

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

SYNTHESE UND REAKTIONEN VON GERMYLENEN UND VERWANDTEN VERBINDUNGEN

Gerald L. Wegner

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. E. Born

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. H. Schmidbaur
2. Univ.-Prof. Dr. Th. Bach

Die Dissertation wurde am 16.11.2000 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 11.12.2000 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1998 bis Oktober 2000 unter Anleitung von Professor Dr. H. Schmidbaur am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

MEINEM VEREHRTEN LEHRER,

HERRN PROFESSOR DR. H. SCHMIDBAUR

DANKE ICH HERZLICH FÜR DAS INTERESSANTE THEMA DIESER DISSERTATION, DAS MIR STETS ENTGEGENGEBRACHTE PERSÖNLICHE WOHLWOLLEN, DIE AUSGEZEICHNETE BETREUUNG SOWIE FÜR DIE WISSENSCHAFTLICHE FREIHEIT.

MEINEN ELTERN

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B	Kenntnisstand	7
1.	Synthese, Strukturchemie und Insertionsreaktionen von Germylenen	7
1.1	Carbene und ihre höheren Homologen – elektronische und strukturelle Aspekte	7
1.2	Germylene	8
1.2.1	Heteroatomsubstituierte Germylene	8
1.2.1.1	Synthese und Eigenschaften von GeCl_2 -Dioxan	8
1.2.1.2	Synthese und Eigenschaften von $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$	9
1.2.2	Organohalogenogermylene	10
1.2.3	Diorganogermylene	10
1.2.3.1	Synthese und Eigenschaften von Dialkylgermylenen	10
1.2.3.2	Synthese und Eigenschaften von Diarylgermylenen	11
1.3	Insertionsreaktionen	14
1.3.1	Insertion von GeCl_2 in Gold-Chlor-Bindungen	14
1.3.2	Insertion von Germanium(II)halogeniden in Silicium-Halogen-Bindungen	15
1.3.3	Insertion von Germanium(II)halogeniden in Kohlenstoff-Halogen-Bindungen	16
1.3.4	Exkurs: Synthese von Monoarylgermanen	17
2.	Kohlenstoffgruppenelement-Chalkogen-Doppelbindungen	19
2.1	Theoretische Betrachtungen	19
2.2	Synthese von transienten Silanonen	20

2.2.1	Erzeugung von Dimethylsilanon unter milden Bedingungen.....	20
2.2.2	Erzeugung von Silanonen durch α -Eliminierung.....	21
2.3	Systeme mit Germanium-Chalkogen-Doppelbindungen.....	22
2.3.1	Oligomere und dimere Oxidationsprodukte.....	22
2.3.2	Darstellung kinetisch stabiler Verbindungen mit Germanium-Chalkogen-Doppelbindungen.....	23
2.3.3	Germanone	25
2.3.3.1	Germanone in der Tieftemperaturmatrix.....	25
2.3.3.2	Darstellung und Reaktivität transienter Germanone	26
2.3.3.3	Versuche zur Darstellung stabiler Germanone.....	26
3.	^{73}Ge-NMR-Spektroskopie	28
4.	Sterisch anspruchsvolle Liganden.....	29
4.1	Die Tris(trimethylsilyl)methylgruppe	29
4.1.1	Synthese von Tris(trimethylsilyl)methan.....	29
4.1.2	Lithiierung.....	30
4.2	<i>m</i> -Terphenylliganden.....	30
4.2.1	Darstellung von symmetrischen <i>m</i> -Terphenylverbindungen.....	30
4.2.2	Lithiumderivate.....	31
5.	Exkurs: Die Strukturchemie von Triorganobleiiiodiden.....	33
C	Neue Ergebnisse	35
1.	Beiträge zur Chemie von Silanonen.....	35
1.2	Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Kaliumnitrat	35
1.3	Silanone durch α -Eliminierung	36
1.3.1	Synthesestrategie.....	36

1.3.2	Synthese von (Allyloxo)trichlorsilan und (Benzyloxo)trichlorsilan.....	37
1.3.3	Synthese von (Allyloxo)(trisyl)dichlorsilan und (Benzyloxo)- (trisyl)dichlorsilan.....	38
1.3.4	Synthese von (Allyloxo)(<i>p</i> -tolyl)dichlorsilan und (Benzyloxo)- (<i>p</i> -tolyl)dichlorsilan.....	41
1.3.5	Umsetzung von (Allyloxo)(<i>p</i> -tolyl)dichlorsilan und (Benzyloxo)- (<i>p</i> -tolyl)dichlorsilan mit (Tsi)Li.....	43
1.3.6	Photochemie.....	43
2.	Synthese und Reaktionen von Germylenen.....	45
2.1	Insertionsreaktionen.....	45
2.1.1	Beiträge zur Knüpfung von Gold-Germanium-Bindungen.....	45
2.1.1.1	Synthese und Struktur von Triphenylphosphangold(I)- bis(trimethylsilyl)amid.....	45
2.1.1.2	Insertionsversuche	47
2.1.2	Beiträge zur Knüpfung von Silicium-Germanium-Bindungen.....	48
2.1.2.1	Insertionsversuche mit GeCl ₂ -Dioxan und Trimethylsilyltriflat.....	48
2.1.2.2	Neue Synthesestrategie zur Knüpfung von Si-Ge-Bindungen.....	48
2.1.2.3	Synthese und Strukturchemie neuer Trichlorogermanite.....	49
2.1.2.4	Umsetzung von Trimethylsilyltriflat mit Benzyltriethyl- ammoniumtrichlorogermanit(II)	53
2.1.2.5	Umsetzung von Trimethylsilyltriflat mit Tetraphenylphos- phoniumtrichlorogermanit(II)	55
2.1.3	Verbesserte Synthese von Monoarylgermanen.....	57
2.1.3.1	Synthesekonzept.....	57
2.1.3.2	Synthese von <i>p</i> -Tolylgerman und Mesitylgerman.....	57
2.1.3.3	⁷³ Ge-Spektroskopie von <i>p</i> -Tolylgerman und Mesitylgerman.....	60
2.1.3.4	Versuche zur Übertragung der Germyleninsertionsreaktion auf Heteroaromaten.....	62
2.2	Synthese und Oxidationsreaktionen neuer Germylene	64
2.2.1	Umsetzung von Ge[N(TMS) ₂] ₂ mit Schwefel und Selen.....	64
2.2.2	Synthesestrategie zur kinetischen Stabilisierung einer Germanium- Sauerstoff-Doppelbindung.....	67

2.2.3	Darstellung von $(\text{Triph})_2\text{Ge}$	68
2.2.4	Umsetzung von Triph_2Ge mit Me_3NO	70
2.2.5	Synthese neuer <i>m</i> -Terphenylliganden.....	73
2.2.5.1	Synthese von 2,6-Bis-(<i>p</i> -anisyl)-1-iodbenzol und 2,6-Bis-(<i>a</i> `-naphthyl)-1-iodbenzol.....	74
2.2.5.2	Darstellung von BipapLi und BisapLi	78
2.2.6	Synthese und Struktur von Bisap_2Ge	81
2.2.7	Oxidationsreaktionen mit Bisap_2Ge	86
2.2.7.1	Oxidationsreaktionen mit Tribenzylaminoxid	86
2.2.7.2	Oxidationsreaktionen mit Distickstoffoxid	87
2.2.7.3	<i>Ab initio</i> Strukturrechnung an Diphenylgermanon.....	90
3.	Synthese und Struktur von $(\text{Bipap})_2\text{BuPbI}$	92

D Experimenteller Teil.....96

1.	Allgemeine Arbeitstechnik	96
2.	Charakterisierung der Verbindungen	96
2.1	Elementaranalysen.....	96
2.2	Schmelz-, Siede- und Zersetzungspunkte	97
2.3	Massenspektren.....	97
2.4	GC-MS-Analysen.....	97
2.5	Infrarotspektren.....	97
2.6	Kernresonanzspektren.....	98
2.7	Röntgenstrukturanalysen.....	98
2.8	<i>Ab initio</i> Molekülstrukturrechnungen.....	99
3.	Ausgangsverbindungen	99

4. Durchführung der Umsetzungen	100
4.1 Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Kaliumnitrat.....	100
4.2 Darstellung der Chlorsiloxane.....	100
4.3 Darstellung von Triphenylphosphangold(I)bis(trimethylsilyl) amid und Umsetzung mit $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$	108
4.4 Darstellung der Trichlorogermanite(II) und Umsetzung mit Trimethylsilyltriflat	110
4.5 Darstellung der Monoarylgermane.....	113
4.6 Darstellung der Terphenylverbindungen.....	117
4.7 Darstellung der Germylene	124
4.8 Oxidationsreaktionen von Germylenen.....	127
4.9 Darstellung von Bis[2,6-bis(<i>p</i> -anisyl)phenyl]butylbleiiodid	131
E Dank	134
F Zusammenfassung	135
G Literatur	145

A Einleitung und Aufgabenstellung

Die Entdeckung und Nutzbarmachung eines neuen Elements der vierten Hauptgruppe des Periodensystems bedeutete jedesmal einen historischen Wendepunkt in der Menschheitsgeschichte:

Elementarer Kohlenstoff ist schon seit prähistorischer Zeit – lange bevor Lavoisier um 1780 seinen Elementcharakter feststellen konnte – in Form von Holz-, Knochen- und Blutkohle bekannt und diente als Brennstoff und Pigment. Beide Anwendungen sind bis heute erhalten geblieben. Die bei der Verbrennung von Holzkohle auftretenden hohen Temperaturen und die Reduktionskraft des Kohlenstoffs und seines niederwertigen Oxids ermöglichten um 3500 – 3200 v. Chr. die Gewinnung von elementarem Zinn und seine Weiterverarbeitung zu Bronze geräten, was eine neue Kulturrepoche – die Bronzezeit – einleitete. Auch das Blei ist eines der ältesten Gebrauchsmetalle und war besonders im Römerreich vor 2000 Jahren in Form von Küchengeräten weit verbreitet. Die davon ausgehende chronische Bleivergiftung weiter Bevölkerungskreise war eine der ersten Zivilisationskrankheiten und wird als eine der Ursachen für den Untergang dieses Weltreichs angesehen. Der niedrige Schmelzpunkt dieses Metalls und seiner Legierungen ermöglichte nach der Erfindung des Buchdrucks 1444 durch Johannes Gutenberg die einfache Herstellung von beweglichen Bleilettern. Die Massenverbreitung von Büchern und anderen Schriftstücken bedeutete die erste Medienrevolution.

Das Germanium wurde erst 1886 von Winkler entdeckt^[1]. Die zweite große Medienrevolution wurde bald darauf im Jahre 1947 durch die Erfindung des Germaniumtransistors durch Bardeen, Brattain und Shokley ausgelöst^[2]. Die Weiterentwicklung der Mikroelektronik auf Basis des leichter verfügbaren und kostengünstigen Siliciums führte zur Produktion von immer leistungsfähigeren und preiswerteren Computern, Radio-, Fernseh- und Mobilfunkgeräten, die unser heutige Informationszeitalter prägen.

Die zunehmende Miniaturisierung der integrierten Schaltkreise vermag deren Leistungsfähigkeit enorm zu steigern, stößt jedoch immer mehr an ihre physikalischen Grenzen. Bipolare Siliciumtransistoren können nur bis zu einer Frequenz von 30 GHz betrieben werden. Eine weitere Beschleunigung wäre durch Modifizierung der Bandlücke des Siliciums von 1.09 eV, die für die Driftgeschwindigkeit der Elektronen ausschlaggebend ist, möglich. Germanium wäre mit seiner nur halb so großen Bandlücke ein idealer

Kombinationshalbleiter. Ein spannungsfreies, epitaktisches Aufwachsen von reinem Germanium auf ein Siliciumsubstrat ist jedoch trotz des gleichen Gittertyps nicht möglich, da sich die Gitterkonstanten um 4 % unterscheiden^[3]. Legierungen von Silicium mit zehn bis 30 Prozent Germaniumanteil lassen sich dagegen problemlos mittels Ultrahochvakuum-CVD (chemical vapor deposition) aus Precursormischungen von Monosilan und Monogerman auf Siliciumoberflächen abscheiden^[4]. Derartige Schaltungen erreichen in Laborversuchen Grenzfrequenzen bis zu 100 GHz, die bisher nur mit Galliumarsenid erreicht werden konnten^[5]. Auch in der Photovoltaik sind mit Silicium-Germanium-Schichten Verbesserungen des Wirkungsgrades erzielt worden. Durch Absenken der Energielücke auf 0.6 eV können auch Photonen aus dem nahen Infrarotbereich direkt in Elektrizität umgewandelt werden^[4].

Das unterschiedliche Depositionsverhalten von Monosilan und -german macht allerdings die gezielte Beeinflussung der Qualität von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten schwierig^[6]. Germysilane sind erfolgsversprechende single-source Precursoren für derartige Ultrahochvakuum-CVD-Anwendungen. Die bisher bekannten Verfahren zur Synthese von Germysilanen wie Einwirkung von stillen elektrischen Entladungen auf Gemische von German und Silan^[7], die Hydrolyse von Germanid-Silicid-Mischkristallen^[7b,8] oder der Einsatz von Silylkalium^[9] und Germylkalium^[10] liefern nur geringe Ausbeuten und führen häufig zu Produktgemischen und sind damit nicht ökonomisch.

Daher sollte versucht werden, eine neue Methode zur selektiven Knüpfung von Silicium-Germanium-Bindungen zu entwickeln. Silyltriflate, die unter milden Bedingungen aus Arylsilanen und Trifluormethansulfonsäure erzeugt werden können^[11], sollten sich sowohl durch eine carbenanaloge Insertionsreaktion von GeCl_2 in die polare Silicium-Sauerstoff-Bindung als auch durch nucleophile Substitution der guten Abgangsgruppe Trifluormethansulfonat durch das Trichlorogermanit(II)-Anion germylieren lassen.

Für das gebräuchlichste Trichlorogermanit(II)-Reagenz, Cäsiumtrichlorogermanit(II) CsGeCl_3 , ist der nucleophile Charakter des Anions durch Reaktion mit Alkyljodiden nachgewiesen worden^[12]. Aufgrund der geringen Löslichkeit von CsGeCl_3 in organischen Solventien sind dazu jedoch drastische Bedingungen nötig. Es mußte somit ein Syntheseverfahren zur Darstellung von Trichlorogermaniten mit organisch substituierten Gegenionen entwickelt werden, die auch unter milden Bedingungen eingesetzt werden können.

Germanium besitzt nicht nur in seiner elementaren Form und in seinen Legierungen mit Silicium interessante elektronische Eigenschaften. Auch polymere, organisch substituierte Germaniumverbindungen weisen vielversprechende optoelektronische Eigenschaften auf^[13]. Die Polymerisation kann über Wurtzkupplung von Organohalogengermanen^[14], Reaktion von metallierten Germanen mit Halogengermanen oder Insertionsreaktionen^[15] erfolgen. In letzter Zeit sind dabei auch wasserstoffsubstituierte Arylgermane in das Zentrum des Interesses gerückt, die dehydrierend polykondensiert werden können^[16]. Polygermane sind auch durch rutheniumkatalysierte, demethanierende Polykondensation von Arylmethylgermaniumhydriden zugänglich^[13,17]. Um die Eigenschaften dieser Polymere gezielt beeinflussen zu können, sollte man ein breites Spektrum an verschiedenen, monomeren Arylgermanen zur Verfügung haben.

Die wenigen bis jetzt in der Literatur erwähnten Arylgermane wurden durch Umsetzung von Germaniumtetrachlorid mit Arylgrignard-, Aryllithium- oder Arylquecksilberreagenzien dargestellt. Die ersten beiden der erwähnten Verfahren sind unselektiv und liefern nur geringe Ausbeuten, das dritte ist wegen der hohen Toxizität von Organoquecksilberverbindungen problematisch. Alternativ dazu gibt es noch die Möglichkeit von Insertionsreaktion von Germanium(II)-Halogeniden in die Kohlenstoff-Halogen-Bindungen von Aromaten. Diese Reaktionen erfordern jedoch drastische Bedingungen und können bisher nur in Autoklaven durchgeführt werden. Die Weiterentwicklung dieser Methode zu einem Verfahren, das sich mit den üblichen Laborgeräten durchführen läßt, sollte ein weiteres Ziel dieser Arbeit sein.

In der Mikroelektronik sind Kontakte zwischen Goldlegierungen und auf Germanium basierenden Halbleitern weit verbreitet. Daher ist die detaillierte Kenntnis von Germanium-Gold-Bindungen auf atomarer und molekularer Ebene von großer Bedeutung. Vor einigen Jahren konnte gezeigt werden, daß eine ursprünglich aus der Gold-Zinn-Chemie^[18] stammende Insertionsreaktion auch zur Knüpfung von Gold-Germanium-Bindungen angewandt werden kann. Durch Insertion von Germaniumdichlorid in Gold-Chlor-Bindungen können auf einfache Art und Weise Gold(I)-Komplexe mit Germylliganden erhalten werden. Weitere Aufgabe dieser Arbeit sollte daher sein, diese Reaktion auf Substrate mit anderem Substitutionsmuster – mit Amidliganden an Gold und Germanium – anzuwenden.

Die Chemie der Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodensystems ist nicht nur wegen deren technischer Anwendung von Interesse, sondern auch auf der Ebene der Grundlagenforschung, speziell auf dem Gebiet der Bindungstheorie. Die Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in keiner anderen Gruppe des Periodensystems so groß wie zwischen den Elementen der Kohlenstoffgruppe. Der metallische Charakter nimmt ausgehend vom Nichtmetall Kohlenstoff über die Halbmetalle Silicium und Germanium hin zu den Metallen Zinn und Blei kontinuierlich zu. Die zunehmende Stabilität der zweiwertigen Oxidationsstufe in der Reihe Ge, Sn, Pb ist eine Folge des „Effekts des inerten Elektronenpaares“. Eine wichtige Ausnahme bilden die metallorganischen Verbindungen, die sich fast ausschließlich auf die Oxidationsstufe IV beschränken.

Auch die Bildung von kettenförmigen Verbindungen ist ein wichtiges Merkmal der Elemente der vierten Hauptgruppe, das bei Kohlenstoff und Silicium besonders stark ausgeprägt ist. Die M-M-Bindungsenergien ($M = \text{C, Si, Ge, Sn, Pb}$) werden zum Blei hin kontinuierlich geringer. Dagegen nimmt die Stärke der anderen M-X-Bindungen ($X = \text{F, Cl, Br, I; O, S, Se, Te}$) abgesehen von den M-H-Bindungen, weniger stark ab. Einen Sonderfall stellen die M-O-M-Kettenverbindungen des Typs $(\text{R}_2\text{MO})_x$ dar. Die entsprechenden polymeren oder oligomeren Kohlenstoffverbindungen wie z. B. Paraformaldehyd oder Methaldehyd weisen eine spezielle chemische Reaktivität auf, weil sie leicht in die entsprechenden Monomere mit Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen überführt werden können. Mit Germanium werden keine derartigen Polymere gebildet, sondern hier werden bevorzugt Trimere $(\text{R}_2\text{GeO})_3$ erhalten. Für $M = \text{Si}$ sind chemisch inerte, temperatur- und UV-stabile Vertreter dieser Substanzklasse bekannt, was auf die hohe Stabilität sowohl der Silicium-Sauerstoff-, als auch der Silicium-Kohlenstoff-Einfachbindung zurückzuführen ist. Die Bezeichnung „Silicon“ für diese wichtige Verbindungsklasse wurde im Jahre 1901 von F. S. Kipping gewählt, um die formelmäßige Analogie mit den monomeren Ketonen zu unterstreichen, obwohl er sich der prinzipiellen Unterschiede wohl bewußt war^[19].

Das Unvermögen von Hauptgruppenelementen, deren Valenzelektronen eine Hauptquantenzahl von > 2 aufweisen, thermodynamisch stabile Verbindungen mit Doppelbindungen auszubilden, wird als klassische Doppelbindungsregel bezeichnet^[20]. Dem Konzept der sterischen Abschirmung ist es zu verdanken, daß in den letzten Jahrzehnten

trotzdem eine ganze Reihe von Substanzen mit Doppelbindungen an schweren Hauptgruppenelementatomen isoliert werden konnte^[21]. Die Untersuchung dieser Verbindungen ist zur Zeit eines der zentralen Themen der anorganischen Chemie und der Organometallchemie.

So ist in den letzten beiden Jahrzehnten die Darstellung von Substanzen mit Indium-Indium-^[22], Thallium-Thallium-^[23], Silicium-Silicium-^[24], Germanium-Germanium-^[25], Zinn-Zinn-^[26], Blei-Blei-^[27], Silicium-Kohlenstoff-^[28], Germanium-Kohlenstoff-^[29], Arsen-Kohlenstoff-^[30], Silicium-Stickstoff-^[31], Germanium-Stickstoff-^[32], Zinn-Stickstoff-^[33], Silicium-Phosphor-^[34], Silicium-Arsen-^[34a], Germanium-Phosphor-^[35], Phosphor-Phosphor-^[36], Arsen-Arsen-^[37], Antimon-Antimon-^[37], Bismut-Bismut-^[37], Arsen-Phosphor-^[38], Antimon-Phosphor-^[38b], Gallium-Schwefel-^[39], Gallium-Selen-^[40], Gallium-Tellur-^[40] und Indium-Selen-Doppelbindungen^[41] sowie mit Phosphor-Kohlenstoff-Dreifachbindungen^[42] gelungen^[21].

Eine besondere Herausforderung ist nach wie vor die Synthese von schwereren Homologen der Ketone $R_2M=E$ ($M = Si, Ge, Sn, Pb; E = O, S, Se, Te$), da hier die sterische Abschirmung nur an einem der beiden an der Doppelbindung beteiligten Atome möglich ist. Von Verbindungen mit Silicium-Schwefel-, Germanium-Schwefel-, Germanium-Selen-, Germanium-Tellur- und Zinn-Selen-Doppelbindungen existiert jeweils ein Beispiel, das durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte^[21].

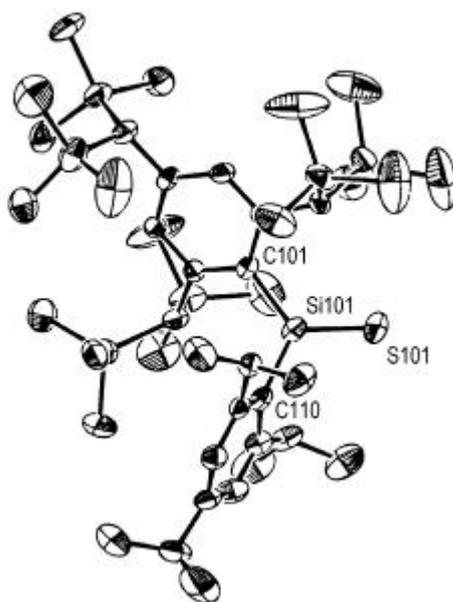


Abbildung A1: Festkörperstruktur von $Tbt(Tip)Si=S$ ^[21]

Das Metallatom M befindet sich jeweils in der für Carbonylverbindungen typischen, trigonal-planaren Koordinationssphäre, wobei die M-E-Doppelbindungen deutlich kürzer als die entsprechenden Einfachbindungen sind^[21]. Abbildung A1 zeigt exemplarisch das erste kinetisch stabilisierte Silanthion Tbt(Tip)Si=S (Tbt = 2,4,6-trisisopropylphenyl, Tip = 2,4,6-triisopropylphenyl).

Trotz zahlreicher Versuche ist jedoch bis jetzt die Synthese stabiler Silanone und Germanone nicht gelungen. Die Ursache ist wohl die extreme Polarität der dort erwarteten M-O-Doppelbindungen, die eine hohe Reaktivität dieser Verbindungen bedingt^[21,43].

Im Rahmen dieser Arbeit sollten zwei aus anderen Bereichen literaturbekannte Syntheseverfahren auf ihre Tauglichkeit zur Darstellung von Silanonen untersucht werden. Erfolgsversprechend schien sowohl die Oxidation von Diorganodichlorsilanen mit Alkalimetallnitraten als auch die α -Eliminierung von Benzyl- oder Allylhalogeniden aus Benzyloxo- bzw. Allyloxohalogensilanen.

Des Weiteren sollte ein Germylen, das als Ausgangsmaterial für die Oxidation zu einem kinetisch stabilisierten Germanon geeignet ist, dargestellt werden. Dabei mußte sowohl der Auswahl eines geeigneten Ligandsystems als auch des Oxidationsmittels eine besondere Bedeutung zugemessen werden.

B Kenntnisstand

1. Synthese, Strukturchemie und Insertionsreaktionen von Germylenen

1.1 Carbene und ihre höheren Homologen – elektronische und strukturelle Aspekte

Carbene sind in der Chemie des Kohlenstoffs neutrale, hochreaktive Moleküle, die sich vom zweiwertigen Element ableiten und allgemein als $RR'C:$ (R, R': Alkyl, Aryl, Halogen usw.) formuliert werden können. Sie treten häufig nur als Zwischenstufen von Reaktionen auf.

Für Methylen $H_2C:$ beträgt der Bindungswinkel H-C-H 140° und liegt damit zwischen den für sp^2 - und sp - Hybridisierung erwarteten Werten von 120° bzw. 180° . Es wird daher postuliert, daß zwei $C(2s,2p)$ -Hybridorbitale an der Bindung der Wasserstoffatome beteiligt sind, während zwei andere $C(2s,2p)$ -Hybridorbitale mit zwei Elektronen mit parallelem Spin besetzt sind (Triplett-Grundzustand)^[44].

Die Energiedifferenz zwischen Triplett- und Singulettzustand ist bei Carbenen meist gering und wird für Methylen auf $32 - 42 \text{ kJmol}^{-1}$ geschätzt^[45]. Substituenten können die elektronischen Eigenschaften erheblich beeinflussen. Wenn die Carbensubstituenten wie im Dichlorcarben gute π -Donoren sind, so wechselt der Grundzustand vom Triplett zum Singulett, da der Singulettgrundzustand nun durch dipolare Grenzstrukturen stabilisiert ist^[45].

Silylene, Germylene, Stannylene und Plumbylene sind die höheren Homologen der Carbene. Beim Übergang zu schwereren Elementen einer Gruppe nimmt der energetische Abstand von ns und np Orbitalen zu und im Grenzfall liegt ein inertes s-Elektronenpaar vor. Eine Folge davon ist die geringere Beteiligung von s-Elektronen an den σ -Bindungen. In $:SiH_2$ werden deshalb die $3p_x$ und $3p_y$ Orbitale des Siliciums zur Ausbildung der Si-H-Bindungen herangezogen, woraus ein H-Si-H-Bindungswinkel von nur 92° resultiert. Die beiden nichtbindenden Elektronen besetzen spingepaart das $3s$ Orbital, während das $3p_z$ Orbital

unbesetzt bleibt. Der Grundzustand ist also ein Singulettzustand. Im Vergleich zu den Carbenen ist auch der energetische Abstand zum Triplettzustand größer^[46].

Analoge Überlegungen erklären den Singulettgrundzustand von Germylenen mit den entsprechenden strukturellen Konsequenzen. Das Dioxanaddukt von Germaniumdichlorid $\text{GeCl}_2 \cdot 1,4\text{-Dioxan}$ enthält im Kristall monomere GeCl_2 -Einheiten mit einem Cl-Ge-Cl-Bindungswinkel von 94.6° . Die Elektronenkonfiguration des Germaniumatoms entspricht dabei seinem Grundzustand $4s^2 4p^2$ ^[47]. Für GeH_2 wurde mit verschiedenen *ab initio* Molekülorbitalberechnungen ein Valenzwinkel von 93° berechnet, für die Ge-H-Bindungslängen 158 ^[48], 160 ^[49] bzw. 156 ^[50] pm. Das einfachste Organogermylen MeGeH hat gemäß CISD- (bzw. SCF-)Berechnungen einen Bindungswinkel von 93.7° (94.8°), der Ge-H-Abstand beträgt 1.589 (1.586) Å, der Ge-C-Abstand 2.004 (2.001) Å^[51]. Im Dimethylgermylen Me_2Ge beträgt der Bindungswinkel am Germaniumatom nach *ab initio* Molekülorbitalberechnungen 97° bzw. 98° , der Ge-C-Abstand 202 pm^[48].

1.2 Germylene

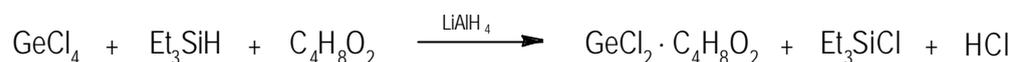
Germylene sind als carbenanalogue Spezies reaktive Intermediate bei zahlreichen Reaktionen^[52]. Eine Stabilisierung in monomerer Form gelingt entweder durch raumerfüllende Substituenten (kinetische Stabilisierung) oder durch Liganden, die über Heteroatome mit freien Elektronenpaaren an das elektronendefizitäre Germaniumatom gebunden sind (thermodynamische Stabilisierung)^[53]. Die nachfolgenden Ausführungen beschränken sich auf azyklische, σ -gebundene Germylene, die für die vorliegende Arbeit von Interesse sind. Cyclopentadienylverbindungen des zweiwertigen Germaniums sind nicht relevant.

1.2.1 Heteroatomsubstituierte Germylene

1.2.1.1 Synthese und Eigenschaften von GeCl_2 -Dioxan

Reines GeCl_2 ist in monomerer Form instabil und bildet einen polymeren Feststoff $(\text{GeCl}_2)_x$ ^[54]. Leichter zugänglich und in organischen Lösungsmitteln wesentlich besser löslich ist das Addukt von GeCl_2 mit 1,4-Dioxan. Diese Verbindung ist daher das gebräuchlichste

Reagenz mit zweiwertigem Germanium. Die Darstellung gelingt am einfachsten durch partielle Reduktion eines äquimolaren Gemisches von GeCl_4 und 1,4-Dioxan mit Triethylsilan in Toluol. Wird das Triethylsilan in zweifachem Überschuß eingesetzt und wenig Lithiumalanat als Katalysator zugesetzt, läßt sich ein praktisch quantitativer Umsatz erzielen^[55]:

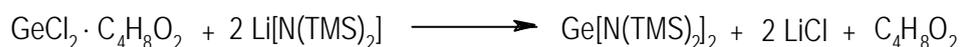


Die Verbindung kristallisiert in Form farbloser Nadeln. Sie ist bei Raumtemperatur mäßig löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Tetrahydronaphthalin sowie in polaren Medien wie Methylenchlorid und Chloroform, jedoch praktisch unlöslich in Pentan. Am besten löst sich das Dioxanaddukt in Donorlösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, jedoch läßt es sich aus solchen Lösungen nicht wieder in reiner Form isolieren^[54].

Das beschriebene Syntheseverfahren zur Darstellung von GeCl_2 -Dioxan eignet sich auch zur Gewinnung von GeBr_2 -Dioxan aus GeBr_4 ^[56].

1.2.1.2 Synthese und Eigenschaften von $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$

Die Reaktion von GeCl_2 -Dioxan mit Lithiumbistrimethylsilylamid in Diethylether bei 0 °C ergibt in 67 %iger Ausbeute $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ ^[57].



Die orange, diamagnetische Verbindung schmilzt bei 32 °C und kann durch Hochvakuumdestillation mit geringem Aufwand gereinigt werden. Im Kristall liegen monomere Germyleneinheiten vor. Der Bindungswinkel am Germaniumatom beträgt 107.1°^[58].

1.2.2 Organohalogenogermylene

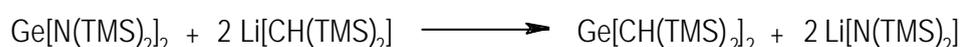
Organohalogenogermylene sind *in situ* auftretende Zwischenprodukte bei der Darstellung von Diorganogermylenen aus Germanium(II)-Halogeniden und carbanionischen Nucleophilen. Gezielt hergestellte Organohalogenogermylene assoziieren über intermolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen den Halogenatomen und den Germaniumzentren zu Di-, Oligo- und Polymeren^[59]. Bei geringfügiger Energiezufuhr wird die schwache Donor-Akzeptor-Bindung gebrochen und es findet eine Polymerisation unter Ausbildung von Ge-Ge-Bindungen zu Polygermanen statt. Im Fall von *t*-Butylgermanium(II)chlorid wurden zyklische Tetra-^[60] und Hexamere^[61] nachgewiesen.

1.2.3 Diorganogermylene

1.2.3.1 Synthese und Eigenschaften von Dialkylgermylenen

Es gibt zwei Dialkylgermylene, die mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden sind. Die kinetische Stabilisierung der Verbindungen erfolgt in beiden Fällen durch den Einsatz von sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylgruppen.

Die Reaktion von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ oder GeI_2 mit $\text{Li}[\text{CH}(\text{TMS})_2]$ in Diethylether führt nicht zu dem gewünschten Germylen, sondern zu einer grünen Lösung des Radikals $[\text{CH}(\text{TMS})_2]_3\text{Ge}$ ^[62]. Erfolgreich ist dagegen eine von dem Germanium(II)amid $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ und zwei Äquivalenten $\text{Li}[\text{CH}(\text{TMS})_2]$ ausgehende Syntheseroute^[63].



Zur Isolierung des Germylens wird das Nebenprodukt $\text{Li}[\text{N}(\text{TMS})_2]$ mit einem halben Äquivalent SnCl_2 zu $\text{Sn}[\text{CH}(\text{TMS})_2]$ umgesetzt, das in dem Extraktionsmittel Cyclohexan wesentlich besser löslich ist als das Germylen. Nach Sublimation des Rohprodukts erhält man hellgelbe Kristalle mit 40%iger Ausbeute. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß im festen Zustand eine Dimerisierung unter Ausbildung einer Ge-Ge-Doppelbindung stattfindet^[64]. In der Gasphase und in Lösung liegen dagegen Monomere vor^[65].

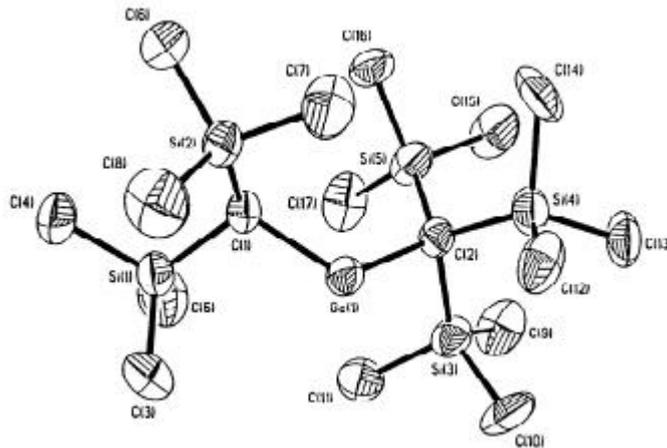


Abbildung B1: Festkörperstruktur von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CGeCH}(\text{SiMe}_3)_2$

Die nukleophile Substitution eines Cp^* -Liganden im π -Komplex $\text{Cp}^*\text{GeCH}(\text{SiMe}_3)_2$ durch eine Trisylgruppe (Tsi) ergibt nach Umkristallisieren aus Hexan rotorange Kristalle des Germylens $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CGeCH}(\text{SiMe}_3)_2$ mit 65%iger Ausbeute^[66].

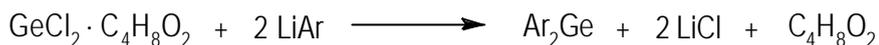


Im Gegensatz zu Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]germylen mit den sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten liegt das Produkt nun als bisher einziges Dialkylgermylen im festen Zustand in Form monomerer Einheiten vor (siehe Abbildung B1). Der Bindungswinkel am Germaniumatom mißt 111.3° , die Germanium-Kohlenstoffabstände betragen 2.012 \AA für $\text{Ge-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ und 2.067 \AA für $\text{Ge-C}(\text{SiMe}_3)_3$.

1.2.3.2 Synthese und Eigenschaften von Diarylgermylenen

1.2.3.2.1 Symmetrische Diarylgermylene

Es gibt bislang drei Diarylgermylene, die gemäß Röntgenstrukturanalyse im festen Zustand monomer vorliegen ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tris(trifluormethyl)phenyl}$, Supermesityl und $2,6\text{-Bis(mesityl)phenyl}$). Synthetisch zugänglich sind diese Verbindungen durch Umsetzung von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit zwei Äquivalenten der entsprechenden lithiierten Aromaten.

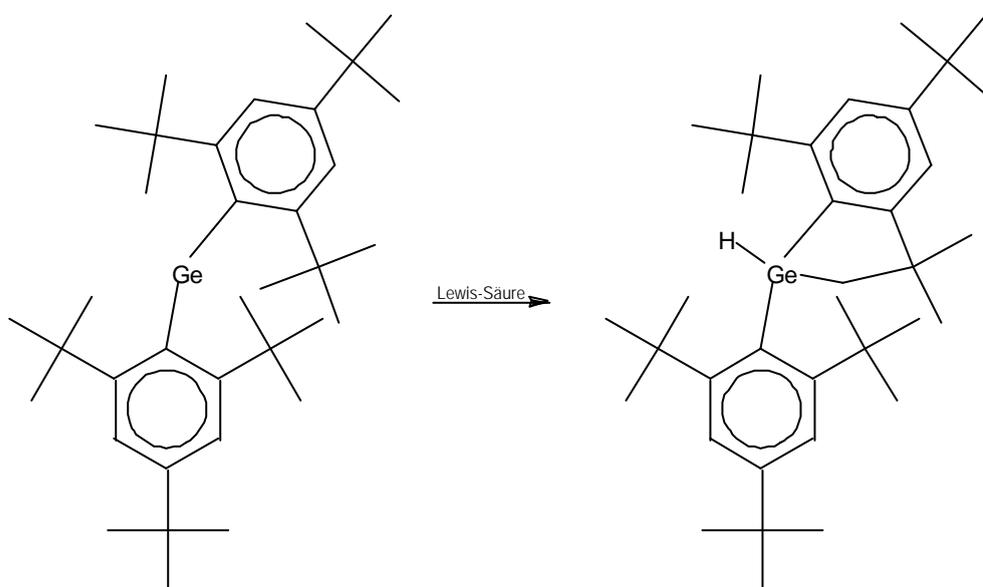


Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]germanium(II) kann durch Sublimation gereinigt werden und liegt danach mit 41% Ausbeute in Form gelber Kristalle vor^[67].

Während das sterisch ähnlich anspruchsvolle Dimesitylgermylen oligomerisiert^[68], stabilisieren intramolekulare Fluor-Germanium-Wechselwirkungen die monomere Struktur von Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]germanium(II)^[67]. Der Bindungswinkel am Germaniumatom beträgt 99.95°; das Germylen ist also praktisch spannungsfrei.

Bis(supermesityl)germanium(II) kristallisiert aus Hexan in Form orangeroter Kristalle^[69]. Die Ausbeute beträgt 52.6 %. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß die beiden Arylsubstituenten im Festkörper verschiedene Geometrien aufweisen. Einer der aromatischen Ringe liegt in Form einer Bootkonformation stark verzerrt vor, während der andere fast planar ist. Die Verbindung ist mit einem C-Ge-C-Bindungswinkel von 108.0° stark sterisch gespannt. Hierin liegt die Ursache für ihre Instabilität^[70].

Bei Raumtemperatur findet eine Lewis säurekatalysierte, intramolekulare Insertion des Germylens in eine der C-H-Bindungen einer *o*-ständigen *tert*-Butylgruppe statt. Das quantitativ entstehende Germaindan ist farblos.



Bis[2,6-bis(mesityl)phenyl]germanium(II) kristallisiert aus Toluol mit 43%iger Ausbeute in Form roter Kristalle. Der Bindungswinkel am Germaniumzentrum ist mit 114.4° der größte

eines σ -gebundenen Germylens, was eine Folge des hohen sterischen Anspruchs der beiden Terphenylliganden ist^[71].

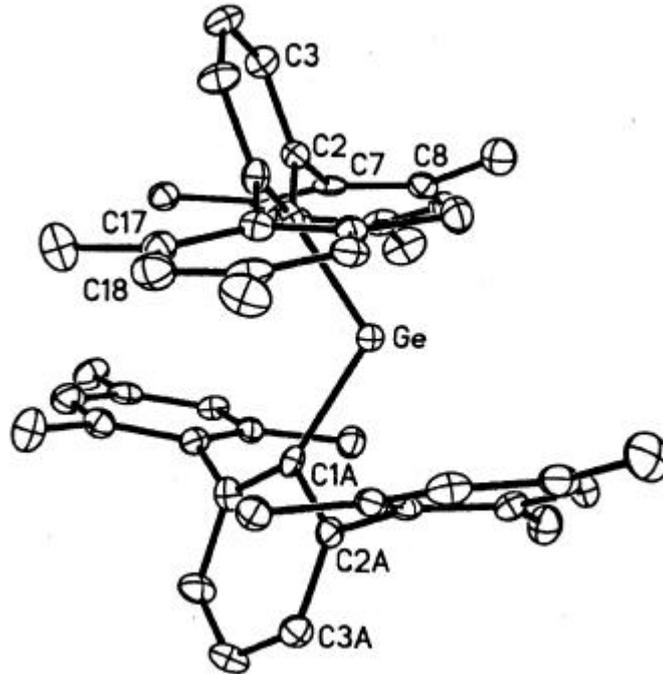


Abbildung B2: Festkörperstruktur von Bis[2,6-bis(mesityl)phenyl]germanium(II)

1.2.3.2.2 Asymmetrische Diarylgermylene

TbtGeTip (Tbt = 2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl, Tip = 2,4,6-triisopropylphenyl) ist insofern eine bedeutende Spezies, weil dieses Germylen u. a. zur kinetischen Stabilisierung von Germanium-Chalkogen-Doppelbindungen erfolgreich eingesetzt wurde. Das Germylen wird durch aufeinanderfolgende Umsetzung von GeI_2 mit je einem Äquivalent TbtLi und TipLi in THF in Anwesenheit von fünf Äquivalenten Hexamethylphosphoryltriimid dargestellt^[72].



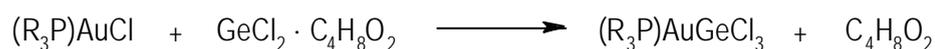
Das Produkt kann mit Hexan extrahiert werden. Eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung existiert nicht.

1.3 Insertionsreaktionen

Eine charakteristische Reaktion der Germylene ist die Insertion in kovalente Einfachbindungen. Diese Insertionsreaktionen sind synthetisch wichtig, da sie zur Knüpfung verschiedener Element-Germanium-Bindungen genutzt werden können. So insertiert GeCl_2 – eingesetzt als GeCl_2 -Dioxan – in C-X- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[73], Fe-E- ($\text{E} = \text{Fe}, \text{Cl}, \text{C}$)^[73], Au-Cl-^[74] und P-Cl-Bindungen^[75]. Diese Ergebnisse können nicht uneingeschränkt auf Diorganogermylene übertragen werden. Chlorkohlenwasserstoffe wie CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl und Chlorcyclohexan verhalten sich inert gegenüber Me_2Ge ^[76]. Belegt ist hingegen die Insertion von Me_2Ge in Sn-Cl-^[77], O-H-^[78], Ge-Hg-^[79] und sterisch gespannte Ge-C-Bindungen^[80]. Insertionen von Germylenen in C-H-Bindungen finden im allgemeinen nicht statt, es sei denn die sterische Spannung des betroffenen Germylens, wie z. B. Bissupermesitylgermylen (siehe Kap A1.2.3.2.1), wird dadurch verringert^[70]. In den folgenden Kapiteln soll ausführlicher auf die Reaktivität von Germanium(II)halogeniden gegenüber Gold(I)chloriden, Siliciumhalogeniden und Halogenkohlenwasserstoffen eingegangen werden.

1.3.1 Insertion von GeCl_2 in Gold-Chlor-Bindungen

In den 60er Jahren wurde erstmals über Verbindungen mit Au-Ge-Bindungen berichtet. Dabei handelte es sich um Bis(triphenylgermyl)aurate(I) und um Komplexe mit einem Phosphan-Hilfsliganden^[81]. Erst in jüngerer Zeit wurde entdeckt, daß Au-Ge-Bindungen auf einfache Weise durch Reaktionen von $(\text{R}_3\text{P})\text{AuCl}$ ($\text{R} = \text{Ph}$ ^[74a], o-Tol ^[74b]) mit GeCl_2 -Dioxan geknüpft werden können:



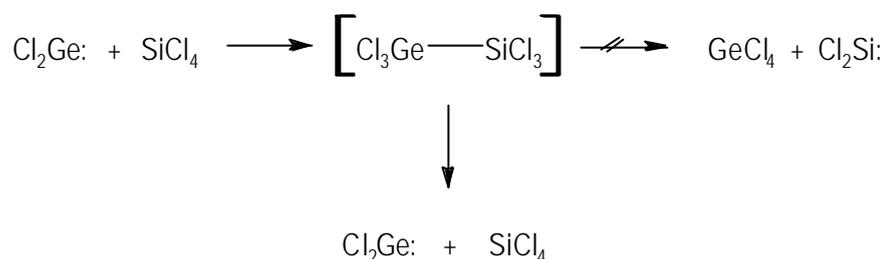
Beim Einsatz der analogen Verbindungen mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Dimethylphenylphosphan^[74b] oder difunktionellen Phosphanliganden^[74d] (Bis(diphenylphosphino)methan [dppm] bzw. –ethan [dppe]) finden nach der Insertion Umlagerungen zu Komplexverbindungen statt, in denen das Aurat(I) $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]^-$ vorliegt. Der dppm-Komplex zersetzt sich weiter zu der Verbindung $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2][\text{Au}(\text{GeCl}_3)_3]$ ^[74d].

Auch bei der Umsetzung von (Mesitylisonitril)gold(I)chlorid mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ findet zunächst eine Insertion in die Au-Cl-Bindung statt; im Festkörper liegt das Produkt aber ebenfalls als ionische Komplexverbindung $[(\text{MesNC})_2\text{Au}]^+ [\text{Au}(\text{GeCl}_2)_2]^-$ vor^[74c].

Die Insertionsreaktion kann auch erfolgreich zur Darstellung von Gold-Arsankomplexen mit Au-Ge-Bindungen eingesetzt werden^[74e].

1.3.2 Insertion von Germanium(II)halogeniden in Silicium-Halogen-Bindungen

Eine Insertion von Germanium(II)halogeniden in Silicium-Halogen-Bindungen ist bisher nicht dokumentiert. Der einzige einschlägige Hinweis bezieht sich auf das System $\text{GeCl}_2/\text{SiCl}_4$ ^[82]: GeCl_2 reagiert in einer bei Raumtemperatur exothermen Reaktion mit einem Überschuß an reinem SiCl_4 , wobei das perchlorierte Germanasilan $\text{Cl}_3\text{GeSiCl}_3$ entstehen soll. Bei Versuchen das Produkt durch fraktionierende Destillation zu reinigen, findet eine vollständige Rückspaltung in die Edukte statt^[82]:

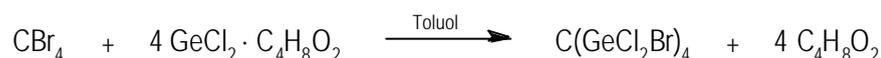


Versuche einer „Quench-Reaktion“ durch Alkylierung des Rohprodukts mit Grignard-Reagenzien wie EtMgBr führten entsprechend zu Et_4Si und Polymeren der Zusammensetzung $(\text{Et}_2\text{Ge})_x$ ^[82].

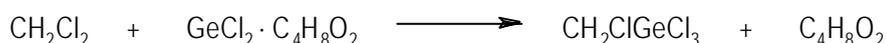
1.3.3 Insertion von Germanium(II)halogeniden in Kohlenstoff-Halogen-Bindungen

Als Reagenzien für das Syntheton GeCl_2 stehen polymeres $(\text{GeCl}_2)_n$ und das kristalline Addukt $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ zur Verfügung. Beide Substanzen lassen sich für Insertionsreaktionen in polare Kohlenstoff-Halogen-Bindungen einsetzen, das Dioxanaddukt ist jedoch präparativ leichter zugänglich. Hinzu kommt die bessere Löslichkeit in organischen Solventien, was mildere Reaktionsbedingungen und höhere Ausbeuten ermöglicht^[47].

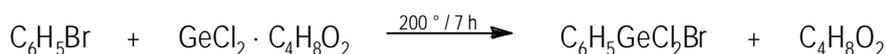
Leicht erfolgen die Reaktionen von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit aliphatischen Brom- und Iodverbindungen. Dabei ist sogar die komplette Substitution an einem einzelnen Kohlenstoffzentrum sterisch möglich. Die Verbindung $(\text{GeBrCl}_2)_4\text{C}$ kristallisiert aus einer Lösung von CBr_4 und vier Äquivalenten $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in Toluol bei Raumtemperatur mit einer Ausbeute von 79%^[83].



Die Reaktivität nimmt jedoch beim Übergang zu Chloralkanen und Arylhalogeniden als Substrat deutlich ab. Ein Überschuß an Methylenechlorid muß beispielsweise sechs Stunden lang bei 180 °C im Autoklaven mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ behandelt werden, um das Chlormethyltrichlorgerman in 36 %iger Ausbeute gewinnen zu können^[84]:

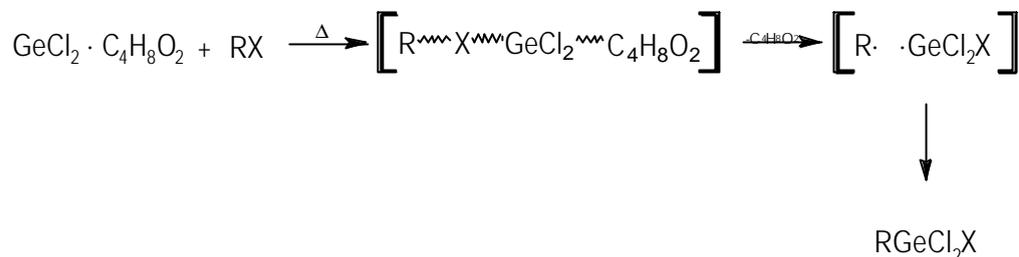


Auch die Gemylierung von Brombenzol erfordert eine Autoklavenreaktion^[47]:



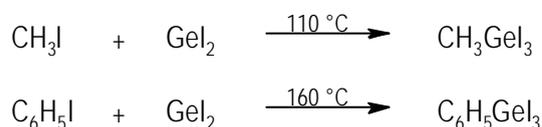
Für die Insertionsreaktion mit wenig polaren Kohlenstoff-Halogen-Bindungen, wie sie in Arylhalogeniden oder polyhalogenierten Kohlenwasserstoffen vorliegen, wurde von S. P. Kolesnikov und seinen Mitarbeitern ein Mechanismus vorgeschlagen, der als ersten Schritt die direkte Wechselwirkung des GeCl_2 mit der organischen Halogenverbindung unter

Ausbildung eines linearen Übergangszustands postuliert. Darauf folgt die Dissoziation unter Bildung eines Radikalpaars, welches dann so schnell kombiniert, daß seine beiden Bestandteile nicht einzeln in der Bulkphase in Erscheinung treten^[47]:



Der Begriff Insertion sollte sich also bei diesen Reaktionen nur auf die Bruttoreaktion beziehen und nicht auf einen bestimmten Mechanismus.

Das im monomeren Zustand stabile Germanium(II)iodid geht Insertionsreaktionen bevorzugt mit Alkyljodiden und aromatischen Iodverbindungen ein. Dazu sind drastische Bedingungen notwendig, was den präparativen Aufwand erheblich erhöht. Methyljodid und Iodbenzol können mit diesem Verfahren immerhin mit Ausbeuten zwischen 80 und 90 Prozent germyliert werden^[85]:



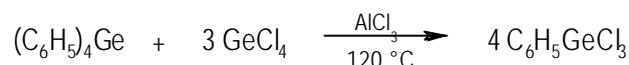
Die Reaktionen von GeI_2 mit den analogen Bromverbindungen verlaufen unter ähnlichen Bedingungen^[85].

1.3.4 Exkurs: Synthese von Monoarylgermanen

In der vorliegenden Arbeit soll die Chemie der Insertionsreaktionen zur Darstellung von Monoarylgermanen weiter ausgebaut werden. Bisher existiert keine Syntheseroute, die gleichzeitig hohe Ausbeuten garantiert und für beliebig funktionalisierte Aromaten einsetzbar ist.

Direktsynthesen von Arylgermanen können analog zur Müller-Rochow-Synthese durch Umsetzung von Arylhalogeniden mit elementarem Germanium am Kupferkontakt durchgeführt werden^[86]. Beim Einsatz von Aryliodiden und Germanium werden Tetraarylgermane und Germaniumtetraiodid erhalten^[86b]. Diese Verfahren müssen bei hohen Temperaturen durchgeführt werden, wodurch sie unselektiv sind und keine hohen Ausbeuten liefern.

Alkylierungen und Arylierungen mit Grignardverbindungen, Organyllithiumreagenzien und Quecksilberorganyle am vierwertigen Germaniumatom führen oft zu Produktgemischen und sind meist nicht auf der mono- oder disubstituierten Stufe aufzuhalten^[87]. Die Neigung des Germaniums, Umverteilungsreaktionen einzugehen, erlaubt dagegen die selektive Darstellung ganz bestimmter aliphatischer und aromatischer Organogermaniumverbindungen. So erhält man Trichlorphenylgerman in 82 %iger Ausbeute durch Komproportionierung von Tetraphenylgerman mit drei Äquivalenten Germaniumtetrachlorid. Die Reaktion erfolgt bei 120 °C innerhalb von 6 Stunden unter dem katalytischen Einfluß von 3-5 mol% Aluminiumchlorid ohne Lösungsmittel^[88]:



Der Einsatz von AlCl_3 ermöglicht gezielte Komproportionierungen über eine Reihe von elektrophilen Substitutionen am Aromaten unter intermediärer Bildung von Aluminiumorganyle. Durch Veränderung des $\text{GeCl}_4/(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$ -Verhältnisses im Reaktionsansatz sind auch die di- und triphenylierten Chlorgermane zugänglich^[88].

Das Verfahren stößt allerdings an seine Grenzen, wenn alkylsubstituierte Germaniumaryle synthetisiert werden sollen. Beim Einsatz von Tetra(*p*-tolyl)german anstelle von Tetraphenylgerman finden unter den oben beschriebenen Bedingungen inter- und intramolekulare Transmethylierungen ähnlich einer Jacobsen-Reaktion statt, so daß neben dem erwünschten Trichlor(*p*-tolyl)german hauptsächlich das Phenyl-, *o*-Tolyl- und *o,p*-Xylylderivat erhalten werden^[88].

Die direkte Einführung einer Germylegruppe in aromatische Systeme kann auch durch Umsetzung von metallierten Aromaten mit Chlorgerman H_3GeCl erfolgen^[89]. Die Darstellung und Handhabung des empfindlichen Gases Chlorgerman ist jedoch mit zahlreichen Problemen verbunden.

2. Kohlenstoffgruppenelement-Chalkogen-Doppelbindungen

2.1 Theoretische Betrachtungen

Tabelle B1: σ und π -Bindungsenergien (kcal mol^{-1}) für $\text{H}_2\text{M}=\text{X}$, berechnet auf B3LYP/TZ(d,p) Niveau^[90]. Grau unterlegt: Systeme, deren kinetische Stabilisierung experimentell gelungen ist.

$\text{H}_2\text{M}=\text{X}$		X			
		O	S	Se	Te
$\text{H}_2\text{C}=\text{X}$	σ	93.6	73.0	65.1	57.5
	π	95.3	54.6	43.2	32.0
	$\sigma+\pi$	188.9	127.6	108.3	89.5
$\text{H}_2\text{Si}=\text{X}$	σ	119.7	81.6	73.7	63.2
	π	58.5	47.0	40.7	32.9
	$\sigma+\pi$	178.2	128.6	114.4	96.1
$\text{H}_2\text{Ge}=\text{X}$	σ	101.5	74.1	67.8	59.1
	π	45.9	41.1	36.3	30.3
	$\sigma+\pi$	147.4	115.2	104.1	89.4
$\text{H}_2\text{Sn}=\text{X}$	σ	94.8	69.3	64.3	56.4
	π	32.8	33.5	30.6	26.3
	$\sigma+\pi$	127.6	102.8	94.9	82.7
$\text{H}_2\text{Pb}=\text{X}$	σ	80.9	60.9	57.0	50.3
	π	29.0	30.0	27.8	24.4
	$\sigma+\pi$	109.9	90.9	84.8	74.4

Tabelle B1 faßt die Resultate von Berechnungen der σ - und π -Bindungsenergien von Doppelbindungen zwischen Elementen der vierten Hauptgruppe und den Chalkogenen

zusammen. Die hohe Stabilität der Carbonylgruppe in Bezug auf Additions- und Polymerisationsreaktionen läßt sich dadurch erklären, daß einzig und allein das Kohlenstoff-Sauerstoff-System energetisch praktisch gleich hohe Werte für die σ - und π -Bindungsenergien aufweist. Bei allen anderen Doppelbindungen ist die σ -Bindungsenergie deutlich größer als die der π -Bindung, wodurch ein Energiegewinn beim Bruch der π -Bindung unter Ausbildung einer weiteren σ -Bindung resultiert.

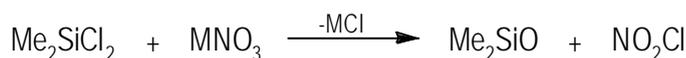
Jedes Doppelbindungssystem entspricht jedoch einem Minimum auf der Potentialenergiehyperfläche. Deshalb sollten auch Verbindungen mit den entsprechenden Funktionalitäten isolierbar sein, vorausgesetzt es findet sich ein erfolgreicher Syntheseweg und eine kinetische Stabilisierung in Form geeigneter Liganden.

2.2 Synthese von transienten Silanonen

Es sind einige Möglichkeiten zur Synthese von transienten Silanonen publiziert worden. Zwei Konzepte, die in der vorliegenden Arbeit weiterverfolgt werden sollen, werden im Folgenden behandelt.

2.2.1 Erzeugung von Dimethylsilanon unter milden Bedingungen

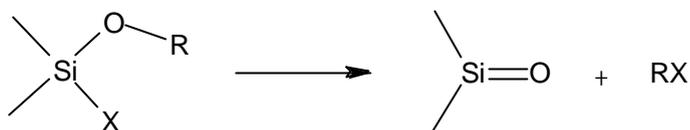
Ein Zugang zu transientem Dimethylsilanon unter milden Bedingungen soll durch solvensfreie Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Ammonium- und Alkalimetallnitrat MNO_3 möglich sein^[91].



Die Reaktion soll bereits bei niedrigen Temperaturen von -5°C einsetzen. Das Silanon oligomerisiert rasch zu Cyclosiloxanen oder insertiert in die Silizium-Chlor-Bindung von Dimethyldichlorsilan. Bei Anwesenheit von Hexamethyldisiloxan als Abfangreagenz werden lineare Permethyloligosiloxane beobachtet. Bei Reaktionsführung in der Siedehitze (65°C) wird deren Ausbeute mit 95 % angegeben.

2.2.2 Erzeugung von Silanonen durch α -Eliminierung

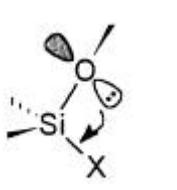
Bei Anwesenheit zweier geminaler, reaktiver Substituenten OR und X (X = OR möglich) am Siliziumatom kann eine α -Eliminierung zum Silanon erfolgen^[92]:



Die entstehenden transienten Silanone oligo- und polymerisieren oder insertieren in die Si-X-Bindungen des Edukts.

Die Reaktion findet mit folgenden Kombinationen an Fragmenten statt: R= H, X = Cl, OH^[93]; R = org. Substituent, X = I, Br^[94]; Cl^[95], OR^[96]; R = SiMe₃, SiMe₂H, X = I, Br^[97,94a,b,e], Cl^[98]; R = SiMe₂X (X = I, Br), X = I, Br^[94a-e]97a,d,f], Cl^[99], F^[100]; R = COR[^], X = OC(CH₃)₃^[101], OCOR[^]^[102]; R = NO₂, X = Cl^[103]; R = SiMe₃, SiCl₃, X = Me^[98]; R = S⁺Me₂Cl⁻, X = Cl^[94a,d97e,104]; R = M_nX_{n-1} (M = Cu, Hg, Pb, Fe u. a.), X = Cl, Br^[94a]105]; R = H, X = org. Substituent^[106]; R = Sb(OSiMe₃)₂, X = CH₃^[107]; R = H^[108], MgBr^[109], X = OSiR₂[^]O⁻.

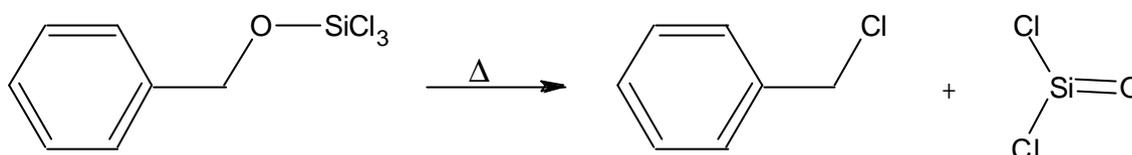
Verantwortlich für die α -Eliminierung von RX aus Fragmenten des Typs Si(OR)X ist der stereoelektronische Effekt, auch α -Effekt genannt. Im RO-Si-X-Fragment findet eine maximale n, σ^* -Konjugation zwischen einem besetzten n-Orbital des Sauerstoffatoms und dem antibindenden σ^* -Orbital der Si-X-Gruppe statt, wenn sie relativ zueinander anti-periplanar stehen:



Dazu muß X elektronegativer sein als das Siliciumatom und weniger elektronegativer als das Sauerstoffatom (X \neq F). Als eine Folge der n, σ^* -Hyperkonjugation wird die Si-X-Bindung länger, während die Si-O-Bindung verkürzt wird. Die Verteilung der Elektronendichte wurde mit ³⁵Cl-NQR, ¹H-NMR- und Infrarotspektroskopie im System H₂Si(OR)X studiert^[110]. Ein Beweis der strukturellen Konsequenzen mittels Röntgenstrukturanalyse liegt noch nicht vor. Die einzige azyklische Verbindung mit einer Si(OR)X-Struktureinheit, von der eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt, ist Me₂ClSi(BHT) (BHT-H = 2,6-Bis(*tert*-butyl)-4-

methylphenol). In diesem speziellen Fall wird jedoch die n, σ^* -Hyperkonjugation zwischen einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms und dem σ^* -Orbital der Si-X-Bindung von der π -Delokalisation des freien Elektronenpaars, das sich senkrecht zur Ebene des aromatischen Rings befindet, mit dem aromatischen π^* -Orbital überlagert^[111].

Damit die α -Eliminierung stattfinden kann, muß der Substituent R am Sauerstoffatom einen schwachen elektrophilen Charakter haben, so daß der nucleophile Angriff des Atoms X möglich ist. Besonders leicht erfolgt die Reaktion, wenn der Substituent R in der Lage ist, das im Übergangszustand auftretende Carbokation zu stabilisieren. Günstige Substituenten R sind also *tert*-Butyl-, Allyl- und Benzylgruppen. So erfolgt die α -Eliminierung von Dichlorsilanon aus (Benzyloxy)trichlorsilan bereits bei 500-650 °C^[95c]:

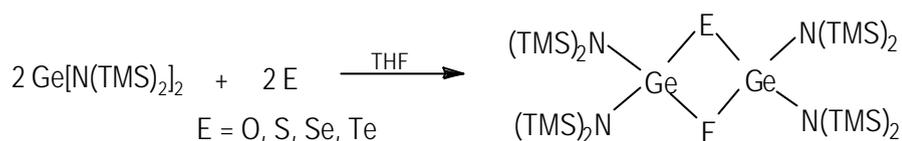


Dagegen erfolgt die entsprechende Reaktion von Methoxytrichlorsilan erst ab Temperaturen über 700 °C^[112].

2.3 Systeme mit Germanium-Chalkogen-Doppelbindungen

2.3.1 Oligomere und dimere Oxidationsprodukte

Bei der Darstellung von Germachalkogenen $\text{R}_2\text{Ge}=\text{E}$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) durch Oxidation von Germylenen oder durch thermische Zersetzung von Heterozyklen^[113] erhält man bei Abwesenheit sterisch anspruchsvoller Liganden R am Germaniumatom nur deren Di- (R_2GeE)₂ oder Trimerisierungsprodukte (R_2GeE)₃. Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie kann man nachweisen, daß durch Blitzlichtpyrolyse erzeugtes Dimethylgermanon ($\text{R} = \text{Me}, \text{E}=\text{O}$) und Dimethylgermathion ($\text{R} = \text{Me}, \text{E} = \text{S}$) bevorzugt trimerisieren^[114]. Bei der Umsetzung des sterisch anspruchsvollen, orangen Germanium(II)bis(trimethylsilyl)amids $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ mit elementaren Chalkogenen lassen sich dagegen farblose, dimere Endprodukte in hohen Ausbeuten isolieren^[115]:



Für E = O, Te liegen Röntgenstrukturanalysen der Produkte vor. Die (GeO)₂-Einheit des zyklischen Germoxans ist mit durchschnittlichen O-Ge-O- und Ge-O-Ge-Winkeln von 87.5(4)[°] bzw. 92.5(4)[°] und einer durchschnittlichen Ge-O-Bindungslänge von 1.805(9) Å fast quadratisch (siehe Abbildung B3)^[115a]. In der Tellurverbindung ist die (GeTe)₂-Einheit dagegen mit den durchschnittlichen Te-Ge-Te und Ge-Te-Ge-Winkeln von 94.38(6)[°] bzw. 85.54(6)[°] und einem durchschnittlichen Ge-Te-Bindungsabstand von 2.595(2) Å rautenförmig verzerrt^[115b].

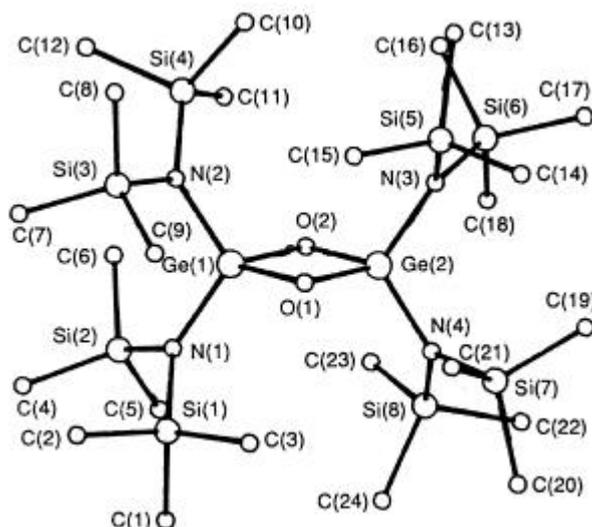


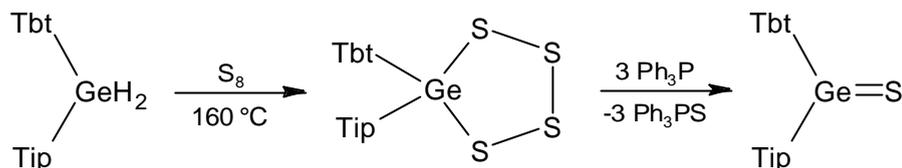
Abbildung B3: Festkörperstruktur von [(Me₃Si)₂N]₄Ge₂O₂

Die Konstitutionen der Schwefel- und Selenverbindung sind noch nicht bekannt.

2.3.2 Darstellung kinetisch stabiler Verbindungen mit Germanium-Chalkogen-Doppelbindungen

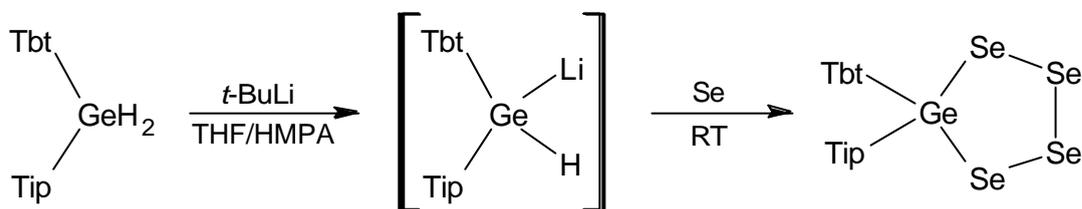
Es existieren je ein Beispiel für Verbindungen mit Ge=E-Doppelbindung (E = S^[116], Se^[117], Te^[118]), deren Konstitution mit Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte. Alle Verbindungen kann man formal durch Reaktion eines Germylens mit dem entsprechenden

elementaren Chalkogen erhalten. Im Falle von E = S geht man von dem German Tbt(Tip)GeH₂ aus, das bei 160° C mit einem Überschuß Schwefel erhitzt wird. Man erhält nach chromatographischer Reinigung ein germaniumhaltiges, zyklisches Polysulfid Tbt(Tip)GeS₄ in 57%iger Ausbeute^[119], das in einem zweiten Schritt mit drei Äquivalenten Ph₃P in Hexan umgesetzt wird.

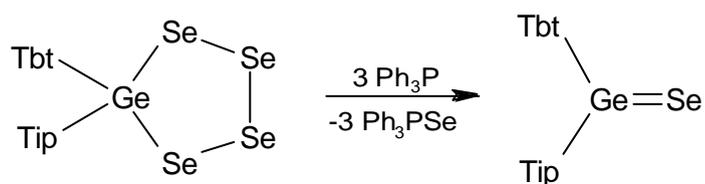


Nach Abfiltrieren des schwerlöslichen Ph₃PS kristallisiert das Produkt Tbt(Tip)Ge=S beim Abkühlen praktisch quantitativ aus. Die Verbindung ist hochempfindlich gegen Sauerstoff und Wasser, schmilzt jedoch unzersetzt bei 163-165 °C^[116].

Auch zur Darstellung des stabilen Germanselenons isoliert man zunächst chromatographisch das entsprechende zyklische Polyselenid, das durch aufeinanderfolgende Umsetzung von Tbt(Tip)GeH₂ mit einem Äquivalent *tert*-BuLi und einem Überschuß Selen bei Raumtemperatur dargestellt werden kann^[120].

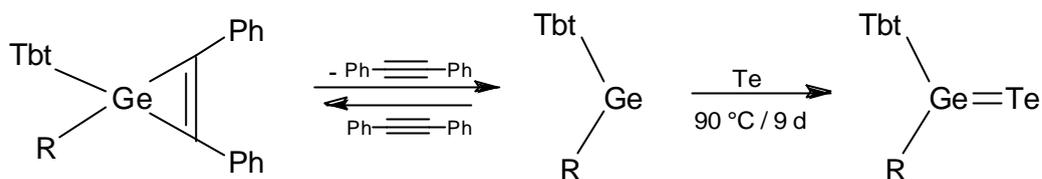


Das in Form roter Kristalle anfallende Tbt(Tip)Ge=Se wird analog zur Schwefelverbindung durch Deselenierung mit Ph₃P in Hexan bei 90 °C erhalten. Die Verbindung ist extrem feuchtigkeitsempfindlich, aber thermisch stabil, und besitzt einen Schmelzpunkt im Bereich von 191-194 °C^[117].



Die Germatellurone Tbt(R)Ge=Te (R = Dis = Bis(trimethylsilyl)methyl; R = Tip) können durch direkte Tellurierung des Germylens, das bei 90 °C durch Zykloreversion aus einem

entsprechenden Germiren freigesetzt wird, mit der äquivalenten Menge Tellur dargestellt werden^[118].



Die blaugrünen, kristallinen Substanzen schmelzen bei 205-210 °C (R= Tip) bzw. 200-203 °C (R = Dis) ohne Zersetzung. Sie sind – besonders in Lösung – extrem feuchtigkeitsempfindlich, jedoch kaum lichtempfindlich. Die Konstitution von Tbt(Dis)Ge=Te konnte mit Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden^[118].

2.3.3 Germanone

2.3.3.1 Germanone in der Tieftemperaturmatrix

Die in Argonmatrix untersuchten Germanone liefern wichtige Referenzdaten für die Infrarotabsorption der Ge=O-Streckschwingung. Das Germanon H_2GeO wurde aus Monogerman und Ozon photolytisch erzeugt und zeigt im IR-Spektrum aufgrund der Isotopenverteilung des Germaniums ein Triplet von Ge= ^{16}O -Streckschwingungen bei 966.6, 964.3 und 961.9 cm^{-1} [121].

Berechnete Werte der Ge=O-Schwingungsfrequenz für dieses einfachste Germanon betragen 924 cm^{-1} (SCF^[122]) bzw. 942 cm^{-1} (B3LYP/TZ(d, p)^[90]). Die Ge= ^{16}O -Bindung der bei obiger Reaktion als Nebenprodukt auftretende Säure $(\text{HO})_2\text{GeO}$ absorbiert bei 974.5, 972.6 und 971.4 cm^{-1} , was gegenüber H_2GeO deutlich blauverschoben ist^[121].

B3LYP und CCSD(T)-Berechnungen zufolge sind die halogensubstituierten Germanone X_2GeO mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten thermodynamisch stabilisiert^[123]. Dies erklärt die energiereiche Ge=O-Streckschwingung bei 989.9 cm^{-1} , welche für Difluorgermanon gemessen wurde, das aus GeO und F_2 in einer Tieftemperaturmatrix dargestellt werden kann^[124]. Das Germaniumoxidmolekül $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$ selbst weist eine Infrarotabsorption bei 973.4 cm^{-1} auf^[125].

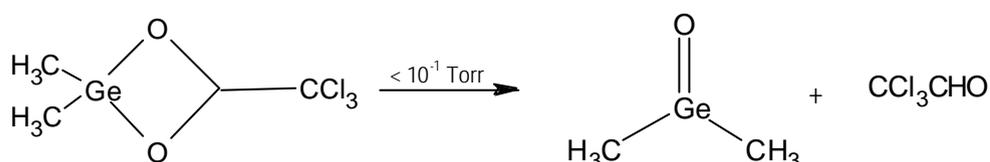
Das einfachste Diorganogermanon Me_2GeO kann durch Vakuumpyrolyse aus Octamethylcyclotetragermoxan dargestellt und in einer Argonmatrix untersucht werden. Die $^{74}\text{Ge}=\text{O}$ -Valenzschwingung wird bei 943.0 cm^{-1} beobachtet. Der entsprechende für dieses Molekül auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau berechnete Wert liegt bei 953.8 cm^{-1} ^[126].

2.3.3.2 Darstellung und Reaktivität transienter Germanone

Transiente Germanone können durch Reaktion von Germylenen mit Sauerstoffdonoren wie O_2 , KMnO_4 , DMSO oder Pyridinoxid erzeugt werden^[127]. Die hochreaktiven Produkte polymerisieren rasch, können aber bei Anwesenheit geeigneter Substrate Additionsreaktionen an σ -Bindungen verschiedener azyklischer und zyklischer Organometallverbindungen, Insertions- und Ringerweiterungsreaktionen mit gespannten organischen Heterozyklen sowie [2+2], [2+3] und [2+4]-Cycloadditionsreaktionen eingehen^[128].

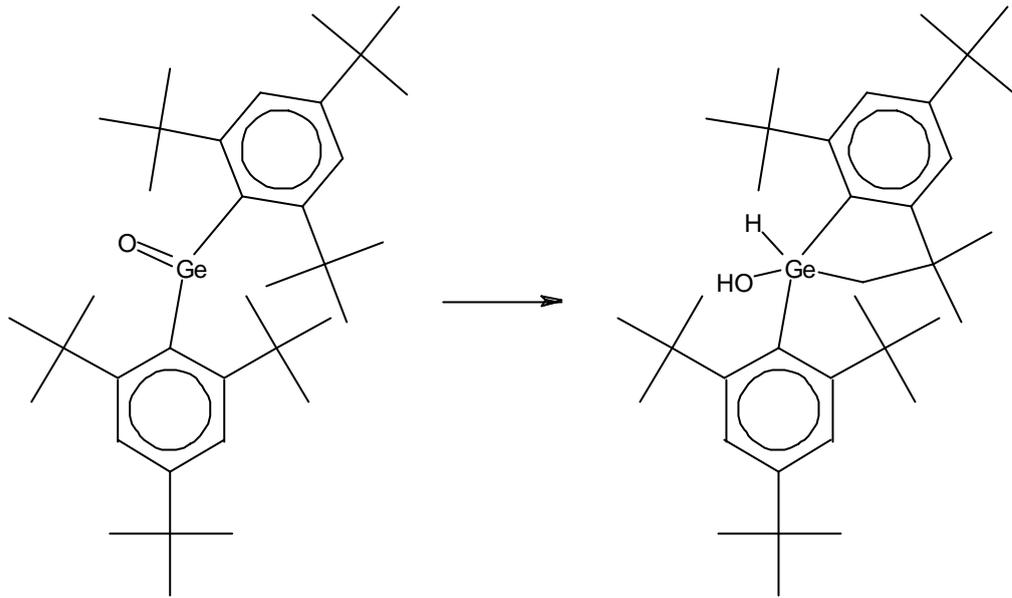
Germanone werden auch als Zwischenprodukte bei der Thermolyse verschiedener Germoxane postuliert, was durch Hinweise aus Abfangreaktionen erhärtet wird^[129].

In der Gasphase läßt sich Dimethylgermanon aus einem zyklischen Vorläufermolekül thermisch erzeugen, was zu Studien mit Photoelektronenspektroskopie genutzt wurde^[130]:

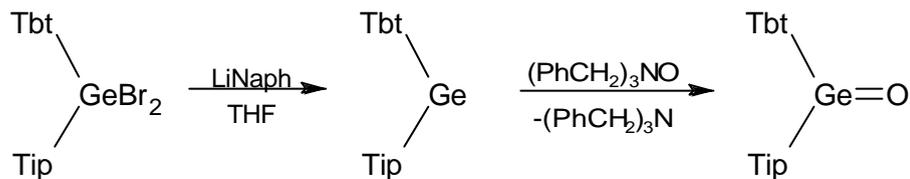


2.3.3.3 Versuche zur Darstellung stabiler Germanone

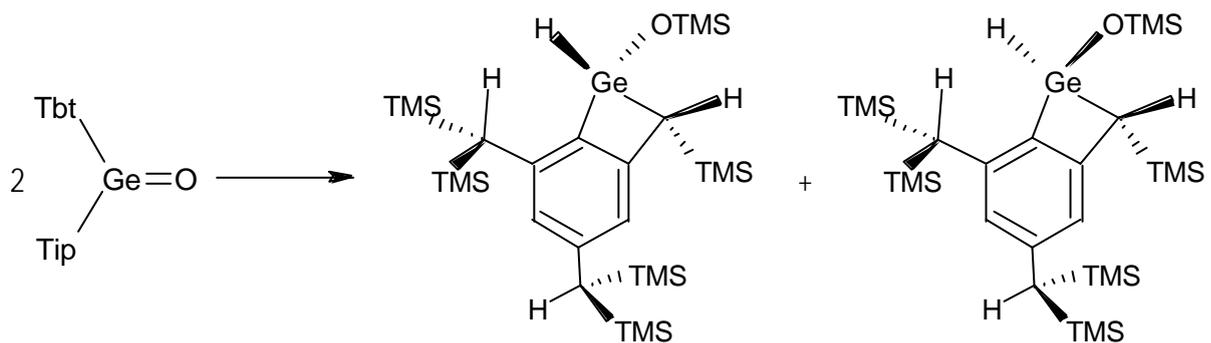
Die Umsetzung von Bis(supermesityl)germanium(II) mit Trimethylaminoxid führt nicht zu dem gewünschten Germanon. Durch eine rasch verlaufende intramolekulare Cyclometallierungsreaktion entsteht quantitativ ein Germaindanol^[66]:



Wesentlich stabiler ist das Germanon, das sich aus TbtGeTip und Tribenzylaminoxid in THF synthetisieren läßt.



Innerhalb von zehn Stunden lagert sich die Verbindung bei Raumtemperatur quantitativ unter Bildung zweier diastereomerer, intramolekularer Zyclisierungsprodukte um^[131].



Diese Folgereaktion wird durch den nucleophilen Angriff des stark negativ polarisierten Sauerstoffatoms auf das Siliciumatom einer der TMS-Gruppen eingeleitet. Durch Übertragung der TMS-Gruppe auf das Sauerstoffatom entsteht ein Benzylanion, das schließlich durch Angriff auf das Germaniumatom die Cyclometallierung abschließt.

Der erste Schritt dieses postulierten Reaktionsweges sollte durch Nucleophile wie das anwesende Tribenzylamin katalysiert werden, da diese die Polarität der GeO-Doppelbindung durch Koordination an das Germaniumatom steigern.

Das Germanon ist stabil genug, um mit 76 %iger Ausbeute eine [2+3]-Cycloaddition mit Mesitronitroxid eingehen zu können^[131].

3. ⁷³Ge-NMR-Spektroskopie

Tabelle B2: Charakteristische Kenngrößen für die ¹³C-, ²⁹Si-, ⁷³Ge-, ¹¹⁹Sn- und ²⁰⁷Pb-NMR-Spektroskopie^[132]

Isotop	¹³ C	²⁹ Si	⁷³ Ge	¹¹⁹ Sn	²⁰⁷ Pb
Kernspin	1/2	1/2	9/2	1/2	1/2
Natürliche Häufigkeit [%]	1.108	4.70	7.76	8.58	22.6
Magnetisches Moment [μ/μ_N]	1.2166	-0.96174	-0.97197	-1.8119	1.002
Gyromagn. Verh. $\gamma/10^7$ [$\text{rad T}^{-1} \text{s}^{-1}$]	6.7283	-5.3188	-0.93574	-10.021	5.540
NMR-Frequenz ϕ [MHz] (1H: 100 MHz)	25.145004	19.867184	3.488315	37.290662	20.920597
Referenzsubstanz	Me ₄ Si	Me ₄ Si	Me ₄ Ge	Me ₄ Sn	Me ₄ Pb
Rel. Empfindlichkeit (bezügl. 1H)	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$3.69 \cdot 10^{-4}$	$1.10 \cdot 10^{-4}$	$4.51 \cdot 10^{-3}$	$2.01 \cdot 10^{-3}$
Verschiebungsbereich [ppm]	-250	-500	-1250	-2180	-3400

Was die NMR-Spektroskopie betrifft, nimmt das Germanium innerhalb der vierten Hauptgruppe eine Sonderstellung ein (siehe Tabelle B2). Es ist das einzige Element, das kein natürliches Isotop mit dem Kernspin 1/2 besitzt^[132]. Das einzige NMR-aktive Germaniumisotop hat einen Kernspin von 9/2 und weist eine Häufigkeit von 7.76% auf. Sein kleines gyromagnetisches Verhältnis von $-0.93574 \cdot 10^7 \text{ radT}^{-1} \text{s}^{-1}$ und sein hohes Quadrupolmoment sind Ursache für die geringe relative Empfindlichkeit und die niedrige NMR-Frequenz^[132].

Aus ⁷³Ge-NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Verbindungen der Oxidationsstufe II (Germylenen, Germaniten) ist bisher keine Resonanz dokumentiert. Auch viele vierwertige Germaniumverbindungen ergeben entweder keine oder nur stark verbreiterte Signale, deren Kopplungen nicht aufgelöst sind^[133]. Aufgrund des hohen Quadrupolmoments von ⁷³Ge können nur bei hochsymmetrisch substituierten Germaniumverbindungen wie Tetraalkyl-

oder Tetrahalogengermanen mit einem Feldgradienten von Null am Kernort scharfe Signale erhalten werden^[134].

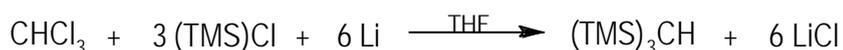
Die Bestimmung von $^1J_{\text{GeH}}$ – Kopplungskonstanten ist bislang nur bei wenigen Germanen gelungen. Ihr einfachster Vertreter GeH_4 zeigt im ^1H -NMR-Spektrum ein intensives Singulett, das von den zehn Signalen eines Dezetts symmetrisch umgeben ist^[135]. Ersteres rührt von den Protonen her, die an die nicht NMR-aktiven Germaniumisotope der Probe koordiniert sind, während das Signal der an die ^{73}Ge -Isotope gebundenen Protonen mit einer Kopplungskonstanten von 96.7 Hz zu dem Dezett aufgespalten ist. In den ^{73}Ge -NMR-Spektren von Alkyl- und (Alkyl)(silyl)germanen wurden ebenfalls gut aufgelöste, ^1H -gekoppelte Signale detektiert; die Beträge ihrer Kopplungskonstanten reichen von 88 bis 99 Hz^[136].

4. Sterisch anspruchsvolle Liganden

4.1 Die Tris(trimethylsilyl)methylgruppe

4.1.1 Synthese von Tris(trimethylsilyl)methan

Tris(trimethylsilyl)methan kann durch eine *in situ* Grignard Reaktion von Bromoform HCBBr_3 mit einem Überschuß $(\text{TMS})\text{Cl}$ dargestellt werden^[137]. Bei dieser Methode fällt jedoch auch Bis(trimethylsilyl)methan als Nebenprodukt mit einer Ausbeute von 18.5 % an. Das gewünschte Hauptprodukt Tris(trimethylsilyl)methan läßt sich nur mit einer Ausbeute von 24.2 % isolieren. Günstiger verläuft die Umsetzung von Chloroform mit Lithium und einem Überschuß an $(\text{TMS})\text{Cl}$ ^[138]:



Das Produkt kann mit einer Ausbeute von 72% destillativ als farbloses Öl abgetrennt werden. Die Verbindung ist stärker sauer als Triphenylmethan und damit eine verhältnismäßig starke C-H-Säure^[139].

4.1.2 Lithiierung

(Tsi)Li wird bequem durch Metallierung von (Tsi)H mit Methyllithium in einem Gemisch aus Diethylether und Tetrahydrofuran gewonnen^[140]:

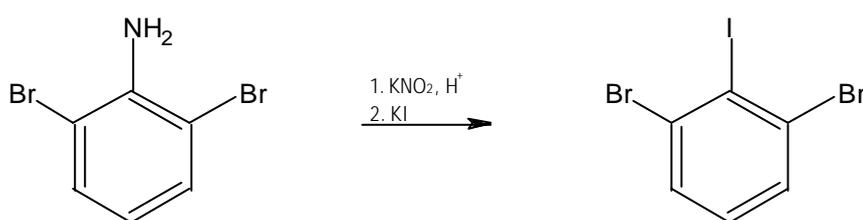


Die erhaltene rote Lösung kann direkt mit den gewünschten Substraten umgesetzt werden. (Tsi)Li ist in Lösung bei Raumtemperatur tagelang stabil. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert ein THF-Addukt der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Li}\{\text{C}(\text{TMS})_3\}_2]$, das mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurde^[141].

4.2 *m*-Terphenylliganden

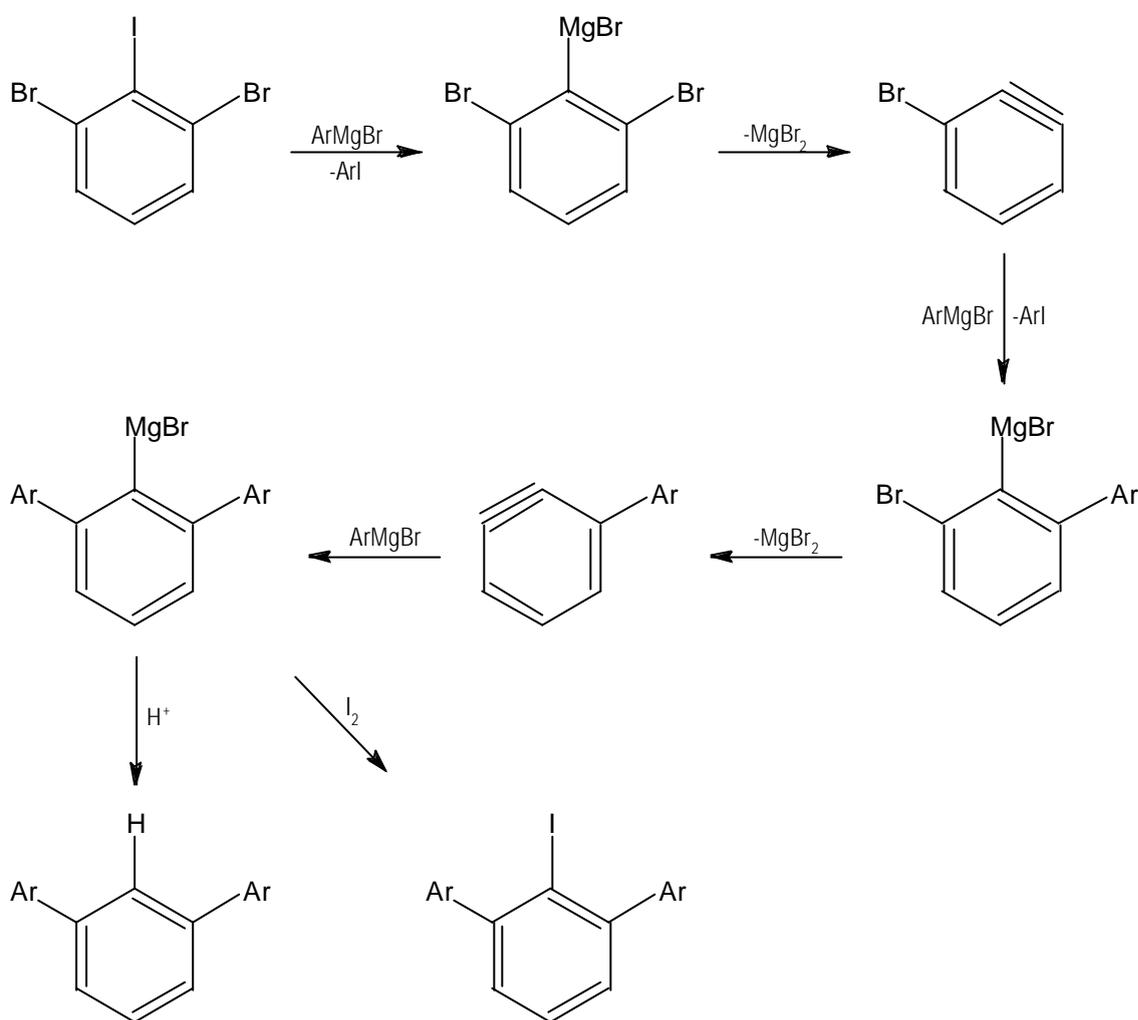
4.2.1 Darstellung von symmetrischen *m*-Terphenylverbindungen

Symmetrische *m*-Terphenylsysteme können aus einer „Eintopfreaktion“ von 1,2,3-Trihalogenaromaten mit drei Äquivalenten der gewünschten Arylgrignardverbindung in guten Ausbeuten erhalten werden^[142]. Das Edukt 2,6-Dibromiodbenzol wird aus 2,6-Dibromanilin durch eine Sandmeyer-Reaktion dargestellt^[142]:



Bei der nachfolgenden Umsetzung mit einem Überschuß von mehr als drei Äquivalenten an Arylgrignard-Reagenz erfolgt zunächst ein bevorzugt am Iodatom des 2,6-Dibromanilinmoleküls stattfindender Metall-Halogen-Austausch. Unter Salzeliminierung entsteht ein 3-Bromarin, das regioselektiv ein Arylgrignardmolekül addiert. Das Zwischenprodukt eliminiert daraufhin ein weiteres Äquivalent Magnesiumsalz. Das resultierende 3-Arylarin addiert schließlich unter dem dirigierendem Einfluß des ersten Arylsubstituenten ein drittes Äquivalent Grignard in *m*-Position. Die beschriebene Reaktion

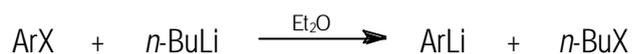
kann zum Schluß entweder mit Säure (H^+) oder Iod gequenchet werden und eröffnet damit den synthetischen Zugang zu *m*-Terphenylaromaten oder 2,6-Diaryl-1-iodaromaten^[142].



Die Aufarbeitung und Reinigung der Produkte umfasst Destillations-, Chromatographie- und Umkristallisationsschritte und muß für jede Verbindung optimiert werden. Für 2,6-Diphenyliodbenzol wird eine Ausbeute von 88% angegeben^[142]. Die erhaltenen gereinigten Iodaromaten lassen sich wieder leicht in Grignard- oder Aryllithiumverbindungen überführen, die mit gewünschten Elektrophilen umgesetzt werden können.

4.2.2 Lithiumderivate

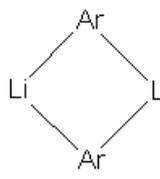
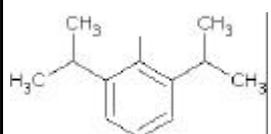
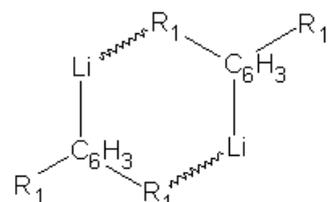
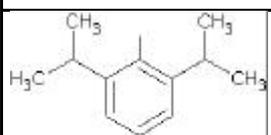
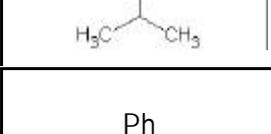
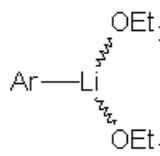
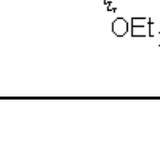
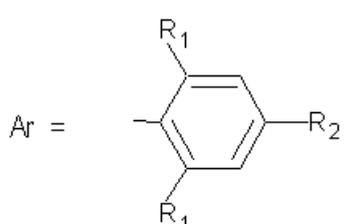
Aryllithiumverbindungen lassen sich leicht durch Metathesereaktionen der entsprechenden Brom- oder Iodaromaten mit *n*-BuLi in Diethylether darstellen.



Aus diesen Etherlösungen kann man die Aryllithiumsalze als Etherate kristallisieren. Wird die Lithiierung in Kohlenwasserstoffen durchgeführt, so werden auch etherfreie Aryllithiumverbindungen erhalten ^[143].

Für zahlreiche Aryllithiumverbindungen liegen Röntgenstrukturanalysen vor. Tabelle B3 zeigt die Struktur motive, die bei 2,6-Diarylphenyllithiumverbindungen beobachtet werden.

Tabelle B3: Struktur motive bekannter Terphenyllithiumverbindungen

R ₁	R ₂	Struktur	Literatur
Mes	H		[144]
	H		[145]
	H	Ar—Li·····C ₆ H ₆	[145]
	H	Ar—Li·····OEt ₂	[146]
Ph	Ph		[147]
Ph	H		[148]
Ar = 			

5. Exkurs: Die Strukturchemie von Triorganobleiodiden

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch ein Triorganobleiodid synthetisiert und strukturell untersucht. Deshalb soll kurz auf die Strukturchemie dieser Verbindungsklasse eingegangen werden.

Erste Hinweise auf das Aggregationsverhalten von Triorganobleiodiden in Lösung und im festen Zustand ergeben sich aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen. Die Frequenzen der Pb-I-Streckschwingungen der Trimethylbleihalogenide R_3PbI sind in Lösung deutlich höher als im Festkörper, was darauf schließen läßt, daß die Bleiatome im festen Zustand durch Ausbildung von intermolekularen Blei-Iod-Bindungen eine höhere Koordinationszahl als vier aufweisen, während in Lösung Monomere vorliegen^[149].

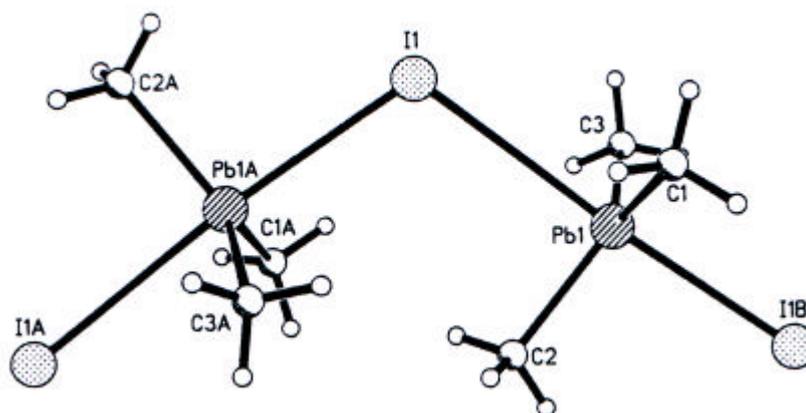


Abbildung B4: Festkörperstruktur von Trimethylbleiodid

Es existieren bisher nur wenige Röntgenstrukturanalysen von Triorganobleiodiden. Der einfachste Vertreter dieser Stoffgruppe, Trimethylbleiodid, bildet eine Kettenstruktur (siehe Abbildung B4). Die Bleiatome haben die Koordinationszahl fünf und befinden sich in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre mit den drei Kohlenstoffatomen in der äquatorialen Ebene. Die von den Bleiatomen in axialer Richtung ausgehenden Bindungen zu den Iodatomen sind mit 3.038(2) und 3.360(2) Å unterschiedlich lang^[150].

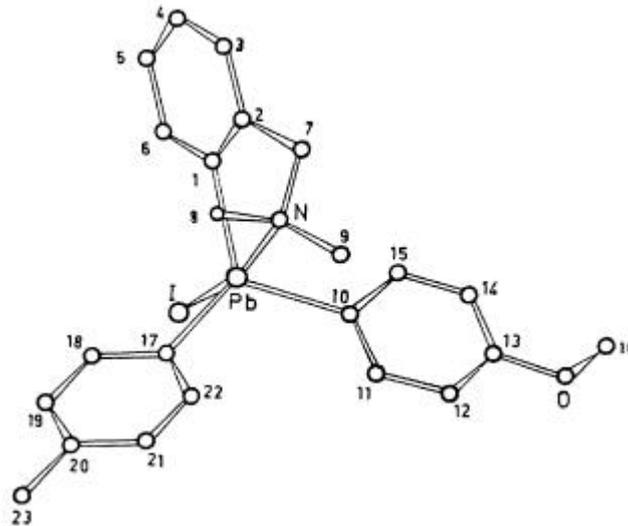


Abbildung B5: Festkörperstruktur von [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl](4-methoxyphenyl)(4-methylphenyl)bleiiodid

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl](4-methoxyphenyl)(4-methylphenyl)bleiiodid kristallisiert als monomeres Molekül mit intramolekularen Blei-Stickstoff-Wechselwirkungen, welche die Koordinationszahl des zentralen Bleiatoms auf fünf erhöhen und dadurch dieses Chiralitätszentrum stabilisieren (siehe Abbildung B5). Das Bleiatom befindet sich in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre. Das Iod- und das Stickstoffatom befinden sich in den axialen Positionen und die drei Kohlenstoffatome in der äquatorialen Ebene, wobei das Bleiatom leicht aus dieser Ebene in Richtung des Iodatoms herausgehoben ist. Der Blei-Iod-Bindungsabstand beträgt $2.956(1) \text{ \AA}^{[151]}$.

C Neue Ergebnisse

1. Beiträge zur Chemie von Silanonen

Die in Kapitel B2.2.1 vorgestellte Reaktion zwischen Dimethyldichlorsilan und Alkalimetallnitrat zur Erzeugung von Dimethylsilanon unter milden Bedingungen sollte einen bequemen Zugang zu stabilen Silanonen erlauben, vorausgesetzt man verwendet ein sterisch gehindertes Dichlorsilan als Substrat.

1.2 Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Kaliumnitrat

Der Versuch, die Umsetzung von Alkalimetallnitrat mit Dimethyldichlorsilan zu transienten Dimethylsilanonmolekülen nach einer Literaturvorschrift^[91] zu reproduzieren, ist nicht gelungen.



Dimethyldichlorsilan wird mit 0.87 Äquivalenten Kaliumnitrat zwei Stunden refluxiert. Eventuell entstehende flüchtige Produkte werden in einer dem Rückflußkühler nachgeschalteten Kühlfalle gesammelt. Das nach dem Auftauen der Kühlfalle aufgenommene Gasphaseninfrarotspektrum weist keine Signale des Schwingungsspektrums von Nitrylchlorid, sondern lediglich diejenigen von Dimethyldichlorsilan auf. Der Ansatz verändert sich auch während weiter über Nacht andauernden Rührens nicht, es liegt nach wie vor eine Suspension von Kaliumnitrat in Dimethyldichlorsilan vor. ¹H-, ¹³C und ²⁹Si-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen lediglich die Signale von Dimethyldichlorsilan. Das von den Autoren publizierte Verfahren zur Erzeugung von Dimethylsilanon ist damit falsifiziert.

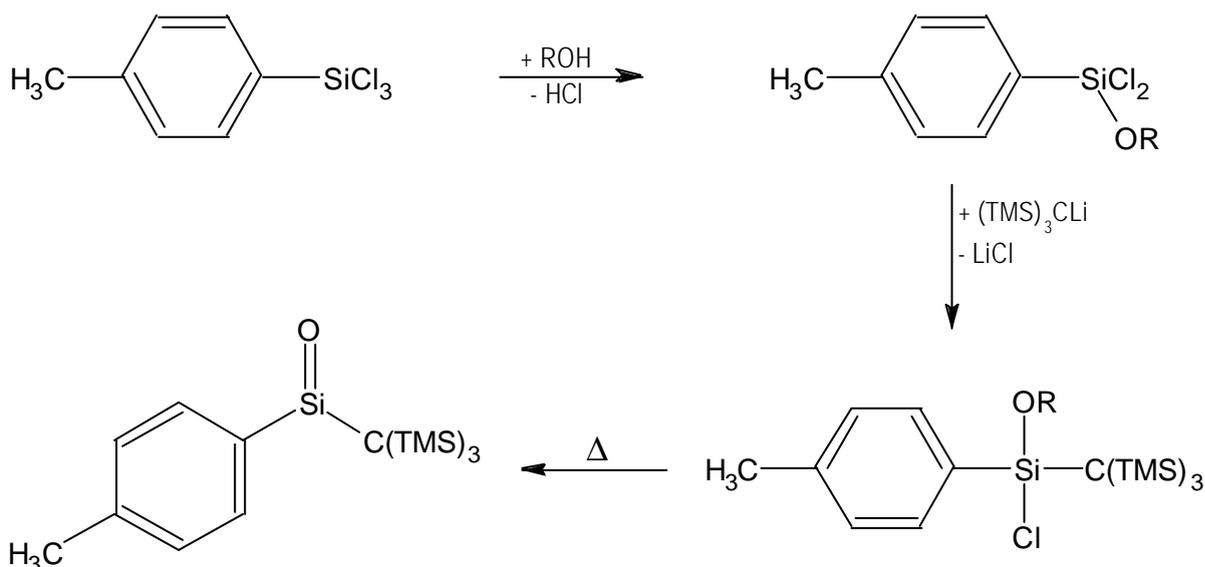
Eine mögliche Erklärung für die publizierte Beobachtung von Siloxanen bei obiger Reaktion ist die Verwendung des hygroskopischen Natriumnitrats durch die Autoren anstelle von Kaliumnitrat. Die Siloxane ließen sich damit als einfache Hydrolyseprodukte erklären. Die

Autoren führen außerdem ausschließlich GC-MS-Daten als Beweis an; erfahrungsgemäß werden jedoch bei GC-MS-analytischen Untersuchungen von Chlorsilanen auch immer Siloxane als deren Hydrolyseprodukte beobachtet. Nachdem die Publikation in der vierten Zeitschriftenausgabe des Jahres 1998 erschienen ist, könnte es sich auch um einen Aprilscherz handeln.

1.3 Silanone durch α -Eliminierung

Ein weiterer erfolgsversprechender Syntheseweg zur Darstellung eines kinetisch stabilisierten, monomeren Silanons ist die α -Eliminierung aus einer geeigneten Vorstufe mit Si(OR)X-Struktureinheit (siehe Kapitel B2.2.2). Untersuchungen mittels Röntgenstrukturanalyse an diesen Precursorverbindungen sollten auch Aufschluß über das Ausmaß der strukturellen Konsequenzen (Konformation, Verkürzung der Si-O-Bindung, Verlängerung der Si-X-Bindung) des α -Effekts in diesen Verbindungen geben.

1.3.1 Synthesestrategie

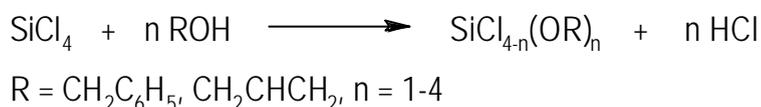


In der zu synthetisierenden Precursorverbindung sind zwei der vier Koordinationsstellen am Siliciumatom durch ein Halogenatom (Chlor) und eine Oxogruppe (Allyloxo- oder

Benzyloxo-) zu besetzen, damit die α -Eliminierung ablaufen kann. Die beiden übrigen Koordinationsstellen stehen zur Aufnahme von stabilisierenden Liganden zur Verfügung. Hier soll einerseits eine *p*-Tolylgruppe eingesetzt werden, welche die Si=O-Bindung durch Resonanz stabilisieren kann (thermodynamische Stabilisierung) und andererseits die sterisch stark überfrachtete Trisylgruppe (kinetische Stabilisierung). Da der nucleophile Angriff auf ein Siliciumatom, das eine Trisylgruppe trägt, erheblich erschwert wäre, soll diese zuletzt eingeführt werden. Zunächst sollen jedoch thermogravimetrische Untersuchungen an Verbindungen des Typs (Tsi)(RO)SiCl₂ (R = Benzyl, Allyl) Aufschluß über deren Reaktivität geben.

1.3.2 Synthese von (Allyloxo)trichlorsilan und (Benzyloxo)trichlorsilan

Die Darstellung von (Allyloxo)trichlorsilan und (Benzyloxo)trichlorsilan wird analog zu einer Literaturvorschrift^[95c] durch Alkoholyse von SiCl₄ durchgeführt:



Die Reaktionen verlaufen auch bei Einsatz eines Überschusses an SiCl₄ und bei tiefen Temperaturen unselektiv; es fällt jeweils ein Gemisch der vier Alkoxysilane an, aus dem die Produkte destillativ abgetrennt werden müssen.

(Allyloxo)trichlorsilan und (Benzyloxo)trichlorsilan lassen sich als farblose Flüssigkeiten mit Ausbeuten von 30.4% bzw. 21.4% isolieren, wenn Allylalkohol mit dem 1.3-fachen Überschuß an SiCl₄ und Benzylalkohol stöchiometrisch zu SiCl₄ eingesetzt werden. Beim langsamen Abkühlen auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs (-196 °C) werden die Produkte immer zähflüssiger und erstarren allmählich zu farblosen Gläsern.

Die Elementaranalysen für Kohlenstoff und Wasserstoff stimmen bei beiden Proben gut mit den erwarteten Werten überein.

In den ²⁹Si-NMR-Spektren von (Allyloxo)trichlorsilan und (Benzyloxo)trichlorsilan werden die Siliciumatome bei den beinahe identischen chemischen Verschiebungen von -37.2 bzw. -37.9 ppm detektiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum von (Allyloxo)trichlorsilan zeigt die Resonanzen der aliphatischen Methylengruppe bei 4.06 ppm, die der olefinischen CH-Gruppe bei 7.05 ppm. Die beiden nicht äquivalenten Protonen der olefinischen CH_2 -Gruppe besitzen chemische Verschiebungen von 4.40 und 4.69 ppm. Alle Signale weisen die für Allylgruppen typischen Aufspaltungen auf, die Kopplungskonstanten liegen im normalen Bereich.

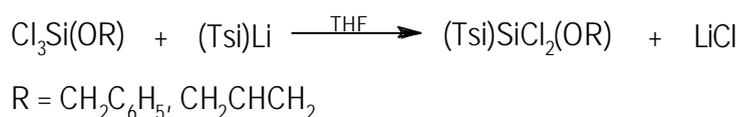
Im ^{13}C -NMR-Spektrum von (Allyloxo)trichlorsilan wird das aliphatische Kohlenstoffatom bei 68.6 ppm beobachtet. Das daran gebundene olefinische Kohlenstoffatom ergibt ein Signal bei 137.0 ppm und das endständige, olefinische Kohlenstoffatom eines bei 127.8 ppm.

Im ^1H -NMR-Spektrum von (Benzyloxo)trichlorsilan treten neben dem Singulettsignal der beiden benzyllischen Protonen bei 4.56 ppm noch die Signale des Phenylrings im Bereich von 7.0 bis 7.1 ppm auf.

Das ^{13}C -NMR-Signal des benzyllischen Kohlenstoffatoms von (Benzyloxo)trichlorsilan wird bei 68.1 ppm detektiert, während die Resonanzen des aromatischen *ipso*-C-Atoms, die der *ortho*- und *meta*- sowie das des *para*-C-Atoms bei 136.9, 126.7, 128.1 bzw. 127.3 ppm auftreten.

1.3.3 Synthese von (Allyloxo)(trisyl)dichlorsilan und (Benzyloxo)(trisyl)dichlorsilan

Bei (Allyloxo)(trisyl)dichlorsilan und (Benzyloxo)(trisyl)dichlorsilan sollte es sich erwartungsgemäß um Feststoffe handeln, die einerseits für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung der strukturellen Konsequenzen des α -Effekts (siehe Kapitel B2.2.2) bei dieser Verbindungsklasse dienen und andererseits eine thermogravimetrische Untersuchung der α -Eliminierungsreaktion erlauben sollten. Die Verbindungen können aus den Vorstufen (Allyloxo)trichlorsilan und (Benzyloxo)trichlorsilan durch Umsetzung mit jeweils einem Äquivalent (Tsi)Li in THF dargestellt werden:



(Allyloxo)(trisyl)dichlorsilan fällt nach Umkristallisation aus Pentan mit einer Ausbeute von 23.7% in Form farbloser, dendritischer Kristalle an. Auch aus anderen gängigen

Lösungsmitteln konnten keine röntgenfähigen Kristalle erhalten werden. Die für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Verbindung berechneten Werte stimmen gut mit den elementar-analytischen Befunden überein.

Intensivstes Signal im ^1H -NMR-Spektrum von (Allyloxo)(trisyl)dichlorsilan ist das Singulett der 27 Protonen der drei äquivalenten Trimethylsilylgruppen bei 0.37 ppm. Die an das Sauerstoffatom koordinierte Methylengruppe hat eine chemische Verschiebung von 4.23 ppm, die beiden endständigen, olefinischen Protonen Verschiebungen von 4.92 bzw. 5.09 ppm. Das dritte olefinische Proton wird bei 7.05 ppm detektiert. Alle Signale sind mit den für Allylgruppen typischen Kopplungskonstanten aufgespalten.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von (Allyloxo)(trisyl)dichlorsilan ist das Signal des von vier Siliciumatomen umgebenen Kohlenstoffatoms bei 3.4 ppm am weitesten hochfeldverschoben. Die äquivalenten Kohlenstoffatome der neun Methylgruppen ergeben eine Resonanz bei 4.5 ppm. Die drei Signale der Allylkohlenstoffatome werden bei 65.4, 116.8 und 135.0 ppm detektiert.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum weist zwei Signale bei -0.7 ppm und -15.7 ppm auf; das Signal bei tieferem Feld läßt sich den drei äquivalenten Siliciumatomen der TMS-Gruppen zuweisen, das andere dem zentralen Siliciumatom.

Im EI-Massenspektrum entspricht das Signal höchster Masse bei $m/z = 371$ dem nach Abspaltung einer Methylgruppe vom Molekülion gebildeten Fragment. Eine alternative Zerfallsmöglichkeit ist offenbar die Abspaltung einer Trimethylsilylgruppe, die zu einer Fragmentation mit $m/z = 315$ führt. Der Basispeak mit $m/z = 295$ gehört zu einer Fragmentation, die durch Abspaltung der Allyloxogruppe und eines Chloratoms aus dem Molekülion hervorgegangen ist.

(Benzyloxo)(trisyl)dichlorsilan kann man durch Umkristallisation aus Ethanol reinigen und erhält so farblose Kristallplättchen mit einer Ausbeute von 30.0 %. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Lösung der Röntgenstrukturanalyse steht in Einklang mit der erwarteten Konstitution (siehe Abbildung C1). Die beiden Chloratome stehen jeweils antiperiplanar zu einem der nichtbindenden Elektronenpaare des Sauerstoffatoms. Als Konsequenz davon ist der Si-O-Bindungsabstand mit 1.587 \AA um 2.9 % kürzer als im Disiloxan (1.634 \AA)^[152]. Der für die Silicium-Sauerstoff-Doppelbindung auf B3LYP-Niveau berechnete Wert beträgt 1.514 \AA ^[90]. Die Si-Cl-Bindungen sind mit Abständen von 2.097 und 2.073 \AA um 4.4 % bzw. 3.2 % kürzer als der durchschnittliche Bindungsabstand in Siliciumtetrachlorid (2.008 \AA)^[153].

Tabelle C1: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] von (BzO)(Tsi)SiCl₂

Si1-O	1.587	C2-Si1	1.712	Cl1-Si1-Cl2	101.8
Si1-Cl1	2.073	C2-Si2	1.945	Si1-O-C1	124.0
Si1-Cl2	2.097	C2-Si3	1.961		
C1-O	1.523	C2-Si4	2.069		

Die Struktur ist stark fehlgeordnet, daher ist das Ergebnis der Verfeinerung der Struktur und damit eine quantitative Aussage über mögliche strukturelle Konsequenzen des α -Effekts (siehe Kapitel B.2.2.2) mit relativ großen Fehlern behaftet.

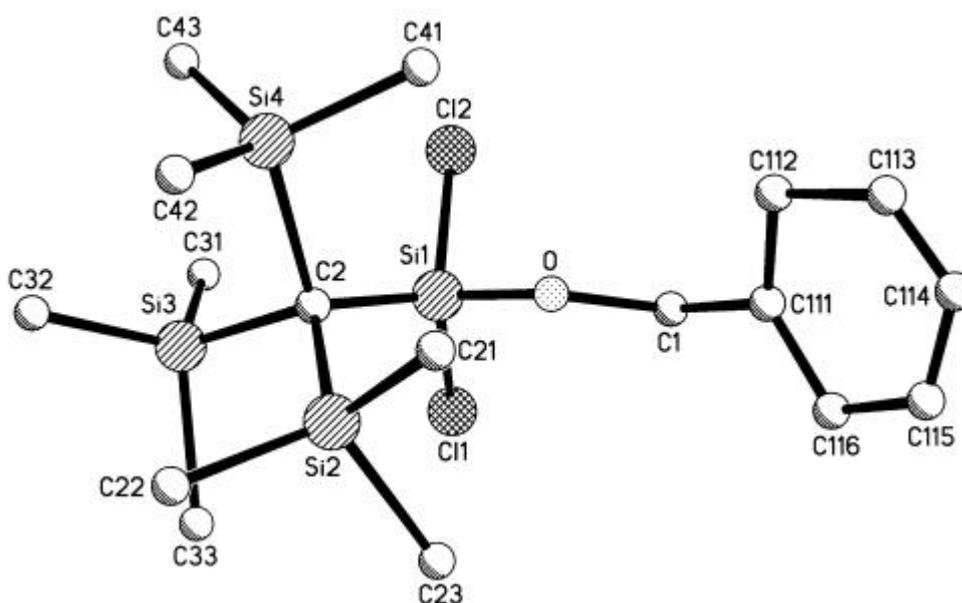


Abbildung C1: Kristallstruktur von (Benzyloxo)(trisyl)dichlorsilan

Die Elementaranalyse des Produkts für die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff stimmt sehr gut mit den berechneten Werten überein.

Das ¹H-NMR-Spektrum weist ein Singulett für die 27 äquivalenten Protonen der TMS-Gruppen bei 0.25 ppm auf. Die beiden benzylichen Protonen werden als Singulett bei 4.67 ppm detektiert, und die fünf Protonen der Phenylgruppe treten als Multiplett im Verschiebungsbereich von 6.90 bis 7.12 ppm auf.

Das Signal der Kohlenstoffatome der neun äquivalenten Methylgruppen wird im ¹³C-NMR-Spektrum bei 4.5 ppm detektiert, das des zentralen Kohlenstoffatoms der Trisylgruppe bei 3.4

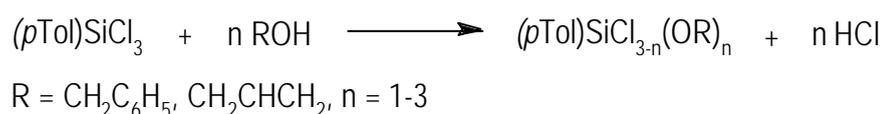
ppm nur leicht hochfeldverschoben. Im aromatischen Verschiebungsbereich findet man die vier Signale der *ortho*-, *para*-, *meta*- und *ipso*-Kohlenstoffatome bei 126.9, 127.4, 128.1 bzw. 138.1 ppm.

Die chemischen Verschiebungen der drei Siliciumatome der Trimethylsilylgruppen bei -0.7 ppm und des zentralen Siliciumatoms bei -15.7 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum sind innerhalb der Fehlergrenzen mit den entsprechenden Werten für (Allyloxo)(trisyl)dichlorsilan identisch. Im EI-Massenspektrum ist das Ion mit dem größten $m/z = 421$ ein Fragment, das bei der Abspaltung einer Methylgruppe vom Molekülion gebildet wurde. Davon ausgehende Abspaltungen einer weiteren Methylgruppe und der Benzylgruppe führen zu $m/z = 315$. Ein alternativer Zerfallsweg ausgehend vom Molekülion ergibt unter Angabe der Benzyloxogruppe und eines Chloratoms das Fragment mit $m/z = 295$. Das Signal des Benzylions mit $m/z = 91$ stellt den Basispeak des Spektrums dar.

Thermogravimetrische Untersuchungen von (Allyloxo)(trisyl)dichlorsilan und (Benzyloxo)-(trisyl)dichlorsilan geben keinen Hinweis auf eine α -Eliminierung, da die Verbindungen bei 288.17 bzw. 356.87 °C – also weit unterhalb der erwarteten Zersetzungstemperatur von 500 °C – absublimentieren.

1.3.4 Synthese von (Allyloxo)(*p*-tolyl)dichlorsilan und (Benzyloxo)(*p*-tolyl)dichlorsilan

Die beiden Verbindungen (Allyloxo)(*p*-tolyl)dichlorsilan und (Benzyloxo)(*p*-tolyl)-dichlorsilan dienen als Edukte für die weitere Umsetzungen mit (Tsi)Li, die zu den gewünschten Precursoren führen sollten. Die Alkoholyse von *p*-Tolyltrichlorsilan mit Allylalkohol bzw. Benzylalkohol führt unselektiv zu einem Gemisch der verschiedenen Alkoxysilane.



Die destillative Reinigung der Produkte ist deutlich schwieriger als im Falle von (Allyloxo)trichlorsilan und (Benzyloxo)trichlorsilan und erfordert den Einsatz einer Vigreux-

Kolonnen. Werden die Alkohole mit dem zweifachen Überschuß an *p*-Tolyltrichlorsilan umgesetzt, so beträgt die Ausbeute an (Allyloxo)(*p*-tolyl)dichlorsilan 37.5 %, im Falle von (Benzyloxo)(*p*-tolyl)dichlorsilan 27.4 %. Die Produkte liegen bei Raumtemperatur als farblose Öle vor, die beim Abkühlen keine Kristalle bilden, sondern zu Gläsern erstarren.

Die Elementaranalysen der beiden Produkte für Kohlenstoff und Wasserstoff liefern befriedigende Resultate.

Die ^{29}Si -NMR-Signale der Siliciumatome der beiden Verbindungen haben exakt den gleichen Verschiebungswert von -22.2 ppm. Dies ist – wie auch bei den jeweils einander analogen Allyl- und Benzylverbindungen der vorausgehenden Kapitel – Indiz für einen gleichwertigen elektronischen Einfluß der Allyl- und Benzylgruppe.

Im ^1H -NMR-Spektrum von (Allyloxo)(*p*-tolyl)dichlorsilan tritt das Singulett der Methylprotonen bei $\delta = 1.95$ ppm auf. Im Bereich von 4.29 bis 5.71 ppm befinden sich die Resonanzen der Allyl-Wasserstoffatome mit ihren charakteristischen Aufspaltungen. Die Signale der Aryl-Wasserstoffatome sind wegen des *para*-Substitutionsmusters zu Dubletts bei 6.88 und 7.66 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 8.0 Hz aufgespalten.

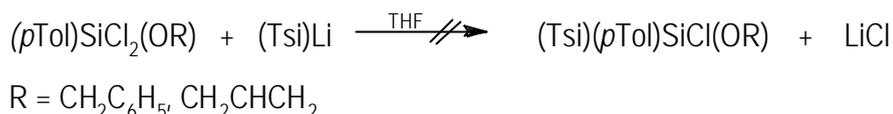
Das Signal des Methylkohlenstoffatoms besitzt im ^{13}C -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von 21.4 ppm. Das Kohlenstoffatom der allylischen Methylengruppe ergibt ein Signal bei 65.6 ppm, die beiden übrigen Kohlenstoffatome der Allylgruppe haben Verschiebungswerte im olefinischen Bereich bei 116.2 und 134.7 ppm. Die Resonanzen der an die Methyl- bzw. Silylgruppe gebundenen *ipso*-C-Atome werden bei 135.8 bzw. 142.6 ppm detektiert. Die Signale der verbleibenden aromatischen Kohlenstoffatome treten bei 129.4 und 134.0 ppm auf.

Das ^1H -NMR-Spektrum von (Benzyloxo)(*p*-tolyl)-dichlorsilan zeigt die beiden Singuletts der Methylprotonen und der benzyllischen Wasserstoffatome bei $\delta = 1.93$ und 4.83 ppm. Im aromatischen Verschiebungsbereich fallen bei 6.84 und 7.62 ppm die beiden Dubletts der *p*-Tolylgruppe mit einer Kopplungskonstanten von 8.0 Hz auf. Die Resonanzen der Phenylgruppe ergeben ein Multiplett im Bereich von 7.0 bis 7.1 ppm und können nicht eindeutig zugeordnet werden.

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum ist konsistent mit der erwarteten Konstitution der Verbindung. Die chemischen Verschiebungswerte der Kohlenstoffatome der *p*-Tolylgruppe stimmen mit den entsprechenden Werten für die analoge Allylverbindung (siehe oben) beinahe völlig überein. Das benzyllische Kohlenstoffatom wird bei $\delta = 66.7$ ppm beobachtet. Die vier Signale der Phenylgruppe erscheinen im Bereich von 126.7 bis 138.4 ppm.

1.3.5 Umsetzung von (Allyloxo)(*p*-tolyl)dichlorsilan und (Benzyloxo)(*p*-tolyl)dichlorsilan mit (Tsi)Li

Die Umsetzungen von (Allyloxo)(*p*-tolyl)dichlorsilan und (Benzyloxo)(*p*-tolyl)-dichlorsilan mit jeweils einem Äquivalent (Tsi)Li in THF führten nicht zu den gewünschten Substitutionsprodukten:



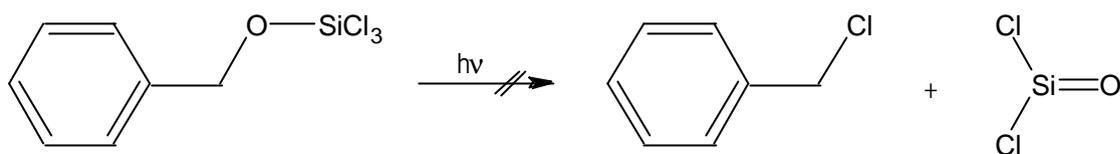
Nach der wäßrigen Aufarbeitung des Reaktionsansatzes läßt sich lediglich (Tsi)H als Produkt isolieren, was durch NMR-spektroskopische und GC-MS-analytische Untersuchungen gezeigt werden kann. Die erhofften Reaktionen finden nicht statt, bei der Aufarbeitung werden lediglich die Edukte hydrolysiert.

Auch nach längerem Refluxieren, nach Hinzufügen katalytischer Mengen von Kaliumiodid oder eines Äquivalents TMEDA lassen sich keine Produkte nachweisen. Ursache für das Scheitern der Reaktionen ist vermutlich kinetische Hemmung durch den hohen sterischen Anspruch des angreifenden Trisylanions.

1.3.6 Photochemie

Da unter den drastischen Bedingungen der thermischen α -Eliminierung bei 500 °C bei komplizierter aufgebauten, sterisch gehinderten Precursormolekülen Folge- und Nebenreaktionen (z. B. Radikalreaktionen) nicht ausgeschlossen werden können, soll untersucht werden, ob die Eliminierung auch selektiv als photochemische Reaktion unter schonenden Bedingungen initiiert werden kann.

Wird (Benzyloxo)trichlorsilan als Modellsubstanz in einem inerten Lösungsmittel (z. B. Pentan) mehrere Stunden lang bei -78 °C mit dem Licht einer UV-Hochdrucklampe bestrahlt, so findet keine Reaktion statt. Das Edukt liegt unverändert vor, was anhand von NMR-Untersuchungen gezeigt werden kann:



Die als Produkte einer Folgereaktion erwarteten Cyclosiloxane lassen sich nicht nachweisen. Der Einsatz eines Lösungsmittels wie Aceton, das photochemische Reaktionen vermitteln kann, ist problematisch, da das gebildete Silanon mit dem Lösungsmittel umgehend eine Cycloaddition eingehen würde.

Die in den vorhergehenden Kapiteln geschilderten Ergebnisse haben gezeigt, daß die α -Eliminierung von Benzylchlorid oder Allylchlorid aus geeignet konzipierten Vorstufen keine elegante Methode zur Darstellung von stabilen Silanen ist. Es ist zwar gelungen, entsprechend aufgebaute Allyl/Benzyloxochlorsilane als einfache Modellsysteme zu synthetisieren und umfassend spektroskopisch zu charakterisieren. Auch die strukturellen Auswirkungen des α -Effekts konnten anhand einer Röntgenstrukturanalyse belegt werden. Problematisch war dagegen nicht nur die Darstellung der stärker sterisch gehinderten Vorstufen unter Verwendung des Tsi-Liganden. Auch die Eliminierungsreaktion selbst konnte unter milden Bedingungen nicht zum Erfolg geführt werden. Es mußte auch festgestellt werden, daß einige Literaturangaben nicht reproduzierbar sind.

2. Synthese und Reaktionen von Germylenen

2.1 Insertionsreaktionen

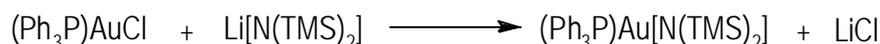
Im Folgenden soll untersucht werden, inwieweit sich die im Kapitel B1.3 präsentierte Chemie der Insertionsreaktionen von Germylenen zur Knüpfung von Ge-Au-Bindungen und Si-Ge-Bindungen sowie zur Darstellung von Monoarylgermanen ausbauen läßt.

2.1.1 Beiträge zur Knüpfung von Gold-Germanium-Bindungen

Wie in Kapitel B1.3.1 ausgeführt, können Verbindungen mit Ge-Au-Bindungen durch die bereitwillig erfolgende Insertion von GeCl_2 in Au-Cl-Bindungen synthetisiert werden. Dies läßt es aussichtsreich erscheinen, durch Insertion von Germaniumbis(trimethylsilyl)amid in die Au-N-Bindung von Goldamiden die entsprechenden Produkte mit Amidsubstituenten am Germaniumatom zu erhalten. Als Modellsubstrat konnte Triphenylphosphangold(I)bis(trimethylsilyl)amid eingesetzt werden, das zur Abschätzung seiner Sterik auch strukturell untersucht werden sollte.

2.1.1.1 Synthese und Struktur von Triphenylphosphangold(I)bis(trimethylsilyl)amid

Die Darstellung des Präparats erfolgt durch Umsetzung von Triphenylphosphangold(I)chlorid und Lithium[bis(trimethylsilyl)amid] im Verhältnis 1:1 bei Raumtemperatur in THF in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[154].



Das Goldamid kann durch Extraktion mit Pentan vom Lithiumsalz abgetrennt und in 54.6 %iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle rein isoliert werden. Die Elementaranalyse für die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff steht gut mit den berechneten Werten im Einklang.

Das ^1H -NMR-Spektrum weist ein Singulett bei $\delta = 0.57$ ppm für die 18 Protonen der beiden Trimethylsilylgruppen auf. Die Signale der 15 Protonen der drei Phenylgruppen werden als Multipllett im Bereich von 6.92 – 7.45 ppm detektiert.

Das Signal der Kohlenstoffatome der sechs äquivalenten Methylgruppen wird im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 6.82 ppm beobachtet. Die vier Signale der aromatischen Kohlenstoffatome bei 128.6 [C_i], 131.2 [C_p], 131.3 [C_m] und 134.2 [C_o] ppm sind aufgrund von Kohlenstoff-Phosphor-Kopplungen zu Dubletts aufgespalten.

Die Resonanz des Phosphoratoms hat eine chemische Verschiebung von 34.7 ppm.

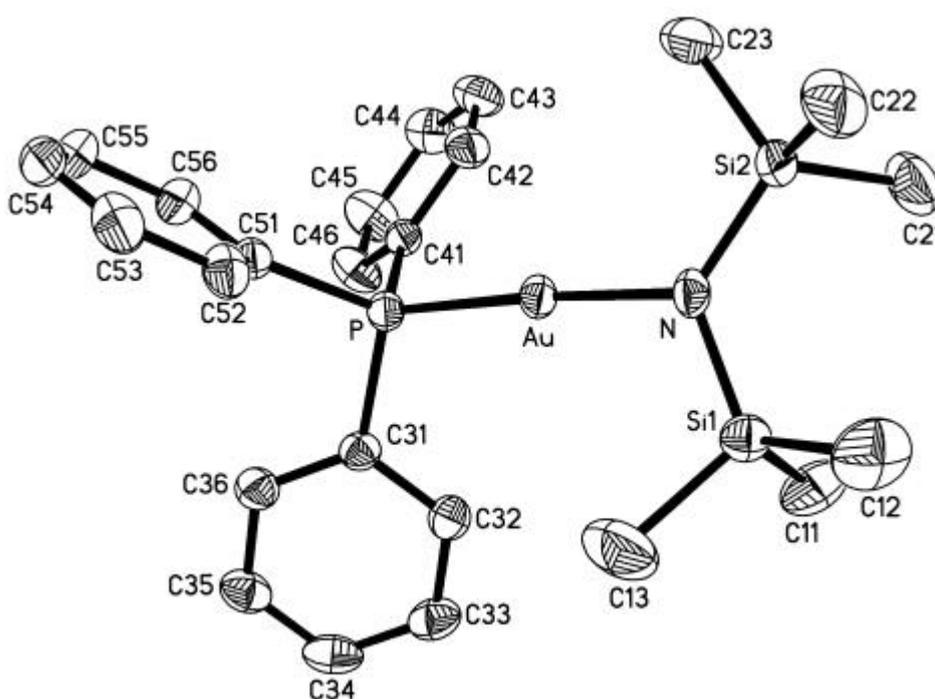


Abbildung C2: Kristallstruktur von Triphenylphosphangold(I)bis(trimethylsilyl)amid

Röntgenfähige Einkristalle können durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung der Verbindung in Pentan erhalten werden. Die trikline Elementarzelle erfüllt die Symmetriebedingungen der Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält zwei Moleküle, zwischen welchen aufgrund des großen sterischen Anspruchs der Liganden keine Gold-Gold-Wechselwirkungen auftreten. Das Goldatom befindet sich in der für Gold(I)verbindungen üblichen linearen Koordinationssphäre, der P-Au-N-Bindungswinkel beträgt $176.44(8)^\circ$. Der Gold-Stickstoff-Abstand von $2.026(3)$ Å ist ähnlich groß wie bei den strukturell verwandten Goldimiden. Die für Triphenylphosphangold(I)phthalimid gemessenen Werte liegen bei $2.040(4)$ Å für die

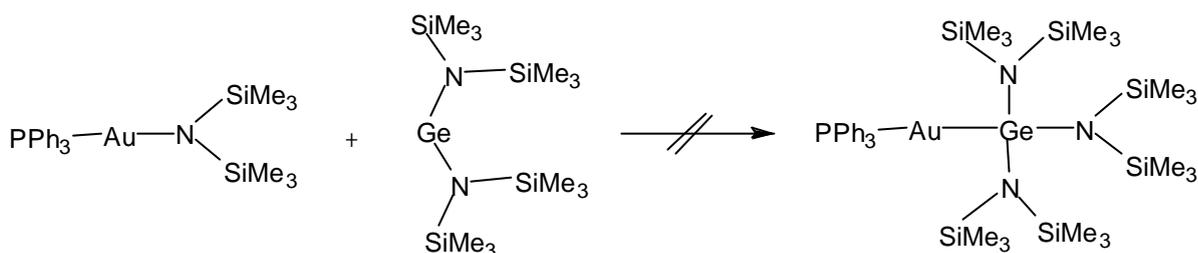
reine Substanz und bei 2.028(4) Å für den chloroformhaltigen Kristall^[155]. Die Winkelsumme am Stickstoffatom von nur 355.72° zeigt eine deutliche Abweichung von der Planarität.

Tabelle C2: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] von Ph₃PAu[N(TMS)₂]

Au-P	2.2281(8)	P-Au-N	176.44(8)
Au-N	2.026(3)	Si1-N-Si2	125.76(16)
N-Si1	1.713(3)	Si1-N-Au	110.39(14)
N-Si2	1.708(3)	Si2-N-Au	119.57(15)

2.1.1.2 Insertionsversuche

Alle bei verschiedenen Temperaturen bis 60 °C durchgeführten Versuche, Triphenylphosphangold(I)bis(trimethylsilyl)amid mit Germaniumbis(trimethylsilyl)amid in Pentan oder Hexan umzusetzen, waren nicht erfolgreich.



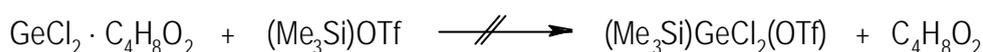
Die Edukte liegen gemäß NMR-spektroskopischen Untersuchungen unverändert nebeneinander vor. Die Insertionsreaktion ist einerseits wegen des großen sterischen Anspruchs der Bis(trimethylsilyl)aminogruppen kinetisch gehemmt, andererseits wird die thermodynamische Triebkraft der Reaktion wegen der Stabilisierung des Germylens durch π -Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome mit dem elektronendefizitären Germaniumzentrum herabgesetzt.

2.1.2 Beiträge zur Knüpfung von Silicium-Germanium-Bindungen

2.1.2.1 Insertionsversuche mit GeCl_2 -Dioxan und Trimethylsilyltriflat

Insertionsreaktionen von Germylenen mit Siliciumverbindungen sind ein noch wenig erforschtes Gebiet der Germaniumchemie. Die einzige literaturbekannte Insertion von GeCl_2 in eine der Silicium-Chlor-Bindungen von SiCl_4 führte nicht zu einem stabilen Produkt (siehe Kapitel 1.3.2).

Durch den Einsatz der Modellverbindung Trimethylsilyltriflat sollte getestet werden, ob GeCl_2 -Dioxan in polare Si-O-Bindungen insertiert. Bei allen Versuchen, äquimolare Mengen an Trimethylsilyltriflat und GeCl_2 -Dioxan in Toluol in einem Temperaturbereich von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bis $100\text{ }^\circ\text{C}$ miteinander umzusetzen, blieb jegliche Reaktion aus:



Die NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionsproduktes zeigt nur die literaturbekannten Signale des Edukts Trimethylsilyltriflat, GeCl_2 -Dioxan liegt auch nach längerem Rühren oder Erhitzen als suspendierter Feststoff vor.

2.1.2.2 Neue Synthesestrategie zur Knüpfung von Si-Ge-Bindungen

Es ist zunächst nicht klar ob das Scheitern der Insertion von GeCl_2 -Dioxan in die Si-O-Bindung von Trimethylsilyltriflat auf kinetische oder thermodynamische Ursachen zurückzuführen ist. Deshalb sollte anschließend eine andere Syntheseroute eingeschlagen werden, um eine dem erwarteten Insertionsprodukt ähnliche Verbindung darzustellen und auf ihre Stabilität hin zu untersuchen.

Etabliert ist die Einführung von GeCl_3 -Gruppen in organische Moleküle durch Umsetzung von Iodalkanen mit Cäsiumtrichlorogermanit(II)^[156].

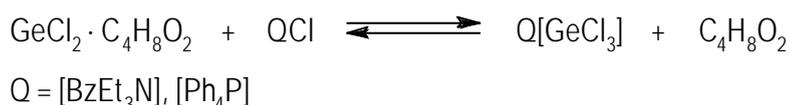
In Analogie dazu sollte es möglich sein, die hohe Reaktivität von Siliciumtriflaten gegenüber Nucleophilen^[157] dazu auszunutzen, die GeCl_3 -Gruppe mit Hilfe von nucleophilen Trichlorogermanit(II)reagenzien an Siliciumzentren zu koordinieren.



2.1.2.3 Synthese und Strukturchemie neuer Trichlorogermanite

Die bekannten Alkalitrichlorogermanite(II) wie z. B. Cäsiumtrichlorogermanit(II) weisen eine zu geringe Löslichkeit in organischen Solventien auf. Deshalb mußten Germanit(II)-reagenzien mit organisch substituierten Ammonium- oder Phosphoniumkationen entwickelt werden. Als Gegenionen boten sich das Benzyltriethylammoniumion sowie das Tetraphenylphosphoniumion an, die als Chloride eingesetzt wurden. Als Edukt für die Germanium(II)komponente sollte $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ dienen. Germaniumdichlorid besitzt die starke Tendenz, mit Chloridionen den Chlorokomplex GeCl_3^- aufzubauen. Dabei findet eine Umpolung der Reaktivität statt. Das vormals auch elektrophile, singulettcarbenanaloge GeCl_2 -Molekül wird durch Aufnahme eines Chloridions zu dem gewünschten, ausschließlich nucleophilen Anion.

Gibt man zu einer Suspension von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in Toluol eine äquimolare Menge Benzyltriethylammoniumchlorid bzw. Tetraphenylphosphoniumchlorid, so erhält man klare, farblose Lösungen, in welchen folgendes Gleichgewicht vorliegt:



Da die Chlorid- und Trichlorogermanit(II)-Ionen bei einer Reaktion mit einem Siliciumtriflat miteinander konkurrieren würden und Nebenreaktionen durch Dioxanspaltung mit Silyltriflats nicht auszuschließen sein würden, ist es nicht ratsam, die GeCl_3^- -Reagenzien nur *in situ* darzustellen.

Es gelingt nicht, die Gleichgewichte einfach durch Entfernen der beiden flüchtigen Bestandteile Toluol und Dioxan im Vakuum bei Raumtemperatur nach rechts zu verschieben. Die Elementaranalyse der erhaltenen Feststoffe entsprechen dann jeweils einem 1 : 1 Gemisch der beiden Edukte.

Erfolgreich ist dagegen eine Reaktionsführung mit den äquimolaren Eduktmischungen in Tetrahydronaphthalin. Dioxan als leichtestflüchtige Komponente kann nach 24 Stunden im

Vakuum bei Raumtemperatur quantitativ entfernt werden. Die ausfallenden, farblosen, kristallinen Produkte lösen sich leicht in Methylenchlorid, mäßig in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol und Tetrahydronaphthalin und wenig in Pentan. Die Substanzen sind in Toluol deutlich weniger löslich als die Edukte Benzyltriethylammoniumchlorid und Tetraphenylphosphoniumchlorid. Offenbar sind die Gitterenergien der Packungen von Benzyltriethylammoniumionen bzw. Tetraphenylphosphoniumionen mit Trichlorgermanit(II)-anionen denjenigen mit den zu kleinen Chloridionen überlegen. Auffällig ist, daß die 1 : 1 Gemische der Edukte im Gegensatz zu den getrennten Komponenten $\text{GeCl}_3 \cdot \text{Dioxan}$ und $[\text{BzEt}_3\text{N}]\text{Cl}$ und auch anders als die Produkte in aromatischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Möglicherweise liegen in Lösung Komplexanionen der Zusammensetzung $[\text{GeCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]^-$ vor. Für eine Koordination von Dioxan an das Produkt spricht auch die Tatsache, daß die beim Entfernen des Dioxans entstehenden Niederschläge zunächst gelartig sind und erst nach langem Evakuieren feinkörnig werden.

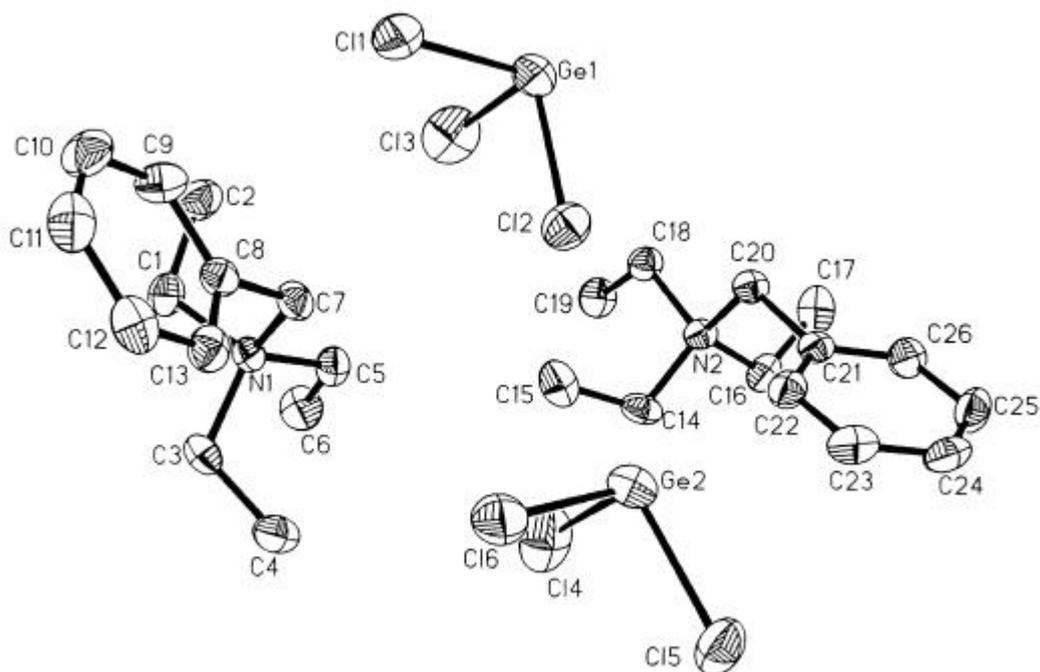
Die Elementaranalysen der beiden Präparate für die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor stimmen sehr gut mit den berechneten Werten überein.

Der Zersetzungspunkt von Benzyltriethylammoniumtrichlorogermanit(II) liegt bei 85 °C. Das FAB-Massenspektrum zeigt das Benzyltriethylammoniumkation mit $m/z = 192.2$.

Tetraphenylphosphoniumtrichlorogermanit(II) schmilzt bei 186 °C. Im FAB-Massenspektrum tritt das Tetraphenylphosphoniumkation als Molekülion mit $m/z = 338.9$ auf. Die davon ausgehende Abspaltung einer Phenylgruppe führt zu einer Fragmentation mit $m/z = 261.7$.

Von beiden Substanzen kann man durch Kristallisation aus Methylenchlorid röntgenfähige Einkristalle erhalten. Benzyltriethylammoniumtrichlorogermanat(II) kristallisiert in einem monoklinen Gitter der Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Das Kristallgitter besteht aus den beiden ionischen Komponenten $[\text{BzEt}_3\text{N}]^+$ und $[\text{GeCl}_3]^-$ und enthält keine Lösungsmittelmoleküle. Beide Spezies treten in der asymmetrischen Einheit in zwei kristallographisch unabhängigen Lagen auf.

Abbildung C3 : Festkörperstruktur von $[\text{BzEt}_3\text{N}][\text{GeCl}_3]$

Die beiden Kationen sind zueinander fast deckungsgleich und zeigen bezüglich ihrer geometrischen Parameter und Konformationen keine Besonderheiten.

Tabelle C3: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $[\text{BzEt}_3\text{N}][\text{GeCl}_3]$

Ge1-Cl1	2.301(1)	Cl2-Ge1-Cl1	96.57(5)
Ge1-Cl2	2.298(1)	Cl2-Ge1-Cl3	95.29(5)
Ge1-Cl3	2.304(2)	Cl1-Ge1-Cl3	96.36(5)
Ge2-Cl4	2.293(2)	Cl4-Ge2-Cl5	93.41(5)
Ge2-Cl5	2.305(2)	Cl4-Ge2-Cl6	98.27(5)
Ge2-Cl6	2.300(1)	Cl6-Ge2-Cl5	96.43(5)
C1-N1	1.516(4)	C1-N1-C5	110.9(3)
C3-N1	1.524(4)	C1-N1-C3	106.7(3)
C5-N1	1.521(4)	C5-N1-C3	111.1(3)
C7-N1	1.535(5)	C1-N1-C7	111.7(3)
C14-N2	1.520(4)	C5-N1-C7	105.9(3)
C16-N2	1.522(4)	C3-N1-C7	110.7(3)
C18-N2	1.522(4)	C14-N2-C16	106.9(3)
C20-N2	1.538(4)	C14-N2-C18	110.9(3)
		C16-N2-C18	110.7(3)
		C14-N2-C20	110.7(3)
		C16-N2-C20	111.3(3)
		C18-N2-C20	106.3(3)

Die einzelnen, isoliert voneinander vorliegenden $[\text{GeCl}_3]^-$ -Anionen haben keine kristallographische Symmetrie. Sie sind leicht verzerrt trigonal-pyramidal gebaut, wie man es aufgrund einer einfachen VSEPR-Betrachtung erwarten würde. Die einzelnen Ge-Cl-Bindungslängen und Cl-Ge-Cl-Bindungswinkel sind innerhalb der Fehlergrenzen praktisch identisch (siehe Tabelle C3).

Tetraphenylphosphoniumtrichlorogermanit(II) kristallisiert in Form trikliner Kristalle der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Kristallgitter enthält keine Lösungsmittelmoleküle und ist aus voneinander unabhängigen $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Kationen und $[\text{GeCl}_3]^-$ -Anionen zusammengesetzt. Das Kation liegt in einer Standardgeometrie vor, die keiner weiteren Erläuterung bedarf (siehe Tabelle C4). Die einzelnen $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Einheiten sind säulenförmig übereinander gepackt, ohne daß zwischen ihnen sub-van der Waals Kontakte auftreten.

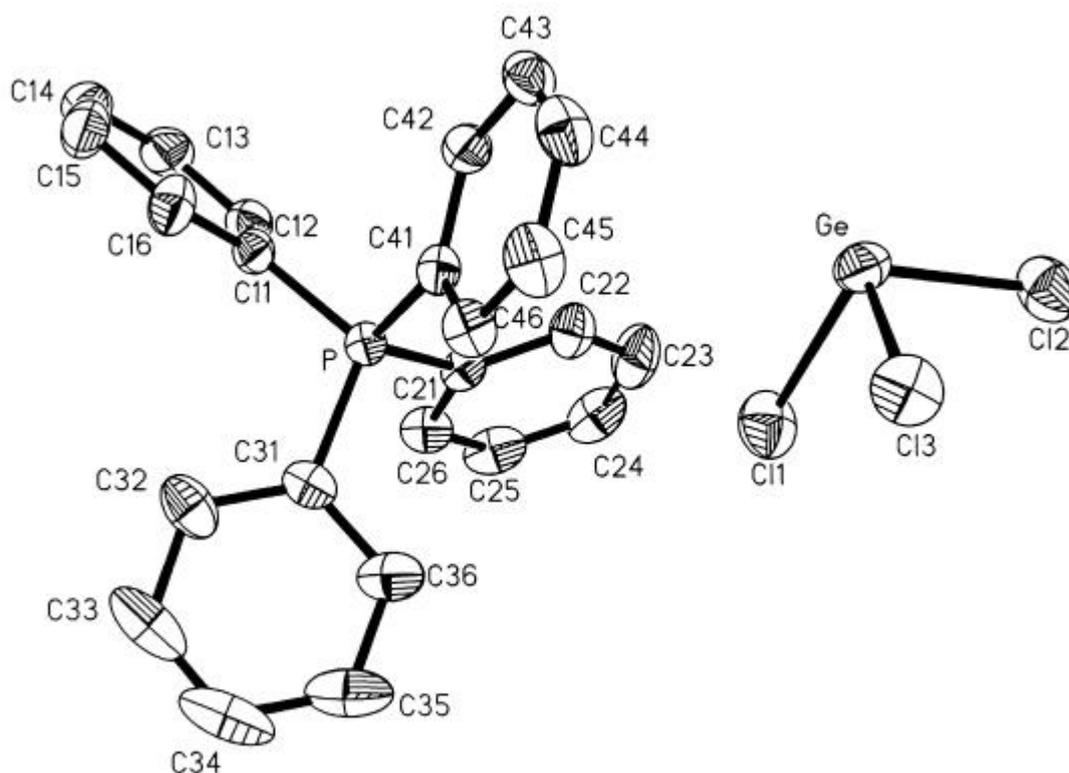


Abbildung C4: Kristallstruktur von Tetraphenylphosphoniumtrichlorogermanit(II)

Tabelle C4: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{GeCl}_3]$

Ge-Cl1	2.3201(8)	P-C11	1.786(2)	Cl1-Ge-Cl2	95.38(3)
Ge-Cl2	2.2900(8)	P-C21	1.794(2)	Cl1-Ge-Cl3	95.33(3)
Ge-Cl3	2.3030(8)	P-C31	1.789(2)	Cl1-Ge-Cl2	98.27(3)
		P-C41	1.792(2)		

Die in parallelen Ketten angeordneten $[\text{GeCl}_3]^-$ -Anionen liegen ebenfalls voneinander isoliert vor, wobei alle intermolekularen Cl---Cl- und Cl---Ge-Abstände größer als 4.774 Å sind. Das Anion hat keine kristallographische Symmetrie, besitzt aber näherungsweise eine dreizählige Symmetrieachse mit Ge-Cl-Abständen von 2.2900(8), 2.3030(8) und 2.3201(8) Å und Cl-Ge-Cl-Winkeln von 95.33(3), 95.38(3) und 98.27(3)°.

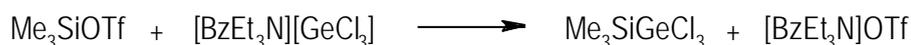
Die Strukturen der $[\text{GeCl}_3]^-$ -Anionen in Benzyltriethylammonium- und Tetraphenylphosphoniumtrichlorogermanit(II) sind nicht nur untereinander sehr ähnlich, sondern auch zu den Strukturen der isoelektronischen Spezies AsCl_3 (im gasförmigen und festen Zustand) und $[\text{SeCl}_3]^+$ (im Salzgitter). Alle vier haben annähernd C_{3v} -Symmetrie mit Cl-E-Cl-Winkeln, die nur unwesentlich größer als 90° sind. Ein Vergleich der Strukturparameter (siehe Tabelle C5) zeigt, daß die Bindungsabstände sich erwartungsgemäß systematisch mit den Kovalenzradien, der Elektronegativität der Elemente und ihrer elektrischen Ladung ändern.

Tabelle C5: Vergleiche der Strukturparameter von $[\text{BzEt}_3\text{N}][\text{GeCl}_3]$ und $[\text{PPh}_4][\text{GeCl}_3]$ mit den entsprechenden Werten von $\text{AsCl}_3(\text{g})$ ^[158], $\text{AsCl}_3(\text{f})$ ^[159] und $[\text{SeCl}_3][\text{AsF}_6]$ ^[160].

Verbindung	$[\text{BzEt}_3\text{N}][\text{GeCl}_3]$	$[\text{PPh}_4][\text{GeCl}_3]$	$\text{AsCl}_3(\text{g})$	$\text{AsCl}_3(\text{f})$	$[\text{SeCl}_3][\text{AsF}_6]$
∅ Cl-M-Cl [°]	96.06(5)	96.33(3)	98.41(50)	97.71(4)	99.77(10)
∅ M-Cl [Å]	2.300(2)	2.3044(8)	2.161(4)	2.17(5)	2.096(2)
Σ Kovalenzradien	2.11	2.11	2.20	2.20	2.16

2.1.2.4 Umsetzung von Trimethylsilyltriflat mit Benzyltriethylammoniumtrichlorogermanit(II)

Die Reaktion von Trimethylsilyltriflat mit Benzyltriethylammoniumtrichlorogermanit(II) zu (Trichlorgermyl)trimethylsilan erfolgt bereits bei Raumtemperatur in Toluol:



Das entstehende Germylsilan ist aus dem Reaktionsansatz heraus nicht mit GC/MS detektierbar. Der Nachweis erfolgt nach Entfernen des Toluols im Vakuum durch Cl-Massenspektrometrie. Das Massenspektrum der schwerflüchtigen Bestandteile des

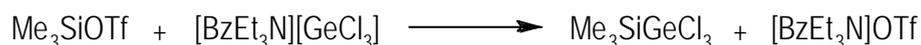
Reaktionsansatzes nach einer Reaktionszeit von einer Stunde gibt Aufschluß über die Stabilität der Produkte.

Der Mutterionenpeak $(M+1)^+$ bei $m/z = 252.9$ besitzt das für die Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{SiGeCl}_3$ erwartete, charakteristische GeCl_3 -Isotopenmuster. Der Peak bei $m/z = 143.8$ ist das Fragmention $(M+1-\text{TMSCl})^+$. Die Fragmentierung zu GeCl_2^+ erfolgt besonders leicht durch α -Eliminierung von TMSCl aus dem Mutterion. Das Spektrum enthält daneben die Ionen GeCl_3^+ ($m/z = 178.9$) und – besonders dominant – GeCl^+ ($m/z = 108.9$). Die genauere Betrachtung des Mutterionenpeaks zeigt, daß dieser von einem zweiten Molekülpeak überlagert ist. Das Signal bei $m/z = 243.2$ mit dem typischen GeCl_2 -Isotopenmuster weist auf das Ion $\text{GeCl}_2\cdot\text{NEt}_3^+$ hin.

$\text{GeCl}_2\cdot\text{NEt}_3$ läßt sich bei $6^\circ\text{C} / 0.5\text{ mbar}$ aus dem Reaktionsansatz herauskondensieren, wenn das schwerflüchtige Tetrahydronaphthalin als Lösungsmittel verwendet wird. In diesem Destillat wurde das Triethylaminaddukt massenspektrometrisch nachgewiesen, für weitere analytische Untersuchungen war die Substanzmenge zu gering.

Im Massenspektrum des gesamten Gemisches erkennt man bei $m/z = 126.9$ auch den Molekülpeak von Benzylchlorid mit seinem intrinsischen Chlorisotopenmuster.

Der im Folgenden vorgeschlagene Reaktionsverlauf kann die Beobachtungen gut erklären: Bei Zugabe des Trimethylsilyltriflats zu dem in Toluol suspendierten Benzyltriethylammoniumtrichlorogermanat(II) erfolgt zunächst rasch eine nucleophile Substitution unter Bildung des gewünschten Produkts:



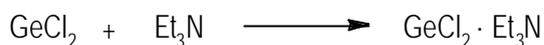
Das entstandene (Trichlorgermyl)trimethylsilan zerfällt bereits bei Raumtemperatur langsam unter α -Eliminierung zu Germaniumdichlorid und Trimethylsilylchlorid:



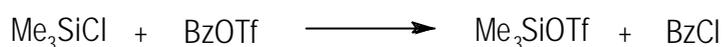
Diese Reaktion ist analog zur thermischen Zersetzung der isomeren Verbindung (Trichlorsilyl)trimethylgerman (siehe Kapitel 1.4) und sollte – wie die α -Eliminierung bei Hexachlorgermysilan (Abschnitt 3.3.2) – bereitwilliger verlaufen, weil hier das stabilere zweiwertige Germaniumdichlorid entstehen kann. Das Benzyltriethylammoniumtriflat steht mit geringen Mengen Benzyltriflat und Triethylamin im Gleichgewicht:



Das Germaniumdichlorid stabilisiert sich durch Koordination an das Triethylamin und verschiebt dadurch obiges Gleichgewicht nach rechts:



Da die Kohlenstoff-Chlor-Bindung stabiler als die Silicium-Chlor-Bindung ist, entsteht schließlich Benzylchlorid und Trimethylsilyltriflat wird zurückgebildet:



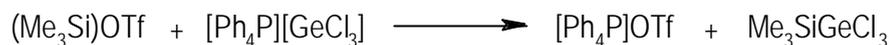
Das Trimethylsilyltriflat katalysiert also die Zersetzung von Benzyltriethyltrichlorogermanat zu $\text{GeCl}_2 \cdot \text{NEt}_3$ und Benzylchlorid. Diese Reaktion kann auch – unkatalysiert – für den niedrigen Zersetzungspunkt des reinen Benzyltriethylammoniumtrichlorogermanats(II) bei 85 °C verantwortlich sein.

Das erwünschte Germylsilan kann aufgrund seiner Thermolabilität nicht aus dem Reaktionsansatz herauskondensiert werden. Selektive Extraktionen mit organischen Solventien waren wegen der guten Löslichkeit der Ammoniumsalze bisher nicht erfolgreich. NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten bisher das Vorhandensein von $(\text{CH}_3)_3\text{SiGeCl}_3$ nicht zweifelsfrei belegen, da die beobachteten chemischen Verschiebungen der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -Resonanzen sich nur wenig von den entsprechenden Daten für andere TMS-Verbindungen wie z. B. das Hydrolyseprodukt Hexamethyldisiloxan unterscheiden.

2.1.2.5 Umsetzung von Trimethylsilyltriflat mit Tetraphenylphosphoniumtrichlorogermanit(II)

Der Einsatz des stabileren Tetraphenylphosphoniumkations anstelle des Benzyltriethylammoniumions sollte die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Zersetzungsreaktion verhindern. Wird Trimethylsilyltriflat mit Tetraphenylphosphoniumtrichlorogermanat(II) bei Raumtemperatur in Toluol umgesetzt, so bildet sich zunächst eine klare Lösung, aus der langsam ein gelblicher Feststoff ausfällt, der sich in keinem organischen Lösungsmittel in

Lösung bringen läßt. Die elementaranalytische Untersuchung des gelben Feststoffes läßt darauf schließen, daß es sich dabei um $(\text{GeCl}_2)_x$ handelt. Aus der überstehenden Lösung kann man eine farblose Substanz herausdestillieren, deren ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Signale mit denen von $(\text{TMS})\text{Cl}$ übereinstimmen. Die Beobachtungen lassen sich dadurch erklären, daß zunächst die gewünschte nukleophile Substitutionsreaktion abläuft:



Das gebildete (Trichlorgermyl)trimethylsilan ist instabil und zerfällt über eine α -Eliminierung zu TMSCl und GeCl_2 . Bei Abwesenheit eines Donors wie Triethylamin polymerisiert das GeCl_2 zu einem gelben Feststoff.



Das Scheitern der in Kapitel C2.1.2.1 beschriebenen Insertionsreaktion ist also nicht auf kinetische Hemmung zurückzuführen, was auch plausibel ist, da stark polare Reagenzien in der Regel nicht zu kinetischer Hemmung neigen. Der Grund ist vielmehr, daß Verbindungen mit den Substitutionsmustern $\text{R}_3\text{SiGeCl}_2(\text{OTf})$ und $\text{R}_3\text{SiGeCl}_3$ gegenüber der α -Eliminierung von GeCl_2 thermodynamisch instabil sind.



Das zu der synthetisierten Verbindung (Trichlorgermyl)trimethylsilan isomere (Trichlorsilyl)trimethylgerman ist demgegenüber bei Raumtemperatur stabil und zersetzt sich erst beim Erwärmen^[162]:



Für die unterschiedliche Lage der Gleichgewichte ist die im Vergleich zu SiCl_2 größere thermodynamische Stabilität von GeCl_2 ausschlaggebend.

2.1.3 Verbesserte Synthese von Monoarylgermanen

2.1.3.1 Synthesekonzept

Die Synthese von am aromatischen Kern alkylsubstituierten Monoarylgermanen über Komproportionierungsreaktionen ist wegen vieler Nebenreaktionen nicht befriedigend (siehe Kapitel 1.3.4). Daher sollte die in Abschnitt 1.3.3 vorgestellte Insertionsreaktion zu einer praktikablen Labormethode weiterentwickelt werden.

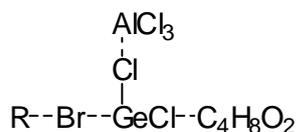
Insertionsreaktionen von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in Kohlenstoff-Halogen-Bindungen von Arylhalogeniden werden üblicherweise bei Temperaturen um $200\text{ }^\circ\text{C}$ im Autoklaven durchgeführt. Aufgrund der hohen Siedepunkte von einfachen, alkylsubstituierten Bromaromaten wie *p*-Bromtoluol ($184\text{ }^\circ\text{C}$) oder Brommesitylen ($225\text{ }^\circ\text{C}$) sollte die Reaktion in diesem Fall auch bei Normaldruck unter Rückfluß durchführbar sein. Durch die Methylgruppen in *ortho*- und *para*-Stellung sind die Verbindungen zudem im Vergleich zu Brombenzol deutlich aktiviert.

2.1.3.2 Synthese von *p*-Tolylgerman und Mesitylgerman

Wird $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit dem zwanzigfachen Überschuß an *p*-Bromtoluol sieben Stunden lang unter Rückfluß gekocht, so treten schwarze, feste Zersetzungsprodukte auf. Die GC-MS-Analyse der Lösung zeigt nur *p*-Bromtoluol an.

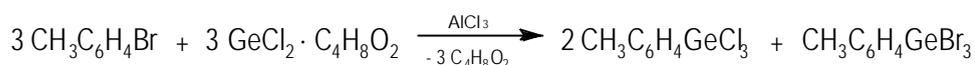
Versuche, die Reaktion bei Temperaturen unter $100\text{ }^\circ\text{C}$ durchzuführen, können zwar die Zersetzung des Dioxanadduktes zurückdrängen, ein Umsatz zum gewünschten Produkt bleibt jedoch gleichfalls aus.

Erst der Zusatz von 5 mol% (bezogen auf $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$) wasserfreiem Aluminiumchlorid vermag die Insertion bei einer Temperatur von $80\text{ }^\circ\text{C}$ zu katalysieren. Vermutlich wird das Germaniumdichlorid dabei im Übergangszustand in einen Komplex $[\text{GeCl}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ überführt, der für einen direkten Angriff auf Bromaromaten besser geeignet ist (vergl. Kapitel 3.3.1.1):



Denkbar ist auch, daß das Aluminiumchlorid mit dem Germaniumchlorid um die Koordination an Dioxan konkurriert und auf diese Art leichter reaktive GeCl_2 -Monomere entstehen können.

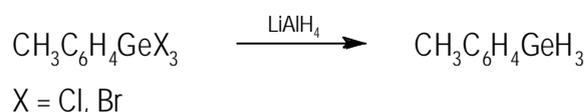
Die AlCl_3 -katalysierte Umsetzung von GeCl_2 -Dioxan mit dem ca. 50-fachen Überschuß an *p*-Bromtoluol führt bei 80 °C und einer Reaktionszeit von 24 h mit fast vollständigem Umsatz zum Produkt. GC-MS-analytisch wird nicht das erwartete Bromdichlor(*p*-tolyl)german, sondern ein 2:1 Gemisch aus Trichlor(*p*-tolyl)german und Tribrom(*p*-tolyl)german beobachtet. Gemischte Halogenverbindungen treten nicht auf:



Wird der Reaktionsverlauf GC-MS-analytisch verfolgt, so kann man beobachten, daß sich zu Beginn der Reaktion ausschließlich die Trichlorverbindung bildet und erst später auch die Tribromverbindung entsteht. Dies wird verständlich aus dem raschen Chlor-/Brom austausch zwischen dem Insertionsprodukt mit vierwertigem Germanium und dem noch nicht umgesetzten GeCl_2 -Dioxan. Es entsteht solange das stabilere Germaniumdibromid-Addukt, bis das Germaniumdichlorid-Addukt verbraucht ist. Erst dann kann das Produkt der Insertion von GeBr_2 beobachtet werden.

In den Massenspektren treten die Molekülpeaks bei $m/z = 270$ bzw. 403 mit jeweils korrektem GeX_3 -Isotopenmuster auf. Die davon ausgehenden Abspaltungen von einzelnen Halogenatomen führen zu Fragmentationen von $m/z = 235$ bzw. 322. Auch der enthalogenierte *p*-Tolylreste wird bei $m/z = 91$ beobachtet.

Das Gemisch der beiden Trihalogen(*p*-tolyl)germane kann mit Lithiumalanat im Molverhältnis 1 : 2 in Diethylether zum zugehörigen German reduziert werden:



Das gewünschte *p*-Tolylgerman wird durch eine Vakuumdestillation als wasserklare Flüssigkeit mit dem Siedepunkt von 40 °C bei 2 mbar erhalten. Die gemessenen Werte der Elementaranalyse stimmen gut mit den berechneten überein. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten die beiden Singulets der Methyl- und der Germylgruppe bei $\delta = 2.08$ bzw. 4.77 ppm auf. Die

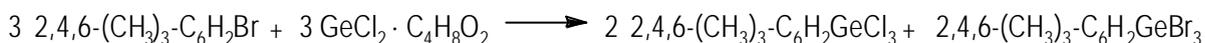
Aryl-Wasserstoffatome sind wegen des para-Substitutionsmusters zu Dubletts bei 6.93 und 7.28 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 8.04 Hz aufgespalten.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die Resonanzen der an Methyl- und Germylgruppen gebundenen *ipso*-C-Atome bei 138.8 bzw. 127.4 ppm detektiert. Das Signal des Methylkohlenstoffatoms besitzt eine Verschiebung von 21.3 ppm, die Signale der verbleibenden aromatischen Kohlenstoffatome treten bei 129.4 und 135.7 ppm auf.

Im Massenspektrum wird bevorzugt eine Fragmentierung beobachtet, die ausgehend vom Molekülpeak mit $m/z = 166$ zu Peaks bei $m/z = 91$ (C_7H_7^+) und $m/z = 77$ (GeH_3^+) führt.

Von *p*-Tolylgerman konnten durch Abkühlen in einer verschlossenen Kapillare röntgenfähige Einkristalle mit einem Schmelzpunkt von $-12\text{ }^\circ\text{C}$ gezüchtet werden. Eine Strukturverfeinerung war jedoch nicht möglich, da die Germyl- und Methylgruppen aufgrund der Molekülsymmetrie äquivalente Positionen im Kristall einnehmen, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

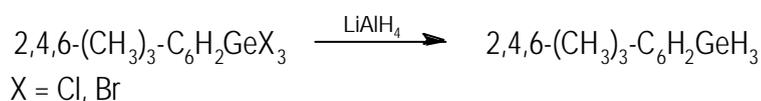
Setzt man bei der Insertion statt *p*-Bromtoluol Brommesitylen als Edukt ein, so erhält man unter den gleichen Reaktionsbedingungen analog ein 2:1 Gemisch aus Mesityltrichlor- und Mesityltribromgerman:



Die Reaktion verläuft aufgrund des höheren sterischen Anspruchs der Mesitylgruppe deutlich langsamer als im Fall von *p*-Bromtoluol, was eine vierfach längere Reaktionszeit erfordert.

Die Fragmentierungsmuster in den Massenspektren von Mesityltrichlor- und Mesityltribromgerman sind einander sehr ähnlich. Ausgehend von den Mutterionenpeaks bei $m/z = 298$ bzw. 432 wird jeweils ein Halogenatom abgespalten, was zu Fragmenten mit $m/z = 262$ oder 353 führt. Ein anderer Fragmentierungsweg führt durch Retroinsertion von GeCl_2 bzw. GeBr_2 zu $m/z = 153$ bzw. 198 . Es tritt in beiden Spektren noch ein Peak bei $m/z = 118$ auf, der von Ge-C-Bindungsspaltungen herrührt.

Die Reaktion mit LiAlH_4 verläuft glatt und liefert mit 76%iger Ausbeute Mesitylgerman in Form einer farblosen Flüssigkeit.



Im ^1H -NMR-Spektrum treten die Singulettresonanzen der *p*- und *o*-Methylgruppen bei 2.22 bzw. 2.32 ppm auf. Das Signal der Germylgruppe bei 4.15 ppm ist im Vergleich zu *p*-Tolylgerman (4.77 ppm) deutlich hochfeldverschoben. Das Singulettsignal der beiden aromatischen Protonen wird bei 6.74 ppm beobachtet.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Signale der *p*- und *o*-Methylgruppen bei 21.45 bzw. 24.47 ppm. Das an das Germaniumatom gebundene quartäre C-Atom besitzt eine Verschiebung von 127.2 ppm, die mit der für *p*-Tolylgerman gemessenen (127.4 ppm) vergleichbar ist. Die Signale der übrigen aromatischen Kohlenstoffatome C2, C3, C4 werden bei 144.1, 128.9 bzw. 138.4 ppm detektiert.

Im EI-Massenspektrum von Mesitylgerman tritt der Mutterionenpeak bei $m/z = 194$ auf. Davon ausgehende Abspaltungen einer Methyl- oder einer Germylgruppe führen zu Fragmentationen mit $m/z = 179$ bzw. 118.

Die C-, H-Elementaranalyse liefert Ergebnisse, die gut mit den berechneten Werten übereinstimmen.

Durch „*in situ*“- Kristallzüchtung konnten röntgenfähige Einkristalle mit einem Schmelzpunkt von 6 °C erhalten werden, aufgrund von schwerwiegenden Fehlordnungen konnten jedoch auch in diesem Fall keine zuverlässigen strukturellen Informationen gewonnen werden.

2.1.3.3 ^{73}Ge -Spektroskopie von *p*-Tolylgerman und Mesitylgerman

Von *p*-Tolylgerman und Mesitylgerman können überraschend gut aufgelöste ^{73}Ge -NMR-Spektren mit erkennbaren $^1\text{J}(\text{Ge},\text{H})$ -Kopplungen erhalten werden. Das ^{73}Ge -NMR-Spektrum von *p*-Tolylgerman ist das erste Spektrum eines Arylgermans, das ein exzellent aufgelöstes 1:3:3:1 Quartett zeigt (siehe Abbildung C5). Die Verschiebung beträgt -190 ppm, die Kopplungskonstante $^1\text{J}(\text{Ge},\text{H})$ berechnet sich zu 96 Hz. Das ^{73}Ge -NMR-Signal von Mesitylgerman ist demgegenüber mit einer Verschiebung von -234 ppm - ebenso wie die weiter oben beschriebene zugehörige Wasserstoffresonanz - merklich hochfeldverschoben. Die Kopplungskonstante liegt übereinstimmend mit dem Wert für *p*-Tolylgerman bei 95 Hz.

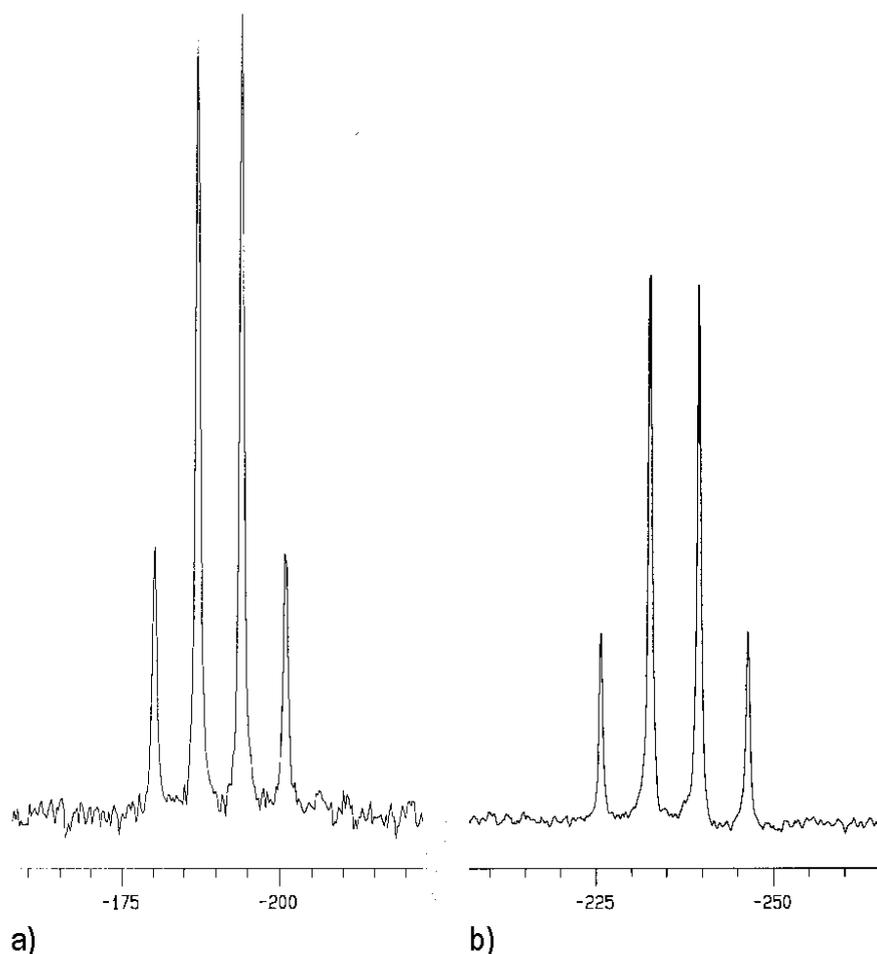


Abbildung C5: ^{73}Ge -NMR-Spektren von a) *p*-Tolygerman und b) Mesitylgerman

Es gibt verschiedene Erklärungsansätze für die gute Auflösung der Germaniumspektren:

1. Die Germanium-Kohlenstoff-Bindung hat wegen des geringen Elektronegativitätsunterschiedes der beiden Elemente nur eine geringe Polarität, so daß die Ladungsverteilung um das Germaniumatom recht symmetrisch ist.
2. Mikrowellen- und schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Germylvverbindungen zeigen, daß die Rotationsbarrieren der $\text{H}_3\text{Ge-R}$ -Bindungen sehr niedrig sind. Es ist anzunehmen daß dies auch für Bindungen von Germaniumatomen zu sp^2 und sp -Kohlenstoffatomen der Fall ist.
3. Die Linienbreite der NMR-Signale ist sowohl von dem Betrag des Quadrupolmoments Q (^{73}Ge : $0.18 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$, -0.22 barn) als auch vom Kernspin I des Isotops (^{73}Ge : $9/2$) abhängig. Der für die Linienbreite charakteristische Faktor f berechnet sich für ^{73}Ge gemäß der Beziehung $1 = (2I+3) Q^2 / [I^2(2I-1)]$ zu einem relativ kleinen Wert von $2.4 \cdot 10^{-59} \text{ m}^4$.

Die Schärfe der Signale kann also durch eine Kompensation der Einflüsse von Kernspin und Quadrupolmoment hervorgerufen werden.

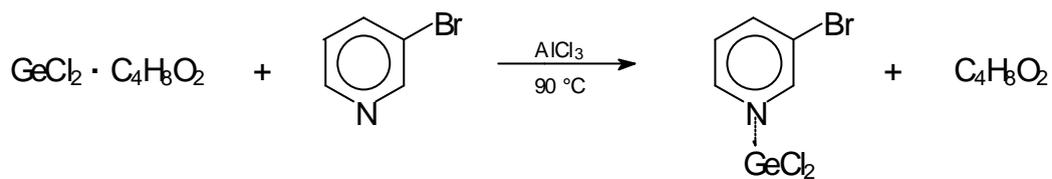
In den zugehörigen ^1H -NMR-Spektren kann die $^1\text{J}(\text{Ge},\text{H})$ -Kopplung nicht beobachtet werden. Das einzige NMR-aktive Germaniumisotop ^{73}Ge ($s = 9/2$) besitzt nur eine Häufigkeit von 7.76%. Die Empfindlichkeit des NMR-Spektrometers reicht nicht aus, um das gekoppelte Signal neben dem Singulett der Moleküle mit den übrigen Isotopen zu detektieren, zumal sich die Intensität des ersteren auf zehn Signale (Dezett) verteilt.

2.1.3.4 Versuche zur Übertragung der Germyleninsertionsreaktion auf Heteroaromaten

Es wurde untersucht, ob die zur Germylierung von *p*-Bromtoluol und Brommesitylen erfolgreich eingesetzte, durch wasserfreies Aluminiumchlorid katalysierte GeCl_2 -Insertionsreaktion auch mit elektronenarmen, heterocyclischen Substraten abläuft. Als Modellsystem wurde 3-Brompyridin gewählt, da im Pyridinsystem ein elektrophiler Angriff in 3-Stellung noch am leichtesten erfolgt.

3-Brompyridin wurde nicht im Überschuß, sondern stöchiometrisch zu $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ eingesetzt, um zu verhindern, daß das zu 5 mol% zugegebene Aluminiumchlorid vollkommen durch Adduktbildung unwirksam gemacht wird. Bereits beim Zusammengeben der beiden Reagenzien in Toluol bildet sich zunächst eine klare Lösung, nur das Aluminiumchlorid bleibt suspendiert. Nach 24 Stunden Reaktionszeit bei 90 °C wird vom Aluminiumchlorid abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Die zurückbleibenden, farblosen, nadelförmigen Kristalle besitzen einen Schmelzpunkt von 190 °C. Sie sind in aromatischen Lösungsmitteln sehr gut, in Methylenchlorid mäßig und in Pentan wenig löslich. Die Elementaranalyse entspricht genau der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_4\text{NBrGeCl}_2$, die man für das Insertionsprodukt wie auch für das Addukt GeCl_2 -3-Brompyridin erwarten würde.

Das CI-Massenspektrum gibt Aufschluß über die Konstitution der Verbindung. Der Peak mit $m/z = 266.0$ gehört zum Fragmention $(\text{M}-\text{Cl})^+$ mit dem korrekten GeClBr -Isotopenmuster. Die davon ausgehende Abspaltung von 3-Brompyridin mit $m/z = 158.1$ beweist den Adduktcharakter der Verbindung.



Die ^1H -NMR-Signale des Addukts weisen zwar das gleiche Kopplungsmuster auf wie freies 3-Brompyridin, sie sind demgegenüber jedoch alle deutlich tieffeldverschoben, da das GeCl_2 über das Stickstoffatom offenbar zusätzlich Elektronendichte aus dem Pyridinring abzieht.

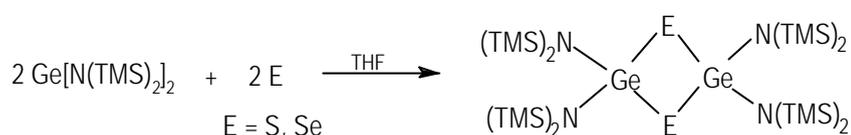
Das gleiche Produkt kann einfacher analog zum literaturbekannten $\text{GeCl}_2 \cdot 2$ -Brompyridin^[163] durch Umsetzung von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit der äquivalenten Menge 3-Brompyridin in Toluol (ohne AlCl_3) mit quantitativer Ausbeute erhalten werden.

2.2 Synthese und Oxidationsreaktionen neuer Germylene

2.2.1 Umsetzung von $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ mit Schwefel und Selen

Die bei der Oxidation von $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ mit Sauerstoff und Tellur gebildeten Produkte sind mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden (siehe Kap. B2.3.1). Die beiden übrigen Substanzen in der homologen Reihe dieser homologen Verbindungen sollten ebenfalls strukturell untersucht werden.

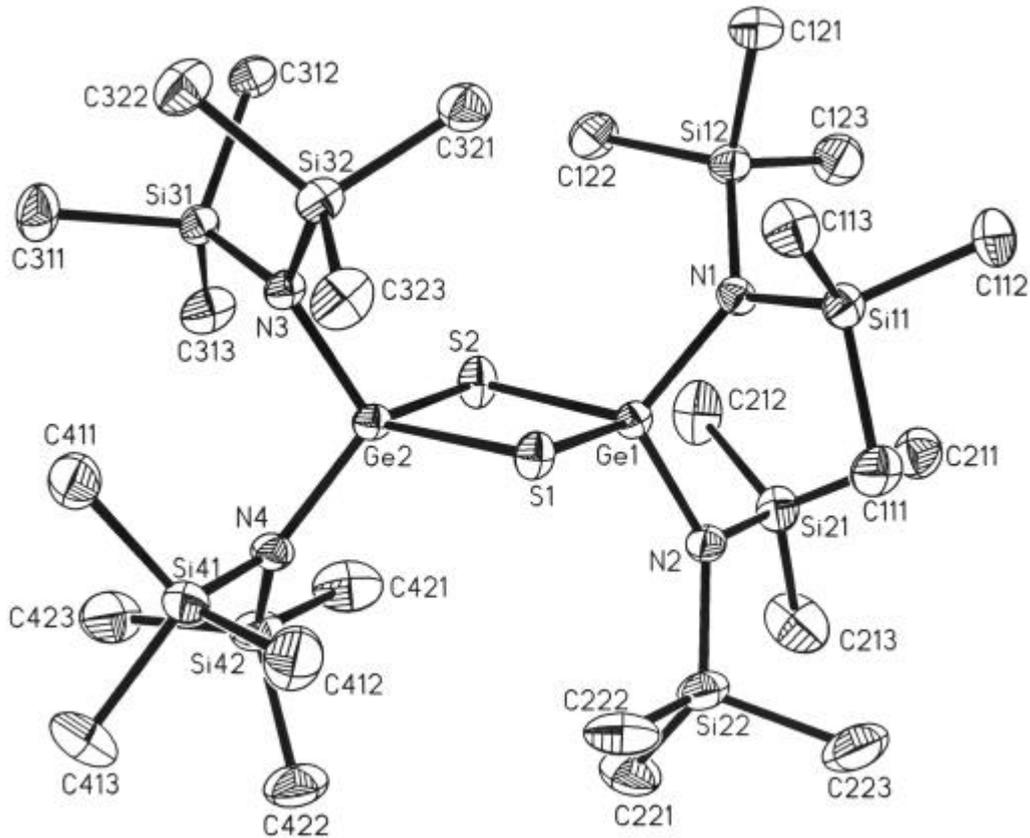
Die Verbindungen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_4\text{Ge}_2\text{E}_2$ mit $\text{E} = \text{S}$ und Se lassen sich einfach durch Umsetzung von $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ mit der äquivalenten Menge des entsprechenden Chalkogens darstellen:



Die elementaranalytischen Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff stimmen gut mit den theoretischen Werten überein. Entsprechend der Konstitution sind die NMR-Spektren der beiden Verbindungen sehr einfach. In den ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren beobachtet man jeweils ein Singulett für die äquivalenten Wasserstoff-, Kohlenstoff- bzw. Siliciumatome der Schwefel-(Selen)-Verbindung bei 0.50 (0.50), 7.03 (6.96) bzw. 5.79 (5.50) ppm.

Tabelle C6: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_4\text{Ge}_2\text{S}_2$

Ge1-N1	1.8463(4)	N1-Ge1-N2	110.92(17)
Ge1-N2	1.845(4)	N1-Ge1-S1	109.72(12)
Ge1-S1	2.2257(13)	N1-Ge1-S2	115.65(13)
Ge1-S2	2.2275(13)	N2-Ge1-S1	115.70(13)
Ge2-N3	1.836(4)	N2-Ge1-S2	109.91(13)
Ge2-N4	1.8414(4)	S1-Ge1-S2	94.15(5)
Ge2-S1	2.2479(13)	N3-Ge2-N4	110.31(17)
Ge2-S2	1.836(4)	N3-Ge2-S1	111.09(12)
N1-Si11	1.771(4)	N3-Ge2-S2	111.34(12)
N1-Si12	1.771(4)	N4-Ge2-S1	113.18(13)
N2-Si21	1.762(4)	N4-Ge2-S2	116.40(13)
N2-Si22	1.756(4)	S1-Ge2-S2	93.57(5)
N3-Si31	1.767(4)	Ge1-S1-Ge2	85.85(4)
N3-Si32	1.758(4)	Ge1-S2-Ge2	86.32(5)
N4-Si41	1.772(4)		
N4-Si42	1.767(4)		

Abbildung C6: Kristallstruktur von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_4\text{Ge}_2\text{S}_2$

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Schwefelverbindung können durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung in Pentan erhalten werden. Die zur monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ zählende Elementarzelle enthält vier Moleküle, die als zyklische Dimere der Germathioneinheiten vorliegen. Die Dimere weisen nur im $\text{Ge}_2\text{S}_2\text{N}_4$ -Zentrum näherungsweise die Symmetrieeigenschaften der Punktgruppe D_{2h} auf, als Ganzes besitzen sie keine Symmetrie. Die vier Bis(trimethylsilyl)aminogruppen sind Substituenten eines Vierrings $(\text{GeS})_2$, der mit einer Summe der Innenwinkel von $359.89(5)^\circ$ praktisch planar ist, jedoch stark von der Geometrie eines Rechtecks abweicht. Die Bindungswinkel an den Germaniumatomen von $93.57(5)^\circ$ bzw. $94.15(5)^\circ$ sind deutlich größer als 90° , während die Winkel an den Schwefelatomen von $85.85(4)^\circ$ und $86.32(5)^\circ$ entsprechend kleiner sind.

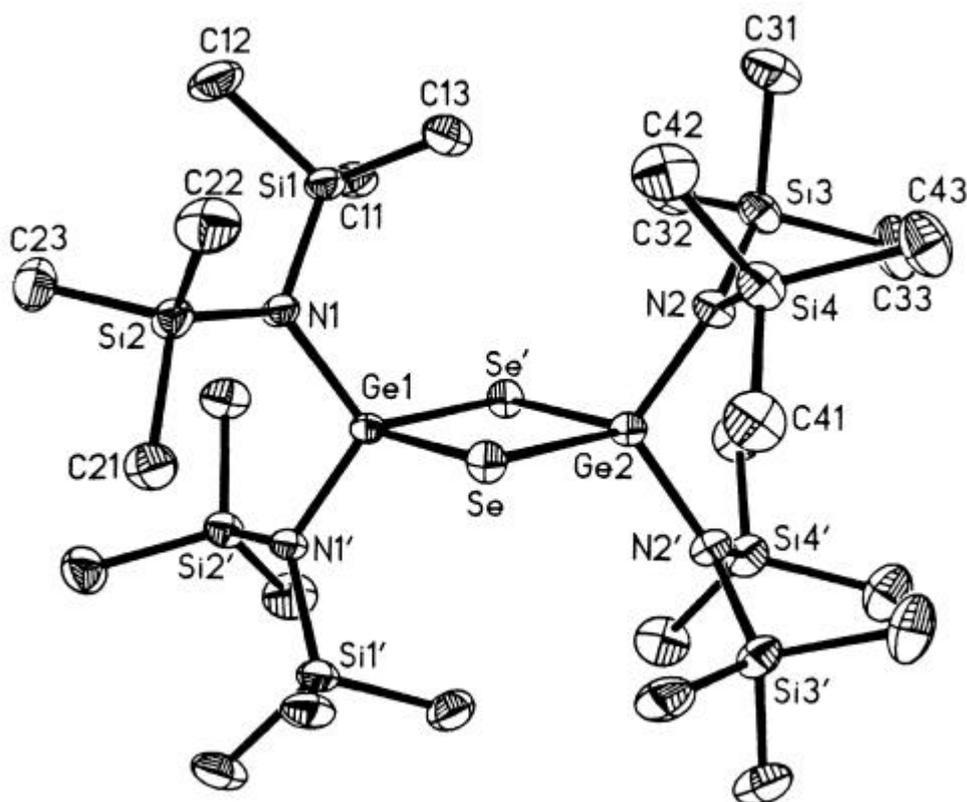


Abbildung C7: Kristallstruktur von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_4\text{Ge}_2\text{Se}_2$

Die Selenverbindung kristallisiert beim Abkühlen einer gesättigten Lösung in Pentan in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten und vier Molekülen *n*-Pentan in der translatorischen Einheit. Die Kristalle zerfallen allmählich bei Raumtemperatur unter Abgabe des Lösungsmittels. Die Pentanmoleküle liegen in all-trans-Konformation vor. Wie auch im Falle der Schwefelverbindung liegen Dimere vor, die jedoch im festen Zustand eine zweizählige Symmetrieachse durch die beiden Germaniumatome des $(\text{GeSe})_2$ -Rings und das zentrale Kohlenstoffatom des Pentanmoleküls aufweisen. Das $\text{Ge}_2\text{Se}_2\text{N}_4$ -Gerüst enthält demnach zwei nicht äquivalente Germaniumatome, die von zwei äquivalenten Selenatomen überbrückt werden. Der $(\text{GeSe})_2$ -Vierring ist symmetriebedingt planar und mit Winkeln von $85.79(2)^\circ$ an den Selenatomen und $93.98(2)^\circ$ bzw. $94.44(2)^\circ$ an den beiden Germaniumatomen rautenförmig verzerrt.

Tabelle C6: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_4\text{Ge}_2\text{Se}_2$

Ge1-N1	1.8516(19)	N1-Ge1-N1'	111.21(13)
Ge1-Se	2.3678(4)	N1-Ge1-Se	110.91(6)
Ge2-N2	1.857(2)	N1-Ge1-Se'	114.24(6)
Ge2-Se	2.3766(4)	Se-Ge1-Se'	94.44(2)
N1-Si1	1.767(2)	N2-Ge2-N2'	114.25(13)
N1-Si2	1.759(2)	N2-Ge2-Se	108.26(7)
N2-Si3	1.766(2)	N2-Ge2-Se'	115.29(6)
N2-Si4	1.771(2)	Se-Ge2-Se'	93.98(2)
		Ge1-Se-Ge2	85.793(16)

Sowohl in der Schwefel- als auch in der Selenverbindung ist die Konfiguration der Stickstoffatome annähernd planar, wie es bei silylsubstituierten Aminen die Regel ist.

Ein Vergleich aller Germanium-Chalkogen-Verbindungen des Typs $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_4\text{Ge}_2\text{E}_2$ mit $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ zeigt große Ähnlichkeiten auf. Die Grundstrukturen sind prinzipiell gleich, es ist jedoch eine mit dem wachsenden Kovalenzradius der Chalkogenatome einhergehende Aufweitung der Vierringe feststellbar. Die für diese Verbindungen gemessenen Durchschnittswerte betragen 1.805(9) [Ge-O], 2.238(1) [Ge-S], 2.372(1) [Ge-Se] und 2.595(2) Å [Ge-Te].

Alle Ge_2E_2 -Ringe sind planar, wobei der $(\text{GeO})_2$ -Ring mit den mittleren Bindungswinkeln Ge-O-Ge von 87.5(4) beinahe rechteckig ist, während die schwereren Homologen fast die gleiche, deutliche Verzerrung zu einer rautenförmigen Geometrie aufweisen. In der Tellurverbindung sind der mittlere Ge-Te-Ge-Winkel von 85.58(6)° und der mittlere Te-Ge-Te-Winkel 94.38(6)° beinahe genauso groß wie die Werte für $\text{E} = \text{S}$ und Se . Signifikante strukturelle Anomalien sind in der ganzen Reihe dieser Verbindungen nicht zu erkennen. Solche fast perfekten Analogien sind in der Strukturchemie sehr selten.

2.2.2 Synthesestrategie zur kinetischen Stabilisierung einer Germanium-Sauerstoff-Doppelbindung

Zur Synthese eines kinetisch stabilen, monomeren Germanons bietet es sich an, für die Vorstufen die verhältnismäßig hohe Stabilität der Oxidationsstufe II des Germaniums auszunutzen. Es existieren darüberhinaus etablierte Verfahren, Germylene zumindest zu transienten Germanonen zu oxidieren (siehe Kap. B2.3.3.2). Daher sollte zunächst ein

geeignetes Germylen synthetisiert werden, das dann mit einem milden Oxidationsmittel, z. B. einem Aminoxid, weiter umgesetzt werden kann.

Alle vorhergehenden Versuche, ein stabiles Germanon zu synthetisieren, führten entweder zu di- und oligomeren Folgeprodukten, oder es traten intramolekulare Umlagerungen auf. Der Wahl geeigneter Liganden kommt daher eine entscheidende Bedeutung zu. Es müssen folgende Anforderungen an das Ligandsystem gestellt werden:

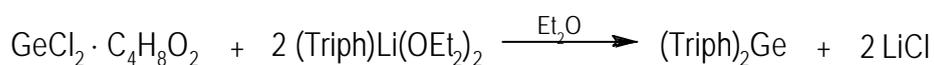
1. Der sterische Anspruch der Liganden muß groß genug sein, um eine Dimerisierung zu verhindern. Eine zu hohe sterische Spannung würde jedoch das Molekül destabilisieren.
2. Die Liganden sollten inert gegenüber intramolekularen Umlagerungen und Insertionsreaktionen sein.

Beiden Anforderungen würde ein Ligandsystem entsprechen, das seinen sterischen Anspruch nicht in unmittelbarer Nähe des Germaniumzentrums entfaltet, sondern in weiter außen liegenden Koordinationssphären. Es sollte insbesondere auf Alkyl- oder Organosilylgruppen in unmittelbarer Nähe der reaktiven Funktionalität verzichtet werden, da diese besonders leicht nucleophil von der stark polarisierten Germanium-Sauerstoff-Doppelbindung angegriffen werden können oder Insertionsreaktionen eingehen.

Aussichtsreich erschienen daher Phenylliganden, die ihrerseits nur aromatische Substituenten tragen. Aromaten sind im allgemeinen gegenüber nucleophilen Angriffen inert. Die Untersuchungen sollten mit dem bereits bekannten 2,4,6-Tris(phenyl)phenylliganden (Triph) begonnen werden.

2.2.3 Darstellung von $(\text{Triph})_2\text{Ge}$

Die Reaktion von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ Dioxan mit zwei Äquivalenten $(\text{Triph})\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2$ in Diethylether bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ergibt nach Extraktion mit Toluol ein rotoranges, glasartiges $(\text{Triph})_2\text{Ge}$ mit einer Ausbeute von 98%.



Der erhaltene Feststoff wird beim Abkühlen auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ hellgelb (Thermochromie). Das Produkt ist in aromatischen Lösungsmitteln und THF gut, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Pentan jedoch praktisch unlöslich. Eine kristalline Phase wurde bisher nicht beobachtet. Beim Abkühlen von Lösungen erhält man lediglich Pulver, bei langsamem Abkondensieren des Lösungsmittels entstehen nur glasartige Feststoffe.

Das Ergebnis der Elementaranalyse für Kohlenstoff und Wasserstoff stimmt befriedigend mit den berechneten Werten überein. Das ^1H -NMR-Spektrum ist wenig charakteristisch und zeigt eine Überlagerung von Signalen im Aromatenbereich von 6.5 bis 7.8 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten die beiden an das Germaniumatom gebundenen C-Atome bei 162.7 ppm auf. Die übrigen Signale fallen zusammen und können nicht eindeutig zugeordnet werden.

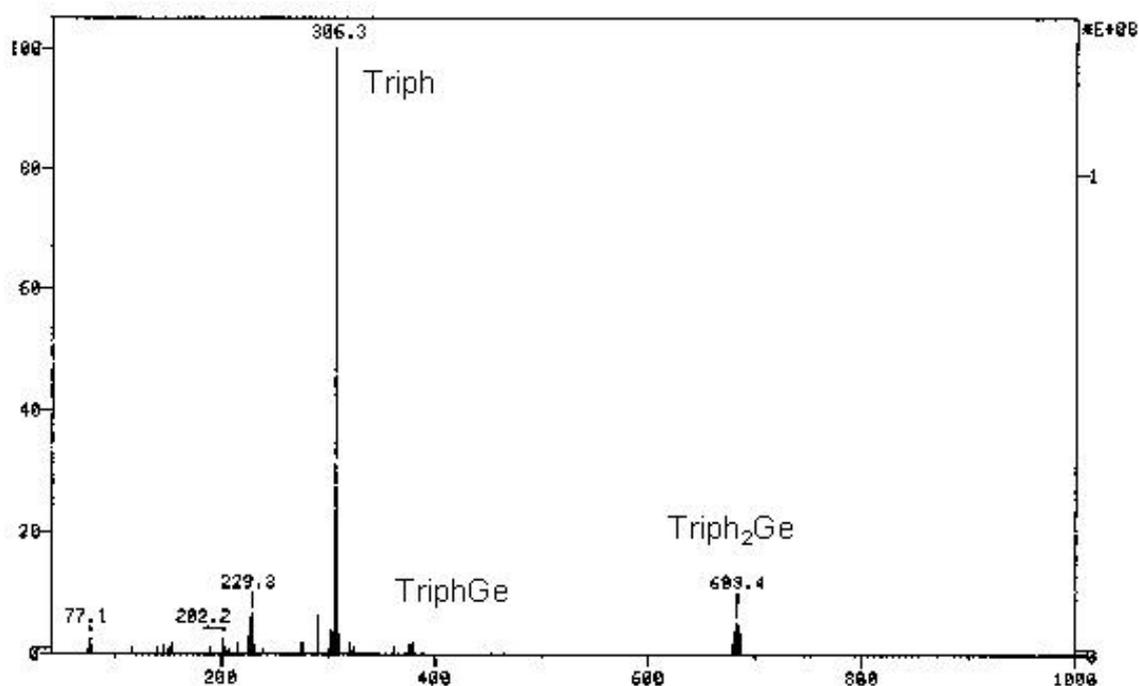


Abbildung C8: CI-Massenspektrum von Triph_2Ge

Die Konstitution der Verbindung kann mit Hilfe der CI-Massenspektrometrie bewiesen werden. Ausgehend vom Mutterionenpeak mit $m/z = 683.4$ wird einer der beiden Triph-Reste abgespalten, was zu den Fragmentionen TriphGe^+ mit $m/z = 378.4$ und Triph^+ mit $m/z = 306.3$ führt.

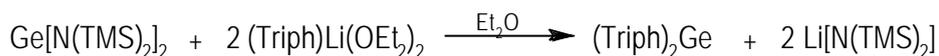
Aus Lösungen des Rohproduktes in aromatischen Lösungsmitteln fällt in einigen Fällen eine geringe Menge eines farblosen Niederschlag aus, bei dem es sich um LiCl handelt. Es ist

anzunehmen, daß das Germylen teilweise im Gleichgewicht mit einem Germanit $\text{Li}[(\text{Triph})_2\text{GeCl}]$ vorliegt.



Als Hinweis darauf kann auch gelten, daß in einigen CI-Massenspektren des Rohprodukts das Fragmentation $\text{Triph}_2\text{GeCl}^+$ beobachtet wird, das aus dem Anion durch Redoxreaktion mit dem Ionisationsgas entstanden ist. Die Anwesenheit von Nucleophilen wie Cl ist im Hinblick auf die nachfolgende Oxidationsreaktion nicht erwünscht, da dadurch Nebenreaktionen katalysiert werden könnten (siehe Kapitel B2.3.3.3).

Das Problem läßt sich durch Verwendung des Edukts $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$, das bereits erfolgreich bei der Synthese von $\text{Ge}[\text{CH}(\text{TMS})_2]_2$ eingesetzt wurde (siehe Kapitel B1.2.3.1.), beheben. Das Amidanion $[\text{N}(\text{TMS})_2]^-$ sollte aus sterischen Gründen nicht an das entstehende Germylen koordinieren.

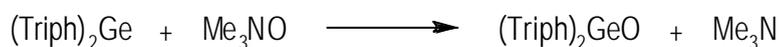


Die Abtrennung des Nebenprodukts $\text{Li}[\text{N}(\text{TMS})_2]$ erfolgt durch Extraktion mit Alkanen wie Pentan, in denen das Germylen eine erheblich geringere Löslichkeit aufweist. Zurück bleibt das Produkt in Form eines orangefarbenen Feststoffs mit einer Ausbeute von 87 %.

In der Hoffnung auf Cokristallisation mit einem geeigneten Lösungsmittel wurden auch mit diesem Präparat weitere Kristallisationsansätze in Benzol, Mesitylen und den verschiedenen Xylenen unternommen. Es konnte aber kein einkristallines Material erhalten werden.

2.2.4 Umsetzung von Triph_2Ge mit Me_3NO

Die Reaktion des bei der Darstellung von Triph_2Ge erhaltenen Rohprodukts mit einer äquimolaren Menge Me_3NO in THF bei Raumtemperatur ergibt nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile einen gelben, pulvrigen Feststoff.



Bisher konnte weder durch Einengen noch durch Abkühlen der Lösungen eine kristalline Phase erhalten werden. Die Verbindung ist feuchtigkeitsempfindlich. Das Ergebnis der Elementaranalyse für Kohlenstoff und Wasserstoff stimmt befriedigend mit den berechneten Werten überein. Ein geringer Stickstoffgehalt zeigt, daß das Produkt nicht in reiner Form erhalten wurde. Das ^1H -NMR-Spektrum unterscheidet sich kaum von dem des Edukts. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die beiden direkt an das Germaniumatom gebundenen Kohlenstoffatome bei 168.8 ppm vertreten. Die Tieffeldverschiebung um 6 ppm im Vergleich zum Edukt ist ein Hinweis auf einen weiteren elektronegativen Substituenten am Germaniumatom. Die zahlreichen übrigen Signale im Aromatenbereich sind uncharakteristisch.

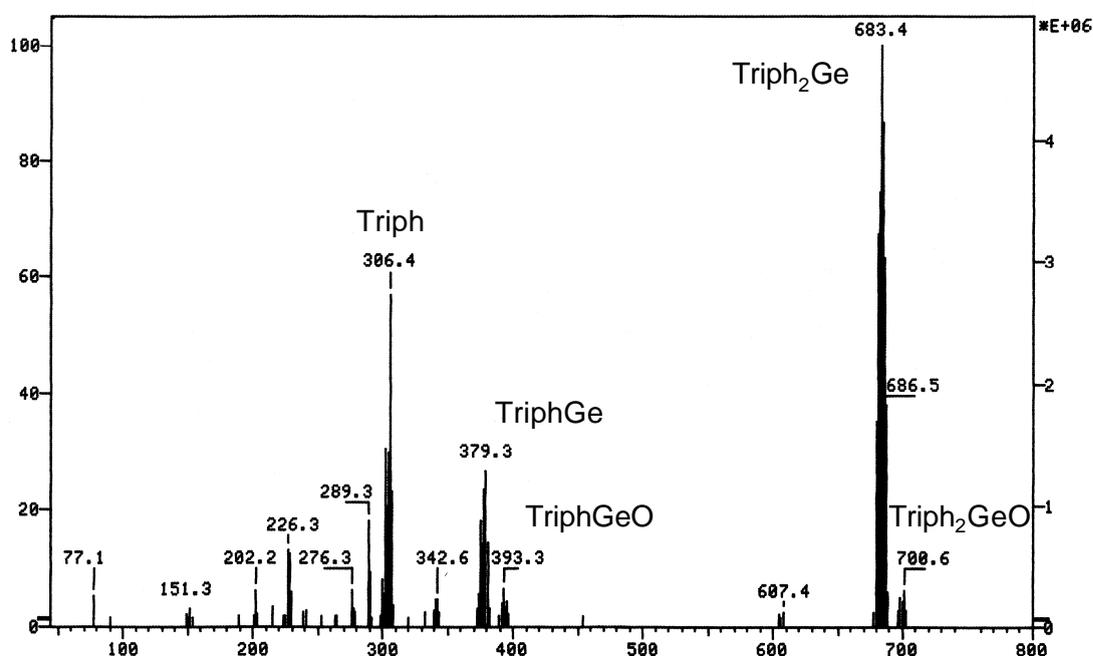


Abbildung C9: CI-Massenspektrum des Oxidationsprodukts

Das CI-Massenspektrums des Produkts liefert weitere wichtige Hinweise auf die Konstitution (Abbildung C9). Das Massenspektrum zeigt den Mutterionenpeak $\text{Triph}_2\text{GeO}^+$ mit $m/z = 700.6$, der zugleich der Peak mit dem größten detektierten m/z -Wert ist. Das Produkt ist also in der Gasphase monomer. Der Peak zeigt das Germanium-Isotopenmuster (siehe Abbildung C10).

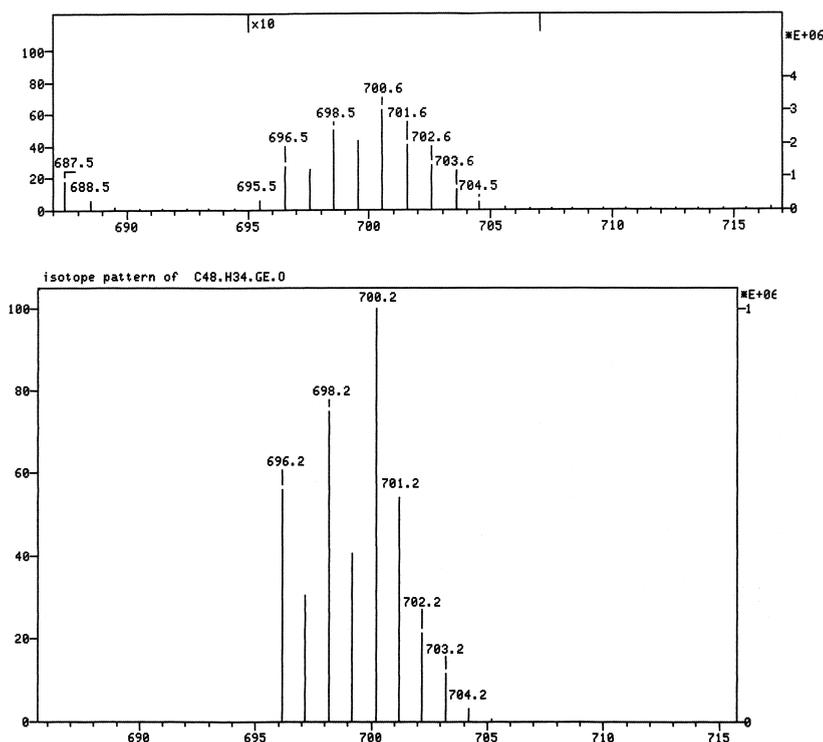


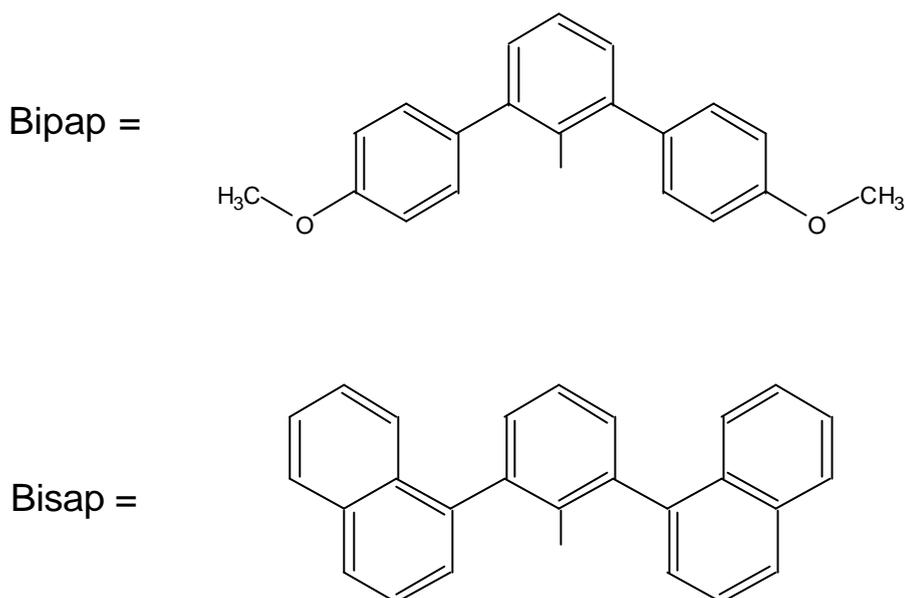
Abbildung C10: Isotopenmuster des Molekülpeaks von Triph_2GeO , oben: gemessen; unten: berechnet

Der Basispeak des Spektrums $m/z = 683.4$ ($\text{Triph}_2\text{Ge}^+$) kann durch die Abspaltung eines Sauerstoffatoms erklärt werden. Möglich ist auch eine Zersetzung, die bereits bei der Verdampfung der Probe erfolgt sein könnte. Unwahrscheinlich ist dagegen, daß es sich um ein Edukt/Produkt-Gemisch handelt, da im ^{13}C -NMR-Spektrum das Signal des Germylens bei 162.7 ppm fehlt. Die Abspaltung jeweils eines Triph-Substituenten führt zu den Fragmentationen TriphGeO^+ mit $m/z = 393.3$ bzw. TriphGe^+ mit $m/z = 379.3$. Das entsprechende Fragmentation Triph^+ mit $m/z = 306.4$ besitzt eine entsprechend hohe Intensität.

Die IR-Spektroskopie vermag in diesem Fall keine Information über den Bindungszustand des Sauerstoffatoms am Germanium zu liefern, da die erwartete $\text{Ge}=\text{O}$ Valenzschwingung $\nu = 942\text{ cm}^{-1}$ (berechnet für $\text{H}_2\text{GeO}^{[15]}$) in dem selben Spektralbereich auftritt wie aromatische $\nu\text{ C}=\text{C}$ und $\delta\text{ C-H}$ in plane Schwingungen. Ein eindeutiger Beweis für die Existenz der $\text{Ge}=\text{O}$ Doppelbindung kann also nicht erbracht werden, solange keine Röntgenstrukturanalyse vorliegt.

2.2.5 Synthese neuer *m*-Terphenylliganden

Die Arbeiten mit dem Triph-Liganden haben erste wichtige Indizien für die Existenz eines Germanons geliefert. Die Verbindungen waren jedoch schwer zu reinigen und es konnten keine Kristalle erhalten werden, was die analytischen Untersuchungen erschwerte. Weitere erfolgversprechende Ligandsysteme, die den in Kapitel C2.2.2 gestellten Anforderungen genügen, sollten Terphenylliganden sein, die *p*-Anisyl- bzw. *a*-Naphthylsubstituenten tragen.

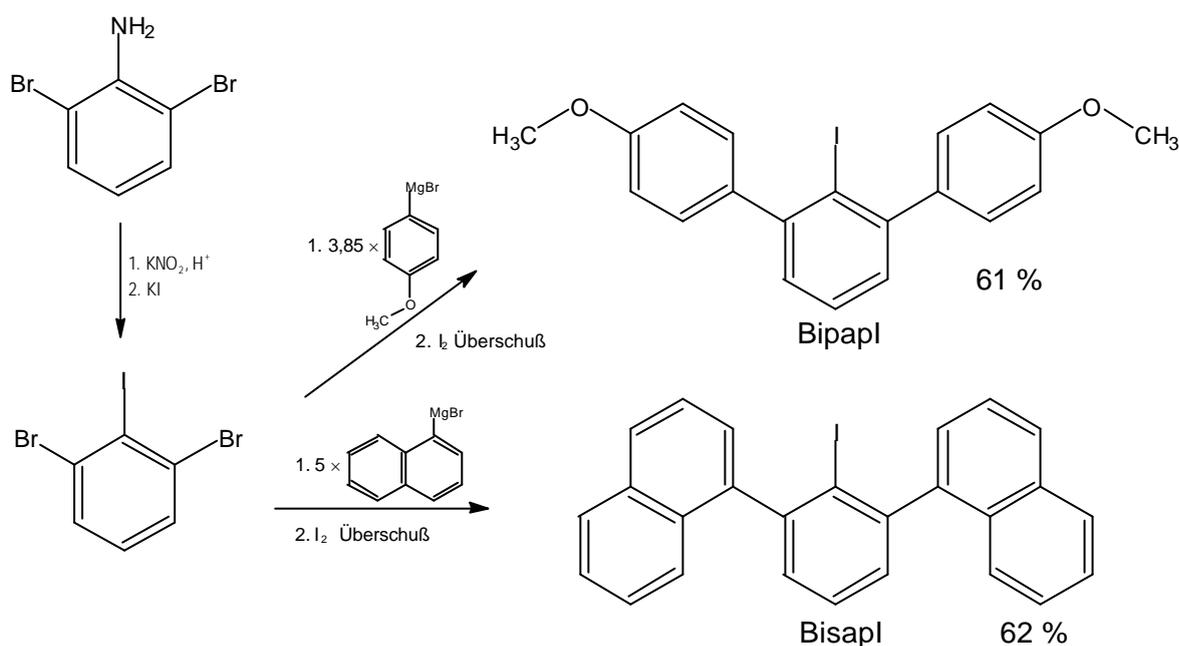


Der 2,6-**Bis**(*p*-anisyl)phenylligand (Bipap) ist sterisch ähnlich anspruchsvoll wie der (Triph)-ligand. Durch die Methoxygruppen sollte die Löslichkeit in aromatischen Solventien verringert und damit die Kristallisation erleichtert werden. Die Methylgruppen wären weit genug von der Bindungsstelle zum Germaniumatom entfernt um keine Insertion- oder Umlagerungsreaktion auslösen zu können. Vorteilhaft wäre weiter, daß mit den Methoxygruppen eine hilfreiche NMR-Sonde zur Verfügung steht, welche die Analyse der Reinheit der entsprechenden Derivate mittels NMR-Spektroskopie ermöglicht. Das Kopplungsmuster im ^1H -NMR-Spektrum wird auch im aromatischen Verschiebungsbereich durch die Substituentenverteilung vereinfacht; für die Protonen der *p*-Anisylreste erwartet man zwei Dubletts, für die Wasserstoffatome der zentralen Phenylgruppe symmetriebedingt nur ein Dublett und ein Triplett.

Das 2,6-**Bis**(*a*-naphthyl)phenylsystem (Bisap) ist vergleichsweise sterisch wesentlich anspruchsvoller. Durch nucleophile Angriffe eingeleitete intramolekulare Umlagerungen sind

weitgehend ausgeschlossen (siehe Kapitel B2.3.3.3). Diese Vorteile sollten die Nachteile komplexerer Spektren kompensieren und die Produkte zu attraktiven Modellverbindungen machen.

2.2.5.1 Synthese von 2,6-Bis-(*p*-anisyl)-1-iodbenzol und 2,6-Bis-(*a*'-naphthyl)-1-iodbenzol



Zunächst wird in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[142] die Vorstufe 2,6-Dibrom-1-iodbenzol aus 2,6-Dibromanilin durch eine Sandmeyer-Reaktion synthetisiert (siehe Kapitel B4.2.1). Das zunächst erhaltene, rote Rohprodukt enthält gemäß GC-MS-analytischen Untersuchungen noch einige Prozent des Edukts Dibromanilin, die durch Umkristallisieren aus Isopropanol entfernt werden können. Daneben bildet sich in geringer Menge ein roter Farbstoff (vermutlich ein Azofarbstoff), der nicht durch Adsorption an Aktivkohle oder Kieselgel entfernt werden kann. Nur durch wiederholtes Umkristallisieren aus Isopropanol läßt sich auch diese Verunreinigung nach und nach abtrennen.

Die nachfolgende Umsetzung mit Arylgrignardreagenz erfordert die Abwesenheit von protischen Stoffen wie Isopropanol im Edukt. Es gelingt durch langes Evakuieren aber auch nicht, das so gewonnene 2,6-Dibrom-1-iodanilin vollständig von Isopropanol zu befreien. Deshalb treten bei der nachfolgenden Umsetzung neben dem gewünschten Produkt ArI ($\text{Ar} =$

Bisap, Bipap) bis zu 20 % des Protolyseprodukts ArH auf. Das Problem kann dadurch behoben werden, daß man das 2,6-Dibrom-1-iodbenzol in trockenem THF aufnimmt. Beim Entfernen des THF im Vakuum wird auch das zuvor als Mutterlauge in den Kristallen eingeschlossene Isopropanol freigesetzt. Die Elementaranalyse des gereinigten Produkts für die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff stimmt ausgezeichnet mit den berechneten Werten überein. Für 2,6-Dibrom-1-iodbenzol waren bisher keine spektroskopischen Daten bekannt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man für die beiden *meta*-ständigen Protonen und das *para*-ständige Wasserstoffatom eine Kopplungskonstante von 7.8 Hz für ein Dublett bei 6.92 ppm bzw. ein Triplett bei 6.12 ppm. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird das an das Iodatombundene Kohlenstoffatom bei 96.8 ppm beobachtet, während die benachbarten bromsubstituierten Kohlenstoffatome eine chemische Verschiebung von 131.5 ppm aufweisen. Die *meta*- und *para*-ständigen Kohlenstoffatome haben fast die gleichen chemischen Verschiebungen (131.0 bzw. 130.1 ppm). Der Molekülpeak tritt im EI-Massenspektrum bei $m/z = 362$ auf. Vom Molekülion werden sukzessive das Iod- sowie die beiden Bromatome abgespalten, was zu Fragmentationen mit $m/z = 235$, 155 und 75 führt.

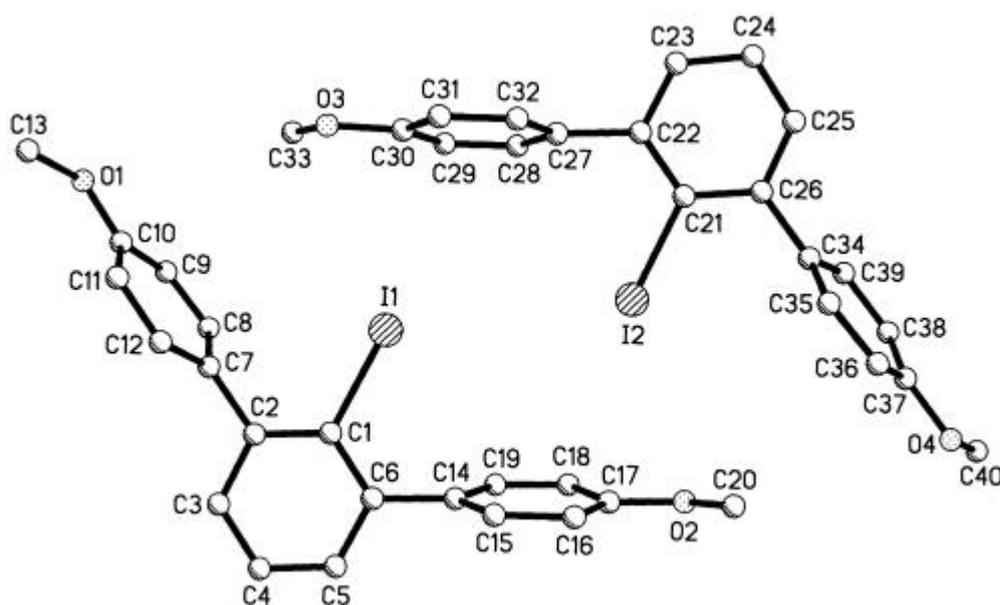


Abbildung C10: Kristallstruktur von BipapI

Das 2,6-Dibrom-1-iodanilin wird mit 3.5 Äquivalenten *p*-Anisylmagnesiumbromid bzw. 7.3 Äquivalenten α -Naphthylmagnesiumbromid in THF umgesetzt. Durch Quenchen der Reaktionen mit einem Überschuß an Iod erhält man Gemische aus *p*-Iodanisol und BipapI

bzw. 1-Iodnaphthalin und BisapI. Während das *p*-Iodanisol durch Vakuumdestillation weitgehend abgetrennt werden kann, ist das Entfernen von 1-Iodnaphthalin nur mit Vakuumsublimation möglich. Zur Isolation des BipapI genügt es, das erhaltene Rohprodukt aus einem 3:1-Gemisch von Isopropanol und Toluol umzukristallisieren. Dabei fallen nadelförmige Einkristalle der Verbindung an. Diese gehören dem monoklinen Kristallsystem $P2_1/c$ an und enthalten acht Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Moleküle treten in zwei verschiedenen Einbaulagen auf (siehe Abbildung C10), verhalten sich aber zueinander fast deckungsgleich. Die Kohlenstoff-Iod-Abstände liegen mit 2.118 (C1-I1) bzw. 2.102 Å (C21-I2) in der für Iodaromaten normalen Größenordnung. Da eine Verfeinerung der Struktur nicht möglich war, sind sie jedoch nicht sehr exakt.

BisapI wird gereinigt, indem man das entsprechende Rohprodukt zuerst aus einem 2:1-Gemisch aus Isopropanol und Toluol und danach ein zweites Mal aus reinem Toluol umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle enthalten ein halbes Äquivalent Toluol pro Formeleinheit, das durch mehrstündiges Erhitzen auf 100°C bei 0.05 mbar vollständig entfernt werden kann.

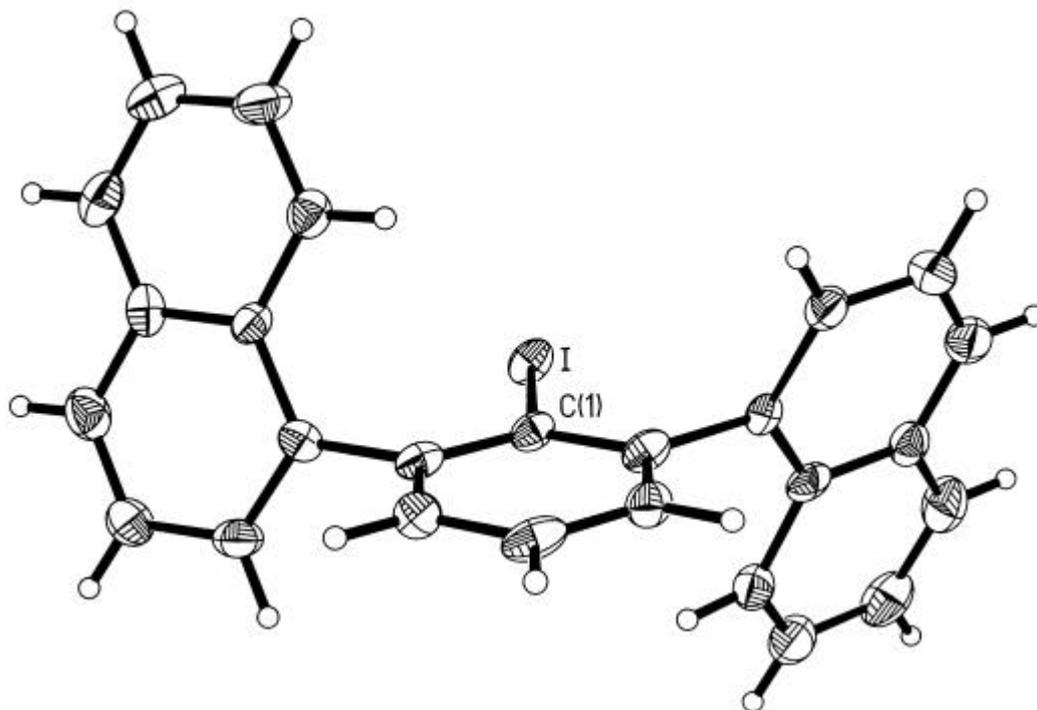


Abbildung C11: Kristallstruktur von BisapI

Auch von BisapI-0.5 Toluol konnten röntgenfähige Einkristalle erhalten werden. Abbildung C11 zeigt die Strukturlösung. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Eine endgültige Verfeinerung war aufgrund der Fehlordnung der Lösungsmittelmoleküle nicht möglich. Der Kohlenstoff-Iod-Abstand liegt mit $2.105(4)$ Å in der gleichen Größenordnung wie bei BipapI.

Die Elementaranalysen für Kohlenstoff und Wasserstoff von BipapI und BisapI zeigen gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Auch die spektroskopischen Daten stehen in Einklang mit den erwarteten Konstitutionen der beiden Verbindungen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von BipapI ist erwartungsgemäß sehr einfach. Die Singulettresonanz der beiden Methoxygruppen besitzt eine chemische Verschiebung von 3.30 ppm. Die beiden Dubletts der aromatischen Protonen der *p*-Anisylgruppe treten bei 6.80 und 7.27 ppm auf. Die drei benachbarten Protonen des zentralen Phenylrings zeigen eine Aufspaltung in ein Triplet bei 7.03 ppm und ein Dublett bei 7.12 ppm. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum treten die Signale der beiden Methoxykohlenstoffatome bei 55.0 ppm auf. Das an das Iodatombesetzte Kohlenstoffatom weist die für aromatische, iodsubstituierte Kohlenstoffatome typische Hochfeldverschiebung auf 106.0 ppm auf. Die beiden benachbarten, quartären Kohlenstoffatome des zentralen Phenylrings sind dagegen bei 148.8 ppm auffällig weit tieffeldverschoben. Die in *m*- und *p*-Position zum Iodatombesetzten Kohlenstoffatome besitzen chemische Verschiebungen von 129.2 bzw. 127.8 ppm. Die an die Methoxygruppe koordinierten Kohlenstoffatome sind mit 159.8 ppm am weitesten tieffeldverschoben, während das Signal der anderen quartären Kohlenstoffatome der *p*-Anisylgruppen bei 139.0 ppm detektiert wird. Die *o*'- und *m*'-ständigen Kohlenstoffatome ergeben Resonanzen bei 131.2 bzw. 113.9 ppm.

Im EI-Massenspektrum von BipapI ist der Molekülpeak mit $m/z = 416$ auch der Basispeak des Spektrums. Die Abspaltung des Iodatoms führt zu einem Ion mit $m/z = 298$. Weitere davon ausgehende Abspaltungen einer Methylgruppe oder einer Methoxygruppe führen zu Fragmentationen mit $m/z = 274$ bzw. 258. Das Ion mit $m/z = 202$ ist aus der Abspaltung der beiden Anisylreste vom Molekülion hervorgegangen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von BisapI ist sehr komplex durch die Überlagerung zahlreicher Signale miteinander gekoppelter Protonen im Aromatenbereich zwischen 7.06 und 7.40 ppm. Informationsreicher ist das zugehörige $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum. Das mit dem Iodatombesetzte Kohlenstoffatom ist mit 107.3 ppm am weitesten hochfeldverschoben. Die wasserstofffreien Kohlenstoffatome zwischen Phenyl- und Naphthylgruppen zeigen Resonanzen bei 147.3 und 143.7 ppm. Charakteristisch sind weiter die chemischen

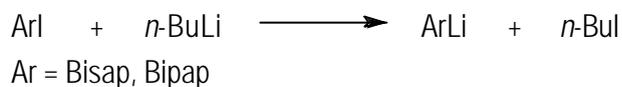
Verschiebungen der *m*- und *p*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppe bei 129.9 und 128.6 ppm sowie die der mittleren Kohlenstoffatome der Naphthylgruppe bei 132.2 und 134.2 ppm.

Ein weiterer Konstitutionsbeweis ist das EI-Massenspektrum des Produkts. Ausgehend vom Molekülpeak mit $m/z = 456$ wird ein Iodatome abgespalten, was zu dem Fragmentation mit $m/z = 329$ führt. Die davon ausgehende Abspaltung eines Naphthylrests führt zu Fragmenten mit $m/z = 202$ und $m/z = 127$ (Naph). Zusätzlich wird ein doppelt positiv geladener Molekülpeak mit $m/z = 163$ detektiert.

Ein in KBr aufgenommenes Infrarotspektrum zeigt die Kohlenstoff-Iod-Valenzschwingung bei 1010 cm^{-1} . Die aromatischen Wasserstoffvalenzschwingungen treten um 3044 cm^{-1} auf. C-C-Valenzschwingungen der Ringe absorbieren bei 1591 , 1580 und 1507 cm^{-1} .

2.2.5.2 Darstellung von BipapLi und BisapLi

Die Synthese der Verbindungen erfolgt über die Metathesereaktion von BipapI bzw. BisapI mit *n*-BuLi in einem Gemisch aus Diethylether und Hexan.



Da die Lithiumsalze zur Darstellung von Germylenen dienen sollen, können die anfallenden Lösungen nicht direkt eingesetzt werden. Um die als Folgereaktion mögliche Insertion der Germylene in die Kohlenstoff-Iod-Bindung des 1-Iodbutans zu vermeiden, ist es erforderlich, die Lithiumsalze in reiner Form zu isolieren. Dies erfolgt mittels Kristallisation durch Abkühlen der Lösungen auf -35 °C und nachfolgendes Waschen der Kristalle mit Pentan. Wird die Lithiierung bei Raumtemperatur durchgeführt, so lassen sich stark übersättigte Lösungen der Lithiumsalze herstellen, während sich bei Reaktionsführung unter Kühlung (0 bis -78 °C) bei gleichen Konzentrationen sofort Suspensionen bilden, die beim Erwärmen auf Raumtemperatur nicht mehr aufklaren.

BipapLi \cdot 2 OEt $_2$ läßt sich auf die oben beschriebene Art und Weise mit einer Ausbeute von 83 % in Form hellgelber Kristalle isolieren. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Triplett- und Quartettsignale der mit einer Kopplungskonstanten von 7.3 Hz miteinander in Wechselwirkung stehenden Methyl- und Methylenprotonen der Diethylethermoleküle bei 1.09 bzw. 3.34 ppm. Das Singulettsignal der Methoxygruppen tritt bei 3.30 ppm auf. Die

Resonanzen der aromatischen Protonen der *p*-Anisylgruppen sind mit einer Kopplungskonstanten von 8.0 Hz zu Dubletts bei 6.79 und 7.45 ppm aufgespalten. Die in *meta*- und *para*-Position am zentralen Phenylring koordinierten Protonen werden als Dublett bzw. Triplet mit einer Kopplungskonstanten von 7.3 Hz und Verschiebungen von 7.43 bzw. 7.12 ppm detektiert. Im aliphatischen Verschiebungsbereich des ^{13}C -NMR-Spektrums findet man neben den Signalen der Methyl- und Methylengruppen der Diethylethermoleküle bei 15.3 und 65.8 ppm auch die Resonanz der Methoxygruppen bei 58.9 ppm. Im Aromatenbereich erscheint das Signal des an das Lithiumatom koordinierten Kohlenstoffatoms bei 176.9 ppm in dem für carbanionische Kohlenstoffatome von Aryllithiumverbindungen charakteristischen Verschiebungsbereich. Die beiden daran gebundenen *ortho*-Kohlenstoffatome des zentralen Phenylrings haben eine Verschiebung von 143.2 ppm. Die in *m*- und *p*-Position zum Lithiumatom befindlichen Kohlenstoffatome treten bei 126.6 bzw. 130.7 ppm auf. Bei 128.3 ($\text{C}_{2/6}$ '), 113.4 ($\text{C}_{3/5}$ '), 135.7 (C_1 ') und 159.2 (C_4 ') ppm werden die Signale der Kohlenstoffatome der *p*-Anisylringe gefunden.

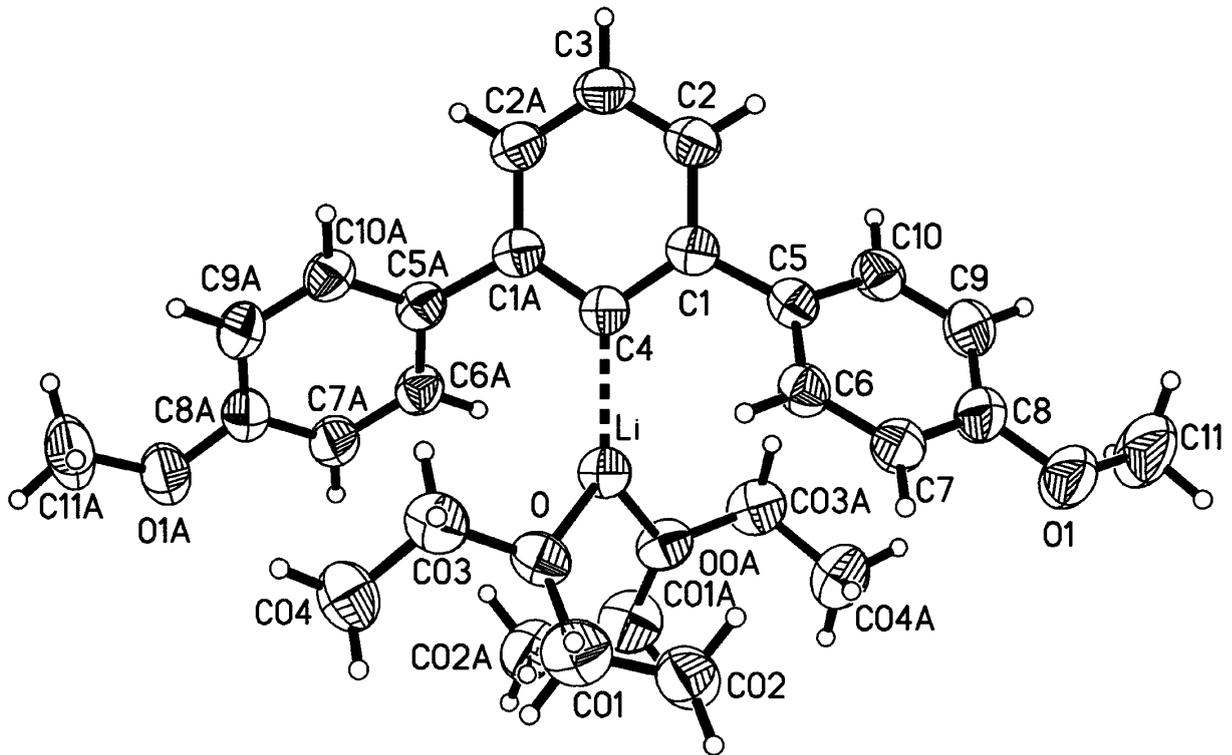


Abbildung C12: Kristallstruktur von BipapLi·2 OEt₂

Röntgenfähige Einkristalle konnten durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung der Verbindung in einem Gemisch aus Diethylether und Hexan auf -35 °C erhalten werden.

Die Verbindung $\text{BipapLi}\cdot 2\text{ OEt}_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten und acht Molekülen Diethylether in der Elementarzelle. Die Verbindung ist ein Vertreter der monomeren Lithiumarylverbindungen mit diskreten Molekülen von $\text{BipapLi}\cdot 2\text{ OEt}_2$ ohne intermolekulare sub-van der Waals Kontakte. Das Lithiumatom befindet sich – ebenso wie bei den anderen bereits bekannten Verbindungen des Typs Aryllithiumbis(diethylether) – in einer trigonal planaren Koordinationssphäre und liegt auf einer C_2 -Symmetrieachse des Moleküls, die durch die Positionen des Lithiumatoms und des C(4)-Atoms definiert ist.

Der Li-C(4)-Bindungsabstand ist mit $2.128(4)\text{ Å}$ länger als der der analogen Verbindungen (2,6-Diphenylphenyl)lithium-bis(diethylether) mit $2.106(9)\text{ Å}$ und (2,4,6-Triphenylphenyl)-lithium-bis(diethylether) mit $2.08(2)\text{ Å}$, was für eine etwas höhere Polarität der Li-C(4)-Bindung im neuen $\text{BipapLi}\cdot 2\text{ OEt}_2$ spricht.

Tabelle C7: Ausgewählte Strukturparameter von $\text{BipapLi}\cdot 2\text{ OEt}_2$ und analogen Verbindungen des Typs Aryllithium-bis(diethylether)

Verbindung	Li-C [Å]	Li-O [Å]	C _i -C _o [Å]	C _o -C _i -C _o [°]
$(\text{Bipap})\text{Li}\cdot 2\text{ OEt}_2$	2.128(4)	1.954(2)	1.416(2)	114.03(19)
$(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Li}\cdot 2\text{ OEt}_2^{[147]}$		1.954(18)	1.418(12)	111.7(7)
	2.106(9)	1.971(18)	1.429(12)	
$(2,6\text{-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}\cdot 2\text{ OEt}_2^{[148]}$	2.08(2)	1.943(5)	1.413(5)	114.97(5)

Die Abstände zwischen dem Lithiumzentrum und den Sauerstoffatomen der beiden Diethylethermoleküle betragen $1.954(2)\text{ Å}$ und liegen damit in der erwarteten Größenordnung. Als Zeichen für den carbanionischen Charakter des *ipso*-Kohlenstoffatoms weist der zentrale Phenylring Abweichungen von der idealen hexagonalen Geometrie auf. Die Bindungen zwischen dem *ipso*-Kohlenstoffatom und den beiden *ortho*-Kohlenstoffatomen sind mit $1.416(2)\text{ Å}$ länger als die übrigen Bindungen im Ring mit $1.398(2)$ und $1.383(2)\text{ Å}$. Auffällig ist auch, daß der C-C-C-Bindungswinkel am *ipso*-Kohlenstoffatom mit $114.03(19)^\circ$ kleiner ist als die internen Bindungswinkel an den anderen Kohlenstoffatomen, die sich im Bereich von

119.2(2) bis 123.18(16)° bewegen. Diese geometrischen Abweichungen werden durch die Verschiebung des *ipso*-Kohlenstoffatoms in Richtung des Lithiumatoms hervorgerufen, was für den ionischen Charakter der Li-C-Bindung charakteristisch ist. Diese strukturellen Effekte treten auch bei den literaturbekannten Lithiumarylen auf (siehe Tabelle C7).

BipapLi₂ OEt₂ kristallisiert aus einem Gemisch aus Diethylether und Hexan in Form hellgelber Nadeln und kann auf diese Art und Weise mit einer Ausbeute von 88% rein dargestellt werden. Die Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet. Die Integralverhältnisse im ¹H-NMR-Spektrum lassen darauf schließen, daß die Substanz – ebenso wie BisapLi – mit zwei Molekülen Diethylether pro Formeleinheit kristallisiert. Das Triplett der Methylprotonen des Diethylethers erscheint bei 1.17 ppm, das Quartett der Methylenprotonen bei 3.49 ppm. Die zugehörige Kopplungskonstante beträgt 7.1 Hz.

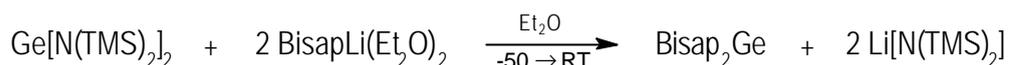
Die 17 aromatischen Wasserstoffatome ergeben im Verschiebungsbereich von 7.21 bis 8.22 ppm komplizierte Kopplungsmuster.

Im ¹³C-NMR-Spektrum beträgt die chemische Verschiebung des anionischen *ipso*-Kohlenstoffatoms 175.3 ppm. Die beiden benachbarten Kohlenstoffatome werden bei 144.2 ppm beobachtet und die zwei *ipso*-Kohlenstoffatome der beiden Naphthylgruppen bei 141.9 ppm. Die Verschiebungen der übrigen Signale im Aromatenbereich entsprechen ungefähr den Resonanzen des Edukts BisapI. Die Signale der Methyl- und Methylengruppen der beiden Diethylethermoleküle treten bei 15.3 bzw. 65.9 ppm auf.

2.2.6 Synthese und Struktur von Bisap₂Ge

Die Verwendung des im Vergleich zum Bipap-Liganden sterisch anspruchsvolleren Bisap-Liganden erschien aussichtsreicher für ein zur Synthese eines stabilen Germanons geeignetes Germylenmolekül. Deshalb sollte zunächst ein mit zwei Bisap-Liganden symmetrisch substituiertes Germylen synthetisiert werden.

Die Darstellung der Verbindung erfolgt analog zur Synthese von (Triph)₂Ge aus (Triph)Li und Ge[N(TMS)₂]₂ (siehe Kap.C2.2.3). Die Umsetzung von Ge[N(TMS)₂]₂ mit zwei Äquivalenten BisapLi in Diethylether bei niedrigen Temperaturen liefert nach Entfernung des Lösungsmittels einen roten Rückstand. Das Nebenprodukt Li[N(TMS)₂] wird durch Waschen mit Pentan entfernt.



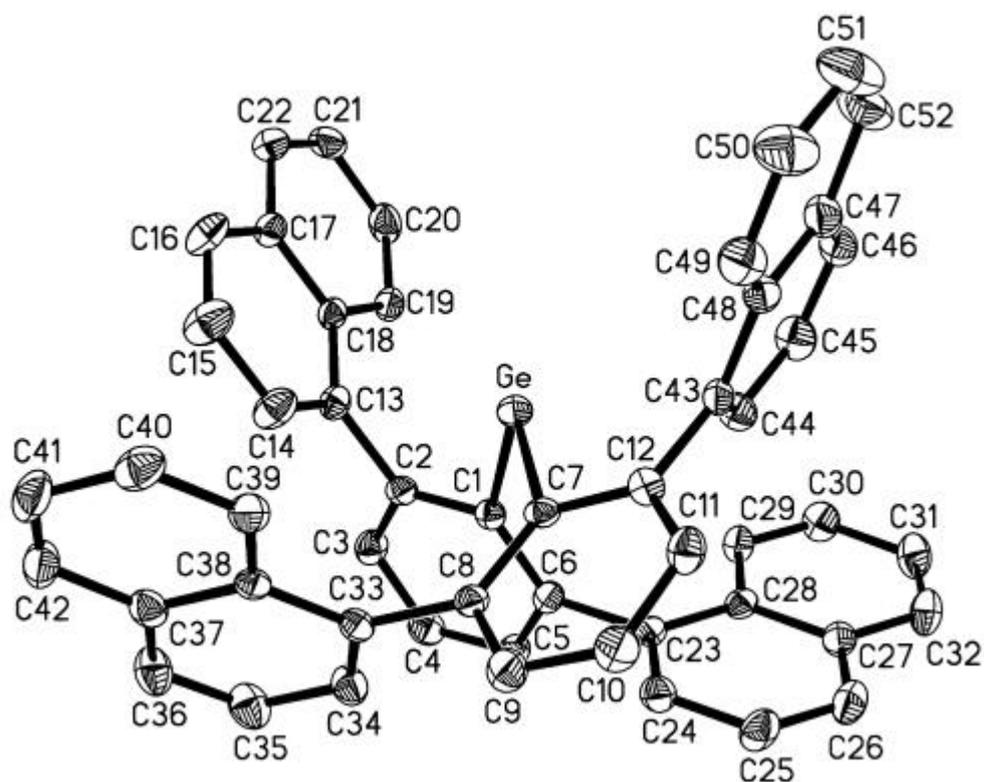
Die Isolierung von reinem $\text{Bisap}_2\text{Ge} \cdot 2 \text{OEt}_2$ in Form dunkelroter, nadelförmiger Kristalle mit einer Ausbeute von 35 % gelingt durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus Diethylether.

Die Verfeinerung der Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung ist aufgrund der starken Fehlordnung der beiden Lösungsmittelmoleküle nicht voll zufriedenstellend. Die vorläufige Strukturlösung zeigt jedoch, daß im Gitter keines der Diethylethermoleküle an das Germaniumatom koordiniert ist.

Für die Röntgenstrukturanalyse besser geeignete Einkristalle können durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung des Germylens in einem 1:1 Gemisch aus Benzol und *n*-Octan auf 0 °C erhalten werden. Auf diese Art wird die Verbindung auch mit einer Ausbeute von 32% aus dem Rohprodukt zugänglich. Das Germylen kristallisiert zusammen mit einem Molekül Benzol pro Formeleinheit in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle enthält je vier Germylen- und Benzolmoleküle.

Tabelle C8: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] von Bisap_2Ge

Ge-C1	2.030(3)	C1-Ge1-C7	102.72(9)
Ge-C7	2.036(3)	C2-C1-Ge	111.4(2)
C1-C2	1.405(4)	C6-C1-Ge	131.1(2)
C2-C3	1.394(4)	C12-C7-Ge	112.4(2)
C3-C4	1.394(5)	C8-C7-Ge	129.2(2)
C4-C5	1.384(4)	C2-C1-C6	117.6(3)
C5-C6	1.395(4)	C3-C2-C1	121.9(3)
C1-C6	1.415(4)	C2-C3-C4	119.5(3)
C7-C8	1.410(4)	C5-C4-C3	119.4(3)
C8-C9	1.392(4)	C4-C5-C6	121.5(3)
C9-C10	1.386(4)	C5-C6-C1	119.9(3)
C10-C11	1.389(5)	C12-C7-C8	118.3(3)
C11-C12	1.396(4)	C9-C8-C7	119.4(3)
C12-C7	1.406(4)	C10-C9-C8	121.9(3)
C2-C13	1.506(4)	C9-C10-C11	119.2(3)
C6-C23	1.501(4)	C10-C11-C12	119.8(3)
C8-C33	1.502(4)	C11-C12-C7	121.3(3)
C12-C43	1.491(4)		

Abbildung C13: Festkörperstruktur von Bisap₂Ge

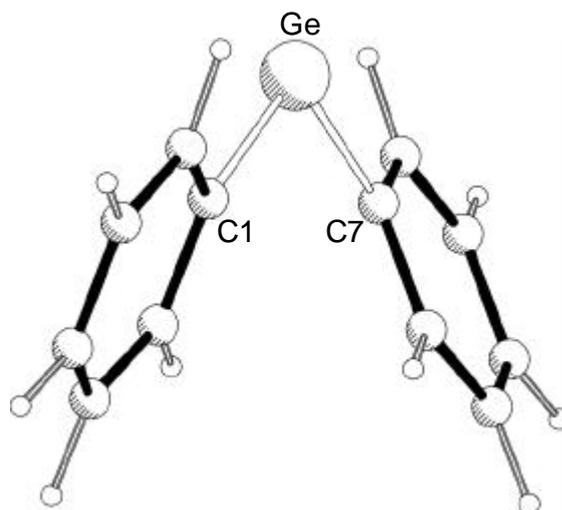
Das Germylen liegt in diesen Kristallen in Form monomerer Einheiten vor, zwischen welchen keine sub-van der Waals Kontakte auftreten. Die Ge-C-Bindungen sind mit 2.036(2) und 2.030(2) Å etwa genauso lang wie bei den bereits bekannten Dialkyl- und Diarylgermylenen. Der Bindungswinkel am Germaniumzentrum beträgt nur 102.72(9)°. Dies ist der kleinste Wert, der bei Diarylgermylenen bisher im Festkörper beobachtet wurde. Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]germanium(II) mit einem entsprechenden Bindungswinkel von 99.95° kann nur bedingt für einen Vergleich herangezogen werden, da zusätzliche Ge-F-Wechselwirkungen eine Rolle spielen (siehe Kapitel B1.2.3.2.1). Das Produkt erweist sich als ein nahezu spannungsfreies Germylen. Es enthält keinerlei Alkylgruppen und ist damit auch das erste „reine“ Diarylgermylen.

Die Summen der Innenwinkel der an das Germaniumatom koordinierten Phenylringe liegen mit 719.8° (C1-Ring) und 719.9° (C7-Ring) nahe an dem idealen Wert von 720° für ein regelmäßiges, planares Sechseck. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß keine große sterische Spannung im Molekül herrscht. Dementsprechend liegt auch das Germaniumatom in den Ebenen dieser beiden Ringe; die Summen der Bindungswinkel um C1 und C7 betragen 360.1° bzw. 359.9°.

Tabelle C9: Vergleich ausgewählter Strukturparameter von Bisap₂Ge (Meßwerte) und Ph₂Ge (B3LYP)

	Bisap ₂ Ge	Ph ₂ Ge/ B3LYP
Ge-C(1) [Å]	2.036(2)	2.006
Ge-C(7) [Å]	2.030(2)	2.006
C(1)-Ge-C(7) [°]	102.72(9)	101.60
Torsion (Ph,Ph) [°]	76.74	47.22

Ein Vergleich der Strukturdaten mit den Ergebnissen einer *ab initio* Rechnung von Diphenylgermylen auf B3LYP-Niveau liefert wichtige Hinweise auf den Einfluß elektronischer und sterischer Effekte auf die Struktur des Germylens. Die berechneten Ge-C-Bindungslängen von 2.006 Å decken sich innerhalb der Fehlergrenzen mit den für Bisap₂Ge gemessenen Werten. Auch der berechnete (101.60°) und der gemessene (102.72(9)°) Bindungswinkel am Germaniumatom stimmen innerhalb der Fehlerintervalle miteinander überein. Bisap₂Ge ist damit am Germaniumzentrum sterisch nicht stärker beeinträchtigt als Diphenylgermylen, das einfachste Diarylgermylen.

Abbildung C14: Auf B3LYP-Niveau berechnete Struktur von Ph₂Ge

Strukturelle Unterschiede werden nur beim Vergleich der Torsionswinkel zwischen den an die Germaniumzentren koordinierten Phenylringen erkennbar. Die zentralen Phenylringe sind in

Bisap₂Ge mit einem Torsionswinkel von 76.74° um fast 30° mehr gegeneinander verdreht als in Diphenylgermylen. Dies ist auf den Einfluß der Naphthylreste und/oder auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen.

Die Elementaranalyse für die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff stimmt gut mit den für die Zusammensetzung Bisap₂Ge·C₆H₆ berechneten Werten überein.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt im Aromatenbereich von 6.8 bis 8.2 ppm eine Vielzahl überlagerter Signale. Im ¹³C-NMR-Spektrum tritt das Signal der an das Germaniumatom koordinierten Kohlenstoffatome bei 168.6 ppm auf. Es erscheint damit im Vergleich zu den entsprechenden *ipso*-Kohlenstoffatomen in Mes*₂Ge (162.1 ppm), Triph₂Ge (162.7 ppm) und {C₆H₂-2,4,6-(CF₃)₃}₂Ge (165.3 ppm) deutlich tieffeldverschoben. Die Verschiebung ist mit der für {C₆H₂-2,6-Mes₂}₂Ge (169.6 ppm) gemessenen vergleichbar. Im ⁷³Ge-NMR-Spektrum des Germylens kann kein Signal beobachtet werden.

Der Mutterionenpeak wird im CI-Massenspektrum bei m/z = 732.3 detektiert. Die vom Molekülion ausgehende Abspaltung einer Bisap-Gruppe führt zu den Fragmentationen BisapGe⁺ mit m/z = 401.1 und Bisap⁺ mit m/z = 300.1. Letzteres bildet unter Abspaltung einer Naphthylgruppe ein Fragment mit m/z = 202.

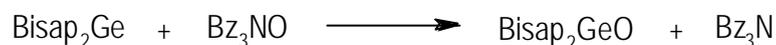
Das Infrarotspektrum der Verbindung zeigt zahlreiche aromatische Schwingungsbanden, die nicht im Einzelnen zugeordnet werden können. Wichtig ist, daß bei diesem Germylen im Bereich von 900 bis 1000 cm⁻¹, in welchem die Ge=O-Valenzschwingung erwartet wird, keine Absorptionen auftreten, was die analytische Identifizierung eines daraus hergestellten Germanons erleichtern sollte.

2.2.7 Oxidationsreaktionen mit Bisap₂Ge

Bei der geplanten Darstellung eines Germanons besteht die letzte Synthesestufe in der Oxidation des Germylens mit einem Sauerstoffdonor. Die Untersuchungen wurden zunächst mit bewährten Aminoxiden (siehe Kapitel B2.3.3.2, B2.3.3.3 und C2.2.4) begonnen und hatten auch die Erschließung neuer, zur Oxidation von Germylenen besser geeigneter Reagenzien zum Ziel.

2.2.7.1 Oxidationsreaktionen mit Tribenzylaminoxid

Wegen seiner guten Löslichkeit in organischen Solventien wurde zunächst Tribenzylaminoxid als Oxidationsmittel eingesetzt. Setzt man äquimolare Mengen von Bisap₂Ge und Bz₃NO in Benzol miteinander um, so kann man innerhalb von wenigen Minuten eine Entfärbung der zunächst roten Lösung beobachten. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man einen farblosen Feststoff.



Das Produkt kann aufgrund der ähnlichen Löslichkeiten in organischen Solventien nicht vom Nebenprodukt Tribenzylamin abgetrennt werden. Das FAB-Massenspektrum des Produktgemischs zeigt aber deutlich den Molekülpeak von Bisap₂GeO mit $m/z = 748.0$. Die zugehörigen Fragmente Bisap₂Ge, BisapGeO und BisapGe werden bei $m/z = 731.9$, 415.4 bzw. 401.3 detektiert. Der Molekülpeak von Tribenzylamin tritt bei $m/z = 286.4$ auf. Im ¹H-NMR-Spektrum läßt sich das Produkt Tribenzylamin anhand der Resonanz seiner Methylengruppen bei 3.45 ppm nachweisen. Die übrigen Protonen des Produktgemischs werden im Aromatenbereich zwischen 6.5 und 8.0 ppm in Form eines nicht aufgelösten, breiten Multipletts beobachtet.

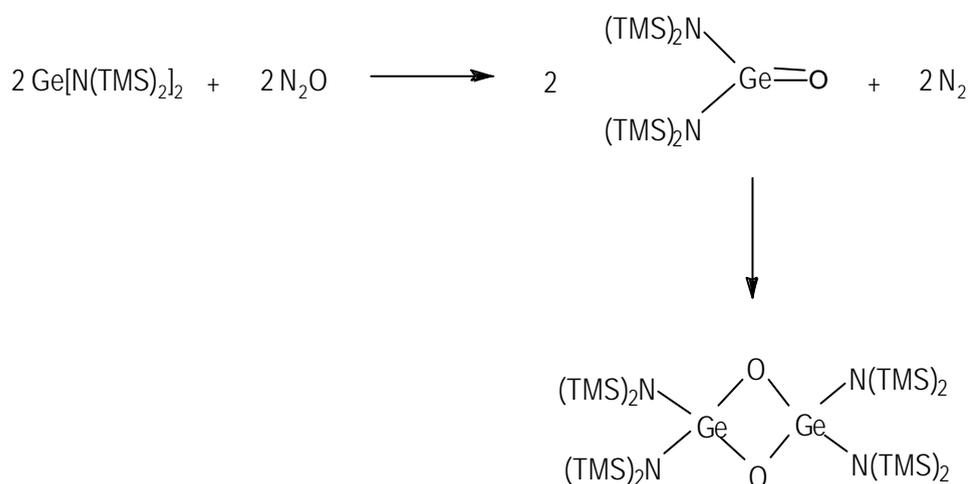
Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheint das Signal der Methylengruppen von Tribenzylamin bei 58.1 ppm. Auch die Signale der Phenylprotonen von Tribenzylamin lassen sich identifizieren. Das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms des Germylens bei 168.6 ppm ist verschwunden. Bei tieferem Feld erscheint dafür das entsprechende Signal des Oxidationsprodukts bei 171.8 ppm. Die zahlreichen übrigen Signale im Bereich von 124.2 bis 143.3 ppm können nicht

eindeutig zugeordnet werden. Die vorliegenden analytischen Daten sprechen dafür, daß die Oxidationsreaktion stattgefunden hat, röntgenfähige Einkristalle des Produkts konnten jedoch aus dem Gemisch nicht isoliert werden.

2.2.7.2 Oxidationsreaktionen mit Distickstoffoxid

Beim Einsatz von Aminoxyden erweist sich die Abtrennung des entstehenden Germanons als problematisch und es besteht die Gefahr der Adduktbildung mit dem entstehenden Amin. Das bei Raumtemperatur bezüglich des Zerfalls in die Elemente metastabile Distickstoffoxid N_2O sollte hingegen ein „sauberes“ Oxidationsmittel zur Darstellung von Germanonen aus Germylenen sein, da als Nebenprodukt nur Stickstoff entsteht.

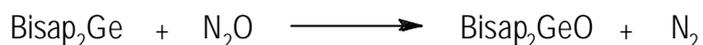
In einem Vorversuch sollte geklärt werden, ob das Oxidationsvermögen von N_2O auch zur Oxidation von Germylenen ausreicht. Als Testsubstrat wurde das Amid $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ eingesetzt, da die analytischen Daten des entstehenden dimeren Oxidationsprodukts $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_4\text{Ge}_2\text{O}_2$ bekannt sind (siehe auch Kapitel B2.3.1). Während des dreistündigen Einleitens von N_2O in eine Lösung von $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ in Hexan hellte sich die anfangs orangefarbene Lösung langsam auf.



Das ^1H -NMR Spektrum zeigt nach dieser Zeitspanne ein Gemisch aus $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_4\text{Ge}_2\text{O}_2$ im Molverhältnis von ca. 4: 1, d. h. nur ein Drittel des Edukts ist während der Reaktionszeit umgesetzt worden. Damit verläuft die Reaktion deutlich langsamer als die bekannte Oxidation mit elementarem Sauerstoff^[115a]. Die Signale des dimeren Produkts im ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektrum werden bei 6.36 bzw. 5.52 ppm gemessen. Die entsprechenden

Literaturwerte liegen mit 6.31 bzw. 5.46 ppm innerhalb der Fehlergrenzen, womit die Identität des Produkts erwiesen ist.

Distickstoffoxid kann daher auch zur Oxidation von Bisap_2Ge verwendet werden. Leitet man N_2O durch eine Lösung von Bisap_2Ge in Benzol, so ändert sich die Farbe innerhalb einer halben Stunde von anfangs rot über orange und gelb zu farblos.



Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man das Oxidationsprodukt mit praktisch quantitativer Ausbeute in Form eines farblosen Pulvers. Die Reaktion verläuft deutlich rascher als im Fall des $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$, das durch Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome mit dem elektronendefizitären Germaniumzentrum stabilisiert ist.

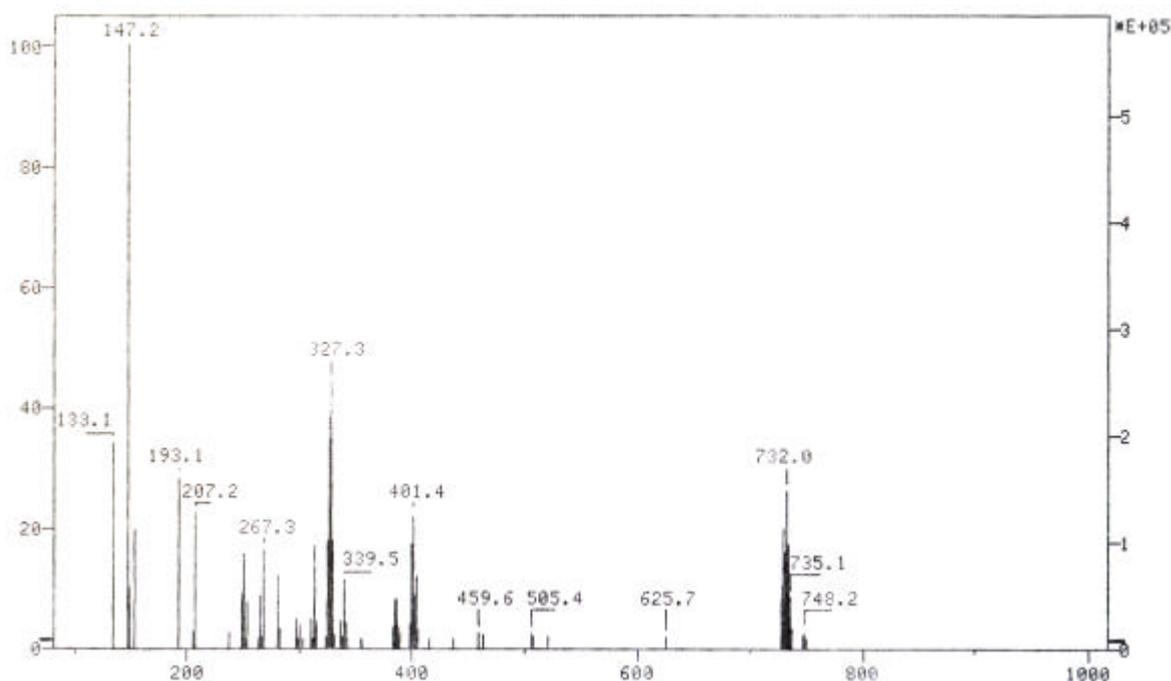


Abbildung C15: FAB-Massenspektrum von Bisap_2GeO

Die Elementaranalyse des Rohprodukts für die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff stimmt befriedigend mit den für Bisap_2GeO berechneten Werten überein.

Der Molekülpeak von Bisap₂GeO ist im FAB Massenspektrum (siehe Abbildung C15) das Signal des Ions mit der größten Masse $m/z = 748.2$. Die Masse stimmt sehr gut mit dem berechneten Wert überein, und auch das Isotopenmuster paßt zu seinem berechneten Pendant (siehe Abbildung C16). Die Abspaltung des Sauerstoffatoms führt zum Signal von Bisap₂Ge mit $m/z = 732.0$. Eine davon ausgehende Fragmentierung erzeugt die Ionen mit $m/z = 401.4$ für BisapGe und $m/z = 327.3$ für Bisap.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt im aromatischen Verschiebungsbereich zwischen 6.2 und 8.6 ppm nur stark überlagerte Signale. Im ¹³C-NMR-Spektrum treten zwischen 124.1 und 147.8 ppm zahlreiche Signale auf, die nicht sicher zugeordnet werden können. Die Resonanz der an das Germaniumzentrum koordinierten Kohlenstoffatome bei 171.6 ppm zeigt, daß das gleiche Oxidationsprodukt wie bei der Reaktion mit Tribenzylaminoxid gebildet wurde.

Röntgenfähige Einkristalle der Verbindung konnten nicht erhalten werden.

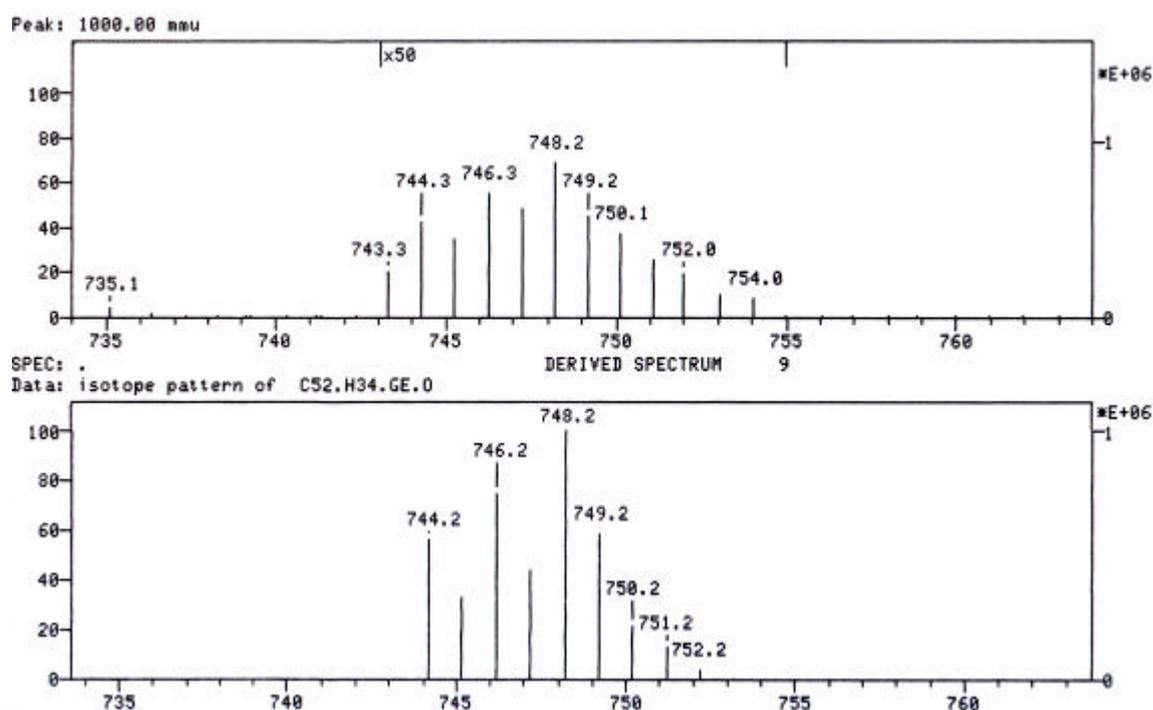


Abbildung C16: Vergleich des gemessenen Isotopenmusters von Bisap₂GeO (oben) mit dem berechneten

Die vorliegenden analytischen Daten beweisen die Bildung einer monomeren Spezies der Zusammensetzung Bisap₂GeO bei der Umsetzung sowohl von Tribenzylaminoxid als auch von Distickstoffoxid mit Bisap₂Ge. Um die Konstitution des Produkts ermitteln zu können,

sind weitere Untersuchungen mittels Schwingungsspektroskopie und Röntgenstrukturanalyse nötig.

2.2.7.3 *Ab initio* Strukturrechnung an Diphenylgermanon

Um Vergleichswerte für die Strukturparameter eines Diarylgermanons zu erhalten, wurde eine *ab initio* Strukturrechnung auf B3LYP-Niveau durchgeführt. Abbildung C17 zeigt das Minimum auf der Potentialhyperfläche. Das Germaniumatom befindet sich mit einer Summe der drei zugehörigen Bindungswinkel von 360.00° in einer vollkommen planaren Koordinationssphäre. Das Molekül als Ganzes ist jedoch wegen der sterischen Abstoßung der beiden Phenylgruppen nicht planar. Der Torsionswinkel zwischen den beiden Phenylringen beträgt 31.63° . Das Germaniumatom liegt in den beiden Ringebenen. Die Länge der Ge-O-Doppelbindung beträgt 1.658 \AA , die der beiden Ge-C Bindungen 1.950 \AA .

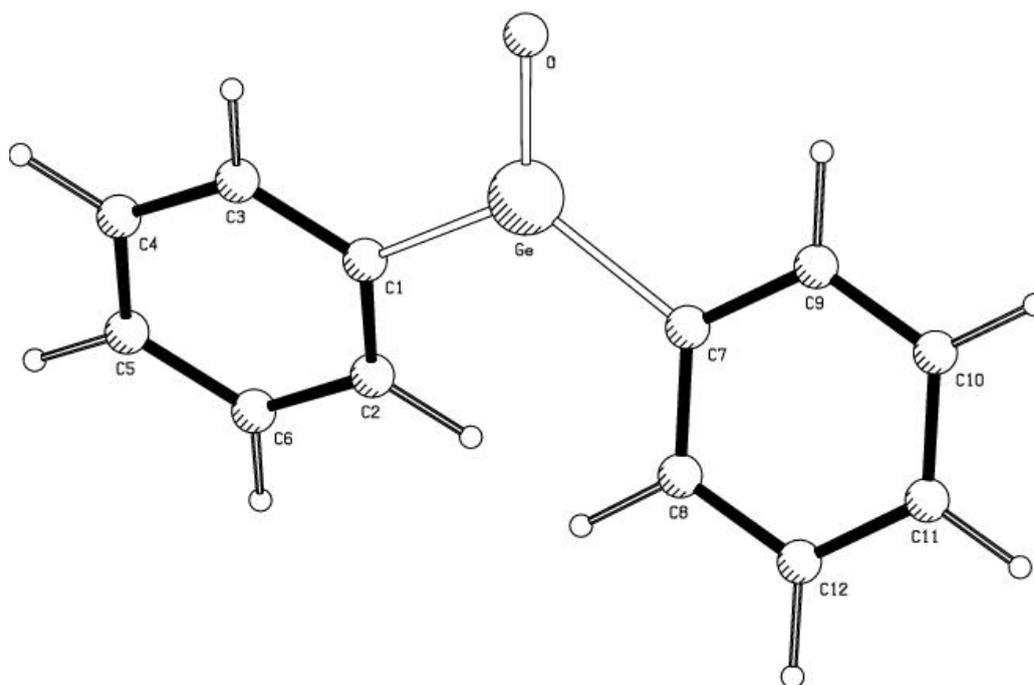


Abbildung C17: Auf B3LYP-Niveau berechnete Struktur von Ph_2GeO

Der Vergleich mit den bekannten Strukturrechnungen von $\text{Me}_2\text{GeO}^{123}$ und $\text{H}_2\text{GeO}^{123}$ (siehe Tabelle C10), die auf demselben Theorieniveau erstellt wurden, erlaubt Aussagen über die unterschiedlichen elektronischen Einflüsse der Substituenten auf die Ge-O-Doppelbindung.

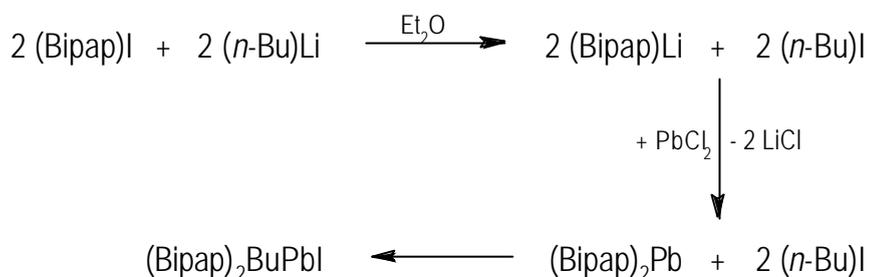
Tabelle C10: Vergleich ausgewählter Strukturparameter von Ph_2GeO , $\text{Me}_2\text{GeO}^{123}$ und $\text{H}_2\text{GeO}^{123}$ (B3LYP)

	Ph_2GeO	Me_2GeO	H_2GeO
Ge-O [Å]	1.658	1.650	1.644
Ge-C(1) [Å]	1.950	1.964	-
Ge-C(7) [Å]	1.950	1.964	-
C(1)-Ge-C(7) [°]	119.16	113.3	-
C(1)-Ge-O [°]	120.39	123.4	-
C(7)-Ge-O [°]	120.45	123.4	-
Torsion (Ph,Ph) [°]	31.63	-	-

Auffällig ist, daß die Ge-O-Bindungslänge in der Reihe von H_2GeO über Me_2GeO bis hin zu Ph_2GeO zunimmt. Die beiden Methylgruppen in Me_2GeO verringern aufgrund ihres +I-Effekts die positive Ladung am Germaniumzentrum, wodurch die Polarität der Ge-O-Bindung im Vergleich zum H_2GeO herabgesetzt wird, was mit einer Verlängerung der Bindung einhergeht. Im Ph_2GeO verringert der mesomere Effekt der beiden Phenylgruppen den Doppelbindungsanteil der Ge-O-Bindung. Da die Ge-O-Bindung nicht in den Ringebenen der Phenylgruppen liegt, ist die Überlappung der beteiligten π -Orbitale jedoch nur gering. Die Ge-O-Bindung in Ph_2GeO ist daher nur unwesentlich länger als in Me_2GeO . Bei Verwendung sterisch anspruchsvollerer Arylliganden ist die Resonanz voraussichtlich noch weit schwächer ausgeprägt, da hier der Torsionswinkel noch größer sein wird. Mit Arylliganden kinetisch stabilisierte Germanone sollten daher ideale Modellverbindungen für strukturelle Untersuchungen von ungestörten Ge-O-Doppelbindungen sein.

3. Synthese und Struktur von $(\text{Bipap})_2\text{BuPbI}$

Innerhalb der vierten Hauptgruppe des Periodensystems nimmt die Stabilität der Oxidationsstufe II von Kohlenstoff zu Blei hin stark zu. Plumbylene sollten sich daher in Insertionsreaktionen, die ja zu Produkten mit der Oxidationsstufe IV des Metallatoms führen, als träge erweisen. Da in der einschlägigen Literatur auch tatsächlich noch nicht über Insertionsreaktionen von Plumbylenen berichtet wird, wurde versucht, die Verbindung $(\text{Bipap})_2\text{Pb}$ direkt aus *in situ* hergestelltem $(\text{Bipap})\text{Li}$ mit PbCl_2 in Diethylether zu synthetisieren. Dabei bildete sich jedoch unerwartet das gelbe $(\text{Bipap})_2\text{BuPbI}$ mit einer Ausbeute von 73% aus dem zunächst entstehenden Plumbylen und dem als Nebenprodukt der vorangegangenen Lithiierung stammenden 1-Iodbutan.



Die Verbindung fällt nach Umkristallisation aus Toluol in Form hellgelber, luftstabiler Kristalle an. Die Ergebnisse der Elementaranalyse für Kohlenstoff und Wasserstoff stimmen befriedigend mit den berechneten Werten überein.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum steht in Einklang mit der Konstitution der Verbindung. Im aliphatischen Verschiebungsbereich findet man die Signale der Butylgruppe. Das Triplet der Methylgruppe tritt bei 0.86 ppm auf. Das zweite Triplettsignal bei 1.50 ppm läßt sich der an das Bleiatom gebundenen Methylengruppe zuweisen. Die Resonanzen der beiden dazwischenliegenden Methylengruppen sind zu einem Triplet von Quartetts bei 1.22 ppm und einem Triplet von Tripletts bei 1.93 ppm aufgespalten. Die Kopplungskonstanten liegen mit 7.1 Hz bis 8.8 Hz im für vicinale $^3\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplungen normalen Bereich. Die beiden Bipap-Liganden sind zueinander äquivalent. Das Singulettssignal der Methoxyprotonen wird bei 3.41 ppm detektiert. Die Signale der Protonen des Anisylrings sind zu zwei Dubletts bei 6.77 und 7.07 ppm aufgespalten. Die Resonanzen der Wasserstoffatome der zentralen Phenylringe erscheinen als Dublett bei 7.07 ppm und Triplet bei 6.92 ppm.

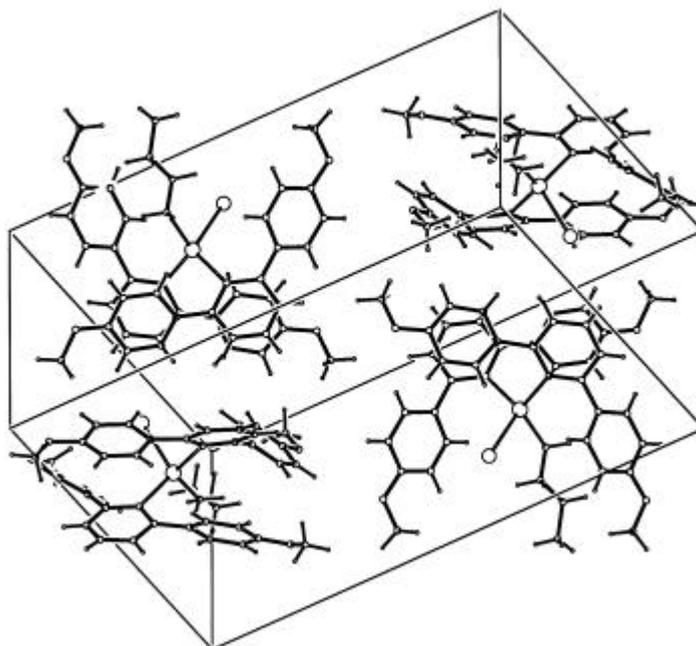
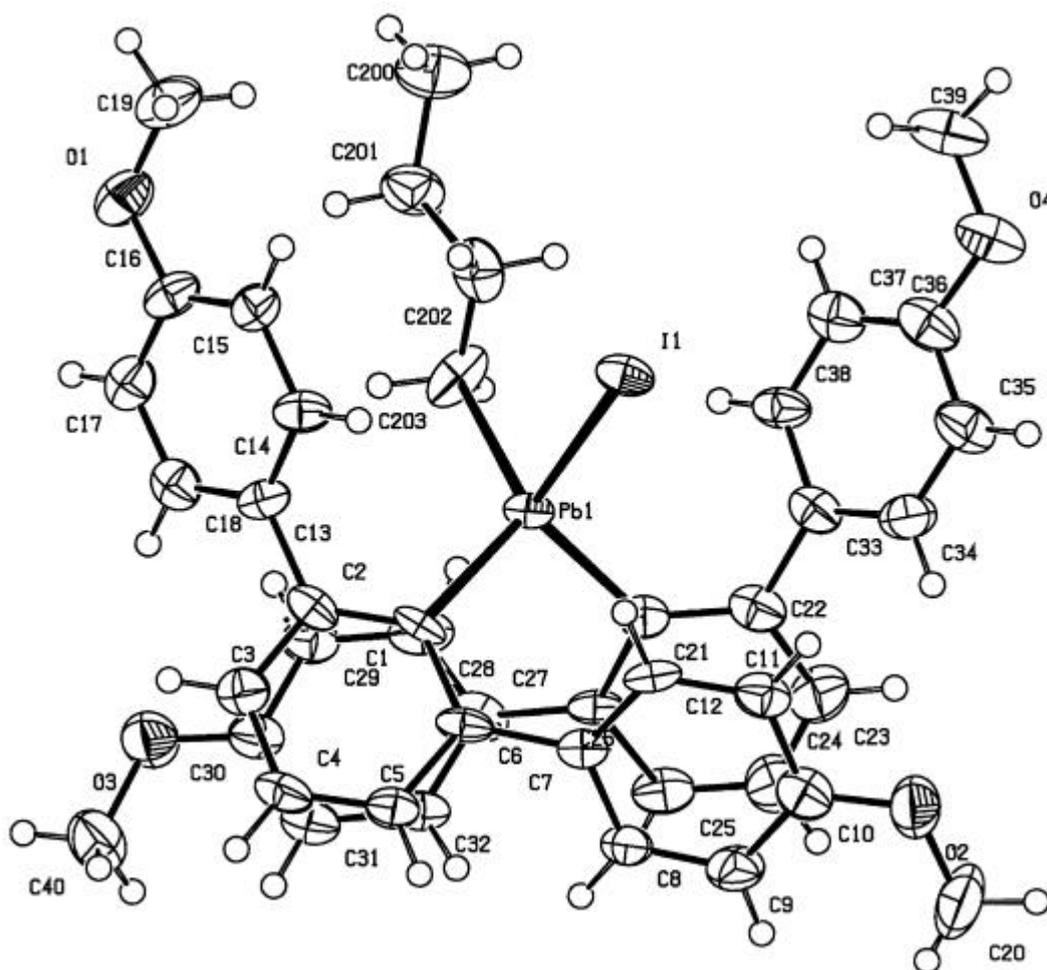
Im ^{13}C -NMR-Spektrum befinden sich im aliphatischen Verschiebungsbereich die Signale der Methylgruppe des Butylrestes bei 13.5 ppm, das des an das Bleiatom koordinierten Methylenkohlenstoffatoms bei 27.1 ppm und die der beiden dazwischen liegenden Kohlenstoffatome bei 33.1 und 46.1 ppm. Das Methoxykohlenstoffatom besitzt eine Resonanz bei 54.9 ppm. Das Signal der beiden an das Bleiatom gebundenen, aromatischen *ipso*-Kohlenstoffatome tritt bei 149.6 ppm auf. Weiter tiefeldverschoben ist nur die Resonanz der an die Methoxygruppen koordinierten Kohlenstoffatome bei 159.3 ppm. Die Kohlenstoffatome an den Verknüpfungsstellen der zentralen Phenylringe und der *p*-Anisylgruppen geben Signale bei 142.0 und 136.6 ppm. Die C-Atome in den übrigen Ringposition treten bei 125.8 und 131.1 bzw. 129.2 und 114.2 ppm auf.

Im CI-Massenspektrum tritt als Signal mit dem größten Verhältnis $m/z = 785.9$ nicht das des Insertionsprodukts, sondern das des Plumbylens auf. Es findet also leicht eine Retroinsertion (oder α -Eliminierung) von 1-Iodbutan statt. Ein alternativer Zerfallsweg führt zu dem Fragment (Bipap)PbBu mit $m/z = 553.7$. Hier ist es nicht eindeutig, ob das Iodatome und eine der (Bipap)-Gruppen nacheinander oder gleichzeitig im Sinne einer α -Eliminierung abgespalten werden, da ein Peak für (Bipap)I im Spektrum fehlt. Weitere Fragmentierungen führen zu Signalen für (Bipap)Pb mit $m/z = 497.6$ und Bipap+1 mit $m/z = 290.4$.

Durch Abkühlen einer gesättigten Lösung der Substanz in Toluol auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ können röntgenfähige Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kristalle enthalten keine Lösungsmittelmoleküle.

Tabelle C10: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $(\text{Bipap})_2\text{BuPbI}$

Pb1-I	2.8490(8)	C1-Pb1-I1	105.4(2)
Pb1-C1	2.272(8)	C21-Pb1-I1	115.3(3)
Pb1-C21	2.240(10)	C203-Pb1-I1	97.2(3)
Pb1-C203	2.288(10)	C1-Pb-C203	121.0(4)
		C21-Pb-C1	105.4(4)
		C21-Pb-C203	112.5(4)

Abbildung C17: Packung von $(\text{Bipap})_2\text{BuPbI}$ im FestkörperAbbildung C18: ORTEP-Plot von $(\text{Bipap})_2\text{BuPbI}$

Die Moleküle sind im Festkörper monomer, ohne daß intermolekulare Blei-Iod-Wechselwirkungen auftreten (siehe Abbildung C17). Das Bleiatom liegt in einer tetraedrischen Koordinationssphäre vor, mit einer Pb-I-Bindungslänge von 2.8490(8) Å, einer Pb-C(alkyl)-Bindungslänge von 2.288(10) Å und zwei Pb-C(aryl)-Bindungslängen von 2.272(8) und 2.240(10) Å. Der Pb-I-Bindungsabstand in der neuen Verbindung ist damit deutlich kürzer als sowohl die verbrückenden Pb-I-Pb-Bindungen in der Festkörperstruktur von Trimethylbleiiodid mit 3.038 und 3.360 Å wie auch die terminale Pb-I-Bindung in [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl](4-methoxyphenyl)(4-methylphenyl)bleiiodid mit fünffach koordinierten Bleiatomen von 2.956 Å (siehe Kapitel B5 und Tabelle C11). Es handelt sich um die kürzeste bisher beobachtete Pb-I-Bindung in einer bleiorganischen Verbindung. Die Bindungslänge von 2.8490(8) Å gilt damit als wichtiger Richtwert für eine ungestörte Pb-I-Bindung.

Die Struktur der Verbindung weist sonst keine Besonderheiten auf. Die vorliegenden Konformationen der Bipap-Liganden sind eine Folge ihrer gegenseitigen sterischen Beeinflussung. Die Butylgruppe liegt in all-trans-Konformation vor.

Tabelle C11: Vergleiche der Blei-Iod-Bindungsabstände von (Bipap)₂BuPbI mit den entsprechenden Werten von Me₃PbI^[150] und [o-(Me₂NCH₂)C₆H₄](p-anisyl)(p-tolyl)PbI^[151].

Verbindung	(Bipap) ₂ BuPbI	Me ₃ PbI	[o-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄](p-anisyl)(p-tolyl)PbI
Pb-I [Å]	2.8490(8)	3.038(2)/3.360(2)	2.956(1)

D Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas diente von Sauerstoffspuren befreiter (BTS –Katalysator, Fa. BASF) und mit Molekularsieb 4 Å getrockneter Stickstoff. Zur Handhabung extrem luftempfindlicher Substanzen stand ein Handschuhkasten Labmaster 130 der Fa. Braun mit Argonatmosphäre zur Verfügung.

Die verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch ausgeheizt und mehrfach wechselweise evakuiert und mit Stickstoff gefüllt.

Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Verfahren (Natrium, Natrium/Kalium-Legierung, Calciumhydrid, Phosphorpentoxid etc.) getrocknet, destilliert, mit Stickstoff gesättigt und über Molekularsieb 4Å unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.

Lösungsmittel, die bei Oxidationsversuchen (siehe Kap D4.8) eingesetzt wurden, wurden über Molekularsieb 3 Å (Molekularsieb Dehydrat Fluka mit Indikator) unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.

2. Charakterisierung der Verbindungen

2.1 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München durchgeführt. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelwerte wurden nach der Verbrennungsmethode bestimmt.

2.2 Schmelz-, Siede- und Zersetzungspunkte

Schmelzpunkte von Produkten, die bei Raumtemperatur als Flüssigkeiten vorliegen, wurden in einem Kältebad oder in Kristallisationskapillaren im Stickstoffkühlstrom des Diffraktometers bestimmt. Siedepunkte wurden bei der Destillation der Verbindungen ermittelt, der Druck wurde mit einem Manometer der Firma Vacuubrand Modell VAP 5 gemessen. Schmelzpunkte wurden in Kapillaren in einer Umlaufapparatur nach Totolli (Fa. Büchi, Modell 510) bestimmt und sind nicht korrigiert.

2.3 Massenspektren

Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Gerät des Typs Finnigan MAT 90. Die Ionisation der Proben erfolgte durch Chemische Ionisation (CI, Isobutan als Ionisationsgas) oder „Fast Atom Bombardment“ (FAB, 4-Nitrobenzylalkohol (NBA) als Lösungsmittel).

2.4 GC-MS-Analysen

Ein Gaschromatograph GC 5890 Series II der Fa. Hewlett-Packard mit angeschlossenem massenselektivem Detektor HP MS 5957A (EI, 70eV) diente zur Durchführung von gaschromatographischen Untersuchungen. Die Stoffgemische wurden an einer Kapillarsäule HP-1 (100% Methylpolysiloxan, quervernetzt 12m / 0,2 mm / 0.33 μm Schichtdicke) aufgetrennt.

2.5 Infrarotspektren

IR-Spektren von gasförmigen Substanzen wurden mit einer 10 cm Gasküvette mit KBr-Fenstern vermessen. Feste Proben wurden in einem geeigneten Lösungsmittel auf KBr-Platten aufgebracht und nach Verdampfen des Lösungsmittels in Form eines dünnen Films vermessen. Der Untergrund wurde jeweils vor der Messung an der evakuierten Gasküvette bzw. den probenfreien KBr-Fenstern ermittelt und subtrahiert. Die Schwingungsbanden sind

in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Für die Intensitätsangaben werden folgende Abkürzungen verwendet: w = schwach, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark, br = breit. Die Messungen wurden an einem FT/IR-Gerät Prospekt IR der Fa. Midac vorgenommen, das für Gasphasenanalysen direkt mit einer Stock`schen Hochvakuumapparatur verbunden wurde.

2.6 Kernresonanzspektren

Die NMR-Spektren wurden in getrockneten, deuterierten Lösungsmitteln (Fa Merck) an einem Spektrometer des Typs JEOL-LAMBDA 400 aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind nach der üblichen δ -Konvention in ppm angegeben. Signale mit positivem Vorzeichen sind relativ zum Standard zu höheren Frequenzen verschoben. Die Kopplungskonstanten sind ohne Berücksichtigung des Vorzeichen in Hz angegeben. Als interner Standard dienen Lösemittelrestsignale, oder es wurde auf externe Standards referenziert (^{29}Si : Tetramethylsilan, ^{73}Ge : Tetramethylgerman). Soweit nicht anders angegeben, wurden die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

2.7 Röntgenstrukturanalysen

Zur Erstellung der Datensätze standen ein Vierkreisdiffraktometer „Enraf Nonius CAD 4“ (Delft, Niederlande) mit Kappa Geometrie, gesteuert durch eine Micro VAX 3199/30 (Digital Equipment Corp.) sowie ein DIP 2020 HU, gesteuert durch eine Silicon Graphics O2 Workstation zur Verfügung (Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator).

Für die Röntgenbeugungsuntersuchungen geeignete Kristalle wurden nach Überprüfung unter dem Mikroskop in einen Tropfen inerten, ölartigen Perfluoropolyethers überführt, der dann an einem Glasstäbchen an dem Goniometerkopf angebracht wurde^[164]. Durch das im Stickstoffkühlstrom zu einem Glas erstarrende Öl wurde der Kristall fixiert.

Die Zellsymmetrie und die Raumgruppe wurden auf dem Diffraktometer ermittelt. Die Zellkonstanten und ihre Standardabweichungen wurden bei Verwendung des CAD 4 durch Zentrierung von 25 starken Reflexen aus allen Teilen des reziproken Raums bestimmt. Durch periodische Vermessung dreier Monitorreflexe wurden sowohl die Justierung als auch die Kristallstabilität kontrolliert.

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXTL^[165]) und wurde mit Differenz-Fourier-Analysen vervollständigt. Wasserstoffatome wurden mit isotropen, Nichtwasserstoffatome mit anisotropen (SHELXL-93^[166]) thermischen Verschiebungsparametern verfeinert. Wasserstoffatome wurden in Positionen idealisierter Geometrie berechnet (XANADU^[167]), wenn deren Verfeinerung nicht möglich war. Die Moleküldarstellungen mit thermischen Ellipsoiden geben die 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an. Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichen Radien abgebildet.

2.8 *Ab initio* Molekülstrukturrechnungen

Die Strukturrechnungen wurden mit dem Turbomol Programmpaket (Version V5.2) durchgeführt^[168]. Die in Turbomol implementierten Becke Dreiparameterhybridfunktionen in Verbindung mit der Korrelationsfunktion nach Lee, Yang und Parr wurde als geeignetes Theorieniveau angesehen (B3LYP)^[169]. Als Basisfunktionen wurden der Tripel-Zeta-Valenzbasissatz ergänzt durch Polarisationsfunktionen für Germanium und Kohlenstoff verwendet [TZV(P)]^[170].

Die Geometrien wurden ohne Einschränkungen bezüglich der Symmetrie optimiert. Frequenzanalysen wurden erstellt, um sicherzustellen, daß die berechnete Geometrie einem lokalen Minimum auf der Potentialhyperfläche entspricht.

3. Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach zitierten Literaturvorschriften hergestellt:



4. Durchführung der Umsetzungen

4.1 Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Kaliumnitrat

5.4 g Kaliumnitrat (53.41 mmol) werden in 7.5 ml Dimethyldichlorsilan (61.56 mmol) suspendiert. Der Ansatz wird zwei Stunden lang bei 65 °C refluxiert. Dem Rückflußkühler ist eine Kühlfalle (-196 °C) nachgeschaltet. Der Inhalt der Kühlfalle wird mit Gasphaseninfrarotspektroskopie vermessen. Der Ansatz wird noch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Während der gesamten Prozedur tritt keine sichtbare Veränderung des Ansatzes ein.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C) $\delta = 0.78$ [CH_3]

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C) $\delta = 8.1$ [CH_3]

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C) $\delta = 31.8$ [Si]

IR (Gas): 2974 (m), 2959 (w), 1948 (w), 1406 (m), 1259 (ss), 1082 (m), 1022 (m), 846 (ss), 818 (ss), 805(ss), 690 (ss), 532 (ss), 455 (ss), 467 (s).

4.2 Darstellung der Chlorsiloxane

4.2.1 Darstellung von (Benzyloxo)trichlorsilan

11.85 g Benzylalkohol (0.11 mol) in 7 ml Toluol werden bei 0 °C innerhalb von 2 h zu 18.62 g SiCl_4 (0.11 mol) zugetropft. Bei der nachfolgenden Vakuumdestillation (0.1 mbar/ 55°C) wird das Produkt als farbloses Öl isoliert (5.69 g, 21.4 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C) $\delta = 4.56$ [s, 2H, CH_2]
 $7.0 - 7.1$ [m, 5H, Ph]

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 20 °C)	$\delta =$	68.1	[CH ₂]
		126.7	[C _{2/6}]
		127.3	[C ₄]
		128.1	[C _{3/5}]
		136.9	[C ₁]

^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 20 °C)	$\delta =$	-37.9	[Si]
---------------------------------------------------------	------------	-------	------

Elementaranalyse für $\text{C}_7\text{H}_7\text{OCl}_3\text{Si}$ (241.57)

Ber.: C 34.8 H 2.92

Gef.: C 34.04 H 3.07

4.2.2 Darstellung von (Allyloxo)trichlorsilan

7.55 g Allylkohol (0.13 mol) werden bei -35 °C innerhalb von 2 h zu 29.66 g SiCl_4 (0.17 mol) zugetropft und die Mischung noch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt fällt bei der Vakuumdestillation (100 mbar / 62°C) als farblose Flüssigkeit an (7.57 g, 30.4 %).

^1H -NMR (C_6D_6 , 20 °C)

$\delta =$	4.06	[ddd, 2H, $^3\text{J} = 6.3$ Hz, $^4\text{J}_{\text{cis}} = 1.5$ Hz, $^4\text{J}_{\text{trans}} = 1.5$ Hz, CH ₂]
	4.40	[ddt, 1H, $^2\text{J} = 1.5$ Hz, $^3\text{J}_{\text{trans}} = 16.8$ Hz, $^4\text{J}_{\text{cis}} = 1.5$ Hz, H _Z]
	4.69	[ddt, 1H, $^2\text{J} = 1.5$ Hz, $^3\text{J}_{\text{cis}} = 10.2$ Hz, $^4\text{J}_{\text{trans}} = 1.5$ Hz, H _E]
	7.05	[ddt, 1H, $^3\text{J}_{\text{trans}} = 16.8$ Hz, $^3\text{J}_{\text{cis}} = 10.2$ Hz, $^3\text{J} = 6.3$ Hz, CH]

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 20 °C)	$\delta =$	68.6	[C ₁]
		127.8	[C ₃]
		137.0	[C ₂]

^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 20 °C)	$\delta =$	-37.2	[Si]
---------------------------------------------------------	------------	-------	------

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C) $\delta =$ -0.7 [TMS]
-15.7 [OSiCl_2Tsi]

Elementaranalyse für $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{OCl}_2\text{Si}_4$ (437.71)

Ber.: C 46.65 H 7.83

Gef.: C 46.43 H 7.88

MS (EI, 70 eV, GC-gekoppelt)

$m/z = 421$ [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 314 [$\text{M}^+ - \text{Bz} - 2 \text{ Me}$], 295 [$\text{M}^+ - (\text{OBz}) - \text{Cl}$], 91 [Bz].

4.2.4 Darstellung von (Allyloxo)dichlor(trisyl)silan

Eine Lösung von 1.64 g TsiH (7.07 mmol) in 15 ml THF wird rasch zu 4.42 ml einer 1.6 M MeLi-Lösung zugegeben. Nach 6 stündigem Refluxieren erhält man eine intensiv rote Lösung. Langsam wird eine Lösung von 1.87 g Allyloxotrichlorsilan (9.77 mmol) in einem Gemisch aus jeweils 5 ml THF und Diethylether unter Rühren zugetropft, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt und sich die Lösung entfärbt. Nachdem der Ansatz noch 24 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, werden 20 ml einer gesättigten, wässrigen NH_4Cl -Lösung zugefügt. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man einen zähen, gelben Rückstand. Umkristallisieren aus Pentan ergibt farblose, dendritische Kristalle (0.65 g, 23.7 %).

Sublimationspunkt: 288.17 °C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C)

$\delta =$ 0.37 [s, 27H, TMS]

4.23 [ddd, 2H, $^3\text{J} = 6.2 \text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{cis}} = 1.5 \text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{trans}} = 1.5 \text{ Hz}$, CH_2]

4.92 [ddt, 1H, $^2\text{J} = 1.5 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{trans}} = 16.8 \text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{cis}} = 1.5 \text{ Hz}$, H_Z]

5.09 [ddt, 1H, $^2\text{J} = 1.5 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{cis}} = 10.3 \text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{trans}} = 1.5 \text{ Hz}$, H_E]

7.05 [ddt, 1H, $^3\text{J}_{\text{trans}} = 16.8 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{cis}} = 10.3 \text{ Hz}$, $^3\text{J} = 6.2 \text{ Hz}$, CH]

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 20 °C)	$\delta =$	3.4	[SiC(TMS) ₃]
		4.5	[CH ₃]
		65.4	[C ₁ , Allyl]
		116.8	[C ₃ , Allyl]
		135.0	[C ₂ , Allyl]

^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 20 °C)	$\delta =$	-0.6	[TMS]
		-15.6	[OSiCl ₂ Tsi]

Elementaranalyse für $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{OCl}_2\text{Si}_4$ (387.30)

Ber.: C 40.32 H 8.33

Gef.: C 39.51 H 8.42

MS (EI, 70 eV, GC-gekoppelt)

$m/z = 371$ [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 315 [$\text{M}^+ - \text{TMS}$], 295 [$\text{M}^+ - (\text{OAllyl}) - \text{Cl}$], 73 [TMS]

4.2.5 Darstellung von (Benzyloxo)(*p*-tolyl)dichlorsilan

Zu 25.49 g *p*-Tolyltrichlorsilan (0.113 mol) in 20 ml Toluol werden innerhalb von 4 h bei -30 °C 7.31 g Benzylalkohol (67.6 mmol) in 100 ml Toluol zugetropft und die Reaktionsmischung anschließend noch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Mittels Vakuumdestillation (0.05 mbar/100°C) über eine Vigreux-Kolonnen erhält man das Produkt als farbloses Öl (5.5 g, 27.4 %).

^1H -NMR (C_6D_6 , 20 °C)	$\delta =$	1.93	[s, 3H, CH ₃]
		4.83	[s, 2H, CH ₂]
		6.84	[d, 2H, $^3J_o = 8.0$ Hz, H _{3/5} , <i>p</i> -Tolyl]
		7.0 – 7.1	[m, 5H, Ph]
		7.62	[d, 2H, $^3J_o = 8.0$ Hz, H _{2/6} , <i>p</i> -Tolyl]

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 20 °C)	$\delta =$	21.5	[CH ₃]
		66.7	[CH ₂]
		126.7	[C _{2/6} , Phenyl]
		127.4	[C ₄ , Phenyl]
		127.6	[C _{2/6} , <i>p</i> -Tolyl]
		128.7	[C _{3/5} , Phenyl]
		129.4	[C _{3/5} , <i>p</i> -Tolyl]
		134.0	[C ₄ , <i>p</i> -Tolyl]
		138.4	[C ₁ , Phenyl]
	142.7	[C ₁ , <i>p</i> -Tolyl]	

^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 20 °C)	$\delta =$	-22.2	[Si]
---------------------------------------------------------	------------	-------	------

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{OCl}_2\text{Si}$ (297.25)

Ber.: C 56.57 H 4.75

Gef.: C 55.21 H 4.88

4.2.6 Darstellung von (Allyloxo)(*p*-tolyl)dichlorsilan

Eine Lösung von 6.38 g Allylalkohol (0.11 mol) in 20 ml Pentan wird bei 0 °C innerhalb von 2 h zu einer Lösung von 49.4 g *p*-Tolyltrichlorsilan (0.11 mol) in 10 ml Pentan zugetropft. Der Ansatz wird noch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird mittels Hochvakuumdestillation (0.05 mbar/ 92 °C) unter Einsatz einer Vigreux-Kolonnen gereinigt (10.2 g, 37.5%).

^1H -NMR (C_6D_6 , 20 °C)

$\delta =$	1.95	[s, 3H, CH ₃]
	4.29	[ddd, 2H, $^3\text{J} = 6.2$ Hz, $^4\text{J}_{\text{cis}} = 1.5$ Hz, $^4\text{J}_{\text{trans}} = 1.5$ Hz, CH ₂]
	4.97	[ddt, 1H, $^2\text{J} = 2.9$ Hz, $^3\text{J}_{\text{trans}} = 16.8$ Hz, $^4\text{J}_{\text{cis}} = 1.5$ Hz, H _Z]
	5.22	[ddt, 1H, $^2\text{J} = 2.9$ Hz, $^3\text{J}_{\text{cis}} = 10.2$ Hz, $^4\text{J}_{\text{trans}} = 1.5$ Hz, H _E]
	5.71	[ddt, 1H, $^3\text{J}_{\text{trans}} = 16.8$ Hz, $^3\text{J}_{\text{cis}} = 10.2$ Hz, $^3\text{J} = 6.2$ Hz, CH]
	6.88	[d, 2H, $^3\text{J}_o = 8.0$ Hz, H _{3/5}]
	7.66	[d, 2H, $^3\text{J}_o = 8.0$ Hz, H _{2/6}]

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C)	$\delta =$	21.4	[CH ₃]
		65.6	[C ₁ , Allyl]
		116.8	[C ₃ , Allyl]
		134.0	[C _{2/6} , <i>p</i> -Tolyl]
		134.7	[C ₂ , Allyl]
		129.4	[C _{3/5} , <i>p</i> -Tolyl]
		134.0	[C _{2/6} , <i>p</i> -Tolyl]
		135.8	[C ₄ , <i>p</i> -Tolyl]
		142.6	[C ₁ , <i>p</i> -Tolyl]

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C)	$\delta =$	-22.2	[TMS]
--------------------------------------------------------	------------	-------	-------

Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OC}_2\text{Si}$ (247.11)

Ber.: C 48.61 H 12.10

Gef.: C 46.92 H 12.89

4.2.7 Umsetzung von (Benzyloxo)(*p*-tolyl)dichlorsilan mit TsiLi

Eine Lösung von 0.78 g TsiH (3.37 mmol) in 5 ml THF wird innerhalb von 15 min zu 2.3 ml einer 1.6 M MeLi-Lösung zugetropft und die Mischung anschließend 1h lang refluxiert. Bei Raumtemperatur werden 16.8 mg Kaliumiodid (0.1 mmol) zugegeben. Innerhalb von 10 min wird eine Lösung von 1.0 g (Benzyloxo)(*p*-tolyl)dichlorsilan in 4 ml THF zugetropft. Der Ansatz wird 5h refluxiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 15 ml gesättigte, wässrige NH_4Cl -Lösung zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und zweimal mit jeweils 10 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel abkondensiert. Zurück bleibt ein gelbliches Öl (0.75 g).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C)	$\delta =$	0.13	[s, 27H, TMS, Tsi]
		-0.02	[Si ₃ C-H]

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C)	$\delta =$	4.0	[SiC(TMS) ₃]
		3.6	[TMS]

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C) $\delta = 11.6$ [TMS]

MS (EI, 70 eV, GC-gekoppelt)

$m/z = 217$ [$\text{Tsi}^+\text{-Me}$], 202 [$\text{Tsi}^+\text{-2Me}$], 187 [$\text{Tsi}^+\text{-3Me}$], 129 [$\text{Tsi}^+\text{-TMS-2Me}$], 73 [TMS]

4.2.8 Umsetzung von (Allyloxo)(*p*-tolyl)dichlorsilan mit TsiLi

3.19 g TsiH (13.8 mmol), gelöst in 25 ml THF, werden zu 8.8 ml einer 1.6 M MeLi-Lösung gegeben. Der Ansatz wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt und 90 min lang refluxiert. Bei Raumtemperatur werden 1.6 g TMEDA (13.8 mmol) zugegeben. Innerhalb von 30 min. wird eine Lösung von 3.4 g (Allyloxo)(*p*-tolyl)dichlorsilan (13.8 mmol) in 10 ml THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 3h refluxiert und noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der Ansatz mit 40 ml gesättigter, wäßriger NH_4Cl -Lösung versetzt. Die organische Phase wird separiert, zweimal mit jeweils 20 ml Wasser gewaschen und schließlich über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhält man ein gelbes Öl (3.0 g).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C) $\delta = 0.12$ [s, 27H, TMS, Tsi]
 -0.03 [$\text{Si}_3\text{C-H}$]

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C) $\delta = 4.0$ [SiC(TMS)_3]
 3.6 [TMS]

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C) $\delta = 11.6$ [TMS]

MS (EI, 70 eV, GC-gekoppelt)

$m/z = 217$ [$\text{Tsi}^+\text{-Me}$], 202 [$\text{Tsi}^+\text{-2Me}$], 187 [$\text{Tsi}^+\text{-3Me}$], 129 [$\text{Tsi}^+\text{-TMS-2Me}$], 73 [TMS]

Elementaranalyse für $C_{24}H_{33}AuNPSi_2$ (619.63)

Ber.:	C 46.51	H 5.33	N 2.26
Gef.:	C 46.32	H 5.37	N 2.12

Röntgenanalytische Daten

Summenformel	$C_{24}H_{33}AuNPSi_2$
Masse [g/mol]	619.63
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P1
A, b, c [Å]	8,5600(10), 12,3570(10), 13,606(2)
α, β, γ [°]	71.270(10), 79.890(10), 74.560(10)
Z	2
V [Å ³]	1307.4(3)
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.574
F(000) [e]	612
R1/wR2	0.0228/0.0574
μ (Mo-K α)	2.17
T [K]	153(2)
Hkl-Bereich	$-10 \leq h \leq 10, 0 \leq k \leq 15, -16 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	5965
Unabhängige Reflexe	5690

4.3.2 Umsetzung von $Ph_3PAuN(TMS)_2$ mit $Ge[N(TMS)_2]_2$ (1:1)

Eine Lösung von 0.42 g $Ge[N(TMS)_2]_2$ (1.07 mmol) und 0.66 g $Ph_3PAuN(TMS)_2$ (1.07 mmol) in 20 ml Pentan wird 2 h bei -50 °C gerührt. Danach wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein Gemisch aus farblosen Kristallen und einem orangen Öl (1.08 g Gesamtmasse). 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen das Vorhandensein der beiden Edukte im Verhältnis 1:1.

Ein weitere Probe der beiden Amide (1:1) wird 12h in Hexan refluxiert und ergibt nach Aufarbeitung die gleichen spektroskopischen Ergebnisse.

4.4 Darstellung der Trichlorogermanite(II) und Umsetzung mit Trimethylsilyltriflat

4.4.1 Darstellung von Benzyltriethylammoniumtrichlorogermanit(II)

2.08 g GeCl_2 -Dioxan (9.0 mmol) werden zu einer Suspension von 2.05 g Benzyltriethylammoniumchlorid (9.0 mmol) in 10 ml Tetrahydronaphthalin gegeben. Der Ansatz wird unter Rühren 15 min lang auf 70°C erhitzt. Dabei bildet sich eine klare Lösung. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Dioxan im Vakuum entfernt. Sofort fällt ein farbloser, gelartiger Niederschlag aus. Es wird weiter 12 h am Vakuum gerührt, bis die Gasentwicklung aufhört und der Niederschlag feinkörnig ist. Zur Vervollständigung der Fällung wird der Ansatz mehrere Stunden bei -20°C stehengelassen. Das Produkt wird in der Kälte abfiltriert und nach dreimaligem Waschen mit je 5 ml Pentan eine Stunde am Vakuum getrocknet (3.22 g, 96.7 %).

Schmelzpunkt: 85°C unter Zersetzung

MS (FAB):

$m/z = 192.2$ $[\text{BzEt}_3\text{N}^+]$

Elementaranalyse für $[\text{BzEt}_3\text{N}][\text{GeCl}_3]$ ($M = 371.26$)

Ber.: C 42.05 H 5.97 N 3.77 Cl 28.64

Gef.: C 41.83 H 6.12 N 3.71 Cl 28.66

Röntgenanalytische Daten:

Summenformel	$C_{13}H_{22}Cl_3GeN$
Masse [g/mol]	371.26
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
A, b, c [Å]	25.706(5), 7.0400(10), 20.037(4)
α, β, γ [°]	90, 112.48(1), 90
Z	8
V [Å ³]	3350.5(6)
$\rho_{calc.}$ [g/cm ³]	1.472
F(000) [e]	1520
R1/wR2	0.0505/0.0943
$\mu(Mo-K\alpha)$	2.17
T [K]	203(2)
Hkl-Bereich	$0 \leq h \leq 32, -8 \leq k \leq 0, -25 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	7201
Unabhängige Reflexe	7187

4.4.2 Darstellung von Tetraphenylphosphoniumtrichlorogermanit(II)

1.90 g $GeCl_2 \cdot$ Dioxan (8.2 mmol) und 3.08 g Tetraphenylphosphoniumchlorid werden in 20 ml Tetrahydronaphthalin suspendiert und der Ansatz auf 90 °C erhitzt. Während der gesamten Reaktionsdauer von 12 h wird der Ansatz mehrmals auf Raumtemperatur abgekühlt und das freigewordene Dioxan im Vakuum entfernt. Zuletzt wird das Produkt abfiltriert, dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkristallisieren aus Methylenchlorid liefert einen farblosen, kristallinen Feststoff (4.2 g, 98.65 %).

Schmelzpunkt: 185 °C

Elementaranalyse für $C_{24}H_{20}PGe$ (518.36)

Ber.:	C 55.61	H 3.89	Cl 20.52
Gef.:	C 55.79	H 3.92	Cl 19.69

MS (FAB)

$m/z = 338.9$ [Ph_4P^+], 261.7 [Ph_3P^+]

Röntgenanalytische Daten:

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{GeP}$
Masse [g/mol]	518.31
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1 (No. 2)
a, b, c [Å]	7.3280(10), 11.878 (10), 13.4650(10)
α, β, γ [°]	93.850(10), 93.680(10), 96.540(10)
Z	2
V [Å ³]	1158.7(3)
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.486
F(000) [e]	524
R1/wR2	0.0474/0.1242
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	0.71073
T [K]	193(2)
hkl-Bereich	$-9 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 15, -17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	5573
Unabhängige Reflexe	5573

4.4.3 Darstellung von (Trichlorgermyl)trimethylsilan

Zu einer Suspension von 1.98 g (5.33 mmol) Benzyltriethylammoniumtrichlorogermanit(II) in 20 ml Toluol wird unter Rühren innerhalb von 5 min eine Lösung von 0.96 ml (5.33 mmol) Trimethylsilyltriflat zugetropft. Die Reaktionslösung klart rasch auf. Nach 1 h wird das Toluol bei Raumtemperatur /10 mbar entfernt. Zurück bleiben 3.1 g eines Gemisches aus einem schwerflüchtigen Öl und einem gelartigen Niederschlag, das bei -35 °C in der Gefriertruhe aufbewahrt wird.

MS (CI):

$m/z = 252.9 [M^+ + 1], 243.2 [GeCl_2 \cdot NEt_3^+ - 2], 178.9 [GeCl_3^+], 143.8 [GeCl_2^+], 126.9 [C_6H_5CH_2Cl^+], 108.9 [GeCl^+]$

4.4.4 Umsetzung von (TMS)OTf mit $[Ph_4P][GeCl_3]$

Zu einer Suspension von 0.58 g $[Ph_4P][GeCl_3]$ (1.12 mmol) in 5 ml Toluol werden unter Rühren 0.25 g (TMS)OTf (1.12 mmol) gegeben. Der Ansatz klart rasch auf. Innerhalb von 4 h fortgesetzten Rührens fällt ein gelber Feststoff aus, der durch Filtration abgetrennt wird (0.15 g). Das Filtrat wird destillativ fraktioniert, die erste Fraktion (Sdp. 56-65 °C, 0.2 g) zeigt in den NMR-Spektren neben den Toluolsignalen noch folgende Resonanzen:

1H -NMR (C_6D_6 , 20 °C) $\delta = 1.13 [CH_3, TMSCl]$

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 20 °C) $\delta = 9.8 [CH_3, TMSCl]$

^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 20 °C) $\delta = 29.5 [Si, TMSCl]$

Elementaranalyse des gelben Feststoffs, berechnet für $GeCl_2$ (143.51)

Ber.: Cl 49.40

Gef.: Cl 48.98

4.5 Darstellung der Monoarylgermane

4.5.1 Darstellung von *p*-Tolyltrichlor-/*p*-Tolyltribromgerman

Ein Gemisch aus 250 ml *p*-Bromtoluol (347.50 g, 2.03 mol), 10 g $GeCl_2 \cdot Dioxan$ (43.2 mmol) und 0.29 g wasserfreiem $AlCl_3$ (2.17 mmol) wird für 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Filtration wird das freigewordene Dioxan im Vakuum entfernt. Das überschüssige *p*-Bromtoluol wird abdestilliert (43 °C/0.5 mbar). Zurück bleibt ein farbloser Feststoff (13.33 g, 98 % insgesamt).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 20 °C) $\delta =$ 21.3 [CH_3]
127.4 [C_1]
129.4 [$\text{C}_{2/6}$]
135.7 [$\text{C}_{3/5}$]
138.8 [C_4]

^{73}Ge -NMR (C_6D_6 , 25 °C) $\delta =$ -190.6 [q, $^1J_{\text{GeH}} = 95.6$ Hz, GeH_3]

MS (EI, 70 eV, GC-gekoppelt)

$m/z =$ 166 [M^+], 91 [C_7H_7^+], 77 [GeH_3^+]

Elementaranalyse für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Ge}$ (166.2)

Ber.: C 50.42 H 6.04

Gef.: C 50.31 H 6.03

4.5.3 Darstellung von Mesityltrichlor-/Mesityltribromgerman

Ein Gemisch aus 60 ml Brommesitylen (0.4 mol), 5.2 g $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ (22.5 mmol) und 0.15 g wasserfreiem AlCl_3 (1.2 mmol) wird 4 d lang bei 80 °C gerührt. Die Aufarbeitung verläuft wie bei den entsprechenden *p*-Tolylverbindungen beschrieben. Der Überschuss an Brommesitylen wird bei 43 °C / 0.05 mbar abdestilliert. Zurück bleibt ein farbloser Feststoff (7.21 g, 80 % insgesamt).

Mesityltrichlorgerman

MS (EI, 70 eV, GC-gekoppelt, 27 %)

$m/z =$ 298 [M^+], 262 [$\text{M}^+\text{-Cl}$], 153 [$\text{M}^+\text{-GeCl}_2$], 118 [$\text{M}^+\text{-GeCl}_3$].

Mesityltribromgerman

MS (EI, 70 eV, GC-gekoppelt, 27 %)

$m/z =$ 432 [M^+], 353 [$\text{M}^+\text{-Br}$], 198 [$\text{M}^+\text{-GeBr}_2$], 118 [$\text{M}^+\text{-GeBr}_3$]

Zugabe von 33.42 g I₂ (131.7 mmol) unter Eiskühlung läßt man über Nacht bei RT rühren. Dann wird eine Lösung von 16.6 g Na₂SO₃ in 400 ml Wasser zugegeben. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase zweimal mit 100 ml Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zuerst mit 200 ml Wasser und dann mit 250 ml konz. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Danach wird das Nebenprodukt Iodanisol im Vakuum abdestilliert (0.22 mbar /66 °C). Der Rückstand wird aus Isopropanol/Toluol (3:1) umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle (19.44 g, 61 %).

¹ H-NMR (C ₆ D ₆ , 20 °C)	δ =	3.30	[s, 6H, -OCH ₃]
		6.80	[d, 4H, ³ J = 8.4 Hz, H _{3/5} ']
		7.03	[t, 1H, ³ J = 7.3 Hz, H ₄]
		7.12	[d, 2H, ³ J = 7.3 Hz, H _{3/5}]
		7.27	[d, 4H, ³ J = 8.4 Hz, H _{2/6} ']

¹³ C-NMR (C ₆ D ₆ , 25 °C)	δ =	55.0	[-OCH ₃]
		106.0	[C ₁]
		113.9	[C _{3/5} ']
		127.8	[C ₄]
		129.2	[C _{3/5}]
		131.2	[C _{2/6} ']
		139.0	[C ₁ ']
		148.8	[C _{2/6}]
		159.8	[C ₄ ']

Elementaranalyse für C₂₀H₁₇O₂I (416.25)

Ber.: C 57.23 H 4.08

Gef.: C 57.71 H 4.12

MS(EI)

m/z = 416 [M⁺], 289 [M⁺-I], 274 [M⁺-I-CH₃], 258 [M⁺-I-OCH₃], 202 [M⁺-C₆H₄OCH₃]

4.6.3 Darstellung von 1-Iod-2,6-bis-(*a*-naphthyl)benzol (BisapI)

12 g Magnesiumspäne nach Grignard (0.5 mol) werden in 100 ml THF unter Rühren suspendiert und zur Aktivierung einige Tropfen 1,2-Dibromethan zugefügt. Innerhalb von 2 h wird ein Gemisch aus 100g 1-Bromnaphthalin (0.48 mol) und 200 ml THF zugetropft, so daß der Ansatz konstant siedet und danach noch weitere 2 h refluxiert. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und tropft unter fortgesetztem Rühren eine Lösung von 12.0 g 2,6-Dibrom-1-iodbenzol (66.3 mmol) in 100 ml THF innerhalb von 2 h zu. Nach der Zugabe wird noch 4 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Unter Eiskühlung werden 95.0 g Iod (0.75 mol) portionsweise zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird eine Lösung von 28.0 g Natriumsulfit (0.22mol) in 400 ml Wasser zugefügt. Die wäßrige Phase wird zweimal mit jeweils 100 ml Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen erst mit 300 ml Wasser und dann mit 200 ml einer konzentrierten NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit dehydratisiertem MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Das Nebenprodukt 1-Iodnaphthalin wird durch Sublimation (150 °C / 0.05 mbar) weitgehend entfernt. Das Rohprodukt wird aus einem 2:1-Gemisch von Isopropanol und Toluol und nochmals aus reinem Toluol umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle enthalten ein halbes Äquivalent Toluol pro Formeleinheit, das durch mehrstündiges Erhitzen auf 100 °C im Hochvakuum entfernt wird. Zurück bleibt ein farbloses Pulver (18.76 g, 62 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C) $\delta =$ 7.06 – 7.40 [m, 17 H]

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C) $\delta =$

107.3	[C ₁]
125.5	[C ₈]
126.1	[C ₃]
126.1	[C ₆]
126.4	[C ₇]
126.5	[C ₄]
127.5	[C ₂]
128.4	[C ₅]
128.6	[C ₄]
129.9	[C _{3/5}]

132.2 [C_{8a}ˆ]134.2 [C_{4a}ˆ]143.7 [C₁ˆ]147.3 [C_{2/6}]

IR (KBr): 3044(w), 1593 (w), 1580 (w), 1507 (w), 1391 (m), 1383 (w), 1010 (m, νC-I) 861 (w), 797 (s), 775 (s), 792 (m), 737 (m), 720 (w), 703 (w), 668 (m), 618 (m), 566 (w), 499 (w).

MS (EI, 70 eV, GC-gekoppelt)

m/z = 456 [M⁺], 329 [M⁺-I], 202 [M⁺-I-Naph], 163 [M²⁺], 127 [Naph⁺].

Elementaranalyse für C₂₆H₁₇I (456.32)

Ber.: C 63.43 H 3.76

Gef.: C 63.36 H 3.79

4.6.4 Darstellung von 2,6-Bis(*p*-anisyl)phenyllithium·2 Diethylether

1.8 g 2,6-Bis(*p*-anisyl)-1-iodbenzol (4.3 mmol) werden in einem Gemisch aus 2 ml Hexan und 10 ml Diethylether suspendiert. Nach Zugabe von 2.8 ml 1.6 n BuLi-Lösung in Hexan (4.5 mmol) wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich eine klare Lösung, die bis zur beginnenden Kristallisation eingengt wird. Abkühlen auf -35 °C liefert hellgelbe Kristalle (1.59 g, 83 %).

¹H-NMR (C₆D₆, 20 °C) δ =

1.09	[t, 12H, ³ J = 7.3 Hz, CH ₃ von Et ₂ O]
3.30	[s, 6H, -OCH ₃]
3.34	[q, 8 H, ³ J = 7.3 Hz, -CH ₂ - von Et ₂ O]
6.79	[d, 4H, ³ J = 8.0 Hz, H _{3/5} ' von <i>p</i> -Anisyl]
7.12	[t, 1H, ³ J = 7.3 Hz, H ₄ von Phenyl]
7.43	[d, 2H, ³ J = 7.3 Hz, H _{3/5} von Phenyl]
7.45	[d, 4H, ³ J = 8.0 Hz, H _{2/6} ' von <i>p</i> -Anisyl]

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 20 °C)	$\delta =$	15.3	[CH ₃ von Et ₂ O]
		58.9	[-OCH ₃]
		65.8	[-CH ₂ - von Et ₂ O]
		113.4	[C _{3/5} ']
		126.6	[C _{3/5}]
		128.3	[C _{2/6} ']
		130.7	[C ₄]
		135.7	[C ₁ ']
		143.2	[C _{2/6}]
		159.2	[C ₄ ']
	176.9	[C ₁]	

Röntgenstrukturanalytische Daten:

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{LiO}_4$
Masse [g/mol]	444.52
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
a, b, c [Å]	14.9981(10), 14.4738(10), 12.2892(5)
α , β , γ [°]	90, 105.249(4), 90
Z	4
V [Å ³]	2573.8(3)
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.147
F(000) [e]	960
R1/wR2	0.0725, 0.1460
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	0.71073
T [K]	133(2)
hkl-Bereich	$0 \leq h \leq 19, -18 \leq k \leq 18, -14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	5389
Unabhängige Reflexe	2826

4.6.5 Darstellung von 2,6-Bis(α -naphthyl)phenyllithium·2 Diethylether

3.9 g 1-Iod-2,6-bis-(α -naphthyl)benzol (8.5 mmol) werden unter Rühren in 20 ml Diethylether suspendiert. Bei Raumtemperatur werden 5.4 ml 1.6 m *n*-BuLi-Lösung (8.6 mmol) in Hexan zugetropft. Es wird noch eine halbe Stunde gerührt, wobei sich eine gelbliche, klare Lösung bildet. Beim nachfolgenden Abkühlen auf -35°C erhält man hellgelbe Kristalle (3.45 g, 88 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 20°C)	$\delta =$	1.17	[t, 12H, $^3\text{J} = 7.1$ Hz, CH_3 von Et_2O]
		3.49	[q, 8H, $^3\text{J} = 7.1$ Hz, $-\text{CH}_2-$ von Et_2O]
		7.21-8.22	[m, 17 H, bisap]

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 20°C)	$\delta =$	15.3	$[\text{CH}_3$ von $\text{Et}_2\text{O}]$
		65.9	$[-\text{CH}_2-$ von $\text{Et}_2\text{O}]$
		124.5	$[\text{C}_8^{\backslash}]$
		124.7	$[\text{C}_6^{\backslash}]$
		124.9	$[\text{C}_3^{\backslash}]$
		125.0	$[\text{C}_7^{\backslash}]$
		125.6	$[\text{C}_4^{\backslash}]$
		125.8	$[\text{C}_2^{\backslash}]$
		126.4	$[\text{C}_5^{\backslash}]$
		129.6	$[\text{C}_4]$
		129.8	$[\text{C}_{3/5}]$
		133.9	$[\text{C}_{8a}^{\backslash}]$
		134.8	$[\text{C}_{4a}^{\backslash}]$
		141.9	$[\text{C}_1^{\backslash}]$
		144.2	$[\text{C}_{2/6}]$
	175.3	$[\text{C}_1]$	

4.7 Darstellung der Germylene

4.7.1 Darstellung von Triph_2Ge

Zu einer Lösung von 5.31 g $(\text{Triph})\text{Li}(\text{OEt})_2$ (11.52 mmol) in 20 ml Diethylether werden bei einer Temperatur von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 1.34 g $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ (5.76 mmol) gegeben. Der Ansatz wird unter weiterer Kühlung 2 h lang gerührt, bevor man langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 6 h des Rührens bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Extraktion des Rückstandes mit Toluol und Abkondensieren des Lösungsmittels liefert ein oranges, amorphes Rohprodukt (3.86 g, 98 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $20\text{ }^\circ\text{C}$) $\delta = 6.5 - 7.8$ [m, 34 H]

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , $20\text{ }^\circ\text{C}$) $\delta = 126.6, 128.6, 128.7, 128.9, 129.1, 129.2, 130.6, 132.8,$
 $134.1, 143.1, 144.2, 162.7$ [C_1]

MS (CI)

$m/z = 683.4$ [M^+], 378.4 [$\text{M}^+ - \text{Triph}$], 306.3 [Triph^+], 229.3 [$\text{Triph}^+ - \text{Ph}$].

Elementaranalyse für $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{Ge}$ (683.39)

Ber.: C 84.36 H 5.01

Gef.: C 83.38 H 5.44

Alternative Synthese:

Eine Lösung von 0.5 g $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ (1.27 mmol) in 10 ml Diethylether wird bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von 1.17 g $(\text{Triph})\text{Li}(\text{OEt})_2$ (2.54 mmol) in 10 ml Diethylether gegeben. Der Ansatz wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und zweimaliger Extraktion des Nebenprodukts $\text{Li}[\text{N}(\text{TMS})_2]$ mit jeweils 10 ml Pentan erhält man einen roten Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird (0.73 g, 87%). Die NMR- und massenspektroskopischen Befunde sind mit denen des oben beschriebenen Ansatzes identisch.

IR (KBr): 3049 (m), 1652 (w), 1617 (w), 1593 (m), 1554 (m), 1507 (m), 1390 (m), 907 (w), 864 (w), 798 (s), 788 (s), 776 (s), 734 (m), 636 (w), 617 (w), 568 (m), 499 (m).

-MS (CI) $m/z = 732.3 [M^+]$, $401.1 [M^+-\text{Bisap}]$, $330.1 [\text{Bisap}^+]$, $202.0 [\text{Bisap}^+-\text{Naph}]$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{58}\text{H}_{40}\text{Ge}$ (809.5)

Ber.: C 86.05 H 4.98

Gef.: C 87.25 H 4.89

Röntgenanalytische Daten

Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{40}\text{Ge}$
Masse [g/mol]	809.49
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a, b, c [Å]	15.9008(11), 15.1746(7), 18.3354(13)
α, β, γ [°]	90, 112.963(3), 90
Z	4
V [Å ³]	4073.6(4)
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.320
F(000) [e]	1680
R1/wR2	0.0574/0.1025
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	0.71073
T [K]	143(2)
hkl-Bereich	$-0 \leq h \leq 21, 0 \leq k \leq 18, -24 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	9717
Unabhängige Reflexe	9717

4.8 Oxidationsreaktionen von Germylenen

4.8.1 Umsetzung von $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ mit Schwefel

Zu einer Lösung von 2.08 g $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ (5.29 mmol) in 15 ml THF werden 0.17 g S_8 (5.29 mmol S) gegeben. Nach 24 stündigem Refluxieren wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung des Produkts in Pentan liefert einen farblosen, kristallinen Feststoff (1.35 g, 60.1%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C) $\delta = 0.50$ [s, 72H, CH_3]

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C) $\delta = 7.03$ [CH_3]

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C) $\delta = 5.79$ [TMS]

Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{Ge}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Si}_8$ (850.87)

Ber.:	C 33.9	H 8.50	N 6.60	S 7.50
Gef.:	C 32.66	H 8.49	N 6.15	S 8.04

Röntgenstrukturanalytische Daten

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{Ge}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Si}_8$
Masse [g/mol]	850.88
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$
a, b, c [Å]	9.074(2), 41.117(10), 12.508(3)
α, β, γ [°]	90, 106.610(10), 90
Z	4
V [Å ³]	4472.0(18)
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.264
F(000) [e]	1808
R1/wR2	0.0960/0.1242

$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	2.17
T [K]	161(2)
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 10, 0 \leq k \leq 50, 0 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	9139
Unabhängige Reflexe	8748

4.8.2 Umsetzung von $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ mit Selen

Zu einer Lösung von 1.98 g $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ (5.04 mmol) in 15 ml THF werden 0.40 g graues Selen (5.04 mmol) gegeben, das sich fast vollständig auflöst. Es wird noch 24 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man extrahiert mit 20 ml Pentan und kühlt langsam auf -30°C ab. Es bilden sich farblose Kristalle (2.31 g, 90 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 20°C) $\delta = 0.50$ [s, 72H, CH_3]

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 20°C) $\delta = 6.96$ [CH_3]

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 20°C) $\delta = 5.50$ [TMS]

Elementaranalyse für $\text{C}_{29}\text{H}_{84}\text{Ge}_2\text{N}_4\text{Se}_2\text{Si}_8$ (1016.82)

Ber.: C 34.26 H 8.33 N 5.51

Gef.: C 33.37 H 7.91 N 5.57

Röntgenanalytische Daten

Summenformel	$\text{C}_{29}\text{H}_{84}\text{Ge}_2\text{N}_4\text{Se}_2\text{Si}_8$
Masse [g/mol]	1016.82
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$\text{C}2/c$
a, b, c [\AA]	16.2880(10), 27.595(4), 11.6040(10)

α, β, γ [°]	90, 106.09(1), 90
Z	4
V [Å ³]	5011.3(9)
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.348
F(000) [e]	2120
R1/wR2	0.0473/0.0732
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	2.17
T [K]	153(2)
hkl-Bereich	$-20 \leq h \leq 20, 0 \leq k \leq 35, -14 \leq l \leq 3$
Gemessene Reflexe	7279
Unabhängige Reflexe	5470

4.8.3 Umsetzung von Triph₂Ge mit Me₃NO

147 mg Me₃NO (1.96 mmol) werden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.34 g Triph₂Ge (1.96 mmol) in 15 ml THF gegeben und der Ansatz 24 h lang gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 ml Pentan gewaschen. Durch Extraktion mit 10 ml Toluol und Einengen der erhaltenen Lösung erhält man einen gelben Feststoff (1.13 g, 83 %).

¹H-NMR (C₆D₆, 20 °C) $\delta = 6.8 - 7.8$ [m, 34 H]

¹³C-NMR (C₆D₆, 20 °C) $\delta = 125.6, 127.3, 127.5, 128.5, 129.1, 129.9, 130.0, 130.1, 141.7, 142.9, 168.8$ [C₁]

MS (CI)

m/z = 700.6 [Triph₂GeO⁺], 683.4 [Triph₂Ge⁺], 393.3 [Triph₂GeO⁺-Triph], 379.3 [M⁺-Triph], 306.4 [Triph⁺].

Elementaranalyse für C₄₈H₃₄GeO (699.39)

Ber.:	C 82.43	H 4.90	N 0.0
Gef.:	C 83.14	H 5.44	N 0.5

Rückstand wird in 20 ml Toluol aufgenommen und abfiltriert. Nach dem Abkühlen auf -35°C verbleiben zitronengelbe Kristalle (1.02 g, 73 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 20°C)	$\delta =$	0.86	[t, 3H, $^3J_1 = 7.3$ Hz, H_4 von Bu]
		1.22	[tq, 2H, $^3J_1 = 7.3$ Hz, $^3J_2 = 7.2$ Hz, H_3 von Bu]
		1.50	[t, 2H, $^3J_3 = 8.8$ Hz, H_1 von Bu]
		1.93	[tt, 2H, $^3J_2 = 7.2$ Hz, $^3J_3 = 8.8$ Hz, H_2 von Bu]
		3.41	[s, 12H, OCH_3]
		6.77	[d, 8H, $^3J_{01} = 8.2$ Hz, $\text{H}_{3/5}'$]
		6.92	[t, 2H, $^3J_{02} = 7.1$ Hz, H_4]
		7.07	[d, 4H, $^3J_{02} = 7.1$ Hz, H_3]
		7.30	[d, 8H, $^3J_{01} = 8.2$ Hz, H_2']

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 20°C)

$\delta =$	13.5	[C_4 von Bu]
	27.1	[C_1 von Bu]
	33.1	[C_2 von Bu]
	46.1	[C_3 von Bu]
	54.9	[$-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$]
	114.2	[$\text{C}_{3/5}'$]
	125.8	[$\text{C}_{3/5}$]
	129.2	[$\text{C}_{2/6}'$]
	131.1	[C_4]
	136.6	[C_1']
	142.0	[$\text{C}_{2/6}$]
	149.6	[C_1]
	159.3	[C_4']

MS(CI)

$m/z = 785.9$ [Ar_2Pb], 553.7 [ArPbBu], 290.4 [$\text{Ar}+1$]

Elementaranalyse für $C_{44}H_{43}IO_4Pb$ (969.92)

Ber.: C 54.49 H 4.49

Gef.: C 56.65 H 4.73

Daten zur Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	$C_{44}H_{43}IO_4Pb$
Masse [g/mol]	969.87
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a, b, c [Å]	16.200(4), 10.450(1), 24.371(5)
α, β, γ [°]	90, 94.25(1), 90
V [Å ³]	4114.40(14)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.886
F(000) [e]	1896
R1/wR2	0.0623/ 0.1807
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	0.71073
T [K]	143(2)
hkl-Bereich	$-19 \leq h \leq 19, 0 \leq k \leq 12, 0 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	8195
Unabhängige Reflexe	8000

E Dank

Mein Dank gilt:

Frau H. Froh, die als Sekretärin stets auf liebenswürdige Art und Weise meine Arbeit unterstützt hat;

Herrn N. W. Mitzel für zahlreiche Anregungen und praktische Tips, sowie Begutachtung und Präparation von Kristallen, Benutzung seiner Stockschen Hochvakuumanlage, seines Handschuhkastens mit Inertgasatmosphäre und seines IR-Gerätes;

Herrn J. Riede und Frau Dr. A. Schier für die Präparation der Kristalle und Messung der kristallographischen Datensätze;

Frau Dr. A. Schier, Herrn Dr. A. Jockisch und Herrn R. J. F. Berger für die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen;

Frau R. Dumitrescu und Frau I. Werner für die Aufnahme der Massenspektren;

Herrn M Barth und seinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für die Durchführung der Elementaranalysen;

Herrn R. J. F. Berger für die Durchführung der *ab initio* Berechnungen;

meinen Laborkollegen Dr. A. Jockisch und R.-Y. Liao für die angenehme und konstruktive Arbeitsatmosphäre;

meinen Praktikanten, R.-Y. Liao, F. Estler, A. Zeller und B. Klose für die engagierte Mitarbeit.

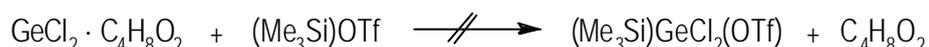
sowie meinen Kolleginnen und Kollegen D. Arnold, Dr. A. Bayler, R. J. F. Berger, H. Ehlich, Dr. W. Eley, Dr. C. Hollatz, Dr. G. Huber, C. Lustig, Dr. T. Matthiesen, E. Schmid, Dr. M. Schmidt, Dr. M. Söldner und Dr. J. Zank für die gute Zusammenarbeit und stete Hilfsbereitschaft, des weiteren danke ich allen Mitgliedern des Instituts, die zum Fortgang meiner wissenschaftlichen Arbeit beigetragen haben.

F Zusammenfassung

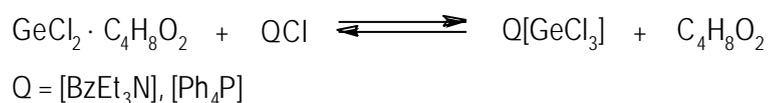
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, verbesserte Syntheseverfahren für neuartige, niederwertige Silicium- und Germaniumverbindungen zu finden, deren Chemie auch Bezug zu einer Reihe von Anwendungsfeldern dieser Elemente hat. Ferner sollten Möglichkeiten zur Darstellung von stabilen Vertretern der Silanone und Germanone untersucht werden.

Germanium tritt in den Oxidationsstufen II und IV auf. Die vierwertigen Verbindungen sind dabei in der Regel thermodynamisch stabiler als die zweiwertigen Germylene. Insertionsreaktionen von Germylenen in polare σ -Bindungen führen daher meist zu stabilen Produkten, was den synthetischen Wert dieser Umsetzungen ausmacht.

Dieser Prozeß sollte auch für die Präparation von Germylsilanen bedeutsam sein, die als single source Precursoren für Germanium-Silicium-Legierungen dienen können. Die bisher für die Synthese von Germylsilanen zur Verfügung stehenden Methoden sind für die Praxis jedoch nicht effektiv genug. Erste Versuche zur Knüpfung von Silicium-Germanium-Bindungen durch Insertion von Germanium(II)chlorid in die polare Silicium-Sauerstoff-Bindung von Silyltriflaten zu knüpfen, zeitigten nicht den gewünschten Erfolg:



Alternativ dazu wurde getestet, ob die Germylierung von Silyltriflaten durch nucleophile Substitution von Triflat durch Trichlorogermanit(II) möglich ist. Als Reagenz stand bisher allerdings nur Cäsium-trichlorogermanit(II) zur Verfügung, das in organischen Solventien nur schwer löslich ist und dessen Einsatz daher drastische Reaktionsbedingungen erfordert. Es konnte nun ein neues Syntheseverfahren zur Darstellung von Trichlorogermanit(II)-Salzen mit beliebigen, organisch substituierten Gegenionen entwickelt werden, die eine bessere Löslichkeit garantieren.



Entscheidend ist dabei die Verwendung eines schwerflüchtigen Lösungsmittels wie Tetrahydronaphthalin, wodurch eine Verschiebung des obigen Gleichgewichts auf die Produktseite durch selektives Entfernen des Dioxans im Vakuum möglich wird. Sowohl Benzyltriethylammonium-trichlorogermanit(II) als auch Tetraphenylphosphonium-trichlorogermanit(II) konnten in hohen Ausbeuten isoliert und strukturell charakterisiert werden.

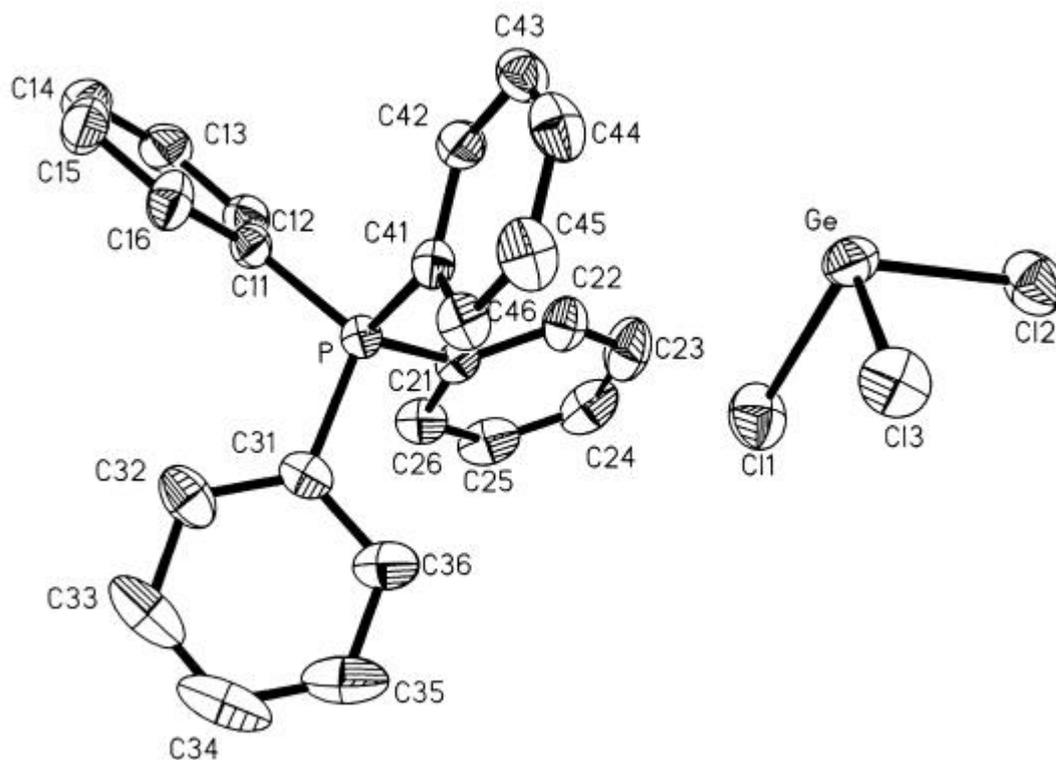
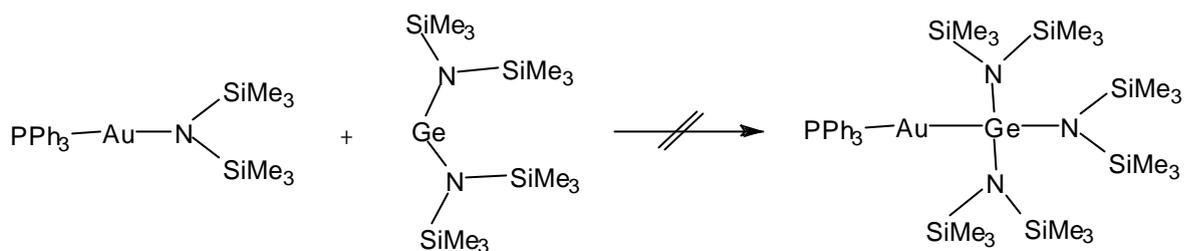


Abbildung F1: Festkörperstruktur von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{GeCl}_3]$

Wie in Abbildung F1 exemplarisch gezeigt, liegen in $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{GeCl}_3]$ die Trichlorogermanit(II)-Anionen – anders als in den bislang bekannten perowskitartigen Festkörperstrukturen der entsprechenden Rubidium- und Cäsiumsalze – isoliert voneinander vor.

Benzyltriethylammonium-trichlorogermanit(II) reagiert mit Trimethylsilyltriflat zunächst zu dem gewünschten Germylsilan. Über eine Serie von Folgereaktionen erhält man aber schließlich Benzylchlorid, das Addukt von Triethylamin an Germanium(II)chlorid:



In Triphenylphosphangold(I)-bistrimethylsilylamid (Abbildung F2) befindet sich das Goldatom zwar in der für Gold(I)-Spezies charakteristischen linearen Koordinationssphäre mit einem normalen Au-N-Bindungsabstand von 2.026(3) Å, ist aber räumlich trotzdem effizient abgeschirmt.

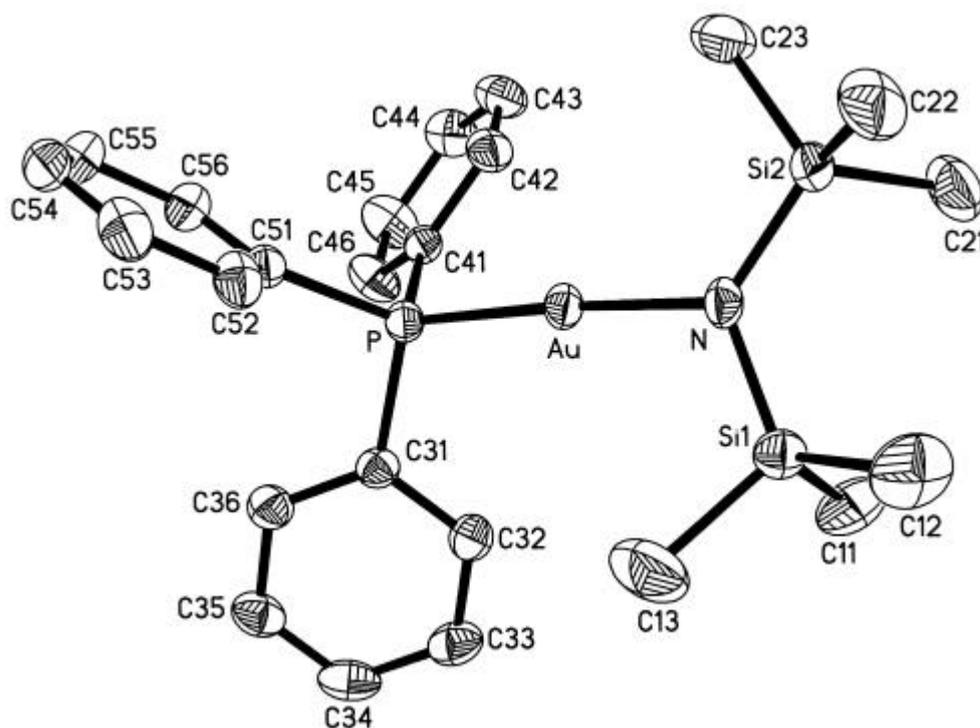
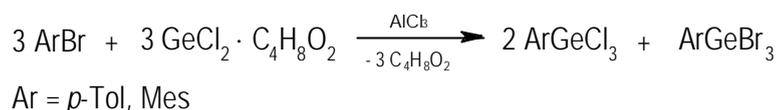


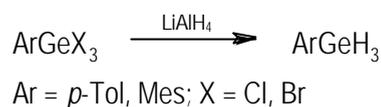
Abbildung F2: Festkörperstruktur von $\text{Ph}_3\text{PAuN}(\text{SiMe}_3)_2$

Entscheidende Fortschritte wurden bei der Synthese von wasserstoffreichen Monoarylgermanen erzielt, die in den letzten Jahren als Edukte für die Synthese von germaniumhaltigen Polymeren mit interessanten optoelektronischen Eigenschaften Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben. Ein hier entwickeltes, verbessertes Syntheseverfahren liefert eine größere Auswahl an Monoarylgermanen. Die beim Einsatz von Arylgrignard-, Aryllithium- und Arylquecksilberverbindungen gängigen Probleme treten bei

Insertionsreaktionen von Germanium(II)halogeniden in Kohlenstoff-Halogen-Bindungen nicht auf. So läuft die Insertion von GeCl_2 aus GeCl_2 -Dioxan in die Kohlenstoff-Brom Bindungen von Bromaromaten unter dem katalytischen Einfluß von Aluminiumchlorid unter vergleichsweise milden Bedingungen und mit hohen Ausbeuten ab und kann mit Standardlaborgeräten durchgeführt werden kann.



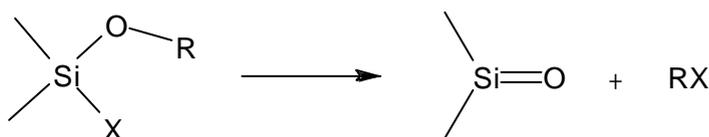
Durch Umsetzung der erhaltenen Aryltrihalogenogermane mit Lithiumalanat können die entsprechenden Monoarylgermane dargestellt werden:



Bei der Untersuchung der Produkte mittels ^{73}Ge -NMR-Spektroskopie ($s = 9/2$) wurden erstmals überraschend gut aufgelöste Spektren erhalten, deren Resonanzen sogar zu scharfen Quartett-Signalen aufgespalten sind.

Ein weiterer Teil der vorliegenden Arbeit war der Synthese und Strukturchemie von Vorstufen für Silanone und Germanone gewidmet und ihrer höheren Chalkogenhomologen gewidmet. In orientierenden Vorversuchen wurde gezeigt, daß sich die in einer Publikation vorgestellte Reaktion von Dimethyldichlorsilan mit Alkalimetallnitrat zu transientem Dimethylsilanon nicht reproduzieren läßt.

Als erfolgsversprechende Alternative bot sich die thermische Eliminierung von Silanonen aus Allyloxo- und Benzyloxochlorsilanen an:



Dazu wurden die Vorstufen ROSiCl_3 und $\text{ROSiCl}_2(p\text{-Tol})$ ($\text{R} = \text{Benzyl, Allyl}$) durch Alkohololyse von SiCl_4 bzw. $(p\text{Tol})\text{SiCl}_3$ dargestellt und erstere durch nachfolgende Umsetzung mit je einem Äquivalent $(\text{Tsi})\text{Li}$ in die beiden Verbindungen $\text{ROSiCl}_2(\text{Tsi})$ [$\text{R} =$

Benzyl, Allyl, Tsi = Tris(trimethylsilyl)methyl] übergeführt. Anhand der Röntgenstrukturanalyse von $\text{BzOSiCl}_2(\text{Tsi})$ konnte der erwartete anomere Effekt am Siliciumzentrum strukturell bestätigt werden. Die angestrebte Eliminierungsreaktion läuft jedoch nicht unter ausreichend milden Bedingungen (niedrige Temperaturen, Lichtanregung) ab und wurde daher nicht weiterverfolgt.

Diese Arbeiten wurden in der Folge ergänzt durch die Synthese und Oxidation von Germylenen. Durch Strukturuntersuchungen an den Festkörpern von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_4\text{Ge}_2\text{S}_2$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_4\text{Ge}_2\text{Se}_2$ konnte die Lücke in den Kenntnissen über die homologe Reihe der Verbindungen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_4\text{Ge}_2\text{E}_2$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) geschlossen werden. Die Verbindungen sind durch Umsetzung von $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit einem Äquivalent Schwefel bzw. Selen zugänglich und haben ähnliche Grundstrukturen, sind aber nicht isomorph. Wie bei den analogen Sauerstoff- und Tellurverbindungen findet man dimere Einheiten mit planarem $(\text{GeE})_2$ -Vierring. Damit liegt eine fast vollkommene, in der Strukturchemie seltene strukturelle Analogie zwischen allen Spezies einer kompletten homologen Reihe vor.

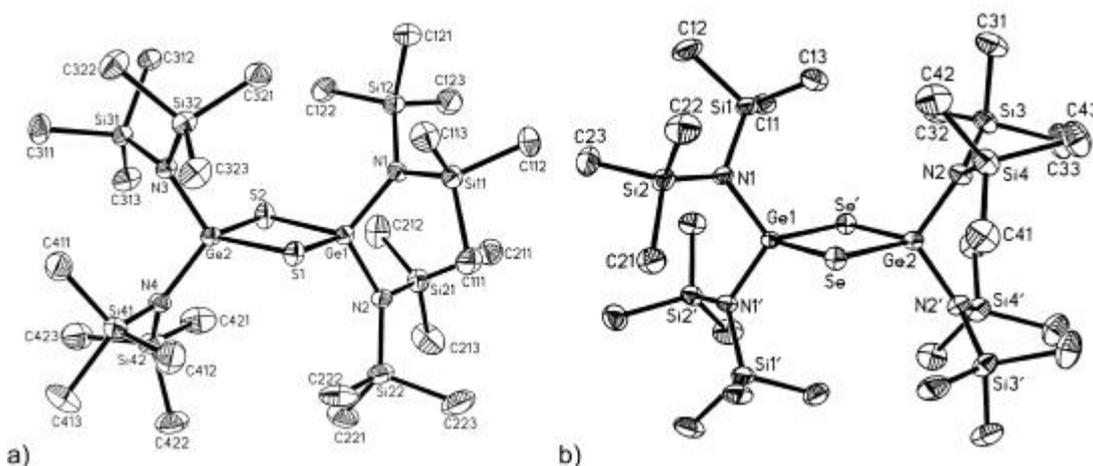


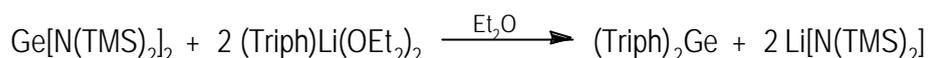
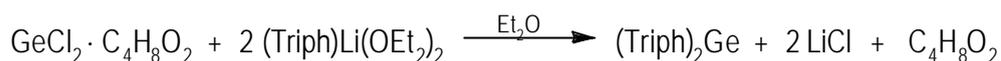
Abbildung F3: Festkörperstrukturen von a) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_4\text{Ge}_2\text{S}_2$ und b) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_4\text{Ge}_2\text{Se}_2$

Als Vorstufen für monomere Germanone mit Ge-O-Doppelbindung sollten sterisch gehinderte Germylene dienen, die mit geeigneten Oxidationsmitteln umgesetzt werden konnten.

Um die in der Literatur beschriebenen Probleme der intramolekularen Insertions- und Umlagerungsreaktionen unter Beteiligung der stark polarisierten Ge-O-Doppelbindung zu umgehen, wurden chemisch inerte, aromatische Liganden eingesetzt. Eine *ab initio*

Berechnung an dem Modellsystem Diphenylgermanon zeigte, daß die Ge-O-Doppelbindung nur in geringem Ausmaß von aromatischen Substituenten elektronisch beeinflusst wird.

In ersten Versuchen wurde der 2,4,6-Tri(phenyl)phenylligand (Triph) eingesetzt. Das entsprechende Germylen konnte durch Umsetzung von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ oder $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit zwei Äquivalenten $(\text{Triph})\text{Li}(\text{OEt})_2$ in hohen Ausbeuten als roter Feststoff erhalten werden:



Die nachfolgende Umsetzung des Germylens mit einem Äquivalent Trimethylaminoxid ergab als Produkt ein hellgelbes Pulver, dessen Zusammensetzung $(\text{Triph})_2\text{GeO}$ durch das Massenspektrum, sowie durch elementaranalytische und NMR-spektroskopische Befunde bestätigt werden konnte. Die Kristallisation gelang jedoch nicht.



Zur Darstellung weiterer Germanone wurden die Iodderivate von zwei neuen Terphenylliganden, des 2,6-Bis(*p*-anisyl)phenyl- (Bipap) und des 2,6-Bis(*a*-naphthyl)phenylliganden (Bisap), synthetisiert. Die Umsetzung mit *n*-BuLi ergab mit hohen Ausbeuten die entsprechenden Lithiumsalze. An dem Dietherat $\text{BipapLi} \cdot 2 \text{OEt}_2$ konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

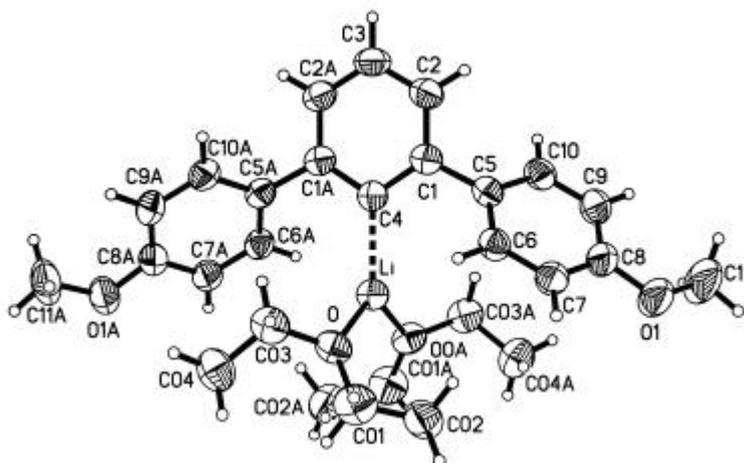
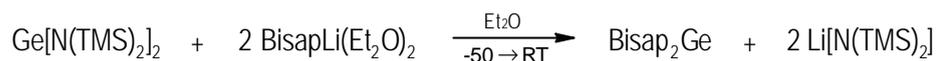


Abbildung F4: Kristallstruktur von $\text{BipapLi} \cdot 2 \text{OEt}_2$

Es handelt sich um eine der seltenen monomeren Lithiumarylverbindungen. Das Lithiumatom befindet sich auf der C₂-Achse des Moleküls in einer trigonal planaren Koordinationssphäre.

Das Germylen Bisap₂Ge konnte analog zu Triph₂Ge durch die Reaktion von Ge[N(SiMe₃)₂]₂ mit zwei Äquivalenten dieses Lithiumaryls in guter Ausbeute in Form roter Kristalle erhalten werden:



Die Röntgenstrukturanalyse des Benzoladdukts Bisap₂Ge·C₆H₆ beweist das Vorhandensein monomerer Germyleneinheiten im Festkörper (siehe Abbildung F5). Zum Vergleich wurde eine *ab initio* Berechnung des einfachsten Diarylgermylens, Diphenylgermylen, angefertigt. Der Bindungswinkel am Germaniumzentrum und die Ge-C-Bindungslängen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den für Bisap₂Ge gemessenen Werten überein. Bei Bisap₂Ge handelt es sich damit um das erste spannungsfreie, kinetisch in monomerer Form stabilisierte Diarylgermylen.

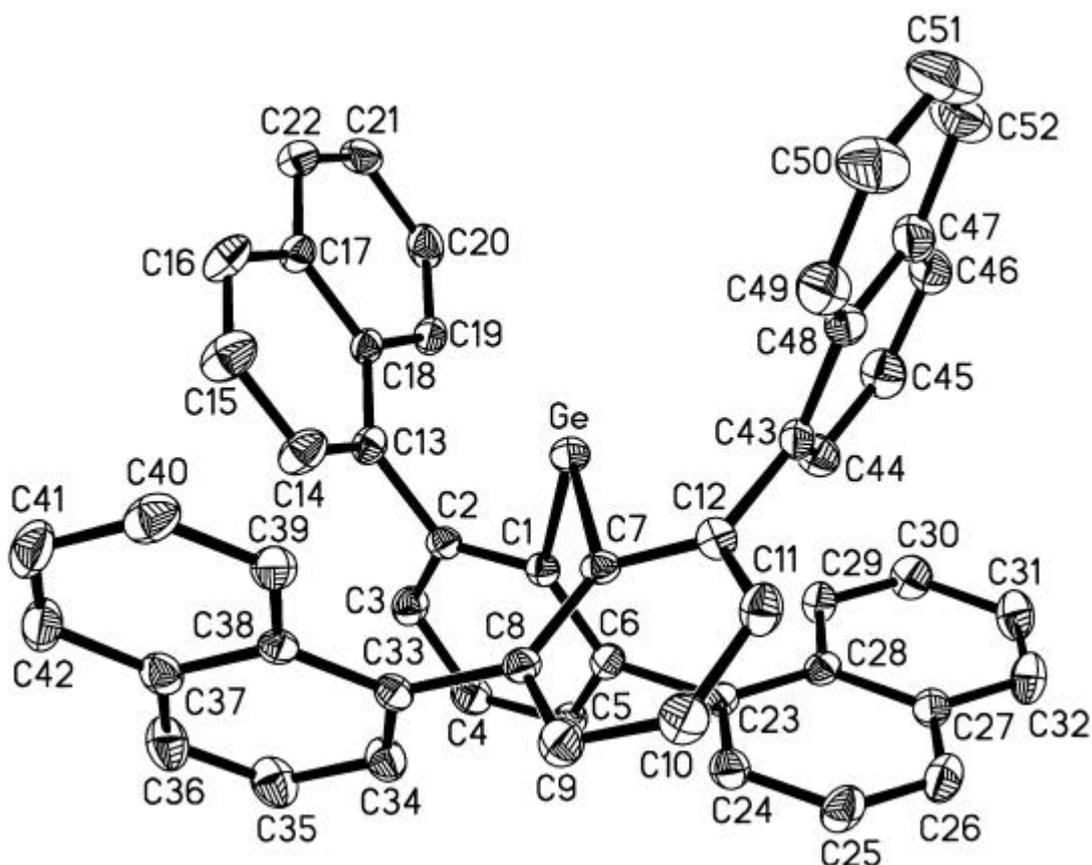
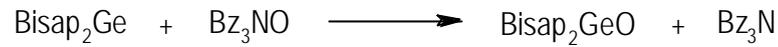


Abbildung F5: Festkörperstruktur von Bisap₂Ge

Die rasch verlaufende Oxidationsreaktion von Bisap_2Ge mit Tribenzylaminoxid führte zu einem Gemisch (oder Addukt) aus Bisap_2GeO und Tribenzylamin:



Die Komponenten konnten mittels Massen- und NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Eine Abtrennung des Germanons war aufgrund der ungünstigen Lösungseigenschaften nicht möglich.

Da es nun galt, ein "sauberes" Oxidationsmittel für Germylene zu finden, wurde in der Folge auch Distickstoffoxid eingesetzt:



Die spektroskopischen Daten des nun in Form eines farblosen Pulvers anfallenden Bisap_2GeO stimmen mit denen der Tribenzylaminoxidation überein. Röntgenfähige Einkristalle des Germanons konnten aber ebenfalls nicht erhalten werden.

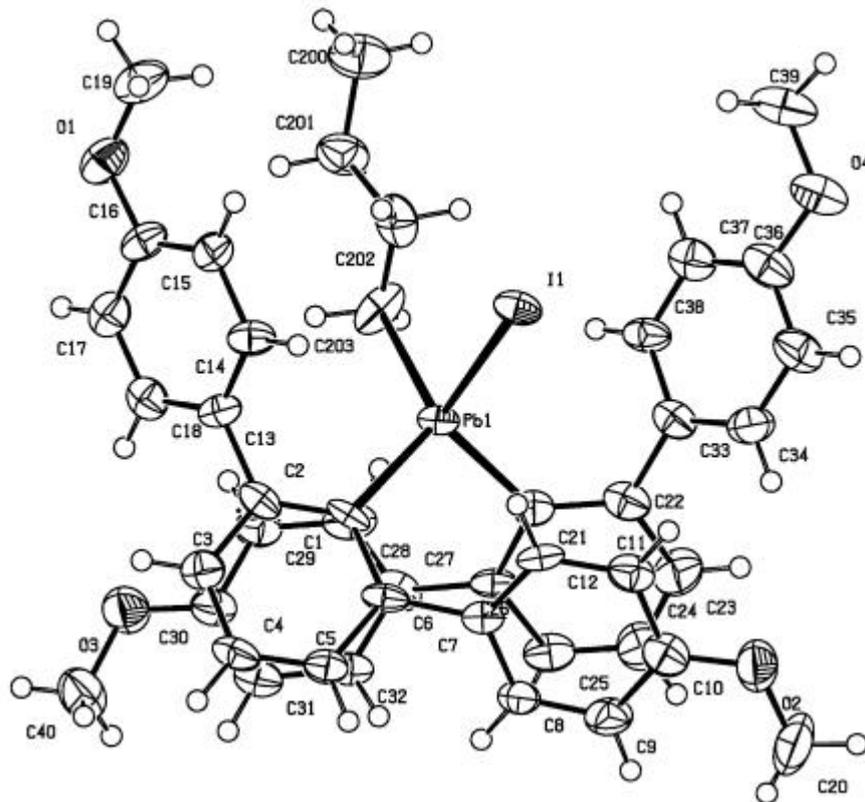
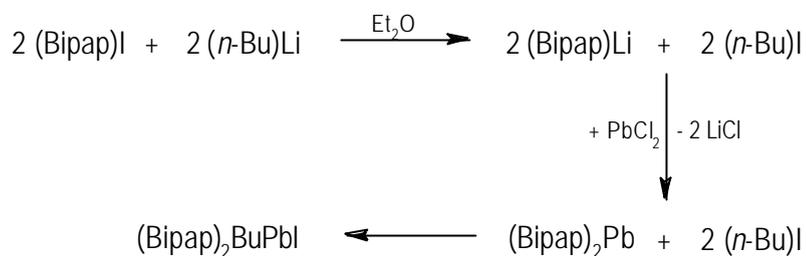


Abbildung F6: Festkörperstruktur von $(\text{Bipap})_2\text{BuPbI}$

Abschließend wurde der neue Bipap-Ligand auch erfolgreich zum Aufbau eines Diarylplumbylens eingesetzt. Bei der unten formulierten Reaktionsführung kommt es letztendlich aber zu einer Einschiebung des Plumbylens in 1-Iodbutan, das Nebenprodukt der vorhergehenden Lithiierung:



Die Kristallstruktur des gelben Produkts zeigt, daß hier – anders als bei den bisher untersuchten Triorganobleiiiodiden – monomere Moleküle vorliegen. Das Bleiatom befindet sich in einer tetraedrischen Koordinationssphäre, die Pb-I-Bindungslänge ist die kürzeste, die bislang bei Organobleiverbindungen gemessen wurde.

G Literatur

- [1] C. Winkler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, 19, 210.
- [2] J. Bardeen, H. Brattain, *Phys. Rev.* **1948**, 74, 230.
- [3] H. G. Grimmeis, J. Olajos, J. Engvall, *CAS '95 Proc., Int. Semicond. Conf. 18th* **1995**, 17.
- [4] H. Tanaka, M. Sadamoto, N. Ishiguro, N. Yanagana, S. Fukuda, *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 09*, 191, 117 [97, 191, 117].
- [5] A. J. Joseph, J. D. Cressler, D. M. Richey, D. L. Hasame, *Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet.* **1996**, 253.
- [6] R. D. Plättner, W. W. Krühler, *Statusbericht Photovoltaik BMFT* **1990**, 26, 1.
- [7] a) T. D. Andrews, C. S. G. Phillips, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 46.
b) E. J. Spanier, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 215.
- [8] a) P. Royen, C. Rocktäschel, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 302.
b) P. Royen, C. Rocktäschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 346, 279.
- [9] R. Varnam, A. P. Coc, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 649.
- [10] B. F. Fieselmann, N. J. Bridgewater, Solarex Comp, *US Pat.* 4 777 023.
- [11] W. Uhlig, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 47.
- [12] P. S. Poskozim, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 115.
- [13] a) J. Reichl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9430.
b) K. Mochida, S. Nagano, H. Kawata, M. Wakasa, H. Hayashi, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 75.
- [14] a) P. Trefonas, R. West, *J. Polymer Sci. (Polymer Chem. Ed.)* **1987**, 27, 111.
b) R. D. Miller, R. Sooriyakumaran, *J. Polymer Sci. (Polymer Chem. Ed.)* **1987**, 27, 111.
- [15] K. Häberle, M. Drager, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, 155.
- [16] C. T. Aitken, J. F. Harrod, A. Malek, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 349, 285.
- [17] a) E. J. Bulten, G. J. M. Van de Kerk, *New Uses for Germanium*, (Ed.: F. I. Metz), Midwest Res. Inst., Kansas City, Mo., USA **1974**, 51.
b) S. M. Katz, J. A. Reichl, D. A. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9844.
- [18] a) J. A. Dilts, M. P. Johnson, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 2079.
b) W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1978**, 34, 278.

- c) D. M. Mingos, H. R. Powell, T. L. Stolberg, *Transition Met. Chem.* **1992**, *17*, 334.
- [19] F. S. Kipping, L. L. Loyd, *J. Chem. Soc.* **1901**, *79*, 449.
- [20] a) J. Goubeau, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 77.
b) P. Jutzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 232.
c) L. Gusechnikov, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 529.
d) M. C. Kuchta, G. Parkin, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 323.
e) N. C. Norman, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2431.
- [21] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463.
- [22] H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 243.
- [23] H. Schumann, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 790.
- [24] a) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343.
b) B. D. Shephered, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1989**, *8*, 2664.
c) S. Masamune, S. Murakami, J. Snow, H. Tobita, D. J. Williams, *Organometallics* **1984**, *3*, 333.
d) H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1987**, 1341.
e) R. S. Archibald, Y. van den Winkel, A. J. Millevolte, J. M. Desper, R. West, *Organometallics* **1992**, *11*, 3276.
f) H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, J. Harada, K. Ogawa, S. Tomoda, M. Goto, *Organometallics* **1995**, *14*, 1016.
g) M. Kira, T. Maruyama, C. Kabuto, K. Ebata, H. Sakurai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1489.
h) N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10428.
i) M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* **1984**, *3*, 793.
j) B. D. Sheperd, C. F. Campana, R. West, *Heteroatom. Chem.* **1990**, *1*, 1.
k) M. Wind, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1996**, *15*, 5772.
- [25] a) J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4191.
b) M. Kira, T. Iwamoto, T. Miruyama, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics* **1996**, *15*, 3767.
- [26] a) P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 317.

- b) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261.
- c) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387.
- d) M. F. Lappert, *Adv. Chem. Ser.* **1976**, 150, 256.
- e) K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1334.
- f) K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 124.
- g) M. Weidenbruch, H. Kilian, H. Peters, H. G. V. Schnering, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 983.
- h) W. P. Leung, W.-H. Kwok, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1145.
- i) C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1999**, 38, 1113.
- j) U. Layh, H. Pritzkow, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 260.
- [27] a) M. Stürmann, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, F. Kissner, H. Marsmann, *Organometallics* **1998**, 17, 4425.
- b) M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 187.
- c) M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 579.
- [28] a) A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 567.
- b) N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 229.
- c) Y. Apeliog, M. Bendikov, M. Yuzefovich, M. Nakash, D. Bravo-Zhivotovskii, C. Bläser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12228.
- d) W. M. Boesfeld, B. Gerhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 755.
- [29] a) M. Lazraq, J. Escudie, C. Couret, J. Satgé; M. Drager, R. Dammel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 828.
- b) H. Meyer, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 798.

- [30] a) A. Decken, C. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3741.
b) L. Weber, S. Uthmann, B. Torwieke, R. Kirchoff, *Organometallics* **1997**, *16*, 3188.
- [31] a) N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 591.
b) G. Reber, J. Riede, N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1988**, *44B*, 786.
- [32] a) W. Ando, T. Ohtaki, Y. Kabe, *Organometallics* **1994**, *13*, 434.
b) M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 216.
- [33] a) M. Veith, A. Rammo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 861.
b) G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 497.
- [34] a) M. Driess, S. Rell, H. Pritzkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 253.
b) M. Driess, H. Pritzkov, S. Rell, R. Janoscheck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1326.
- [35] a) M. Drager, J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *Organometallics* **1988**, *7*, 1010.
b) H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Drager, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 389.
- [36] a) S. Shah, S. C. Burdette, S. Swavey, F. L. Urbach, J. D. Protasiewicz, *Organometallics* **1997**, *16*, 3395.
b) E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 486.
- [37] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5357.
- [38] a) A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittelsey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 5659.
b) B. Twamley, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 1979.
- [39] M. C. Kuchta, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2279.
- [40] M. C. Kuchta, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2492.
- [41] M. C. Kuchta, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12651.
- [42] G. Oberhammer, G. Becker, G. Gresser, *J. Mol. Struct.* **1982**, *79*, 215.
- [43] G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419.

- [44] A. N. Nesmayanov, K. E. Anisimov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1969**, 1520.
- [45] C. J. Moody, G. H. Whitham, *Reaktive Zwischenstufen VCH* **1995**, Kap. 3.
- [46] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie* **1993**, Kap. 8.1.2.
- [47] S. P. Kolesnikov, B. L. Perl'mutter, O. M. Nevedov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1971**, 196, 594.
- [48] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1551.
- [49] G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 73, 110.
- [50] J.-C. Barthelat, B. S. Roch, G. Trinquier, J. Satgé, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4080.
- [51] R. S. Grev, H. F. Schaefer, *Organometallics* **1992**, 11, 3489.
- [52] W. P. Neumann, *Chemical Reviews* **1991**, 91, 311.
- [53] a) J. S. Drage, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **1986**, 5, 280.
b) J. S. Drage, M. Tilset, K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidmann, *Organometallics* **1984**, 3, 812.
c) M. Tilset, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **1985**, 4, 2230.
d) R. Boese, W. B. Tolman, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **1986**, 5, 582.
e) W. A. Herrmann, D. Andrejewski, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 319, 183.
- [54] O. M. Nefedov, M. N. Manakow., *Angew. Chem.* **1966**, 78, 1039.
- [55] a) W. A. Herrmann, M. Denk, *Deutsches Patent* DE 4214281.
b) J. Kouvetakis, A. Haaland, D. J. Shorokhof, H. V. Volden, G. V. Girichev; V. I. Sokolov, S. Schmittinger, P. Matsunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6738.
- [56] S. P. Kolesnikov, I. S. Rogozhin, O. M. Nefedov, *Bull. Akad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1974**, 2297.
- [57] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. C. S. Chem. Commun.* **1974**, 895.
- [58] R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198, 203.
- [59] a) T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Smith, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 480.
b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, B. J. Samways, E. L. Weinberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1492.
c) D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 895.
- [60] A. Sekiguchi, Y. Yatabe, H. Naito, C. Kabuto, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1992**, 1697.

- [61] A. Sekiguchi, H. Naito, H. Nameki, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai., *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, C1.
- [62] J. D. Cotton, C. S. Cundy, D. H. Harris, A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 651.
- [63] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261.
- [64] a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 481.
b) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387.
c) G. Trinquier, J. P. Malrieu, P. Rivière, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4529.
- [65] a) A. H. Cowley, S. W. Hull, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 753.
b) M. F. Lappert, P. P. J. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268.
c) T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, H. Volden, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 280, C43.
d) T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1551.
- [66] P. Jutzi, A. Becker, H. G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, 10, 1647.
- [67] J. E. Bender, M. M. B. Holl, J.W Kampf, *Organometallics* **1997**, 16, 2743.
- [68] S. Collins, S. Murakami, J. T. Snow, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1281.
- [69] L. Lange, B. Meyer, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 329, C17.
- [70] P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, 15, 741.
- [71] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, 116, 1920.
- [72] N. Tokitoh, K. Manmaru, R. Okazaki, *Organometallics* **1994**, 13, 167.
- [73] P. Revère, J. Satgé, M. Massol, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 1.
- [74] a) A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2919.
b) A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5324.
c) A. Bauer, W. Schneider, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2225.
d) A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1115.
e) U. M. Tripathi, G. L. Wegner, A. Schier, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53 b, 939.
- [75] M. Kamop, W. - W. du Mont, P. G. Jones, J. Jeske, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1611.

- [76] J. Köcher, M. Lehnig, W. P. Neumann, *Organometallics* **1988**, 7, 1201.
- [77] M. Schriewer, W. P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 897.
- [78] S. Wienken, *Diplomarbeit*, Universität Dortmund **1990**.
- [79] P. Rivière, A. Castel, J. Satgé, A. Cazes, *Synth. React. Inorg. Met -Org. Chem.* **1981**, 11, 443.
- [80] P. Bleckmann, R. Minkwitz, W. P. Neumann; M. Schriewer, M. Thibud, B. Watta, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 25, 2467.
- [81] a) F. Glockling, K. A. Hooton, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2658.
b) F. Glockling, M. D. Wilbey, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2168.
- [82] M. Massol, J. Barrau, J. Satgé, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1971**, 895.
- [83] P. T. Matsunaga, J. Kouvetakis, T. L. Groy, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5103.
- [84] N. A. Viktorov, T. K. Gar, V. F. Mironov, *J. Gen. Chem. USSR* **1985**, 1079.
- [85] M. Lesbre, P. Mazerolles, G. Manuel, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **1963**, 257, 2303.
- [86] a) E. J. Bulten, MTP, *Int. Rev. Sci., Inorg. Chem. Ser.* **1975**, 4, 241.
b) S. C. Cohen, M. L. N. Reddy, A. G. Massey, *Chem. Commun.* **1967**, 451.
- [87] a) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie* Kap. 8.2.1 **1993**.
b) J. M. Meyer, A. L. Allred, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 3043.
c) J. R. Durig, C. W. Sink, J. B. Turner, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 3422.
d) O. H. Johnson, D. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5564.
e) D. Seyferth, J. Hetflejs, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 11, 253.
f) K. B. Clark, D. Griller, *Organometallics* **1991**, 10, 746.
g) H. G. Kuivila, O. F. Beumel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1246.
h) P. J. Stang, M. R. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5429.
i) R. J. Cross, F. Glockling, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 146.
j) M. J. Gyane, M. F. Lappert, P. Riviere, M. Rievriere-Baudet, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 142, C9.
k) P. Rivière, M. Rievrière-Baudet, J. Satgé, *J. Organomet. Synth.*, R. B. King, J. J. Eisch, Eds.; 1988; Vol. 4, p. 545.
- [88] K. Kühlein, W. P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 702, 17.
- [89] S. K. Ritter, R. E. Nofle, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 287, 232.
- [90] H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11096.

- [91] M. G. Voronkov, I. P. Tsyrendorzhieva, N. P. Ivanova, E. I. Dubinskaya, *Russ. J. Gen. Chem.* **1998**, *68*, 658.
- [92] M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 143.
- [93] M. G. Voronkov, N. G. Sviridova, *Usp. Khim.* **1971**, *40*, 1761.
- [94] a) M. G. Voronkov, S. V. Basenko, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 325.
b) M. G. Voronkov, S. V. Basenko, M. V. Ustinov, *21. Symp. Heteroatom. Chemie, Toyama, Abstr.* **1993**, S. 117.
c) M. G. Voronkov, S. V. Basenko, *Tezisy dokl. Andrianovskie chteniya, Moskva*, **1995**, S. 4.
d) M. G. Voronkov, *28th Organosilicon Symposium, Gainesville USA*, **1995**, A 21.
e) M. G. Voronkov, S. V. Basenko, *Tesisy dokl. V Vseross. Simp. Stroenie i reaktivnaya sposobnost' kremneorg. Soed. Irkutsk*, **1996**, S. 45, 78, 79.M
f) M. Kumada, H. Hattori, *J. Inst. Polytech., Osaka City Univ. Ser. C*, **V**, 3, P. 77.
- [95] a) R. O. Sauter, Pat. USA 2 (1950) 534 149; C. A. **1951**, *45*, 4739.
b) A. V. Golovkin, N. A. Mudrova, T. L. Krasnova, L. V. Serebrennikova, V. S. Nikitin, E. A. Chernyshov, *Zh. Obshch. Khim.* **1965**, *55*, 2802.
c) E. A. Chernyshov, T. L. Krasnova, N. A. Mudrova, A. V. Golovkin, M. G. Kuznetsova, *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, *57*, 1725.
d) E. A. Chernyshov, T. L. Krasnova, N. A. Mudrova, A. B. Petrunin, G. N. Turteltaub, *Zh. Obshch. Khim.* **1990**, *60*, 1078.
e) E. A. Chernyshov, T. L. Krasnova, N. A. Mudrova, M. G. Kuznetsova, G. N. Turteltaub, *Zh. Obshch. Khim.* **1990**, *60*, 1674.
f) E. A. Chernyshov, N. A. Mudrova, T. L. Krasnova, A. B. Petrunin, G. N. Turteltaub, *Zh. Obshch. Khim.* **1992**, *62*, 1308.
g) E. A. Chernyshov, T. L. Krasnova, N. A. Mudrova, *Tezisy Dokl. IV Vsesoyuzn. konf. Stroenie i reaktivnaya sposobnost' kremneorg. soed. Irkutsk* **1993**, S. 133.
h) E. A. Chernyshov, *Xth International Symposium on Organosilicon Chemistry, Abstracts, Poznan (Poland)*, **1993**, p. 38.
i) E. A. Chernyshov, T. L. Krasnova, *Tezisy I kremneorg. mikrosimp., Moskva – N. Novgorod* **1994**, S. 12, 13.
j) E. A. Chernyshov, T. L. Krasnova, *Tezisy dokl. Andrianovskiechteniya, Moskva* **1995**, S. 15.
- [96] a) A. M. Samsonia, *Uchenye zapiski LGU* **1939**, *40*, 51.

- b) E. A. Chernyshov, T. L. Krasnova, A. P. Sergeev, *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim.* **1996**, 1577.
- [97] a) M. G. Voronkov, Yu. A. Turkin, R. G. Mirskov, E. E. Kuzmina, V. I. Rakhlin, *Zh. Obshch. Khim.* **1989**, 59, 611.
b) M. G. Voronkov, S. V. Basenko, M. V. Ustinov, *Zh. Obshch. Khim.* **1993**, 63, 2155.
c) M. G. Voronkov, S. V. Basenko, M. V. Ustinov, *Dokl. Akad. Nauk* **1993**, 333, 180.
d) S. V. Basenko, M. G. Voronkov, *Dokl. Akad. Nauk* **1994**, 339, 204.
e) M. G. Voronkov, S. V. Basenko, M. V. Ustinov, *Zh. Obshch. Khim.* **1995**, 65, 1482.
f) Yu. A. Turkin, P. V. Arbuzov, R. G. Mirskov, M. G. Voronkov, V. I. Rakhlin, *Tezisy Dokl. IV Vsesoyuzn. konf. Stroenie ireaktsionnaya sposobnost` kremneorg. soed., Irkutsk*, **1993** S. 64, 175.
- [98] T. L. Krasnova, E. A. Chernyshov, A. P. Segeev, *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim.* **1996**, 1299.
- [99] P. A. McCusker, T. Ostdick, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1103.
- [100] P. A. McCusker, T. Ostdick, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5550.
- [101] a) M. G. Voronkov, V. P. Davydova, A. N. Lazarev, *Zh. Obshch. Khim.* **1958**, 28, 2128.
b) S. V. Basenko, M. G. Voronkov, *Tezisy dkl. V Vseross. simp. Stroenie i reaktsionnaya sposobnost` kremneorg. soed, Irkutsk*, **1996**, S. 79.
- [102] a) K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov, S. A. Pavlov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1955**, 102, 85.
b) M. G. Voronkov, N. G. Sviridova, I. B. Klemenko, N. G. Shchikunov, V. A. Churmaeva, *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, 39, 2502.
c) S. V. Basenko, P. A. Bormashev, R. G. Mirskov, M. G. Voronkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1990**, 33, 177.
- [103] a) E. I. Dubinskaya, I. P. Tsyrendorzhieva, A. I. Albanov, M. G. Voronkov, XIth International Symposium on Organosilicon Chemistry, Abstracts, Montpellier, France, **1996**, PC 67.
b) E. I. Dubinskaya, I. P. Tsyrendorzhieva, A. I. Albanov, G. Yu. Tikhii, M. G. Voronkov, *Tesisy dokl. V Vseross. Simp. Stroenie i reaktsionnaya sposobnost` kremneorg. soed. Irkutsk*, **1996**, S. 43.
- [104] a) S. V. Basenko, M. G. Voronkov, *Dokl. Akad. Nauk* **1994**, 339, 486.
b) Ping Lu, J. K. Paulasari, W. P. Weber, *Organometallics* **1996**, 15, 4649.

- [105] a) A. Stokes, *Am. Chem. J.* **1892**, 438, 545.
b) S. N. Borisov, M. G. Voronkov, E. Ya. Lukevits, *Kremneelementoorganicheskie soedineniya, Khimiya, Leningrad*, **1966**, 541 S.
c) S. N. Borisov, M. G. Voronkov, E. Ya. Lukevits, *Organosilicon heteropolymers and heterocompounds, Plenum Press, New York*, **1970**, p. 632.
d) M. G. Voronkov, E. A. Maletina, V.K. Roman, *Geterosiloksany, Novosibirsk, Nauka*, **1984**, 265 S.
e) M. G. Voronkov, E. A. Maletina, V.K. Roman, *Heterosiloxanes, Derivatives of Non-Biogenic Elements, vol. 1 Harwood Academy, London*, 1988, p. 469.
f) A. Stock, C. Somieski, *Chem. Ber.* **1919**, 50, 1764.
g) A. Stock, C. Somieski, *Chem. Ber.* **1919**, 52, 1851.
h) L. R. Vyle, F. S. Kipping, *J. Chem Soc. London* **1924**, 125, 2616.
i) T. Takiguchi, M. Sakurai, T. Kishi, J. Ichimura, I. Jizuka, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 310.
- [106] a) Z. H. Aiube, J. Chojnouski, C. Eaborn, W. A. Stanczyk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 493.
b) C. Eaborn, W. A. Stanczyk, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. (II)* **1984**, 2099.
- [107] M. G. Voronkov, S. V. Basenko, V. Yu. Vitkovskii, S. M. Nozdrya, R. G. Mirskov, *Metalloorg. Khimiya* **1989**, 2, 310.
- [108] a) M. G. Voronkov, V. P. Mileshekevich, Yu. A. Yuzhelevskii, *Siloksanovaya svyaz`*, Novosibirsk, Nauka, **1976**, p. 413 S.
b) M. G. Voronkov, V. P. Mileshekevich, Yu. A. Yuzhelevskii, *The Siloxane Bond*, Consultants Bureau, New-York –London, **1978**, p. 493.
- [109] a) N. V. Komarov, Yu. V. Maroshin, A. D. Lebedeva, L. N. Astafieva, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1963**, 92.
b) M. F. Shostakovsky, N. V. Komarov, Y. u. V. Maroshin, *Zh. Obshch. Khim.* **1965**, 35, 335.
c) M. F. Shostakovsky, N. V. Komarov, *J. Pract. Chem.* **1964**, 23, 208.
- [110] a) I. P. Biryukov, M. G. Voronkov, E. Ya. Lukevits, I. A. Safin, *Teoret. i Eksperim. Khim.* **1990**, 3, 1127.
b) V. P. Feshin, M. G. Voronkov, G. Ya. Zueva, L. S. Romanenko, G. V. Lipatova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1977**, 232, 1370.

- c) A. N. Egorochkin, S. Ya. Khoroshev, N. S. Vyazankin, T. I. Chernysheva, O. V. Kuzmin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1971**, 544.
- [111] M. D. Healy, A. R. Barron, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 381, 165.
- [112] J. Goubau, H. Behz, *J. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, 272, 2.
- [113] T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Chem. Commun.* **1997**, 1553.
- [114] G. Pfister-Guillouzo, C. Guimon, *Phosphorus and Sulphur* **1985**, 23, 197.
- [115] a) D. Ellis, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3397.
b) P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, W.-P. Leung, A. K. Rai, R. E. Taylor, *Polyhedron* **1991**, 10, 1203.
- [116] N. Tokitoh, T. Matsumoto, K. Manmaru, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8855.
- [117] T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2316.
- [118] N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2337.
- [119] T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics* **1995**, 14, 1008.
- [120] N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2531.
- [121] R. Withnall, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2351.
- [122] G. Trinquier, M. Pelissier, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 214, 169.
- [123] C.-L. Lin, M. D. Su, S. Y. Chu, *Chem. Commun.* **1999**, 2383.
- [124] H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.* **1981**, 70, 183.
- [125] J. S. Odgen, M. J. Ricks, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 352.
- [126] V. N. Khabashesku, S. E. Boganov, K. N. Kudin, J. L. Margrave, O. M. Nefedov, *Organometallics* **1998**, 17, 5041.
- [127] J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, 21, 241.
- [128] J. Barrau, J. Escudié, J. Satgé, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 283.
- [129] a) J. Barrau, G. Rima, M. El Amine, J. Satgé, *J. Chem. Res.* **1985**, 30.
b) J. Barrau, G. Rima, H. Lavayssière, G. Dousse, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 246, 227.
- [130] G. Pfister-Guillouzo, C. Guimon, *Phosphorus Sulfur* **1985**, 23, 197.
- [131] N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **1995**, 1087.
- [132] C. Brevard, P. Granger, *Handbook of high resolution NMR*, John Wiley & Sons, New York **1981**.
- [133] a) R. G. Kidd, H. G. Spinney, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 88.
b) E. Liepins, J. Zicmane, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 315.

- c) E. Liepins, J. Zicmane, L. M. Ignatovich, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 389, 23.
- [134] J. Kaufmann, W. Sahm, A. Schwenk, *Z. Naturforsch.* **1971**, 26a, 1384.
- [135] E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, S. Cradock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, Blackwell Scientific Publication, Oxford **1987**.
- [136] a) H. Schmidbaur, J. Rott, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 961.
b) H. Schmidbaur, J. Rott, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 285.
c) H. Schmidbaur, J. Rott, G. Reber, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 727.
d) K. M. Mackay, P. J. Watkinson, A. L. Wilkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 133.
e) A. L. Wilkins, P. J. Watkinson, K. M. Mackay, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2365.
- [137] R. R. Merker, M. J. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2243.
- [138] A. Cowley, *Inorg. Syn.* **1990**, 27, 235.
- [139] C. Eaborn, R. Eidenschink, P. M. Jackson, D. R. M. Walton, *J. Organometal. Chem.* **1975**, C40, 101.
- [140] M. A. Cook, C. Eaborn, A. E. Jukes, D. R. M. Walton, *J. Organometal. Chem.* **1970**, 24, 529.
- [141] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 827.
- [142] Chi-Jen F. Du; H. Hart, K.-K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3162.
- [143] M. Schlosser, V. Ladenberger, *J. Organometal. Chem.* **1967**, 8, 193.
- [144] K. Ruhland-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11353.
- [145] B. Schiemenz, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2150.
- [146] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, 15, 958.
- [147] a) M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408, 1.
b) G. S. Girolami, M. E. Riehl, K. S. Suslick, S. R. Wilson, *Organometallics* **1992**, 11, 3907.
- [148] R. C. Crittendon, B. C. Beck, J. Su, X.-W. Li, G. H. Robinson, *Organometallics* **1999**, 18, 156.
- [149] R. J. H. Clark, A. G. Davies, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6923.

- [150] R. Hillwig, F. Kunkel, K. Harms, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 149.
- [151] a) H. O. van der Kooi, J. Wolters, A. van der Gen., *Recueil* **1979**, *98/5*, 353.
b) H. O. van der Kooi, W. H. den Brinker, A. J. de Kok, *Acta Cryst.* **1985**, *C41*, 869.
- [152] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 100. Aufl. (Hrsg.: N. Wiberg), de Gruyter, Berlin **1985**, Kapitel XVI 2.2.1.
- [153] L. N. Zakharov, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, A. V. Gusev, A. M. Gibin, N. V. Zhernenkov, *Kristallografiya* **1986**, 171.
- [154] A. Shiotani, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7003.
- [155] P. Lange, A. Schier, J. Riede, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 642.
- [156] P. S. Poskozim, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 115.
- [157] a) M. Söldner, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 295.
b) M. Söldner, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1758.
- [158] P. Kisliuk, C. H. Townes, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1109.
- [159] J. Galy, R. Enjalbert, *J. Solid State Chem.* **1982**, *44*, 1.
- [160] J. Passmore, T. S. Cameron, P. D. Boyle, G. Schatte, T. Way, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1671.
- [161] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 925.
- [162] R. Martens, W.-W. du Mont, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1115.
- [163] P. Jutzi, O. Sorey, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *104*, 153.
- [164] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615.
- [165] SHELXTL-PC 4.1, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc. **1990**.
- [166] SHELXL-93, G. M. Sheldrick, *Program for Refinement of Structures*, Universität Göttingen **1993**.
- [167] P. Roberts, G. M. Sheldrick, *XANADU*, University of Cambridge, **1978**.
- [168] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kömel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- [169] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652.
b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [170] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [171] J. A. Soderquist, C. L. Anderson, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3961.

[172] N. C. Baenziger, W. E. Bennet, D. M. Soboroff, *Acta Cryst.* **1976**, B32, 962.

[173] M. M. Davies, H. B. Hetzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4247.