem die elektronische Struktur, die physikochemischen Eigenschaften, die Reaktivität sowie die Selektivität der Carbene behandelt werden. Es ist als Überbau für die nachfolgenden präparativen Abschnitte gedacht und liefert das notwendige theoretische Rüstzeug für die gezielte Anwendung der Carbene in der Synthesechemie.

Die stoffliche Untergliederung erfolgt zunächst nach der Zahl der Liganden am Carben-C-Atom und schließlich nach Art des Substituenten. Das Kurzinhaltsverzeichnis (S. VII–XI) garantiert eine rasche Orientierung bezüglich der beiden Carben-Reste. Einer ganz besonderen Problematik sind sich Herausgeber und Autoren bewußt: Ein R_2C -Fragment, das sich in einem Produkt wiederfindet, muß nicht unbedingt und in jedem Falle auch als Carben in dieses eingebaut worden sein. Wer weiß mit Sicherheit exakt, wie z. B. ein aus einer Diazo-Verbindung in Gegenwart eines Metall-Katalysators erzeugtes „Teilchen“ in einen Reaktionspartner gelangt ist? Dies soll uns nicht hindern, die Nützlichkeit solcher Reaktionen im Houben-Weyl zur Geltung zu bringen. Von Puristen wird hier Toleranz verlangt; nicht jedes durch Fettdruck hervorgehobene Carben muß als solches Zwischenstufe gewesen sein. Schließlich sollen mechanistische Überinterpretationen den Nutzer nicht verwirren sondern anregen, synthetische Problemlösungen mit Carbenen zu suchen.

An der Gestaltung des Bandes waren – sieht man vom Herausgeber ab – 21 Autoren beteiligt, denen auch an dieser Stelle ein herzliches Dankeschön gilt. Ihr Engagement hat letztlich die Erstellung dieses Bandes möglich gemacht. Gab es unvorhersehbare Probleme, so sind Herr Dr. Heydt und Herr Professor Maas, beide Universität Kaiserslautern, ohne Zögern helfend eingesprungen. Der Herausgeber weiß dies sehr zu schätzen. Alles zusammen hat den Autoren und dem Herausgeber die Arbeit sehr erleichtert.

Carbene (Carbenoide)

Teilband 1

Einleitung	1
Carbine	58
α) Methylidin	59
β) Alkyl- bzw. Aryl-carbine	71
γ) Acyl-carbine	73
γ_1) Alkoxy-carbonyl-carbine	73
γ_2) Cyan-carbin	76
δ) Halogen-carbine	76
δ_1) Fluor-carbine	77
δ_2) Chlor-carbine	79
δ_3) Brom-carbine	82
ϵ) Carbine mit anderen Hetero-Substituenten	83
Carbene	84
α) der Koordinationszahl 1	84
α_1) Alkyliden-carbene	85
α_2) (1-Alken-yliden)-carbene	136
α_3) (1,2- usw. Alkapolyen)-carbene	157
$\alpha\alpha_1$) (1,2-Alkadien-yliden)-carbene	157
$\alpha\alpha_2$) (1,2,3-Alkatrien-yliden)-carbene	159
$\alpha\alpha_3$) (1,2,3,4-Alkatetraen-yliden)-carbene	159
β) der Koordinationszahl 2	165
β_1) mit bzw. ohne Alkyl-Gruppen sowie in der Regel ohne Hetero-Funktionen am Carben-C-Atom	165
$\beta\beta_1$) acyclische Carbene (Methylen, Alkyl-, Dialkyl-carbene)	165
$\beta\beta_2$) isocyclische	165
i ₁) Cyclopropyl-carbene	337
ii ₁) Cyclopropyl-carbene	337
ii ₂) {Bicyclo[n.1.0]alk-(n + 3)-yl}-carbene	352
ii ₃) Spiro[2.n]alk-ylidene	358
ii ₄) Bicyclo[n.1.0]alk-2-ylidene und verwandte polycyclische Carbene ...	360
i ₂) Cyclobutyl-carbene	376
i ₃) Cyclopentyl-carbene	379
i ₄) Cyclohexyl-carbene	385
i ₅) höhere Cycloalkyl-carbene	388
$\beta\beta_3$) Cycloalkylidene	391
i ₁) Cyclopropylidene	391
i ₂) Cyclobutylidene	511
i ₃) Cyclopentylidene	542
ii ₁) Cyclopentyliden, Bicyclo[3.1.0]hex-2- bzw. -3-ylidene	542
ii ₂) α -spiro-verknüpfte	549
ii ₃) bicyclische, polycyclische	550
iii ₁) Bicyclo[2.1.1.]hex-2-ylidene, Bicyclo[2.2.1]hept-2-ylidene	550
iii ₂) Bicyclo[2.2.1]hept-7-ylidene	562
iii ₃) Bicyclo[4.2.1]alk-(n + 5)-ylidene	565
iii ₄) Bicyclo[3.2.1]oct-6-ylidene	566
iii ₅) Tricyclo[3.2.1.0 ^{2,4}]oct-8-ylidene	567

iii ₆) andere tricyclische	568
iii ₇) in anderen polycyclischen Systemen	570
i ₄) Cyclohexylidene	577
ii ₁) monocyclische und kondensierte bicyclische	577
ii ₂) α -spiro-verknüpfte	578
ii ₃) bicyclische	592
ii ₄) polycyclische	595
i ₅) höhere Cycloalkylidene	601
$\beta\beta_4$) (2 + x)-Cycloalken-ylidene	607
i ₁) monocyclische	607
i ₂) bicyclische	609
ii ₁) ohne ein Carben-C-Atom als 1-Brücke	609
ii ₂) mit einem Carben-C-Atom als 1-Brücke	610
iii ₁) Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ylidene	613
iii ₂) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden	616
iii ₃) Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-yliden	617
iii ₄) Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yliden	618
iii ₅) Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-yliden	620
iii ₆) Bicyclo[3.3.1]non-2-en-9-yliden	621
i ₃) tricyclische	621
$\beta\beta_5$) Heterocycloalkylidene	623
i ₁) dreigliedrige	623
i ₂) viergliedrige	625
i ₃) fünfgliedrige	628
ii ₁) Oxolan- bzw. 5-Oxo-oxolan-2-ylidene	628
ii ₂) Thiolan-3-, Pyrrolidin-2- bzw. Phospholan-2-ylidene	643
ii ₃) 1,3-Dioxolan-2-ylidene	644
ii ₄) 1,2-Dithiolan-2-ylidene	646
ii ₅) Imidazolidin-2-ylidene	650
i ₄) sechsgliedrige	652
ii ₁) Tetrahydropyran-2-ylidene	652
ii ₂) Thian-4-ylidene	658
ii ₃) Piperidin-2-ylidene	659
ii ₄) 1,4-Dioxan-2-ylidene, 1,2-Oxasilinan-6-ylidene sowie 1,3-Dithian-2-ylidene	661
i ₅) sieben- und höhergliedrige	661
β_2) mit ungesättigten Resten am Carben-C-Atom	664
$\beta\beta_1$) mit acyclischen Resten	664
i ₁) (1-Alken-yl)-carbene	664
i ₂) (1-Alkin-yl)-carbene	769
$\beta\beta_2$) Cycloalkenyl-carbene	775
$\beta\beta_3$) Cycloalken-ylidene	778
$\beta\beta_4$) Aryl-carbene	824
$\beta\beta_5$) Aryl-halogene-carbene	977
$\beta\beta_6$) Hetaryl-carbene	999
i ₁) fünfgliedrige	1000
i ₂) sechsgliedrige	1012

Teilband 2

β_3) Acyl-carbene und verwandte Carbene	1022
$\beta\beta_1$) Carboxy- und verwandte Funktionen als Ersts substituent	1022
i ₁) Trihalogenmethyl-carbene	1022
ii ₁) Trifluormethyl-carbene	1022
ii ₂) (Chlor-difluor-methyl)- bzw. (Dichlor-fluor-methyl)-carbene	1038

ii ₃) Trichlormethyl-carbene	1039
i ₂) Carboxy-Gruppen des Ersts substituent	1040
ii ₁) Organooxycarbonyl-carbene	1041
ii ₂) Acyloxycarbonyl-carbene	1167
ii ₃) (Alkylthio-carbonyl)-, (Arylthio-carbonyl)-carbene	1168
ii ₄) Aminocarbonyl-carbene	1170
ii ₅) (Amino-iminocarbonyl)-, (Alkoxy-iminocarbonyl)-carbene	1189
i ₃) Cyan-carbene	1195
$\beta\beta_2$) Carbonyl- und verwandte Funktionen als Ersts substituent	1212
i ₁) (1,1-Dihalogen-alkyl)-carbene	1212
ii ₁) (1,1-Difluor-alkyl)-, (1-Chlor-1-fluor-alkyl)-carbene	1213
ii ₂) (1,1-Dichlor-alkyl)-carbene	1216
i ₂) (1,1-Dialkoxy-alkyl)-, (Bis-[alkylthio]-alkyl)-carbene	1217
i ₃) (1-Oxo-alkyl)-carbene (Oxo-carbene)	1219
ii ₁) Formyl-carbene	1223
ii ₂) (1-Oxo-alkyl)-carbene	1225
ii ₃) 6-Oxo-2,4-cyclohexadien-1-ylidene sowie Benzo-kondensierte und heterocyclische Analoga	1343
i ₄) (1-Thioxo-alkyl)-carbene, 6-Thioxo-2,4-cyclohexadien-1-ylidene (Thioxo-carbene)	1256
i ₅) (1-Selenoxo-alkyl)-carbene, 6-Selenoxo-2,4-cyclohexadien-1-ylidene (Selenoxo-carbene)	1367
i ₆) (1-Imino-alkyl)-carbene (Imidoyl-carbene)	1383
ii ₁) (1-Imino-alkyl)-carbene	1383
ii ₂) 6-Imino-2,4-cyclohexadien-1-ylidene	1394
ii ₃) Azol-3-ylidene	1400
β_4) mit einem Heteroelement am Carben-C-Atom	1410
$\beta\beta_1$) mit Metallen als Substituent	1410
i ₁) mit Elementen der 4. Hauptgruppe des Periodensystems	1410
ii ₁) Silyl-carbene	1410
iii ₁) Alkyl-silyl-carbene	1410
iii ₂) (2-Alkenyl)-silyl-carbene	1422
iii ₃) (1-Alkenyl)-silyl-carbene	1422
iii ₄) Aryl-silyl-carbene	1424
iii ₅) Acyl-silyl-carbene	1431
iii ₆) Hetero-silyl-carbene	1443
iii ₁) Bis-[silyl]-carbene	1443
iii ₂) Germyl-silyl-carbene	1447
iii ₃) Halogen-silyl-carbene	1448
ii ₂) Germyl-carbene	1450
iii ₁) Aryl-germyl-carbene	1450
iii ₂) Acyl-germyl-carbene	1452
iii ₃) Bis-[germyl]-carbene	1455
ii ₃) Stannyl-carbene	1457
iii ₁) Stannyl-carbene	1457
iii ₂) Aryl-stannyl-carbene	1457
iii ₃) Acyl-stannyl-carbene	1457
ii ₄) Plumbyl-carbene	1460
i ₂) Übergangsmetall-carbene	1460
i ₃) Quecksilber-carbene	1461
$\beta\beta_2$) Halogen-carbene	1462
i ₁) Fluor-carbene	1462
ii ₁) Fluor-carben	1462
ii ₂) Alkyl-fluor-carbene	1464
ii ₃) Difluor-carben	1468
ii ₄) Chlor-fluor-carben	1488

ii ₅) Brom-fluor-carben	1498
ii ₆) Fluor-jod-carben	1505
i ₂) Chlor-carbene	1506
ii ₁) Chlor-carben	1506
ii ₂) Alkyl-chlor-, Chlor-cycloalkyl-carbene	1513
iii ₁) Alkyl-chlor-carbene	1513
iii ₂) Chlor-cycloalkyl-carbene	1521
ii ₃) Dichlor-carbene	1522
ii ₄) Brom-chlor-carbene	1590
ii ₅) Chlor-jod-carbene	1599
i ₃) Brom-carbene	1601
ii ₁) Brom-carben	1601
ii ₂) Alkyl-brom-carben	1608
ii ₃) Dibrom-carben	1609
ii ₄) Brom-jod-carben	1622
i ₄) Jod-carben	1624
ii ₁) Jod-carben	1624
ii ₂) Alkyl-jod-carben	1626
ii ₃) Dijod-carben	1626
$\beta\beta_3$) Sauerstoff-substituierte Carbene	1628
$\beta\beta_4$) Organothio-, Sulfinyl- und Sulfonyl-carbene	1682
i ₁) Organothio-carbene	1687
ii ₁) Organo-organothio- bzw. Organothio-carbene	1687
ii ₂) Halogen-organothio-carbene	1692
ii ₃) Organooxy-organothio-carbene	1696
ii ₄) Bis-[organothio]-carbene	1697
ii ₅) Organothio-sulfonyl-carbene	1709
ii ₆) Amino-organothio-carbene	1709
i ₂) Sulfinyl-carbene	1713
i ₃) Sulfonyl-carbene	1718
ii ₁) Sulfonyl- bzw. Organo-sulfonyl-carbene	1718
ii ₂) Halogen-sulfonyl-carbene	1729
ii ₃) Organooxy-sulfonyl-carbene	1730
ii ₄) Organothio-sulfonyl-carbene	1731
ii ₅) Bis-[sulfonyl]-carbene	1735
ii ₆) Amino-sulfonyl-carbene	1739
i ₄) S-haltige Carben-Metall-Komplexe; spezielle S-haltige Carbene	1739
$\beta\beta_5$) Carbene mit einer N-Funktion am Carben-C-Atom	1746
i ₁) Amino-carbene	1746
ii ₁) ohne ein weiteres Hetero-Atom am Carben-C-Atom	1746
iii ₁) Amino-, Alkyl-amino-, Alkenyl-amino-, Amino-aryl- sowie Amino-hetaryl-carbene	1746
iii ₂) Acylamino-carbene	1754
iii ₃) Alkylidenamino-carbene	1755
iiii ₁) offenkettige	1755
iiii ₂) cyclische	1761
ii ₂) mit einem weiteren Heteratom am Carben-C-Atom	1761
iii ₁) Amino-hetero-carbene	1765
iii ₂) Bis-[alkyliden-amino]-carbene (2H-Imidazol-2-yliden)	1807
i ₂) Nitroso-carbene	1808
i ₃) Nitro-carbene	1810
i ₄) Azo-carbene	1813
ii ₁) offenkettige	1813
ii ₂) cyclische	1816
i ₅) Azido-carbene	1822

$\beta\beta_6$) Phosphor-carbene	1822
i_1) $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor-carbene	1822
i_2) $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor-carbene	1824
i_3) $\lambda^5\sigma^4$ -Phosphor-carbene	1840
Bibliographie	1901
Autorenregister	1914
Sachregister	2015

Carbene (Carbenoide)

herausgegeben von

MANFRED REGITZ

Kaiserslautern

bearbeitet von

JOSEF ARCT

Institute of Organic Technology
Warsaw Technical University
Warschawa

JUTTA BACKES

Steinheim am Albuch

GUY BERTRAND

Laboratoire des Organometalliques,
Université Paul Sabatier,
Toulouse, Frankreich

UDO H. BRINKER

Department of Chemistry
State University of New York
Binghamton

ECKEHARD DEHMLOW

Fakultät für Chemie der
Universität
Bielefeld

HEINZ DÜRR

Fachbereich 13 der Universität
des Saarlandes – Orga-
nische Chemie
Saarbrücken

WOLFGANG ERDLE

Institut für Organische Chemie der
Ruhr-Universität
Bochum

MICHAEL FERMAN

Institut für Organische Chemie der
Ruhr-Universität
Bochum

EVA-MARIA FRÜHAUF

Fachbereich 13 der Universität
des Saarlandes – Orga-
nische Chemie
Saarbrücken

HANSJÖRG GUGEL

Institut für Organische Chemie der
Universität
Tübingen

HEINRICH HEYDT

Fachbereich Chemie der
Universität
Kaiserslautern

GERHARD MAAS

Fachbereich Chemie der
Universität
Kaiserslautern

ARMIN DE MEIJERE

Institut für Organische Chemie der
Universität
Hamburg

ULF MISSLITZ

Hoechst AG, Frankfurt

MANFRED REGITZ

Fachbereich Chemie der
Universität
Kaiserslautern

KURT SCHANK

Fachbereich 13 der Universität
des Saarlandes – Orga-
nische Chemie
Saarbrücken

WOLFGANG W. SCHOELLER

Fakultät für Chemie der
Universität
Bielefeld

PETER J. STANG

Department of Chemistry
University of Utah
Salt Lake City

LEIV K. SYDNES

Seksjon for kjemi
Universitetet i Tromsø

HIDEO TOMIOKA

Department of Industrial
Chemistry, Mie University,
Tsu, Mie, Japan

CURT WENTRUP

Department of Chemistry
University of Queensland
St. Lucia/Australien

KLAUS-PETER ZELLER

Institut für Organische Chemie der
Universität
Tübingen

Mit 199 Tabellen
und 20 Abbildungen

Inhalt

Teilband 1

Einleitung	1
(bearbeitet von W. W. Schoeller)	
a) elektronische Struktur und physikochemische Eigenschaften	2
α) Substituenten-Effekte	2
α_1) von Methylen	2
α_2) von Halogen-carbenen	6
α_3) Aryl-carbene	8
α_4) wann ist ein Carben linear	11
β) Variation des Zentralatoms (Carben-Homologe)	11
β_1) Carbenoide	13
b) Reaktivität und Selektivität	14
α) bei der Addition an C,C-Mehrfachbindungen	14
α_1) an C,C-Doppelbindungen	14
$\alpha\alpha_1$) [1,2]-Addition	14
i_1) allgemein	14
i_2) „freie Carbene“	16
i_3) Selektivitätsskalen	19
i_4) Grenzorbital-Modell	21
i_5) sterische Effekte, Temperaturabhängigkeit	25
i_6) Reaktivität/Selektivitäts-Beziehung bei Carben-Addition bzw. Diels-Alder-Reaktion	27
i_7) Trajektorien-Rechnungen	29
i_8) Stereoselektivität	31
i_9) Regioselektivität	32
$\alpha\alpha_2$) [1,4]-Addition	34
$\alpha\alpha_3$) Homo-[1,4]-Addition	39
β intramolekulare Reaktionen	41
β_1) 1,2-Wasserstoff-Verschiebungen	41
β_2) 1,2-Alkyl-Verschiebungen	45
β_3) O,H-Insertionen	47
β_4) C,H-Insertionen	49
β_5) Umlagerungen	50
$\beta\beta_1$) Carben-Umlagerungen	50
i_1) Vinyl-carben/Cyclopropen-Umlagerung	50
i_2) Cyclopropyliden/Allen-Umlagerung	51
i_3) Ringverengungsreaktion (Cyclobutyliden zu Methylen-cyclopropan)	53
i_4) Ringerweiterungsreaktion (Cyclopropyl-carbene zu Cyclobutenen)	53
$\beta\beta_2$) Carben/Carben-Umlagerungen	56
Carbine	58
(bearbeitet von H. Heydt u. M. Regitz)	
α) Methylidin	59
A. Erzeugung, Nachweis und Reaktionen	59
1. durch Photolyse	59
1.1. aus Methan und Methyl-Verbindungen	60

1.2. aus Tribrommethan	62
1.3. aus sonstigen Verbindungen	62
2. durch Thermolyse, Pyrolyse und sonstige nicht photolytische Fragmentierungsreaktionen	64
3. durch Reaktion von atomarem Kohlenstoff mit Wasserstoff-liefernden Verbindungen ..	67
4. durch Thermolyse von Methylidin-Komplexen	69
5. durch Chemisorption an Übergangsmetall-Flächen	70
β) Alkyl- bzw. Aryl-carbine	70
A. Erzeugung, Nachweis und Reaktionen	71
1. durch Chemisorption an Übergangsmetall-Oberflächen	71
2. durch Zersetzung von (Alkyl-carbin)- bzw. (Aryl-carbin)- Übergangsmetall-Komplexen	72
2.1. von (η^1 -Alkyl-carbin)- bzw. (η^1 -Aryl-carbin)-Übergangsmetall-Komplexen ...	72
2.2. von (μ^3 -Alkyl-carbin)-Übergangsmetall-Clustern	73
γ) Acyl-carbine	73
γ_1) Alkoxy-carbonyl-carbine	73
A. Erzeugung und Nachweis	73
B. Reaktionen	74
1. Insertionsreaktionen	74
2. [2 + 1]-Cycloadditionen	75
3. Reaktion mit Carbonyl-metall-Verbindungen	75
γ_2) Cyan-carbin	76
Erzeugung und Nachweis	76
δ) Halogen-carbine	76
Allgemeines	76
δ_1) Fluor-carbin	77
δ_2) Chlor-carbin	79
δ_3) Brom-carbin	82
ε) Carbine mit weiteren Hetero-Substituenten	83
 Erzeugung und Umwandlung von Carbenen	84
α) der Koordinationszahl 1	84
(bearbeitet von P. Stang)	
α_1) Alkyliden-carbene	85
A. Erzeugung	85
1. ohne C,C-Spaltung	86
1.1. aus 1-Halogen-1-alkenen	86
1.2. aus 1-Sulfonyloxy-1-alkenen	87
1.3. aus bzw. über 1-Amino-, 1-(N-Nitroso-acylamino)-, 1-Sulfonylazo- bzw. 1-Diazonium-1H-1-alkenen	87
1.4. aus bzw. über 1-Hetero-1-metall-1-alkenen	89
1.5. aus bzw. über Keten-acetalen	91
1.6. aus Ketenen bzw. über 1-Diazo-1-alkenen	92
2. unter C,C-Spaltung	94
B. Umwandlung	95
1. intramolekulare Umlagerung zu 1-Alkinen	95
2. Additionsreaktionen	96
3. Einschubreaktionen	118
4. spezielle Reaktionen	135
α_2) 1-Alkenyliden-carbene	136
A. Erzeugung	137
B. Umwandlung	139
1. Additionsreaktionen	139
2. Einschubreaktionen	141
3. Reaktion mit Nucleophilen	153
α_3) 1,2-... Alkapolenyleniden-carbene	156