

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse.....	6
2.1	Untersuchungen zur Synthese von Digermen.....	6
2.1.1	Synthese von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	8
2.1.2	Versuchte Synthese von Tetrakis(2,4,6-triethylphenyl)digermen.....	10
2.1.3	Versuchte Synthese von Tetrakis[(tris(trimethylsilyl)methyl)]digermen.....	12
2.1.4	Versuchte Synthese eines unsymmetrisch substituierten Digermens.....	16
2.2	Additionsreaktionen an Tetraaryldigermene.....	17
2.2.1	Versuchte Addition von Alkinderivaten an Tetrakis-(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	18
2.2.1.1	Versuchte Addition von Phenylacetylen an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	19
2.2.1.2	Versuchte Addition von 2-Butin an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	19
2.2.2	Versuchte Addition von Aziden an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	20
2.2.2.1	Versuchte Addition von Mesitylazid an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	21
2.2.2.2	Versuchte Addition von 1-Azidoadamantan an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	22
2.2.2.3	Versuchte Addition von Trimethylsilylazid an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	23
2.2.2.4	Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	23
2.2.3	Addition von Diazomethan, bzw. Diazomethanderivaten an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	26
2.2.3.1	Addition von Diazomethan an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	27
2.2.3.2	Addition von Trimethylsilyldiazomethan an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	30
2.2.3.3	Versuchte Addition von Diphenyldiazomethan an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	32

2.2.4	Additionen von 1,4-Diazabutadienen an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	33
2.2.4.1	Addition von 1,4-Dicyclohexyl-1,4-diazabutadien an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	34
2.2.4.2	Addition von 1,4-Diisopropyl-1,4-diazabutadien an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	34
2.2.5	Versuchte Addition eines Isonitrils an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	35
2.2.5.1	Versuchte Addition von Phenylisonitril an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	36
2.2.5.2	Versuchte Addition von Phenylisonitril an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen mit Palladium(II)-acetat als Katalysator.....	37
2.2.6	Addition von Carbonylverbindungen an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	38
2.2.6.1	Versuchte Addition von Aceton an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	38
2.2.6.2	Versuchte Addition von Benzaldehyd an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	39
2.2.6.3	Versuchte Addition von Benzil an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	40
2.2.6.4	Addition von 3,5-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>ortho</i> -benzochinon an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	42
2.2.7	Versuchte Addition von weißem Phosphor an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	44
2.2.8	Versuchte Bildung von Metalladigermiranen.....	45
2.2.8.1	Umsetzung eines Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(II)-Synthons mit Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	46
2.2.8.2	Umsetzung eines Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titanium(II)-Synthons mit Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	47
2.2.9	Umsetzung von Tetrakis(2- <i>tert</i> -butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen mit Sauerstoff.....	49
2.3	Metallierung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	51
2.3.1	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Magnesium bei Raumtemperatur.....	52
2.3.2	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Magnesium bei 85 °C.....	52

2.3.3	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Natrium.....	54
2.3.4	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Natrium und Methanol.....	55
2.3.5	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/- Lithium.....	56
2.3.6	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/- Lithium und Methanol.....	57
2.3.7	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium.....	58
2.4	Synthese des ersten Tetragermabuta-1,3-diens.....	61
2.4.1	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium und 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol.....	61
2.4.2	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium und Mesitylbromid.....	65
2.4.3	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium/- Naphthalin und einem Überschuss an Mesitylbromid.....	66
2.5	Untersuchungen zur Weiterreaktion eines lithiierten Digermens.....	68
2.5.1	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium und 1-Brom-2-tert-butyl-4,5,6-trimethylbenzol.....	68
2.5.2	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium und 1-Brom-2,2-dimethylpropan.....	69
2.5.3	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/- Lithium und Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II).....	70
2.5.4	Umsetzung eines lithiierten Digermens mit Germaniumdichlorid * Dioxan.....	71
2.5.5	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/- Lithium und Germaniumdiiodid.....	73
2.6	Heteronukleare Doppelbindungen am Germanium.....	74
2.6.1	Synthese neuer Germanimine.....	74
2.6.1.1	Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) mit 1-Azidoadamantan.....	75
2.6.1.2	Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) mit Mesitylazid.....	77
2.6.2	Versuche zur Bildung und Weiterreaktion instabiler Stannanimine.....	78
2.6.2.1	Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit Mesitylazid und Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	79

2.6.2.2	Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit Mesitylazid und Tetrakis(2- <i>tert</i> -butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen.....	80
2.6.2.3	Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit 1-Azidoadamantan und Tetrakis(2- <i>tert</i> -butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen.....	81
2.6.3	Untersuchungen zur Synthese von Verbindungen mit Ge-Si- und Ge-Sn-Doppelbindungen.....	82
2.6.3.1	Versuchte Synthese eines Germasilens.....	82
2.6.3.1.1	Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Tetrakis(2,4,6-triethylphenyl)disilen.....	83
2.6.3.2	Versuchte Darstellung eines Hexaaryldisiladigermabuta-1,3-diens.....	84
2.6.3.2.1	Umsetzung eines Digermen-Disilen-Gemisches mit Lithium und Mesitylbromid.....	85
2.6.3.3	Versuchte Synthese eines Germastannens.....	86
2.6.3.3.1	Umsetzung eines Germaniumamid/Zinnamid-Gemisches mit 2,4,6-Triisopropylphenyllithium.....	86
2.6.3.3.2	Umsetzung eines Germaniumamid/Zinnamid-Gemisches mit 2,4,6-Triethylphenyllithium.....	87
2.6.3.3.3	Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit <i>tert</i> -Butyllithium und einem Digermen.....	88
2.6.3.3.4	Umsetzung eines Germaniumamid/Zinnamid-Gemisches mit Tris(trimethylsilyl)methylithium.....	89
2.6.3.3.5	Umsetzung von Zinndichlorid mit 2,4,6-Triisopropylphenyllithium und Tetrakis(2- <i>tert</i> -butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen.....	89
3	Experimenteller Teil.....	91
3.1	Arbeitstechnik.....	91
3.1.1	Allgemeines.....	91
3.1.2	Lösungsmittel.....	91
3.1.3	Spektroskopie und Analysenmethoden.....	91
3.2	Ausgangsverbindungen.....	93
3.2.1	Aromaten und deren Bromierungen.....	93
3.2.2	Metallorganische Verbindungen.....	95
3.2.3	Weitere Ausgangsverbindungen.....	97

3.3	Durchführung der Versuche.....	105
3.3.1	Untersuchungen zur Synthese von Digermen.....	105
3.3.1.1	Synthese von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	105
3.3.1.2	Versuchte Synthese von Tetrakis(2,4,6-triethylphenyl)digermen.....	106
3.3.1.3	Versuchte Synthese von Tetrakis[tris(trimethylsilyl)methyl]digermen.....	107
3.3.1.4	Versuchte Synthese eines unsymmetrisch substituierten Digermens.....	109
3.3.2	Additionsreaktionen an Tetraaryldigermene.....	110
3.3.2.1	Versuchte Addition von Alkinderivaten an Tetrakis-(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	110
3.3.2.1.1	Versuchte Addition von Phenylacetylen an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	110
3.3.2.1.2	Versuchte Addition von 2-Butin an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen...	110
3.3.2.2	Versuchte Addition von Aziden an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	111
3.3.2.2.1	Versuchte Addition von Mesitylazid an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	111
3.3.2.2.2	Versuchte Addition von 1-Azidoadamantan an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	112
3.3.2.2.3	Versuchte Addition von Trimethylsilylazid an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	112
3.3.2.2.4	Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	113
3.3.2.3	Addition von Diazomethan, bzw. Diazomethanderivaten an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	115
3.3.2.3.1	Addition von Diazomethan an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	115
3.3.2.3.2	Addition von Trimethylsilyldiazomethan an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	116
3.3.2.3.3	Versuchte Addition von Diphenyldiazomethan an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	118
3.3.2.4	Additionen von 1,4-Diazabutadienen an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	119
3.3.2.4.1	Addition von 1,4-Dicyclohexyl-1,4-diazabutadien an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	119
3.3.2.4.2	Addition von 1,4-Diisopropyl-1,4-diazabutadien an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	120

3.3.2.5	Versuchte Addition eines Isonitrils an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	122
3.3.2.5.1	Versuchte Addition von Phenylisonitril an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	122
3.3.2.5.2	Versuchte Addition von Phenylisonitril an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen mit Palladium(II)-acetat als Katalysator.....	123
3.3.2.6	Addition von Carbonylverbindungen an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	124
3.3.2.6.1	Versuchte Addition von Aceton an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	124
3.3.2.6.2	Versuchte Addition von Benzaldehyd an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	124
3.3.2.6.3	Versuchte Addition von Benzil an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen.....	125
3.3.2.6.4	Addition von 3,5-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>ortho</i> -benzochinon an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	126
3.3.2.7	Versuchte Addition von weißem Phosphor an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	127
3.3.2.8	Versuchte Bildung von Metalladigermirananen.....	128
3.3.2.8.1	Umsetzung eines Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(II)-Synthons mit Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	128
3.3.2.8.2	Umsetzung eines Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titanium(II)-Synthons mit Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	129
3.3.2.9	Umsetzung von Tetrakis(2- <i>tert</i> -butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen mit Sauerstoff.....	130
3.3.3	Metallierung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	131
3.3.3.1	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Magnesium bei Raumtemperatur.....	131
3.3.3.2	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Magnesium bei 85 °C.....	131
3.3.3.3	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Natrium.....	132
3.3.3.4	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Natrium und Methanol.....	133
3.3.3.5	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/Lithium.....	134

3.3.3.6	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/ Lithium und Methanol.....	134
3.3.3.7	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium.....	136
3.3.4	Synthese des ersten Tetragermabuta-1,3-diens.....	137
3.3.4.1	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium und 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol.....	137
3.3.4.2	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium und Mesitylbromid.....	139
3.3.4.3	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/ Lithium und einem Überschuss an Mesitylbromid.....	139
3.3.5	Untersuchungen zur Weiterreaktion eines lithiierten Digermens.....	140
3.3.5.1	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium und 1-Brom-2- <i>tert</i> -butyl-4,5,6-trimethylbenzol.....	140
3.3.5.2	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium und 1-Brom-2,2-dimethylpropan.....	141
3.3.5.3	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/ Lithium und Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II).....	142
3.3.5.4	Umsetzung eines lithiierten Digermens mit Germaniumdichlorid * Dioxan.....	142
3.3.5.5	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/ Lithium und Germaniumdiiodid.....	144
3.3.6	Heteronukleare Doppelbindungen am Germanium.....	144
3.3.6.1	Synthese neuer Germanimine.....	144
3.3.6.1.1	Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) mit 1-Azidoadamantan.....	144
3.3.6.1.2	Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) mit Mesitylazid.....	145
3.3.6.2	Versuche zur Bildung und Weiterreaktion instabiler Stannanimine.....	146
3.3.6.2.1	Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit Mesitylazid und Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	146
3.3.6.2.2	Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit Mesitylazid und Tetrakis(2- <i>tert</i> -butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen.....	147
3.3.6.2.3	Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit 1-Azido- adamantan und Tetrakis(2- <i>tert</i> -butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen.....	147

3.3.6.3	Untersuchungen zur Synthese von Verbindungen mit Ge-Si- und Ge-Sn-Doppelbindungen.....	148
3.3.6.3.1	Versuchte Synthese eines Germasilens.....	148
3.3.6.3.1.1	Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Tetrakis(2,4,6-triethylphenyl)disilen.....	148
3.3.6.3.2	Versuchte Darstellung eines Hexaaryldisiladigermabuta-1,3-diens.....	149
3.3.6.3.2.1	Umsetzung eines Digermen-Disilen-Gemisches mit Lithium und Mesitylbromid.....	149
3.3.6.3.3	Versuchte Synthese eines Germastannens.....	150
3.3.6.3.3.1	Umsetzung eines Germaniumamid/Zinnamid-Gemisches mit 2,4,6-Triisopropylphenyllithium.....	150
3.3.6.3.3.2	Umsetzung eines Germaniumamid/Zinnamid-Gemisches mit 2,4,6-Triethylphenyllithium.....	150
3.3.6.3.3.3	Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit <i>tert</i> -Butyllithium und einem Digermen.....	151
3.3.6.3.3.4	Umsetzung eines Germaniumamid/Zinnamid-Gemisches mit Tris(trimethylsilyl)methylithium.....	151
3.3.6.3.3.5	Umsetzung von Zinndichlorid mit 2,4,6-Triisopropylphenyllithium und Tetrakis(2- <i>tert</i> -butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen.....	152
4	Zusammenfassung.....	154
5	Literaturverzeichnis.....	159
6	Publikationen.....	164
7	Kristall und Messdaten sowie Orts- und Auslenkungsparameter zu den Röntgenstrukturanalysen.....	165
7.1	Röntgenstrukturanalyse von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen.....	165
7.2	Röntgenstrukturanalyse von 1-Azido-1,1,2,2-tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digerman.....	170
7.3	Röntgenstrukturanalyse von Methylen[2,2,3,3-tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)azadigermiridin-1-yl]amin.....	175
7.4	Röntgenstrukturanalyse von [2,2,3,3-tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)azadigermiridin-1-yl]trimethylsilylmethylenamin * 1/2 DME.....	180
7.5	Röntgenstrukturanalyse von 4,6-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,3-dioxa-2-germaindan.....	190
7.6	Röntgenstrukturanalyse von 2,2,4,4-Tetrakis(2- <i>tert</i> -butyl-4,5,6-trimethylphenyl)-2,4-digerma-1,3-dioxetan * <i>n</i> -Hexan.....	194
7.7	Röntgenstrukturanalyse von Dimethylbis(2,4,6-triisopropylphenyl)german.....	199

7.8	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+ \cdot \text{Pentakis}(2,4,6\text{-triisopropylphenyl})\text{tetragermacyclobutenanion}$	203
7.9	Röntgenstrukturanalyse von $\text{Hexakis}(2,4,6\text{-triisopropylphenyl})\text{tetragermabuta-1,3-dien}$	207
7.10	Röntgenstrukturanalyse von $N\text{-1-Adamantylbis}[\text{bis}(\text{trimethylsilyl})\text{amido}]\text{-germanimin}$	214

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Ar	Aryl
ber.	berechnet
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
δ	chemische Verschiebung
Fp.	Schmelzpunkt
gef.	gefunden
h	Stunden
IR	Infrarot
Kp.	Siedepunkt
m/z	Ionenmasse/Ionenladung
MS	Massenspektrometrie
nm	Nanometer
NMR	Nuclear magnetic resonance
pm	Picometer
ppm	parts per million
R	Rest
DME	Dimethoxyethan
Tip	2,4,6-Triisopropylphenyl
UV/VIS	Ultraviolett/Visible
Me	Methyl

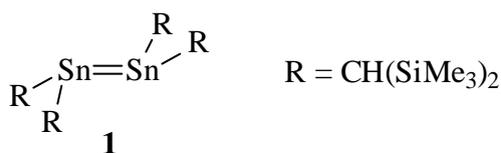
Anmerkung :

Anstelle der von IUPAC vorgeschlagenen Bezeichnungen „Germandiyl“, „Silandiyl“, „Stannandiyl“, „Plumbandiyl“, werden die allgemein gebräuchlichen Begriffe „Germylen“, „Silylen“, „Stannylen“, und „Plumbylen“ verwendet.

1. Einleitung

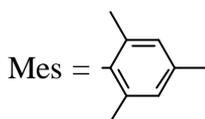
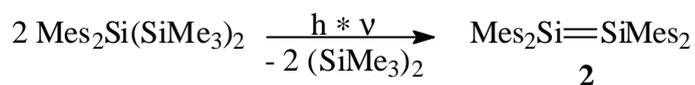
Nach der von Goubeau 1957 aufgestellten Doppelbindungsregel sollten Verbindungen mit einer Doppelbindung nur dann stabil sein, also nicht zur Polymerisation neigen, wenn mindestens ein Element aus der ersten Achterperiode beteiligt ist.¹ Nachdem in den letzten 20-30 Jahren viele Verbindungen mit homonuklearen Mehrfachbindungen zwischen den schwereren Elementen der Gruppe 13, 14 und 15 synthetisiert wurden, darf die Doppelbindungsregel in ihrer allgemeinen Form als widerlegt gelten. Für die Stammverbindungen HE=EH und H₂E=EH₂ gilt sie allerdings auch heute noch.

1976 wurde von Lappert et al. das Distannen **1**, die erste Verbindung mit einer Doppelbindung zwischen schwereren Elementen der Gruppe 14, synthetisiert und vollständig charakterisiert.²



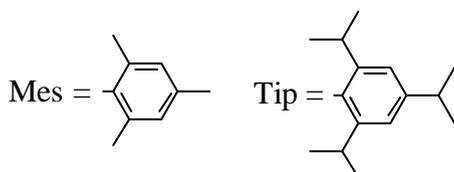
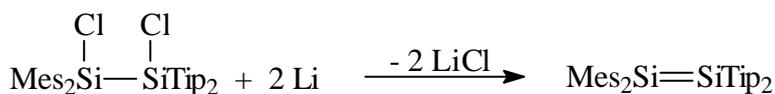
Dieses Distannen weist kein klassisches, den Alkenen ähnliches Doppelbindungssystem auf, sondern verfügt über eine *trans*-Abwinkelung der Substituenten. Möglicherweise ist dieser für die damalige Zeit ungewöhnliche Aufbau eines Moleküls mit dafür verantwortlich, dass die Verbindung nicht die gebührende Aufmerksamkeit fand. Erst viele Jahre nach der Synthese dieses ersten Distannens war die Theorie in der Lage, diese Anordnung der Substituenten zu deuten. Danach ist die formale Doppelbindung in **1** am Besten als eine doppelte Donor-Akzeptor Wechselwirkung zwischen den jeweils vollbesetzten 5 s-Orbitalen und den leeren 5 p-Orbitalen der Zinnatome zu erklären.

Im Gegensatz zu Lapperts Distannensynthese erregte die Isolierung der ersten Verbindung mit einer Si-Si Doppelbindung im Jahre 1981 großes Aufsehen.³ Die Synthese von Tetramesityldisilen **2** gilt als ein Meilenstein in der Geschichte der niederkoordinierten Siliciumverbindungen.



Mit der unlängst geglückten Isolierung der ersten Diplumbene, Moleküle mit einer kurzen Pb-Pb-Doppelbindung,^{4,5} sind nunmehr homonukleare Mehrfachbindungen des Typs $\text{R}_2\text{E}=\text{ER}_2$, E = C, Si, Ge, Sn, Pb, von allen Elementen der Gruppe 14 bekannt.⁶ Die von Silicium zu Blei stark abnehmende Bindungsdissoziationsenergien dieser Doppelbindungen führen dazu, dass bereits Digermene, Verbindungen mit einer Ge-Ge-Doppelbindung eine große Tendenz aufweisen, in Lösung unter Verlust ihrer strukturellen Integrität in Germylene R_2Ge : zu dissoziieren. Distannene und Diplumbene schließlich liegen in Lösung fast ausschließlich als Stannylene R_2Sn : und Plumbylene R_2Pb : vor.⁶

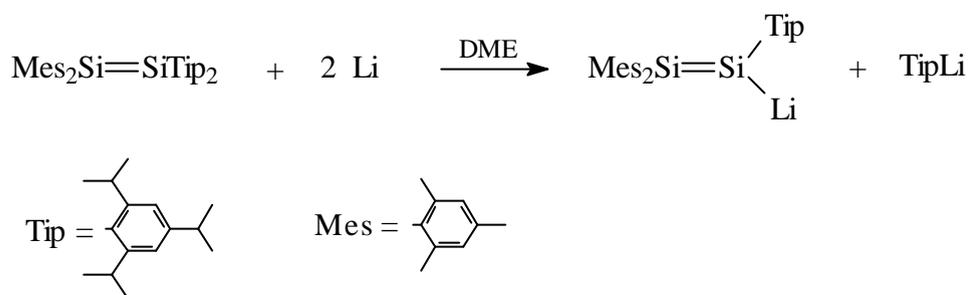
Mit dem Ziel, unsymmetrisch substituierte Disilene zu synthetisieren, untersuchte Stefan Willms aus unserem Arbeitskreis die Enthalogenerierung unsymmetrisch substituierter Dichlordisilane. Diese sollten dann als Ausgangsstoffe für weitere Umsetzungen dienen.



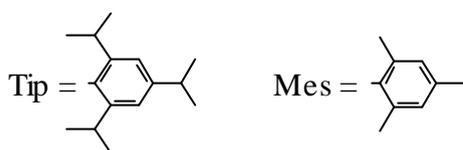
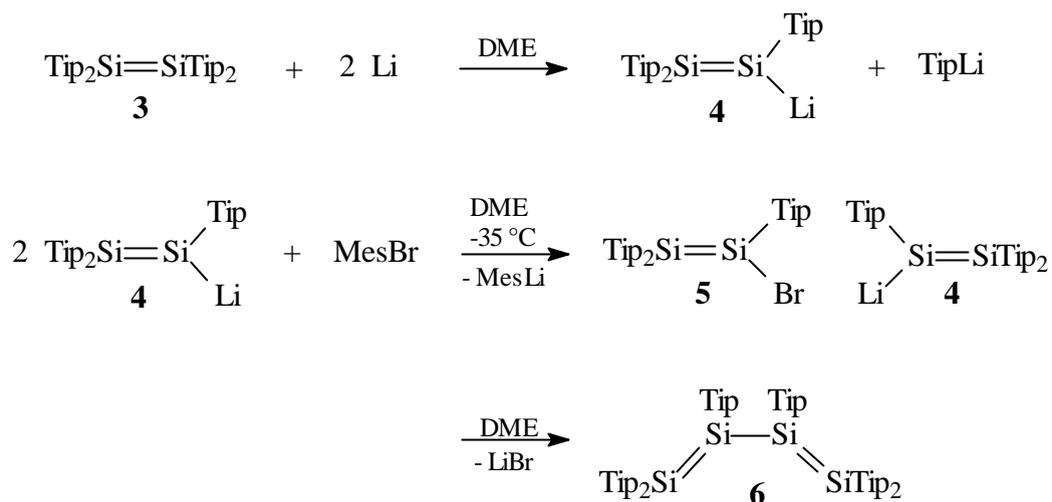
Willms setzte bei diesen Enthalogenerungen Lithium und Dichlordisilan im Molverhältnis zwei zu eins um und fand heraus, dass das Lithium zwar vollständig verbraucht, das 1,2-Dichlordisilan jedoch in erheblicher Menge zurückgewonnen wurde. Eine NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsablaufs zeigte, dass zu Beginn der Umsetzung gemäß obiger Gleichung das Disilen gebildet wird. Der im Laufe der Reaktion wieder

abnehmenden Disilenzkonzentration ist jedoch zu entnehmen, dass die Umsetzung nicht auf der Stufe des Disilens stehenbleibt, sondern dieses vermutlich mit Lithium unter Bildung von Triisopropylphenyllithium weiterreagiert, das dann in einer Folgereaktion mit dem Lösungsmittel Triisopropylbenzol bildet.

Willms schloss daraus, dass bei der heterogenen Reaktion das Dichlordisilan nicht nur Chlor eliminiert, sondern dass, ähnlich wie bei einer Reaktion, die Masamune zwischen einem Digermen und Lithium beobachten konnte ⁷, Element-C-Bindungen des bereits gebildeten Produktes gespalten wurden. Er ging davon aus, dass durch Einwirkung des Lithiums auf das Disilen dieses eine Triisopropylphenylgruppe abspaltet, und dass es so zur Bildung einer Disilenyllithiumverbindung kommt.



Im Folgenden übertrug er diese Reaktion auf ein symmetrisch substituiertes Disilen. Er setzte das Disilen **3** mit Lithium um und ließ die postulierte Disilenyllithiumverbindung **4** mit der halben äquimolaren Menge an Mesitylbromid reagieren. Mesitylbromid bot sich an, weil das erwartete Mesityllithium in den gängigen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Denkbar ist, dass durch ein Metall-Halogen austausch das Bromdisilen **5** gebildet wird, das dann unter intermolekulare Salzeliminierung mit der Disilenyllithiumverbindung **4** zum Hexaaryltetrasilabuta-1,3-dien **6** reagiert. ⁸



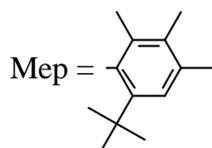
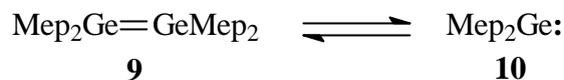
Das Tetrasilabuta-1,3-dien **6**, das erste und bisher einzige Molekül mit konjugierten Si-Si-Doppelbindungen, konnte so auf verblüffend einfache Weise in akzeptabler Ausbeute erhalten werden.

Im Gegensatz zur Siliciumchemie, in der eine Vielzahl homo- und heteronuklearer Doppelbindungssysteme realisiert werden konnte, nimmt sich die Zahl analoger Germaniumverbindungen eher bescheiden aus. Zwar konnten Masamune et al. schon 1982 das erste Digermen **7** isolieren ⁹, dem 1984 das erste strukturell charakterisierte Tetraalkyldigermen **8** von Lappert et al. folgte ¹⁰, dennoch sind Digermene immer noch sehr seltene Verbindungen.



Ein Grund dafür ist die meist in geringer Ausbeute ablaufende Bildung dieser Verbindungen.

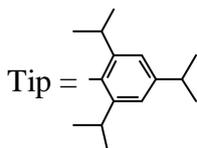
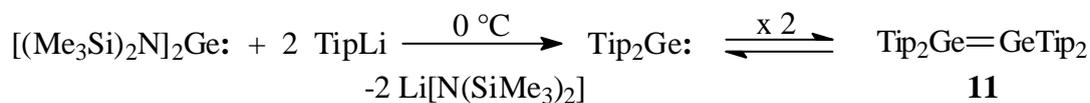
Eine Ausnahme macht das von Stürmann aus unserer Arbeitsgruppe hergestellte Tetraaryldigermen **9**, das in guter Ausbeute auf einfachem Wege synthetisiert werden konnte.¹¹



Allerdings ist die Verbindung nur im festen Zustand stabil, in Lösung zerfällt sie weitgehend in die Germolenmoleküle **10**.

Hauptanliegen der vorliegenden Arbeit war es, dem Tetrasilabuta-1,3-dien eine entsprechende Germaniumverbindung an die Seite zu stellen. Dazu war es erforderlich, ein in akzeptabler Ausbeute zugängliches Digermen herzustellen, das zudem seine strukturelle Integrität auch in der Lösung behält.

Der erste Teil dieser Aufgabe konnte in der vorangegangenen Diplomarbeit gelöst werden, in der die Synthese des Tetraaryldigermens **11** in einer vernünftigen Ausbeute gelang. Dazu wurde eine Reihe von Synthesewegen auf ihre Realisierbarkeit hin getestet, von der sich schließlich die Umsetzung eines Germanium(II)-amids mit einer Aryllithiumverbindung als bester Zugang zu diesem Molekül erwies.



2. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

2.1 Untersuchungen zur Synthese von Digermenen

Digermene können auf verschiedenen Synthesewegen erhalten werden, die hier in nicht chronologischer Reihenfolge aufgelistet sind.

- A. Umsetzung einer lithiumorganischen Verbindung bzw. eines Grignardreagenzes mit einer stabilen oder einer Donor-stabilisierten Germanium(II)-Verbindung.

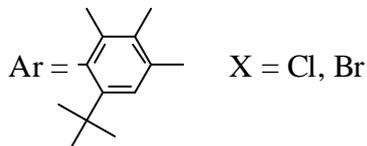
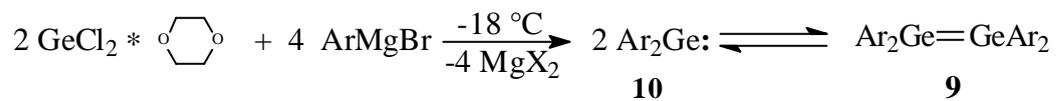
1. Beispiel :

Lappert 1984¹⁰



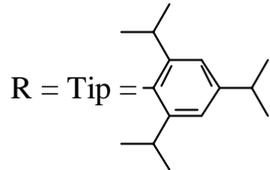
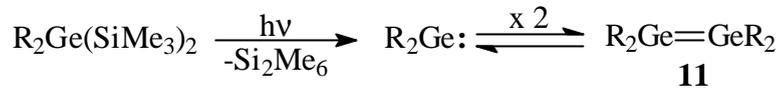
2. Beispiel :

Stürmann 1997¹¹



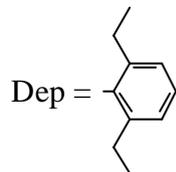
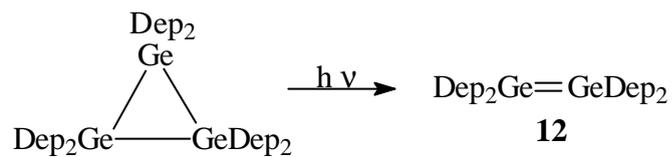
B Durch Belichtung von Disilylgermanen.

Ando 1988¹³



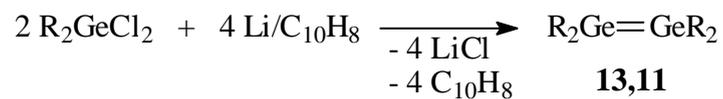
C Durch Photolyse von Cyclotrigermanen

Masamune 1984¹⁴

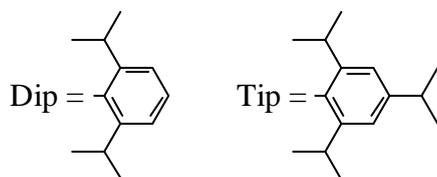


D Durch Enthlogenierung von Diaryldichlorgermanen, beispielsweise mit Naphthalin/Lithium

Masamune 1988⁷

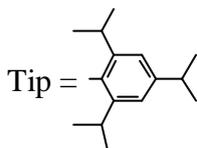
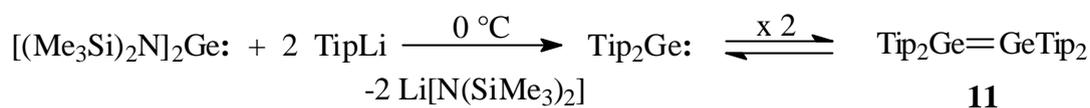


R = Dip, Tip



2.1.1 Synthese von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

Obgleich damit eine Vielzahl von Methoden zur Herstellung von Digermenen zur Verfügung steht, liefern sie das gewünschte Digermen meist nur in geringer Ausbeute und sind für die angestrebte Synthese eines Tetragermabuta-1,3-diens wenig geeignet. Zudem liefern einige der vorgestellten Verfahren die Digermene nicht in sehr reiner Form. Beispielsweise ist die Bildung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen fast immer vom Mitenstehen von Triisopropylbenzol begleitet. Deshalb wurde auf die Reaktion einer Organolithiumverbindung mit einem Germanium(II)-amid zurückgegriffen, die ein eher basisches Milieu schaffen und so die unerwünschte Bildung des Benzol-Derivates unterdrücken sollte.



In Anlehnung an die Synthese von Lappert² wurde dazu Bis[bis(trimethylsilyl)-amido]germanium(II), gelöst in Diethylether, vorgelegt und bei 0 °C Triisopropylphenyllithium, ebenfalls gelöst in Diethylether, zugetropft. Schon während des Zutropfens trat an der Kolbeninnenseite die für Digermene typische gelbe Farbe auf. Gegen Ende des Zutropfens war die Reaktionslösung rot. Nachdem 12 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden das Lösungsmittel und alle bis 170 °C/0,05 mbar flüchtigen Komponenten entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Durch Einengen auf ca. 25% des ursprünglichen Volumens und Abkühlen auf -20 °C konnte in einer Ausbeute von 67% ein gelber Feststoff isoliert werden, dessen analytischen Daten, das ¹H-NMR und das ¹³C-NMR-Spektrum auf das Vorliegen des gewünschten Digermens deuteten. Es gelang, von der Verbindung geeignete Einkristalle aus *n*-Hexan zu züchten. Die Röntgenstrukturanalyse der gelben Kristalle bestätigte die aus den analytischen Daten abgeleiteten Vermutungen.

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

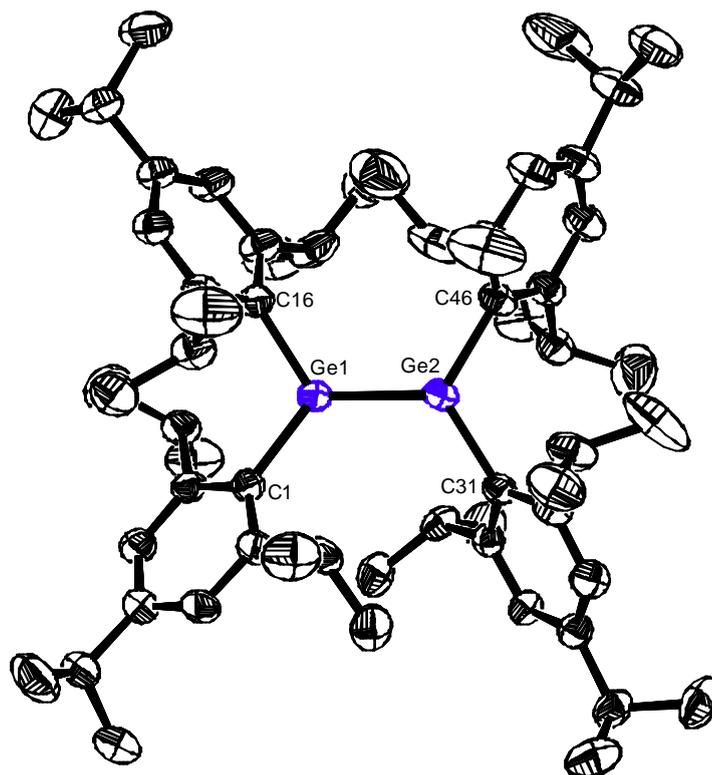
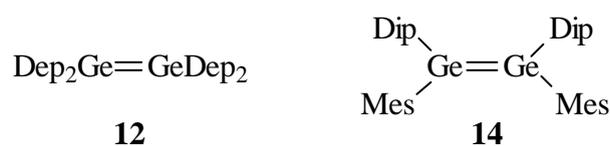


Abbildung 1 : ORTEP-Zeichnung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen **11** im Kristall ohne H-Atome.

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ge(1)-Ge(2) 221,30(9),
 Ge(1)-C(1) 196,4(5), Ge(1)-C(16) 197,0(5), Ge(2)-C(31) 195,7(5), Ge(2)-C(46) 196,0(5)
 C(1)-Ge(1)-C(16) 111,5(2), C(31)-Ge(2)-C(46) 117,0(2).

Verglichen mit anderen Digermenen ist die Doppelbindungs­länge mit 221,3 pm überraschend kurz. Beispielsweise konnte für das Digermen **14**, das kleinere Arylgruppen trägt als Verbindung **11**, eine Ge-Ge Bindungs­länge von 230,1 pm ermittelt werden.¹⁵



Zusammen mit Verbindung **12** hat **11** die kürzeste bisher beobachtete Ge-Ge Doppelbindungs­länge. Die *trans*-Abknickwinkel ψ betragen am Ge(1) 13,7° und am Ge(2) 12,3°. Der Torsionswinkel τ beträgt 2,5° (Abbildung 2).

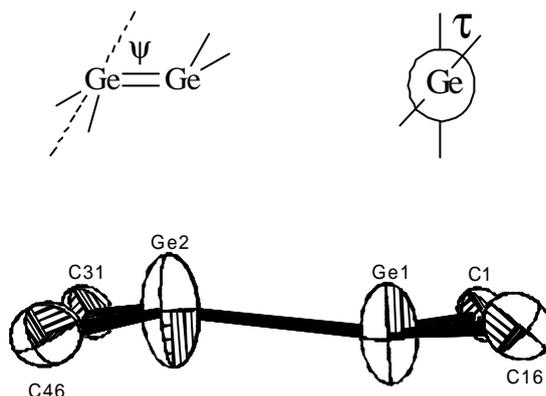


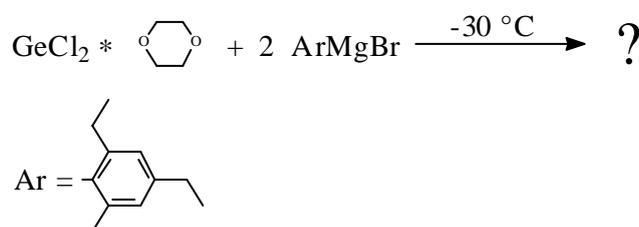
Abbildung 2 : Gerüstansicht zur Verdeutlichung der *trans*-Abwinkelung.

2.1.2 Versuchte Synthese von Tetrakis(2,4,6-triethylphenyl)digermen

Literaturbekannt ist das 2,6-Diethylphenyl-substituierte Digermen. Es wurde erstmalig 1984 von Masamune ausgehend von einem Cyclotrigerman hergestellt.¹⁴ Ein Problem hierbei ist die geringe Ausbeute an Cyclotrigerman als Vorstufe zu diesem Digermen. Es galt also bezüglich der Synthese des Triethylphenyl-substituierten Digermens, einem Digermen mit ähnlichem Substitutionsmuster, eine alternative Syntheseroute zu wählen.

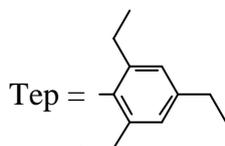
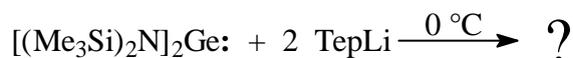
Stürmann aus unserem Arbeitskreis fand 1997 heraus, dass Tetrakis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen durch Umsetzung von Germaniumdichlorid * Dioxan mit der entsprechenden Grignardverbindung optimal zugänglich ist.¹¹ Die Vorteile sind zum Einem die hohe Ausbeute zum Andern die unproblematische Synthese der Ausgangsstoffe. Nun sollte diese Synthesestrategie auf das Triethylphenyl-substituierte Digermen übertragen werden.

Syntheseweg A: Durch Umsetzung von Germaniumdichlorid * Dioxan mit
Triethylphenylmagnesiumbromid



Analog der Synthese des 2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl-substituierten Digermens wurde die Grignardverbindung in Tetrahydrofuran vorgelegt und bei tiefer Temperatur Germaniumdichlorid * Dioxan, gelöst in Tetrahydrofuran, langsam zugetropft. Hierbei war eine intensive gelbe Farbe zu beobachten. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht, Tetrahydrofuran abdestilliert und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Es wurde filtriert und das Filtrat bis auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt. Im Anschluss daran wurde die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. In dem Protonenspektrum waren Signale zu erkennen, die Rückschlüsse auf die Bildung der gewünschten Verbindung zuließen. Außerdem waren neben den Signalen des Lösungsmittels auch die des freien Aromaten zu beobachten. Aus der Reaktionslösung konnte kein Feststoff bzw. konnten keine Kristalle erhalten werden.

Syntheseweg B: Durch Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]-germanium(II) mit 2,4,6-Triethylphenyllithium



Bei der Synthese von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen erwies sich die Umsetzung der entsprechenden Aryllithiumverbindung mit Bis[bis(trimethylsilyl)amido]-germanium(II) als Syntheseroute der Wahl. Nun wurde, da die obige Reaktion kein befriedigendes Resultat erbracht hatte, dieser Weg auch für die Synthese des Triethylphenyl-substituierten Digermens durchgeführt.

Es wurde hierbei wie bei der Synthese von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen vorgegangen. Die in Tetrahydrofuran gelöste Aryllithiumkomponente wurde vorgelegt und bei 0 °C das Germanium(II)-amid, ebenfalls gelöst in Tetrahydrofuran, zugetropft. Auch hier war an der Kolbeninnenwand die typische gelbe Farbe eines Digermens zu beobachten. Nachdem das Kältebad entfernt worden war, wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Reaktionskontrolle wurden für eine NMR-Analyse 2 ml Reaktionslösung entnommen. Wiederum war dem Protonenspektrum zu entnehmen, dass ein Produkt oder

mehrere Produkte entstanden waren, die Triisopropylphenylgruppen enthielten. Da jedoch immer noch das Singulett des Germaniumamids zu erkennen war, wurde im Anschluss 10 h unter Rückfluss erhitzt und danach erneut aus der Reaktionslösung ein Protonenspektrum aufgenommen. Es zeigte sich, dass durch das Erhitzen keine Veränderung stattgefunden hatte.

Alle bis 170 °C/0,05 mbar flüchtigen Komponenten wurden entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Alle Versuche, hieraus einen Feststoff bzw. Kristalle zu erhalten, verliefen ergebnislos.

2.1.3 Versuchte Synthese von Tetrakis[tris(trimethylsilyl)methyl]digermen

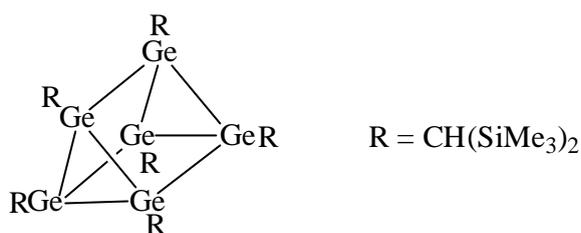
Wie schon erwähnt konnte Verbindung **8** von Lappert 1984 durch Umsetzung der entsprechenden Alkylolithiumverbindung mit einem Germanium(II)-amid erhalten werden.¹⁰



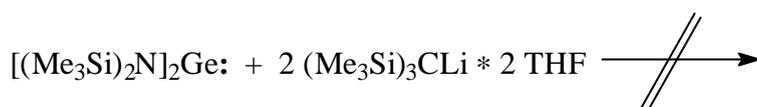
Wir hatten uns die Frage gestellt, wie sich eine Vergrößerung des Substituenten R unter Beibehaltung des Syntheseweges auf die Produktbildung auswirken würde, d.h., ob beim Ersatz von Bis(trimethylsilyl)methylolithium durch Tris(trimethylsilyl)methylolithium immer noch die Bildung eines Digermens beobachtet werden konnte.

Wir erhofften uns so einen einfachen Zugang zu einem Digermen mit anderen Eigenschaften als die von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen. Die Bildung eines Prismans ähnlich dem, das Sekiguchi 1989 aus einer ähnlichen Reaktion isolieren konnte,¹⁶ wäre ebenfalls denkbar gewesen.

Sekiguchi 1989



Syntheseweg A : Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]-
germanium(II) mit Tris(trimethylsilyl)methylolithium * 2 THF



In Anlehnung an die Synthese von Lappert² wurde die Alkylolithiumkomponente in Tetrahydrofuran gelöst vorgelegt und dann bei tiefer Temperatur das Germanium(II)-amid, ebenfalls gelöst in Tetrahydrofuran, zugegeben. Hierbei war keine Farbänderung der Reaktionslösung zu beobachten. Nach Beendigung der Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für die Dauer von 10 h gerührt. Die anschließend durchgeführte NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung ergab, dass keine Reaktion stattgefunden hatte. Auch nachdem 20 h unter Rückfluss erhitzt worden war, war weder optisch noch NMR-spektroskopisch eine Reaktion feststellbar.

Syntheseweg B: Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II)
mit Tris(trimethylsilyl)methylkalium



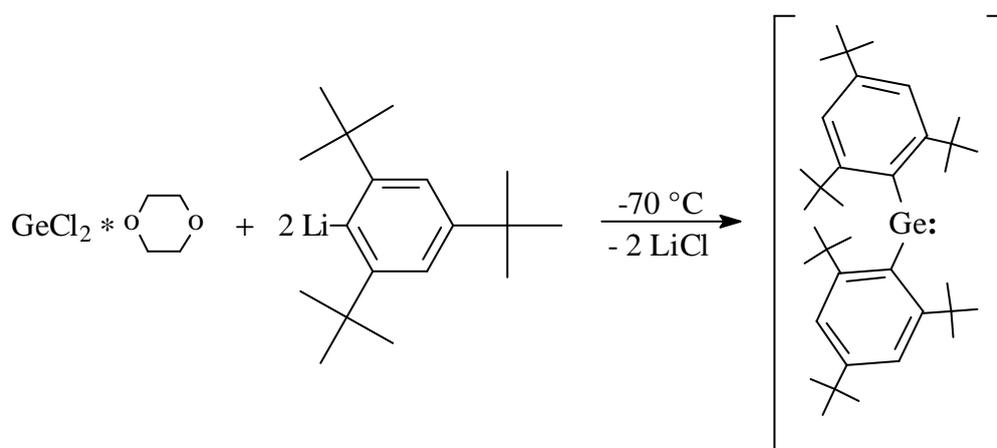
Da auch bei drastischen Reaktionsbedingungen keine Reaktion zwischen dem Germaniumamid und Tris(trimethylsilyl)methylolithium festgestellt werden konnte, wurde Tris(trimethylsilyl)methylolithium durch das vermutlich reaktivere Tris(trimethylsilyl)-methylkalium ersetzt.

Da die Alkylkaliumkomponente in vielen Lösungsmitteln unlöslich und nur in Toluol mäßig löslich ist, musste die Reaktion in Toluol durchgeführt werden. Das Germanium(II)-amid wurde in Toluol gelöst, anschließend wurde die Lösung auf -40 °C abgekühlt und Tris(trimethylsilyl)methylkalium, ebenfalls gelöst in Toluol, langsam zugetropft. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und 10 h gerührt.

In dem von der Lösung aufgenommenen NMR-Spektrum waren, anders als bei der Umsetzung mit der Alkyl lithiumkomponente, auch Singulets zu sehen, die keiner der Ausgangsverbindungen zugeordnet werden konnten. Das Lösungsmittel und alle bis $85\text{ °C}/0,05\text{ mbar}$ flüchtigen Komponenten wurden entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Die Lösung wurde eingeeengt und abgekühlt. Auch nach Monaten konnte durch wiederholtes Einengen und Abkühlen keine Kristallisation erreicht werden.

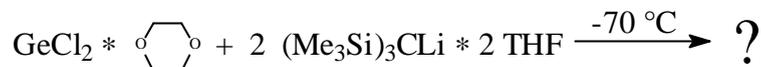
Syntheseweg C: Umsetzung von Germaniumdichlorid * Dioxan mit
Tris(trimethylsilyl)methyl lithium * 2 THF

Du Mont et al. fanden Mitte der 80'er Jahre heraus, dass der Germaniumdichlorid-Dioxankomplex mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyllithium bei -70 °C glatt zu Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)germylen reagiert, welches sich allerdings bei den gewählten Umsetzungsbedingungen in ein Germaindan-Derivat umlagert.¹⁷



Da ausgehend von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) durch Umsetzung mit Tris(trimethylsilyl)methyl lithium oder der entsprechenden Alkylkaliumverbindung das

Tris(trimethylsilyl)methyl-substituierte Germylen bzw. Digermen nicht zugänglich war, wurde nun der Germaniumdichlorid-Dioxan-Komplex mit Tris(trimethylsilyl)methyl-lithium umgesetzt.



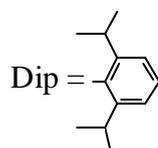
In Anlehnung an die Synthese von du Mont wurde die Alkyl-lithium-Verbindung in Tetrahydrofuran vorgelegt und anschließend bei -70°C der Germaniumdichlorid-Dioxan-Komplex, gelöst in Tetrahydrofuran, zugetropft. Hierbei war eine deutliche Gelbfärbung der Reaktionslösung zu beobachten. Nach Beendigung der Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt. In dem Protonenspektrum, das aus der Lösung aufgenommen wurde, waren nur die Signale von Tris(trimethylsilyl)methan und vom Lösungsmittel zu sehen. Aufgrund dieses negativen Befundes wurde auf eine weitere Aufarbeitung der Reaktionslösung verzichtet.

Syntheseweg D: Umsetzung von Germaniumdiiodid mit Tris(trimethylsilyl)-methyl-lithium * 2 THF

Masamune et al. untersuchten in den 80'er Jahren neue Synthesewege für Digermene.⁷ Neben der in dieser Arbeit bereits beschriebenen Variante, Digermene durch Enthalogenierung von Diaryldichlorgermanen (Kapitel 2.1 Methode D) herzustellen, wurde von ihnen auch versucht, Digermene durch Umsetzung von Germaniumdiiodid mit Aryllithiumverbindungen zu synthetisieren. Ein Nachteil dieser Syntheseroute war die geringe Ausbeute. Die über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie abgeschätzte Ausbeute an Tetrakis(2,6-diisopropylphenyl)digermen betrug nur 10%. Darüber hinaus gelang es nicht, das Digermen in reiner Form zu isolieren.



13

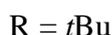
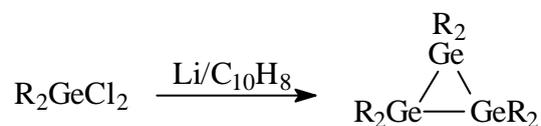




Analog zu der von Masamune et al. gewählten Versuchsdurchführung wurde die Alkyllithiumverbindung in Tetrahydrofuran vorgelegt und bei -70°C Germaniumdiodid, suspendiert in Tetrahydrofuran, tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Reaktionsgemisch 12 h gerührt. Die im Anschluss durchgeführte NMR-Analyse ergab, dass wie bei der Umsetzung mit Germaniumdichlorid nur Tris(trimethylsilyl)methan entstanden war.

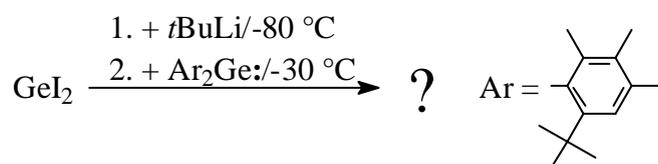
2.1.4 Versuchte Synthese eines unsymmetrisch substituierten Digermens

Reduktive Halogenideliminierung aus Di-*tert*-butyldichlorgerman ergibt in geringer Ausbeute Hexa-*tert*-butylcyclotrigerman.¹⁸



Dieses Cyclotrigerman lässt sich ähnlich wie Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan photolytisch in ein Germylen und ein Digermen spalten, die beide mit geeigneten Partnern abgefangen werden können.

Es sollte nunmehr untersucht werden, ob es möglich ist, bei tiefer Temperatur ein *tert*-Butyl-substituiertes Digermen in situ herzustellen, und ob es mit einem anders substituierten Germylen bzw. einem Digermen abgefangen werden kann.



Bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde Germaniumdiodid, suspendiert in Toluol, vorgelegt und eine 1,6 molare Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan langsam zugetropft. Dabei war zu beobachten, dass das Reaktionsgemisch eine gelbe Farbe annahm. Nach Beendigung der Zugabe wurde bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Digermen, gelöst in Toluol, zugetropft. Es wurde 10 h bei Raumtemperatur gerührt und danach das Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch untersucht. Außer dem Lösungsmittel und dem freien Aromaten konnte kein weiteres Produkt nachgewiesen werden.

2.2 Additionsreaktionen an Tetraaryldigermene

Die bisherigen Untersuchungen hatten ergeben, dass sich das Triisopropylphenyl-substituierte Digermen **11** in zufriedenstellender Ausbeute gewinnen lässt. Dagegen scheiterten alle Versuche, weitere bisher unbekannte Digermene mit anspruchsvolleren oder auch kleineren Substituenten in kristalliner Form zu erhalten.

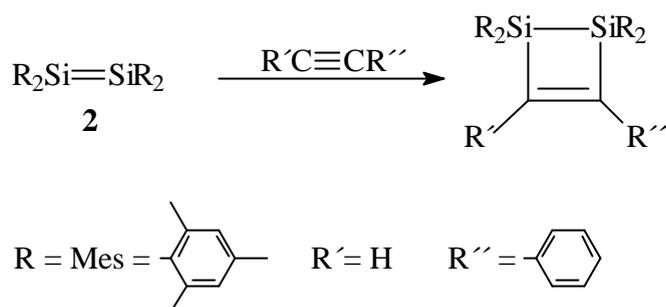
Für die angestrebte Synthese des ersten Tetragermabuta-1,3-diens war es nun erforderlich zu prüfen, ob dieses Molekül **11** auch in Lösung beständig ist und nicht in Germylene zerfällt. Daran sollte sich die Umsetzung mit Lithium zur Digermenyllithium-Verbindung anschließen, die wiederum mit einem Aryl- oder Alkylhalogenid teilweise in ein Halogendigermen überführt werden sollte, an das sich die intermolekulare Kupplungsreaktion anschließen sollte.

Um herauszufinden ob das Digermen **11** in Lösung seine strukturelle Integrität beibehält oder ob es wie zum Beispiel das von Lappert 1984 hergestellte Digermen **8**¹⁰ in Lösung in Germylene dissoziiert, wurde versucht, bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen verschiedene Substrate an das in Lösung befindliche Molekül zu addieren.

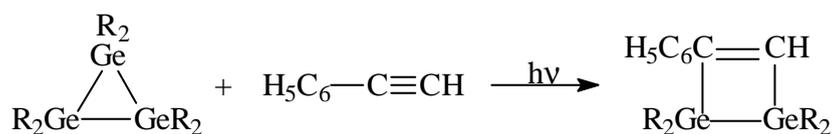
2.2.1 Versuchte Addition von Alkinderivaten an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

Die Addition von Disilenen an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung unsymmetrisch substituierter Acetylene liefert meist glatt stabile Disilacyclobutene, deren Aufbau teilweise röntgenstrukturanalytisch gesichert wurde.^{19, 20}

West 1983



Hagedorn aus unserem Arbeitskreis konnte das durch Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrigerman intermediär gebildete *tert*-Butyl-substituierte Digermen mit Phenylacetylen abfangen und erhielt dabei im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition ein Digermacyclobuten, das durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde.²¹



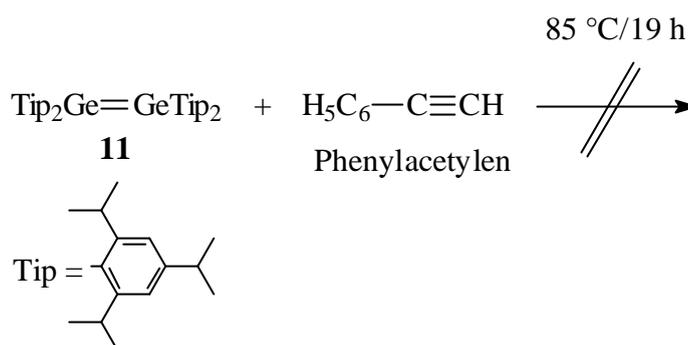
R = *t*Bu

Ein ähnliches Addukt erhielten Masamune et al. 1988 bei der Umsetzung des Diethylphenyl-substituierten Digermens **12** mit Phenylacetylen.³⁴

Nun war es interessant herauszufinden, ob bei der Reaktion von Alkinen mit Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen ähnliche [2+2]-Cycloaddukte isoliert werden konnten.

2.2.1.1 Versuchte Addition von Phenylacetylen an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

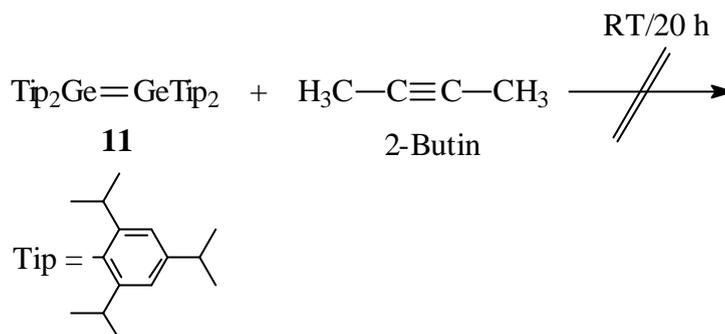
In einem ersten Versuch sollte Phenylacetylen, die Verbindung, die erfolgreich von West et al. an die Si-Si Doppelbindung^{19,20} bzw. von Hagedorn²¹ an die Ge-Ge-Doppelbindung addiert werden konnte, auf seine Reaktivität gegenüber Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen hin getestet werden.



Zu einer Lösung des Digermens in Dimethoxyethan wurde bei Raumtemperatur Phenylacetylen in ca. 14 fachen Überschuss zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Da, wie dem Protonenspektrum zu entnehmen war, keine Reaktion stattgefunden hatte, wurde 19 h auf 85 °C erhitzt und von der Lösung erneut ein NMR-Spektrum aufgenommen. Es konnten wiederum nur das Digermen und Phenylacetylen in Lösung nachgewiesen werden. Vermutlich muss die aufgrund der großen Triisopropylphenylgruppen geringe Reaktivität des Digermens für das Scheitern dieser oder ähnlicher Reaktionen verantwortlich gemacht werden.

2.2.1.2 Versuchte Addition von 2-Butin an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen

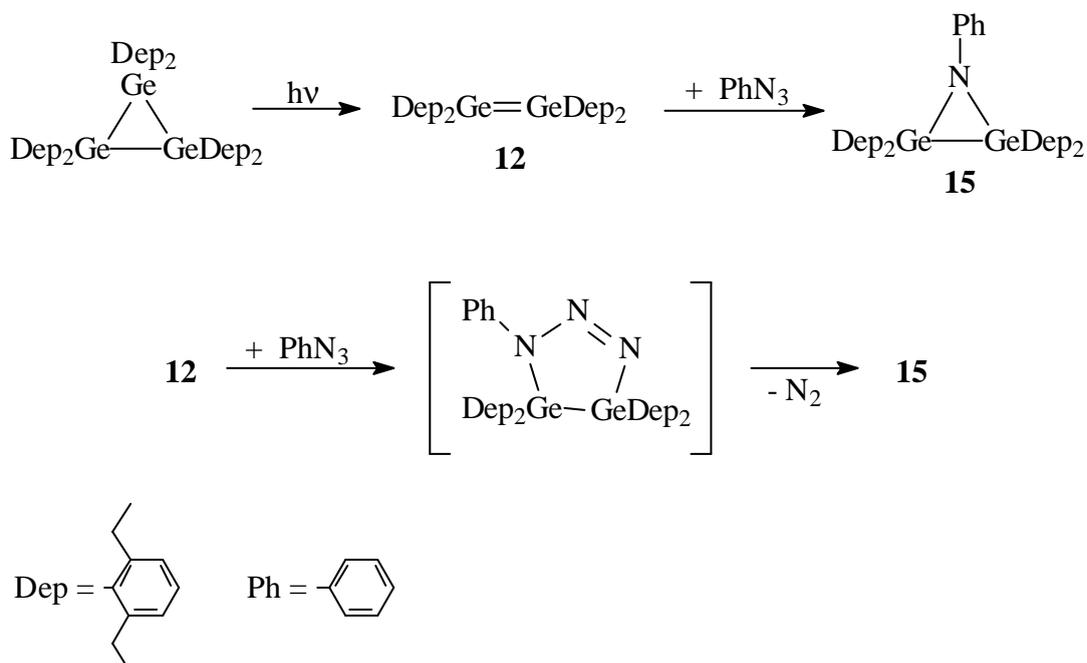
Da mit Phenylacetylen keine Umsetzung erreicht werden konnte, wurde nun versucht, ein kleines, symmetrisches Acetylen an die Ge-Ge-Doppelbindung zu addieren. Hierfür bot sich das 2-Butin an, da es aufgrund seines niedrigen Siedepunktes von 27 °C, leicht wieder abgetrennt und somit problemlos in großem Überschuss eingesetzt werden konnte.



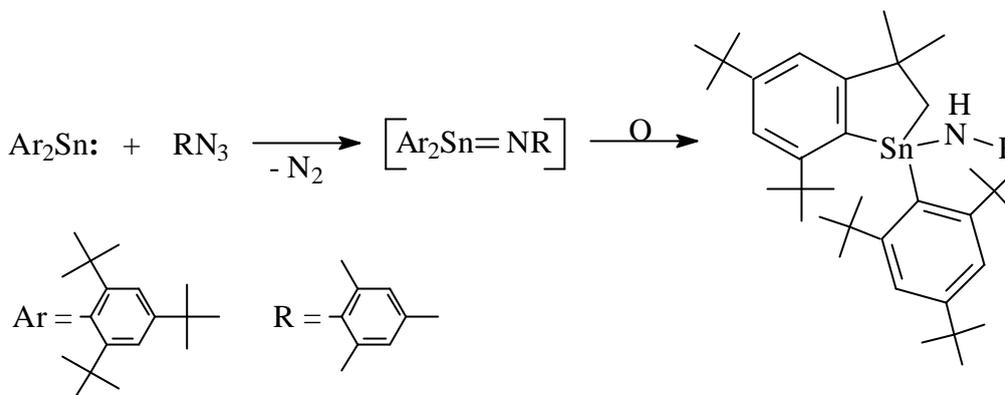
Bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ wurde 2-Butin in etwa zehnfachem Überschuss zu einer Lösung des Digermens in Dimethoxyethan gegeben. Das Kältebad wurde entfernt und die Lösung anschließend 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle bis $50\text{ }^\circ\text{C}/0,05\text{ mbar}$ flüchtigen Komponenten wurden abdestilliert und vom Rückstand eine NMR-Analyse vorgenommen. Es konnte nur das Digermen nachgewiesen werden.

2.2.2 Versuchte Addition von Aziden an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen

Ando et al. setzten 1988 Tetrakis(2,6-diethylphenyl)digermen mit Phenylazid um und erhielten dabei vermutlich über eine [3+2]-Cycloaddition mit anschließender N_2 -Eliminierung das Azadigermiridin **15** in einer Ausbeute von 68%²². Die Konstitution der Verbindung **15** konnte zwei Jahre später röntgenkristallographisch gesichert werden.²³

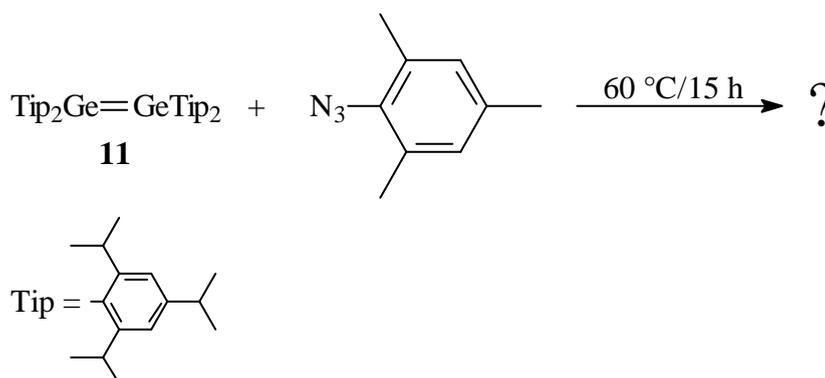


Fooken aus unserem Arbeitskreis konnte 1998 aus der Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylene mit Mesitylazid ein Stannaindan erhalten. Möglicherweise wird hierbei intermediär ein Stannanimin gebildet.²⁵



2.2.2.1 Versuchte Addition von Mesitylazid an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen

Die Entstehung eines ähnlichen Produktes wäre bei der Umsetzung des Digermens **11** mit Mesitylazid nur denkbar gewesen, wenn das Digermen in Lösung größtenteils in Germolenmoleküle dissoziiert. Die Umsetzung schien daher geeignet zu sein, um das Verhalten des Digermens **11** in Lösung näher zu untersuchen.

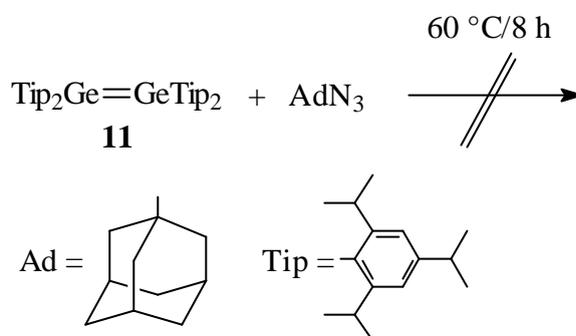


Zu einer Lösung des Digermens in Dimethoxyethan wurde bei Umgebungstemperatur Mesitylazid in ca. 100% igem Überschuss getropft. Nach Zugabe des Arylazids wurde 15 h bei 60 °C gerührt und danach von der Reaktionslösung ein Protonenspektrum aufgenommen. Es waren die Signale von Triisopropylbenzol, von Mesitylazid aber auch die eines neuen Produktes zu sehen. Das Produkt konnte durch Kristallisation nicht von seinen beiden Begleitkomponenten abgetrennt werden. Es wurde ein Versuch

unternommen, den freien Aromaten und Mesitylazid im Vakuum abzudestillieren. Hierbei zersetzte sich das neu entstandene Produkt wie eine erneut durchgeführte NMR-Analyse ergab.

2.2.2.2 Versuchte Addition von 1-Azidoadamantan an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

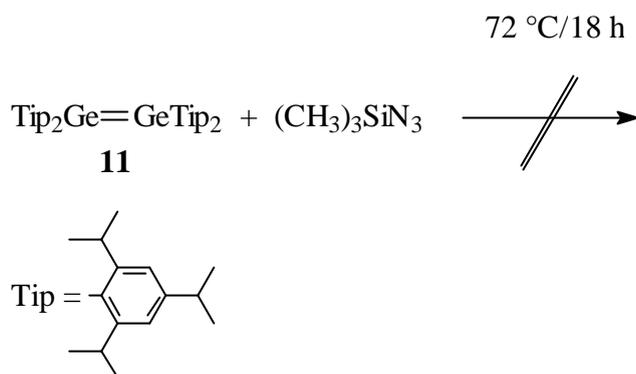
Da bei der Umsetzung des Digermens **11** mit einem Arylazid kein befriedigendes Ergebnis erzielt werden konnte, wurde die Umsetzung mit einem Alkylazid wiederholt.



Bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ wurde zu einer Lösung des Digermens in Dimethoxyethan das Azid, ebenfalls gelöst in Dimethoxyethan, getropft. Nachdem 72 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde zur Reaktionskontrolle eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung vorgenommen. Diese ergab, dass beide Ausgangsprodukte unverändert in Lösung vorlagen. Auch nach acht Stunden Erhitzen auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ war die durch das Digermen verursachte gelbe Farbe der Lösung nicht verschwunden. Ein erneut von der Lösung erstelltes Protonenspektrum bestätigte den optischen Eindruck.

2.2.2.3 Versuchte Addition von Trimethylsilylazid an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

Da sich in den vorangegangenen Versuchen Arylazide und Alkylazide nicht an die Doppelbindung des Digermens **11** addieren ließen, bot sich nunmehr die Umsetzung mit einem Silylazid an.

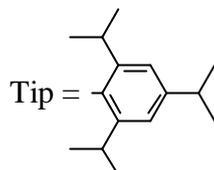
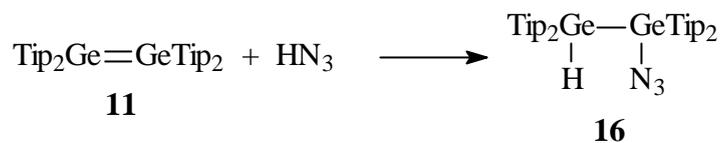
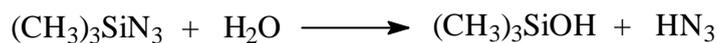


Trimethylsilylazid wurde bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen in Dimethoxyethan getropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde 96 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Zur Reaktionskontrolle wurde der Reaktionslösung eine NMR-Probe entnommen, die jedoch kein Eintreten einer Umsetzung zeigte.

Die Reaktionslösung wurde deshalb anschließend 18 h auf $72\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Im Protonenspektrum waren wiederum nur die Signale der Edukte zu beobachten.

2.2.2.4 Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

Die bisherigen Untersuchungen hatten gezeigt, dass sich weder sterisch anspruchsvoll substituierte Alkyl- oder Arylazide noch Silylazide an das Digermen **11** addieren lassen. In einem letzten Versuch sollte herausgefunden werden, ob das kleinste Azid, die Stickstoffwasserstoffsäure, eine 1,2-Addition oder eine [3+2] Cycloaddition mit anschließender N_2 -Eliminierung mit dem 2,4,6-Triisopropylphenyl-substituierten Digermen eingeht. In der organischen Chemie wird Stickstoffwasserstoffsäure bequem aus der Umsetzung von Trimethylsilylazid mit Wasser dargestellt. Auf dieses vorteilhafte Verfahren sollte auch bei diesem Versuch zurückgegriffen werden.



Eine Lösung von Trimethylsilylazid und Wasser, gelöst im Molverhältnis 1 zu 1 in Tetrahydrofuran, wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung des Digermens in Tetrahydrofuran gegeben. Sofort nach dem Zusammenfügen der Reaktanden begann die Digermenlösung ihre charakteristische gelbe Farbe zu verlieren. Nach einer Reaktionszeit von 4 h war die Reaktionslösung vollständig farblos. Einengen und Abkühlen lieferte in einer Ausbeute von 95% farblose Kristalle.

Die Elementaranalyse wies ebenso wie die spektroskopischen Daten, insbesondere das ^1H -NMR-Spektrum mit einem Signal bei $\delta = 6,14$ ppm und das Infrarotspektrum mit Banden bei 2108 cm^{-1} und 2030 cm^{-1} , auf die Bildung eines Azidodigermans hin. Es hatte offensichtlich aufgrund der starken sterischen Abschirmung der Ge-Ge-Doppelbindung keine [3+2]-Cycloaddition stattgefunden, sondern eine 1,2-Addition. Diese Vermutung konnte durch die Röntgenstrukturanalyse der Kristalle bestätigt werden.

Abbildung 3 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse.

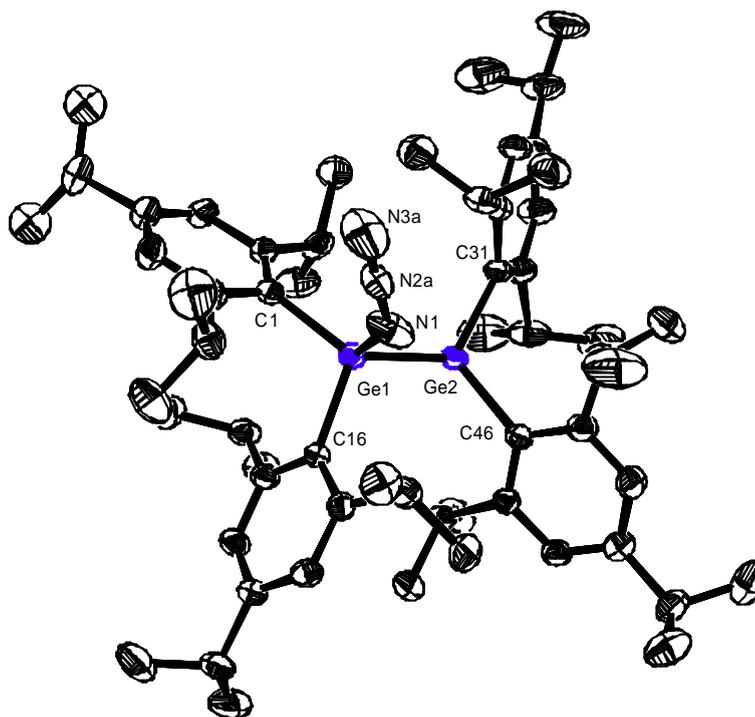


Abbildung 3 : ORTEP-Zeichnung des Azidodigermans **16** im Kristall ohne H-Atome

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ge(1)-Ge(2) 246,37(4), Ge(1)-N(1)-189,9(3), Ge(1)-C(1) 198,6(3), Ge(1)-C(16) 199,7(2), Ge(2)-C(31) 198,9(2), Ge(2)-C(46)-198,6(3), N(1)-N(2a) 114,6(4), N(2a)-N(3a) 113,9(5), C(1)-Ge(1)-Ge(2) 123,73(7), C(16)-Ge(1)-Ge(2) 106,52(7), C(31)-Ge(2)-Ge(1) 119,55(7), C(46)-Ge(2)-Ge(1) 112,69(7), N(1)-Ge(1)-Ge(2) 104,92(10), N(2a)-N(1)-Ge(1) 132,4(3), N(1)-N(2a)-N(3a) 177,6(5)

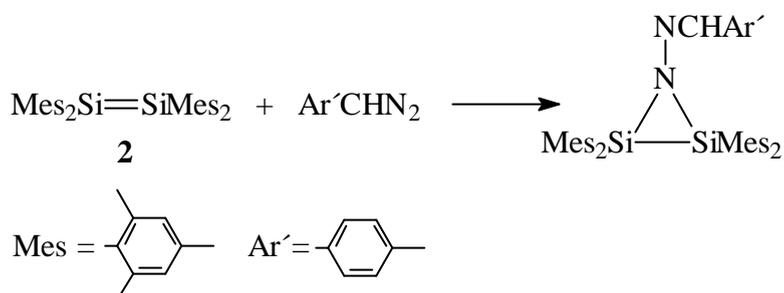
Trotz der großen Triisopropylphenylgruppen ist die Länge der Ge-Ge-Bindung mit 246,4 pm nicht viel größer als die Ge-Ge Normalbindungsänge von 244 pm. Die Azidgruppe ist über 2 Positionen fehlgeordnet und wurde mit Besetzungsfaktoren von 0,7 und 0,3 verfeinert. Die dominierende Form zeigt Abbildung 3. Erwähnenswert sind die annähernd lineare Anordnung der 3 N-Atome und die nahezu identischen N-N-Bindungslängen von 114,6 pm und 113,9 pm. Wir haben hier eine andere Bindungssituation vorliegen als in den organischen Aziden, in denen die N-N-Bindungslängen signifikant voneinander abweichen.²⁶

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass nur ein kleines Azidmolekül, nämlich die Stickstoffwasserstoffsäure, an das Digerman addiert werden konnte, alle Versuche, größere Azidteilchen zu addieren scheiterten. Die Entstehung des Azidodigermans war als erster

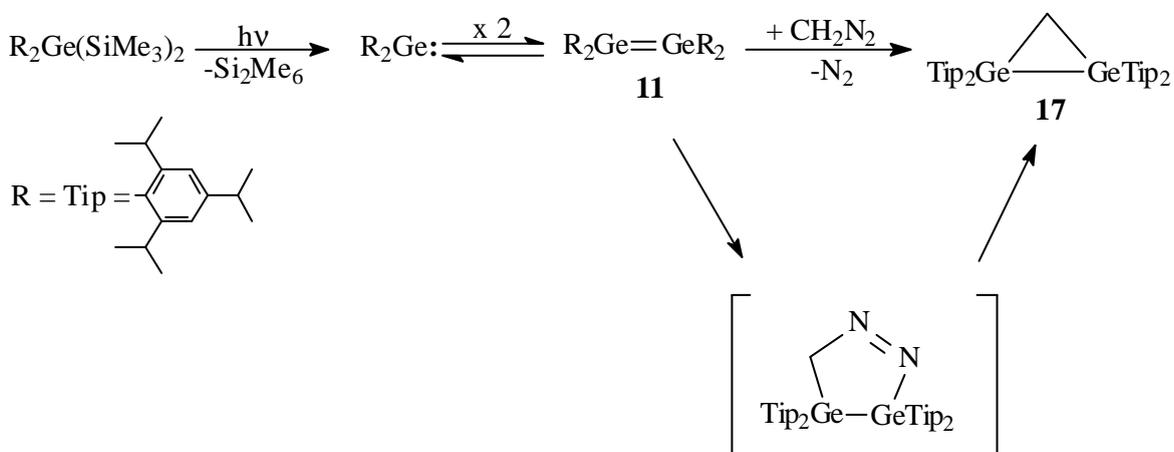
Hinweis darauf zu werten, dass das Digermene **11** bei milden Reaktionsbedingungen nicht in Lösung dissoziiert.

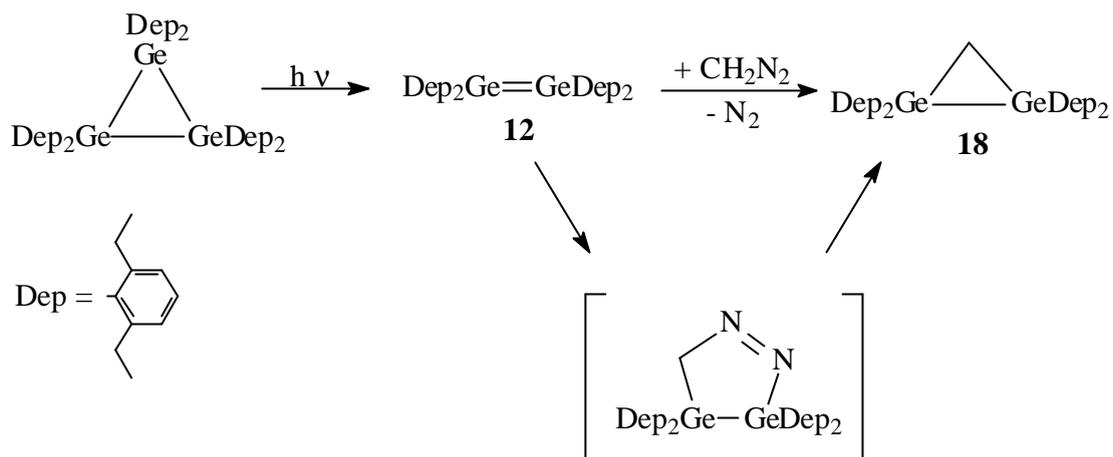
2.2.3 Addition von Diazomethan, bzw. Diazomethanderivaten an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

Piana und Schubert beobachteten bei der Reaktion von Tetramesityldisilen mit *para*-Toluoldiazomethan offensichtlich im Sinne einer [2+1]-Cycloaddition die Bildung eines Disilaziridins, das allerdings nur durch spektroskopische Daten charakterisiert wurde.²⁷



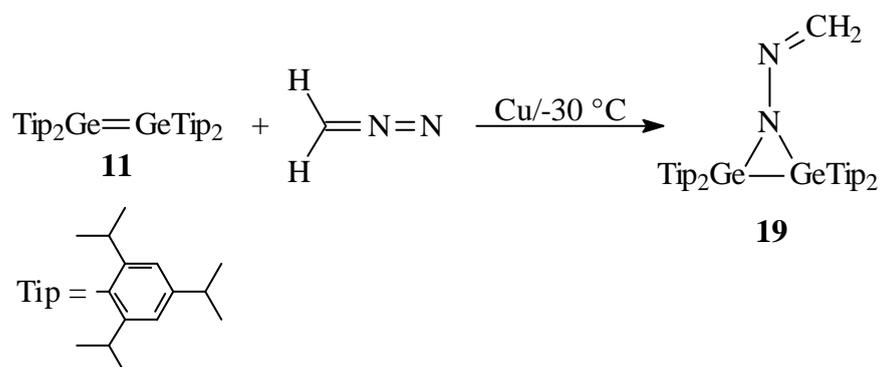
Ando et al. erhielten 1989 aus Umsetzungen der Digermene **11** und **12** mit Diazomethan die Digermirane **17** und **18**.²³ Die Bildung von **17** und **18** verläuft möglicherweise über eine [3+2]-Cycloaddition mit anschließender N₂ Eliminierung. Das Digermiran **18** konnte hierbei in einer Ausbeute von 72%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Cyclotrigerman, erhalten werden, das Digermiran **17** dagegen nur in einer Ausbeute von 6%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Disilylgerman.²³





Die Frage, warum Verbindung **17** nur in einer Ausbeute von 6% erhalten werden konnte, blieb ungeklärt. Denkbar ist, dass neben einer gehemnten [3+2]-Cycloaddition des Diazomethans an das Digermen **11** auch die schlechte Zugänglichkeit des Digermens durch Photolyse des Disilylgermans eine Rolle spielt. Da das Digermen **11** in großer Reinheit und ausreichender Menge zur Verfügung stand, schien es sinnvoll zu sein, diese Reaktion zu wiederholen.

2.2.3.1 Addition von Diazomethan an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



Ein Gemisch aus Digermen, Dimethoxyethan und Kupferpulver wurde vorgelegt und anschließend bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Diazomethan, gelöst in Diethylether, zugegeben. Schon während der Zugabe des Diazomethans konnte eine Aufhellung des Reaktionsgemisches beobachtet werden. Beim Auftauen auf Raumtemperatur war eine rege Gasentwicklung, später die Bildung einer farblosen Substanz an der unteren Seite des Stopfens festzustellen. Nachdem 36 h gerührt worden war, hatte sich das Reaktionsgemisch vollständig entfärbt. Es wurde

über Kieselgur filtriert und das Filtrat eingengt und abgekühlt, wobei ein farbloses Produkt auskristallisierte. Die NMR-Spektren, vor allem aber das Infrarotspektrum und die Elementaranalyse, wiesen auf die Entstehung eines [2+1]-Cycloadduktes, dem Azadigermiridin **19**, hin. Das Digermiran welches Ando bei dieser Reaktion erhalten hatte, konnte nicht beobachtet werden. Die Ausbeute bezogen auf die Menge an eingesetztem Digermen betrug 80%. Es konnten für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus Dimethoxyethan erhalten werden. Die Struktur des Moleküls im Festkörper ist der nächsten Abbildung zu entnehmen.

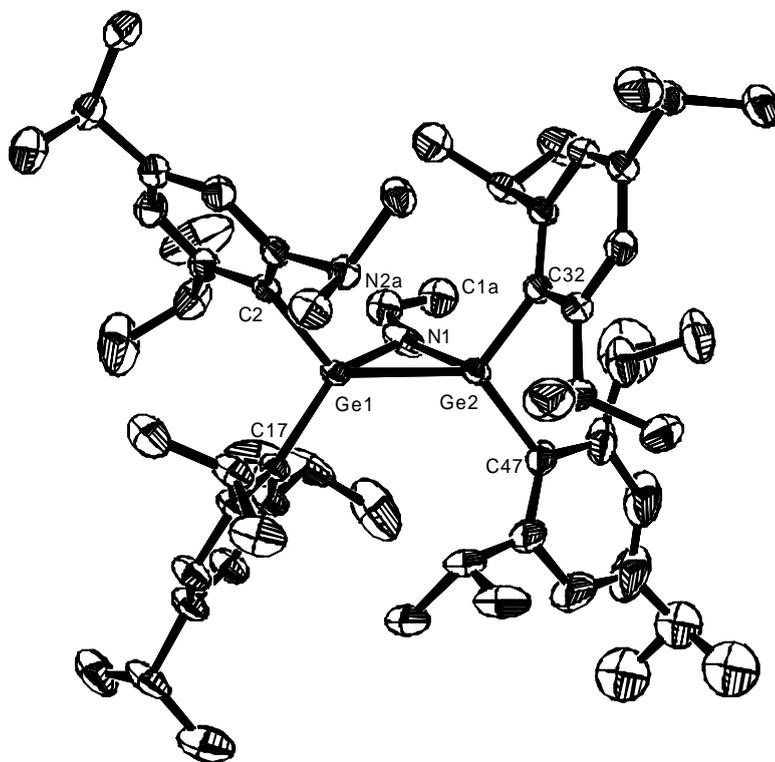
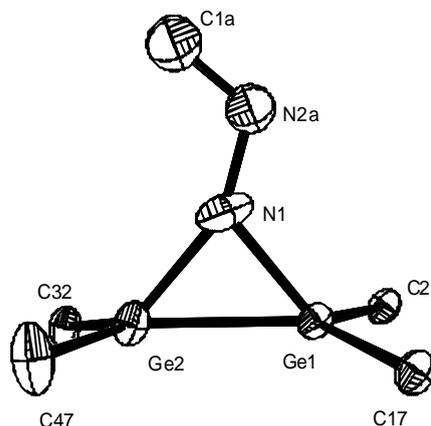


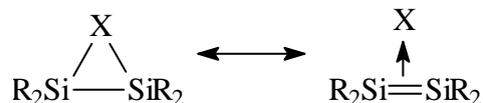
Abbildung 4 : ORTEP-Zeichnung des Azadigermiridins **19** im Kristall ohne H-Atome.

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ge(1)-Ge(2) 242,37(4), Ge(1)-N(1) 188,3(2), Ge(2)-N(1) 192,4(2), N(1)-N(2) 138,2(5), N(2)-C(1) 129,7(7), Ge(1)-C(2) 198,2(2), Ge(1)-C(17) 198,3(2), Ge(2)-C(32) 198,3(2), Ge(2)-C(47) 197,0(3), Ge(1)-Ge(2)-N(1) 49,72(6), N(1)-Ge(1)-Ge(2) 51,20(7), Ge(1)-N(1)-Ge(2) 79,08(8), N(1)-N(2)-C(1) 115,9(5), C(2)-Ge(1)-C(17) 111,04(9), C(32)-Ge(2)-C(47) 112,46(10).

Abbildung 5 : Gerüstansicht von **19**

Das Stickstoffatom N(1) ist mit einer Winkelsumme von $359,6^\circ$ annähernd planar koordiniert, und weist mit rund 79° den größten Innenwinkel auf. Die endocyclischen Winkel an den Germaniumatomen betragen jeweils rund 50° . Unerwartet wird jedes Germaniumatom durch die beiden ipso-Kohlenstoffatome und das jeweilige andere Germaniumatom mit einer Winkelsumme von jeweils $358,5^\circ$ annähernd planar koordiniert.

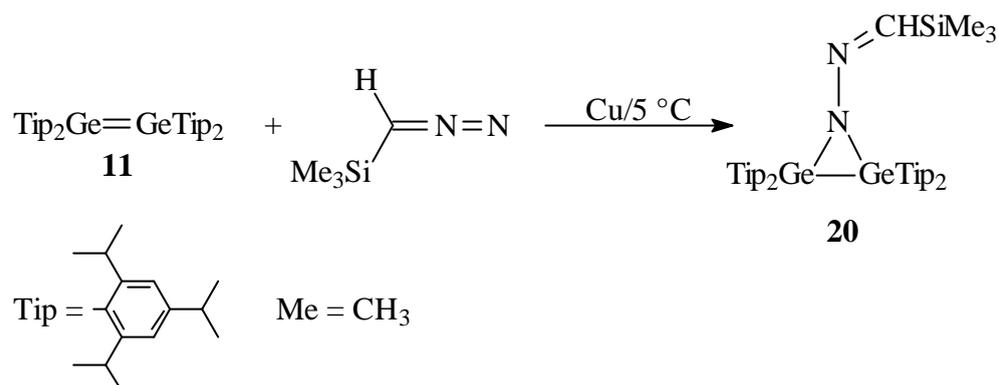
Eine ähnliche Bindungssituation war bei den Disiliranen mit elektronegativen Heteroatomen X im Ring beobachtet und zusammen mit dem gegenüber der Si-Si-Einfachbindung deutlich verkürzten Einfachbindungslänge als Hinweis darauf gewertet worden, dass diese Moleküle im Kontinuum zwischen der klassischen Dreiringstruktur und der eines π -Komplexes anzusiedeln sind:²⁴



Diese Möglichkeit ist jedoch vermutlich hier auszuschließen, da in **19** die Ge-Ge-Bindungslänge nur wenig kürzer ist als die Normalbindungslänge von 244 pm für eine Ge-Ge-Einfachbindung.

2.2.3.2 Addition von Trimethylsilyldiazomethan an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

Die erfolgreiche [2+1] Cycloaddition von Diazomethan an die Ge-Ge-Doppelbindung legte es nahe zu prüfen, ob auch Diazomethan-Derivate eine analoge Reaktion eingehen. Als erster Vertreter solcher Derivate wurde kommerziell erhältliches Trimethylsilyldiazomethan in die Reaktion mit dem Digermen **11** eingesetzt.



Da von einer geringeren Reaktivität von Trimethylsilyldiazomethan auszugehen war, wurde die Umsetzung bei 5 °C durchgeführt. Analog der zuvor beschriebenen Synthese wurde ein Gemisch, bestehend aus Digermen, Dimethoxyethan und Kupferpulver, vorgelegt und eine 2 molare Lösung des Diazomethanderivates in *n*-Hexan tropfenweise zugegeben. Während des Rührens bei Raumtemperatur konnte wie auch bei der Umsetzung mit Diazomethan eine Entfärbung des Reaktionsgemisches festgestellt werden. Nachdem die unlöslichen Bestandteile abgetrennt worden waren, wurde das Filtrat eingeeengt und abgekühlt. Tatsächlich konnte in einer Ausbeute von 67% das Azadigermiridin **20** in Form farbloser Kristalle erhalten werden. Einen sicheren Hinweis hierfür lieferte schon das Protonenspektrum dieser neu gewonnenen Kristalle, das weitestgehend identisch war mit dem von Verbindung **19**. Auch von Verbindung **20** konnte die Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden. Das Ergebnis zeigt die nächste Abbildung.

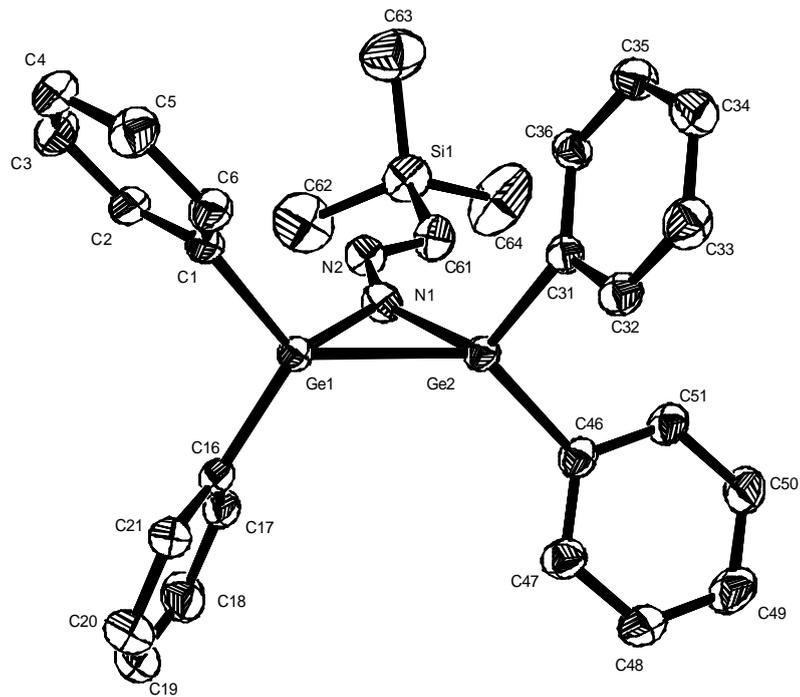


Abbildung 6 : ORTEP-Zeichnung des Azadigermiridins **20**. H-Atome und Isopropylgruppen sind nicht mit eingezeichnet.

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ge(1)-Ge(2) 244,15(5), Ge(1)-N(1) 186,6(3), Ge(2)-N(1) 191,4(3), N(1)-N(2) 135,9(4), N(2)-C(61) 129,2(5), Ge(1)-C(1) 200,51(17), Ge(1)-C(16) 201,47(17), Ge(2)-C(31) 200,38(15), Ge(2)-C(46) 201,01(17), Ge(1)-Ge(2)-N(1) 48,93(8), N(1)-Ge(1)-Ge(2) 50,62(9), Ge(1)-N(1)-Ge(2) 80,46(11), N(1)-N(2)-C(61) 120,6(3), C(1)-Ge(1)-C(16) 113,38(9), C(31)-Ge(2)-C(46) 107,66(9)

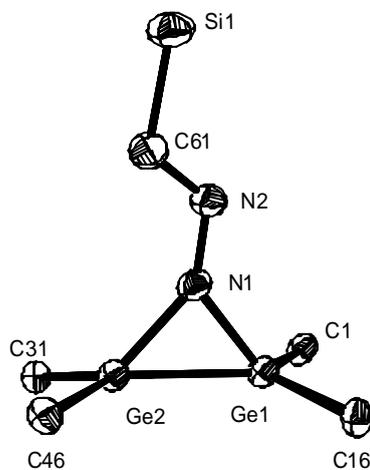


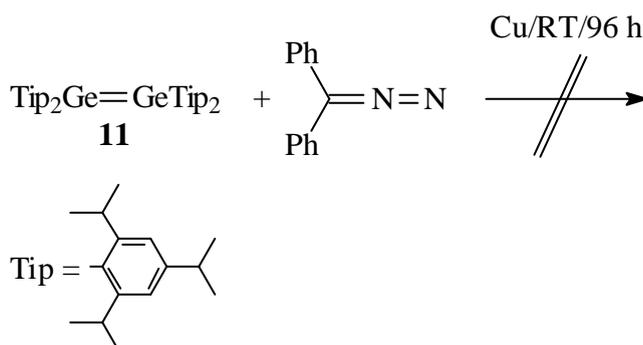
Abbildung 7 : Gerüstansicht von **20**

Die Molekülstruktur von **20** unterscheidet sich nur geringfügig von der des Azadigermiridins **19**. Das Stickstoffatom N(1) ist wie in **19** planar koordiniert, die Winkelsumme an N(1) beträgt $359,96^\circ$. An N(1) findet man mit $80,46^\circ$ wieder den größten Innenwinkel innerhalb des dreigliedrigen Ringes. Die Winkelsumme an Ge(1) beträgt $358,9^\circ$ und an Ge(2) $357,12^\circ$. Jedes Germaniumatom ist wie auch in Verbindung **19** annähernd planar von den ipso-Kohlenstoffatomen und dem jeweils anderen Germaniumatom umgeben.

Sowohl die Addition von Stickstoffwasserstoffsäure als auch die Addition von Diazomethan bzw. Trimethylsilyldiazomethan an das Digermen hatten gezeigt, dass zumindest bei schonenden Bedingungen das Digermen auch in Lösung als solches vorliegt und nicht einer Dissoziation in Germylenmoleküle unterliegt.

2.2.3.3 Versuchte Addition von Diphenyldiazomethan an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

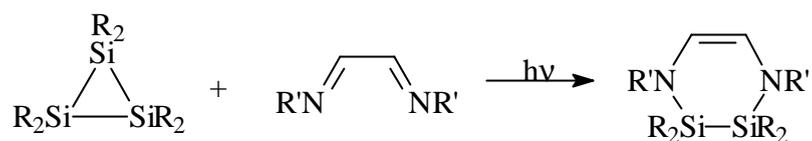
Da die Addition von Trimethylsilyldiazomethan an das Digermen erfolgreich verlaufen war, sollte in einem letzten Versuch getestet werden, ob sich ein noch größeres Diazomethanderivat an das Digermen addieren lässt.



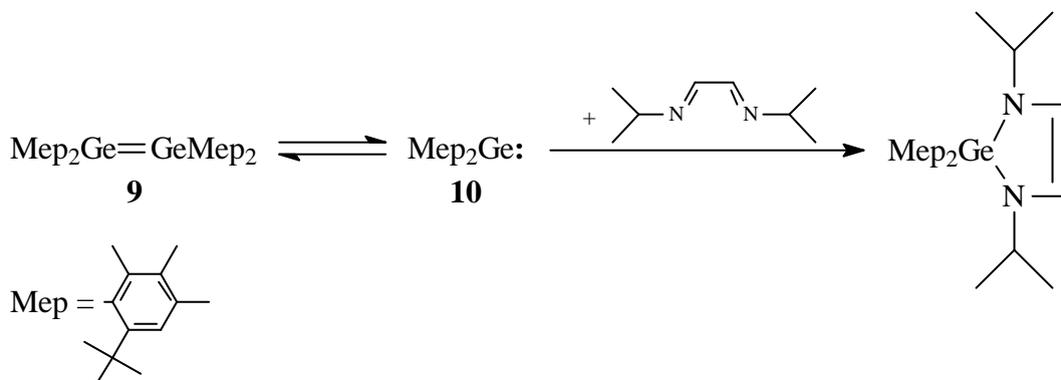
Diphenyldiazomethan wurde vorgelegt und bei Raumtemperatur eine äquimolare Menge des in Dimethoxyethan gelösten Digermens zugegeben. Da, nachdem 17 h bei 35°C gerührt worden war, NMR-spektroskopisch keine Reaktion festgestellt werden konnte, wurde nochmals das Diazomethanderivat und zusätzlich eine kleine Menge Kupferpulver zugegeben. Im Anschluss wurde 96 h bei Raumtemperatur gerührt. Es war weder optisch noch NMR-spektroskopisch eine Reaktion feststellbar.

2.2.4 Additionen von 1,4-Diazabutadienen an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen

Lesch aus unserem Arbeitskreis gelang es, durch Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von 1,4-Diazabutadienen das bei dieser Reaktion intermediär gebildete Tetra-*tert*-butyldisilen im Sinne von Hetero-Diels-Alder-Reaktionen abzufangen.²⁸



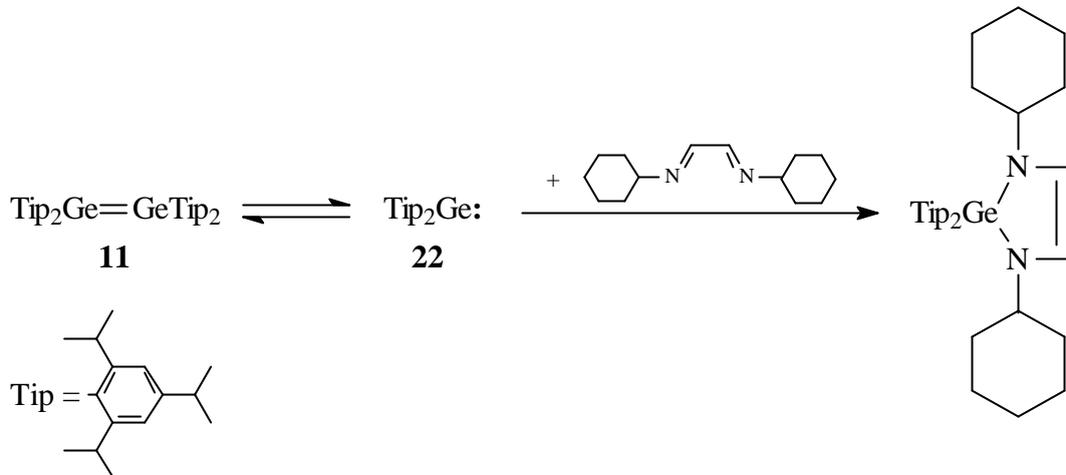
Stürmann beschreibt in seiner Doktorarbeit die Umsetzung von Tetrakis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen mit 1,4-Diisopropyl-1,4-diazabutadien.²⁹



Er konnte hierbei ein Diazagermacyclopenten erhalten, was für ihn ein weiterer Hinweis dafür war, dass dieses Digermen in Lösung überwiegend als Germylene vorliegt.

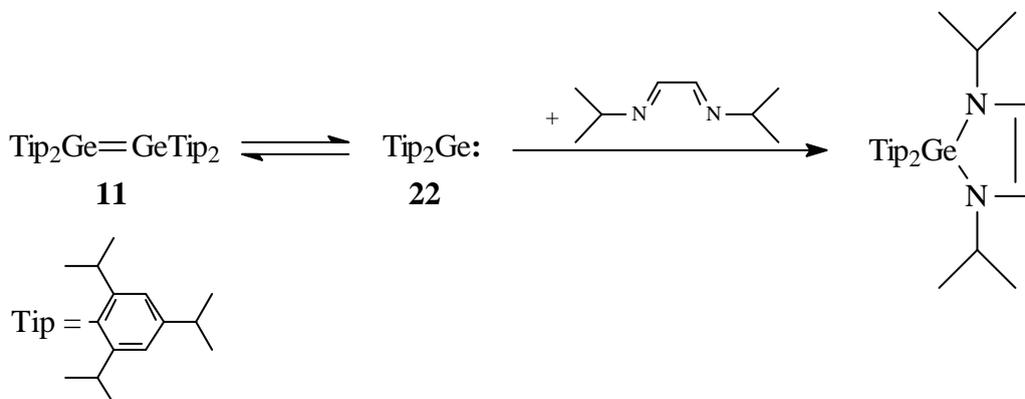
Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen hatte sich bei den bisherigen, bei milden Reaktionsbedingungen durchgeführten Umsetzungen auch in der Lösung wie ein Digermen verhalten. Es sollte nunmehr geprüft werden, ob bei der Umsetzung dieses Digermens mit 1,4-Diazabutadienen bei höherer Reaktionstemperatur ein ähnliches Germyleneaddukt, wie von Stürmann beobachtet, erhalten werden konnte. Dieses hätte darauf hingewiesen, dass das Triisopropylphenyl-substituierte Digermen bei höherer Temperatur zumindest teilweise in Germylene zerfällt.

2.2.4.1 Addition von 1,4-Dicyclohexyl-1,4-diazabutadien an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



Das Digermen wurde mit einem Überschuss an Diazabutadien versetzt, das Gemisch in Dimethoxyethan gelöst, und anschließend 200 h unter Rückfluss erhitzt. Das von der Reaktionslösung erstellte Protonenspektrum zeigte, dass das Digermen vollständig reagiert hatte und nur noch eine kleine Menge an Diazabutadien vorhanden war. Es wurde auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt und auf -22 °C abgekühlt. Schon nach wenigen Stunden bildeten sich rechteckige, hellgelbe Kristalle. Von den Kristallen wurde ein $^1\text{H-NMR}$ - und ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Die Lage und die Integrationsverhältnisse der Signale im Protonenspektrum wiesen auf die Entstehung eines Germylen-Diazabutadien-Adduktes hin.

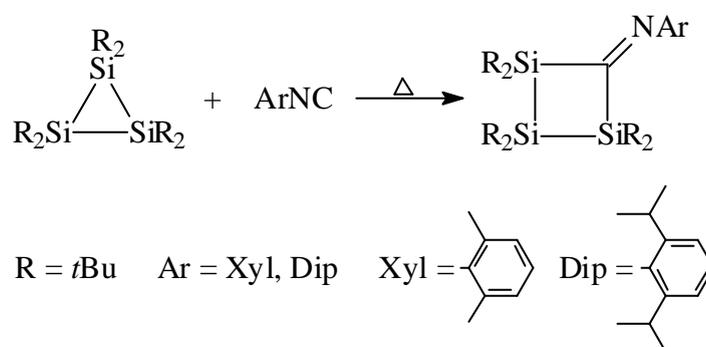
2.2.4.2 Addition von 1,4-Diisopropyl-1,4-diazabutadien an Tetrakis (2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



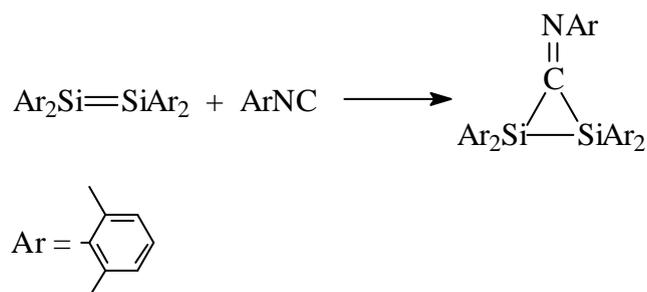
Die Reaktion wurde analog der Umsetzung mit Dicyclohexyldiazabutadien durchgeführt. Hierbei konnten nach einer Reaktionszeit von 200 h weder das Digermen noch das Diazabutadien in der Lösung nachgewiesen werden. Wieder konnten durch Einengen und Abkühlen rechteckige hellgelbe Kristalle erhalten werden. Hier machten die Elementaranalyse sowie das Protonenspektrum deutlich, dass die hier gewählten Reaktionsbedingungen zu einer Spaltung des Digermens in Germolenmoleküle geführt hatten, die dann in einer [4+1] Cycloaddition das Diazagermacyclopenten lieferten. Versuche, die isolierten Kristalle zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren, blieben wegen der wohl nicht zu unterdrückenden Zwillingsbildung erfolglos.

2.2.5 Versuchte Addition eines Isonitrils an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen

Hamann aus unserem Arbeitskreis isolierte die ersten durch nicht-katalysierte Insertion von aromatischen Isonitrilen in Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan erhaltene n Trisilacyclobutanimine.³⁰

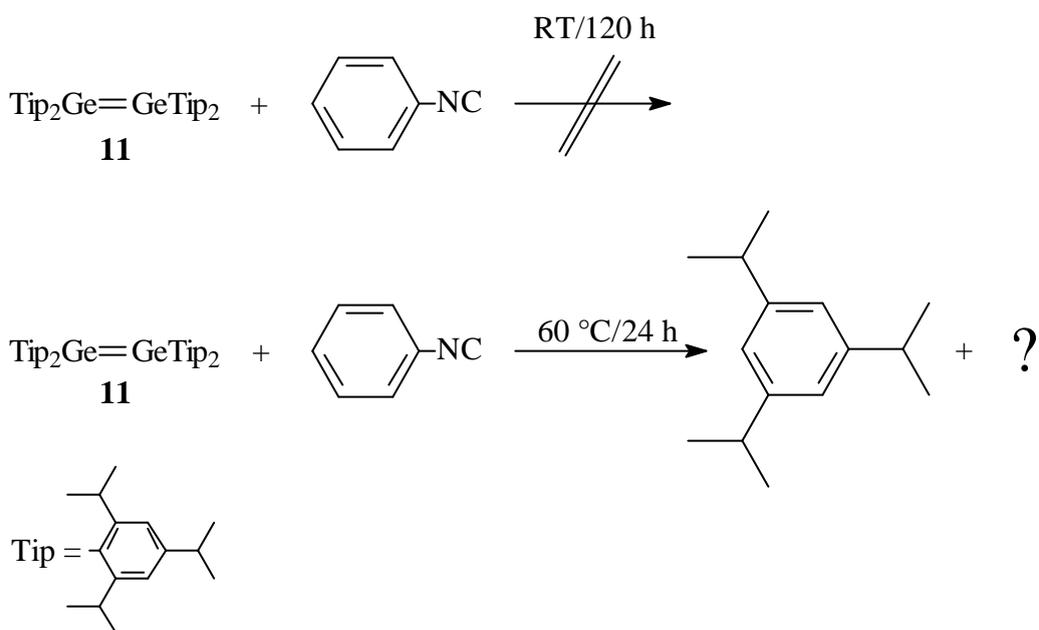


West et al. konnten 1987 durch die [2+1]-Cycloaddition eines Isonitrils an ein Disilen das erste Disilacyclopropanimin gewinnen.³¹



2.2.5.1 Versuchte Addition von Phenylisonitril an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

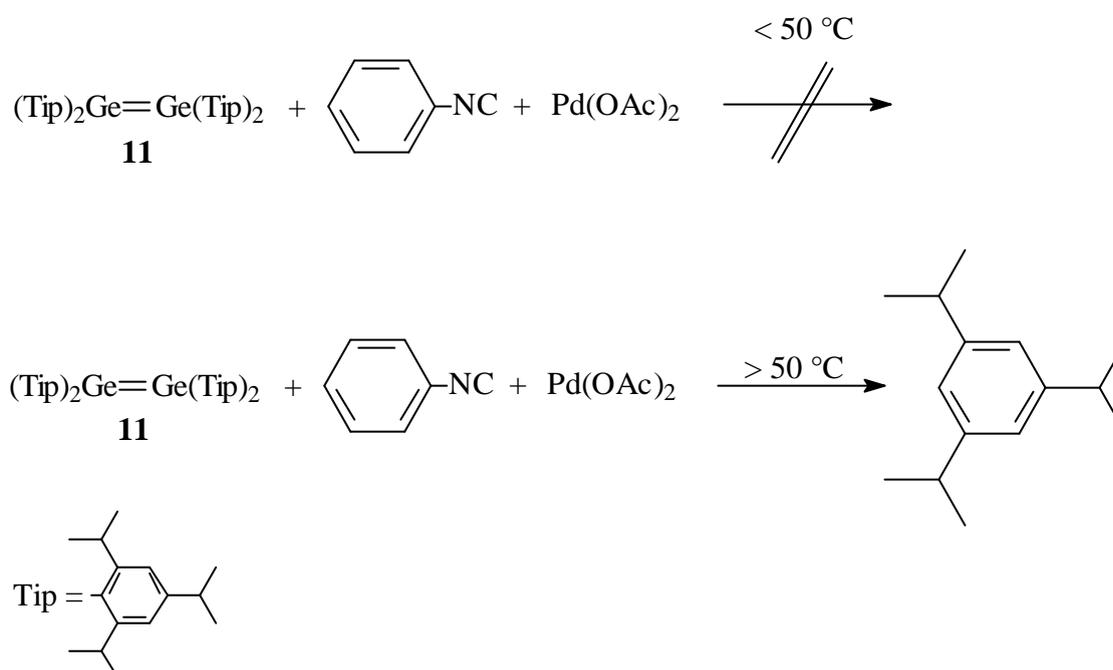
Es wurde versucht, durch Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Phenylisonitril eine ähnliche Insertion in die Ge-Ge-Doppelbindung zu erzielen, wie sie West et al. bei der Umsetzung des 2,6-Dimethylphenyl-substituiertem Disilens feststellen konnten.



Bei 0 °C wurde das Isonitril im leichten Überschuss zu dem in Dimethoxyethan gelösten Digermen tropfenweise gegeben. Hierbei konnte keine Farbänderung festgestellt werden. Auch nachdem 120 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, hatte nach Aussage des Protonenspektrums keine Umsetzung stattgefunden. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dimethoxyethan aufgenommen. Im Anschluss wurde weiteres Isonitril zugegeben und die Reaktionslösung 24 h auf 60 °C erwärmt, wobei sie sich weitgehend entfärbte. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum hatte sich das Digermen unter diesen Bedingungen zersetzt.

2.2.5.2 Versuchte Addition von Phenylisonitril an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermem mit Palladium(II)-acetat als Katalysator

Da die Umsetzung des Digermens **11** mit Phenylisonitril weder bei Raumtemperatur noch bei höherer Temperatur ein [2+1] Cycloaddukt ergeben hatte, wurde versucht, mit Hilfe von Palladium(II)-acetat als Katalysator eine Umsetzung zu erreichen. Diese Übergangsmetall-vermittelten Umsetzungen waren bereits mehrfach von Ito et al. bei der Insertion von Isonitrilen in Si-Si-Einfachbindungen erfolgreich durchgeführt worden.^{32,33,}



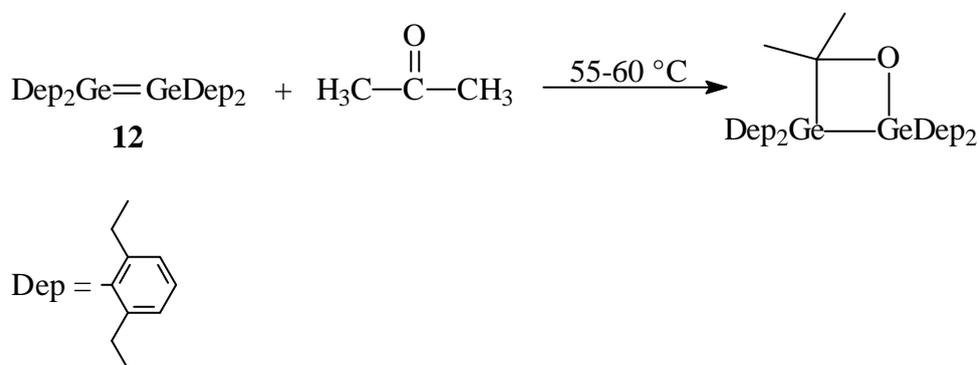
In Anlehnung an die zuvor beschriebene Umsetzung wurde das Digermem in Dimethoxyethan gelöst und zu dieser Lösung bei Raumtemperatur Phenylisonitril im Überschuss und danach eine katalytische Menge an Palladium(II)-acetat gegeben. Die überstehende Lösung wurde, nachdem 20 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, NMR-spektroskopisch untersucht. Wie schon bei der nicht-katalysierten Reaktion hatte bei Raumtemperatur keine Umsetzung stattgefunden. Es wurde 18 h lang auf 45 °C erhitzt. Nun traten im NMR-Spektrum neben den Signalen des Digermens auch verstärkt die von Triisopropylbenzol auf. Auch hier war lediglich die vollständige Zersetzung des Digermens zu beobachten.

2.2.6 Addition von Carbonylverbindungen an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen

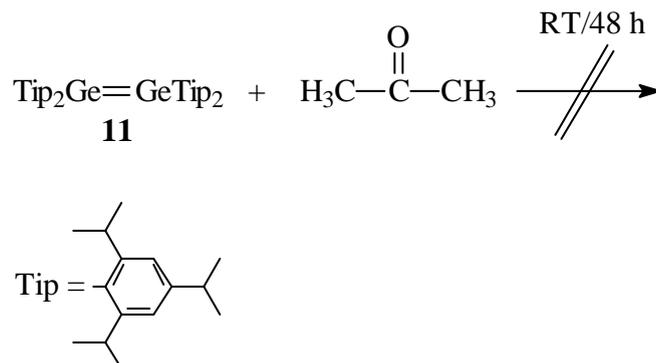
Von den bisher durchgeführten Additions- oder Cycloadditionsreaktionen an das Tetraaryldigermen hatten sich lediglich die 1,2-Addition von Stickstoffwasserstoffsäure sowie die [2+1] Cycloaddition zweier Diazomethane als erfolgreich erwiesen. In allen anderen Fällen trat entweder keine Umsetzung ein oder es kam zur Zersetzung des Digermens. Es wurde nun mit einigen Substraten getestet, ob mit C=O Doppelbindungen [2+2] oder [4+2] Cycloadditionen zu erhalten waren.

2.2.6.1 Versuchte Addition von Aceton an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen

Masamune et al. konnten aus der Umsetzung des Diethylphenyl-substituiertem Digermens **12** mit Aceton durch [2+2]-Cycloaddition in einer Ausbeute von mehr als 90% ein Digermaoxetan isolieren.³⁴



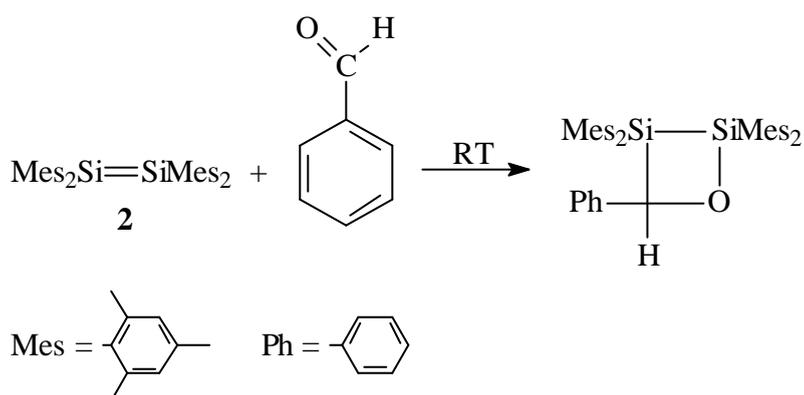
Die Umsetzung wurde mit Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen wiederholt.



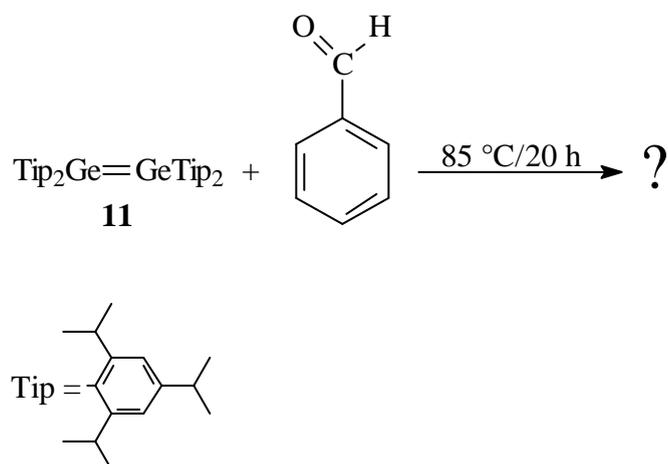
Das Digermen wurde in Dimethoxyethan gelöst vorgelegt und bei 0 °C ein zehnfacher Überschuss an Aceton zugegeben. Die Lösung wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt und dann Dimethoxyethan und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Beim Rückstand handelte es sich laut NMR-Analyse um reines Digermen.

2.2.6.2 Versuchte Addition von Benzaldehyd an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen

Da die Umsetzung des Digermens **11** mit Aceton kein konkretes Ergebnis geliefert hatte, wurde getestet, ob vielleicht mit einem Aldehyd eine Addition an die Ge-Ge-Doppelbindung möglich ist. Als geeigneter Kandidat wurde Benzaldehyd ausgewählt, da mit diesem Molekül eine spontan ablaufende [2+2] Cycloaddition von Tetramesityldisilen **2** an die C=O Doppelbindung beobachtet worden war. Das resultierende Disilaoxetan konnte in einer Ausbeute von 70% isoliert werden.³⁵



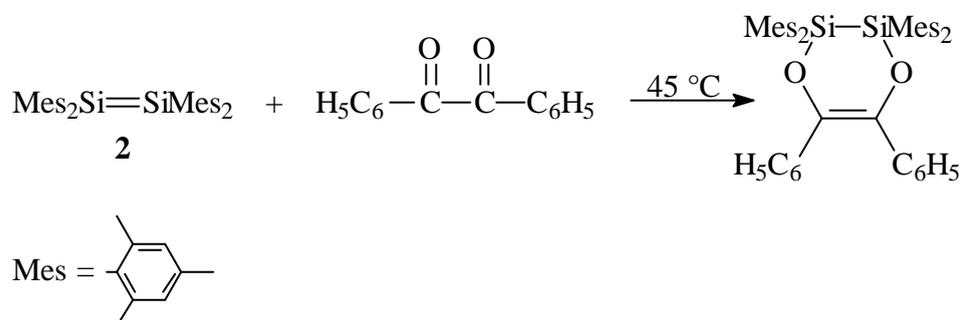
Die Aufgabe bestand nun darin zu prüfen, ob mit dem stärker abgeschirmten Digermen **11** eine ähnliche Umsetzung verwirklicht werden konnte.



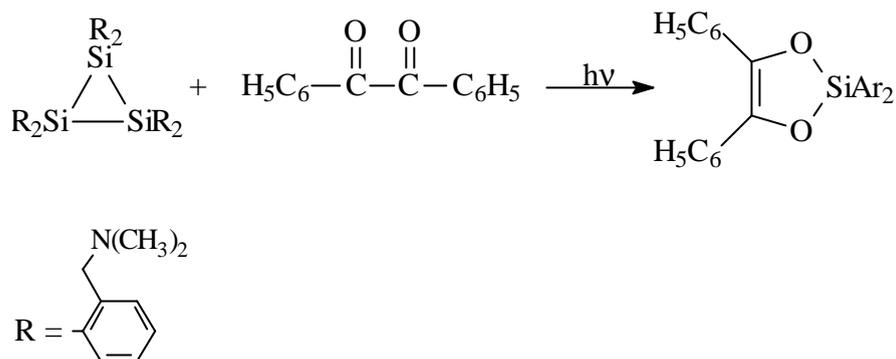
Nachdem das Digermen mit Benzaldehyd im Molverhältnis von 1 zu 1 versetzt und die Lösung 20 h auf 40 °C erhitzt worden war, konnten beide Ausgangskomponenten unverändert in der Lösung nachgewiesen werden. Daraufhin wurde die Temperatur für eine Zeitdauer von 20 h auf 85 °C erhöht und die Lösung erneut einer NMR-spektroskopischen Untersuchung unterzogen. Sie ergab, dass das Digermen und der Aldehyd zwar vollständig abreagiert hatten, dass aber auch ein beträchtlicher Anteil an Triisopropylbenzol entstanden war. Es konnten trotz großer Bemühungen kein Feststoff oder Kristalle aus der Lösung gewonnen werden.

2.2.6.3 Versuchte Addition von Benzil an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen

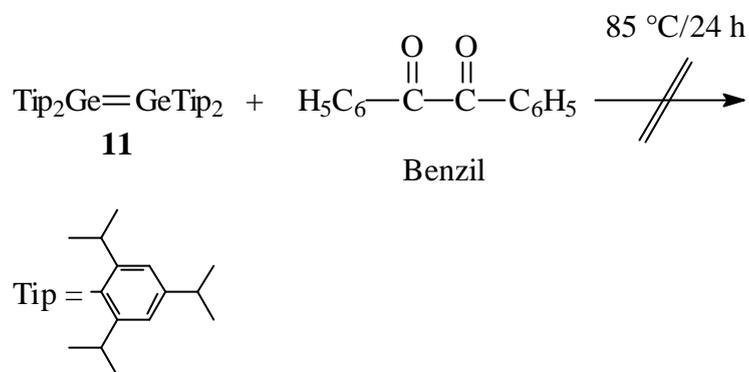
Schon 1982 untersuchten Boudjouk et al. die Reaktivität von Disilenen gegenüber 1,2-Diketonen und erhielten aus der Reaktion des vermuteten Tetramesityldisilens **2** mit Benzil ein Dioxadisilacyclohexen in mäßiger Ausbeute.³⁶



Belzner et al. konnten durch Photolyse eines 2-*N,N*-Dimethylaminomethylphenyl-substituiertes Cyclotrisilan bei Anwesenheit von Benzil einen fünfgliedrigen Heterocyclus erhalten. Wahrscheinlich ist die Bildung dieses Produktes auf die Spaltung von allen drei Si-Si-Bindungen des Cyclotrisilans und damit die intermediäre Bildung eines Silylens bei Bestrahlung zurückzuführen.³⁷



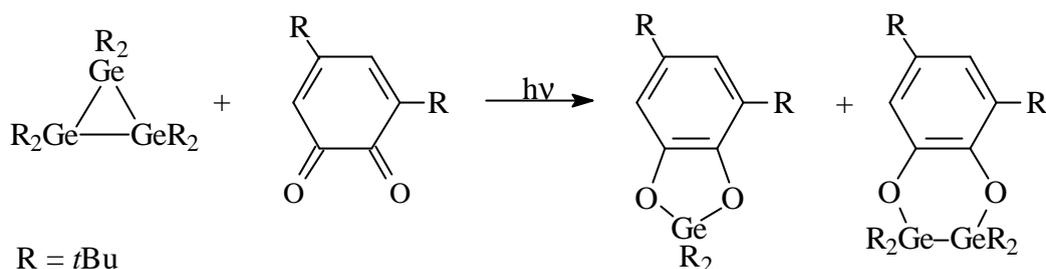
Es wurde nun untersucht, ob die Doppelbindung des Digermens **11** eine entsprechende [4+2] Cycloaddition eingeht.



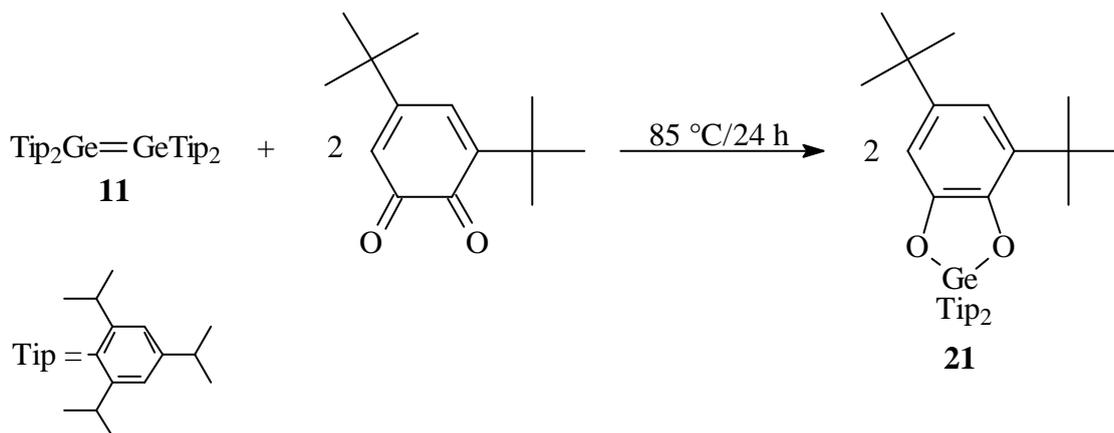
Eine Lösung des Digermens in Dimethoxyethan wurde vorgelegt und bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ eine äquimolare Menge des Diketons, ebenfalls gelöst in Dimethoxyethan, zugegeben. Da nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur die Edukte unverändert in Lösung vorlagen, wurde 24 h auf $85\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Wieder konnten nur das Digermene und Benzil nachgewiesen werden. Die weiteren Untersuchungen zeigten, dass bei deutlichem Überschuss an Benzil und entsprechend langer Reaktionsdauer eine Umsetzung erzwungen werden kann, es ergab sich aber das Problem, dass bei Kristallisationsversuchen wiederholt Benzil ausfiel. Der $m/z = 690,6$ Peak im Massenspektrum deutete darauf hin, dass es unter diesen verschärften Bedingungen zum Bruch der Ge-Ge-Doppelbindung und zur [4+1] Cycloaddition des resultierenden Germylens gekommen war. Um diesen Befund zu untermauern, wurde die Reaktion mit einem weiteren 1,2-Diketon wiederholt, das sich bei bisherigen Untersuchungen sowohl bei [4+1] als auch bei [4+2] Cycloadditionen bewährt hatte.^{38, 55}

2.2.6.4 Addition von 3,5-Di-*tert*-butyl-*ortho*-benzoquinon an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

Hagedorn aus unserem Arbeitskreis photolysierte Hexa-*tert*-butylcyclotrigerman in Anwesenheit von 3,5-Di-*tert*-butyl-*ortho*-benzoquinon. Hierbei konnten sowohl das *tert*-Butyl-substituierte Germylen als auch das *tert*-Butyl-substituierte Digermen offensichtlich in einer [4+1]- bzw. einer [4+2]-Cycloaddition abgefangen werden.³⁸



Da 3,5-Di-*tert*-butyl-*ortho*-benzoquinon sowohl mit Germylenen im Sinne einer [4+1]-Cycloaddition als auch mit Digermenen im Sinne einer [4+2]-Cycloaddition zu reagieren vermag, schien es dafür geeignet zu sein, sowohl das Digermen **11** als auch das durch Dissoziation gebildete Diarylgermylen abzufangen.



Das Digermen wurde in Dimethoxyethan gelöst und die doppelte äquivalente Menge des Chinons zugegeben. Anschließend wurde 24 h auf 85 °C erhitzt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es erfolgte, nachdem der Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen worden war, eine Filtration über Kieselgur. Nach Monaten konnte bei einer Temperatur von -18 °C aus dem Filtrat ein farbloser Feststoff erhalten werden. Schon das Protonenspektrum, das für eine Verbindung mit Triisopropylphenylgruppen nur wenige

Signale zeigte, ließ erwarten, dass vermutlich keine Addition des Digermens stattgefunden hatte, sondern dass sich vielmehr ein Germylen mit dem 1,2-Diketon umgesetzt hatte. Dieser Befund wurde durch das ^{13}C -NMR-Spektrum, die Elementaranalyse und vor allem durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bestätigt. In einer Ausbeute von 48% war 4,6-Di-*tert*-butyl-2,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,3-dioxa-2-germaindan entstanden. Die nächste Abbildung zeigt die Struktur des Moleküls im Kristall.

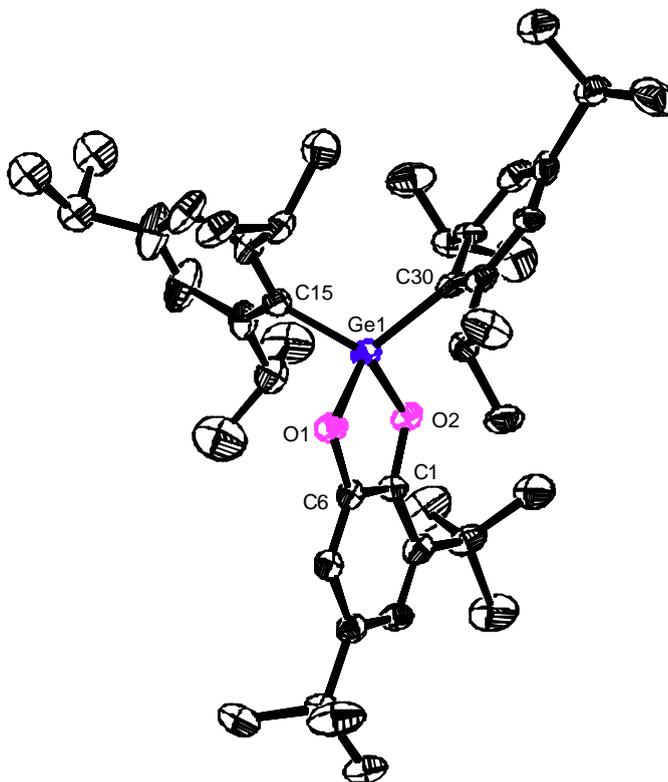
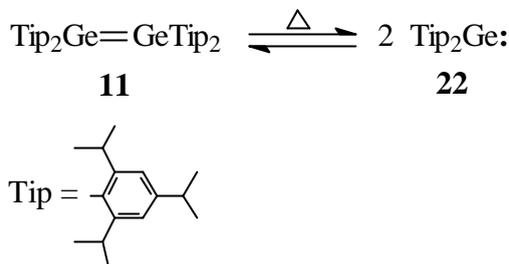


Abbildung 8 : ORTEP-Zeichnung von 4,6-Di-*tert*-butyl-2,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,3-dioxa-2-germaindan **21** im Kristall ohne H-Atome.

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ge-O(1) 183,8(5), Ge-O(2) 178,9(4), O(1)-C(6) 139,0(7), O(2)-C(1) 143,6(8), O(2)-Ge-O(1) 89,6(2), C(1)-O(2)-Ge 109,3(4), C(6)-O(1)-Ge 111,6(4), C(15)-Ge-C(30) 114,14(19)

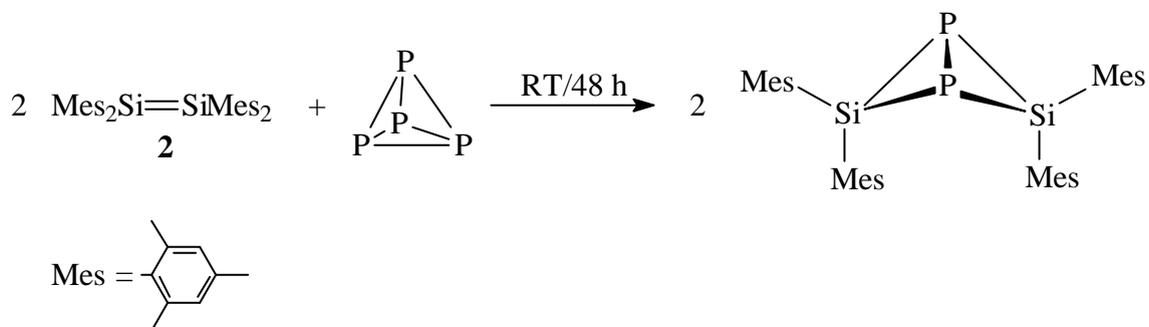
Die ermittelten Bindungslängen liegen alle in einem Bereich, der für Bindungen dieser Art zu erwarten ist. Den kleinsten Innenwinkel innerhalb des planaren Fünfrings findet man am Germaniumatom mit $89,6^\circ$. Der C-Ge-C-Winkel ist mit $114,1^\circ$ deutlich größer als der ideale Tetraederwinkel, was auf sterische Wechselwirkungen zwischen den großen Arylgruppen zurückzuführen sein dürfte.

Diese erfolgreich verlaufende Umsetzung mit dem *ortho*-Benzochinon lieferte weitere Hinweise auf eine mögliche Dissoziation des Digermens **11** in Germylenmoleküle **22** unter verschärften Reaktionsbedingungen.

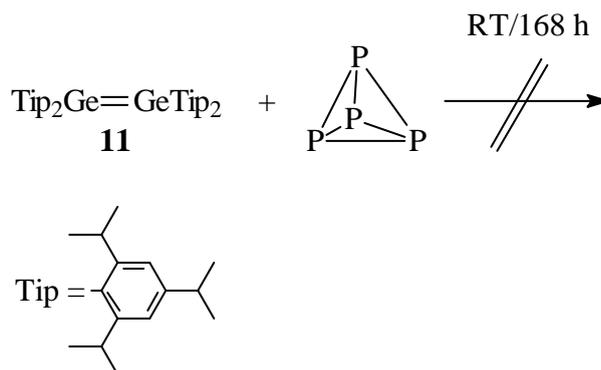


2.2.7 Versuchte Addition von weißem Phosphor an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

Literaturbekannt ist die im Arbeitskreis von West 1989 durchgeführte Addition von weißem Phosphor an das Disilen **2**.³⁹ Die Umsetzung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und lieferte nach zwei Tagen in einer Ausbeute von 87% ein Disiladiphosphabicyclo[1.1.0]butan, das eine Schmetterlingsstruktur besitzt.



Da eine analoge Germaniumverbindung bisher nicht bekannt ist, wurde die Umsetzung des Digermens **11** mit weißem Phosphor vorgenommen.

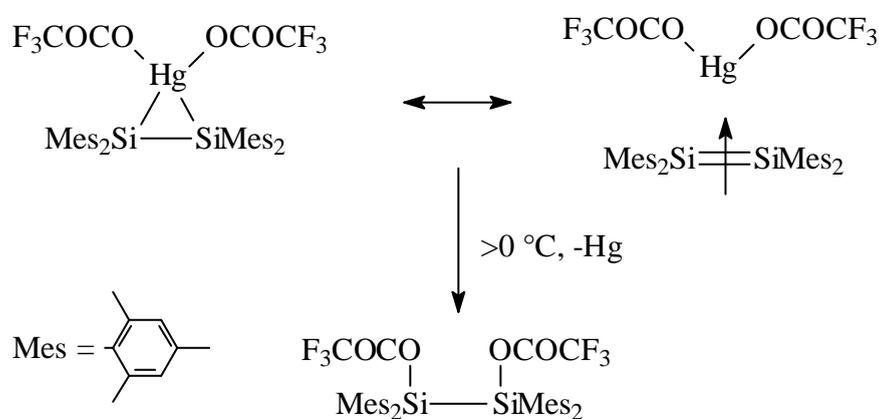


Phosphor wurde in *n*-Hexan suspendiert und das Digermen, gelöst in *n*-Hexan, zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 168 h wurden unlösliche Bestandteile abfiltriert und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Es konnte nur nicht umgesetztes Digermen nachgewiesen werden.

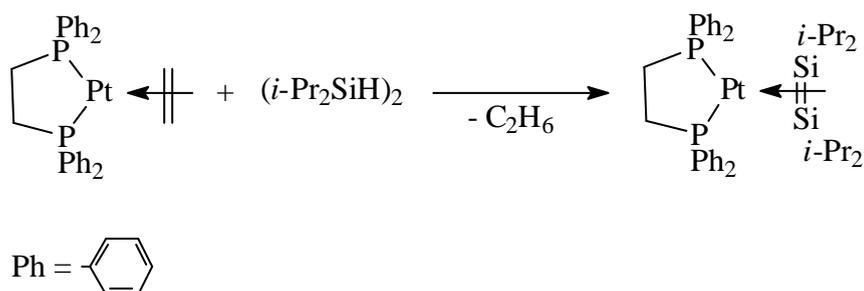
2.2.8 Versuchte Bildung von Metalladigermiranen

Der erste Komplex eines Olefins an einem Übergangmetallzentrum wurde schon 1827 von Zeise, einem dänischen Apotheker, beschrieben.⁴⁰ Seit dieser Zeit wurden zahlreiche Olefinkomplexe von Übergangsmetallen isoliert und haben teilweise großtechnische Bedeutung.⁴¹

Die erste Verbindung in der ein Disilen an ein Metallzentrum komplex-gebunden vorliegt, konnte 1986 von West et al. dargestellt und spektroskopisch charakterisiert werden.⁴² Der Komplex zerfällt allerdings beim Erwärmen unter Quecksilberabscheidung zum Disilan.

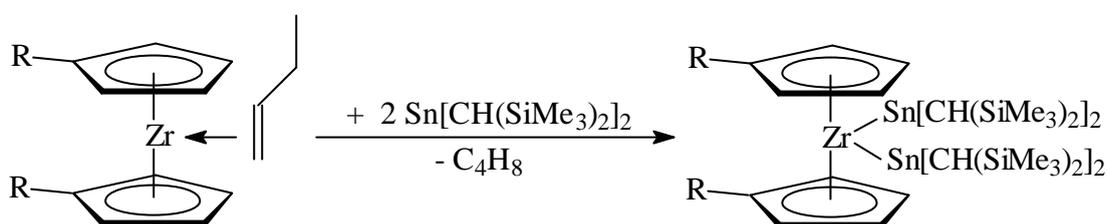


Kurze Zeit später stellten West et al. dieser Verbindung den ersten bei Raumtemperatur stabilen Platin(0)- η^2 -Disilenkomplex zur Seite.⁴³

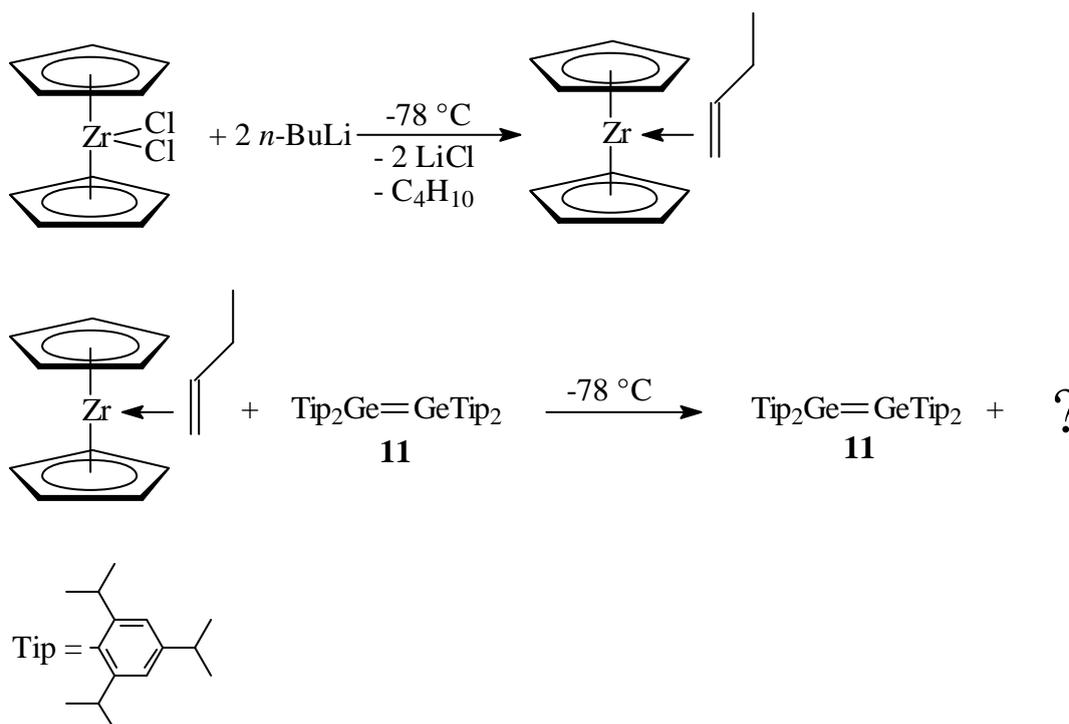


2.2.8.1 Umsetzung eines Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(II)-Synthons mit Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

Als synthetisches Äquivalent für Zirconocen, das als Grundkörper auf Grund seiner Elektronenmangelsituation nicht stabil ist, wurde 1989 von Negishi et al.⁴⁴ das durch Umsetzung von Dichlorbis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium erzeugte η^2 -*n*-Butylen-bis-(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium vorgeschlagen. Bei der Synthese eines Bis(stannylene)adduktes wurde es nachfolgend von Piers et al.⁴⁵ mit Erfolg eingesetzt.



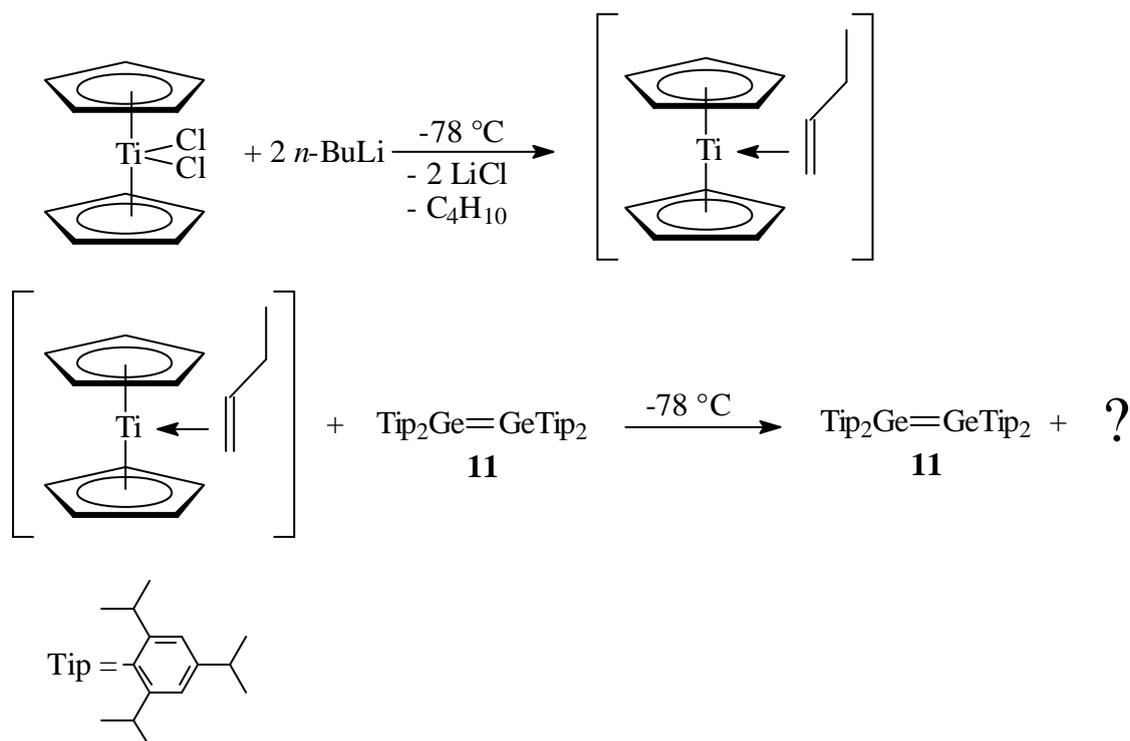
Obwohl in der Vergangenheit diverse Germylenkomplexe dargestellt worden sind, fehlt es bislang an einem Digermen-Addukt an Übergangsmetalle. Es sollte im Rahmen dieser Arbeit eine Addukt zwischen dem Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconiumfragment ("Zirconocen") und einer niedrigvalenten Germaniumspezies dargestellt werden.



Zu Dichlorbis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium, gelöst in Tetrahydrofuran, wurde bei -78 °C eine 1,6 molare Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan gegeben. Anschließend wurde 1 h bei -78 °C gerührt, wobei die Lösung eine hellgelbe Farbe annahm. Bei derselben Temperatur wurde danach eine Lösung des Digermens in Dimethoxyethan zugetropft. Nun trat die für Digermene typische gelbe Farbe auf. Man rührte nach erfolgter Zugabe 90 min bei -78 °C und entfernte dann das Kältebad. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der Lösung eine Probe für eine NMR-Analyse entnommen. Es konnte kein charakteristisches Signal im typischen Bereich für Cyclopentadienylprotonen ausgemacht werden. Nachdem alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt worden waren, lag laut NMR-spektroskopischer Untersuchung lediglich unumgesetztes Digermen vor.

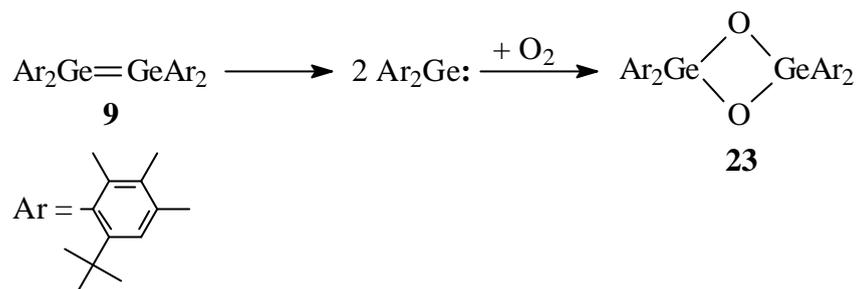
2.2.8.2 Umsetzung eines Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titanium(II)-Synthons mit Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

Da es nicht gelang, ein Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen]zirconium herzustellen, wurde nunmehr versucht, die entsprechende Titanverbindung zu synthetisieren, obgleich bekannt war, dass bei Dichlorbis(η^5 -cyclopentadienyl)titan unter denselben Bedingungen im Gegensatz zum Zirconiumderivat bevorzugt die Cyclopentadienylreste angegriffen werden. Dieses ergibt in der Regel ein unübersichtliches Gemisch von Fulven- und Fulvalenfolgeprodukten.



Die versuchte Synthese eines Titanadigermirans wurde weitgehend analog der zuvor beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt. Auch hier wurde zum Schluss die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Wieder konnte kein Signal im typischen Bereich für Cyclopentadienylprotonen ausgemacht werden und wieder blieb wie bei der versuchten Synthese eines Zirconadigermirans nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile lediglich unumgesetztes Digermen zurück.

2.2.9 Umsetzung von Tetrakis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen mit Sauerstoff



Diese Umsetzung war erstmalig von Stürmann aus unserem Arbeitskreis durchgeführt und in seiner Doktorarbeit detailliert beschrieben worden. Er konnte das Oxidationsprodukt, ein 2,4-Digerma-1,3-dioxetan, dessen Bildung möglicherweise durch Kopf-Schwanz-Dimerisierung der intermediär gebildeten Germanone erfolgt, umfangreich charakterisieren.⁴⁶ Da keine Einkristalle dieser Verbindung erhalten werden konnten, gelang es nicht, die Molekülstruktur im Kristall zu bestimmen.

Die Umsetzung wurde im Rahmen dieser Arbeit wiederholt und nunmehr konnten für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Adduktes aus *n*-Hexan gewonnen werden. Die Kristallstrukturanalyse der farblosen Kristalle bestätigte die von Stürmann aus den analytischen Daten abgeleitete Konstitution.

Abbildung 9 zeigt die Molekülstruktur des 2,4-Digerma-1,3-dioxetans **23**.

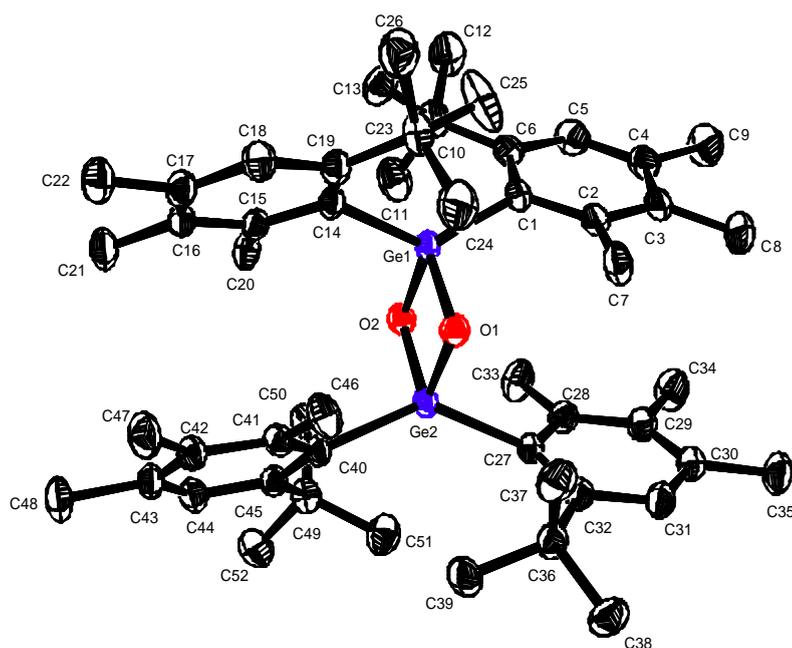


Abbildung 9 : ORTEP-Zeichnung des 2,4-Digerma-1,3-dioxetans **23** im Kristall ohne H-Atome.

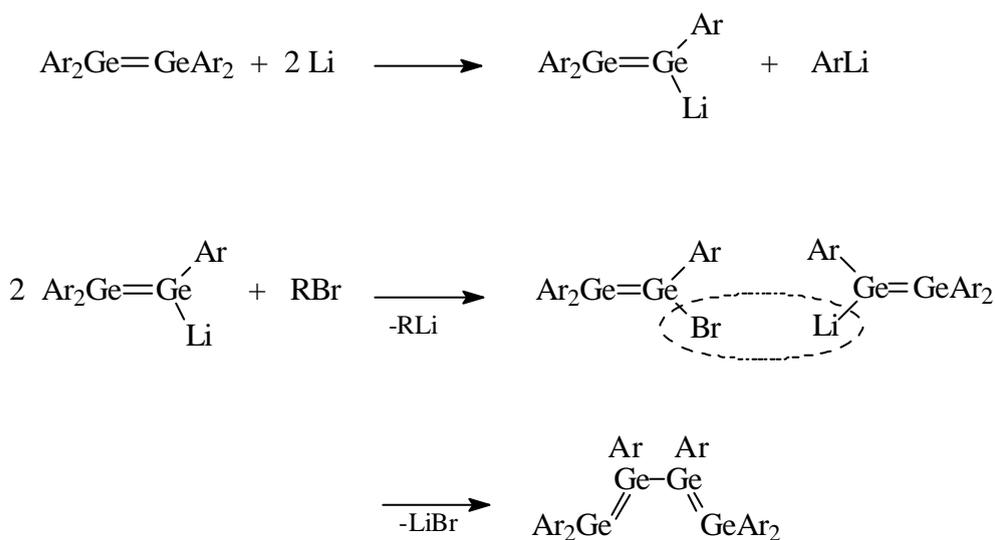
Ausgewählt Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ge(1)-O(1) 180,97(18), Ge(1)-O(2) 181,31(18), Ge(2)-O(1) 181,50(18), Ge(2)-O(2) 180,55(18), Ge(1)-O(1)-Ge(2) 93,53(8), Ge(1)-O(2)-Ge(2) 93,73(8), O(2)-Ge(1)-O(1) 86,33(8), O(2)-Ge(2)-O(1) 86,40(8), C(14)-Ge(1)-C(1) 132,93(11), C(40)-Ge(2)-C(27) 132,31(11), O(2)-Ge(2)-O(1)-Ge(1) 0,71(7)

Die ermittelten Bindungslängen und -winkel stimmen recht gut mit den entsprechenden Werten, die für andere 2,4-Digerma-1,3-dioxetane erhalten wurden überein. So konnten beispielsweise Masamune et al. für 2,2,4,4-Tetrakis(2,6-diisopropylphenyl)-2,4-digerma-1,3-dioxaetan Ge-O Bindungslängen von 181,4 und 182,0 pm ermitteln.⁴⁷ In **23** betrug die Länge der entsprechenden Bindungen durchschnittlich 181 pm. Der Abstand der beiden Germaniumatome beträgt in **23** 264 pm, in der von Masamune et al. synthetisierten Verbindung 261,7 pm. Obgleich diese Ge····Ge Separierungen im Bereich großer Ge-Ge-Bindungslängen liegen, sind bindende Wechselwirkungen voll auszuschließen, da dieser Zustand durch die Vierringgeometrie erzwungen wird. Sowohl in dem 2,6-Diisopropylderivat als auch in **23** findet man einen annähernd planaren zentralen Ge₂O₂-Vierring. Der Diederwinkel zwischen der O(2)-Ge(2)-O(1) und der Ge(2)-O(1)-Ge(1)-Ebene beträgt in **23** nur 0,71°. In der Struktur von 2,2,4,4-Tetrakis(2,6-diisopropylphenyl)-2,4-digerma-1,3-dioxaetan ist eine kristallographische zweizählige Achse vorhanden, welche durch den Mittelpunkt des zentralen Vierrings verläuft. Ein solches Symmetrieelement wurde in **23** nicht gefunden. Der kleinste endocyclische Winkel innerhalb des Vierrings konnte mit 86,33° an Ge(1) ermittelt werden. Die C-Ge-C-Öffnungswinkel liegen mit durchschnittlich 132,5° weit oberhalb des idealen Tetraederwinkels und können als Beleg für die starke sterische Wechselwirkung zwischen den sperrigen Arylgruppen aufgefasst werden.

2.3 Metallierung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

Die durchgeführten und in Kapitel 2.2 dieser Arbeit beschriebenen Additionsreaktionen an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen bestätigten die Annahme, dass zumindest bei schonenden Bedingungen dieses Digermen in Lösung keiner Dissoziation in Germolenmoleküle unterliegt.

Für eine erfolgreiche Synthese des ersten Tetragermabuta-1,3-diens, die analog der Synthese des Tetrasilabuta-1,3-diens (siehe Einleitung) durchgeführt werden sollte, und für die somit die Lithiierung des in Lösung befindlichen Digermens zur Digermenyllithiumverbindung (Schema 1) ein Zwischenschritt darstellt, war der geringe Trend zur Dissoziation in Lösung eine notwendige Voraussetzung.

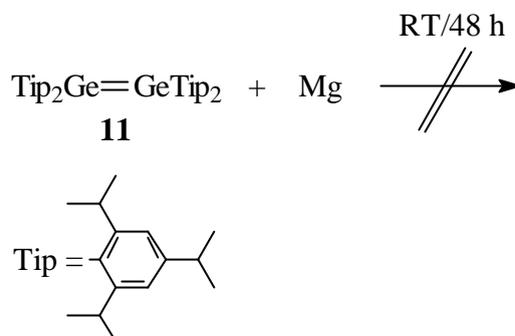


Schema 1

Bei der Synthese des Hexararyltetrasilabuta-1,3-diens war es nicht gelungen, die Disilenyllithiumverbindung in Substanz zu isolieren.⁴⁸ Neben dem Versuch, analog der von Willms genutzten Synthesestrategie ein Tetragermabuta-1,3-dien zu synthetisieren, galt es zu untersuchen, ob durch Umsetzung des Digermens **11** mit einem elektropositiven Metall diesmal eine Metallierungsprodukt isoliert werden konnte.

2.3.1 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Magnesium bei Raumtemperatur

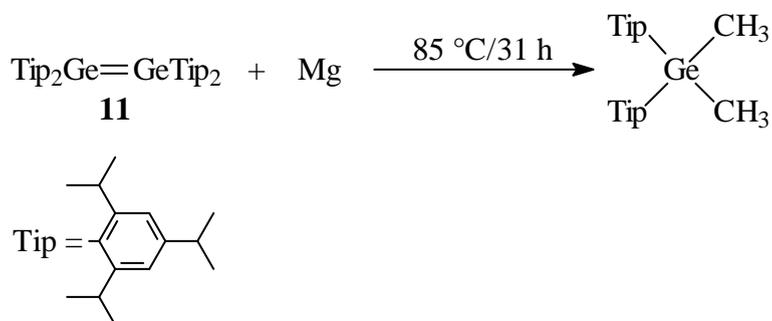
Es sollte mit einem Element begonnen werden, das eine geringfügig höhere Elektronegativität aufweist als Lithium. Hier bot sich das gut handhabbare Magnesium an.



Das Digermen wurde in Dimethoxyethan gelöst und anschließend Magnesium in zehnfachem Überschuss hinzugegeben. Nach 24 Stunden bzw. 48 Stunden hatte weder optisch noch NMR-spektroskopisch eine Reaktion stattgefunden.

2.3.2 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Magnesium bei 85 °C

Nachdem bei Raumtemperatur keine Reaktion zwischen dem Digermen **11** und dem Erdalkalimetall stattgefunden hatte, wurde versucht, durch Erhöhung der Reaktionstemperatur eine Umsetzung zu erzwingen.



Nach 31 stündigem Erhitzen in siedendem Dimethoxyethan wurde von der nunmehr farblosen Lösung ein NMR-Spektrum aufgenommen. In dem Protonenspektrum waren die Signale des Digermens nicht mehr zu erkennen. Überraschend und zunächst nicht zu

erklären war das Auftreten eines Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 0,95 ppm. Für eine Verbindung, die nur Triisopropylphenylgruppen enthält war in diesem Bereich kein Singulettsignal im Protonenspektrum zu erwarten. Es hatte offensichtlich unter den verschärften Reaktionsbedingungen eine Reaktion mit dem Lösungsmittel stattgefunden.

Diese Annahme konnte durch die röntgenkristallographische Untersuchung der aus der Lösung gewonnenen farblosen Kristalle bestätigt werden. Es war Dimethylbis(2,4,6-triisopropylphenyl)german **24** in einer Ausbeute von 26% entstanden.

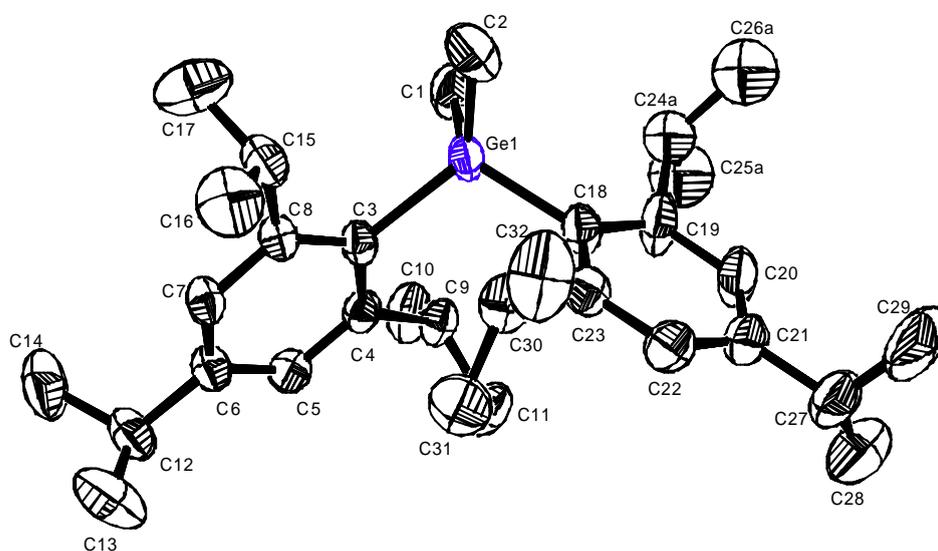


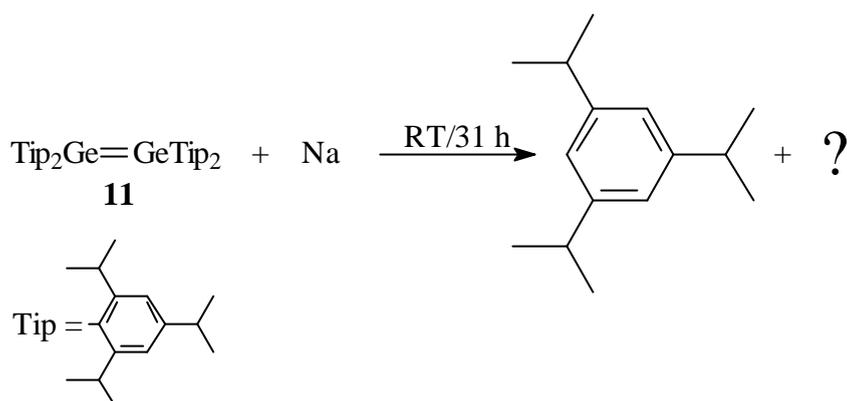
Abbildung 10 : ORTEP-Zeichnung von Dimethylbis(2,4,6-triisopropylphenyl)german **24** ohne H-Atome.

Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel : Ge(1)-C(1) 196,4(4), Ge(1)-C(2) 196,5(4), Ge(1)-C(3) 199,0(3), Ge(1)-C(18) 198,8(3), C(1)-Ge(1)-C(2) 100,1(2), C(3)-Ge(1)-C(18) 108,79(13), C(1)-Ge(1)-C(18) 120,29(14), C(2)-Ge(1)-C(3) 120,21(15)

Das Molekül **24** weist keine strukturellen Besonderheiten auf. Die Ge-C-Bindungslängen liegen mit Werten zwischen 196,4 pm und 199,0 pm etwas oberhalb der Ge-C Normalbindungslänge (189 pm). Dass die Ge-C(3)- bzw. Ge-C(18)-Bindungen länger sind als die anderen beiden Ge-C-Bindungen, dürfte im Zusammenhang mit sterischen Wechselwirkungen zwischen den Arylgruppen stehen.

2.3.3 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Natrium

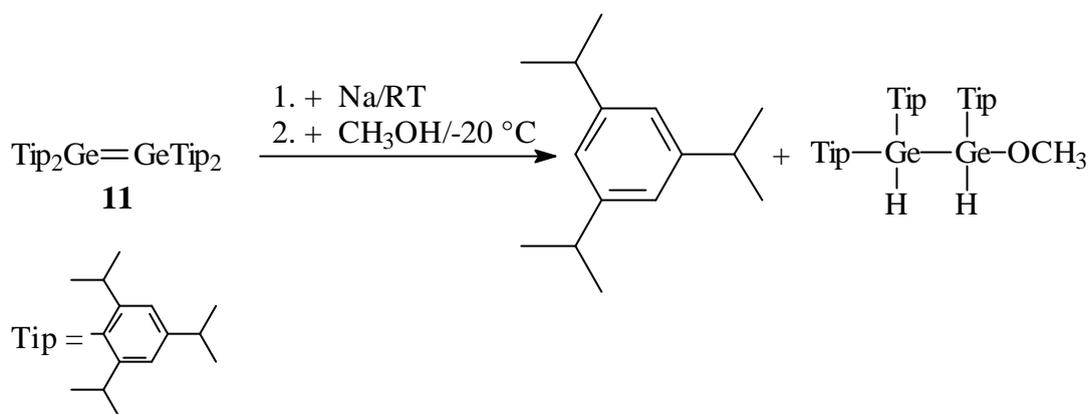
Da bei der Umsetzung mit Magnesium sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 85 °C kein befriedigendes Resultat erzielt werden konnte, wurde der Versuch mit Natrium statt Magnesium wiederholt. Auch der Umstand, dass bisher in der Fachliteratur keine Beispiele für diese Umsetzung gefunden werden konnten, schien eine solche Reaktionsweise interessant zu machen.



Wie schon bei den Versuchen zuvor wurde das Digermen in Dimethoxyethan gelöst und anschließend das Alkalimetall, in diesem Fall in vierfachem Überschuss, hinzugefügt. Die gelbe Lösung wurde nach Zugabe des Natriums zunehmend dunkler, bis sie nach 3 h schwarz war. In dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das nach einer Reaktionszeit von 31 h von der Lösung aufgenommen wurde, konnten die Signale vom Lösungsmittel und von Triisopropylbenzol beobachtet werden. Auffallend an den Signalen, die dem Lösungsmittel zugeordnet wurden, war dessen Hochfeldverschiebung von 0,1 ppm und der von 0,2 auf 0,1 ppm verringerte Abstand zwischen den beiden Singulets. Eine ähnliche Beobachtung hatten schon Masamune et al. bei der Umsetzung von Digermen **13** mit Naphthalin/Lithium gemacht.⁷ Begründet wurde diese Beobachtung mit der Bildung eines Adduktes zwischen der entstandenen metallierten Digermenspezies und Dimethoxyethan. Da aber anders als bei Masamune et al. in der Umsetzung des Digermens mit Natrium keine weiteren Signale im Protonenspektrum zu sehen waren, war die Bildung einer Digermenylnatriumspezies unter den gegebenen Bedingungen bisher lediglich spekulativ.

2.3.4 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Natrium und Methanol

Die bei der Zugabe des Natriums zur Digermenlösung eintretende Farbvertiefung war als Hinweis für eine Metallierung des Digermens zu werten. Wegen der im Protonenspektrum fehlenden Signale eines solchen Metallierungsproduktes wurde davon ausgegangen, dass die eventuell entstandene Digermenylnatriumspezies zumindest unter diesen Bedingungen nicht stabil ist. Aufgrund der für eine erfolgte Metallierung sprechenden Indizien wurde im Anschluss versucht, ein mögliches Metallierungsprodukt in situ mit Methanol abzufangen.



Das nach einer Reaktionsdauer von 6 h resultierende schwarze Gemisch aus Dimethoxyethan, Digermen und Natrium wurde auf -20 °C abgekühlt und ein zehnfacher Überschuss an Methanol tropfenweise zugegeben. Hierbei kam es zu einer vollständigen Entfärbung des Reaktionsgemisches. Dieses wurde noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt und alle flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum abgetrennt. Als Rückstand konnte ein farbloses Öl, dessen Protonenspektrum auf die Bildung von 1-Methoxy-1,2,2-tris(2,4,6-triisopropylphenyl)digerman hindeutet, erhalten werden. Es gelang bei diesem Versuch nicht, das Digerman als Reinsubstanz zu isolieren. Schon bei der Umsetzung des Digermens **13** mit Naphthalin/Lithium und nachfolgend mit Methanol war von Masamune et al. 1988 die Entstehung des entsprechenden 2,6-Diisopropylphenylderivats beobachtet worden.⁷

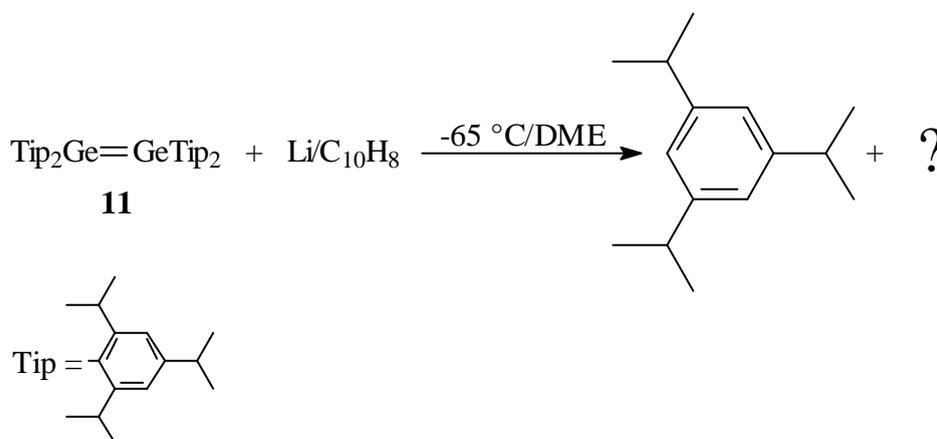
Es ist anzunehmen, dass diese Digermane aus einer Reaktion der intermediär gebildeten Digermenyllithium- und Digermenylnatriumverbindung mit Methanol hervorgegangen sind.

2.3.5 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermem mit Naphthalin/Lithium

Für die Synthese einer Digermenyllithiumverbindung, von der erhofft wurde, dass sie sich mit einem geeigneten Arylhalogenid zu einem Halogendigermem umsetzen lässt und somit ein Hexaaryltetragermabuta-1,3-dien zugänglich machen sollte, bot sich zum Einen die Umsetzung des Digermens **11** mit Lithium, zum Anderen die Umsetzung des Digermens **11** mit Naphthalin/Lithium an.

Die Umsetzung eines Digermens mit Naphthalin/Lithium ist literaturbekannt (Siehe 2.3.3). Ein Problem stellt hierbei das Abtrennen von Naphthalin nach Beendigung der Reaktion dar.

Es sollte untersucht werden, ob mit dem Digermem **11** eine ähnliche Digermenyllithiumverbindung isoliert werden konnte, wie sie schon zuvor von Masamune et al. bei der Umsetzung von Digermem **13** mit Naphthalin/Lithium erhalten worden war.⁷

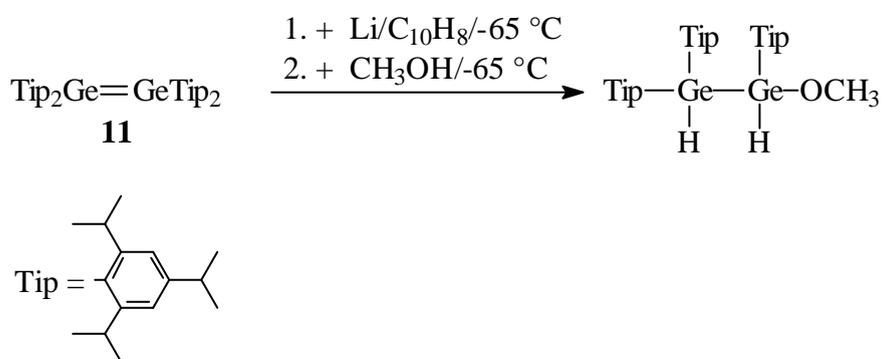


In Dimethoxyethan wurden bei Raumtemperatur Lithium und Naphthalin suspendiert. Die Suspension nahm hierbei eine dunkelgrüne Farbe an. Bei einer Temperatur von $-65\text{ }^\circ\text{C}$ wurde zu dieser Suspension eine Lösung von Digermem **11** in Dimethoxyethan getropft. Nachdem das Gemisch 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt worden war, hatte die überstehende Lösung eine rote Farbe angenommen. In dem von dieser Lösung aufgenommenen Protonenspektrum waren die Signale des Lösungsmittels, von Naphthalin und die von Dimethoxyethan zu beobachten. Es konnte durch Abdestillieren der flüchtigen Komponenten ein dunkelroter Rückstand erhalten werden der sich in Dimethoxyethan

mäßig, in anderen Lösungsmitteln nicht löste. Es gelang nicht, aus der Dimethoxyethanolösung genügend Feststoff für weitere Untersuchungen zu isolieren. Die Umsetzung wurde im Rahmen dieser Arbeit mehr als zehn Mal durchgeführt. Hierbei wurden die Reaktionsbedingungen, wie auch die Konzentrationen der Ausgangsstoffe variiert. In keinem Fall gelang die Isolierung einer akzeptablen Menge von Kristallen, deren Farbe und andere Eigenschaften auf die Entstehung eines metallierten Digermens schließen ließen.

2.3.6 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/Lithium und Methanol

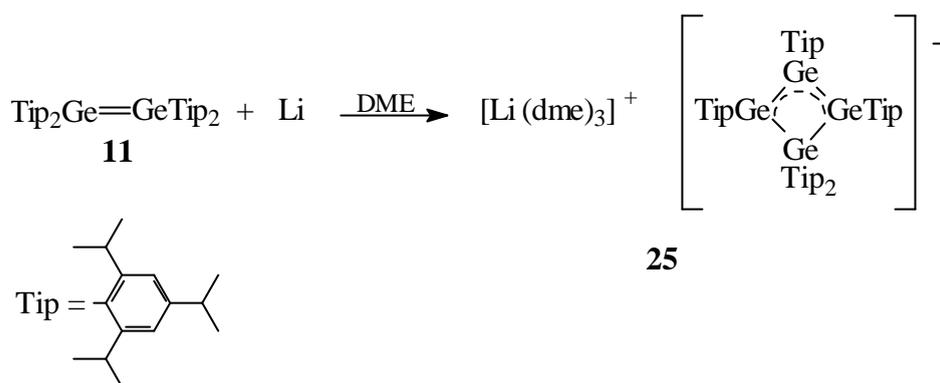
Wie schon bei der Umsetzung des Digermens **11** mit Natrium gab es auch bei der Umsetzung dieses Digermens mit Naphthalin/Lithium Hinweise, wie z. B. die Bildung eines dunkelroten Rückstandes, die darauf schließen ließen, dass zumindest teilweise eine Metallierung stattgefunden haben musste.



Die Lithiierung des Digermens **11** wurde wie beim vorangegangenen Versuch beschrieben durchgeführt. Das Naphthalin/Lithium-Gemisch wurde 10 Minuten mit dem Digermen bei $-65\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend bei derselben Temperatur einen Überschuss an Methanol hinzugegeben. Gegen Ende der Zugabe war das Gemisch vollständig entfärbt. Aus dem Rückstand, der nach dem Entfernen der leichter flüchtigen Komponenten resultierte, konnten in einer Ausbeute von 27% farblose Kristalle von 1-Methoxy-1,2,2-tris(2,4,6-triisopropylphenyl)digerman erhalten werden. Es war das Produkt entstanden, das möglicherweise auch bei der Umsetzung des Digermens **11** mit Natrium und Methanol entstanden war.

2.3.7 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium

Die Umsetzungen von Digermen **11** mit Naphthalin/Lithium hatten ergeben, dass eine Metallierung auf diese Weise prinzipiell möglich erscheint, dass aber eine Isolierung des metallierten Digermens kaum realisierbar ist. Eine mögliche Ursache könnte in den für das Abtrennen des Naphthalins notwendigen Bedingungen liegen. Es sollte im Folgenden bei der Lithiierung auf Naphthalin als Aktivator verzichtet werden, also die Lithiierung so durchgeführt werden, wie sie von Willms in seiner Doktorarbeit beschrieben wird.⁴⁹



Digermen **11** wurde in Dimethoxyethan gelöst und anschließend in etwa zehnfachem Überschuss Lithium zugegeben. Schon wenige Minuten nach Zugabe des Alkalimetalls wurde die anfangs gelbe Lösung dunkler. Nach einer Kontaktzeit von 4 h trat eine rote Farbe auf. Nach weiteren 4 h wurden die unlöslichen Bestandteile abgetrennt und das Filtrat auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingengt. Abkühlen auf $-22\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte nach mehreren Monaten in einer Ausbeute von 23% tief rote Kristalle. Aufgrund der Unlöslichkeit dieser Verbindung in allen gängigen Lösungsmitteln gelang es nicht, die NMR-spektroskopischen Daten zu ermitteln. Die Umsetzung wurde insgesamt 25 Mal durchgeführt, jedoch gelang es nur ein Mal, Kristalle zu isolieren. Bei den übrigen Versuchen bildete sich stets ein tiefrotes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Von zwei dieser so erhaltenen tief roten Öle wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der harzartige rote Rückstand der Elementaranalyse unterzogen. Die Zusammensetzung beider Proben war annähernd identisch und stimmte überein mit der für $\text{Li}^+ [\text{Ge}_4\text{Tip}_5]^-$ berechneten Zusammensetzung. Dieses Ergebnis ist als ein erster Hinweis darauf zu werten, dass es offensichtlich möglich ist, dem Salz **25** das koordinierende Dimethoxyethan im Vakuum zu entziehen. Wegen des Fehlens spektroskopischer Daten basiert die Konstitutionsaufklärung der dunkelroten Kristalle auf der

Röntgenstrukturanalyse. In Übereinstimmung mit den beobachteten Eigenschaften liegt die salzartige Verbindung **25** vor, die im Anionenteil ein endocyclisches Allyl-artiges Ge₃-Ion im viergliedrigen Ring enthält. Die in der Germaniumchemie ungewöhnliche Bindungssituation von **25** ist am ehesten vergleichbar mit einem acyclischen, allylartigen Ge₃-Anion, das von Power et al. bei der Spaltung eines Cyclotrimergermylradikals mit KC₈ erhalten wurde.⁵⁰ Die Bildung einer Digermenyllithiumverbindung, wie sie Masamune et al. 1988 bei der Umsetzung des 2,6-Diisopropylphenyl-substituierten Digermens mit Naphthalin/Lithium erhalten hatten,⁷ konnte nicht beobachtet werden. Vielmehr zeigt die Entstehung der Cyclotetragermenverbindung **25**, dass es in der Reaktion von Digermen **11** mit Lithium nicht nur, wie im Falle der Bildung einer Digermenyllithiumverbindung, zur Spaltung von Ge-C-Bindungen kommt, sondern auch zur Bildung neuer Ge-Ge-Bindungen.

Die nächste Abbildung zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

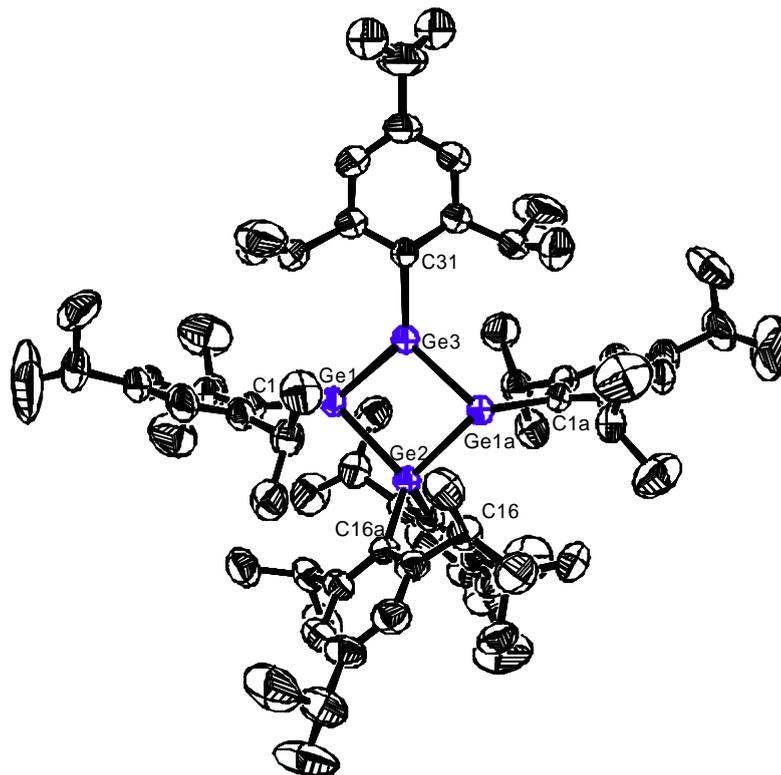


Abbildung 11 : ORTEP-Zeichnung des Anions von **25** im Kristall ohne H-Atome.

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ge(1)-Ge(2) 251,16(6), Ge(1)-Ge(3) 236,79(6), Ge(1)-C(1) 202,2(5), Ge(2)-C(16) 203,2(4), Ge(3)-C(31) 200,3(6), Ge(1)-Ge(3)-Ge(1a) 97,71(3), Ge(3)-Ge(1)-Ge(2) 85,93(2), Ge(1)-Ge(2)-Ge(1a) 90,44(3), C(31)-Ge(3)-Ge(1) 131,147(15)

Die Basis der Molekülstruktur von **25** bildet der planare Ge₄-Ring mit einer Winkelsumme von 360°. Die kleinsten endocyclischen Winkel innerhalb der Ge₄-Einheit wurden mit 85,93° an Ge(1)/Ge(1a), der größte wurde mit 97,71° an Ge(3) ermittelt. Ge(3), als mittleres Atom des allylartigen Systems ausbreitet, ist mit einer Winkelsumme von 360° ebenfalls planar koordiniert. Der C-Ge-C-Öffnungswinkel an Ge(2) ist mit 103,0° signifikant kleiner als der ideale Tetraederwinkel. Die Ursache hierfür dürften sterische Wechselwirkungen zwischen den großen Arylgruppen an Ge(2) sein. Mit über 251 pm ist die Ge(1)-Ge(2)-Bindungslänge deutlich größer als die für eine Ge-Ge-Einfachbindung angegebene Normalbindungslänge von 244 pm. Der Ge(1)-Ge(3)-Abstand liegt mit 236,8 pm zwischen den Wert für Digermene und der Normalbindungslänge einer Ge-Ge-Einfachbindung (244 pm).

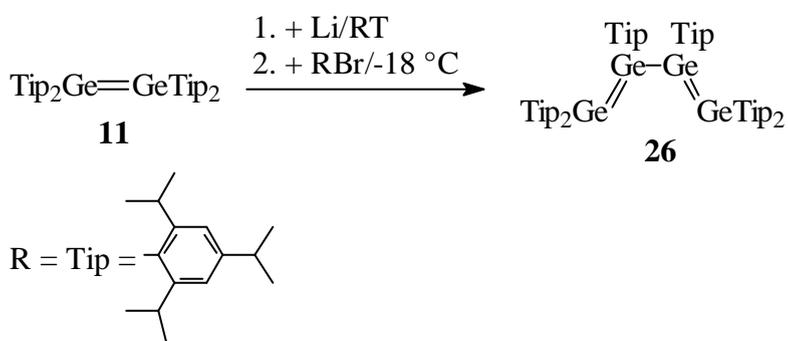
2.4 Synthese des ersten Tetragermabuta-1,3-diens

2.4.1 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium und 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol

Die bisher durchgeführten Untersuchungen deuteten darauf hin, dass die Bildung der Cyclotetragermenverbindung **25** vermutlich auf einen zu langen Kontakt des Digermens **11** mit Lithium in der heterogenen Reaktion zurückzuführen ist.

Es galt nun zu untersuchen, ob durch Reduzierung dieser Kontaktzeit und nachfolgende Umsetzung mit einem Arylhalogenid, möglicherweise durch intermediäre Bildung einer Digermenyllithiumspezies und eines Halogendigermens das eigentliche Ziel, die Synthese eines Hexaaryltetragermabuta-1,3-diens erreicht werden konnte.

Deshalb wurde die Reaktionszeit für die Umsetzung des Digermens **11** mit Lithium so verkürzt, dass zwar das Digermen **11** weitgehend abreagierte, die Bildung von **25** jedoch noch nicht zur dominierenden Reaktion wurde.



Das Digermen wurde in Dimethoxyethan gelöst und anschließend ein etwa zehnfacher Überschuss an Lithium zugegeben. Hierbei färbte sich das Gemisch zunächst schwarz, später rot. Das Reaktionsgemisch wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt, unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert, und zum Filtrat bei einer Temperatur von $-18\text{ }^\circ\text{C}$ etwas mehr als ein halbes Äquivalent 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol gefügt. Nun war ein Farbumschlag nach schwarz zu beobachten. Nachdem innerhalb von 10 h auf Raumtemperatur erwärmt worden war, wurde Dimethoxyethan im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Nach sehr vielen Fehlversuchen gelang es, aus

der *n*-Hexanlösung grünschwarze Kristalle zu isolieren. Die NMR-Spektren, die Elementaranalyse, vor allem aber das Elektronenanregungsspektrum der dunkelblauen *n*-Hexanlösung dieser Substanz mit einer längstwelligsten Absorption bei 560 nm (siehe später), deuteten auf das Vorliegen von Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)tetragermabuta-1,3-dien **26** hin. Die Konstitution der Verbindung **26** konnte durch die Röntgenstrukturanalyse gesichert werden. Nach vielen Fehlversuchen war erstmalig, wenn auch nur in einer Ausbeute von 11%, die Synthese einer thermisch stabilen, allerdings außerordentlich luftempfindlichen Verbindung mit konjugierten Ge-Ge-Doppelbindungen gelungen.

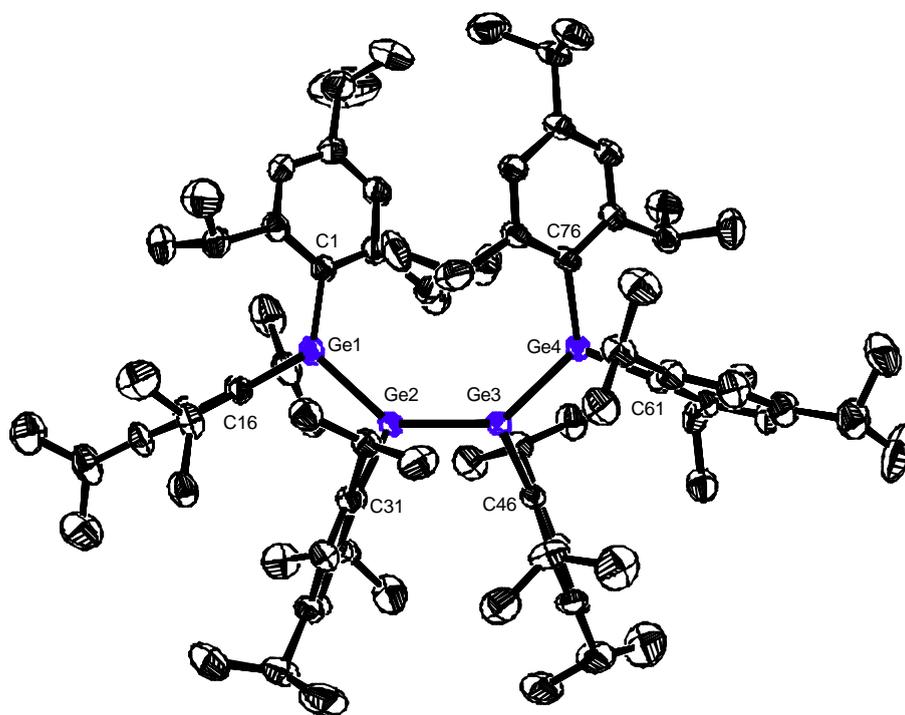


Abbildung 12 : ORTEP-Zeichnung von Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)tetragermabuta-1,3-dien **26** im Kristall ohne H-Atome.

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] : Ge(1)-Ge(2) 235,68(6), Ge(2)-Ge(3)-245,81(5), Ge(3)-Ge(4) 234,39(5), Ge(1)-C(1) 198,5(4), Ge(1)-C(16) 199,6(4), Ge(2)-C(31) 200,3(3), Ge(3)-C(46) 199,7(4), Ge(4)-C(61) 193,3(4), Ge(4)-C(76) 198,6(3), Ge(1)-Ge(2)-Ge(3) 136,18(2), Ge(2)-Ge(3)-Ge(4) 134,99(2), Ge(2)-Ge(1)-C(1) 125,98(11), Ge(2)-Ge(1)-C(16) 109,79(11), Ge(1)-Ge(2)-C(31) 108,93(10), Ge(4)-Ge(3)-C(46)-109,62(10), Ge(3)-Ge(4)-C(61) 112,56(10), Ge(3)-Ge(4)-C(76) 126,2(1)

Die Röntgenstrukturanalyse der schwarzgrünen Kristalle zeigte einige bemerkenswerte Details auf. Das Hexaaryltetragermabuta-1,3-dien **26** liegt nicht wie die meisten Butadiene in der *s-trans*-Form vor, sondern in der *s-cis*-Form. Der Diederwinkel für das Ge₄-Gerüst ist mit 22,5° merklich kleiner als der für die analoge Si₄-Einheit in **6** (51°).

Beide Ge-Ge-Doppelbindungen zeigen eine erhebliche *trans*-Abwinkelung der Substituenten vom jeweiligen Ge=Ge-Vektor. Mit 35,4° und 31,1° für die Ge(1)-Ge(2)-Bindung und 33,3° und 31,1° für die Ge(3)-Ge(4)-Bindung gehören diese Werte zu den größten *trans*-Pyramidalisierungen, die bisher bei Digermenen beobachtet wurden.^{6, 51}

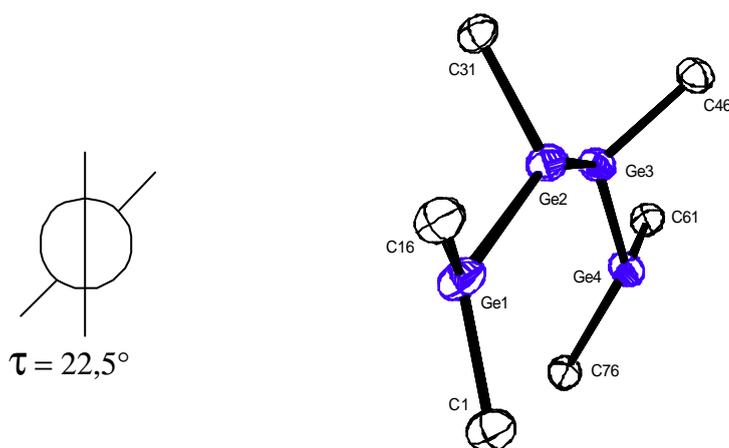


Abbildung 13 : Gerüstansicht von **26** zur Verdeutlichung der bevorzugten *s-cis*-Konformation und des kleinen Diederwinkels innerhalb des Ge₄-Fragments.

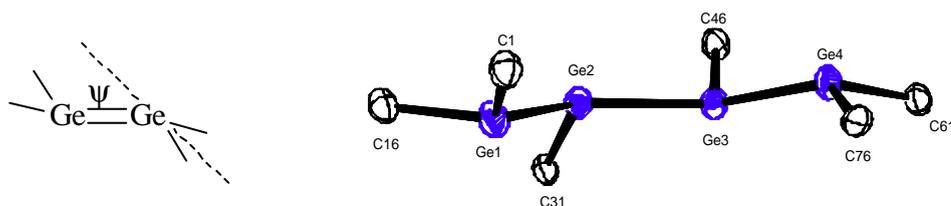
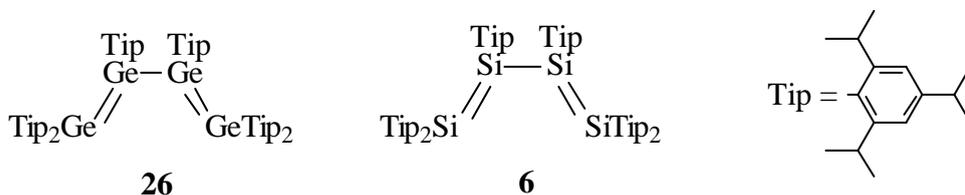


Abbildung 14 : Gerüstansicht von **26** zur Verdeutlichung der *trans*-Abwinkelung.

Es liegt neben der *trans*-Abwinkelung der Substituenten eine Verdrillung beider Doppelbindungen vor, die mit Werten von 22,4° {Ge(1)-Ge(2)} und 21,3° {Ge(3)-Ge(4)} jedoch gering ausfällt.



Vergleicht man die ermittelten Bindungslängen mit anderen experimentell ermittelten Werten entsprechender Bindungen, so fällt auf, dass zwar die Ge-Ge-Doppelbindungen mit einem Mittelwert von 235 pm gegenüber dem Digermen **11** {221,3(1) pm} deutlich aufgeweitet sind, aber noch im Bereich typischer Digermene liegen.^{6, 51} Die formale Ge-Ge-Einfachbindungslänge in **26** von 245,81(5) pm entspricht der Normalbindungslänge. Vergleicht man sie allerdings mit der analogen Bindung in **25**, so ist eine merkliche Verkürzung zu verzeichnen. Beide Bindungslängen, sowohl die der Ge-Ge-Einfachbindung als auch die der Ge-Ge-Doppelbindung stimmen sehr gut mit den für die Stammverbindung Ge₄H₆ berechneten Werten überein. Trinquier et al. berechneten für die Ge-Ge-Doppelbindung einen Wert von 233 pm, für die Ge-Ge-Einfachbindung einen Werte von 249 pm.⁵² Analog zu den Winkeln in **6** sind auch in **26** die Ge-Ge-Ge-Bindungswinkel mit einem Mittelwert von 135,5° stark aufgeweitet.

Der Molekülstruktur von **26** im Kristall ist zwar das Vorliegen zweier Ge-Ge-Doppelbindungen zu entnehmen, sie vermittelt jedoch kaum Informationen über eine mögliche Konjugation zwischen diesen Bindungen. Den entscheidenden Hinweis für die bestehende Konjugation zwischen den Ge-Ge-Doppelbindungen lieferte das Elektronenspektrum der tief blauen Lösung von **26** in *n*-Hexan, dessen längstwellige Absorption bei 560 nm um 140 nm gegenüber den entsprechenden Banden der gelben oder orangefarbenen Digermene⁵¹ bathochrom verschoben ist und selbst die Absorption von Tetrasilyldigermenen noch um fast 100 nm übertrifft.⁵³

Die hier vorgestellten Ergebnisse machen deutlich, dass es nach vielen erfolglosen Bemühungen gelang, die Existenz eines Hexaaryltetragermabuta-1,3-diens nachzuweisen und dieses Molekül vollständig zu charakterisieren.

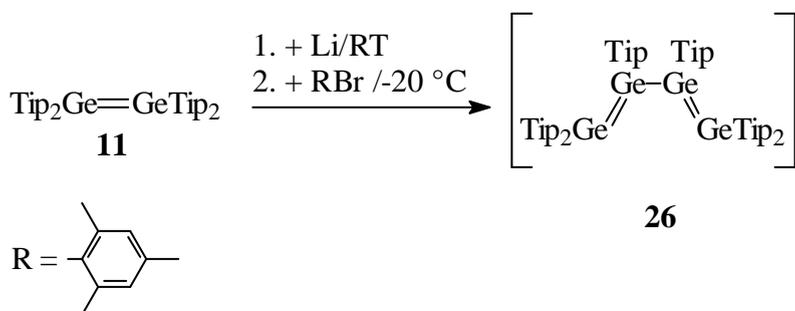
Auffälligstes Merkmal der Verbindung sind das Vorliegen in der *s-cis*-Form mit einem Diederwinkel innerhalb des Ge₄-Gerüsts von nur 22,5° und die gegenüber den Digermenen stark langwellig verschobene Absorption der längstwelligen Bande im UV/Vis-Spektrum. Diese Verschiebung belegt eine ausgeprägte Konjugation zwischen den beiden Ge-Ge-Doppelbindungen. Dieses Ergebnis ist nicht selbstverständlich, da in einer während der Anfertigung dieser Niederschrift veröffentlichten Arbeit ein Molekül mit C-C- und Ge-Si-Doppelbindungen beschrieben wurde, das trotz der 1,3-Stellung der Doppelbindungen im Elektronenspektrum keinerlei Hinweise auf eine mögliche Konjugation zeigt.⁵⁶

Ein Schönheitsfehler ist die nur geringe Ausbeute an dem Tetragermabutadien, die Untersuchungen zu seinem Reaktionsverhalten bisher leider nicht zuließ. Es ist zu hoffen, dass in späteren Arbeiten die Ausbeute an dieser Verbindung erhöht werden kann, um somit Additionen und Cycloadditionen dieses neuartigen Moleküls zu testen.

2.4.2 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium und Mesitylbromid

Die Lithiierung des Digermens **11** und nachfolgende Umsetzung mit 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol hatte in geringer Ausbeute zum gewünschten Produkt **26** geführt. Das Hexaaryltetrasilabuta-1,3-dien **6** war durch Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilen **3** mit Lithium und Mesitylbromid in einer Ausbeute von rund 60% erhalten worden. Versuche, diese Synthese mit 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol statt Mesitylbromid durchzuführen, lieferten zwar auch das gewünschte Produkt **6**, jedoch betrug die hierbei erzielte Ausbeute an Silabutadien nur rund 40%.⁵⁴

Es gelang zu Beginn der Untersuchungen zur Synthese eines Tetragermabutadiens nicht, dieses Produkt völlig analog der Synthese von Verbindung **6**, also durch Umsetzung mit Lithium und Mesitylbromid zu erhalten. Das Ersetzen des Mesitylbromids durch 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol führte erstmalig zur Bildung des Produkts **26**. Gerade in Hinblick auf die hierbei hinsichtlich der Reaktionsbedingungen gemachten Erfahrungen sollte nochmals überprüft werden, ob auch aus der Umsetzung des Digermens **11** mit Lithium und Mesitylbromid das Molekül **26** zugänglich ist.



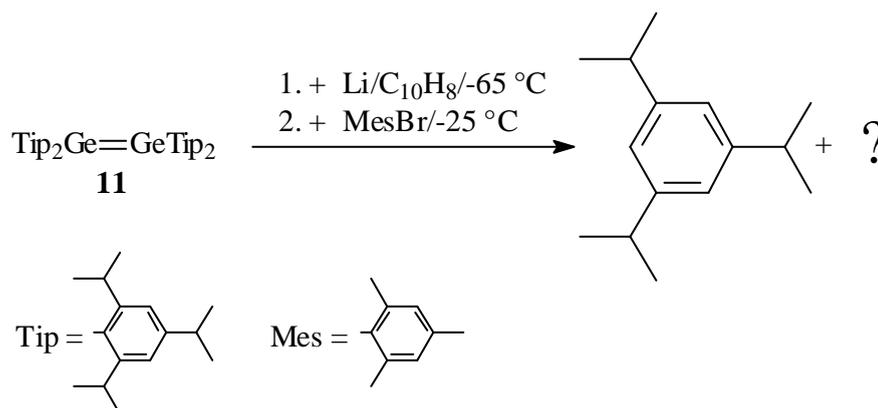
Es wurde weitgehend analog der oben beschriebenen Synthese vorgegangen. Bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ wurde Mesitylbromid statt 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol zugesetzt. Nach dem Auftauen

schloss sich eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung an. Die Signale im Protonenspektrums waren identisch mit denen von Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien. Trotz großer Bemühungen konnte kein Feststoff aus der Lösung erhalten werden.

Die Umsetzung hatte gezeigt, dass entgegen früheren Ergebnissen offensichtlich auch die Reaktion der intermediär gebildeten Digermenyllithiumspezies mit Mesitylbromid das gewünschte Produkt ergibt. Unklar ist bisher warum hier, anders als in der Umsetzung mit Bromtriisopropylbenzol, keine Kristallisation der Verbindung **26** erfolgte.

2.4.3 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/Lithium und einem Überschuss an Mesitylbromid

Die Umsetzung des Digermens **11** mit Naphthalin/Lithium und die Abfangreaktion mit Methanol hatte Hinweise darauf geliefert, dass es auch hierbei zu einer Metallierung des Digermens kommt. Wir stellten uns die Frage, ob eine so durchgeführte Lithiierung ähnlich wie die Lithiierung ohne Zugabe von Naphthalin als Basis für eine weitere Umsetzung mit einem Arylhalogenid zum Hexaaryltetragermabuta-1,3-dien dienen konnte.



In Dimethoxyethan wurden Lithium und Naphthalin suspendiert. Das nach kurzer Zeit grüne Gemisch wurde im Anschluss 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei -65°C wurde eine Lösung des Digermens **11** in Dimethoxyethan hinzugegeben. Über Nacht wurde auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bei -25°C ein, bezogen auf das Digermen,

70%iger Überschuss an Mesitylbromid hinzugegeben. Das von der Lösung aufgenommene Protonenspektrum beinhaltet nur die Signale von Naphthalin, Dimethoxyethan und Triisopropylbenzol. Es gelang nicht, einen Feststoff aus der Reaktionslösung zu isolieren.

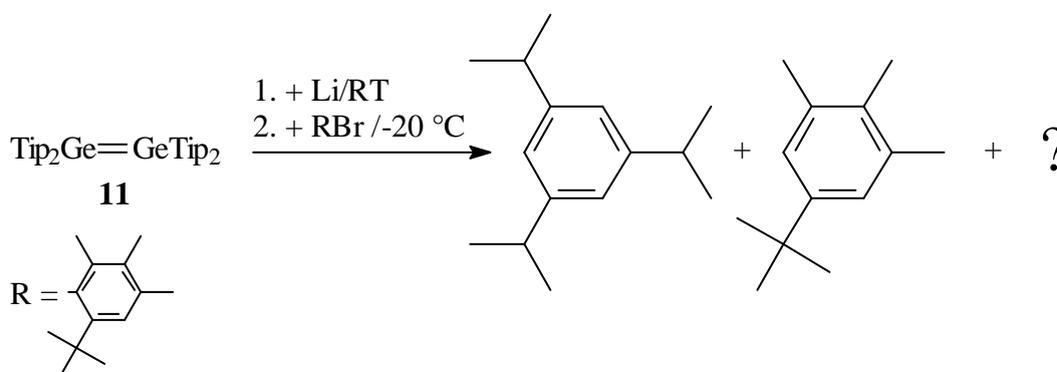
2.5 Untersuchungen zur Weiterreaktion eines lithiierten Digermens

Nachdem das Hexaaryltetragermabuta-1,3-dien erfolgreich synthetisiert und charakterisiert worden war, stellte sich die Frage, ob das bei dieser Reaktion als reaktives Zwischenprodukt resultierende, lithiierte Digermen **11** auch mit anderen Arylhalogeniden, mit Alkylhalogeniden und schließlich mit stabilen oder stabilisierten Germanium(II)-Verbindungen zu neuen Verbindungen mit einer Ge-Ge-Doppelbindung oder mehrerer Ge-Ge-Doppelbindungen reagierte.

2.5.1 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium und 1-Brom-2-tert-butyl-4,5,6-trimethylbenzol

Die bisherigen Untersuchungen hatten gezeigt, dass sich das lithiierte Disilen **3** und das lithiierte Digermen **11** sowohl mit Mesitylbromid als auch mit 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol zum Tetrasilabutadien **6** bzw. zum Tetragermabutadien **26** umsetzen lassen.

Bisher war eine Umsetzung des lithiierten Digermens mit dem aus der Synthese des Digermens **9** bekannten 1-Brom-2-tert-butyl-4,5,6-trimethylbenzol nicht versucht worden. Es wurde davon ausgegangen, dass dieses sterisch anspruchsvolle Arylhalogenid für die Digermenyllithiumverbindung ein sehr mildes Bromierungsmittel darstellt.



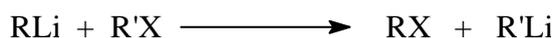
Das Digermen wurde in Dimethoxyethan gelöst und ein etwa zehnfacher Überschuss an Lithiumpulver zugegeben. Die unlöslichen Bestandteile wurden, nachdem 3 h bei

Raumtemperatur gerührt worden war, abfiltriert und zum Filtrat bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Arylhalogenid, ebenfalls gelöst in Dimethoxyethan, gegeben. Nach einer Reaktionsdauer von 12 h bei Raumtemperatur wurde die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. In dem Protonenspektrum waren die Signale der freien Aromaten, nicht aber die des Tetragermabuta-1,3-diens **26** oder eines anderen Produktes vorhanden. Mit Ausnahme von Lithiumbromid konnte kein Feststoff aus der Lösung gewonnen werden.

2.5.2 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium und 1-Brom-2,2-dimethylpropan

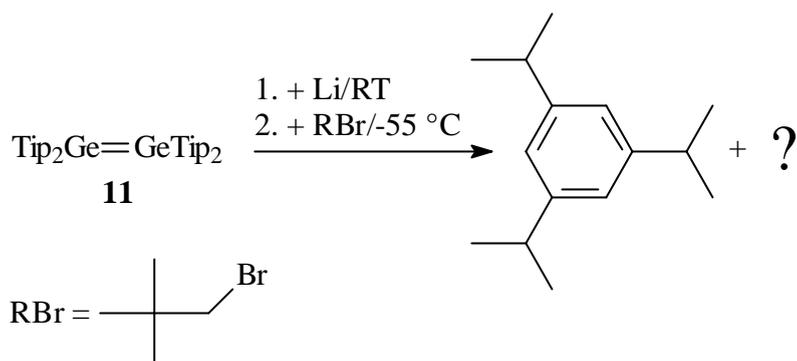
In einem letzten Versuch dieser Art sollte die Einwirkung eines Alkylhalogenids auf das lithiierte Digermen studiert werden.

Setzen wir voraus, dass die Bildung des Germabutadiens **26** das Resultat einer Kupplungsreaktion einer Digermenyllithiumspezies mit einem Halogendigermen ist, so ist die Entstehung eines Halogendigermens ein entscheidender Schritt in der Entstehung von **26**. (siehe Schema 1) Daraus geht hervor, dass ein Metall-Halogen-Austausch für die Produktbildung von besonderer Bedeutung sein sollte.



Das Gleichgewicht liegt auf der rechten Seite, wenn R' besser als R in der Lage ist, eine negative Ladung zu stabilisieren. Somit ist diese Reaktion praktisch nur für Arylhalogenide von Bedeutung.

Im Falle von Neopentylbromid RBr, $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, liegt eine Gruppe vor, von der ein +I-Effekt ausgeht, im Gegensatz zu den Arylresten der bisher verwendeten Arylhalogenide, die eine elektronenziehende Wirkung haben. Wenn die Bildung von **26** auf einem Metall-Halogen-Austausch basiert, sollte Neopentylbromid die Entstehung von **26** nicht begünstigen. Aufgrund dieser gegenläufigen elektronischen Effekte schien es interessant zu sein, das lithiierte Digermen **11** mit Neopentylbromid umzusetzen.



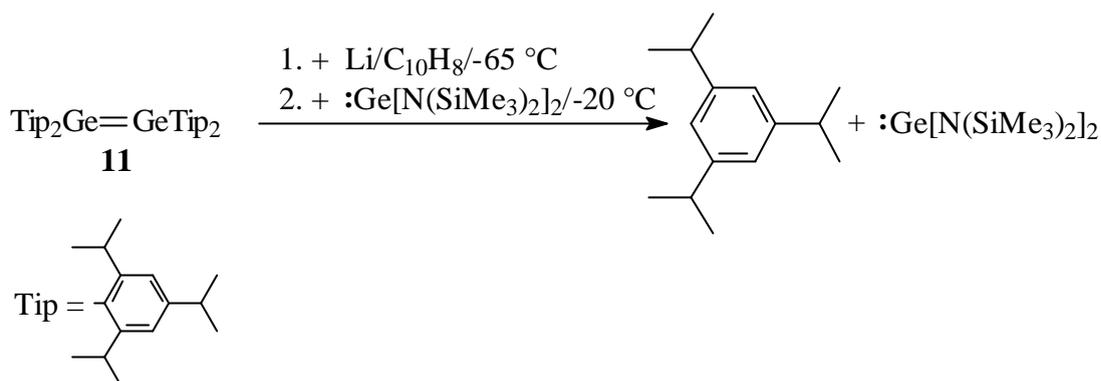
In einer Lösung des Digermens in Dimethoxyethan wurde Lithiumpulver unter Rühren suspendiert. Nach 3 h wurden überschüssiges Lithium und andere unlösliche Bestandteile abfiltriert und zum Filtrat bei -55 °C eine äquimolare Menge an diesem Alkylhalogenid zugegeben.

NMR-spektroskopisch konnten nur das Lösungsmittel und Triisopropylbenzol nachgewiesen werden. Im Anschluss daran wurden Dimethoxyethan und alle anderen leicht flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgetrennt und der verbleibende Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Es konnte aus der Hexanlösung kein Feststoff gewonnen werden.

2.5.3 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/Lithium und Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II)

Die Untersuchungen zur Synthese von Digermenen hatten gezeigt, dass beispielsweise durch Umsetzung von 2,4,6-Triisopropylphenyllithium mit Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) unter Eliminierung von Lithiumbis(trimethylsilyl)amid die Arylgruppen sehr gut auf das Germanium des Amids übertragen werden und somit das Digermen **11** in guter Ausbeute zugänglich ist.

Ogleich bezweifelt wurde, dass eine Digermenyllithiumverbindung ähnliche elektronische Eigenschaften aufweist als das bei der Synthese des Digermens **11** eingesetzte 2,4,6-Triisopropylphenyllithium, wurde erhofft, in der Umsetzung der lithiierten Digermenverbindung mit Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) ebenfalls unter Salzeliminierung eine weitere Ge-Ge-Verknüpfung zu erreichen.



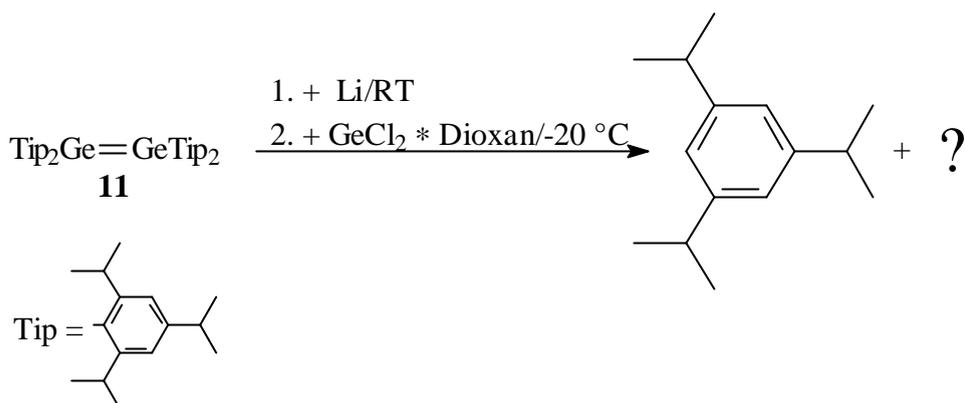
Die Lithiierung wurde wie in 2.3.5 beschrieben durchgeführt. Bei einer Temperatur von -20°C wurde anschließend eine Lösung des Germanium(II)-amids in Dimethoxyethan zutropft. Die nach dem Auftauen durchgeführte NMR-Analyse des resultierenden Reaktionsgemisches ergab, dass das Germanium(II)-amid keine Reaktion eingegangen war.

2.5.4 Umsetzung eines lithiierten Digermens mit Germaniumdichlorid * Dioxan

Es gelang nicht durch Umsetzung des Germanium(II)-amids mit der Digermenyl-lithiumspezies eine neue Verbindung mit Ge-Ge-Doppelbindungen zu synthetisieren. Offensichtlich ist die Lewisbasizität des Germaniumatoms in Bis[bis(trimethylsilyl)-amido]germanium(II) zu stark ausgeprägt, so dass ein möglicherweise nukleophiler Angriff des Ge_2Ar_3 -Fragmentes nicht erfolgen kann.

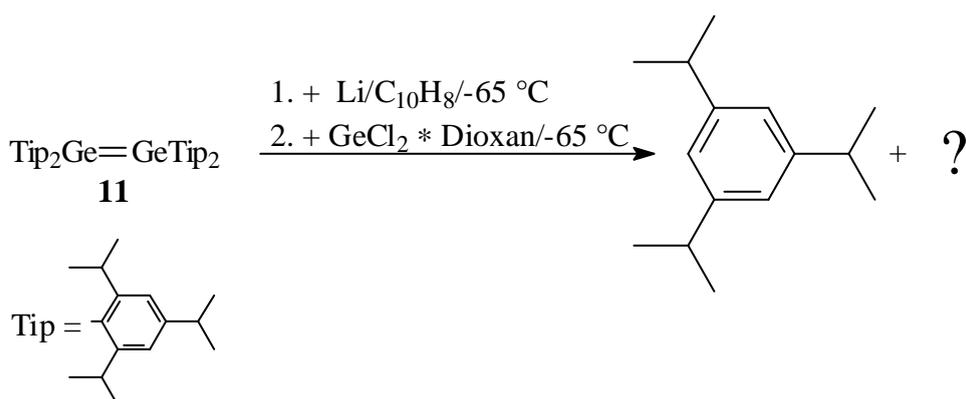
Da Germaniumdichlorid * Dioxan als eine Lewis-azide Verbindung einzustufen ist, wurde davon ausgegangen, dass dieses Halogenid reaktiver als das entsprechende Amid sein sollte. Aus diesen Überlegungen heraus machte es Sinn, die Umsetzung mit diesem Germanium(II)-halogenid zu wiederholen. Dabei wurde die Lithiierung des Digermens **11** sowohl mit Zusatz von Naphthalin, als auch ohne Naphthalin durchgeführt.

Methode A : Ohne Zusatz von Naphthalin



Eine Lösung des Digermens **11** in Dimethoxyethan wurde mit Lithiumpulver versetzt und 4 h gerührt. Nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Komponenten wurde bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ das Germaniumhalogenid, gelöst in Tetrahydrofuran, im Überschuss zum Filtrat gegeben. Hierbei war ein Farbumschlag von rot nach grün zu beobachten. Beim Einengen und Abkühlen der Reaktionslösung fiel Lithiumchlorid aus. In dem Protonenspektrum, das von der überstehenden Lösung aufgenommen wurde, dominierten die Signale von Triisopropylbenzol.

Methode B : Mit Zusatz von Naphthalin



In Dimethoxyethan wurden Lithium und Naphthalin suspendiert. Die Suspension wurde auf $-65\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und eine Lösung des Digermens **11** in Dimethoxyethan zugegeben. Es wurde in einem Zeitraum von 12 h auf Raumtemperatur erwärmt, und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Dimethoxyethan extrahiert und zum Extrakt bei $-65\text{ }^\circ\text{C}$ das Germaniumhalogenid, ebenfalls gelöst in

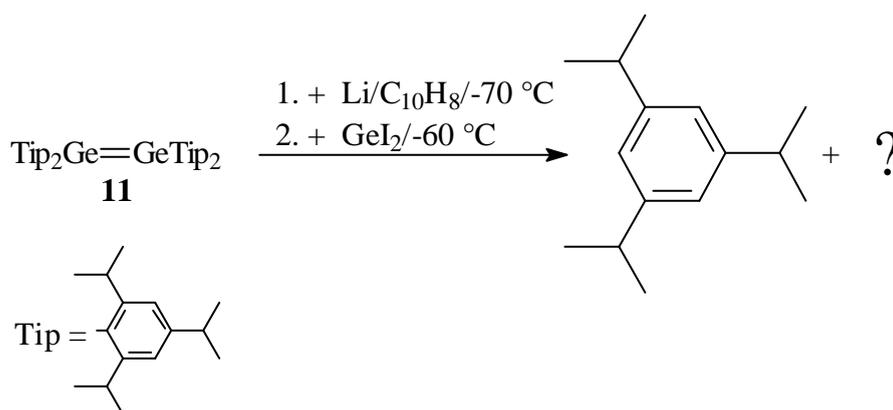
Dimethoxyethan, zugetropft. Wieder konnte NMR-spektroskopisch nur der freie Aromat nachgewiesen werden.

2.5.5 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermene mit Naphthalin/ Lithium und Germaniumdiodid

Wie bereits erwähnt wurde, konnten, wenn auch nur in geringer Ausbeute, Digermene aus der Umsetzung von Germaniumdiodid mit Aryllithiumverbindungen erhalten werden.⁷ Auch Germylene sind auf diese Weise zugänglich.¹⁷

Nunmehr sollte untersucht werden, ob, anders als bei der Umsetzung der Digermenyllithiumspezies mit Germanium(II)-amid oder Germaniumdichlorid, aus der Umsetzung der lithiierten Spezies mit Germaniumdiodid eine neue Verbindung mit Ge-Ge-Doppelbindungen isoliert werden konnte.

Die fehlgeschlagenen Umsetzungen des lithiierten Digermens **11** mit dem Donorstabilisierten Germaniumdichlorid ließen vermuten, dass dieses Halogenid für Umsetzungen dieser Art möglicherweise zu azide ist. Durch die Verwendung des Iodids sollte dieses Problem umgangen werden.



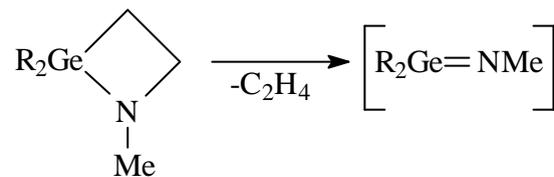
Die Lithiierung wurde wie unter 2.5.4 Methode B beschrieben durchgeführt. Es wurde nach erfolgter Lithiierung der Rückstand in Dimethoxyethan aufgenommen und bei einer Temperatur von -60 °C zum Extrakt Germaniumdiodid als Feststoff zugegeben. Nachdem 48 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde von der Lösung ein NMR-Spektrum aufgenommen. In dem Protonenspektrum waren lediglich die Signale von Dimethoxyethan und von Triisopropylbenzol zu beobachten.

2.6 Heteronukleare Doppelbindungen am Germanium

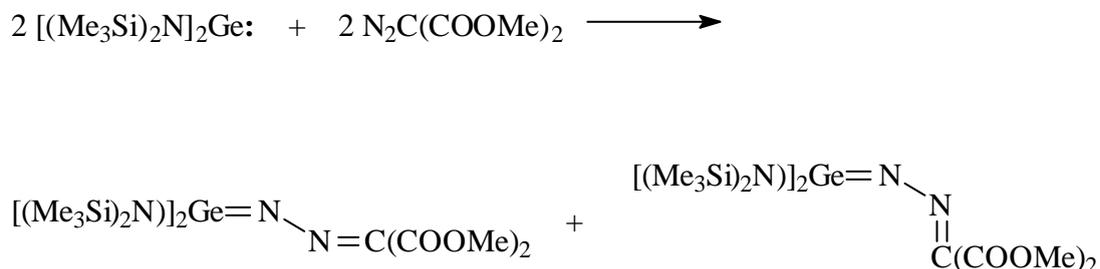
2.6.1 Synthese neuer Germanimine

Synthese von Verbindungen mit heteronuklearen Doppelbindungen, an denen ein schwereres Element der Gruppe 14 beteiligt ist, sind seit einigen Jahren ein wesentlicher Bestandteil der Forschung auf dem Gebiet der Organoelementchemie. Zu diesen Verbindungen zählen auch die Germanimine, Verbindungen mit einer Doppelbindung zwischen Germanium und Stickstoff.

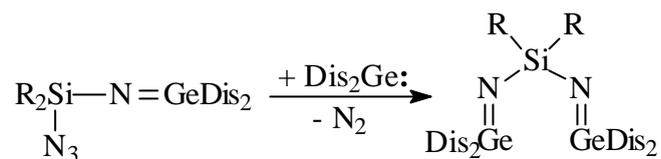
Die ersten Germanimine wurden Ende der siebziger Jahre als empfindliche Spezies durch Abfangreaktionen nachgewiesen. Sie waren z.B. durch β -Eliminierung ausgehend von Germaazetidinen entstanden.^{57, 58, 59}



Die ersten stabilen Germanimine wurden 1987 durch Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) mit einer Diazoverbindung hergestellt.^{60, 61, 62}



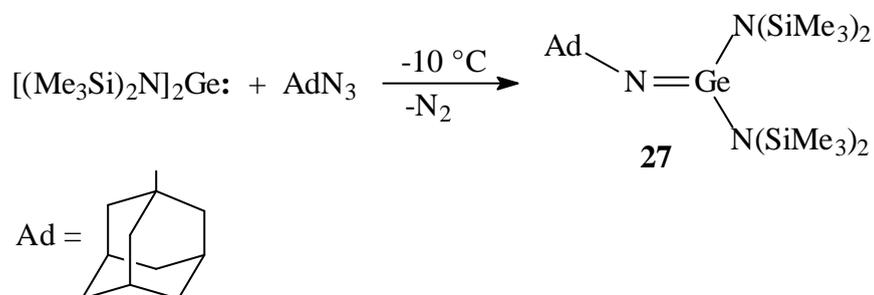
Das erste Bisgermanimin wurde 1994 von Ando durch Umsetzung eines Germanimins mit einem Germylen erhalten.⁶³



Da aus der Herstellung des Tetraaryldigermens **11** größere Mengen des hierzu benötigten Germanium(II)-amids zur Verfügung standen, wurde untersucht, ob ausgehend von dieser Verbindung weitere Germanimine zugänglich sind.

2.6.1.1 Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) mit 1-Azidoadamantan

Bei der ersten Untersuchung dieser Art wurde 1-Azidoadamantan als Reaktionspartner ausgewählt, dessen sperrige Alkylgruppe ein mögliches Germanimin optimal abschirmen sollte.



Da über die thermische Stabilität der erwarteten Verbindung zunächst keine Aussage gemacht werden konnte, wurde die Umsetzung bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dabei wurde die zugegebene Lösung von 1-Azidoadamantan in *n*-Hexan auf die gleiche Temperatur abgekühlt. Nach Zugabe von 1-Azidoadamantan zu dem Germanium(II)-amid, gelöst in *n*-Hexan, war ein geringfügiger Farbwechsel von orangefarben nach gelb zu verzeichnen. Es wurde in einem Zeitraum von 12 h auf Raumtemperatur erwärmt, wobei keine weitere Farbänderung mehr beobachtet werden konnte.

Nach dem Einengen auf ca. 1/3 des ursprünglichen Volumens konnten bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Ausbeute von 65% blassgelbe Kristalle isoliert werden, deren ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auf das Vorliegen des gewünschten Germanimins deuteten. An einen geeigneten Einkristalls wurde die Struktur des Moleküls im Festkörper ermittelt. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in der folgenden Abbildung zu sehen.

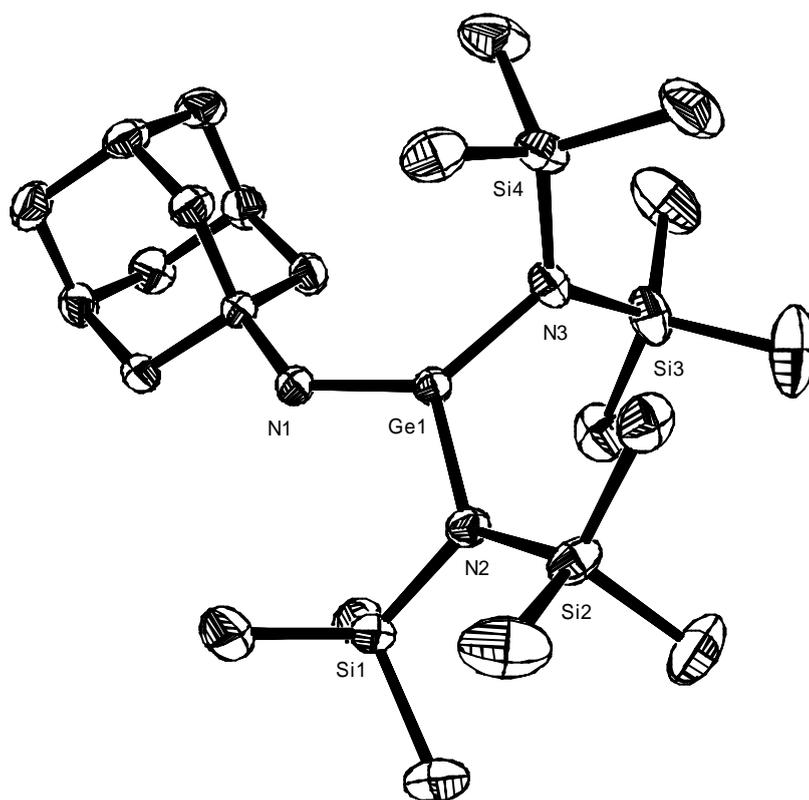


Abbildung 15 : ORTEP-Zeichnung von *N*-1-Adamantylbis[bis(trimethylsilyl)amido]-germanimin (**27**) im Kristall ohne H-Atome

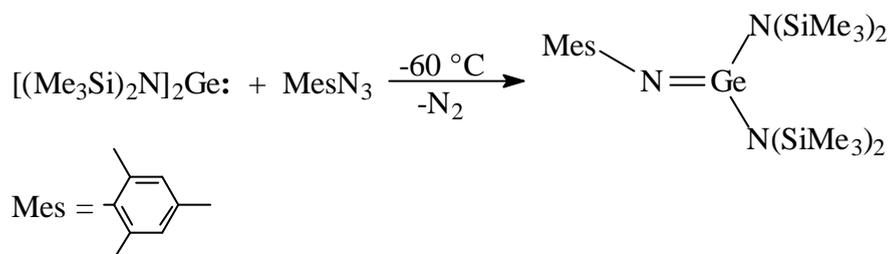
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Ge(1)-N(1) 170,07(14),
Ge(1)-N(2) 182,04(14), Ge(1)-N(3) 183,76(14), C(1)-N(1) 145,6(2),
C(1)-N(1)-Ge(1) 130,13 (11)

Mit einer Winkelsumme von $359,8^{\circ}$ am zentralen Germaniumatom ist belegt, dass das Germaniumatom und die 3 N-Atome in einer Ebene liegen. Der C(1)-N(1)-Ge(1)-Bindungswinkel ist mit $130,13^{\circ}$ aufgeweitet, möglicherweise aufgrund sterischer Wechselwirkungen zwischen den voluminösen Gruppen. Die Ge(1)-N(1)-Bindungslänge

liegt mit 170,1 pm in einem Bereich, der auch in anderen Germaniminen für eine solche Bindung ermittelt wurde.^{64, 65, 66}

2.6.1.2 Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) mit Mesitylazid

In der Reaktion des Germanium(II)-amids mit 1-Azidoadamantan konnte ein Germanimin isoliert werden. Daraufhin wurde untersucht, ob durch eine Reduzierung der Raumerfüllung der stickstoffgebundenen Gruppe ein ähnliches oder aber abweichendes Reaktionsverhalten eintreten würde. Dazu wurde auf die 2,4,6-Trimethylphenylgruppe zurückgegriffen.



Analog der zuvor beschriebenen Synthese wurde das Germanium(II)-amid bei tiefer Temperatur nun mit Mesitylazid umgesetzt. Da von einer im Vergleich zur 1-Adamantylverbindung geringeren thermischen Stabilität des erwarteten Produktes auszugehen war, wurde darauf geachtet, dass während der Zugabe des in *n*-Hexan gelösten Arylazids zur Germanium(II)-amidlösung die Temperatur den Wert von $-60\text{ }^\circ\text{C}$ nicht überstieg. Bei Zugabe des Azids war wie schon bei der Reaktion mit 1-Azidoadamantan eine leichte Aufhellung der Reaktionslösung zu beobachten. Die gelbe Reaktionslösung wurde über Nacht bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ im Kühlschrank gelagert. Anschließend wurde bei dieser Temperatur 1 ml der Lösung für eine NMR-Analyse entnommen und bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$, $-30\text{ }^\circ\text{C}$, $-10\text{ }^\circ\text{C}$ und bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ ^1H -NMR-Messungen durchgeführt.

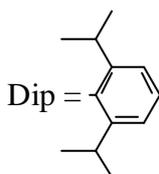
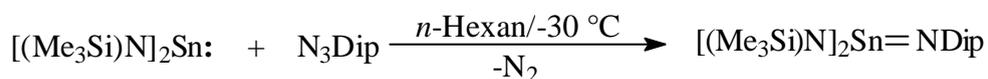
NMR-spektroskopisch konnte das Germaniumamid nicht mehr und das Azid kaum noch nachgewiesen werden. Stattdessen waren die Signale eines neuen Produktes zu beobachten. Die Lage und die Integrationsverhältnisse der neuen Signale deuteten auf die Entstehung von Mesitylgermanimin hin. Typisch hierfür ist die Tieffeldverschiebung der Signale, die man der Mesitylgruppe zuordnen kann verglichen mit den entsprechenden

Signalen im Mesitylazid. Es konnten jedoch trotz vieler Versuche keine Kristalle aus der Reaktionslösung erhalten werden.

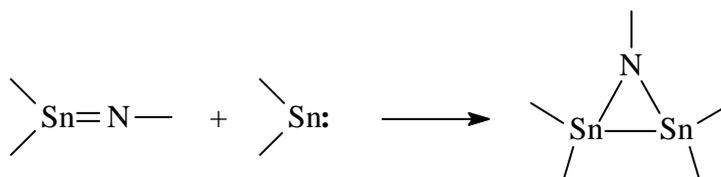
2.6.2 Versuche zur Bildung und Weiterreaktion instabiler Stannanimine

Es gibt nur wenige Beispiele für stabile Verbindungen in denen ein Zinnatom an einer Doppelbindung beteiligt ist. Bis in die neunziger Jahre hinein waren Stannanimine, Verbindungen mit einer Sn-N-Doppelbindung, nur als hochreaktive Spezies bekannt, die über Abfangreaktionen nachgewiesen wurden. Erst 1993 konnte in der Arbeitsgruppe von Meller bei tiefer Temperatur zum ersten Mal ein Stannanimin isoliert und die Struktur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden.⁶⁷

Durch Reaktion von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit 2,6-Diisopropylphenylazid wurde dieses Stannanimin erhalten, das bis zu einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabil ist.

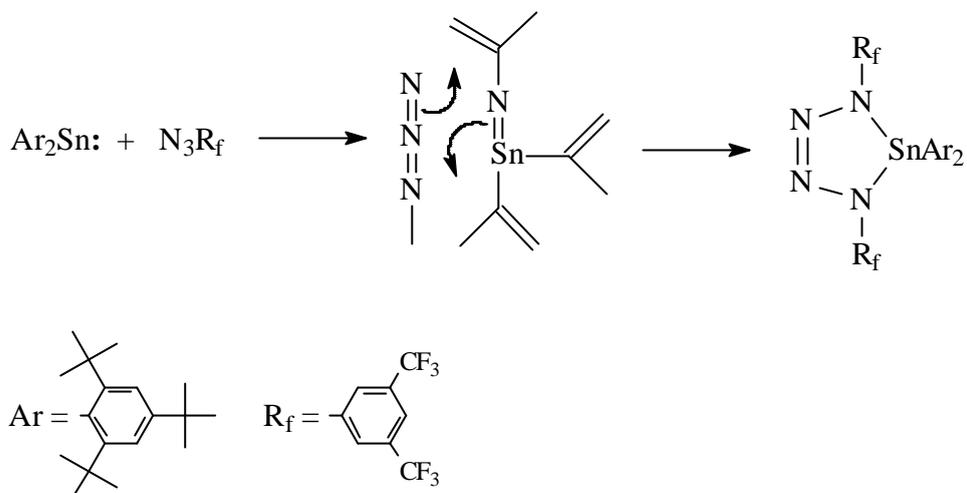


Es ist bekannt, dass reaktive Stannanimine mit Stannylene im Sinne einer [2+1]-Cycloaddition Distanniridine bilden.⁶⁸



Fooker aus unserem Arbeitskreis konnte bei der Reaktion von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylene mit 1-Azido-3,5-bis(trifluormethyl)benzol die Bildung eines

Tetraazastannolin-Rings beobachten, der offensichtlich durch eine [3+2]-Cycloaddition eines intermediär gebildeten Stannanimins mit dem Azid entstanden war.⁶⁹

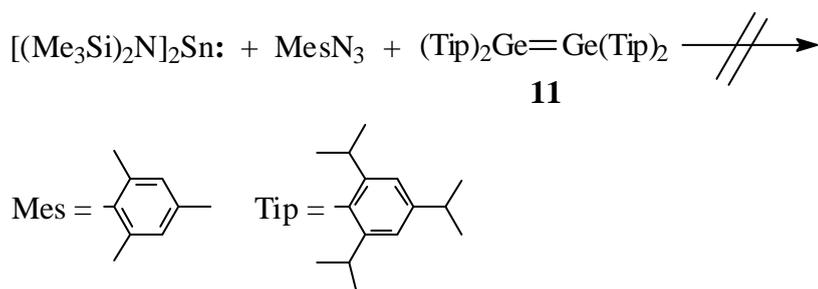


Es schien nun interessant zu untersuchen, ob ähnliche Cycloadditionen auch bei der Reaktion instabiler Stannanimine mit Digermenen nachgewiesen werden können.

2.6.2.1 Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit Mesitylazid und Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

Aufgrund der von Meller et al. in der Umsetzung von 2,6-Diisopropylphenyl-substituiertem Azid mit Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) gemachten Erfahrungen war davon auszugehen, dass ein Stannanimin, welches aus Mesitylazid und dem Zinn(II)-amid dargestellt worden war, thermisch sehr empfindlich sein würde.

Um die Reaktivität eines auf diese Weise intermediär erzeugten reaktiven Stannanimins zu untersuchen, wurde versucht, dieses mit einem Digermen abzufangen. Hierfür bot sich das Digermen **11** an, das in ausreichender Menge und Reinheit zur Verfügung stand.

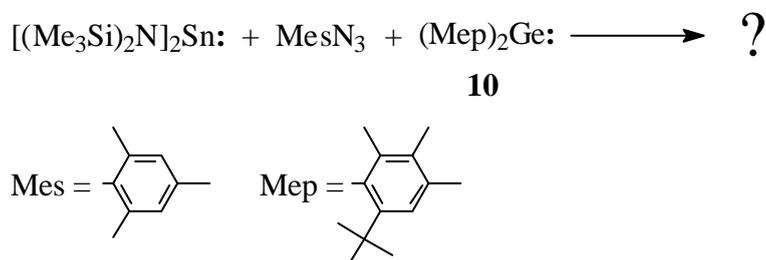


In Anlehnung an die Synthese von Meller wurde das Zinnamid in *n*-Hexan vorgelegt und bei tiefer Temperatur das Arylazid zugetropft. Da von einer großen thermischen Empfindlichkeit des zu erwartenden Produktes auszugehen war, wurde die Reaktion bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Während der Zugabe des Azids war keine Farbveränderung der Reaktionslösung zu beobachten. Im Anschluss wurde das Digermen, gelöst in *n*-Hexan, bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur orangefarbenen Reaktionslösung getropft. Auch hierbei war kein Farbumschlag zu erkennen. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und, nachdem 12 h gerührt worden war, wurde 1 ml der Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Es stellte sich heraus, dass keine Reaktion stattgefunden hatte.

2.6.2.2 Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit Mesitylazid und Tetrakis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen

Die Untersuchungen hinsichtlich des Verhaltens von Digermen **11** in Lösung (vgl. Kap. 2.2) hatten ergeben, dass dieses Digermen bei moderaten Bedingungen in Lösung nicht in Germylenmoleküle zerfällt. Beim Digermen **9** hingegen spricht vieles dafür, dass in Lösung eine merkliche Dissoziation in Germylenteilchen **10** eintritt.¹¹

Dieses unterschiedliche Verhalten der Digermene **9** und **11** war der Anlass, die Umsetzung mit dem Zinn(II)-amid und Mesitylazid, die mit dem Digermen **11** erfolglos verlaufen war, mit dem Digermen **9** zu wiederholen.



Weitgehend analog der zuvor versuchten Synthese wurde das Zinn(II)-amid, diesmal in Toluol gelöst, vorgelegt und bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ Mesitylazid langsam zugetropft. Anschließend wurde bei einer Temperatur von $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Digermen, gelöst in Toluol, so langsam zugetropft, dass die Temperatur in etwa konstant blieb. Beim Auftauen der

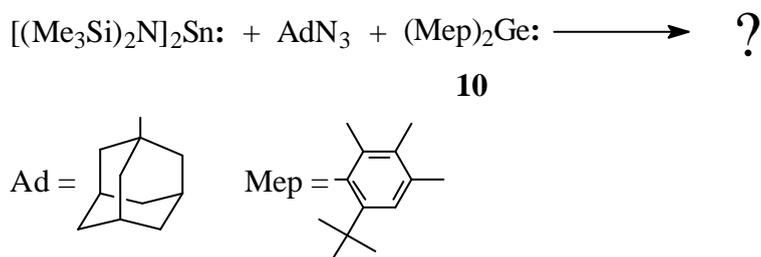
Reaktionslösung innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur war eine leichte Farbvertiefung von orangefarben nach rot zu erkennen.

Von der Reaktionslösung wurde anschließend ein Protonenspektrum aufgenommen, in dem die Signale des Mesitylazids und des Digermens nicht mehr zu beobachten waren. Aufgrund der Signalvielfalt im Protonenspektrum konnte ohne zusätzliche Informationen nicht geklärt werden, welches Produkt entstanden war, bzw. welche Produkte entstanden waren. Es scheiterten alle daraufhin durchgeführten Versuche, einen Feststoff aus der Lösung zu erhalten.

2.6.2.3 Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit 1-Azidoadamantan und Tetrakis(2-tert-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen

Aus der Reaktion von 1-Azidoadamantan und Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) war ein Germanimin hervorgegangen. Nun sollte geprüft werden, ob sich in analoger Weise ein Stannanimin herstellen lässt und ob dieses mit einem Digermen abgefangen werden kann.

Hierbei wurde, wie schon bei Versuch 2.6.2.2, das Digermen **9** eingesetzt, das aufgrund der in Lösung auftretenden Dissoziation in Germeylenmoleküle **10** eine hohe Reaktivität aufweisen sollte.



Eine Toluollösung des Zinnamids wurde vorgelegt und bei $-55\text{ }^\circ\text{C}$ das Alkylazid, ebenfalls in Toluol gelöst, zutropft. Hierbei war ein leichter Farbumschlag von orangefarben nach orangerot zu verzeichnen. Das Digermen wurde in Toluol gelöst und bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktionslösung gegeben. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und am nächsten Morgen NMR-spektroskopisch untersucht.

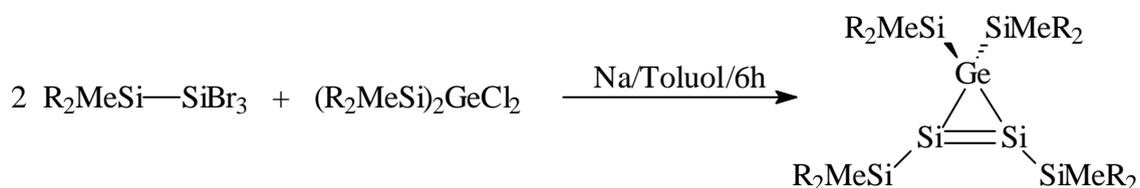
Wie schon bei der Umsetzung mit Mesitylazid konnte anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums das Reaktionsgeschehen nicht aufgeklärt werden. Auch aus dieser Reaktion ließen sich trotz aller Bemühungen keine Kristalle isolieren.

2.6.3 Untersuchungen zur Synthese von Verbindungen mit Ge-Si- und Ge-Sn- Doppelbindungen

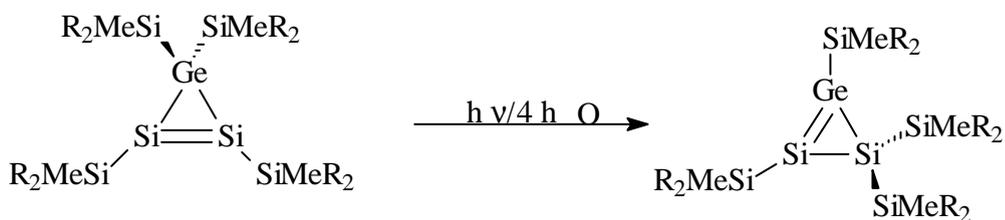
2.6.3.1 Versuchte Synthese eines Germasilens

Vor kurzem gelang in der Arbeitsgruppe von Sekiguchi die erste Röntgenstrukturanalyse einer Verbindung mit einer Ge-Si-Doppelbindung.⁷⁰ In derselben Arbeitsgruppe konnte außerdem das erste Cyclopropenderivat E_3R_4 hergestellt werden, das in dem Dreiring zwei verschiedene schwerere Elemente der Gruppe 14 enthält und als Vorstufe für die Synthese des ersten Moleküls mit einer Ge-Si-Doppelbindung diente.

Sekiguchi 2000



R = *t*-Bu



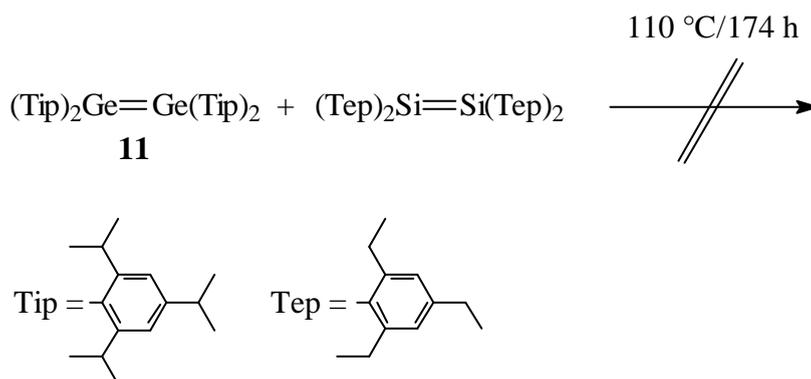
R = *t*-Bu

Parallel zu den Untersuchungen der Japaner wurden auch in dieser Arbeit Versuche zu einer einfachen Synthese von Vertretern dieser Verbindungsklasse durchgeführt.

2.6.3.1.1 Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Tetrakis(2,4,6-triethylphenyl)disilen

Die Umsetzung des Digermens **11** mit 3,5-Di-*tert*-butyl-*ortho*-benzoquinon lieferte erste Hinweise auf einen teilweisen Zerfall dieses Digermens in Lösung in die Germylenmoleküle **22** bei Temperaturen oberhalb 80 °C. Mit Tetrakis(2,4,6-triethylphenyl)disilen sind solche Untersuchungen nicht durchgeführt worden. Es wurde davon ausgegangen, dass eine Dissoziation dieses Disilens in Lösung in Silylenteilchen bei verschärften Bedingungen in noch geringeren Maßen abläuft als der entsprechende Zerfall beim Digermen **11**, jedoch kann auch hier nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass es bei erhöhter Temperatur in Lösung zu einem Bruch der Si-Si-Doppelbindung kommt.

Angestrebt wurde eine Dimerisierung der bei erhöhter Temperatur in Lösung möglicherweise erzeugten Germylen- und Silylenteilchen unter Bildung einer Ge-Si-Doppelbindung.



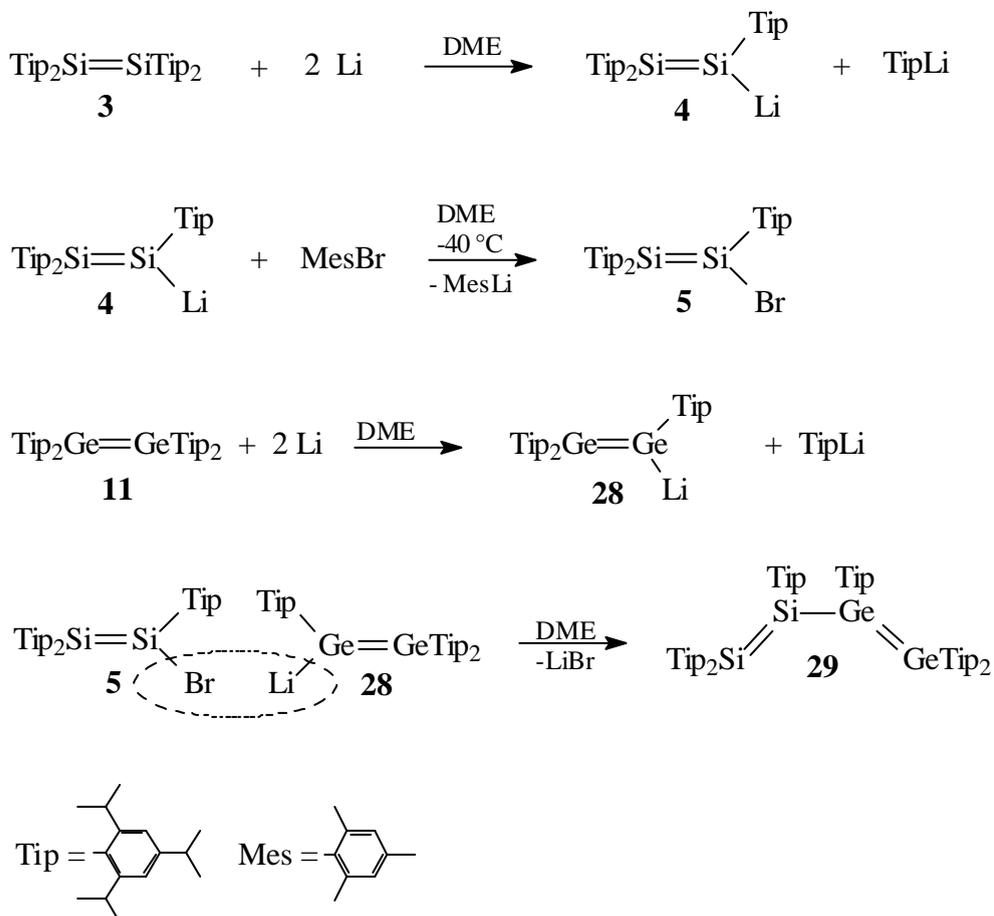
Das Disilen und das Digermen wurden zusammen in Toluol gelöst und die resultierende Lösung 174 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde eine kleine Probe der Reaktionslösung für eine NMR-Analyse entnommen. Im Protonenspektrum waren nur die Signale des Digermens und des Disilens zu beobachten. Es hatte trotz dieser verschärften Reaktionsbedingungen keine Umsetzung stattgefunden. Offensichtlich ist bei beiden

Verbindungen die Tendenz, bei hoher Temperatur in die carbenanalogen Teilchen ER_2 mit $E = Si$ oder $E = Ge$ zu zerfallen, zu schwach ausgeprägt.

2.6.3.2 Versuchte Darstellung eines Hexaaryldisiladigermabuta-1,3-diens

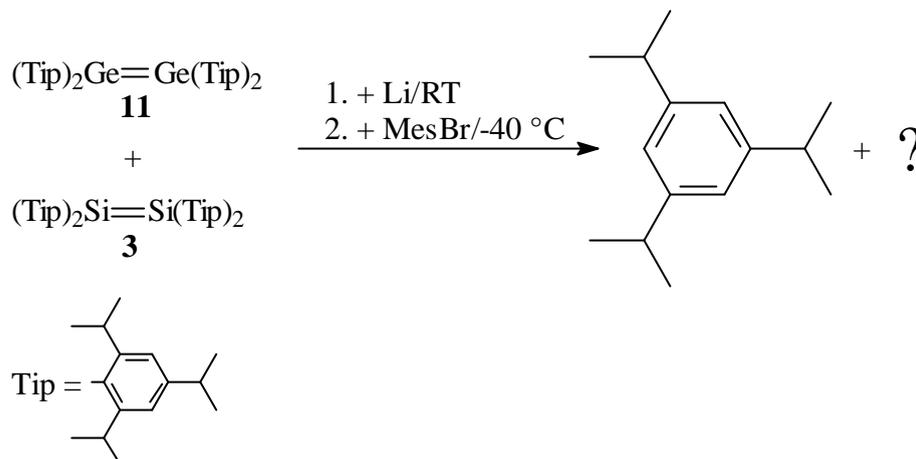
Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)tetrasilabuta-1,3-dien **6** konnte im unserem Arbeitskreis ausgehend von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilen **3** durch Umsetzung mit Lithium und einem Arylhalogenid in akzeptabler Ausbeute synthetisiert werden⁸ (siehe Einleitung). Ebenfalls literaturbekannt ist die Umsetzung eines Digermens mit Naphthalin/Lithium zur Digermenyllithiumkomponente.⁷

Es sollte im Folgenden untersucht werden, ob es möglich ist, auf einem relativ einfachen Syntheseweg, nämlich durch Umsetzung eines Digermen-Disilen-Gemisches mit Lithium und Mesitylbromid, ein Hexaaryldisiladigermabuta-1,3-dien darzustellen.



2.6.3.2.1 Umsetzung eines Digermen-Disilen-Gemisches mit Lithium und Mesitylbromid

Als Bromierungsmittel sollte auf das von Willms erfolgreich eingesetzte Mesitylbromid zurückgegriffen werden, mit dem, wie die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen gezeigt haben, auch das Hexaaryltetragermabutadien **26** zugänglich ist.

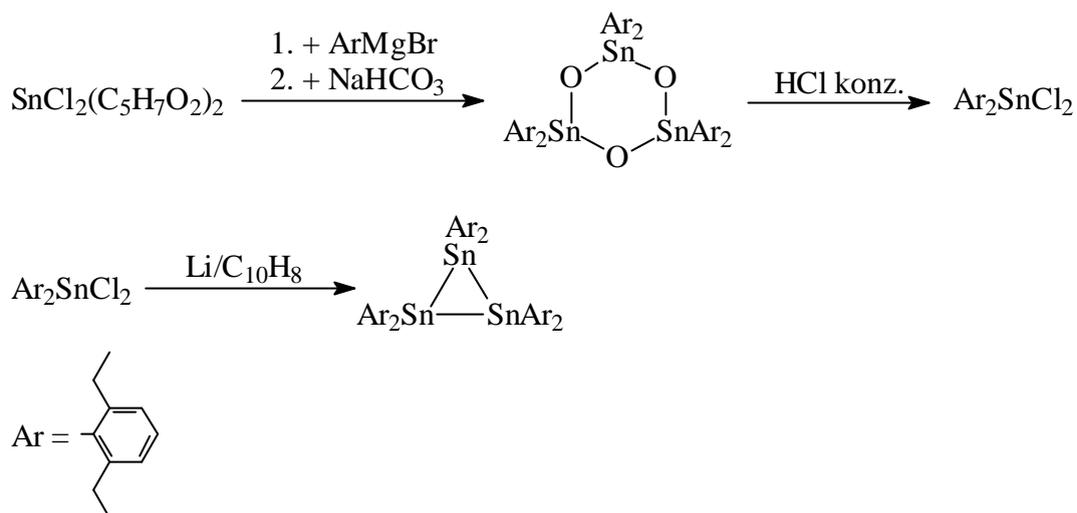


Äquimolare Mengen des Digermens **11** und des Disilens **3** wurden zusammengegeben und das Gemisch in Dimethoxyethan gelöst. Anschließend wurde bei Raumtemperatur Lithiumpulver zugegeben und das resultierende Gemisch 3 h gerührt. Nach Zugabe von Lithium färbte sich das Gemisch zunächst schwarz, nach ca. 3 h war es rot. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und das Filtrat auf -40 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde Mesitylbromid zugesetzt. Bei der Zugabe des Arylhalogenids war ein Farbumschlag von rot nach schwarz zu beobachten. Im Anschluss wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. NMR-spektroskopisch konnten nur Triisopropylbenzol und das Lösungsmittel nachgewiesen werden. Durch Einengen und Abkühlen der Reaktionslösung konnten farblose Kristalle erhalten werden, hierbei handelte es sich, wie eine Analyse ergab, um Lithiumbromid.

2.6.3.3 Versuchte Synthese eines Germastannens

Das erste Cyclotristannan war 1983 von Masamune et al. in geringer Ausbeute über einen langwierigen Syntheseweg erhalten worden.⁷¹

Masamune 1983

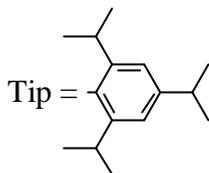
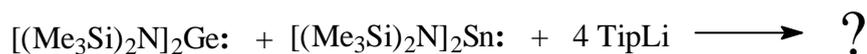


Literaturbekannt sind inzwischen auch Dreiringe mit zwei verschiedenen schwereren Elementen der Gruppe 14.⁷²⁻⁷⁵ Bislang unbekannt sind jedoch Verbindungen mit einer Ge-Sn-Doppelbindung. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit Untersuchungen zur Synthese solcher Verbindungen in Angriff genommen.

2.6.3.3.1 Umsetzung eines Germaniumamid/Zinnamid-Gemisches mit 2,4,6-Triisopropylphenyllithium

Die Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) mit 2,4,6-Triisopropylphenyllithium hatte das Digermen **11** in guter Ausbeute ergeben. Vermutlich wurden hierbei intermediär die Germulenmoleküle **22** gebildet.

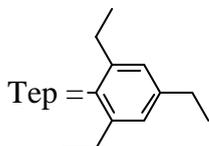
Der folgende Versuch sollte zeigen, ob durch Umsetzung eines Germanium/Zinnamid-Gemisches mit 2,4,6-Triisopropylphenyllithium eine Dimerisierung der möglicherweise hierbei intermediär gebildeten carbenanalogen Teilchen EAr_2 mit $\text{E} = \text{Si}$ und $\text{E} = \text{Ge}$ unter Bildung einer Ge-Sn-Doppelbindung erzielt werden konnte.



Äquimolare Mengen von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) und Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) wurden zusammen in Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur die Aryllithiumkomponente, ebenfalls gelöst in Tetrahydrofuran, zugegeben. Bei der Zugabe nahm die Reaktionslösung eine orange Farbe an. Es wurde im Anschluss 12 h bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. In dem Protonenspektrum konnten neben den Signalen vom Lösungsmittel und von Triisopropylbenzol auch solche beobachtet werden, die weder diesen Komponenten noch den Ausgangsverbindungen zugeordnet werden konnten. NMR-spektroskopisch konnte gezeigt werden, dass weder Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-cyclostrittannan noch Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermanen entstanden waren. Das Lösungsmittel und alle bis 70 °C/0,05 mbar flüchtigen Komponenten wurden entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Eine weitere Aufarbeitung führte nicht zur gewünschten Isolierung eines Feststoffs bzw. zur gewünschten Kristallbildung.

2.6.3.3.2 Umsetzung eines Germaniumamid/Zinnamid-Gemisches mit 2,4,6-Triethylphenyllithium

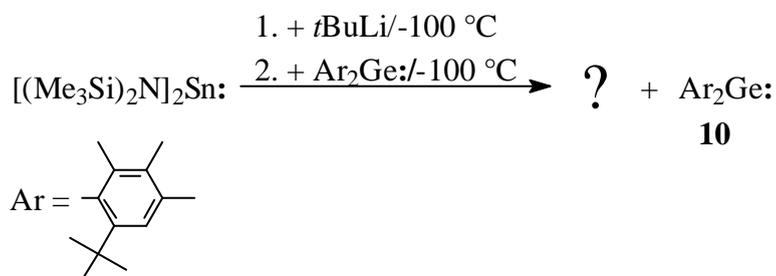
Da die Umsetzung mit 2,4,6-Triisopropylphenyllithium zu keinen isolierbaren Produkt geführt hatte, wurde im folgenden Versuch das sterisch weniger anspruchsvolle 2,4,6-Triethylphenyllithium mit dem Amid-Gemisch zur Reaktion gebracht.



In Anlehnung an die zuvor beschriebene Umsetzung wurden äquimolare Mengen an Germaniumamid und Zinnamid in Tetrahydrofuran gelöst und bei 0 °C die Aryllithiumkomponente, gelöst in Tetrahydrofuran, zugetropft. Bei der Zugabe der Lithiumverbindung war ein Farbumschlag von gelb nach orange zu beobachten. Nachdem 12 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde von der Reaktionslösung ein Protonenspektrum aufgenommen. In dem Spektrum waren die Signale des freien Aromaten, aber auch die anderer Produkte zu beobachten. Im Anschluss wurden alle bis 130 °C/0,05 mbar flüchtigen Komponenten entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Auch durch wiederholtes Einengen und Abkühlen der Toluollösung konnte keine Kristallbildung erreicht werden.

2.6.3.3.3 Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit *tert*-Butyllithium und einem Digermen

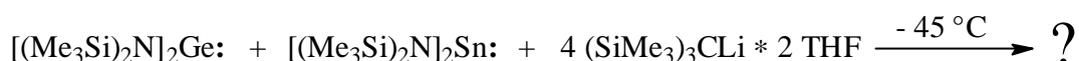
Es sollte untersucht werden, ob bei sehr tiefer Temperatur in situ ein *tert*-Butylsubstituiertes Distannen bzw. Stannylene erzeugt und ob dieses Teilchen mit einem Digermen abgefangen werden konnte.



Das Zinn(II)-amid wurde bei -100 °C in Toluol vorgelegt und eine Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan langsam zugetropft. Hierbei trat eine zitronengelbe Farbe auf. Nachdem 30 min bei -100 °C gerührt worden war, wurde Tetrakis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen, gelöst in Toluol, bei der gleichen Temperatur zugegeben. Hierbei kam es zu einer Farbvertiefung nach orangefarben. Die Reaktionslösung wurde nach Beendigung der Zugabe 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Es zeigte sich, dass das Zinnamid nicht aber das Germylene abreagiert hatte. Es gelang nicht, aus der Lösung einen Feststoff zu isolieren.

2.6.3.3.4 Umsetzung eines Germaniumamid/Zinnamid-Gemisches mit Tris(trimethylsilyl)methylithium * 2 THF

In diesem Versuch sollte getestet werden, ob es gelang, durch Umsetzung eines Germaniumamid-/Zinnamid-Gemisches mit Tris(trimethylsilyl)methylithium * 2 THF die Tris(trimethylsilyl)methylgruppe unter Salzeliminierung gleichermaßen auf das Germanium und das Zinn zu übertragen, und ob es dann zu einer Dimerisierung dieser Teilchen kam.



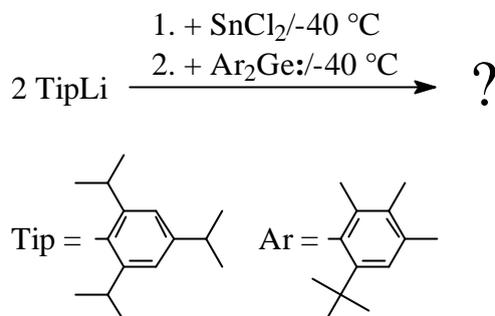
Gleiche molare Mengen der beiden Amide wurden in Toluol gelöst vorgelegt und bei einer Temperatur von -45°C die Alkyllithiumverbindung, gelöst in dem gleichen Lösungsmittel, tropfenweise zugegeben. Danach wurde auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionslösung 12 h gerührt.

In dem anschließend von der Reaktionslösung aufgenommenen Protonenspektrum konnten nur die Signale der Lithiumverbindung und die von Tris(trimethylsilyl)methan eindeutig zugeordnet werden. Bei 120°C wurden im Vakuum das Lösungsmittel und alle flüchtigen Verbindungen entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Nach erfolgter Filtration wurde durch Einengen und Abkühlen der Hexanlösung versucht, eine Kristallbildung zu erzwingen, die jedoch trotz zahlreicher Versuche ausnahmslos scheiterte.

2.6.3.3.5 Umsetzung von Zinndichlorid mit 2,4,6-Triisopropylphenyllithium und Tetrakis(2-tert-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen

Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)cyclotristannan wurde zuerst von Masamune und Sita ausgehend von einer Zinn(IV)-Verbindung in einer längeren Reaktionssequenz in geringer Ausbeute erhalten.⁷⁶ Eine deutliche Vereinfachung gelang A. Schäfer aus unserem Arbeitskreis, die durch Umsetzung von Zinn(II)-chlorid mit 2,4,6-Triisopropylphenylmagnesiumbromid diesen Dreiring in einem Schritt und in hoher Ausbeute isolieren konnte.⁷⁷

In dieser Arbeit wurde nun versucht, ein Triisopropylphenyl-substituiertes Stannylene in situ herzustellen und mit einem Digermen unter Bildung einer Ge-Sn-Doppelbindung abzufangen.



Zinndichlorid wurde in Tetrahydrofuran gelöst und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von Triisopropylphenyllithium in Tetrahydrofuran getropft. Hierbei nahm die Reaktionslösung eine zitronengelbe Farbe an. Die Lösung wurde 30 min bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und dann das Digermen, gelöst in Toluol, bei der gleichen Temperatur zugegeben. Nachdem das Kältebad entfernt worden war, wurde die Reaktionslösung mit steigender Temperatur dunkler. Bei Raumtemperatur war sie tiefrot. Es wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

Die NMR-Analyse ergab, dass das Digermen nicht mehr in Lösung vorhanden war. Neben den Signalen der freien Aromaten wiesen insbesondere die Multipletts bei $\delta = 2,7, 2,9, 3,2,$ und $3,6$ ppm auf das Vorhandensein gebundener Triisopropylphenylgruppen hin.

Um eine Abtrennung von den Salzen zu erreichen, wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Durch Einengen und Abkühlen konnten extrem sauerstoffempfindliche, rechteckige hellgrüne Kristalle gewonnen werden. Da die Kristalle zu klein für eine röntgenkristallographische Strukturbestimmung waren, wurde versucht, durch wiederholtes Auflösen und sehr langsames Abkühlen größere Kristalle zu erhalten. Alle Anstrengungen, dieses Ziel zu erreichen, bzw. genügend Feststoff für andere Untersuchungen zu gewinnen, verliefen erfolglos.

3 Experimenteller Teil

3.1 Arbeitstechnik

3.1.1 Allgemeines

Die teilweise extreme Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der germaniumorganischen Verbindungen machte es erforderlich, die Reaktionen und die Handhabung dieser Substanzen in getrockneten Apparaturen unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchzuführen. Dazu wurde die Schlenktechnik verwendet.

3.1.2 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden jeweils frisch getrocknet, unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigter Stickstoff) destilliert und anschließend entgast. Mit Ausnahme von CDCl_3 wurden auch die deuterierten Lösungsmittel Benzol, Toluol und Tetrahydrofuran unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) von Kalium destilliert.

3.1.3 Spektroskopie und Analysenmethoden

Schmelzpunktbestimmung

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde das Gerät „MelTemp“ der Firma Laboratory Devices, Cambridge (USA), verwendet. Zur Messung wurden die Substanzen unter Inertgasatmosphäre in vorher getrockneten Glaskapillaren eingefüllt, welche dann zugeschmolzen wurden.

Infrarotspektroskopie

Die Substanzen wurden entweder nach dem Nujolverfahren, oder gelöst in *n*-Hexan und auf Polyethylenfolie aufgetragen, vermessen. Verwendet wurde das FT-IR-Gerät „Vector 22“ der Firma Bruker.

Kernresonanzspektroskopie

¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer „AM 300“ oder „AMXR 500“ der Firma Bruker aufgenommen. Es wurde, wenn nicht anders vermerkt, bei 298 K gemessen. Die Messfrequenzen betragen ¹H-NMR : 300,133 MHz bzw. 500,14 MHz; ¹³C-NMR : 75,47 MHz bzw. 125,77 MHz. Die ¹H-NMR-Spektren sind auf das Signal der Restprotonen (bezogen auf Tetramethylsilan), die ¹³C-NMR-Spektren auf das Signal der ¹³C-Atome des deuterierten Lösungsmittels kalibriert.

Röntgenstrukturanalysen

Bei allen Messungen wurden geeignete Einkristalle mit einem inerten Ölfilm (Perfluoralkylether der Firma ABCR, Karlsruhe) überzogen, in Glaskapillaren eingeschlossen, auf dem Goniometerkopf justiert und bei tiefen Temperaturen vermessen. Das verwendete Gerät war ein STOE-IPDS-Flächenzähler mit Mo-K_α-Strahlung und Graphitmonochromator. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit dem Programm SHELXL-97 verfeinert.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden von den Analytischen Laboratorien, D-51779 Lindlar, vorgenommen.

UV/Vis-Spektroskopie

Das Elektronenanregungsspektrum wurde mit dem Spektrometer „ComSpec2HD“ aufgenommen. Die Messung erfolgte über eine Faseroptik-Sonde.

Massenspektrometrie

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit den Geräten MAT 212 und MAT 95 der Firma Finnigan mit dem Datensystem DEC PDP /11 der Firma Varian.

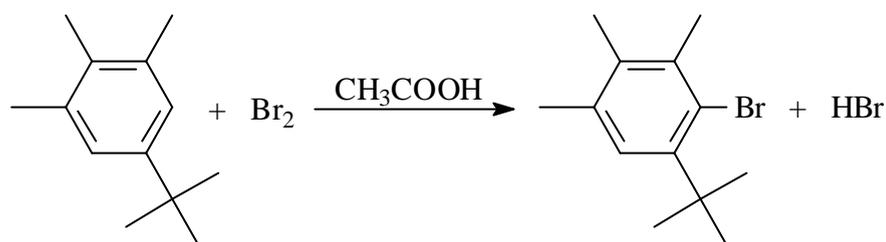
3.2 Ausgangsverbindungen

3.2.1 Aromaten und deren Bromierungen

1-tert-Butyl-3,4,5-trimethylbenzol

1-tert-Butyl-3,4,5-trimethylbenzol wurde von der Firma Fluka, Deisenhofen, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1-Brom-2-tert-butyl-4,5,6-trimethylbenzol^{78, 79, 80}



Es wurden 15,53 g (88 mmol) 1-tert-Butyl-3,4,5-trimethylbenzol in 80 ml Eisessig vorgelegt und 4,5 ml (87 mmol) Brom in ca. 20 ml Eisessig tropfenweise innerhalb von 8 h zugegeben. Anschließend wurde die Lösung zwei Wochen bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt und dann auf 200 ml Eiswasser gegeben, wobei das Rohprodukt ausfiel. Die Kristalle wurden abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Es wurden 18,65 g (84%) 1-Brom-2-tert-butyl-4,5,6-trimethylbenzol erhalten.

Fp.: 53 °C (Lit.: 55 °C)

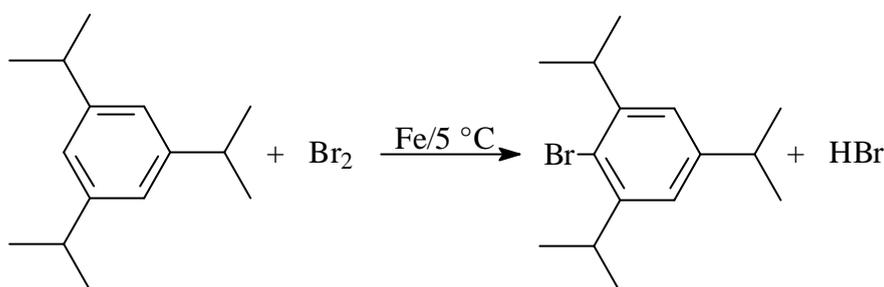
¹H-NMR (CDCl₃) : δ [ppm] : 1,55 (s, 9H, Methyl-H)
 2,26 (s, 3H, Methyl-H)
 2,28 (s, 3H, Methyl-H)
 2,48 (s, 3H, Methyl-H)
 7,13 (s, 1H, arom-H)

Mesitylbromid

Diese Chemikalie wurde von der Firma Fluka, Deisenhofen, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1,3,5-Triisopropylbenzol

1,3,5-Triisopropylbenzol wurde von der Firma Aldrich-Chemie, Steinheim, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol⁸¹

Zu einem Gemisch, bestehend aus 50 g (0,245 mol) 1,3,5-Triisopropylbenzol und 1,6 g Eisenpulver in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, wurden über einen Zeitraum von 7 h unter Rühren 50 g (0,31 mol, 16 ml) Brom in der gleichen Menge desselben Lösungsmittels getropft. Der Reaktionskolben wurde dabei mit Eiswasser gekühlt und abgedunkelt. Über Nacht wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Danach wurde zweimal mit je 70 ml Wasser sowie einmal mit 70 ml 10%iger Natronlauge und anschließend wieder mit Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen. Die organische Phase wurde über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das blassgelbe Produktgemisch wurde 90 min mit 3 g Natriumhydroxid und 70 ml 96%igem Ethanol unter Rückfluss erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Nachdem ausgefallene Salze mit Wasser in Lösung gebracht worden waren, wurde die wässrige Phase abgetrennt und dreimal mit je 20 ml Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Die vereinigten Phasen wurden über Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand anschließend im Hochvakuum bei 0,05 mbar destilliert. Zwischen 81 und 85 °C konnten 51,8 g (75%) des Produktes als farblose Flüssigkeit gewonnen werden.

Kp.: 81-85 °C / 0,05 mbar

¹H-NMR (CDCl₃) : δ [ppm] : 1,23 (d, 18H, ³J = 6,9 Hz, CH-CH₃)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ [ppm] : 2,88 (sept, 1H, $^3J = 6,9$ Hz, p-CH- CH_3)
 3,50 (sept, 2H, $^3J = 6,9$ Hz, o-CH- CH_3)
 7,00 (s, 2H, arom-H)

1-Brom-2,4,6-triethylbenzol

1-Brom-2,4,6-triethylbenzol war im Arbeitskreis vorhanden und wurde freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

3.2.2 Metallorganische Verbindungen

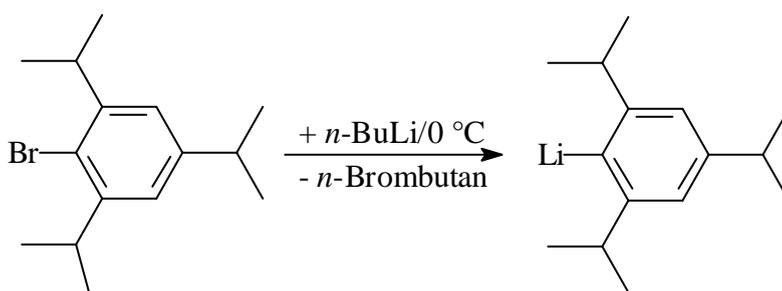
n-Butyllithium

Es wurde eine 15%ige Lösung in *n*-Hexan der Firma Chemmetall GmbH, Frankfurt/Main, eingesetzt.

tert-Butyllithium

tert-Butyllithium wurde von der Firma Chemmetall GmbH, Frankfurt/Main, als 15%ige Lösung in *n*-Pentan bezogen.

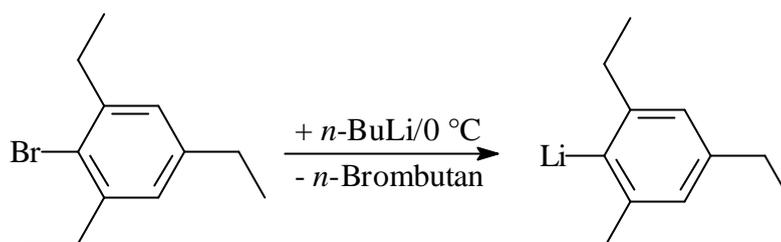
2,4,6-Triisopropylphenyllithium^{82, 83}



In einem 100 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und Tropftrichter, wurden 11 g 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol (38,8 mmol) in 50 ml Diethylether vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 24,3 ml einer 1,6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium (38,8 mmol) in *n*-Hexan zugetropft. Nach Zugabe der Lithiumkomponente wurde das Kältebad entfernt, um die Reaktion zu vervollständigen. Nachdem 2 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden die Lösungsmittel, bzw.

entstandenes Brombutan im Vakuum entfernt. Als Rückstand konnte 6,11 g (75%) des gewünschten Produktes erhalten werden.

2,4,6-Triethylphenyllithium



Die Metallierung der Verbindung wurde der Synthese von Triisopropylphenyllithium entsprechend durchgeführt. In einem 250 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und Tropftrichter, wurden 17,7 g 1-Brom-2,4,6-triethylbenzol (73,4 mmol) in 90 ml Diethylether vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 46,5 ml einer 1,6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium (74,4 mmol) in *n*-Hexan zugetropft. Nachdem 2 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel bzw. entstandenes Brombutan im Vakuum entfernt. Als Rückstand konnten 9,26 g (75%) des Produktes erhalten werden.

2,4,6-Triethylphenylmagnesiumbromid⁸⁴

2,4,6-Triethylphenylmagnesiumbromid wurde nach Literaturangaben⁸⁴ hergestellt.

Tris(trimethylsilyl)methylolithium * 2THF

Die Verbindung war im Arbeitskreis von Prof. Uhl vorhanden und wurde freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Tris(trimethylsilyl)methylkalium

Die Verbindung wurde mir von Mitarbeitern des Arbeitskreises Uhl freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

3.2.3 Weitere Ausgangsverbindungen

Lithiumaluminiumhydrid

Die Chemikalie wurde aus dem Laborbedarfslager der Universität bezogen und am gleichen Tag umgesetzt.

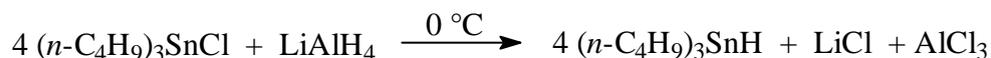
Germaniumtetrachlorid

Germaniumtetrachlorid war im Arbeitskreis vorhanden und wurde freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Tri-*n*-butylzinnchlorid

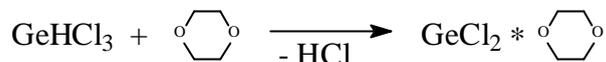
Die Chemikalie wurde von der Firma Fluka, Deisenhofen, bezogen, und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Tri-*n*-butylzinnhydrid⁸⁵

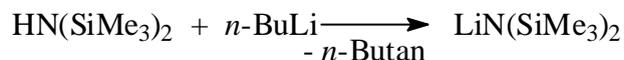


In einen 2000 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, wurden 500 ml Diethylether und 12,5 g (0,33 mol) LiAlH₄ gegeben und das Gemisch 12 h gerührt. Unter Eiskühlung und intensivem Rühren wurden 265,5 g (0,82 mol) Tri-*n*-butylzinnchlorid eingetragen. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Kältebad entfernt und über Nacht gerührt. Unter Eiskühlung wurde anschließend mit ca. 800 ml Wasser hydrolysiert, die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde zweimal mit je 250 ml Wasser gewaschen. Nachdem die Etherphase über Magnesiumsulfat getrocknet worden war, wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rest der Hochvakuumdestillation unterzogen. Bei 65-69 °C/0,1 mbar konnten 143,1 g (60,3%) des Produktes als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (CDCl₃) : δ [ppm] : 0,89-0,94 (m, 9H)
1,27-1,42 (m, 12H)
1,59-1,68 (m, 6H)
1,38 (s, 1H, Sn-H)

Germaniumdichlorid * Dioxan⁸⁶

In einen 250 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und Tropftrichter, wurden 20,2 g Germaniumtetrachlorid (94 mmol), 17 ml 1,4-Dioxan (0,2 mol), 52 ml Diethylether, und 52 ml *n*-Hexan gegeben. Unter Rühren wurden bei Raumtemperatur 27,5 g Tri-*n*-butylzinnhydrid (94,4 mmol) zugetropft. Die Bildung eines farblosen Niederschlages konnte schon während der Zugabe beobachtet werden. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und vom Lösungsmittel im Vakuum befreit. Erhalten wurden 9,2 g (42%) farblose Kristalle von Germaniumdichlorid * Dioxan.

Lithiumbis(trimethylsilyl)amid^{87, 88}

In einem 250 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und Tropftrichter, wurden 9 g Hexamethyldisilazan (55,7 mol, 12 ml) in 25 ml Diethylether vorgelegt. Zu der Lösung wurden unter Rühren bei Raumtemperatur langsam 35 ml einer 1,6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium (56 mmol) in *n*-Hexan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 30 min unter Rückfluss erhitzt, und anschließend wurden die Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Da das Etherat zur Sublimation neigt, wurde um eine etherfreie Substanz zu erhalten, der Rückstand 2 h bei ca. 40 °C/0,2 mbar getrocknet. Im Anschluss daran wurde im Hochvakuum destilliert. Bei ca. 90 °C/0,2 mbar konnten 9,2 g (98,7%) annähernd etherfreies Produkt erhalten werden.

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] : 0,1 (s, 18H, Methyl-H)

Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II)⁸⁹

In einem 100 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und Tropftrichter, wurden 5,74 g Germaniumdichlorid * Dioxan (24,8 mmol), gelöst in 50 ml Tetrahydrofuran, vorgelegt, und 8,3 g Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (50 mmol), gelöst in 30 ml Tetrahydrofuran, unter Rühren zugetropft. Die Lösung nahm dabei schnell eine gelbe Farbe an. Es wurde noch etwa 2 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 80 ml *n*-Hexan extrahiert und anschließend *n*-Hexan im Vakuum abgetrennt. Der verbleibende Rest wurde der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 80 °C (Ölbadtemperatur)/0,1 mbar konnten 6,53 g (67%) des Produktes als blassgelbe Substanz erhalten werden.

Fp.: 30 °C

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] : 0,32 (s, 36H, Methyl-H)

Germaniumdiodid

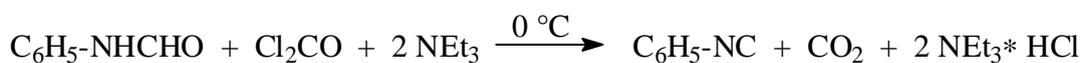
Germaniumdiodid war im Arbeitskreis vorhanden und wurde freundlicherweise zur Verfügung gestellt

Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II)

Die Zinnverbindung wurde mir von Mitarbeitern unseres Arbeitskreises freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Zinndichlorid (wasserfrei)

Getrocknetes Zinndichlorid war im Arbeitskreis vorhanden und wurde freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Phenylisonitril^{90, 91}

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 24,3 g (0,2 mol) Formanilid in einem Gemisch aus 200 ml Dichlormethan und 65 ml Triethylamin gelöst und bei 0 °C über 2 h 104 ml einer 1,93 molaren Phosgenlösung in Toluol (0,2 mol) unter Rühren zutropft. Anschließend wurde das Kältebad entfernt, 30 min gerührt und dann 50 ml konzentrierte Natriumcarbonatlösung sowie 50 ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat und Kaliumhydroxid getrocknet, und die Lösungsmittel wurden entfernt. Nach Destillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonnen konnte 6,4 g (31%) des Produktes in Form einer zunächst farblosen, später hellblauen, extrem unangenehm riechenden Flüssigkeit gewonnen werden.

Kp.: 65 °C / 8 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] : 6,68-6,90 (m, 5H, arom-H)

1,4-Diisopropyl-1,4-diazabutadien

Die Verbindung war im Arbeitskreis vorhanden und wurde freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

1,4-Dicyclohexyl-1,4-diazabutadien

Die Verbindung war im Arbeitskreis vorhanden und wurde freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

N-Methyl-N-nitroso-*para*-toluolsulfonamid (Diazald[®])

Die Substanz wurde von der Firma Aldrich-Chemie, Steinheim, bezogen.

Diethylenglykolmonomethylether

Die Substanz wurde von der Firma Aldrich-Chemie, Steinheim, bezogen.

Phosgen

Phosgen wurde in Form einer 1,93 molaren Lösung in Toluol von der Firma Fluka, Deisenhofen, bezogen.

2-Butin

2-Butin wurde von der Firma Aldrich-Chemie, Steinheim, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Phenylacetylen

Phenylacetylen wurde von der Firma Merck, Darmstadt, bezogen.

3,5-Di-tert-butyl-ortho-benzochinon

Die Verbindung wurde von der Firma Aldrich-Chemie, Steinheim, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Dichlorbis(η^5 -cyclopentadienyl)titan

Dichlorbis(η^5 -cyclopentadienyl)titan wurde mir von Mitarbeitern unseres Arbeitskreises freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Dichlorbis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium

Die Verbindung war im Arbeitskreis vorhanden und wurde freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Trimethylsilylazid und 1-Adamantylazid

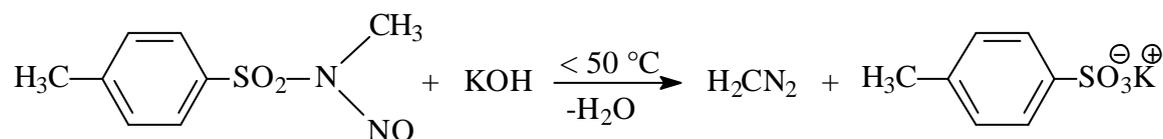
Die Verbindungen wurden von der Firma Aldrich-Chemie, Steinheim, bezogen. Trimethylsilylazid wurde über Molekularsieb 4 Å getrocknet.

Mesitylazid

Mesitylazid wurde mir von Mitarbeitern unseres Arbeitskreises freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

1-Brom-2,2-dimethylpropan (Neopentylbromid)

Neopentylbromid wurde von der Firma Aldrich-Chemie bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Diazomethan⁹²

Die Synthese von Diazomethan erfolgte in Anlehnung an eine in der Literatur⁹² beschriebenen Vorgehensweise. In einer speziell für diese Synthese konstruierten Syntheseapparatur, dem Diazald[®]-Kit der Firma Aldrich-Chemie, Steinheim, wurde Diazomethan wie folgt hergestellt. Zu einer auf maximal 50 °C erhitzten Lösung von 10 g Kaliumhydroxid, 10 ml Wasser, 35 ml Diethylenglykolmonomethylether und 10 ml Diethylether wurden unter Rühren 10 g (46,7 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitroso-*para*-toluolsulfonamid (Diazald[®]) in 100 ml Diethylether getropft. Während des Zutropfens wurde eine etherische Lösung von Diazomethan laufend in eine auf -10 °C gekühlte Vorlage destilliert. Zum Schluss wurden nochmals 100 ml Diethylether zugegeben, so dass das Destillat farblos ablief. Die Lösung, die nach der Literatur⁹² 1,3-1,4 g Diazomethan enthält, wurde über Kaliumhydroxid bei -50 °C aufbewahrt.

Trimethylsilyldiazomethan

Die Verbindung wurde in Form einer 2 molaren Lösung in *n*-Hexan von der Firma Fluka, Deisenhofen, bezogen und über Molekularsieb 4 Å getrocknet.

Diphenyldiazomethan

Diphenyldiazomethan, das zuvor im Arbeitskreis synthetisiert worden war, wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Palladium(II)-acetat

Die Verbindung wurde von der Firma Johnson Matthey GmbH Alfa Products, Karlsruhe, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Benzil

Die Substanz war in unserem Arbeitskreis vorhanden und wurde mir liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt.

Lithium

Lithium wurde in Pulverform von der Firma Chemmetal, Langelsheim, bezogen. Die Lagerung des Lithiumpulvers erfolgte unter Argonschutzgas.

Kupfer

Es wurde Kupferpulver von der Firma Merck, Darmstadt, verwendet, das im Hochvakuum getrocknet wurde.

Weißer Phosphor

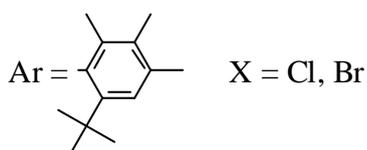
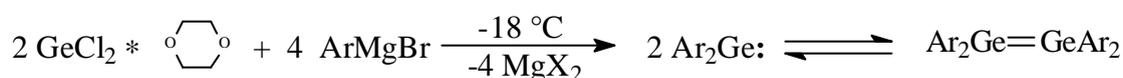
Die Substanz wurde mir vom Arbeitskreis Uhl liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt.

Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilen

Dieses Disilen wird in unserem Arbeitskreis routinemäßig hergestellt und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Tetrakis(2,4,6-triethylphenyl)disilen

Tetrakis(2,4,6-triethylphenyl)disilen war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir für meine Untersuchungen liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt

Tetrakis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen¹¹

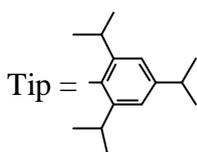
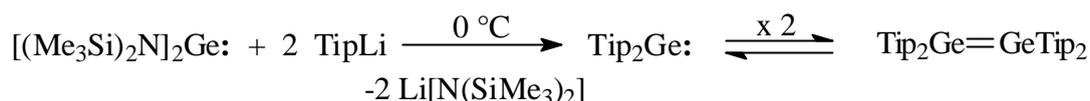
Bei $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde zu einer Lösung der Grignard-Verbindung, die aus 1-Brom-2-*tert*-butyl-3,4,5-trimethylbenzol (2,23 g, 8,74 mmol) und Magnesiumspänen (0,5 g, 20,6 mmol) in 40 ml Tetrahydrofuran hergestellt worden war, eine Lösung von Germaniumdichlorid * Dioxan (1 g, 4,3 mmol) in ca. 20 ml Tetrahydrofuran innerhalb von 20 min getropft und das resultierende Gemisch unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Tetrahydrofuran wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 180 ml Toluol extrahiert. Nach Abtrennung der Magnesiumsalze wurde die orangefarbene Lösung auf 70 ml eingengt. Bei $-22 \text{ }^\circ\text{C}$ kristallisierten 1,0 g (55%) orangefarbene Kristalle des Digermens.

Fp.: $150 \text{ }^\circ\text{C}$

3.3 Durchführung der Versuche

3.3.1 Untersuchungen zur Synthese von Digermenen

3.3.1.1 Synthese von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



Bei 0 °C wurde unter ständigem Rühren eine Lösung bestehend aus 6,11 g 2,4,6-Triisopropylphenyllithium (29 mmol) in 50 ml Diethylether zu einer Lösung bestehend aus 6,53 g Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) (16,6 mmol) in 50 ml Diethylether getropft. Nach beendeter Zugabe wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und alle bis 170 °C/0,05 mbar flüchtigen Bestandteile wurden entfernt und der Rückstand mit ca. 150 ml *n*-Hexan extrahiert. Einengen auf ein Volumen von ca. 40 ml und Abkühlen auf eine Temperatur von etwa -20 °C lieferte 5,3 g (67%) des gewünschten Produktes in Form hellgelber Kristalle.

Fp.: > 280 °C

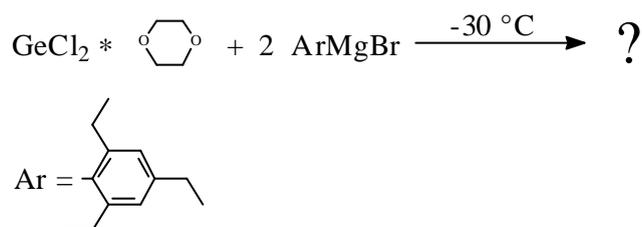
¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] : 0,73 (d, 24H, ³J = 6,6 Hz)
 1,14 (d, 24H, ³J = 6,6 Hz)
 1,16 (d, 12H, ³J = 6,6 Hz)
 1,38 (d, 12H, ³J = 6,6 Hz)
 1,42 (d, 12H, ³J = 6,6 Hz)
 2,72 (sept, 4H)
 3,61 (sept, 4H)
 4,27 (sept, 4H)
 6,99 (s, 4H, arom-H)
 7,10 (s, 4H, arom-H)

$^{13}\text{C-NMR (C}_6\text{D}_6)$: δ [ppm] :	24,28	24,39	24,47	24,59
	25,03	25,30	34,81	37,89
	38,07	121,99	122,99	143,40
	150,25	153,47	153,73	

Elementaranalyse : gef. (ber.) C : 75,00% (75,18%) H : 9,51% (9,67%)

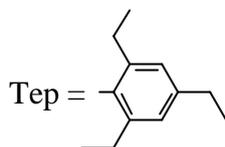
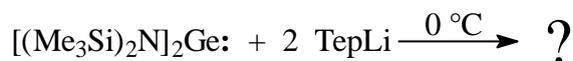
3.3.1.2 Versuchte Synthese von Tetrakis(triethylphenyl)digermen

Syntheseweg A: Durch Umsetzung von Germaniumdichlorid * Dioxan mit
Triethylphenylmagnesiumbromid



Bei -30°C wurde zu einer Lösung der Grignard-Verbindung, die aus 1-Brom-2,4,6-triethylbenzol (4,6 g, 20 mmol) und Magnesiumspänen (1,1 g, 45 mmol) in 40 ml Tetrahydrofuran hergestellt worden war, eine Lösung von Germaniumdichlorid * Dioxan (2 g, 8,6 mmol) in ca. 80 ml Tetrahydrofuran innerhalb von 20 min getropft und das resultierende Gemisch unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Tetrahydrofuran wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 150 ml *n*-Hexan extrahiert. Nach Abtrennung der Magnesiumsalze wurde die orangerote Lösung auf 70 ml eingengt. 2 ml der Reaktionslösung wurden für eine NMR-spektroskopische Untersuchung entnommen. In dem Spektrum waren neben den Signalen des freien Aromaten auch Signale zu beobachten, die Rückschlüsse auf gebundene Arylgruppen zuließen. Alle Versuche eine Kristallisation zu erzwingen schlugen fehl.

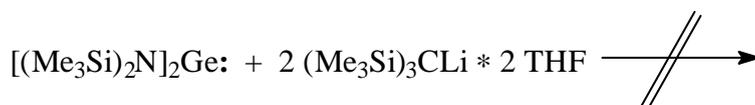
Syntheseweg B: Durch Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) mit 2,4,6-Triethylphenyllithium



Bei 0 °C wurde unter ständigem Rühren eine Lösung bestehend aus 8 g 2,4,6-Triethylphenyllithium (48 mmol) in 85 ml Tetrahydrofuran zu einer Lösung bestehend aus 10 g Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) (25,4 mmol) in 80 ml Tetrahydrofuran getropft. Das Kältebad wurde entfernt und, nachdem die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde ca. 12 h gerührt. Zur Reaktionskontrolle wurden für eine NMR-Analyse 2 ml Reaktionslösung entnommen. Wiederum konnten neben den Signalen von Triethylbenzol auch solche ausgemacht werden, die auf gebundene Arylgruppen hindeuteten. Da jedoch in der Reaktionslösung nach wie vor Germanium(II)-amid nachzuweisen war, wurde 10 h lang unter Rückfluss erhitzt und anschließend wieder eine Probe für eine NMR-Analyse entnommen. Im Spektrum war immer noch das Signal des Germanium(II)-amids zu erkennen. Anschließend wurden alle bis 170 °C/0,05 mbar flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand mit ca. 150 ml Toluol extrahiert. Einengen auf ein Volumen von 40 ml und langsames Abkühlen auf -22 °C bzw. weiteres Einengen und erneutes Abkühlen führten auch nach Monaten nicht zur erhofften Kristallisation.

3.3.1.3 Versuchte Synthese von Tetrakis[tris(trimethylsilyl)methyl]digermen

Syntheseweg A: Durch Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) mit Tris(trimethylsilyl)methylolithium * 2 THF



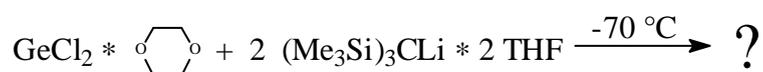
In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 1,2 g (3,05 mmol) Germanium(II)-amid in 20 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und bei einer Temperatur von $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren, 2,3 g (6 mmol) Tris(trimethylsilyl)methylithium * 2 THF in 10 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Zeitdauer von 10 h gerührt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung zeigte, dass keine Reaktion stattgefunden hatte; beide Edukte konnten unverändert vorgefunden werden. Auch nachdem die Reaktionslösung 20 h unter Rückfluss erhitzt worden war, konnten im Protonenspektrum keine Signale gefunden werden, die auf eine Reaktion hindeuten.

Syntheseweg B: Durch Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]-germanium(II) mit Tris(trimethylsilyl)methylkalium



In 15 ml Toluol wurden 0,3 g (0,76 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) gelöst und unter Rühren bei einer Temperatur von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0,38 g (1,4 mmol) Tris(trimethylsilyl)methylkalium, suspendiert in 10 ml Toluol, zugetropft. Im Folgenden wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Zeitdauer von 10 h gerührt. In dem NMR-Spektrum, das aus der Lösung erstellt wurde, waren neben den Signalen von Tris(trimethylsilyl)methan und des Germaniumamids auch Singulets zu sehen, die keinem der Edukte zugeordnet werden konnten. Das Lösungsmittel und alle bis $85\text{ }^{\circ}\text{C}/0,05\text{ mbar}$ flüchtigen Komponenten wurden entfernt und der Rückstand mit ca. 10 ml Toluol extrahiert. Trotz intensiver Bemühungen konnten aus der Toluollösung keine Kristalle erhalten werden.

Syntheseweg C: Durch Umsetzung von Germaniumdichlorid * Dioxan mit Tris(trimethylsilyl)methylithium * 2 THF



In einem 100 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, wurden 3,3 g (8,6 mmol) Tris(trimethylsilyl)methylithium * 2 THF in 55 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und

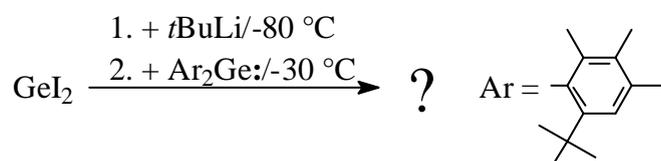
unter Rühren, bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0,83 g (3,6 mmol) Germaniumdichlorid * Dioxan, gelöst in 35 ml Tetrahydrofuran, tropfenweise zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt, dabei war ein Farbumschlag von gelb nach rot zu beobachten. Nachdem die Reaktionslösung 12 h bei Raumtemperatur gerührt hatte, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und zur Abtrennung der Salze der Rückstand mit ca. 30 ml Toluol extrahiert. Die Toluollösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht. In dem NMR-Spektrum waren außer den Signalen von Tris(trimethylsilyl)methan, Tetrahydrofuran und von Dioxan keine weiteren Signale zu erkennen.

Syntheseweg D: Durch Umsetzung von Germaniumdiiodid mit
Tris(trimethylsilyl)methylithium * 2 THF



In 30 ml Tetrahydrofuran wurden 1,8 g (4,7 mmol) Tris(trimethylsilyl)methylithium * 2 THF vorgelegt und bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren 0,76 g (2,35 mmol) Germaniumdiiodid, suspendiert in 50 ml Tetrahydrofuran, tropfenweise zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem 12 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden 2 ml der Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Zu sehen waren nur die Signale von Tris(trimethylsilyl)methan und von Tetrahydrofuran.

3.3.1.4 Versuchte Synthese eines unsymmetrisch substituierten Digermens



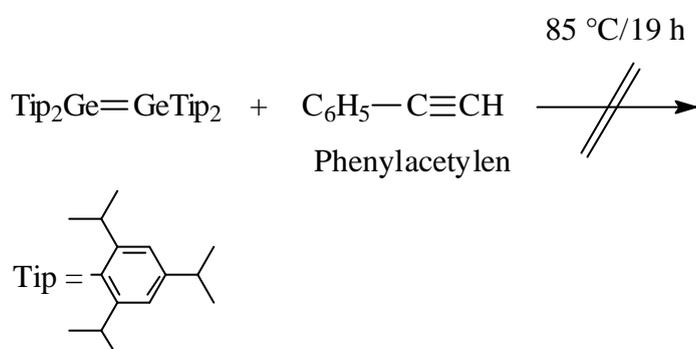
Bei einer Temperatur von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden unter intensivem Rühren 2 ml einer 1,6 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium (3,2 mmol) in *n*-Pentan zu 0,4 g (1,23 mmol) Germaniumdiiodid, suspendiert in 50 ml Toluol, zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wurde die Temperatur auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht. Bei dieser Temperatur wurden unter Rühren 0,52 g (0,61 mmol) Digermen in 25 ml Toluol tropfenweise zugegeben. Nachdem 10 h bei

Raumtemperatur gerührt worden war, konnte NMR-spektroskopisch nur 1-*tert*-Butyl-3,4,5-trimethylbenzol nachgewiesen werden.

3.3.2 Additionsreaktionen an Tetraaryldigermene

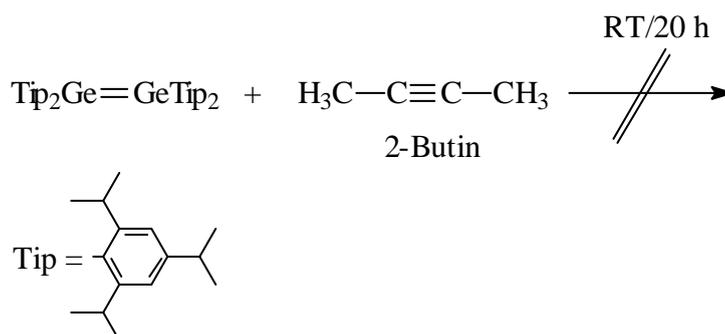
3.3.2.1 Versuchte Addition von Alkinderivaten an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

3.3.2.1.1 Versuchte Addition von Phenylacetylen an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



In einem 100 ml Dreihalskolben wurde eine Lösung von 0,53 g (0,55 mmol) Digermen in 5 ml Dimethoxyethan vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur 0,8 ml (7,3 mmol) Phenylacetylen zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Da, wie man dem NMR-Spektrum entnehmen konnte, keine Reaktion stattgefunden hatte, wurde 19 h unter Rückfluss erhitzt, und die Reaktionslösung erneut NMR-spektroskopisch untersucht. Wie schon zuvor waren nur die Ausgangsstoffe nachzuweisen.

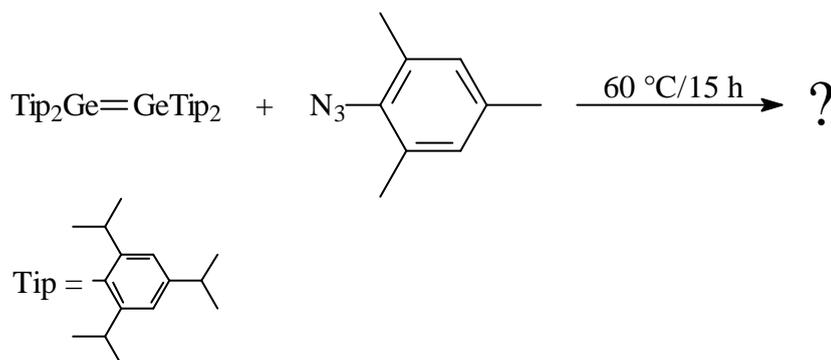
3.3.2.1.2 Versuchte Addition von 2-Butin an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



In 5 ml Dimethoxyethan wurden 0,53 g (0,55 mmol) Digermen gelöst und unter Rühren bei einer Temperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0,5 ml (6,4 mmol) 2-Butin zugetropft. Nach dem Entfernen des Kältebades wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle bis $50\text{ }^{\circ}\text{C}/0,05\text{ mbar}$ flüchtigen Komponenten entfernt. Zurück blieb, wie eine NMR-Analyse zeigte, reines Digermen.

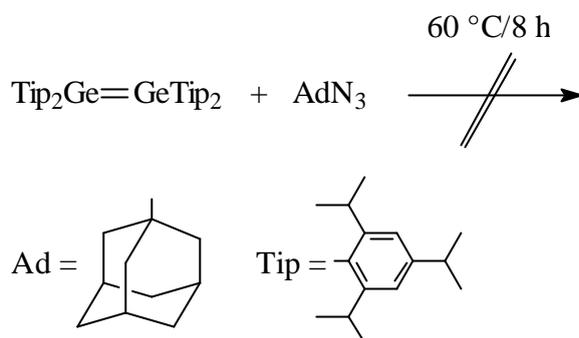
3.3.2.2 Versuchte Addition von Aziden an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen

3.3.2.2.1 Versuchte Addition von Mesitylazid an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen



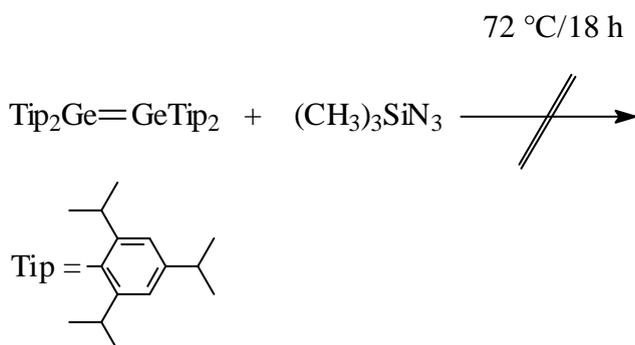
Zu einer Lösung von 0,53 g (0,55 mmol) Digermen in 5 ml Dimethoxyethan wurde unter Rühren bei Raumtemperatur 0,165 g (1 mmol) Mesitylazid getropft. Nach erfolgter Zugabe wurde 15 h bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und ein NMR-Spektrum aus der Lösung erstellt. In diesem waren die Signale von Triisopropylbenzol, Mesitylazid und die eines neuen Produktes zu erkennen. Das Produkt konnte durch Kristallisation nicht von seinen beiden Begleitkomponenten getrennt werden. Es zersetzte sich bei dem danach durchgeführten Versuch, Mesitylazid bzw. Triisopropylbenzol im Vakuum abzudestillieren, wie eine erneut durchgeführte NMR-Analyse zeigte.

3.3.2.2.2 Versuchte Addition von 1-Azidoadamantan an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



In 1 ml Dimethoxyethan wurden 0,10 g (0,56 mmol) 1-Azidoadamantan gelöst und unter Rühren bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von 0,45 g (0,47 mmol) Digermen in 5 ml Dimethoxyethan getropft. Nach Zugabe des Azids wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Weil, wie die NMR-Analyse ergab, beide Edukte unverändert in Lösung vorlagen wurde 8 h auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Danach war die durch das Digermen verursachte typische gelbe Farbe der Lösung immer noch vorhanden, was darauf hinwies, dass keine Reaktion stattgefunden hatte. Der optische Eindruck konnte durch die wiederholte NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung bestätigt werden.

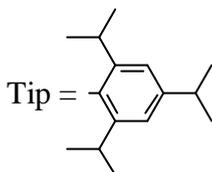
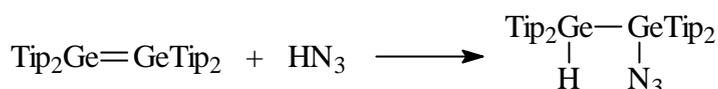
3.3.2.2.3 Versuchte Addition von Trimethylsilylazid an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



In 5 ml Dimethoxyethan wurden 0,53 g (0,55 mmol) Digermen gelöst und bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren 0,090 g (0,78 mmol) Trimethylsilylazid zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wurde 96 h bei Raumtemperatur gerührt. Mittels NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen

werden, dass keine Reaktion stattgefunden hatte. Auch nachdem die Reaktionslösung 18 h auf 72 °C erhitzt worden war, war keine Reaktion feststellbar.

3.3.2.2.4 Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



Eine Lösung von 0,132 g (1,15 mmol) Trimethylsilylazid und 20 mg (1,1 mmol) Wasser in 8 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren bei Raumtemperatur zu einer Lösung bestehend aus 0,2 g (0,21 mmol) Digermen in 7 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nachdem nach erfolgter Zugabe ca. 4 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, war die Reaktionslösung komplett entfärbt. Einengen auf ein Volumen von ca. 6 ml und Abkühlen auf -30 °C ergab 0,20 g (95%) des gewünschten Produktes als farblose Kristalle.

Fp.: 219-221 °C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 0,32-0,40 (m, 8H)

0,50 (d, 2H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz)

0,73 (q, 6H)

1,04-1,30 (m, 36H)

1,37 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz)

1,52-1,59 (m, 12H)

1,68 (d, 2H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz)

2,6-2,82 (m, 4H)

3,0 (sept, 1H)

3,1-3,5 (m, 6H)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 4,0 (sept, 1H)

6,14 (s, 1H, Ge-H)

6,93 (s, 1H, arom-H)

6,99 (s, 2H, arom-H)

7,03 (s, 2H, arom-H)

7,08 (s, 2H, arom-H)

7,22 (s, 1H, arom-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] :

22,68	23,01	23,30	23,69	23,85
23,97	24,01	24,41	24,61	24,83
25,75	26,11	26,97	27,46	34,45
34,68	35,03	36,04	38,12	122,22
122,81	123,03	123,46	123,64	123,76
133,98	134,44	136,64	137,29	150,33
151,17	152,86	153,38	154,14	154,42
155,07	155,32	155,45		

IR (cm^{-1} , Nujol) v (NN): 2108 (s)

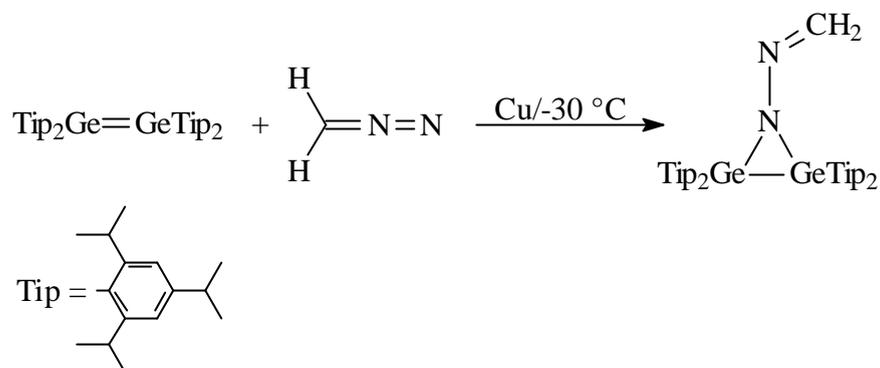
2030 (s)

Elementaranalyse : gef. (ber.) C : 71,69% (71,95%) H : 9,51% (9,36%)

N : 4,09% (4,20%)

3.3.2.3 Addition von Diazomethan, bzw. Diazomethanderivaten an Tetrakis-(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

3.3.2.3.1 Addition von Diazomethan an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wurden unter Rühren 0,13 g (3,1 mmol) Diazomethan in 18 ml Diethylether tropfenweise zu einem Gemisch aus 0,5 g (0,52 mmol) Digermen, 9 ml Dimethoxyethan und 40 mg Kupferpulver gegeben. Nach der Zugabe wurde das Kältebad entfernt und das Gemisch 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Kieselgur filtriert (ca. 5 cm Kieselgurschicht in Umkehrfritte) und das Filtrat auf ein Volumen von ca. 2 ml eingengt. Abkühlen auf $-18\text{ }^\circ\text{C}$ ergab 0,42 g (80%) des Produktes in Form farbloser Kristalle.

Fp.: $148\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 0,55 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)
 0,59 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)
 0,76 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)
 0,99 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)
 1,10 (d, 12H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)
 1,21 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)
 1,22 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)
 1,33 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)
 1,45 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)
 1,46 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)
 1,51 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 2,67 (sept, 2H)
 2,77 (sept, 2H)
 3,32 (sept, 2H)
 3,53 (sept, 2H)
 3,87 (m, 4H)
 6,48 (m, 2H, CH_2)
 6,99 (s, 4H, arom-H)
 7,05 (s, 2H, arom-H)
 7,20 (s, 2H, arom-H)

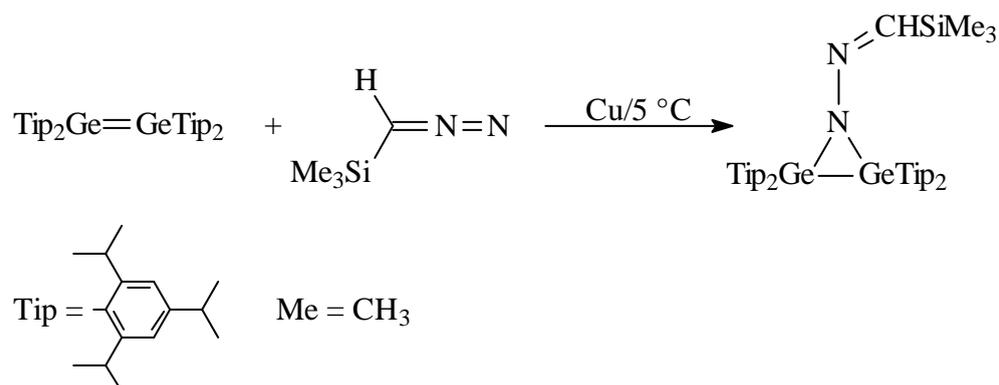
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] :

23,36	23,63	23,96	24,04	24,40
24,94	25,01	25,47	25,74	33,02
34,38	34,63	35,58	36,31	36,62
37,13	121,48	122,09	122,74	123,44
138,85	140,05	150,30	153,04	153,32
154,12	154,77			

IR (cm^{-1} , Polyethylen) ν ($\text{N}=\text{C}$): 2359 (m)
 2338 (m)

Elementaranalyse : gef. (ber.) C : 73,04% (73,22%) H : 9,46% (9,47%)
 N : 2,65% (2,80%)

3.3.2.3.2 Addition von Trimethylsilyldiazomethan an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



Unter intensivem Rühren wurde bei einer Temperatur von 5 °C 1 ml einer 2 molaren Lösung von Trimethylsilyldiazomethan (2 mmol) in *n*-Hexan tropfenweise zu einem Gemisch aus 0,50 g (0,52 mmol) Digermen, 40 mg Kupferpulver und 5 ml Dimethoxyethan gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und das Gemisch 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend über Kieselgur (ca. 5 cm Kieselgurschicht in Umkehrfritte) filtriert und das Filtrat bis auf ein Volumen von 2 ml eingeeengt. Abkühlen auf –18 °C lieferte 0,375 g (67%) Produkt als farblose Kristalle.

Fp.: 108 °C

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 0,33 (s, 9H, SiMe₃)

0,55 (d, 6H, ³J = 6,6 Hz)

0,59 (d, 6H, ³J = 6,6 Hz)

0,76 (d, 6H, ³J = 6,6 Hz)

0,99 (d, 6H, ³J = 6,6 Hz)

1,10 (d, 12H, ³J = 6,6 Hz)

1,21 (d, 6H, ³J = 6,6 Hz)

1,22 (d, 6H, ³J = 6,6 Hz)

1,33 (d, 6H, ³J = 6,6 Hz)

1,45 (d, 6H, ³J = 6,6 Hz)

1,46 (d, 6H, ³J = 6,6 Hz)

1,51 (d, 6H, ³J = 6,6 Hz)

2,67 (sept, 2H)

2,77 (sept, 2H)

3,12 (s, DME)

3,32 (sept, 2H, überlappt mit dem DME Signal)

3,33 (s, DME)

3,53 (sept, 2H)

3,87 (m, 4H)

6,99 (s, 4H, arom-H)

7,05 (s, 2H, arom-H)

7,20 (s, 2H, arom-H)

7,60 (s, 1H, N=CH)

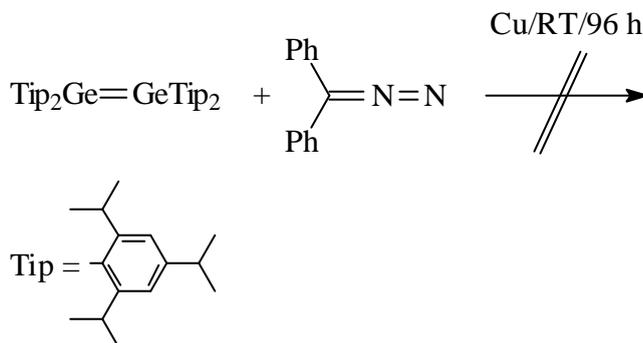
^{13}C -NMR (C_6D_6): δ [ppm] :

-0,75	23,59	23,89	23,95	24,10
24,23	24,46	24,86	25,01	25,49
25,83	32,99	34,38	34,65	35,58
36,57	37,01	58,88 (DME)	72,44 (DME)	121,51
122,19	122,74	123,52	145,58	150,28
150,40	153,08	153,38	154,82	

Elementaranalyse : gef. (ber.) C : 70,74% (70,90%) H : 9,54% (9,65%)
N : 2,38% (2,50%)

berechnet für $\text{C}_{64}\text{H}_{102}\text{Ge}_2\text{N}_2\text{Si} * 1/2 \text{ DME}$

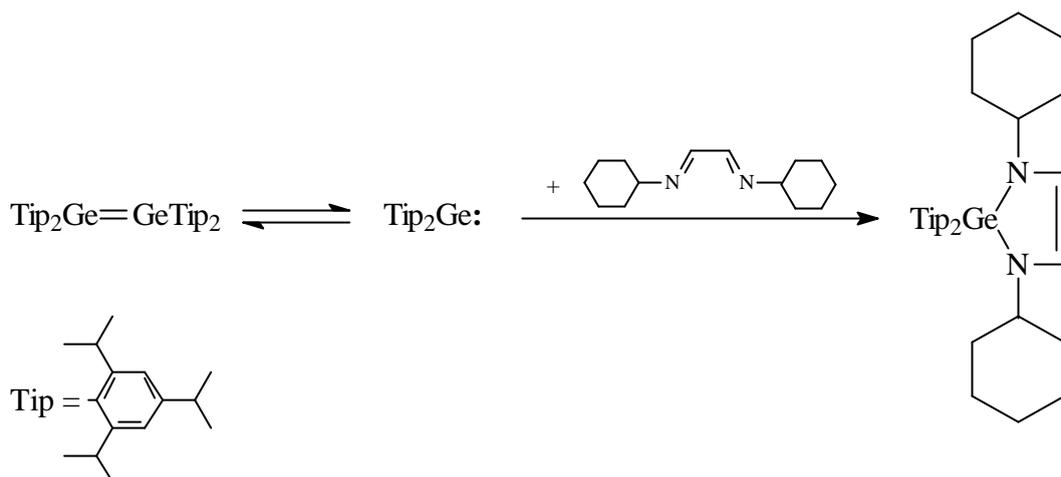
3.3.2.3.3 Versuchte Addition von Diphenyldiazomethan an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)diazomethan



In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 0,11 g (0,57 mmol) Diphenyldiazomethan vorgelegt und bei Raumtemperatur unter Rühren 0,52 g (0,54 mmol) Digermen in 5 ml Dimethoxyethan zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde 17 h bei 35 °C gerührt. Da weder optisch noch NMR-spektroskopisch eine Reaktion festgestellt werden konnte, wurde auf -20 °C abgekühlt und unter Rühren weitere 0,15 g (0,77 mmol) Diphenyldiazomethan sowie zusätzlich 40 mg Kupferpulver zugegeben. Nachdem 96 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, waren wie schon zuvor nur die Eduktsignale im NMR-Spektrum zu sehen.

3.3.2.4 Additionen von 1,4-Diazabutadienen an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen

3.3.2.4.1 Addition von 1,4-Dicyclohexyl-1,4-diazabutadien an Tetrakis-(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



Zu einer Lösung von 0,64 g (0,67 mmol) Digermen in 6 ml Dimethoxyethan wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 0,22 g (1,00 mmol) Dicyclohexyldiazabutadien gegeben und die Lösung 200 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde auf ein Volumen von ca. 2 ml eingengt und auf $-22\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Nach einigen Tagen konnten 0,48 g (52%) eines hellgelben Feststoffs isoliert werden, dem 1,3-Dicyclohexyl-2,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,3-diaza-2-germacyclopent-4-en.

Fp.: 156-172 $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 0,41 (d, 6H, $^3J = 6,3\text{ Hz}$)

0,92 (m, 4H)

1,13-1,16 (m, 15H)

1,35-1,44 (m, 25H)

1,68-1,80 (m, 4H)

1,95-2,05 (m, 2H)

2,71 (sept, 2H)

2,89 (sept, 2H)

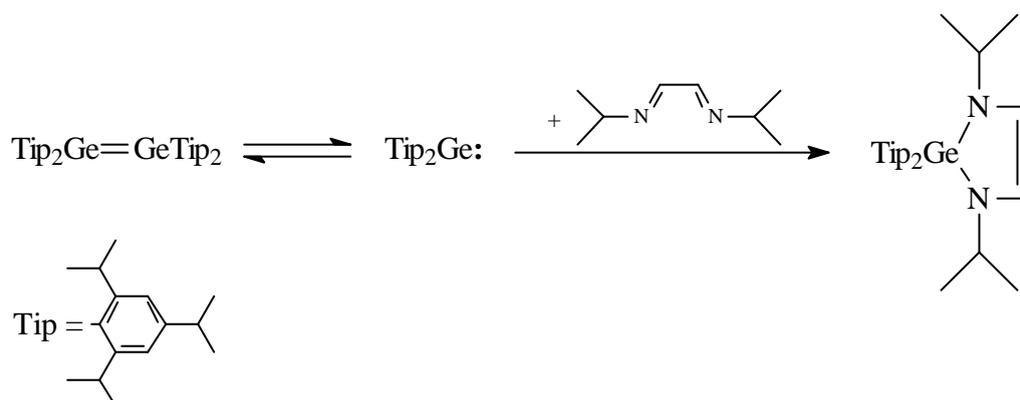
3,14-3,30 (m, 2H)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 4,61 (sept, 2H)
 6,06 (s, 2H)
 6,95 (s, 2H, arom-H)
 7,17 (s, 2H, arom-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] :

23,38	23,67	24,03	26,17	26,44	26,89
27,02	31,83	33,60	34,52	35,08	36,75
55,32	113,56	121,86	122,54	137,99	150,34
152,02	153,66				

3.3.2.4.2 Addition von 1,4-Diisopropyl-1,4-diazabutadien an Tetrakis-(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



Zu einer Lösung von 0,90 g (0,94 mmol) Digermen in 10 ml Dimethoxyethan wurden unter Rühren bei Raumtemperatur, 0,23 g (1,64 mmol) Diisopropyldiazabutadien gegeben und die Lösung 200 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde auf ein Volumen von ca. 2 ml eingengt und auf $-22\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Nach 12 Stunden konnten 0,40 g (33%) 1,3-Diisopropyl-2,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,3-diaza-2-germacyclopent-4-en in Form hellgelber Kristalle isoliert werden.

Fp.: 158-171 $^\circ\text{C}$

Elementaranalyse : gef. (ber.) C : 73,32% (73,67%) H : 9,97% (10,08%)
 N : 4,33% (4,52%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 0,41 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,4$ Hz)

0,92 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,4$ Hz)

1,15-1,18 (m, 12H)

1,25 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,4$ Hz)

1,31 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,4$ Hz)

1,38-1,45 (m, 12H)

2,73 (sept, 2H)

2,87 (sept, 2H)

3,71 (sept, 2H)

4,57 (sept, 2H)

6,04 (s, 2H)

6,94 (s, 2H, arom-H)

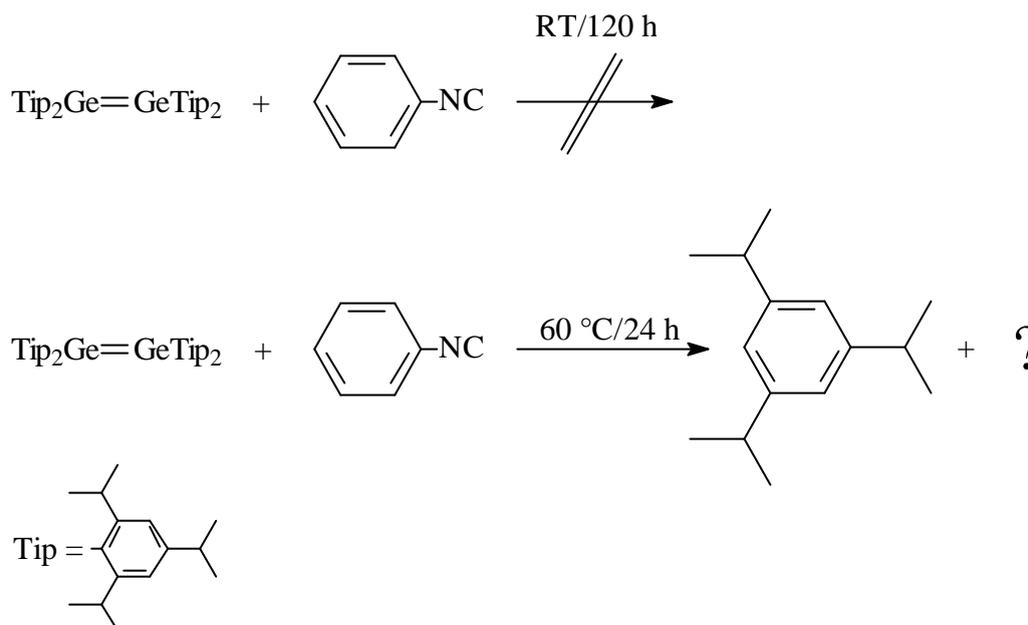
7,19 (s, 2H, arom-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] :

22,72	23,31	23,66	24,06	24,16	25,52
26,83	31,59	34,54	36,85	47,15	112,75
121,96	122,53	137,57	150,38	151,95	153,73

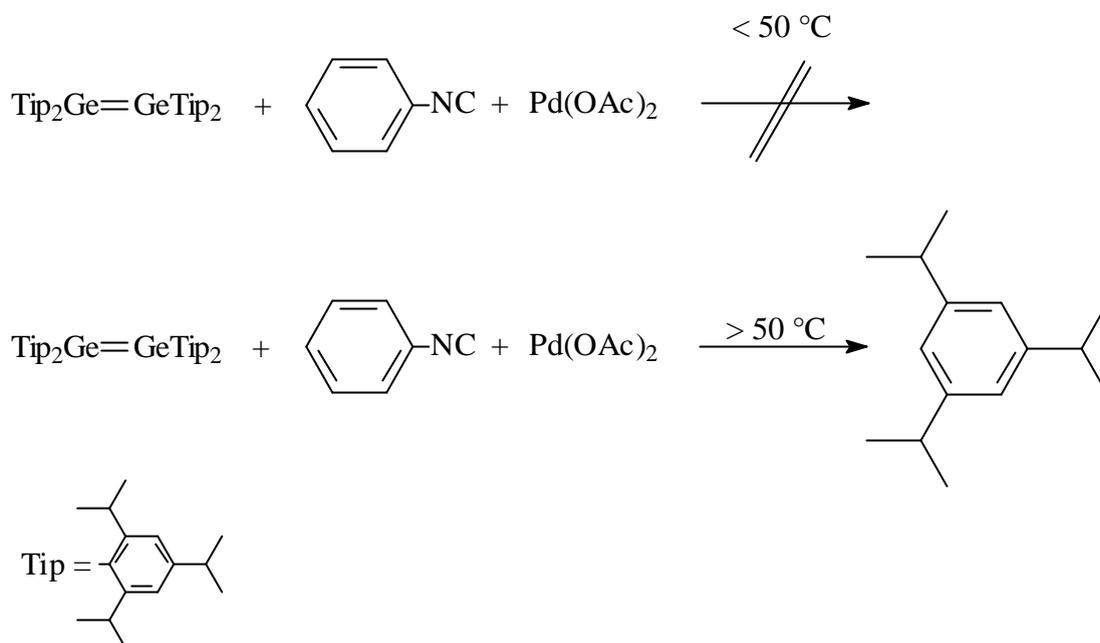
3.3.2.5 Versuchte Addition eines Isonitrils an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

3.3.2.5.1 Versuchte Addition von Phenylisonitril an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



In 5 ml Dimethoxyethan wurden 0,46 g (0,48 mmol) Digermen gelöst und bei 0 °C unter Rühren 0,06 g (0,58 mmol) Phenylisonitril zugegeben. Nachdem das Kältebad entfernt worden war, wurde 120 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1 ml der Reaktionslösung für eine NMR-spektroskopische Untersuchung entnommen. Es hatte, wie die Analyse ergab, keine Reaktion stattgefunden. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde in 5 ml Dimethoxyethan aufgenommen und unter Rühren 0,1 g (0,97 mmol) Phenylisonitril bei Raumtemperatur zugegeben. Es wurde 24 h lang auf 60 °C erhitzt. Danach waren im NMR-Spektrum nur noch die Signale von Triisopropylbenzol zu beobachten.

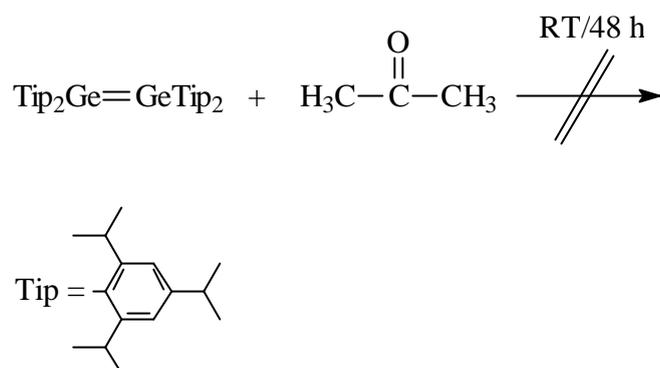
3.3.2.5.2 Versuchte Addition von Phenylisonitril an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Palladium(II)-acetat als Katalysator



Zu 0,37 g (0,39 mmol) Digermen, gelöst in 10 ml Dimethoxyethan, wurden bei Raumtemperatur unter Rühren, 0,160 g (1,55 mmol) Phenylisonitril und danach 25 mg (0,11 mmol) Palladium(II)-acetat gegeben. Nachdem 20 h bei dieser Temperatur gerührt worden war, wurde von der überstehenden Lösung ein NMR-Spektrum aufgenommen. Es konnten beide Edukte, nicht jedoch ein neues Produkt nachgewiesen werden. Es folgte ein Erhitzen auf $45\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Zeitdauer von 18 h. Nun traten im NMR-Spektrum neben dem Digermen und geringen Mengen von Isonitril auch verstärkt Signale von Triisopropylbenzol auf. Bei noch höherer Temperatur war, ähnlich wie bei der nichtkatalysierten Reaktion, die Bildung des freien Aromaten die dominierende Reaktion.

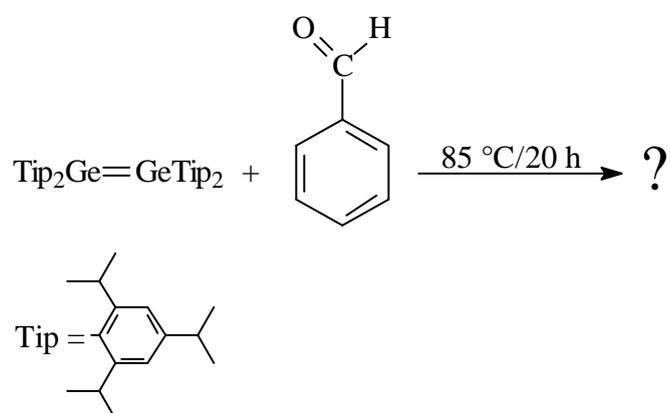
3.3.2.6 Addition von Carbonylverbindungen an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen

3.3.2.6.1 Versuchte Addition von Aceton an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen



In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 0,53 g (0,55 mmol) Digermen in 5 ml Dimethoxyethan vorgelegt und bei einer Temperatur von 0 °C unter Rühren 0,5 ml (6,8 mmol) Aceton zugegeben. Nach dem Entfernen des Kältebades wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle bis 50 °C/0,05 mbar flüchtigen Komponenten entfernt. Zurück blieb, wie eine NMR-Analyse zeigte, reines Digermen.

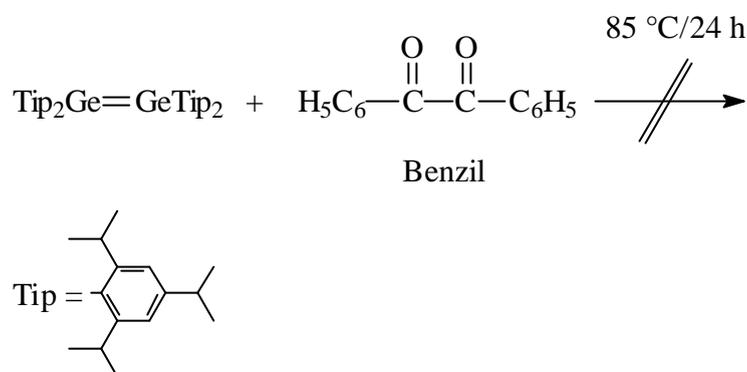
3.3.2.6.2 Versuchte Addition von Benzaldehyd an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen



Eine Lösung von 0,53 g (0,55 mmol) Digermen in 5 ml Dimethoxyethan wurde bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0,056 ml (0,55 mmol) frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt. Die Reaktionslösung wurde 20 h auf 40 °C erhitzt und anschließend NMR-

spektroskopisch untersucht. Beide Edukte lagen unverändert in der Lösung vor. Die nach 20 h Erhitzen unter Rückfluss erneut durchgeführte NMR-spektroskopische Analyse der Lösung ergab, dass Digermen und Benzaldehyd vollständig abreagiert hatten und dass ein beträchtlicher Anteil an Triisopropylbenzol entstanden war. Möglicherweise ist das Vorhandensein dieses Nebenproduktes dafür verantwortlich, dass alle Versuche, eine Kristallisation zu erzielen, ergebnislos blieben.

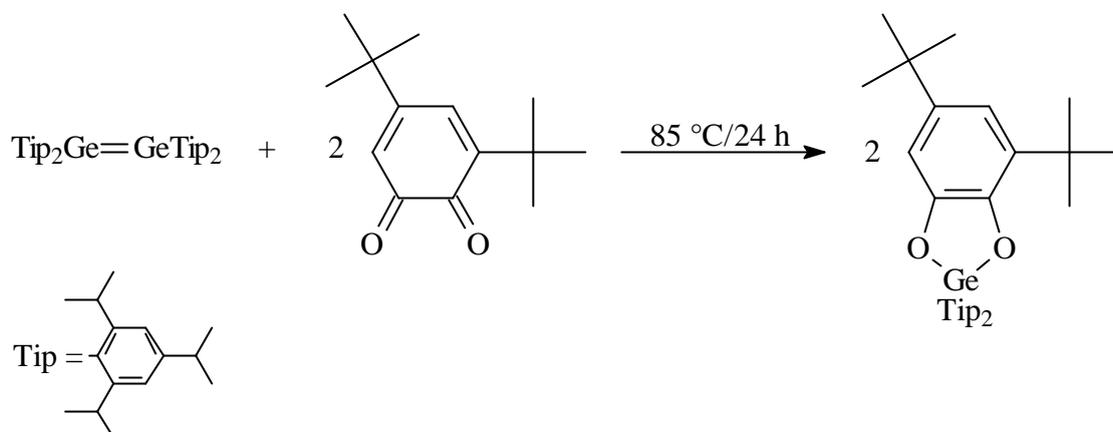
3.3.2.6.3 Versuchte Addition von Benzil an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



In 5 ml Dimethoxyethan wurden 0,53 g (0,55 mmol) Digermen vorgelegt und bei einer Temperatur von $-5\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren 0,12 g (0,57 mmol) Benzil, gelöst in 2 ml Dimethoxyethan, zutropft. Nach dem Entfernen des Kältebades wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Da eine anschließend durchgeführte NMR-Analyse ergab, dass keine Reaktion stattgefunden hatte, wurde die Lösung 24 h auf $85\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Auch danach waren im NMR-Spektrum nur die Signale von Benzil und Digermen zu beobachten. Bei den darauffolgenden Versuchen, das Digermen und Benzil miteinander umzusetzen, wurde Benzil im deutlichen Überschuss eingesetzt. Hier konnte zwar bei entsprechend langer Reaktionsdauer bei DME- Siedetemperatur tatsächlich eine Reaktion festgestellt werden, es ergab sich jedoch das Problem, dass bei Kristallisationsversuchen wiederholt Benzil ausfiel. Der $m/z = 690,6$ Peak im Massenspektrum deutete darauf hin, dass ein Germylen-Benzil Addukt entstanden war.

MS(CI, Isobutan): m/z (%): 690,6 (100), $[\text{MH}]^+$

3.3.2.6.4 Addition von 3,5-Di-*tert*-butyl-*ortho*-benzoquinon an Tetrakis-(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



Es wurden 0,40 g (0,42 mmol) Digermen in 5 ml Dimethoxyethan vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur 0,18 g (0,82 mmol) des Chinons hinzugegeben. Nachdem die Reaktionslösung 24 h unter Rückfluss erhitzt worden war, wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 15 ml *n*-Hexan extrahiert. Die Hexanlösung wurde, um Schliff fett bzw. Nebenprodukte abzutrennen, über Kieselgur (ca. 5 cm) filtriert. Anschließend wurde bis auf ein Volumen von 3 ml eingengt. Abkühlen auf $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte 0,28 g (48%) 4,6-Di-*tert*-butyl-2,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,3-dioxa-2-germaindan in Form farbloser Kristalle.

Fp.: 102-106 $^{\circ}\text{C}$

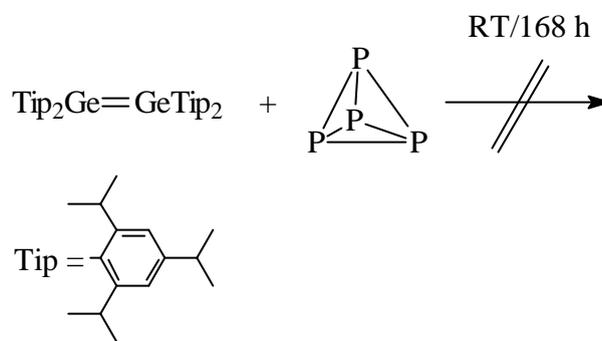
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] : 1,12 (d, 12H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)
 1,18 (d, 12H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)
 1,20 (d, 12H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)
 1,32 (s, 9H)
 1,59 (s, 9H)
 2,69 (sept, 2H)
 3,87 (sept, 4H)
 7,02 (s, 1H, arom-H)
 7,09 (s, 4H, arom-H)
 7,28 (s, 1H, arom-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] : 23,41 24,32 24,55 29,71

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] :	31,51	34,15	34,60	97,27
	109,60	113,56	121,78	132,64
	134,20	141,51	150,28	151,81
	153,46			

Elementaranalyse : gef. (ber.) C : 75,31% (75,55%) H : 9,56% (9,51%)

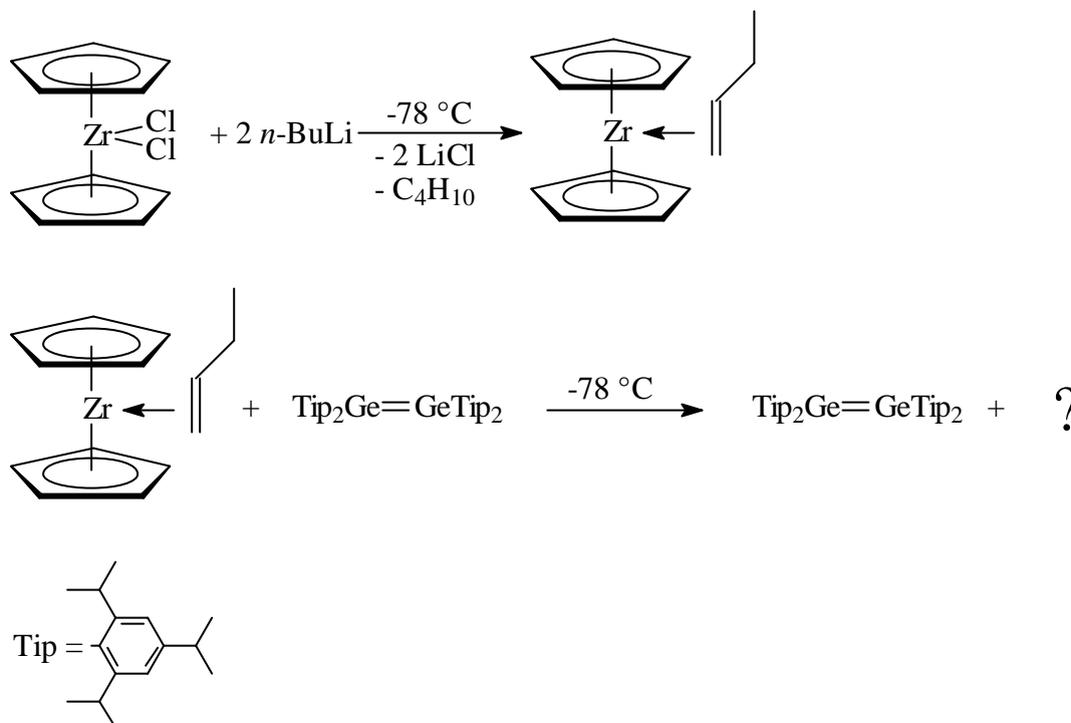
3.3.2.7 Versuchte Addition von weißem Phosphor an Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



0,13 g (4,2 mmol) Phosphor wurden in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und unter Rühren bei Raumtemperatur 1 g (1,04 mmol) Digermen in 15 ml *n*-Hexan zugegeben. Nachdem 168 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde der Phosphor abfiltriert und vom Filtrat wurden ein Protonenspektrum und ein $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. In dem Phosphorspektrum waren keine Signale, in dem Protonenspektrum nur die Signale des Digermens erkennbar. Es hatte offensichtlich keine Reaktion stattgefunden.

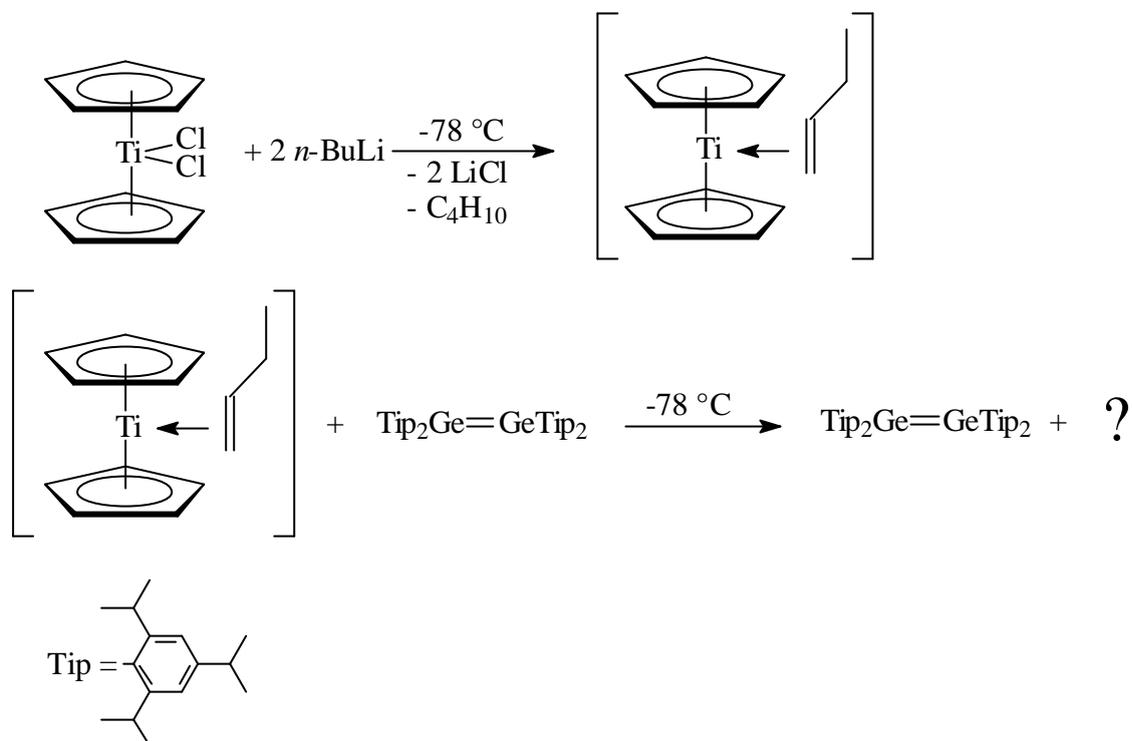
3.3.2.8 Versuchte Bildung von Metalladigermiranen

3.3.2.8.1 Umsetzung eines Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(II)-Synthons mit Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



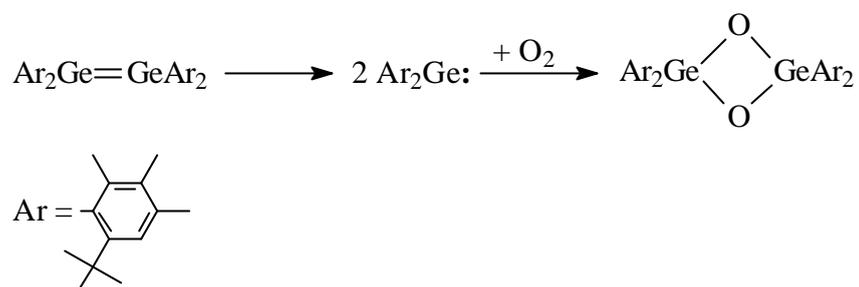
Zu 0,3 g (1,03 mmol) Dichlorbis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium in 60 ml Tetrahydrofuran wurden unter Rühren bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Spritze 1,3 ml einer 1,6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium (2,08 mmol) in *n*-Hexan gegeben. Anschließend wurde 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wobei die Lösung eine schwachgelbe Farbe annahm. Bei derselben Temperatur wurde danach eine Lösung von 1,1 g (1,15 mmol) Digermen in 20 ml Dimethoxyethan zugegeben. Nun trat die für Digermene typische gelbe Farbe auf. Man rührte nach erfolgter Zugabe 90 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und entfernte dann das Kältebad. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Es konnte kein dominantes Signal im typischen Bereich für Cyclopentadienylprotonen ausgemacht werden. Nachdem alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt worden waren, lag laut NMR-spektroskopischer Untersuchung lediglich unumgesetztes Digermen vor.

3.3.2.8.2 Umsetzung eines Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titanium(II)-Synthons mit Tetra-
kis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



Zu 0,236 g (0,95 mmol) Dichlorbis(η^5 -cyclopentadienyl)titanium in 35 ml Tetrahydrofuran wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren mit einer Spritze 1,2 ml einer 1,6 molaren Lösung von n -Butyllithium (1,92 mmol) in n -Hexan gegeben. Anschließend wurde 90 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Bei derselben Temperatur wurde danach eine Lösung von 1,0 g (1,04 mmol) Digermen in 20 ml Dimethoxyethan zugetropft. Nun trat die für Digermene typische gelbe Farbe auf. Es wurde nach Beendigung der Zugabe 60 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend 2h bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Danach wurde in einem Zeitraum von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 16 h Rühren bei dieser Temperatur wurde die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Es konnte kein dominantes Signal im typischen Bereich für Cyclopentadienylprotonen ausgemacht werden. Nachdem alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt worden waren, zeigte die NMR-spektroskopische Untersuchung lediglich unumgesetztes Digermen an.

3.3.2.9 Umsetzung von Tetrakis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen mit Sauerstoff⁴⁶



Über Phosphorpentoxid getrockneter Sauerstoff wurde in eine Lösung von 0,32 g (0,38 mmol) Digermen in 25 ml Toluol bei Raumtemperatur geleitet, bis die zuvor orangerote Lösung farblos war. Im Anschluss daran wurde die Lösung noch 30 min gerührt, auf 5 ml eingengt und bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 0,25 g (75%) Tetrakis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)-2,4-digerma-1,3-dioxetan in Form farbloser Kristalle erhalten.

Fp.: $224\text{ }^\circ\text{C}$

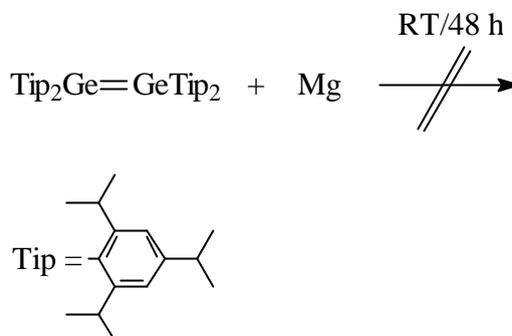
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 1,56 (s, 36H, Methyl-H)
 1,88 (s, 12H, Methyl-H)
 2,17 (s, 12H, Methyl-H)
 2,64 (s, 12H, Methyl-H)
 7,27 (s, 4H, arom-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] :

16,01	21,33	22,91	33,56	37,48
134,25	136,58	142,11	142,67	151,65

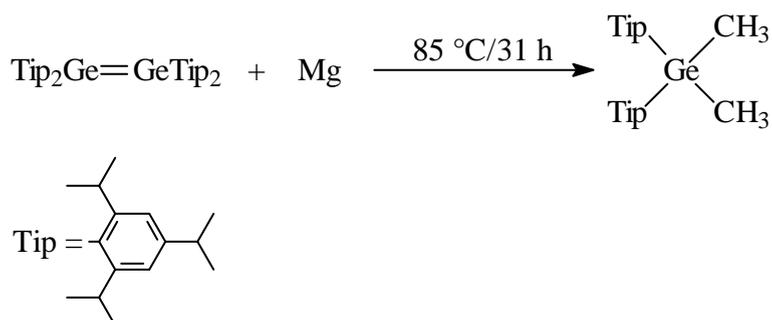
3.3.3 Metallierung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen

3.3.3.1 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Magnesium bei Raumtemperatur



Bei Raumtemperatur wurden unter Rühren 0,20 g (8,2 mmol) Magnesium zu einer Lösung von 0,92 g (0,96 mmol) Digermen in 10 ml Dimethoxyethan gegeben. Nach 24 h und nach 48 h Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass keine Reaktion stattgefunden hatte.

3.3.3.2 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Magnesium bei 85 °C



Es wurden 0,14 g (5,8 mmol) Magnesium bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von 0,5 g (0,52 mmol) Digermen in 5 ml Dimethoxyethan gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 31 h unter Rückfluss erhitzt. Im Protonenspektrum waren die Signale eines neuen Produkts und nicht mehr die des Digermens zu sehen. Abfiltrieren des Magnesiums, sowie Einengen des Filtrates auf ein Volumen von 2 ml und Abkühlen auf -18 °C lieferte 0,14 g (26%) farblose Kristalle von Dimethylbis(2,4,6-triisopropylphenyl)german, dessen Konstitution durch das ^1H -NMR-Spektrum sowie eine

Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde. Bei einer Wiederholung der Umsetzung in siedendem *n*-Hexan konnte wie auch bei der bei Raumtemperatur in Dimethoxyethan durchgeführten Umsetzung keine Reaktion festgestellt werden.

Fp.: 45 °C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] : 0,95 (s, 6H)

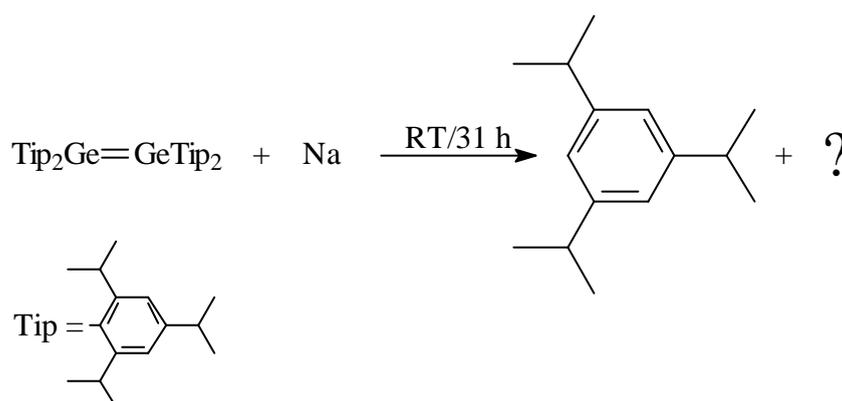
1,0-1,35 (m, 36H)

2,76 (sept, 4H)

3,50 (sept, 2H)

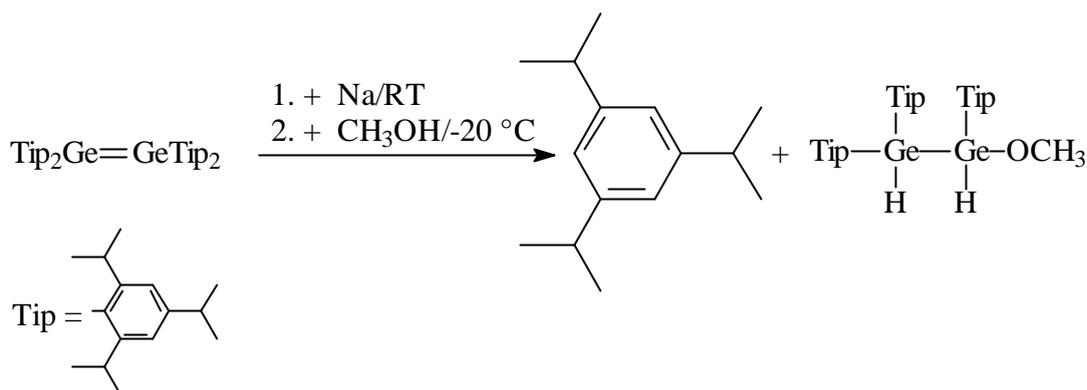
7,05 (s, 4H)

3.3.3.3 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Natrium



Bei Raumtemperatur wurden 0,6 g (0,63 mmol) Digermen in 10 ml Dimethoxyethan vorgelegt und anschließend 0,055 g (2,4 mmol) Natrium zugegeben. Dabei wurde die anfangs gelbe Lösung nach ca. 1 h zunehmend dunkler, bis sie nach 3 h völlig schwarz war. Nach 31 h Rühren wurde von dem Reaktionsgemisch ein NMR-Spektrum aufgenommen. In diesem Spektrum dominieren neben den Signalen des Dimethoxyethans vor allem die von Triisopropylbenzol. Auffallend ist hierbei, dass die Singulets von Dimethoxyethan um ca. 0,12 ppm hochfeldverschoben erscheinen.

3.3.3.4 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Natrium und Methanol



Zu 0,6 g (0,63 mmol) Digermen wurden in 10 ml Dimethoxyethan unter Rühren bei Raumtemperatur 0,055 g (2,4 mmol) Natrium gegeben. Dabei wurde die anfangs gelbe Lösung nach ca. 1 h zunehmend dunkler, bis sie nach 3 h völlig schwarz war. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur wurde auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 1 ml (24,7 mmol) Methanol zugegeben. Das Gemisch wurde während der Methanolzugabe deutlich heller und gegen Ende der Zugabe war es vollständig farblos. Das Kältebad wurde entfernt, das Gemisch noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt und alle bis $40\text{ }^\circ\text{C}/0,05\text{ mbar}$ flüchtigen Bestandteile entfernt. Zurück blieb ein farbloses Öl, das nach der NMR-Analyse neben Triisopropylbenzol möglicherweise 1-Methoxy-1,2,2-tris(2,4,6-triisopropylphenyl)digerman enthält. Alle Versuche, das Digerman zu kristallisieren, verliefen erfolglos.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm]: 0,89 (d, 6H, $^3J = 6,6\text{ Hz}$)

1,05 (d, 6H, $^3J = 6,6\text{ Hz}$)

1,1-1,32 (m, 42H, überlappt mit dem Tip-H Signal)

2,65-2,9 (m, überlappt mit dem Tip-H Signal)

3,35-3,52 (m, 3H)

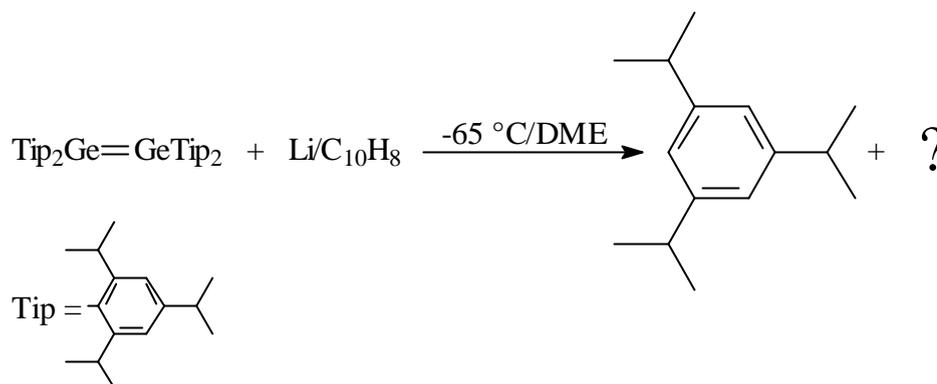
3,66 (s, 3H, OCH_3)

5,97 (d, 1H, Ge-H, $^3J = 7,6\text{ Hz}$)

6,70 (d, 1H, Ge-H, $^3J = 7,6\text{ Hz}$)

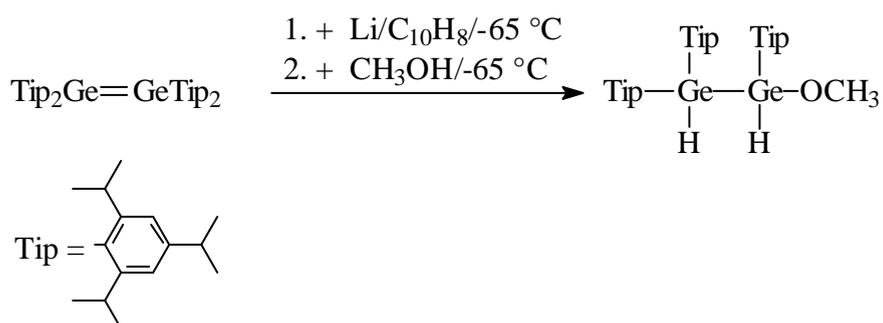
7,0-7,1 (m, 6H, arom-H)

3.3.3.5 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/Lithium



In 8 ml Dimethoxyethan wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 37 mg Lithium (5,3 mmol) und 0,69 g (5,4 mmol) Naphthalin suspendiert. Die Suspension nahm rasch eine dunkelgrüne Farbe an. Das Gemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf eine Temperatur von $-65\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde unter Rühren eine Lösung von 1g (1,04 mmol) Digermen in 8 ml Dimethoxyethan tropfenweise zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 10 min bei $-65\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch in einem Zeitraum von 90 min unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Von der Lösung wurden ein ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen. In beiden Spektren dominieren die Signale von Naphthalin, Dimethoxyethan und von Triisopropylbenzol. Alle bis $65\text{ }^\circ\text{C}/0,05\text{ mbar}$ flüchtigen Komponenten wurden im Folgenden entfernt und der dunkelrote Rückstand mit ca. 20 ml Dimethoxyethan extrahiert. Es gelang nicht, aus der Dimethoxyethanlösung einen Feststoff bzw. Kristalle zu erhalten.

3.3.3.6 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/Lithium und Methanol



In 8 ml Dimethoxyethan wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 37 mg Lithium (5,3 mmol) und 0,69 g (5,4 mmol) Naphthalin suspendiert. Die Suspension nahm rasch eine dunkelgrüne Farbe an. Das Gemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf eine Temperatur von ca. $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur gab man unter Rühren eine Lösung von 1,0 g (1,04 mmol) Digermen in 8 ml Dimethoxyethan tropfenweise hinzu, rührte noch 10 min und tropfte 0,6 ml (14,8 mmol) Methanol hinzu. Das Gemisch wurde während der Methanolzugabe deutlich heller und war gegen Ende vollständig farblos. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht, weitere 3 h gerührt und anschließend alle bis $40\text{ }^{\circ}\text{C}/0,05\text{ mbar}$ flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wurde in ca. 12 ml n-Hexan aufgenommen. Einengen auf ein Volumen von 3 ml und Abkühlen auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergab nach 18 Monaten 0,22 g (27%) 1-Methoxy-1,2,2-tris(2,4,6-triisopropylphenyl)digerman in Form farbloser Kristalle.

Fp.: $72\text{-}78\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 0,70 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)

0,78-0,95 (m, 18H)

1,01 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)

1,04 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)

1,18-1,6 (m, 18H)

2,74-2,9 (m, 4H)

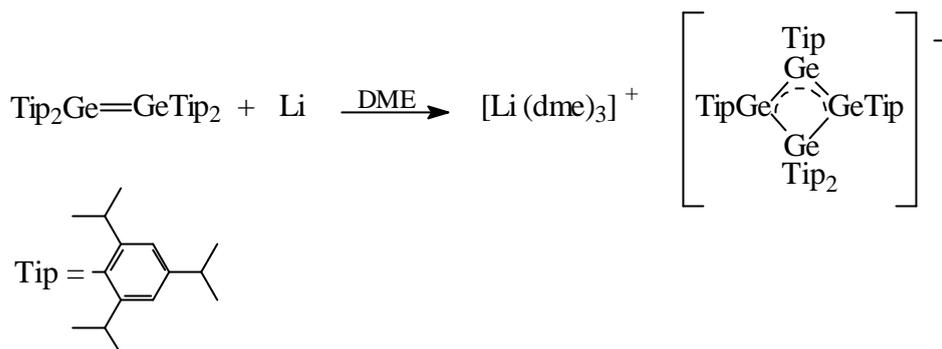
3,0-3,3 (m, 5H)

3,63 (s, 3H, OCH_3)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 5,56 (d, 1H, Ge-H)

6,43 (d, 1H, Ge-H)

6,82-6,95 (m, 6H, arom-H)

3.3.3.7 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium

In einer Lösung von 0,275 g (0,29 mmol) Digermen in 15 ml Dimethoxyethan wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 25 mg (3,6 mmol) Lithium suspendiert. Das anfangs intensiv gelbe Gemisch wurde nach Zugabe des Lithiumpulvers langsam dunkler. Nach Beendigung der Lithiumzugabe wurde bei Raumtemperatur weiter gerührt und dabei der Farbverlauf beobachtet. Nach 2 h Reaktionszeit war das Gemisch zunächst vollständig schwarz. Nach weiteren 2 h war ein Farbumschlag nach rot feststellbar. Acht h nach Zugabe des Lithiumpulvers wurden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Filtrat auf ein Volumen von ca. 3 ml eingengt. Abkühlen auf $-22\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte nach mehreren Monaten 0,052 g (23%) der Cyclotetragermenverbindung in Form tief roter Kristalle. Aufgrund seiner Unlöslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln, gelang es nicht, die NMR-spektroskopischen Daten zu ermitteln.

Fp.: 149-152 $^\circ\text{C}$

Elementaranalyse der Umsetzung vom 20.07.2000 : gef. (ber.) C : 68,58% (65,95%)

H : 8,96% (9,22%)

berechnet für $[\text{Li}^+(\text{dme})_3][\text{Ge}_4\text{Tip}_5]^-$

Elementaranalyse der Umsetzung vom 04.02.2000 : gef. (ber.) C : 68,62% (65,95%)

H : 9,05% (9,22%)

berechnet für $[\text{Li}^+(\text{dme})_3][\text{Ge}_4\text{Tip}_5]^-$

Elementaranalyse der Umsetzung vom 20.07.2000 : gef. (ber.) C : 68,58% (68,55%)

H : 8,96% (8,82%)

berechnet für $\text{Li}^+[\text{Ge}_4\text{Tip}_5]^-$

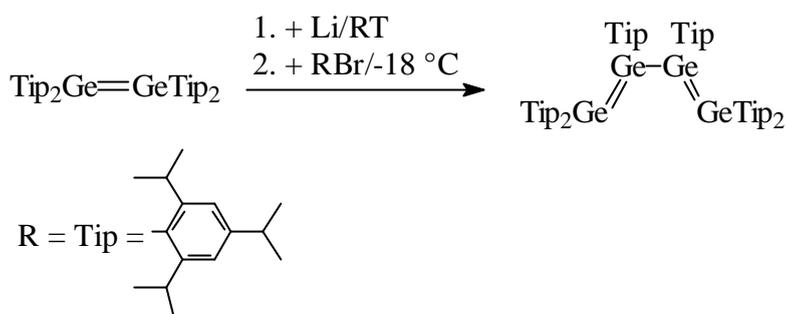
Elementaranalyse der Umsetzung vom 04.02.2000 : gef. (ber.) C : 68,62% (68,55%)

H : 9,05% (8,82%)

berechnet für $\text{Li}^+[\text{Ge}_4\text{Tip}_5]^-$

3.3.4 Synthese des ersten Tetragermabuta-1,3-diens

3.3.4.1 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium und 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol



Zu einer Lösung von 1,23 g (1,28 mmol) Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen in 70 ml Dimethoxyethan wurden unter Rühren bei Raumtemperatur, 0,10 g (14,4 mmol) Lithiumpulver gegeben und das zunächst schwarze, später rote Gemisch 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Anteile wurden abfiltriert und die verbleibende Lösung bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0,22 g (0,78 mmol) 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol versetzt. Die Lösung wurde innerhalb von 10 h auf Raumtemperatur aufgetaut, Dimethoxyethan im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit ca. 10 ml *n*-Hexan extrahiert. Einengen der erhaltenen *n*-Hexanlösung auf ein Volumen von 3 ml und Abkühlen auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ergab 0,103 g (11%) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)tetragermabuta-1,3-dien als grünschwärze Kristalle.

Fp.: 175-182 $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): δ [ppm]: 0,02-0,1 (m, 6H)

0,19 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)

0,29 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)

0,35 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)

1,05-1,17 (m, 48H)

1,21 (d, 12H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)

1,42 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)

1,51 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6\text{ Hz}$)

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): δ [ppm]: 1,56 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz)
1,60 (d, 6H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz)
2,70 (sept, 4H)
2,75 (sept, 2H)
2,84 (sept, 2H)
3,09 (sept, 2H)
3,24 (sept, 2H)
3,35 (sept, 2H)
4,11 (sept, 2H)
4,27 (sept, 2H)
6,55 (s, 2H, arom-H)
6,76 (s, 2H, arom-H)
6,78 (s, 2H, arom-H)
6,80 (s, 2H, arom-H)
6,94 (s, 2H, arom-H)
7,11 (s, 2H, arom-H)

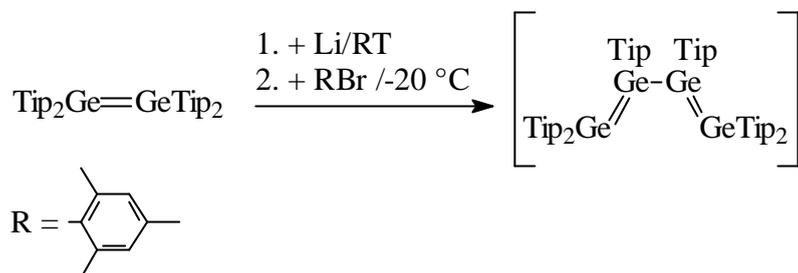
$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): δ [ppm] :

14,39	23,49	23,93	24,11	24,20	24,28
24,36	24,51	27,07	32,51	34,99	35,04
35,27	35,39	37,99	39,93	122,14	122,33
122,64	122,76	123,52	123,69	142,00	144,52
148,05	149,41	150,47	151,21	152,45	153,58
154,12	154,59				

Elementaranalyse : gef. (ber.) C : 71,30% (71,56%) H : 9,03% (9,21%)

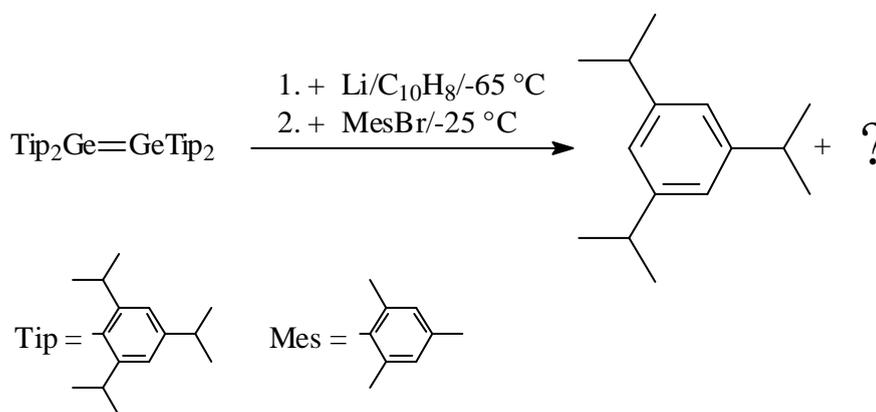
UV-Vis (*n*-Hexan) : $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 405$ nm (10450), 560 nm (12750)

3.3.4.2 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium und Mesitylbromid



Zu einer Lösung von 0,83 g (0,87 mmol) Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen in 50 ml Dimethoxyethan wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 0,067 g (9,6 mmol) Lithiumpulver gegeben und das zunächst schwarze, später rote Gemisch 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Anteile wurden abfiltriert und die verbleibende Lösung bei -20°C mit 0,132 g (0,66 mmol) Mesitylbromid versetzt. Die Lösung wurde innerhalb von 16 h auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend aus der Reaktionslösung ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erstellt, dessen Signale identisch waren mit denen von Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)tetragermabuta-1,3-dien. Neben dem Lösungsmittel wurden alle bis $30^\circ\text{C}/0,05$ mbar flüchtigen Komponenten entfernt und der Rückstand mit ca. 20 ml *n*-Hexan extrahiert. Aus der Hexanlösung konnte trotz intensiver Bemühungen kein Feststoff isoliert werden.

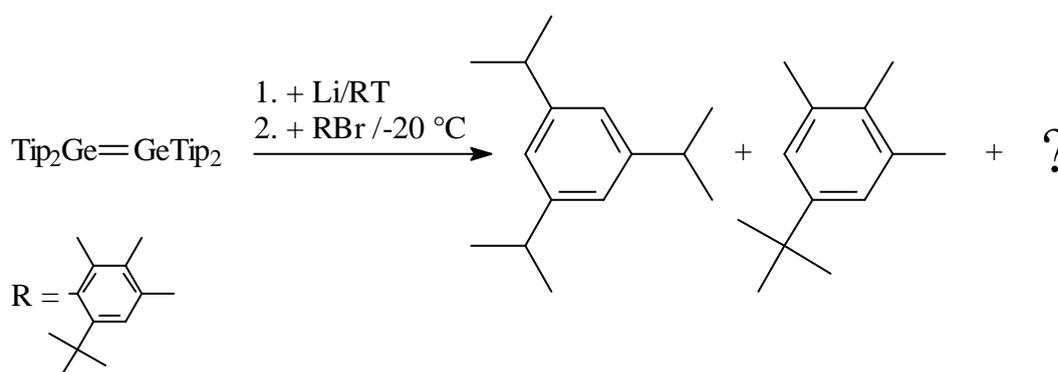
3.3.4.3 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/Lithium und einem Überschuss an Mesitylbromid



In 20 ml Dimethoxyethan wurden bei Raumtemperatur unter Rühren, 20 mg Lithium (2,8 mmol) und 0,36 g (2,8 mmol) Naphthalin suspendiert. Die Suspension nahm rasch eine dunkelgrüne Farbe an. Das Gemisch wurde 14 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf eine Temperatur von ca. $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur gab man unter Rühren eine Lösung von 1,0 g (1,04 mmol) Digermen in 10 ml Dimethoxyethan tropfenweise hinzu, rührte noch 10 min und ließ das Gemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Nach erneuter Abkühlung auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden unter Rühren 0,33 g (1,66 mmol) Mesitylbromid zugetropft. Von der Reaktionslösung wurden ein ^1H - und ein ^{13}C -NMR Spektrum aufgenommen. In beiden Spektren dominierten die Signale von Naphthalin, Dimethoxyethan und Triisopropylbenzol. Dimethoxyethan und alle bis $70\text{ }^{\circ}\text{C}/0,05\text{ mbar}$ flüchtigen Bestandteile wurden abdestilliert und der Rückstand mit 10 ml *n*-Hexan extrahiert. Es scheiterten alle Versuche, aus der Hexanlösung einen Feststoff zu isolieren.

3.3.5 Untersuchungen zur Weiterreaktion eines lithiierten Digermens

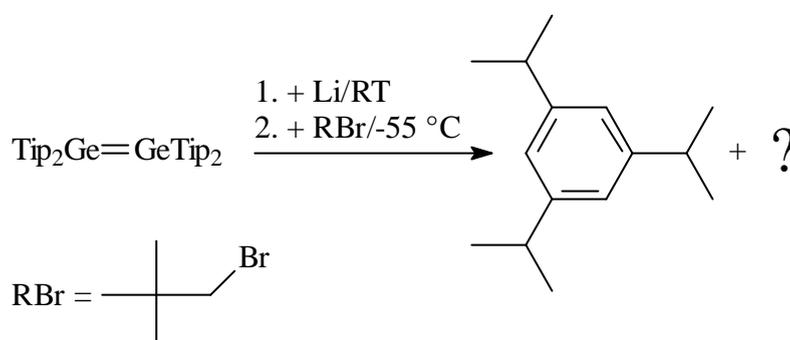
3.3.5.1 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Lithium und 1-Brom-2-tert-butyl-4,5,6-trimethylbenzol



In 15 ml Dimethoxyethan wurden 0,30 g (0,31 mmol) Digermen gelöst und anschließend bei Raumtemperatur unter Rühren 23 mg (3,3 mmol) Lithiumpulver zugegeben. Nachdem 3 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden unlösliche Komponenten abfiltriert. Das Filtrat wurde dann auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und eine Lösung von 43 mg (0,17 mmol) Arylhalogenid in 0,6 ml Dimethoxyethan zugetropft. Das Kältebad wurde entfernt und die grüne Reaktionslösung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die NMR-Analyse zeigte, dass wie bei der Reaktion mit Neopentylbromid hauptsächlich Triisopropylbenzol entstanden

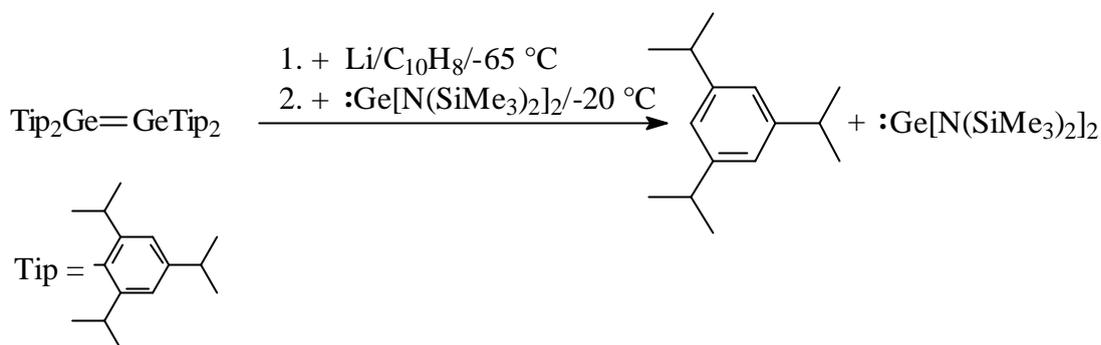
war. Neben dem Lösungsmittel war auch 1-*tert*-Butyl-3,4,5-trimethylbenzol nachzuweisen. Bei dem farblosen Feststoff, der beim Einengen der Reaktionslösung ausfiel, handelte es sich, wie eine Analyse zeigte, um Lithiumbromid. Das Lösungsmittel und alle bis 30 °C/0,05 mbar flüchtigen Komponenten wurden abgezogen und der Rückstand mit ca. 10 ml *n*-Hexan extrahiert. Alle Versuche, einen Feststoff zu isolieren, blieben erfolglos.

3.3.5.2 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermien mit Lithium und 1-Brom-2,2-dimethylpropan



In einer Lösung von 0,25 g (0,26 mmol) Digermien in 12 ml Dimethoxyethan wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 35 mg (5 mmol) Lithiumpulver suspendiert. Das zunächst schwarze, später rote Gemisch wurde 3 h gerührt. Unlösliche Anteile wurden abfiltriert und die verbleibende Lösung bei $-55\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0,036 g (0,24 mmol) 1-Brom-2,2-dimethylpropan versetzt. Die dunkelgrüne Lösung wurde innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Es konnte neben Dimethoxyethan nur Triisopropylbenzol nachgewiesen werden. Das Lösungsmittel und alle bis 30 °C/0,05 mbar flüchtigen Komponenten wurden abgezogen und der Rückstand mit ca. 10 ml *n*-Hexan extrahiert. Alle Versuche, aus dem Extrakt einen Feststoff zu isolieren, misslangen.

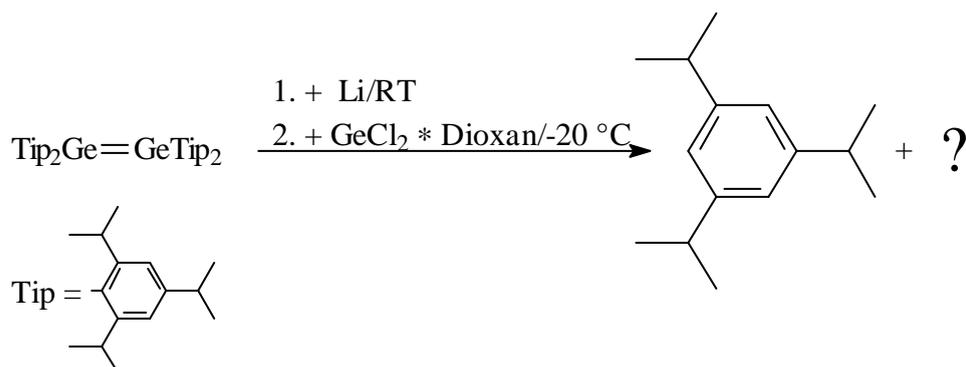
3.3.5.3 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/
Lithium und Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II)



In 20 ml Dimethoxyethan wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 38 mg Lithium (5,5 mmol) und 0,72 g (5,6 mmol) Naphthalin suspendiert. Das Gemisch wurde 14 h bei Raumtemperatur gerührt, auf eine Temperatur von ca. $-65\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und unter Rühren eine Lösung von 2,1 g (2,2 mmol) Digermen in 20 ml Dimethoxyethan tropfenweise hinzugefügt. Es wurde noch 10 min bei $-65\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, das Kältebad entfernt und über einen Zeitraum von 120 min das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Es wurde anschließend wieder auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, und unter Rühren wurden 1,53 g (3,9 mmol) Germanium(II)-amid, gelöst in 20 ml Dimethoxyethan, langsam zutropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Man entnahm anschließend für eine NMR-Analyse 1 ml der Reaktionslösung. Dem NMR-Spektrum war zu entnehmen, dass das Germaniumamid keine Reaktion eingegangen war. Es dominierten die Signale von Triisopropylbenzol und von Germanium(II)-amid.

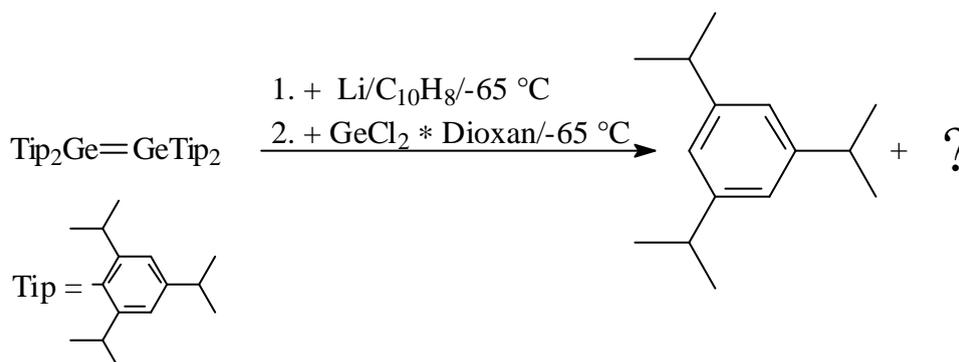
3.3.5.4 Umsetzung eines lithiierten Digermens mit Germaniumdichlorid * Dioxan

Methode A : Ohne Zusatz von Naphthalin



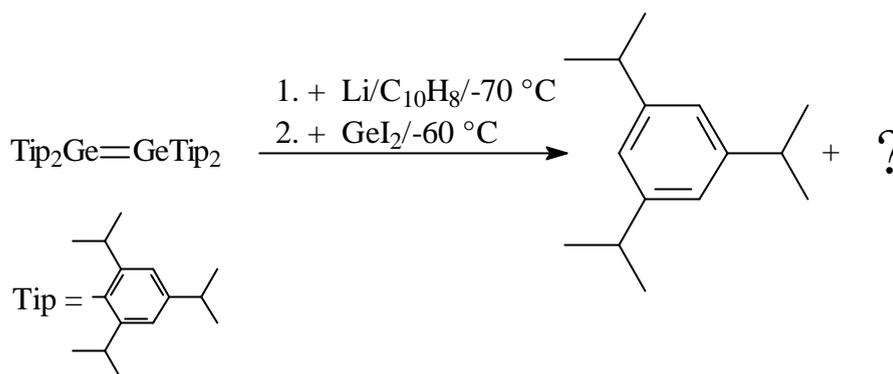
In einer Lösung von 0,43 g (0,45 mmol) Digermen in 15 ml Dimethoxyethan wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 40 mg (5,8 mmol) Lithium suspendiert. Nach Beendigung der Lithiumzugabe wurde 4 h gerührt und unlösliche Komponenten wurden abfiltriert. Das Filtrat wurde auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 0,04 g (0,17 mmol) Germaniumdichlorid * Dioxan, gelöst in 3 ml Tetrahydrofuran, zugetropft. Hierbei verschwand die für die lithiierte Spezies typische dunkelrote Farbe. Die grüne Reaktionslösung wurde innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend auf ein Volumen von 4 ml eingengt. Beim Abkühlen auf $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisierte Lithiumchlorid aus. Wie eine NMR-spektroskopische Untersuchung der überstehenden Lösung zeigte, war als Hauptprodukt Triisopropylbenzol entstanden.

Methode B : Mit Zusatz von Naphthalin



In 8 ml Dimethoxyethan wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 37 mg Lithium (5,3 mmol) und 0,69 g (5,4 mmol) Naphthalin suspendiert. Die Suspension nahm rasch eine dunkelgrüne Farbe an. Das Gemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf eine Temperatur von ca. $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur gab man unter Rühren eine Lösung von 1,0 g (1,04 mmol) Digermen in 8 ml Dimethoxyethan tropfenweise hinzu, rührte noch 10 min und ließ das Gemisch innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur kommen. Nachdem das Lösungsmittel und alle bis $50\text{ }^{\circ}\text{C}/0,05\text{ mbar}$ flüchtigen Komponenten entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit 10 ml Dimethoxyethan extrahiert und bei $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren 0,12 g (0,52 mmol) Germaniumdichlorid * Dioxan, gelöst in 5 ml Dimethoxyethan, zugetropft. Man ließ innerhalb von 1 h auftauen und entnahm zur Reaktionskontrolle 1 ml der Reaktionslösung. Wie schon bei der Umsetzung mit Germaniumdiiodid war im Protonenspektrum nur Triisopropylbenzol nachzuweisen.

3.3.5.5 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Naphthalin/ Lithium und Germaniumdiodid

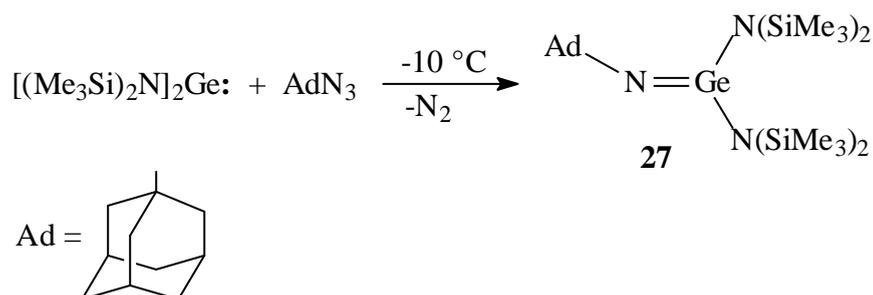


In 10 ml Dimethoxyethan wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 0,6 g (4,7 mmol) Naphthalin und 35 mg (5 mmol) Lithium suspendiert und das Gemisch 90 min gerührt. Nach Abkühlung auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine Lösung von 0,92 g (0,96 mmol) Digermen 10 ml Dimethoxyethan zugegeben. Nach dem Auftauen wurde 45 min bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel sowie alle bis $50\text{ }^\circ\text{C}/0,05\text{ mbar}$ flüchtigen Bestandteile entfernt. Zum Rückstand wurden 10 ml Dimethoxyethan gegeben, das Gemisch auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur 0,14 g (0,43 mmol) Germaniumdiodid als Feststoff zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt und aus der Reaktionslösung ein NMR-Spektrum erstellt. Es konnte außer Dimethoxyethan nur Triisopropylbenzol nachgewiesen werden.

3.3.6 Heteronukleare Doppelbindungen am Germanium

3.3.6.1 Synthese neuer Germanimine

3.3.6.1.1 Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) mit 1-Azidoadamantan



In einem 100 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, wurden 700 mg (1,8 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II), gelöst in 10 ml *n*-Hexan, vorgelegt und auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurden unter Rühren 300 mg (1,7 mmol) 1-Azidoadamantan, gelöst in 10 ml *n*-Hexan, zugetropft. In einem Zeitraum von 12 h wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Einengen auf ein Volumen von ca. 5 ml und Abkühlen auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergab 628 mg (65%) des Germanimins in Form blassgelber Kristalle.

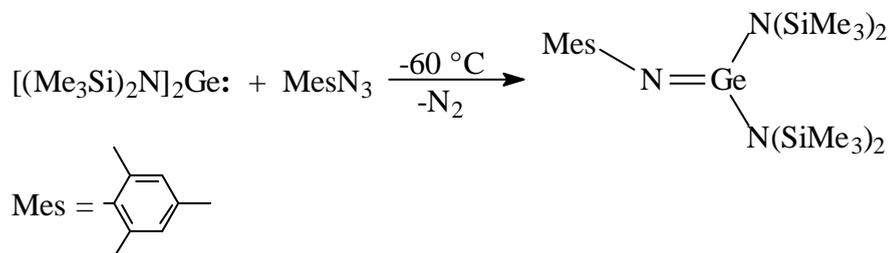
Fp.: $74\text{--}77\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] : 0,395 (s, 24H)
 0,411 (s, 9H)
 0,477 (s, 3H)
 1,45-2,25 (m, 15H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] :

2,59	3,12	3,38	4,29
5,28	5,46	5,66	6,26
6,49	7,99	8,13	30,50
30,85	30,94	31,19	36,05
36,25	36,63	36,93	46,48
47,71	50,46		

3.3.6.1.2 Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) mit Mesitylazid



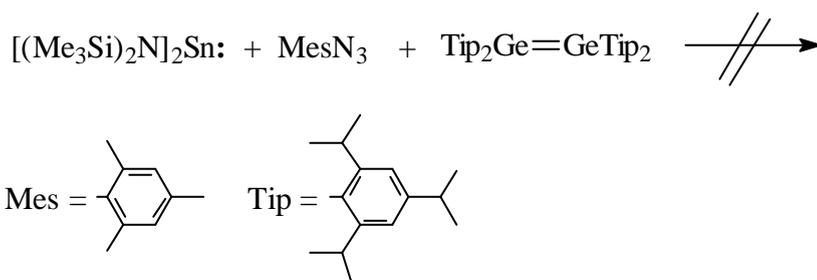
In einem 100 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, wurden 700 mg (1,8 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II), gelöst in 10 ml *n*-Hexan, vorgelegt und auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurden unter Rühren, 300 mg (1,9 mmol) Mesitylazid, gelöst in 10 ml *n*-Hexan, zugetropft. Es wurde darauf geachtet, dass die Temperatur den Wert von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht übersteigt. Nach erfolgter Zugabe wurde 30 min

bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend auf ein Volumen von ca. 10 ml eingengt. Der Reaktionskolben wurde im Kühlschrank bei einer Temperatur von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Bei dieser Temperatur wurde für eine NMR-Messung ca. 1 ml der Lösung entnommen und bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ NMR-Messungen durchgeführt. Alle Messungen zeigten, dass das Germaniumamid nahezu quantitativ und das Mesitylazid größtenteils reagiert hatte. Die Lage und die Integrationsverhältnisse der neuen Signale deuten auf die Entstehung von Mesitylgermanimin hin. Alle Versuche, einen Feststoff bzw. Kristalle zu isolieren, schlugen fehl.

$^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8): δ [ppm] : 0,244 (s, 36H, SiMe_3)
 2,26 (s, 3H, *o*- CH_3)
 2,41 (s, 6H, *p*- CH_3)
 6,90 (s, 2H, arom-H)

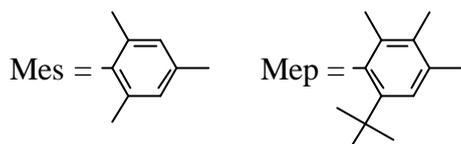
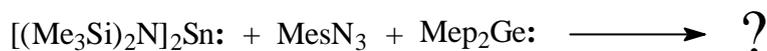
3.3.6.2 Versuche zur Bildung und Weiterreaktion instabiler Stannanimine

3.3.6.2.1 Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit Mesitylazid und Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen



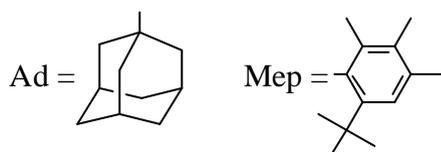
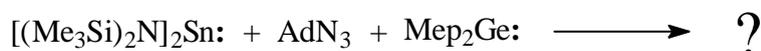
In einem 100 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, wurden 0,4 g (0,9 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II), gelöst in 10 ml *n*-Hexan, vorgelegt und unter Rühren bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 150 mg (0,9 mmol) Mesitylazid zugetropft. Nach erfolgter Zugabe tropfte man unter Rühren bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0,8 g (0,8 mmol) des Digermens, gelöst in 10 ml *n*-Hexan, hinzu. Nachdem 12 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde 1 ml der Reaktionslösung für eine NMR-Messung entnommen. In dem NMR-Spektrum waren außer den Signalen der drei Edukte keine neuen Signale zu beobachten.

3.3.6.2.2 Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit Mesitylazid und Tetrakis(2-tert-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermem



In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 0,35 g (0,8 mmol) des Zinn(II)-amids, gelöst in 7 ml Toluol, vorgelegt, auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und unter Rühren 140 mg (0,87 mmol) Mesitylazid zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wurde auf $-75\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und unter Rühren 0,34 g (0,4 mmol) des Digermens, gelöst in 15 ml Toluol, zugetropft. Man brachte die Reaktionslösung innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur. Hierbei war eine leichte Farbvertiefung von orange nach rot zu beobachten. Aus der Reaktionslösung wurde eine Probe für eine NMR-Analyse entnommen. NMR-spektroskopisch konnten das Digermem und Mesitylazid nicht mehr nachgewiesen werden, jedoch trat eine derartige Vielzahl neuer Signale auf, dass eine Aufklärung des Reaktionsgeschehens anhand eines aus der Lösung erstellten NMR-Spektrums nicht möglich war. Darüber hinaus schlugen alle Versuche, eine Kristallbildung zu erzielen, fehl.

3.3.6.2.3 Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit 1-Azido-adamantan und Tetrakis(2-tert-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermem



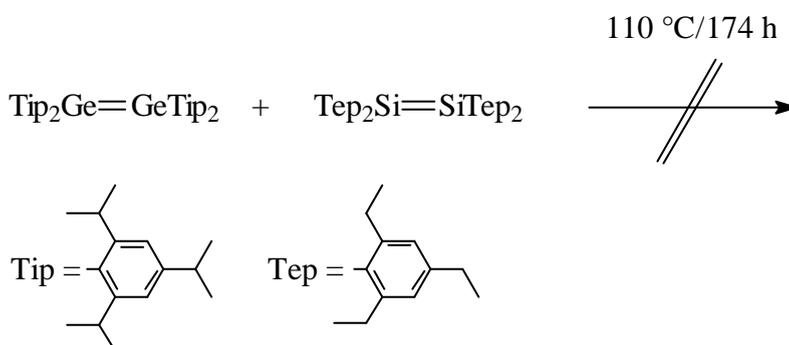
In einem 100 ml Dreihalskolben wurden in 15 ml Toluol 400 mg (0,91 mmol) Zinn(II)-amid vorgelegt und unter Rühren bei $-55\text{ }^\circ\text{C}$ 140 mg (0,79 mmol) 1-Azidoadamantan in 3 ml Toluol zugetropft. Hierbei war eine leichte Farbvertiefung von orangefarben nach orangerot zu beobachten. Im Anschluss daran wurden 0,4 g (0,47 mmol) des Digermens,

gelöst in 18 ml Toluol, bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur gebracht und anschließend mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht. Wieder konnten viele neue Signale, nicht aber die des Azids und des Digermens beobachtet werden, so dass auch hier eine Aufklärung des Reaktionsablaufs, nicht möglich war. Der Versuch, Feststoffe, bzw. Kristalle zu isolieren, blieb sowohl bei diesem Versuch als auch bei der Wiederholung in leicht abgeänderter Form erfolglos.

3.3.6.3 Untersuchungen zur Synthese von Verbindungen mit Ge-Si- und Ge-Sn-Doppelbindungen

3.3.6.3.1 Versuchte Synthese eines Germasilens

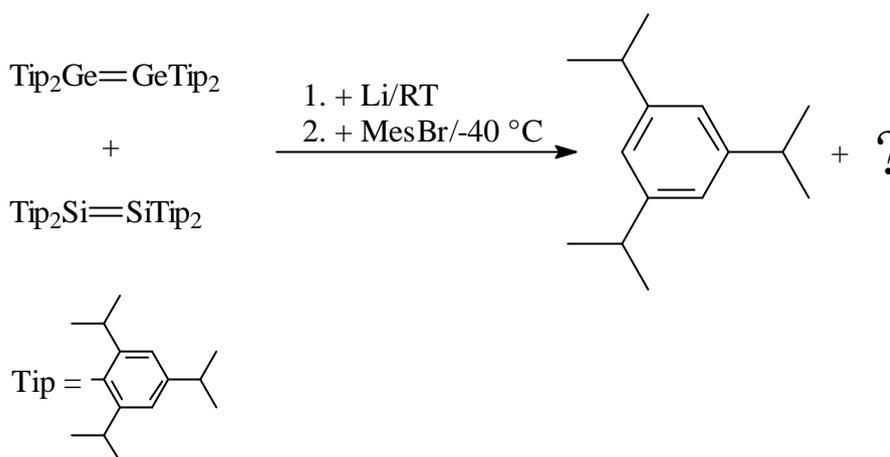
3.3.6.3.1.1 Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Tetrakis(2,4,6-triethylphenyl)disilen



In 7 ml Toluol wurden 0,48 g (0,68 mmol) Disilen und 0,64 g (0,68 mmol) Digermen gelöst und 174 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wurde ca. 1 ml für eine NMR-Analyse entnommen. Dem NMR-Spektrum war zu entnehmen, dass beide Edukte unverändert in der Lösung vorlagen.

3.3.6.3.2 Versuchte Darstellung eines Hexaaryldisiladigermabuta-1,3-diens

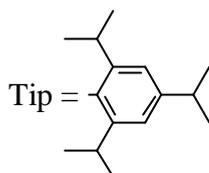
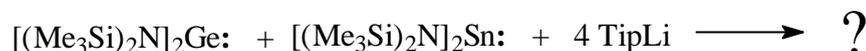
3.3.6.3.2.1 Umsetzung eines Digermen-Disilen-Gemisches mit Lithium und Mesitylbromid



Bei Raumtemperatur wurden 0,5 g (0,52 mmol) Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen und 0,48 g (0,55 mmol) Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilen zusammen in 40 ml Dimethoxyethan gelöst und unter Rühren 70 mg (10 mmol) Lithium zugegeben. Nachdem das Gemisch 3 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde abfiltriert und das Filtrat auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 0,11 g (0,55 mmol) Mesitylbromid zugegeben. Hierbei war ein Farbumschlag von tief rot nach schwarz zu beobachten. Nach beendeter Zugabe wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine Farbänderung mehr beobachtet werden konnte. In dem NMR-Spektrum, das aus der Reaktionslösung erstellt wurde, waren neben den Signalen von Triisopropylbenzol und Dimethoxyethan keine weiteren feststellbar. Durch Einengen und Abkühlen der Reaktionslösung konnte außer Lithiumbromid kein weiterer Feststoff isoliert werden.

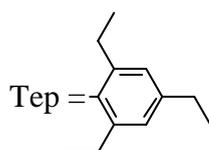
3.3.6.3.3 Versuchte Synthese eines Germastannens

3.3.6.3.3.1 Umsetzung eines Germaniumamid/Zinnamid-Gemisches mit 2,4,6-Triisopropylphenyllithium



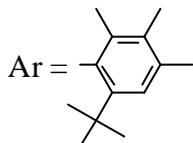
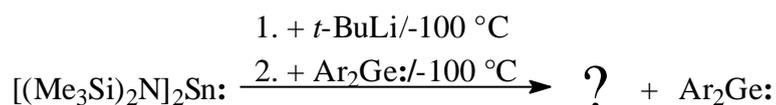
In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 0,90 g (2,05 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amido]-zinn(II) und 0,80 g (2,04 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) in 10 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur 1,8 g (8,5 mmol) 2,4,6-Triisopropylphenyllithium in 10 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Hierbei nahm die Reaktionslösung eine orange Farbe an. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde 1 ml der Reaktionslösung für die Durchführung einer NMR-Analyse entnommen. In diesem Spektrum waren neben den Signalen von Triisopropylbenzol auch Signale von neu entstandenen Produkten zu erkennen. Überraschenderweise konnten weder Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)cyclotristannan noch Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digerman in der Lösung nachgewiesen werden. Nachdem das Lösungsmittel und alle bis 70 °C/0,05 mbar flüchtigen Komponenten entfernt worden waren, wurde mit ca. 8 ml *n*-Hexan extrahiert. Wiederholtes Einengen und Abkühlen dieser Lösung führten zu keiner Kristallbildung.

3.3.6.3.3.2 Umsetzung eines Germaniumamid/Zinnamid-Gemisches mit 2,4,6-Triethylphenyllithium



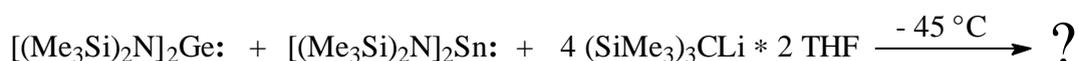
In 30 ml Tetrahydrofuran wurden 1,10 g (2,5 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) und 1,00 g (2,54 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) gelöst und unter Rühren bei 0 °C, 1,65 g (9,8 mmol) 2,4,6-Triethylphenyllithium in 17 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Hierbei nahm die Reaktionslösung eine orange Farbe an. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde 1 ml der Reaktionslösung für die Durchführung einer NMR-Analyse entnommen. NMR-spektroskopisch konnten neben Triethylbenzol auch neu entstandene Produkte nachgewiesen werden. Das Lösungsmittel und alle bis 130 °C/0,05 mbar flüchtigen Komponenten wurden entfernt und der Rückstand mit ca. 15 ml Toluol extrahiert. Wiederholtes Einengen und Abkühlen führten zu keiner Kristallbildung.

3.3.6.3.3.3 Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) mit *t*-Butyllithium und einem Digermen



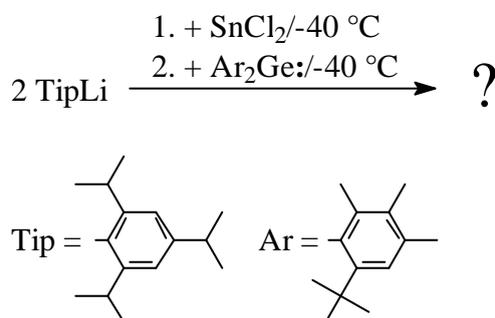
Bei -100 °C wurden 0,53 g (1,2 mmol) Zinn(II)-amid in 8 ml Toluol vorgelegt und unter Rühren 1,5 ml einer 1,6 molaren Lösung von *t*-Butyllithium (2,4 mmol) in *n*-Pentan zugetropft. Die Reaktionslösung wurde dabei zitronengelb. Man ließ 30 min bei -100 °C rühren und gab anschließend 0,51 g (0,60 mmol) Tetrakis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen in 40 ml Toluol bei der gleichen Temperatur tropfenweise hinzu. Nunmehr war ein Farbumschlag nach orange zu beobachten. Das Kältebad wurde entfernt und die Lösung anschließend noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine NMR-Analyse der Lösung zeigte, dass das Zinnamid zwar nicht mehr, das Germylen aber unverändert in der Lösung vorlag.

3.3.6.3.3.4 Umsetzung eines Germaniumamid/Zinnamid-Gemisches mit Tris(trimethylsilyl)methylithium * 2 THF



In einem 100 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, wurden 0,67 g (1,52 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) und 0,6 g (1,52 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) in 20 ml Toluol vorgelegt und unter Rühren bei einer Temperatur von $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2,3 g (6,0 mmol) Tris(trimethylsilyl)methylolithium * 2 THF in 25 ml Toluol zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und für eine Dauer von ca. 12 h gerührt. Im NMR-Spektrum waren die Signale des Germaniumamids, von Tris(trimethylsilyl)methylolithium * 2 THF und von Tris(trimethylsilyl)methan vorhanden. Weitere Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Das Lösungsmittel und alle bis $120\text{ }^{\circ}\text{C}/0,05\text{ mbar}$ flüchtigen Bestandteile wurden entfernt und der Rückstand, um eine Abtrennung von den Salzen zu erzielen, mit ca. 10 ml *n*-Hexan extrahiert. Versuche, aus der Hexanlösung einen Feststoff bzw. Kristalle zu isolieren, schlugen fehl.

3.3.6.3.3.5 Umsetzung von Zinndichlorid mit 2,4,6-Triisopropylphenyllithium und Tetrakis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)digermen

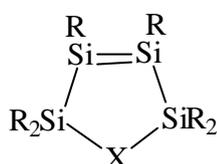


Unter Rühren wurden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0,25 g (1,32 mmol) Zinndichlorid, gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran, zu einer Lösung bestehend aus 0,59 g Triisopropylphenyllithium (2,8 mmol) in 20 ml Tetrahydrofuran getropft. Bei der Zugabe der Zinndichloridlösung nahm die Reaktionslösung sofort eine zitronengelbe Farbe an. Die Lösung wurde nach erfolgter Zugabe 30 min bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend bei der gleichen Temperatur 0,40 g (0,47 mmol) Digermen, gelöst in 25 ml Toluol, zugetropft. Die Kühlung wurde entfernt und, während die Reaktionslösung langsam Raumtemperatur erreichte, kam es zu einem Farbumschlag von orangefarben nach tiefrot. Es wurde noch fünf h bei Raumtemperatur gerührt und im Folgenden etwa 1 ml der Reaktionslösung für eine NMR-spektroskopische Untersuchung entnommen. Diese ergab, dass das Digermen in Lösung nicht mehr vorhanden war. Neben den erwarteten Signalen von Triisopropylbenzol und *tert*-

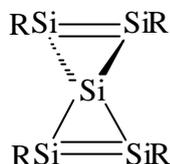
Butyltrimethylbenzol wiesen insbesondere die Multipletts bei 2,7, 2,9 3,2 und 3,6 auf gebundene Triisopropylphenylgruppen hin. Um eine Abtrennung von den Salzen zu erreichen, wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit ca. 20 ml Toluol extrahiert. Einengen auf ein Volumen von 5 ml und Abkühlen auf $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte extrem sauerstoffempfindliche, rechteckige hellgrüne Kristalle. Aufgrund ihrer geringen Größe kamen sie für eine röntgenkristallographische Strukturbestimmung nicht in Frage. Alle Anstrengungen, größere Kristalle zu erhalten bzw. genügend Festsubstanz für andere Untersuchungen zu erhalten, blieben erfolglos.

4 Zusammenfassung

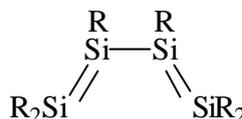
Acyclische Disilene, Moleküle mit einer Si-Si-Doppelbindung sind inzwischen in großer Zahl bekannt und die Chemie dieser Doppelbindungssysteme dürfte weitgehend aufgeklärt sein. Dagegen gelang erst kürzlich in anderen und in unserem Arbeitskreis die Synthese von Molekülen mit endocyclischen Doppelbindungen, beispielsweise **I**, und die Bildung der ersten spirocyclischen Verbindung mit zwei Si-Si-Doppelbindungen **II**. Ein weiteres Highlight lieferte Willms aus unserem Arbeitskreis mit der in guter Ausbeute erfolgten Isolierung des ersten und bisher einzigen Moleküls mit konjugierten Si-Si-Doppelbindungen **III**.



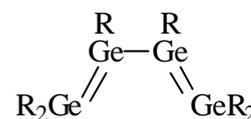
I, X = S, Se, Te



II



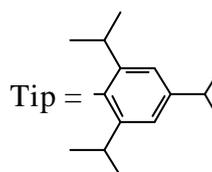
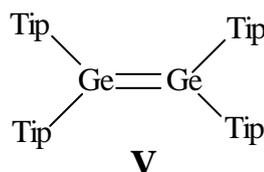
III



IV

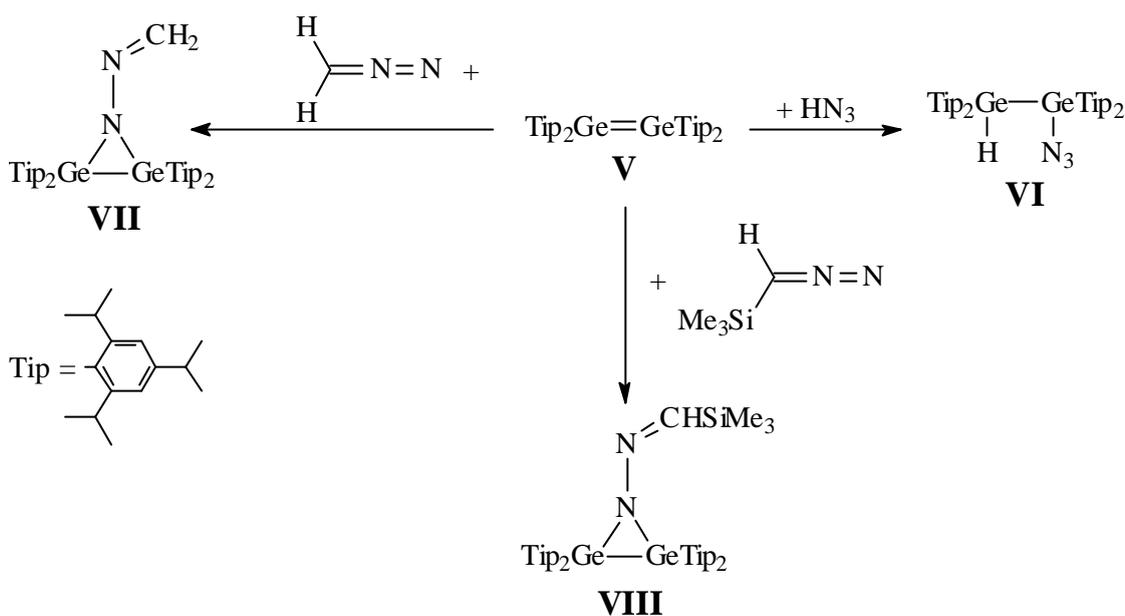
Die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit war es zu prüfen, ob eine zu **III** analoge Germaniumverbindung **IV** existenzfähig ist. Erschwert wurde dieses Vorhaben durch die im Vergleich zur Si-Si-Doppelbindung deutlich reduzierte Bindungsdissoziationsenergie der Ge-Ge-Doppelbindung und die meist nur in geringer Ausbeute ablaufende Bildung von Digermenen $R_2Ge=GeR_2$.

Durch Umsetzung eines Germanium(II)-amids mit 2,4,6-Triisopropylphenyllithium konnte bereits in der vorangegangenen Diplomarbeit ein in guter Ausbeute (66%) ablaufender Syntheseweg für das Tetraaryldigermen **V** aufgezeigt werden.

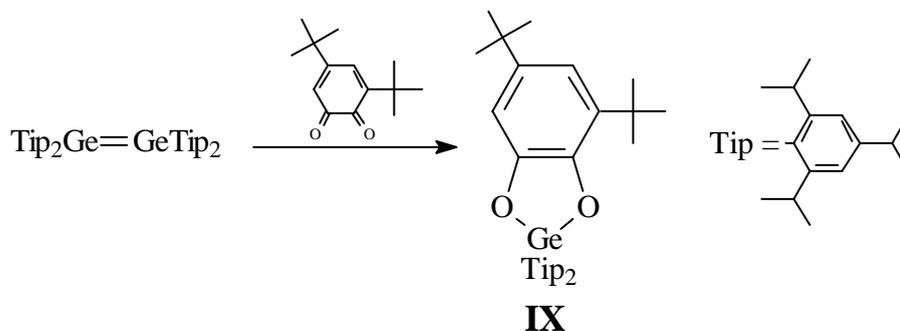


Um zu testen, ob das Digermen **V** in Lösung seine strukturelle Integrität behält, oder ob es bereits weitgehend in Germylene Tip_2Ge_2 zerfällt, wurden zahlreiche Additions- und Cycloadditionsreaktionen vorgenommen. Vermutlich wegen der hohen sterischen

Abschirmung des Digermens **V** verliefen diese jedoch meist ohne Erfolg. Dagegen führte die 1,2-Addition von Stickstoffwasserstoffsäure zum Azidodigerman **VI** und die Cycloaddition von Diazomethan und Trimethylsilyldiazomethan zu den Dreiringen **VII** und **VIII** zu einer in hoher Ausbeute ablaufenden Produktbildung. Bemerkenswert ist die Bildung der Ringe **VII** und **VIII**, da hier nicht nur im Gegensatz zu Literaturangaben erstmals [2+1] Cycloadditionsreaktionen realisiert werden konnten, sondern auch ein neues Ringsystem vollständig charakterisiert werden konnte.



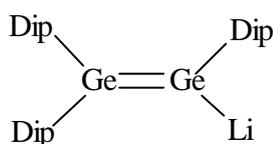
Versuche, Alkine, Carbonylverbindungen, Isonitrile, anspruchsvoll substituierte Azide und andere Diazomethanderivate bei Raumtemperatur an das Digermen zu addieren, verliefen ohne Erfolg. Im Gegensatz dazu gab es zwar bei erhöhter Temperatur Hinweise auf eine erfolgte Umsetzung mit verschiedenen Substraten, jedoch nur aus der Reaktion mit einem *ortho*-Benzochinon konnte ein [4+1] Cycloaddukt isoliert und vollständig charakterisiert werden.



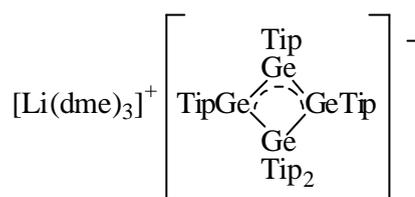
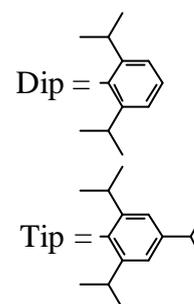
Die Entstehung des Dioxagermaindans **IX** wies erstmalig auf eine mögliche Dissoziation des Digermens **V** in Lösung in Germolenmoleküle bei Temperaturen oberhalb von 80 °C

hin. Dagegen hatten sowohl die Addition von Stickstoffwasserstoffsäure als auch die Cycloaddition von Diazomethan bzw. Trimethylsilyldiazomethan an das Digermen gezeigt, dass zumindest bei schonenden Bedingungen das Digermen auch in Lösung als Digermen vorliegt und nicht einer Dissoziation in Germylenmoleküle unterliegt. Dieses Verhalten war für die angestrebte Synthese des ersten Tetragermabuta-1,3-diens, in der die Lithiierung des Digermens zu einer Digermenyllithiumverbindung der erste Reaktionsschritt ist, eine notwendige Voraussetzung.

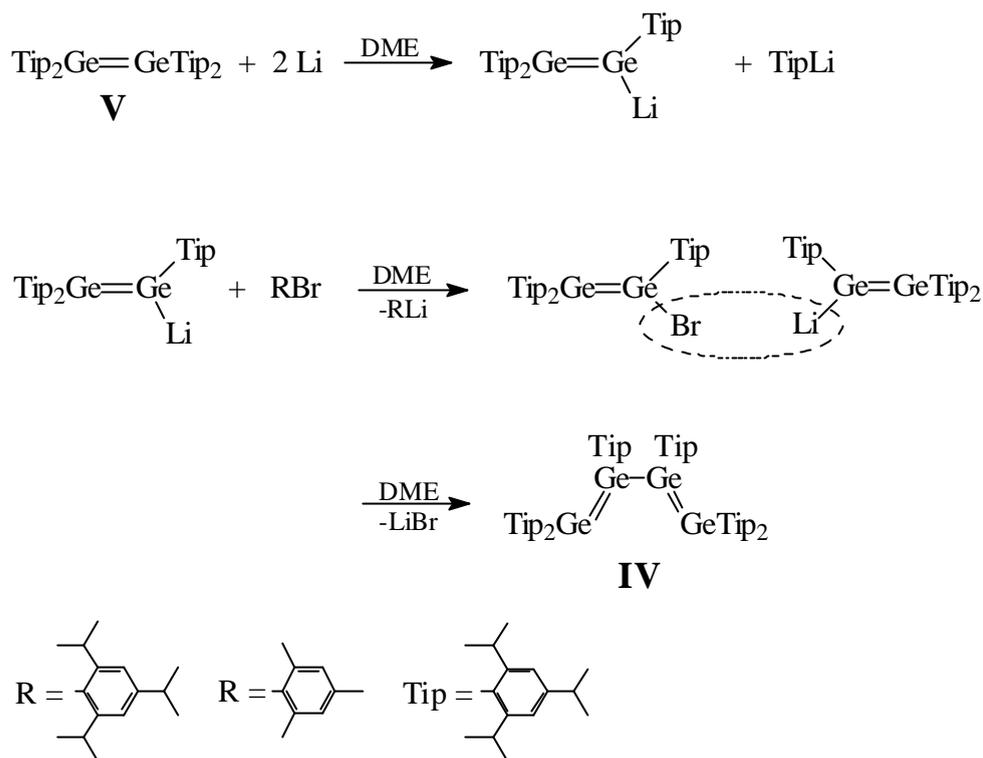
Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Willms, der aus der Reaktion eines Disilens mit Lithium kein Produkt isolieren konnte, gelang es nach vielen Versuchen, bei der Umsetzung des Digermens **V** mit Lithium einen dunkelroten Feststoff zu erhalten. Überraschenderweise war keine Digermenyllithiumspezies, wie sie von Masamune et al. bei einer ähnlichen Reaktion Ende der achtziger Jahre beobachtet worden war, entstanden, sondern die salzartige Verbindung **X**.



Masamune 1988

**X**

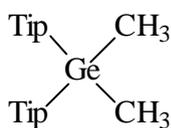
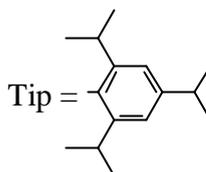
In dem Anionenteil der Verbindung **X**, dessen Konstitution nur durch die Röntgenstrukturanalyse geklärt werden konnte, bilden drei Germaniumatome innerhalb des viergliedrigen Ringes ein allylartiges System. Unklar ist bisher der Bildungsweg von **X**, der nicht nur die Spaltung von Ge-C-Bindungen in Digermen **V**, sondern auch die Knüpfung neuer Ge-Ge-Bindungen beinhaltet. Denkbar ist, dass primär eine Digermenyllithiumverbindung gebildet wird, deren Folgereaktion an der Lithiumoberfläche schließlich zu der ionischen Verbindung **X** führt. Um dieses zu verhindern, wurde bei nachfolgenden Versuchen die Kontaktzeit des Digermens an der Lithiumoberfläche in der heterogenen Reaktion reduziert. Durch nachfolgende Umsetzung mit einem Arylhalogenid konnte nach vielen Fehlversuchen tatsächlich die erste Verbindung mit konjugierten Ge-Ge-Doppelbindungen in Form grünschwarzer Kristalle, wenn auch nur in einer Ausbeute von 11%, gewonnen werden. Der vermutete Bildungsweg von **IV** ist im folgenden Formelschema wiedergegeben.



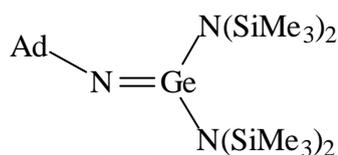
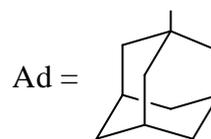
Die Röntgenstrukturanalyse sicherte nicht nur die Konstitution des ersten Vertreters einer neuen Verbindungsklasse, sondern zeigte auch einige bemerkenswerte Details auf. Das Hexaaryltetragermabuta-1,3-dien **IV** liegt nicht wie die meisten Butadiene in der *s-trans*-Form vor, sondern in der *s-cis*-Form. Der Diederwinkel für das Ge₄-Gerüst ist mit 22,5° merklich kleiner als der für die analoge Si₄-Einheit in **III** (51°). Beide Ge-Ge-Doppelbindungen zeigen eine erhebliche *trans*-Abwinkelung der Substituenten vom jeweiligen Ge=Ge-Vektor. Mit Werten oberhalb von 30° wurden hiermit die größten bisher bei Digermenen beobachteten *trans*-Pyramidalisierungen ermittelt. Den entscheidenden Hinweis für die bestehende Konjugation zwischen den Ge-Ge-Doppelbindungen lieferte das Elektronenspektrum der tief blauen Lösung von **IV** in *n*-Hexan, dessen längstwellige Absorption bei 560 nm um mehr als 100 nm gegenüber den entsprechenden Banden aller bekannten Digermene bathochrom verschoben ist.

Da sich die Untersuchungen zur Synthese des ersten Tetragermabuta-1,3-diens als außerordentlich zeitaufwendig erwiesen, wurden parallel weitere Versuche zur Metallierung des Digermens **V**, sowie auch Versuche zur Gewinnung neuer Moleküle mit heteronuklearer Germanium-Element-Mehrfachbindungen unternommen.

Alle Versuche, mit anderen Metallen z. B. Natrium oder Magnesium ein zu **X** analoges Metallierungsprodukt zu gewinnen, blieben erfolglos. Das aus der Reaktion des Digermens **V** mit Magnesium erhaltene German **XI** weist auf eine Reaktion des intermediär entstandenen Metallierungsproduktes mit dem Lösungsmittel Dimethoxyethan hin.

**XI**

Durch Umsetzung eines Germanium(II)-amids mit 1-Azidoadamantan konnte die Reihe strukturell gesicherter Germanimine um einen weiteren Vertreter bereichert werden.

**XII**

Dagegen blieben Versuche, heteronukleare Mehrfachbindungen zwischen den schwereren Elementen der Gruppe 14 darzustellen, ausnahmslos erfolglos.

Die hier vorgestellten Untersuchungen führten erstmals zur Synthese eines thermisch stabilen, allerdings sehr luftempfindlichen Moleküls mit konjugierten Ge-Ge-Doppelbindungen, das vollständig charakterisiert wurde. Die Optimierung des Syntheseweges sowie die Reaktivität dieser Verbindungen ist künftigen Arbeiten vorbehalten.

5 Literaturverzeichnis

- 1 J. Goubeau, *Angew. Chem.*, 69, (1957), 77.
- 2 a) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976), 261.
b) M. F. Lappert, D. H. Harris, P. J. Davidson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976), 2268.
- 3 R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science*, 214, (1981), 1343.
- 4 M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.*, 111, (1999), 145.
- 5 M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999), 579.
- 6 a) M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999), 373.
b) P. P. Power, *Chem. Rev.*, 99, (1999), 3463.
- 7 J. Park, S. A. Batcheller, S. Masamune, *J. Organomet. Chem.*, 367, (1989), 39.
- 8 M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.*, 106, (1997), 2612.
- 9 S. Masamune, Y. Hanzawa, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, (1982), 104, 6136.
- 10 M. F. Lappert, P. B. Hitchcock, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984), 480.
- 11 M. Weidenbruch, M. Stürmann, S. Pohl, *Chem. Ber.*, 130, (1997), 735.
- 12 H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics*, 18, (1999), 3159.
- 13 W. Ando, H. Itoh, T. Tsumuraya, H. Yoshida, *Organometallics*, 7, (1988), 1880.
- 14 S. Collins, S. Murakami, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, 26, (1985), 1281.
- 15 S. A. Batcheller, T. Tsumuraya, O. Tempkin, W. M. Davis, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, (1990), 9394.
- 16 A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.*, 101, (1989), 97.
- 17 L. Lange, B. Meyer, W. W. du Mont, *J. Organomet. Chem.*, 329, (1987), C17.
- 18 M. Weidenbruch, F. T. Grimm, M. Herrndorf, A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 341, (1988), 335.
- 19 J. M. Fink, D. J. De Young, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, (1983), 1070.
- 20 D. J. De Young, R. West, *Chem. Lett.*, (1986), 883.

- 21 M. Weidenbruch, A. Hagedorn, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 107, (1995), 1187.
- 22 W. Ando, T. Tsumuraya, *Organometallics*, 7, (1988), 1882.
- 23 T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *Organometallics*, 9, (1990), 2061.
- 24 M. Weidenbruch, *Chem. Rev.*, 95, (1995), 1479.
- 25 U. Fooker, W. Saak, M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.*, 579, (1999), 280.
- 26 M. Kaftory, in: S. Patai, Z. Rappoport Eds., *The Chemistry of Halides, Pseudohalides, and Azides*, Wiley, New York, (1983), 1254.
- 27 H. Piana, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 348, (1988), C19.
- 28 M. Weidenbruch, A. Lesch, K. Peters, *J. Organomet. Chem.*, 407, (1991), 31.
- 29 M. Stürmann, Dissertation, Universität Oldenburg, (1999), 47.
- 30 M. Weidenbruch, J. Hamann, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.*, 441, (1992), 185-195.
- 31 H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, K. J. Haller, R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987), 1605.
- 32 Y. Ito, T. Matsuura, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, (1988), 3692.
- 33 Y. Ito, M. Suginome, T. Matsuura, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991), 8899.
- 34 S. A. Batcheller, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, 29, (1988), 3383.
- 35 A. D. Fanta, D. J. De Young, J. Belzner, R. West, *Organometallics*, 10, (1991), 3466.
- 36 P. Boudjouk, B. H. Han, K. R. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, (1982), 4992.
- 37 J. Belzner, *J. Organomet. Chem.*, 430, (1992), C51.
- 38 M. Weidenbruch, A. Hagedorn, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.*, (1996), 129, 401.
- 39 M. Driess, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.*, 101, (1989), 1087.
- 40 A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, (1985), 1183.
- 41 M. Aulbach, F. Küber, *Chem. Unserer Zeit*, 28, (1994), 197.
- 42 C. Zybilla, R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986), 857.
- 43 E. K. Pham, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, (1989), 7667.
- 44 E. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, F. E. Cederbaum, D. R. Swanson, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, (1989), 3336.

- 45 W. E. Piers, R. M. Whittall, G. Ferguson, J. F. Gallagher, R. D. J. Froese, H. J. Stronks, P. H. Krygsmann, *Organometallics*, 11, (1992), 4015.
- 46 M. Stürmann, Dissertation, Universität Oldenburg, (1999), 44.
- 47 S. Masamune, S. A. Batcheller, J. Park, W. M. Davis, O. Yamashita, Y. Ohta, Y. Kabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, (1989), 1888.
- 48 S. Willms, Dissertation, Universität Oldenburg, (1998), 18.
- 49 S. Willms, Dissertation, Universität Oldenburg, (1998), 17.
- 50 M. M. Olmstead, L. Pu, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1997), 1595.
- 51 K. M. Baines, W. G. Stibbs, *Adv. Organomet. Chem.*, 39, (1996), 275.
- 52 G. Trinquier, C. Jouany, *J. Phys. Chem. A*, 103, (1999), 4723.
- 53 M. Kira, T. Iwamoto, T. Muruyama, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics*, 15, (1996), 3767.
- 54 A. Grybat, Dissertation, Universität Oldenburg (2000), 70.
- 55 P. Rivière, A. Castel, D. Guyot, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 315, (1986), 157.
- 56 V. Ya. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, (2000), 12604.
- 57 J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.*, 21, (1982), 241.
- 58 M. Rivière-Baudet, P. Rivière, J. Satgé, *G. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 98, (1979), 42.
- 59 M. Rivière-Baudet, P. Rivière, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 154, (1978), C23.
- 60 C. Glidewell, D. Lioyd, K. W. Lumbard, J. S. McKechnie, *Tetrahedron Lett.*, 28, (1987), 343.
- 61 C. Glidewell, D. Lioyd, K. W. Lumbard, J. S. McKechnie, M. B. Hursthouse, R. L. Short, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987), 2981.
- 62 C. Glidewell, D. Lioyd, K. W. Lumbard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987), 501.
- 63 W. Ando, T. Ohtaki, Y. Kabe, *Organometallics*, 13, (1994), 434.
- 64 A. Meller, G. Ossig, W. Maringele, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, S. Freitag, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991), 1123.
- 65 W. Ando, T. Ohtaki, Y. Kabe, *Organometallics*, 13, (1994), 434.
- 66 T. Ohtako, Y. Kabe, W. Ando, *Heteroatom Chem.*, 5, (1995), 313.
- 67 G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993), 497.
- 68 H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.*, 103, (1991), 976.

- 69 a) U. Fooker, W. Saak, M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.*, 579, (1999), 280.
b) U. Fooker, Dissertation, Universität Oldenburg, (1999), 12.
- 70 V. Ya. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, (2000), 9034.
- 71 S. Masamune, L. R. Sita, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, (1983), 630.
- 72 K. M. Baines, J. A. Cooke, *Organometallics*, 10, (1991), 3419.
- 73 K. M. Baines, J. A. Cooke, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Organometallics*, 11, (1992).
- 74 A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.*, 106, (1994), 121.
- 75 H. Suzuki, K. Okabe, S. Uchida, H. Watanabe, M. Goto, *J. Organomet. Chem.*, 509, (1996), 177.
- 76 S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, (1985), 6390.
- 77 A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Angew. Chem.*, 103, (1991), 873.
- 78 M. Crawford, J. H. Magill, *J. Chem. Soc.*, (1957), 3275.
- 79 R. C. Fuson, J. Mills, T. G. Klose, M. S. Carpenter, *J. Org. Chem.*, 12, (1947), 587.
- 80 E. Baciocchi, G. Illuminati, G. Sleiter, F. Stegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, (1967), 125.
- 81 M. Whitesides, M. Eisenhut, W. M. Bünting, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, (1974), 5398.
- 82 R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.*, 341, (1988), 1.
- 83 N. Smit, F. Bickelhaupt, *Organometallics*, 6, (1987), 1156.
- 84 M. Stürmann, Dissertation, Universität Oldenburg, (1999), 116.
- 85 G. Bär, S. Pawlenko, in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, (1978), Band 13/6, 256.
- 86 T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986), 1551.
- 87 E. H. Amoo-Neizer, R. A. Shaw, D. O. Skovolin, B. C. Smith, *Inorg. Synth.*, 8, (1966), 19.
- 88 U. Wannagat, H. Niederprüm, *Angew. Chem.*, 71, (1959), 571, *Chem. Ber.*, 94, (1961), 1540.
- 89 M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. J. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977), 2004.
- 90 I. Ugi, U. Fetzner, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Offermann, *Angew. Chem.*, 77, (1965), 492.
- 91 I. Ugi, in *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, New York, (1971), Kap. 4-10.

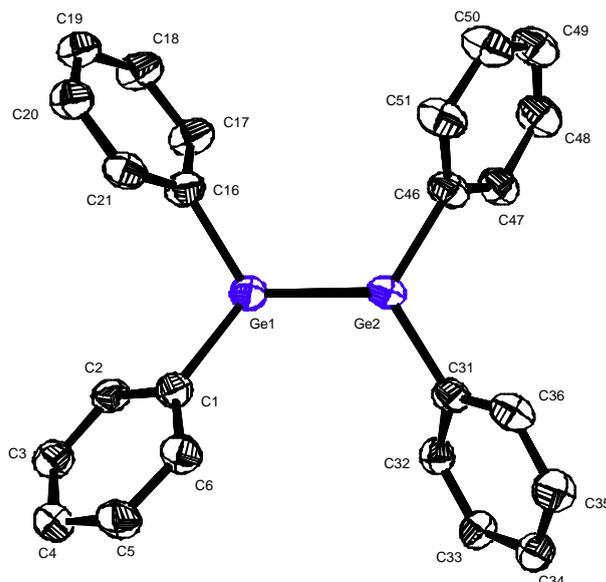
92 T. DeBoer, H. J. Backer, *Org. Synth.*, 36, (1956), 16.

Publikationen

1. H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch: Azadigermiridines by Addition of Diazomethane or Trimethylsilyldiazomethane to a Digermene; *Organometallics*, 18, (1999), 3159.
2. H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch: Reaction of trimethylsilyl azide with a digermene in the presence of water: 1,2-addition of hydrazoic acid; *J. Organomet.-Chem.*, 604, (2000), 211.
3. H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch: Crystal structure of N-1-adamantylbis-[bis(trimethylsilyl)amido]-germanimine; *Z. Kristallogr.*, (2000), 453.
4. H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch: Hexaaryltetragermabuta-1,3-dien: Ein Molekül mit konjugierten Ge-Ge-Doppelbindungen; *Angew. Chem.*, 112, (2000), 3847;
Hexaaryltetragermabuta-1,3-dien: A Molecule with Conjugated Ge-Ge Double Bonds;
Angew. Chem., Int. Ed., 39, (2000), 3703.

7 Kristall- und Meßdaten sowie Orts- und Auslenkungsparameter zu den Röntgenstrukturanalysen

7.1 Röntgenstrukturanalyse von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-digermen



Die H-Atome und die Isopropylgruppen sind nicht mit eingezeichnet

Summenformel	$C_{60} H_{92} Ge_2$	
Molmasse	958,52	
Temperatur	213(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 1308,59(5)$ pm	$\alpha = 98,302(7)^\circ$.
	$b = 1354,81(7)$ pm	$\beta = 96,916(6)^\circ$.
	$c = 1824,46(11)$ pm	$\gamma = 111,948(5)^\circ$.
Zellvolumen	$2,9146(3) \times 10^6$ pm ³	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte	1,092 g/cm ³	
Diffraktometer	STOE-IPDS	
Absorptionskoeffizient	1,064 mm ⁻¹	
F(000)	1032	
Kristallgröße	1,10 x 0,65 x 0,38 mm ³	

Gemessener θ -Bereich	2,20 bis 25,97°.
Indexbereich	-14 \leq h \leq 14, -16 \leq k \leq 16, -22 \leq l \leq 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	24031
Unabhängige Reflexe	10544 [R(int) = 0,0597]
Beobachtete Reflexe [I $>$ 2 σ (I)]	6856
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	10544 / 0 / 559
Goodness-of-fit an F ²	1,110
Endgültige R-Werte [I $>$ 2 σ (I)]	R1 = 0,0767, wR2 = 0,1775
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,1157, wR2 = 0,1960
Größtes Maximum und Minimum	1814 und -2634 e. * nm ³

Ortskoordinaten [x 10⁴] und isotrope Auslenkungsparameter [pm² x 10⁻¹]
(Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	6880(1)	8796(1)	2475(1)	58(1)
Ge(2)	7763(1)	10588(1)	2782(1)	67(1)
C(1)	5370(4)	7936(4)	2632(3)	35(1)
C(2)	5204(5)	6951(4)	2856(3)	37(1)
C(3)	4139(5)	6277(4)	2931(3)	42(1)
C(4)	3214(5)	6536(4)	2783(3)	43(1)
C(5)	3397(5)	7520(4)	2579(3)	43(1)
C(6)	4439(4)	8233(4)	2493(3)	37(1)
C(7)	6164(5)	6597(5)	3045(3)	45(1)
C(8)	5995(7)	5529(6)	2547(5)	78(2)
C(9)	6377(7)	6565(7)	3871(4)	70(2)
C(10)	2049(5)	5765(5)	2841(4)	53(2)
C(11)	1244(6)	5429(7)	2092(5)	84(3)
C(12)	1598(6)	6257(6)	3460(4)	67(2)
C(13)	4521(5)	9297(5)	2279(4)	50(2)
C(14)	3806(7)	9109(6)	1501(4)	70(2)
C(15)	4201(6)	9980(5)	2870(4)	57(2)
C(16)	7377(5)	7943(4)	1740(3)	37(1)
C(17)	8385(5)	7815(5)	1928(3)	44(1)

(Fortsetzung)

C(18)	8637(5)	7099(5)	1429(3)	45(1)
C(19)	7943(5)	6518(4)	748(3)	40(1)
C(20)	6965(5)	6678(4)	563(3)	41(1)
C(21)	6670(5)	7378(4)	1041(3)	40(1)
C(22)	9235(6)	8405(6)	2659(4)	63(2)
C(23)	10378(6)	9095(6)	2513(5)	79(2)
C(24)	9317(7)	7602(8)	3144(4)	84(3)
C(25)	8234(5)	5715(5)	236(3)	45(1)
C(26)	9372(6)	6268(6)	26(4)	68(2)
C(27)	8200(7)	4762(5)	599(4)	64(2)
C(28)	5584(5)	7508(5)	783(3)	47(1)
C(29)	5569(7)	7902(8)	36(4)	83(3)
C(30)	4561(5)	6467(6)	735(4)	66(2)
C(31)	7242(4)	11456(4)	3477(3)	34(1)
C(32)	6980(4)	11229(4)	4177(3)	33(1)
C(33)	6485(4)	11817(4)	4573(3)	33(1)
C(34)	6228(5)	12620(4)	4312(3)	39(1)
C(35)	6537(5)	12867(4)	3638(3)	44(1)
C(36)	7023(5)	12303(4)	3214(3)	41(1)
C(37)	7246(5)	10379(4)	4542(3)	41(1)
C(38)	6190(6)	9459(5)	4619(4)	54(2)
C(39)	8026(6)	10892(6)	5302(4)	61(2)
C(40)	5636(6)	13208(4)	4745(4)	47(2)
C(41)	4535(6)	13059(6)	4264(4)	66(2)
C(42)	6386(7)	14404(5)	5041(4)	70(2)
C(43)	7336(5)	12628(6)	2481(4)	54(2)
C(44)	8274(6)	13745(8)	2625(5)	98(3)
C(45)	6335(6)	12560(7)	1932(4)	69(2)
C(46)	9269(4)	11312(4)	2572(3)	38(1)
C(47)	10196(5)	11883(4)	3178(3)	41(1)
C(48)	11262(5)	12380(5)	3017(4)	48(2)
C(49)	11446(5)	12334(5)	2296(4)	49(2)
C(50)	10545(5)	11785(5)	1708(4)	56(2)
C(51)	9450(5)	11261(5)	1828(3)	49(2)
C(52)	10090(5)	11955(5)	4001(3)	47(1)
C(53)	10451(9)	13111(6)	4417(5)	96(3)
C(54)	10707(8)	11366(8)	4393(5)	87(3)
C(55)	12649(5)	12805(6)	2151(4)	61(2)

(Fortsetzung)

C(56)	12794(6)	13407(7)	1526(5)	78(2)
C(57)	13046(8)	11883(8)	2009(7)	115(4)
C(58)	8529(6)	10676(7)	1140(4)	69(2)
C(59)	8786(7)	9874(8)	606(5)	100(3)
C(60)	8265(7)	11498(9)	726(5)	95(3)

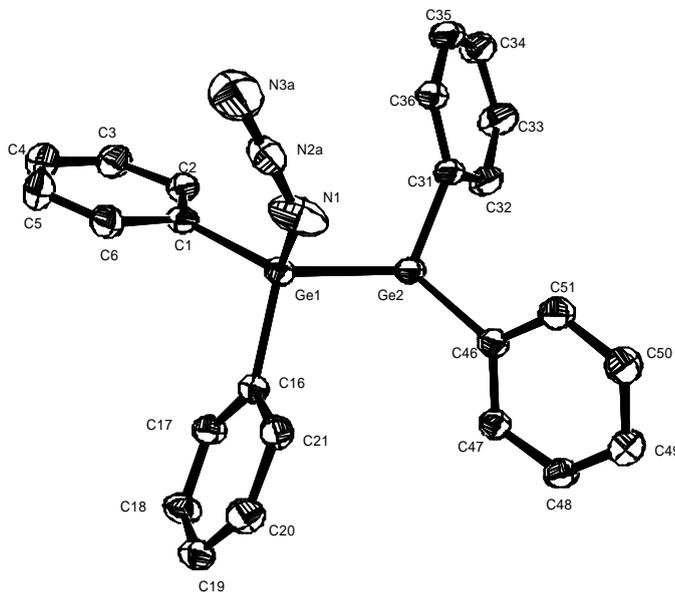
Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$]
(Standardabweichungen)

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ge(1)	34(1)	39(1)	92(1)	-9(1)	29(1)	8(1)
Ge(2)	50(1)	42(1)	95(1)	-10(1)	47(1)	0(1)
C(1)	28(3)	36(3)	34(3)	1(2)	3(2)	11(2)
C(2)	32(3)	40(3)	40(3)	4(2)	7(2)	19(2)
C(3)	41(3)	40(3)	49(4)	11(3)	10(3)	21(2)
C(4)	35(3)	41(3)	50(4)	6(3)	10(3)	11(2)
C(5)	25(3)	48(3)	58(4)	10(3)	4(3)	19(2)
C(6)	26(3)	42(3)	42(3)	7(2)	0(2)	15(2)
C(7)	36(3)	48(3)	58(4)	16(3)	8(3)	25(3)
C(8)	64(5)	70(5)	111(7)	1(4)	8(4)	49(4)
C(9)	70(5)	110(6)	62(5)	39(4)	11(4)	61(5)
C(10)	36(4)	45(3)	76(5)	11(3)	16(3)	12(3)
C(11)	42(4)	91(6)	82(6)	-3(4)	6(4)	-6(4)
C(12)	43(4)	71(4)	84(5)	16(4)	27(4)	15(3)
C(13)	27(3)	48(3)	81(5)	20(3)	12(3)	17(2)
C(14)	71(5)	87(5)	72(5)	32(4)	14(4)	48(4)
C(15)	46(4)	47(3)	79(5)	10(3)	-6(3)	27(3)
C(16)	33(3)	44(3)	34(3)	2(2)	6(2)	17(2)
C(17)	37(3)	60(4)	35(3)	0(3)	1(2)	26(3)
C(18)	34(3)	65(4)	41(3)	1(3)	0(2)	30(3)
C(19)	40(3)	49(3)	33(3)	6(2)	9(2)	22(3)
C(20)	34(3)	50(3)	35(3)	5(2)	4(2)	17(2)
C(21)	29(3)	46(3)	45(3)	11(3)	8(2)	16(2)

(Fortsetzung)

C(22)	46(4)	88(5)	54(4)	-21(4)	-8(3)	43(4)
C(23)	47(5)	83(5)	85(6)	-22(4)	-16(4)	24(4)
C(24)	55(5)	153(8)	49(4)	12(5)	-8(4)	55(5)
C(25)	45(4)	57(3)	37(3)	3(3)	7(3)	28(3)
C(26)	53(5)	93(5)	59(5)	-2(4)	18(3)	34(4)
C(27)	76(5)	64(4)	54(4)	5(3)	-5(4)	38(4)
C(28)	38(3)	60(4)	44(3)	7(3)	1(3)	24(3)
C(29)	65(5)	135(8)	72(5)	36(5)	6(4)	62(5)
C(30)	32(4)	76(5)	82(5)	-2(4)	-4(3)	21(3)
C(31)	22(3)	38(3)	39(3)	3(2)	3(2)	11(2)
C(32)	30(3)	32(2)	33(3)	6(2)	2(2)	11(2)
C(33)	40(3)	34(3)	30(3)	10(2)	4(2)	20(2)
C(34)	40(3)	37(3)	44(3)	11(2)	10(2)	19(2)
C(35)	47(4)	43(3)	53(4)	23(3)	14(3)	25(3)
C(36)	32(3)	49(3)	44(3)	16(3)	10(2)	13(2)
C(37)	52(4)	44(3)	38(3)	8(2)	9(3)	30(3)
C(38)	70(5)	39(3)	58(4)	17(3)	12(3)	27(3)
C(39)	63(5)	66(4)	58(4)	13(3)	-5(3)	34(3)
C(40)	65(4)	42(3)	52(4)	20(3)	21(3)	34(3)
C(41)	76(5)	88(5)	62(5)	23(4)	23(4)	58(4)
C(42)	103(6)	47(4)	75(5)	18(3)	21(4)	43(4)
C(43)	48(4)	73(4)	54(4)	32(3)	21(3)	27(3)
C(44)	49(5)	130(8)	95(7)	68(6)	15(4)	-2(5)
C(45)	57(5)	92(5)	58(5)	30(4)	15(4)	23(4)
C(46)	30(3)	44(3)	44(3)	16(2)	10(2)	16(2)
C(47)	35(3)	43(3)	53(4)	19(3)	12(3)	18(2)
C(48)	35(3)	56(4)	52(4)	18(3)	5(3)	15(3)
C(49)	28(3)	60(4)	59(4)	19(3)	11(3)	15(3)
C(50)	46(4)	70(4)	52(4)	24(3)	20(3)	17(3)
C(51)	34(3)	63(4)	48(4)	17(3)	11(3)	15(3)
C(52)	39(3)	50(3)	50(4)	13(3)	8(3)	16(3)
C(53)	130(9)	72(5)	71(6)	4(4)	33(5)	25(5)
C(54)	101(7)	126(7)	70(5)	43(5)	29(5)	74(6)
C(55)	31(4)	87(5)	63(4)	31(4)	14(3)	16(3)
C(56)	53(5)	89(5)	87(6)	28(5)	34(4)	11(4)
C(57)	60(6)	141(9)	200(12)	96(8)	66(7)	67(6)
C(58)	38(4)	106(6)	49(4)	19(4)	17(3)	9(4)
C(59)	72(6)	121(7)	65(5)	-8(5)	21(4)	0(5)
C(60)	60(5)	176(10)	61(5)	50(6)	13(4)	49(6)

7.2 Röntgenstrukturanalyse von 1-Azido-1,1,2,2-tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digerman



Die H-Atome und die Isopropylgruppen sind nicht mit eingezeichnet

Summenformel	$C_{60} H_{93} Ge_2 N_3$	
Molmasse	1001,55	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	$a = 1525,84(5) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 2068,76(10) \text{ pm}$	$\beta = 91,711(4)^\circ$.
	$c = 1846,11(6) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	$5824,8(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	$1,142 \text{ g/cm}^3$	
Diffraktometer	STOE-IPDS	
Absorptionskoeffizient	$1,069 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2152	
Kristallgröße	$0,75 \times 0,52 \times 0,25 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	2,26 bis $26,00^\circ$	
Index Bereich	$-18 \leq h \leq 18, -25 \leq k \leq 25, -22 \leq l \leq 22$	

Anzahl der gemessenen Reflexe	43242
Unabhängige Reflexe	10723 [R(int) = 0,0550]
Beobachtete Reflexe [I>2 σ (I)]	7586
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	10723 / 0 / 592
Goodness-of-fit an F ²	0,900
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0,0353, wR2 = 0,0774
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0594, wR2 = 0,0840
Größtes Maximum und Minimum	929 und -401 e. * nm ³

Ortskoordinaten [x 10⁴] und isotrope Auslenkungsparameter [pm² x 10⁻¹]
(Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	10653(1)	2691(1)	2324(1)	23(1)
Ge(2)	9797(1)	1880(1)	2978(1)	24(1)
N(1)	11838(2)	2423(1)	2453(2)	54(1)
N(2A)	12371(2)	2303(2)	2050(2)	35(1)
N(3A)	12923(3)	2186(2)	1669(3)	71(1)
N(2B)	12329(8)	2191(5)	2576(7)	61(3)
N(3B)	12841(9)	1868(7)	2934(8)	91(4)
C(1)	10509(2)	2858(1)	1268(1)	27(1)
C(2)	9852(2)	2568(1)	829(1)	29(1)
C(3)	9751(2)	2758(1)	106(2)	38(1)
C(4)	10290(2)	3213(1)	-203(2)	46(1)
C(5)	10941(2)	3478(1)	230(2)	44(1)
C(6)	11067(2)	3326(1)	958(2)	33(1)
C(7)	9202(2)	2065(1)	1090(2)	35(1)
C(8)	8281(2)	2340(2)	1161(2)	54(1)
C(9)	9139(2)	1465(1)	601(2)	45(1)
C(10A)	10152(3)	3442(2)	-984(2)	62(1)
C(11A)	9508(6)	4010(4)	-1008(5)	63(2)
C(12A)	10158(5)	2956(3)	-1492(4)	61(2)
C(10B)	10152(3)	3442(2)	-984(2)	62(1)
C(11B)	9879(6)	4114(4)	-1025(5)	58(2)

(Fortsetzung)

C(12B)	9551(5)	2978(3)	-1481(4)	50(2)
C(13)	11787(2)	3695(1)	1368(2)	41(1)
C(14)	11573(2)	4412(2)	1436(2)	62(1)
C(15)	12684(2)	3617(2)	1021(2)	68(1)
C(16)	10519(2)	3524(1)	2855(1)	24(1)
C(17)	9834(2)	3947(1)	2632(1)	28(1)
C(18)	9796(2)	4560(1)	2943(2)	34(1)
C(19)	10393(2)	4773(1)	3469(2)	34(1)
C(20)	11027(2)	4338(1)	3705(2)	33(1)
C(21)	11098(2)	3715(1)	3425(1)	28(1)
C(22)	9104(2)	3761(1)	2094(2)	33(1)
C(23)	8206(2)	3789(2)	2443(2)	43(1)
C(24)	9095(2)	4175(2)	1408(2)	44(1)
C(25)	10328(2)	5442(1)	3799(2)	44(1)
C(26)	10474(3)	5967(1)	3242(2)	66(1)
C(27)	9456(3)	5544(2)	4150(2)	66(1)
C(28)	11789(2)	3274(1)	3770(2)	34(1)
C(29)	12711(2)	3484(2)	3576(2)	50(1)
C(30)	11709(2)	3224(2)	4592(2)	45(1)
C(31)	9664(2)	993(1)	2573(1)	28(1)
C(32)	8851(2)	693(1)	2679(2)	34(1)
C(33)	8628(2)	144(1)	2287(2)	43(1)
C(34)	9178(2)	-132(1)	1787(2)	40(1)
C(35)	9997(2)	140(1)	1726(2)	36(1)
C(36)	10258(2)	692(1)	2107(1)	30(1)
C(37)	8197(2)	931(2)	3228(2)	47(1)
C(38)	7343(2)	1145(2)	2862(2)	76(1)
C(39)	8049(3)	421(2)	3810(2)	75(1)
C(40)	8849(3)	-692(2)	1319(2)	55(1)
C(41)	9563(3)	-1100(2)	1012(2)	78(1)
C(42)	8245(3)	-429(2)	723(2)	81(1)
C(43)	11196(2)	918(1)	2016(2)	35(1)
C(44)	11849(2)	398(2)	2282(2)	53(1)
C(45)	11392(2)	1108(2)	1239(2)	47(1)
C(46)	9975(2)	1939(1)	4047(1)	26(1)
C(47)	9467(2)	2368(1)	4460(1)	27(1)
C(48)	9539(2)	2341(1)	5214(1)	31(1)
C(49)	10107(2)	1932(1)	5583(2)	33(1)

(Fortsetzung)

C(50)	10617(2)	1527(1)	5167(2)	37(1)
C(51)	10565(2)	1524(1)	4415(2)	32(1)
C(52)	8830(2)	2859(1)	4130(2)	34(1)
C(53)	7881(2)	2640(2)	4202(2)	52(1)
C(54)	8958(2)	3537(1)	4450(2)	43(1)
C(55)	10186(2)	1942(2)	6400(2)	42(1)
C(56)	10218(3)	1274(2)	6740(2)	69(1)
C(57)	10987(3)	2340(2)	6648(2)	65(1)
C(58)	11159(2)	1054(1)	4027(2)	40(1)
C(59)	10920(3)	356(2)	4192(2)	71(1)
C(60)	12116(2)	1190(2)	4202(3)	84(2)

Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] (Standardabweichungen)

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ge(1)	23(1)	21(1)	24(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
Ge(2)	27(1)	22(1)	24(1)	-4(1)	3(1)	1(1)
N(1)	33(1)	45(2)	82(2)	-20(1)	-15(2)	12(1)
N(2A)	28(2)	26(2)	51(2)	4(2)	3(2)	1(1)
N(3A)	45(2)	62(3)	108(4)	11(3)	38(3)	15(2)
C(1)	30(1)	24(1)	27(1)	-2(1)	4(1)	7(1)
C(2)	35(1)	28(1)	25(1)	-1(1)	2(1)	4(1)
C(3)	50(2)	40(2)	25(2)	-2(1)	-3(1)	5(1)
C(4)	63(2)	42(2)	32(2)	7(1)	8(2)	8(2)
C(5)	53(2)	41(2)	38(2)	10(1)	14(2)	0(1)
C(6)	34(2)	28(1)	38(2)	2(1)	9(1)	3(1)
C(7)	40(2)	43(2)	22(1)	-4(1)	-7(1)	-9(1)
C(8)	41(2)	67(2)	53(2)	-26(2)	1(2)	-14(2)
C(9)	54(2)	40(2)	41(2)	-6(1)	-7(2)	-7(1)
C(10A)	91(3)	60(2)	36(2)	17(2)	10(2)	4(2)
C(10B)	91(3)	60(2)	36(2)	17(2)	10(2)	4(2)
C(13)	37(2)	36(2)	51(2)	5(1)	5(2)	-6(1)
C(14)	60(2)	38(2)	87(3)	0(2)	-1(2)	-14(2)
C(15)	42(2)	78(3)	84(3)	10(2)	17(2)	-2(2)

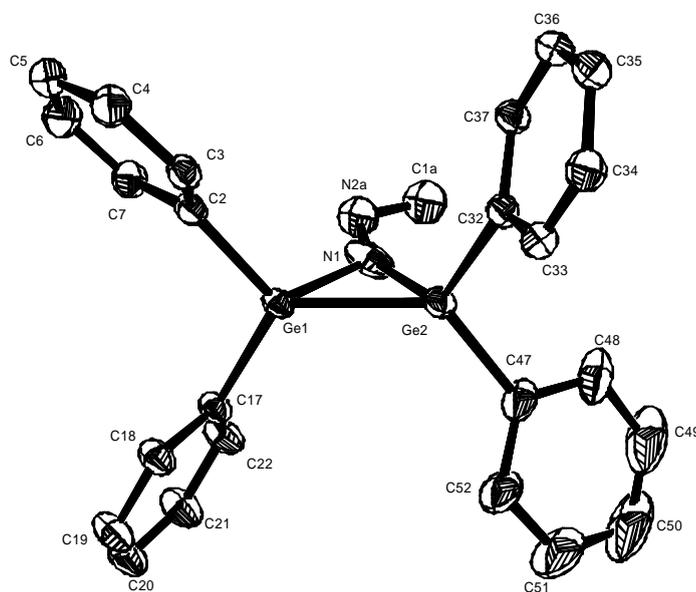
(Fortsetzung)

C(16)	27(1)	21(1)	24(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(17)	31(1)	26(1)	28(1)	-4(1)	-1(1)	4(1)
C(18)	39(2)	27(1)	35(2)	-3(1)	-5(1)	11(1)
C(19)	49(2)	24(1)	29(2)	-4(1)	-1(1)	2(1)
C(20)	38(2)	32(1)	28(2)	-5(1)	-9(1)	-4(1)
C(21)	30(1)	26(1)	26(1)	0(1)	-2(1)	-2(1)
C(22)	31(1)	34(1)	34(2)	-7(1)	-4(1)	10(1)
C(23)	31(2)	49(2)	48(2)	-4(1)	-5(2)	10(1)
C(24)	43(2)	54(2)	36(2)	-2(1)	-10(2)	10(1)
C(25)	63(2)	28(1)	41(2)	-11(1)	-8(2)	5(1)
C(26)	94(3)	29(2)	76(3)	-4(2)	18(2)	-6(2)
C(27)	94(3)	49(2)	57(2)	-19(2)	24(2)	6(2)
C(28)	34(2)	32(1)	35(2)	-3(1)	-10(1)	2(1)
C(29)	34(2)	60(2)	54(2)	2(2)	-10(2)	5(1)
C(30)	51(2)	48(2)	37(2)	5(1)	-15(2)	4(1)
C(31)	36(1)	22(1)	26(1)	-4(1)	6(1)	-1(1)
C(32)	38(2)	33(1)	32(2)	-6(1)	10(1)	-6(1)
C(33)	49(2)	39(2)	43(2)	-13(1)	16(2)	-19(1)
C(34)	54(2)	29(1)	38(2)	-9(1)	12(2)	-11(1)
C(35)	47(2)	28(1)	35(2)	-8(1)	13(1)	-1(1)
C(36)	35(1)	24(1)	30(2)	-2(1)	6(1)	1(1)
C(37)	43(2)	47(2)	51(2)	-19(1)	24(2)	-17(1)
C(38)	44(2)	101(3)	85(3)	-28(2)	19(2)	2(2)
C(39)	93(3)	76(3)	57(2)	-11(2)	42(2)	-20(2)
C(40)	73(2)	44(2)	50(2)	-23(2)	20(2)	-25(2)
C(41)	104(3)	50(2)	80(3)	-41(2)	24(3)	-12(2)
C(42)	88(3)	81(3)	74(3)	-38(2)	0(3)	-28(2)
C(43)	33(2)	32(1)	42(2)	-10(1)	7(1)	3(1)
C(44)	47(2)	51(2)	60(2)	-7(2)	9(2)	15(2)
C(45)	44(2)	48(2)	51(2)	-2(1)	17(2)	-2(1)
C(46)	28(1)	23(1)	28(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(47)	30(1)	25(1)	26(1)	-2(1)	2(1)	-3(1)
C(48)	33(1)	30(1)	29(1)	-4(1)	6(1)	2(1)
C(49)	32(1)	38(1)	28(2)	-1(1)	2(1)	-3(1)
C(50)	35(2)	42(2)	35(2)	3(1)	-2(1)	12(1)
C(51)	32(1)	32(1)	32(2)	-3(1)	1(1)	3(1)
C(52)	44(2)	31(1)	28(2)	-6(1)	3(1)	10(1)
C(53)	41(2)	46(2)	68(2)	-8(2)	-7(2)	12(1)

(Fortsetzung)

C(54)	57(2)	31(1)	41(2)	-2(1)	6(2)	9(1)
C(55)	46(2)	54(2)	27(2)	1(1)	2(1)	9(1)
C(56)	91(3)	76(3)	41(2)	17(2)	4(2)	5(2)
C(57)	67(2)	84(3)	43(2)	-12(2)	-11(2)	-5(2)
C(58)	42(2)	42(2)	37(2)	-5(1)	1(1)	17(1)
C(59)	111(3)	39(2)	65(3)	2(2)	24(2)	25(2)
C(60)	42(2)	111(3)	101(4)	-46(3)	1(2)	27(2)

7.3 Röntgenstrukturanalyse von Methylen[2,2,3,3-tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)azadigermiridin-1-yl]amin



Die H-Atome und die Isopropylgruppen sind nicht mit eingezeichnet

Summenformel	C ₆₁ H ₉₄ Ge ₂ N ₂	
Molmasse	1000,56	
Temperatur	213(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	a = 1092,05(10) pm	$\alpha = 77,600(10)^\circ$.
	b = 1353,14(11) pm	$\beta = 76,359(11)^\circ$.
	c = 2262,4(2) pm	$\gamma = 68,380(9)^\circ$.
Zellvolumen	2989,9(5) x 10 ⁶ pm ³	

Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte	1,111 g/cm ³
Diffraktometer	STOE-IPDS
Absorptionskoeffizient	1,041 mm ⁻¹
F(000)	1076
Kristallgröße	0,60 x 0,50 x 0,40 mm ³
Gemessener θ -Bereich	2,38 bis 25,98°.
Indexbereich	-13<=h<=13, -16<=k<=16, -27<=l<=27
Anzahl der gemessenen Reflexe	40173
Unabhängige Reflexe	10886 [R(int) = 0,0405]
Beobachtete Reflexe [I>2 σ (I)]	8564
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	10886 / 4 / 581
Goodness-of-fit an F ²	1,015
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0,0346, wR2 = 0,0857
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0489, wR2 = 0,0908
Größtes Maximum und Minimum	500 und -556 e. * nm ⁻³

Ortskoordinaten [x 10⁴] und isotrope Auslenkungsparameter [pm² x 10⁻¹]
(Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	1852(1)	6877(1)	2534(1)	21(1)
Ge(2)	3229(1)	5015(1)	2751(1)	26(1)
N(1)	3264(2)	6287(2)	2986(1)	39(1)
N(2A)	3675(4)	6834(4)	3308(2)	42(1)
C(1A)	4749(5)	6286(5)	3540(2)	51(1)
N(2B)	4193(8)	6218(7)	3275(3)	55(2)
C(1B)	3973(13)	7134(10)	3478(5)	84(3)
C(2)	88(2)	7562(2)	3026(1)	24(1)
C(3)	-930(2)	7097(2)	3207(1)	25(1)
C(4)	-2168(2)	7673(2)	3516(1)	32(1)
C(5)	-2449(2)	8691(2)	3656(1)	33(1)
C(6)	-1429(3)	9124(2)	3483(1)	35(1)
C(7)	-173(2)	8588(2)	3172(1)	29(1)

(Fortsetzung)

C(8)	-771(2)	5997(2)	3076(1)	27(1)
C(9)	-1741(3)	6074(2)	2665(1)	37(1)
C(10)	-966(3)	5239(2)	3669(1)	36(1)
C(11)	-3830(3)	9333(2)	3952(1)	39(1)
C(12)	-4422(3)	8710(3)	4521(1)	49(1)
C(13)	-4771(3)	9755(3)	3485(2)	59(1)
C(14)	864(3)	9147(2)	2994(1)	43(1)
C(15)	1179(4)	9382(4)	3561(2)	94(2)
C(16)	446(4)	10158(3)	2529(2)	88(1)
C(17)	2140(2)	7779(2)	1734(1)	26(1)
C(18)	1221(2)	8008(2)	1337(1)	29(1)
C(19)	1394(2)	8615(2)	762(1)	37(1)
C(20)	2448(3)	8997(2)	558(1)	38(1)
C(21)	3335(3)	8780(2)	953(1)	39(1)
C(22)	3208(2)	8190(2)	1535(1)	33(1)
C(23)	19(2)	7625(2)	1513(1)	35(1)
C(24)	-64(3)	7026(3)	1032(1)	55(1)
C(25)	-1260(3)	8567(3)	1641(1)	48(1)
C(26)	2655(3)	9604(3)	-88(1)	51(1)
C(27)	3812(4)	8899(4)	-500(1)	74(1)
C(28)	2865(3)	10653(3)	-90(2)	64(1)
C(29)	4256(3)	8005(3)	1919(1)	57(1)
C(30)	5549(4)	7164(4)	1697(2)	89(2)
C(31)	4500(4)	9032(4)	1947(2)	85(1)
C(32)	2557(2)	3994(2)	3392(1)	25(1)
C(33)	2175(2)	3247(2)	3201(1)	29(1)
C(34)	1638(3)	2552(2)	3640(1)	33(1)
C(35)	1422(2)	2597(2)	4264(1)	30(1)
C(36)	1834(2)	3318(2)	4447(1)	28(1)
C(37)	2412(2)	4011(2)	4028(1)	25(1)
C(38)	2337(3)	3146(2)	2526(1)	36(1)
C(39)	3438(3)	2121(3)	2362(1)	58(1)
C(40)	1049(3)	3225(3)	2347(1)	57(1)
C(41)	759(3)	1881(2)	4734(1)	35(1)
C(42)	-573(3)	1976(3)	4586(1)	49(1)
C(43)	1677(3)	720(2)	4799(1)	49(1)
C(44)	2828(3)	4771(2)	4280(1)	33(1)
C(45)	1633(3)	5698(2)	4507(1)	46(1)

(Fortsetzung)

C(46)	3692(3)	4192(3)	4777(1)	49(1)
C(47)	4875(3)	4283(2)	2210(1)	43(1)
C(48)	6004(3)	3648(2)	2486(2)	52(1)
C(49)	7210(3)	3185(3)	2119(2)	82(1)
C(50)	7347(4)	3307(4)	1492(3)	104(2)
C(51)	6233(5)	3901(3)	1226(2)	91(2)
C(52)	4982(3)	4392(3)	1568(1)	60(1)
C(53)	5955(3)	3424(2)	3175(2)	49(1)
C(54)	7060(4)	3633(4)	3383(3)	101(2)
C(55)	5965(4)	2277(3)	3427(2)	71(1)
C(56A)	8881(7)	2798(5)	1195(3)	71(2)
C(57A)	8840(10)	1913(7)	878(4)	97(3)
C(58A)	9238(11)	3704(8)	729(5)	95(3)
C(56B)	8434(9)	2820(7)	885(5)	69(2)
C(57B)	9114(14)	1630(7)	1124(7)	108(5)
C(58B)	9447(15)	3396(13)	828(9)	100(5)
C(59)	3815(4)	4997(3)	1223(1)	68(1)
C(60)	3459(5)	4250(4)	936(2)	92(2)
C(61)	4095(5)	5896(3)	729(1)	89(2)

Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$]

(Standardabweichungen)

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ge(1)	21(1)	24(1)	18(1)	2(1)	-3(1)	-10(1)
Ge(2)	23(1)	26(1)	21(1)	3(1)	0(1)	-6(1)
N(1)	42(1)	58(2)	29(1)	10(1)	-16(1)	-33(1)
C(2)	23(1)	25(1)	21(1)	2(1)	-5(1)	-8(1)
C(3)	24(1)	23(1)	24(1)	2(1)	-4(1)	-8(1)
C(4)	27(1)	31(1)	35(1)	0(1)	-2(1)	-11(1)
C(5)	31(1)	30(1)	30(1)	-2(1)	-5(1)	-5(1)
C(6)	40(1)	25(1)	39(1)	-7(1)	-6(1)	-10(1)
C(7)	33(1)	24(1)	31(1)	-3(1)	-5(1)	-11(1)
C(8)	23(1)	25(1)	33(1)	-2(1)	1(1)	-12(1)

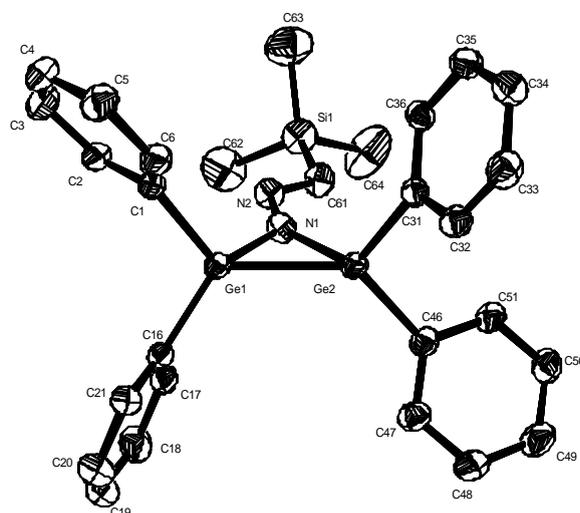
(Fortsetzung)

C(9)	36(1)	41(2)	40(1)	-2(1)	-6(1)	-23(1)
C(10)	34(1)	30(1)	42(1)	5(1)	-5(1)	-15(1)
C(11)	32(1)	33(2)	43(1)	-6(1)	-1(1)	-2(1)
C(12)	35(1)	45(2)	49(2)	-6(1)	7(1)	-2(1)
C(13)	40(2)	57(2)	59(2)	-4(2)	-10(1)	7(2)
C(14)	41(1)	33(2)	61(2)	-16(1)	4(1)	-21(1)
C(15)	74(3)	152(5)	104(3)	-86(3)	20(2)	-74(3)
C(16)	67(2)	37(2)	142(4)	12(2)	4(2)	-26(2)
C(17)	26(1)	27(1)	22(1)	4(1)	-4(1)	-11(1)
C(18)	26(1)	35(1)	26(1)	6(1)	-6(1)	-13(1)
C(19)	32(1)	50(2)	29(1)	11(1)	-12(1)	-17(1)
C(20)	35(1)	46(2)	29(1)	13(1)	-7(1)	-18(1)
C(21)	33(1)	50(2)	34(1)	12(1)	-7(1)	-25(1)
C(22)	32(1)	44(2)	27(1)	7(1)	-7(1)	-22(1)
C(23)	32(1)	49(2)	28(1)	9(1)	-11(1)	-23(1)
C(24)	59(2)	81(2)	42(2)	-3(2)	-11(1)	-44(2)
C(25)	30(1)	60(2)	49(2)	13(1)	-11(1)	-19(1)
C(26)	44(2)	71(2)	35(1)	26(1)	-13(1)	-30(2)
C(27)	83(3)	101(3)	36(2)	6(2)	1(2)	-46(2)
C(28)	58(2)	62(2)	60(2)	31(2)	-14(2)	-27(2)
C(29)	54(2)	99(3)	36(1)	24(2)	-20(1)	-57(2)
C(30)	53(2)	105(3)	114(3)	38(3)	-55(2)	-35(2)
C(31)	96(3)	143(4)	58(2)	-13(2)	-12(2)	-90(3)
C(32)	22(1)	24(1)	24(1)	1(1)	-2(1)	-5(1)
C(33)	30(1)	27(1)	25(1)	-4(1)	-4(1)	-6(1)
C(34)	41(1)	25(1)	33(1)	-5(1)	-6(1)	-12(1)
C(35)	33(1)	26(1)	28(1)	1(1)	-2(1)	-11(1)
C(36)	31(1)	29(1)	22(1)	-1(1)	-4(1)	-10(1)
C(37)	25(1)	25(1)	24(1)	0(1)	-3(1)	-9(1)
C(38)	47(2)	33(2)	25(1)	-6(1)	-4(1)	-11(1)
C(39)	67(2)	54(2)	38(2)	-17(1)	-8(1)	1(2)
C(40)	62(2)	71(2)	42(2)	-16(2)	-16(1)	-17(2)
C(41)	47(2)	31(1)	31(1)	-2(1)	-1(1)	-20(1)
C(42)	52(2)	52(2)	51(2)	-4(1)	-1(1)	-32(2)
C(43)	67(2)	34(2)	45(2)	3(1)	-7(1)	-22(2)
C(44)	43(1)	39(2)	24(1)	3(1)	-8(1)	-25(1)
C(45)	63(2)	40(2)	44(1)	-9(1)	-11(1)	-24(2)
C(46)	56(2)	68(2)	37(1)	3(1)	-19(1)	-35(2)

(Fortsetzung)

C(47)	34(1)	27(2)	45(1)	1(1)	17(1)	-5(1)
C(48)	30(1)	28(2)	80(2)	3(1)	8(1)	-6(1)
C(49)	37(2)	50(2)	119(3)	3(2)	23(2)	1(2)
C(50)	68(3)	57(3)	126(4)	-10(3)	57(3)	4(2)
C(51)	100(3)	61(3)	63(2)	-9(2)	49(2)	-9(2)
C(52)	64(2)	40(2)	43(2)	-2(1)	25(1)	-3(2)
C(53)	27(1)	35(2)	80(2)	9(1)	-12(1)	-11(1)
C(54)	55(2)	116(4)	151(4)	-5(3)	-30(3)	-48(3)
C(55)	73(2)	36(2)	90(3)	11(2)	-20(2)	-12(2)
C(59)	87(3)	57(2)	25(1)	-7(1)	16(1)	0(2)
C(60)	132(4)	88(3)	32(2)	-13(2)	11(2)	-24(3)
C(61)	137(4)	58(3)	31(2)	-5(2)	18(2)	-7(3)

7.4 Röntgenstrukturanalyse von [2,2,3,3-Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)azadigermidin-1-yl]trimethylsilylmethylenamin * 1/2 DME



Die H-Atome und die Isopropylgruppen sind nicht mit eingezeichnet

Summenformel

$C_{132} H_{214} Ge_4 N_4 O_2 Si_2$ (2 unabhängige Moleküle und 1 DME in der asymmetrischen Einheit)

Molmasse

2235,61

Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	a = 1570,50(10) pm	$\alpha = 78,088(6)^\circ$.
	b = 2141,97(9) pm	$\beta = 75,347(7)^\circ$.
	c = 2233,57(14) pm	$\gamma = 73,919(6)^\circ$.
Zellvolumen	6909,3(7) x 10 ⁶ pm ³	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	1,075 g/cm ³	
Diffraktometer	STOE-IPDS	
Absorptionskoeffizient	0,924 mm ⁻¹	
F(000)	2412	
Kristallgröße	0,68 x 0,53 x 0,39 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2,05 bis 25,99°.	
Indexbereich	-19<=h<=19, -23<=k<=24, -27<=l<=27	
Anzahl der gemessenen Reflexe	54502	
Unabhängige Reflexe	25118 [R(int) = 0,0552]	
Beobachtete Reflexe [I>2 σ (I)]	15868	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	25118 / 0 / 1186	
Goodness-of-fit an F ²	0,861	
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0,0480, wR2 = 0,1135	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0859, wR2 = 0,1270	
Größtes Maximum und Minimum	783 und -403 e. * nm ⁻³	

Ortskoordinaten [x 10⁴] und isotrope Auslenkungsparameter [pm² x 10⁻¹]
(Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	3016(1)	7846(1)	4145(1)	23(1)
Ge(2)	1566(1)	7632(1)	4146(1)	23(1)
Si(1)	1516(1)	6880(1)	6657(1)	44(1)

(Fortsetzung)

N(1)	2182(2)	7528(2)	4811(1)	28(1)
N(2)	2159(2)	7355(2)	5435(1)	30(1)
C(1)	3185(2)	8712(1)	4238(1)	26(1)
C(2)	3665(2)	8697(1)	4688(1)	31(1)
C(3)	3868(2)	9266(1)	4756(1)	38(1)
C(4)	3590(2)	9852(1)	4375(1)	39(1)
C(5)	3110(2)	9868(1)	3926(1)	37(1)
C(6)	2907(2)	9298(1)	3857(1)	30(1)
C(7)	3985(2)	8086(2)	5133(2)	36(1)
C(8)	3585(4)	8168(3)	5815(2)	56(1)
C(9)	5020(3)	7873(3)	5007(3)	61(1)
C(10)	3878(3)	10475(2)	4430(2)	50(1)
C(11)	3119(4)	11074(3)	4463(3)	68(1)
C(12)	4673(3)	10582(3)	3903(2)	63(1)
C(13)	2364(2)	9367(2)	3349(2)	33(1)
C(14)	1422(3)	9823(2)	3501(2)	42(1)
C(15)	2863(3)	9622(2)	2699(2)	46(1)
C(16)	4189(1)	7199(1)	3869(1)	28(1)
C(17)	4428(1)	6571(1)	4193(1)	34(1)
C(18)	5166(2)	6111(1)	3925(1)	47(1)
C(19)	5666(1)	6280(1)	3332(1)	51(1)
C(20)	5428(2)	6908(1)	3008(1)	45(1)
C(21)	4689(2)	7368(1)	3276(1)	35(1)
C(22)	3961(2)	6348(2)	4865(2)	39(1)
C(23)	4636(3)	6017(2)	5297(2)	56(1)
C(24)	3346(3)	5895(2)	4883(2)	51(1)
C(25A)	6455(7)	5676(5)	3135(5)	48(3)
C(26A)	7266(6)	5941(5)	2712(4)	53(2)
C(27A)	6171(10)	5309(8)	2767(7)	58(5)
C(26B)	7160(7)	5503(6)	3223(5)	69(3)
C(25B)	6415(6)	5795(5)	2902(5)	45(2)
C(27B)	6010(9)	5301(7)	2707(6)	45(3)
C(28)	4511(3)	8064(2)	2916(2)	39(1)
C(29)	4551(4)	8099(3)	2224(2)	71(2)
C(30)	5144(3)	8450(3)	3015(3)	65(1)
C(31)	507(1)	8400(1)	4070(1)	24(1)
C(32)	262(1)	8588(1)	3491(1)	29(1)
C(33)	-469(2)	9115(1)	3407(1)	36(1)

(Fortsetzung)

C(34)	-956(1)	9455(1)	3902(1)	36(1)
C(35)	-711(1)	9267(1)	4481(1)	31(1)
C(36)	21(1)	8740(1)	4565(1)	26(1)
C(37)	760(3)	8248(2)	2916(2)	36(1)
C(38)	1107(3)	8726(2)	2355(2)	51(1)
C(39)	175(3)	7882(2)	2735(2)	53(1)
C(40)	-1751(3)	10059(2)	3800(2)	52(1)
C(41)	-1455(4)	10565(2)	3256(2)	63(1)
C(42)	-2558(3)	9848(3)	3714(3)	81(2)
C(43)	241(2)	8552(2)	5218(2)	30(1)
C(44)	719(3)	9029(2)	5339(2)	45(1)
C(45)	-580(3)	8487(2)	5742(2)	44(1)
C(46)	1270(1)	6854(1)	3946(1)	28(1)
C(47)	1806(1)	6531(1)	3451(1)	33(1)
C(48)	1479(2)	6111(1)	3218(1)	40(1)
C(49)	616(2)	6012(1)	3480(1)	44(1)
C(50)	79(1)	6334(1)	3976(1)	41(1)
C(51)	407(1)	6755(1)	4209(1)	30(1)
C(52)	2789(3)	6565(2)	3160(2)	44(1)
C(53)	2891(4)	6934(3)	2493(3)	80(2)
C(54)	3442(3)	5894(3)	3167(2)	60(1)
C(55)	237(4)	5599(3)	3158(3)	69(2)
C(56)	-298(6)	5172(4)	3607(4)	122(3)
C(57)	-247(5)	6019(4)	2669(3)	98(2)
C(58)	-208(2)	7060(2)	4782(2)	35(1)
C(59)	-332(3)	6529(2)	5351(2)	51(1)
C(60)	-1128(3)	7467(2)	4655(2)	48(1)
C(61)	1524(3)	7096(2)	5797(2)	36(1)
C(62)	2690(4)	6515(3)	6776(2)	74(2)
C(63)	1044(4)	7619(3)	7064(2)	73(2)
C(64)	795(5)	6282(3)	6981(3)	92(2)
Ge(3)	3622(1)	2678(1)	793(1)	30(1)
Ge(4)	5176(1)	2385(1)	933(1)	32(1)
Si(2)	3562(1)	3473(1)	3091(1)	54(1)
N(3)	4079(2)	2821(2)	1435(1)	43(1)
N(4)	3658(3)	3125(2)	1960(2)	49(1)
C(65)	2861(2)	2013(1)	1014(1)	36(1)
C(66)	2507(1)	1764(1)	1624(1)	41(1)

(Fortsetzung)

C(67)	1980(2)	1311(1)	1734(1)	51(1)
C(68)	1807(2)	1106(1)	1235(1)	54(1)
C(69)	2161(2)	1355(1)	624(1)	51(1)
C(70)	2688(2)	1809(1)	514(1)	42(1)
C(71)	2649(2)	1991(2)	2196(1)	48(1)
C(72)	3488(4)	1529(3)	2422(2)	61(1)
C(73)	1820(4)	2025(3)	2745(2)	80(2)
C(74A)	1092(10)	681(8)	1345(7)	68(4)
C(75A)	1736(8)	-10(6)	1043(5)	64(3)
C(76A)	240(11)	975(8)	1273(8)	105(5)
C(74B)	1330(9)	527(7)	1399(6)	54(3)
C(75B)	1355(10)	186(7)	933(6)	85(4)
C(76B)	265(13)	897(10)	1642(9)	129(6)
C(77)	3025(3)	2069(2)	-173(2)	46(1)
C(78)	2260(4)	2544(3)	-457(2)	66(2)
C(79)	3514(4)	1520(3)	-570(2)	68(2)
C(80)	3007(1)	3502(1)	303(1)	33(1)
C(81)	3380(1)	3731(1)	-310(1)	33(1)
C(82)	2868(2)	4250(1)	-652(1)	41(1)
C(83)	1984(2)	4540(1)	-382(1)	47(1)
C(84)	1611(1)	4312(1)	231(1)	48(1)
C(85)	2123(1)	3792(1)	573(1)	39(1)
C(86)	4353(2)	3451(2)	-648(2)	36(1)
C(87)	4368(3)	3197(2)	-1245(2)	50(1)
C(88)	4929(3)	3954(2)	-810(2)	48(1)
C(89)	1374(3)	5070(3)	-780(2)	61(1)
C(90)	1062(4)	4742(4)	-1200(3)	99(2)
C(91)	1816(4)	5612(3)	-1154(3)	79(2)
C(92)	1677(3)	3578(2)	1253(2)	47(1)
C(93)	1421(3)	4139(3)	1641(2)	65(1)
C(94)	851(3)	3318(3)	1279(2)	66(1)
C(95)	5883(2)	1515(1)	1288(1)	39(1)
C(96)	5837(2)	924(1)	1147(1)	47(1)
C(97)	6429(2)	343(1)	1334(2)	64(1)
C(98)	7068(2)	352(1)	1662(2)	67(1)
C(99)	7115(2)	942(2)	1803(2)	62(1)
C(100)	6522(2)	1524(1)	1616(1)	46(1)
C(101)	5174(3)	850(2)	779(3)	61(1)

(Fortsetzung)

C(102)	5679(4)	582(3)	170(3)	80(2)
C(103)	4554(4)	409(3)	1167(3)	79(2)
C(04A)	7650(15)	-295(12)	1937(11)	108(9)
C(05A)	8429(19)	-420(14)	1475(12)	161(10)
C(06A)	7202(10)	-808(8)	2266(7)	81(4)
C(04B)	7834(13)	-277(9)	1787(9)	71(5)
C(05B)	8541(12)	-445(9)	1157(8)	104(5)
C(06B)	7480(11)	-885(9)	2030(8)	93(5)
C(107)	6619(3)	2140(2)	1809(2)	52(1)
C(108)	6447(4)	2102(3)	2523(2)	77(2)
C(109)	7536(3)	2308(3)	1494(3)	74(2)
C(110)	6022(2)	2944(1)	435(1)	37(1)
C(111)	5979(2)	3562(1)	561(1)	42(1)
C(112)	6563(2)	3934(1)	179(1)	48(1)
C(113)	7189(2)	3688(1)	-330(1)	58(1)
C(114)	7232(2)	3070(1)	-457(1)	56(1)
C(115)	6648(2)	2698(1)	-74(1)	43(1)
C(116)	5321(3)	3867(2)	1121(2)	48(1)
C(117)	5794(4)	4140(3)	1500(2)	64(1)
C(118)	4523(3)	4374(3)	927(2)	60(1)
C(119)	7809(4)	4124(3)	-765(3)	84(2)
C(120)	7727(5)	4224(4)	-1431(3)	100(2)
C(121)	8746(5)	3897(4)	-667(4)	121(3)
C(122)	6742(3)	2023(2)	-244(2)	49(1)
C(123)	6669(4)	2040(3)	-919(2)	68(2)
C(124)	7611(4)	1531(3)	-102(3)	70(2)
C(125)	4103(3)	3069(2)	2371(2)	53(1)
C(26C)	3400(9)	2773(6)	3757(6)	69(3)
C(27C)	4320(10)	3905(8)	3257(7)	82(4)
C(28C)	2427(9)	4010(7)	3076(6)	84(4)
C(26D)	2988(10)	2943(7)	3718(7)	87(4)
C(27D)	4532(10)	3644(9)	3349(7)	91(5)
C(28D)	2767(10)	4241(8)	2890(7)	95(4)
O(1)	-2300(2)	6697(2)	3920(2)	69(1)
O(2)	-1935(2)	5776(2)	5003(2)	74(1)
C(129)	-2545(5)	7337(4)	3607(4)	112(3)
C(130)	-2954(3)	6556(3)	4455(3)	73(2)
C(131)	-2684(4)	5862(3)	4746(3)	74(2)
C(132)	-1626(5)	5105(4)	5274(4)	109(3)

Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] (Standardabweichungen)

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ge(1)	23(1)	21(1)	25(1)	-5(1)	-3(1)	-7(1)
Ge(2)	24(1)	20(1)	24(1)	-4(1)	-4(1)	-8(1)
Si(1)	56(1)	45(1)	30(1)	4(1)	-6(1)	-20(1)
N(1)	29(2)	29(2)	24(1)	1(1)	-3(1)	-8(1)
N(2)	32(2)	32(2)	26(2)	-1(1)	-6(1)	-7(1)
C(1)	25(2)	24(2)	30(2)	-8(1)	1(1)	-10(1)
C(2)	31(2)	29(2)	34(2)	-11(2)	-2(2)	-10(2)
C(3)	40(2)	35(3)	45(2)	-9(2)	-14(2)	-13(2)
C(4)	39(2)	34(3)	50(2)	-15(2)	-7(2)	-16(2)
C(5)	43(2)	24(2)	43(2)	0(2)	-9(2)	-13(2)
C(6)	33(2)	26(2)	34(2)	-5(2)	-4(2)	-11(2)
C(7)	41(2)	31(3)	40(2)	-9(2)	-15(2)	-9(2)
C(8)	84(3)	55(3)	35(2)	-6(2)	-11(2)	-29(3)
C(9)	54(3)	52(3)	78(3)	-3(3)	-27(3)	-5(2)
C(10)	54(3)	38(3)	69(3)	-11(2)	-18(2)	-23(2)
C(11)	78(4)	39(3)	100(4)	-15(3)	-30(3)	-23(3)
C(12)	58(3)	62(4)	82(4)	-6(3)	-18(3)	-37(3)
C(13)	42(2)	22(2)	35(2)	-1(2)	-8(2)	-11(2)
C(14)	44(2)	31(3)	49(2)	1(2)	-13(2)	-9(2)
C(15)	58(3)	40(3)	36(2)	1(2)	-8(2)	-14(2)
C(16)	25(2)	25(2)	38(2)	-12(2)	-7(1)	-6(1)
C(17)	26(2)	27(2)	50(2)	-13(2)	-9(2)	-5(2)
C(18)	32(2)	34(3)	73(3)	-11(2)	-14(2)	-1(2)
C(19)	31(2)	53(3)	69(3)	-27(2)	-3(2)	-5(2)
C(20)	36(2)	50(3)	47(2)	-18(2)	1(2)	-7(2)
C(21)	30(2)	38(3)	39(2)	-15(2)	-2(2)	-9(2)
C(22)	35(2)	28(3)	50(2)	-4(2)	-13(2)	-3(2)
C(23)	53(3)	51(3)	57(3)	2(2)	-18(2)	-3(2)
C(24)	51(3)	35(3)	66(3)	2(2)	-11(2)	-17(2)
C(28)	35(2)	44(3)	34(2)	-11(2)	4(2)	-8(2)
C(29)	98(4)	64(4)	40(3)	-15(2)	0(3)	-9(3)
C(30)	64(3)	48(4)	85(4)	-1(3)	-13(3)	-24(2)

(Fortsetzung)

C(31)	23(2)	19(2)	29(2)	-3(1)	-6(1)	-5(1)
C(32)	31(2)	24(2)	34(2)	-4(2)	-8(1)	-8(1)
C(33)	40(2)	36(3)	34(2)	-3(2)	-15(2)	-8(2)
C(34)	32(2)	34(3)	41(2)	-6(2)	-9(2)	-4(2)
C(35)	30(2)	31(2)	31(2)	-8(2)	-3(1)	-7(2)
C(36)	23(2)	25(2)	30(2)	-3(1)	-3(1)	-7(1)
C(37)	46(2)	31(3)	31(2)	-7(2)	-9(2)	-5(2)
C(38)	67(3)	52(3)	30(2)	-7(2)	-3(2)	-13(2)
C(39)	73(3)	47(3)	47(3)	-15(2)	-19(2)	-17(2)
C(40)	44(2)	48(3)	60(3)	-17(2)	-23(2)	14(2)
C(41)	80(3)	40(3)	61(3)	-4(2)	-33(3)	11(2)
C(42)	41(3)	99(5)	100(4)	-22(4)	-26(3)	4(3)
C(43)	29(2)	29(2)	27(2)	-5(1)	-4(1)	-2(1)
C(44)	54(2)	51(3)	38(2)	-9(2)	-16(2)	-20(2)
C(45)	42(2)	52(3)	31(2)	-4(2)	1(2)	-9(2)
C(46)	31(2)	24(2)	31(2)	-3(1)	-9(1)	-9(1)
C(47)	38(2)	29(2)	35(2)	-7(2)	-6(2)	-10(2)
C(48)	44(2)	35(3)	44(2)	-16(2)	-7(2)	-10(2)
C(49)	52(2)	30(3)	58(3)	-14(2)	-17(2)	-15(2)
C(50)	34(2)	33(3)	60(3)	-11(2)	-8(2)	-15(2)
C(51)	35(2)	20(2)	39(2)	-3(2)	-10(2)	-10(2)
C(52)	42(2)	46(3)	50(2)	-27(2)	3(2)	-17(2)
C(53)	74(4)	69(4)	72(4)	-5(3)	28(3)	-20(3)
C(54)	39(2)	71(4)	70(3)	-30(3)	-5(2)	-7(2)
C(55)	67(3)	69(4)	94(4)	-38(3)	-18(3)	-30(3)
C(56)	178(8)	104(7)	132(6)	-12(5)	-46(6)	-101(6)
C(57)	105(5)	138(7)	87(4)	-34(4)	-39(4)	-57(5)
C(58)	30(2)	32(2)	45(2)	-7(2)	-3(2)	-14(2)
C(59)	58(3)	45(3)	50(3)	-2(2)	-1(2)	-28(2)
C(60)	31(2)	53(3)	64(3)	-16(2)	-5(2)	-14(2)
C(61)	39(2)	35(3)	34(2)	3(2)	-9(2)	-15(2)
C(62)	79(4)	82(5)	55(3)	4(3)	-31(3)	-4(3)
C(63)	95(4)	75(4)	50(3)	-16(3)	-26(3)	-9(3)
C(64)	141(6)	104(6)	53(3)	15(3)	-14(3)	-90(5)
Ge(3)	36(1)	29(1)	25(1)	-1(1)	0(1)	-14(1)
Ge(4)	40(1)	33(1)	26(1)	2(1)	-7(1)	-17(1)
Si(2)	69(1)	58(1)	36(1)	-17(1)	-7(1)	-14(1)
N(3)	63(2)	46(2)	25(2)	-7(1)	1(2)	-28(2)

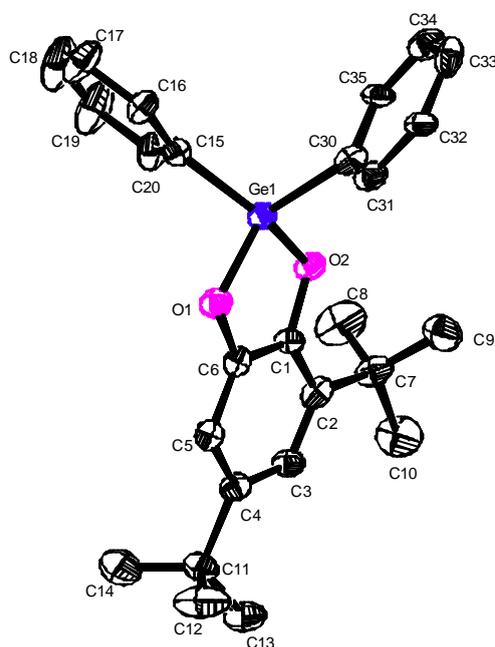
(Fortsetzung)

N(4)	64(2)	44(3)	41(2)	-1(2)	-6(2)	-25(2)
C(65)	37(2)	34(3)	38(2)	-3(2)	-1(2)	-18(2)
C(66)	44(2)	37(3)	42(2)	0(2)	0(2)	-18(2)
C(67)	54(3)	49(3)	47(3)	1(2)	4(2)	-29(2)
C(68)	53(3)	47(3)	61(3)	0(2)	0(2)	-26(2)
C(69)	60(3)	48(3)	53(3)	-9(2)	-11(2)	-27(2)
C(70)	47(2)	34(3)	44(2)	-2(2)	-3(2)	-19(2)
C(71)	60(3)	50(3)	34(2)	-1(2)	2(2)	-28(2)
C(72)	91(4)	56(4)	44(3)	5(2)	-17(2)	-37(3)
C(73)	88(4)	101(5)	48(3)	-17(3)	22(3)	-47(4)
C(77)	61(3)	49(3)	38(2)	-6(2)	-6(2)	-31(2)
C(78)	75(3)	78(4)	53(3)	8(3)	-23(3)	-34(3)
C(79)	100(4)	67(4)	45(3)	-20(2)	2(3)	-39(3)
C(80)	33(2)	32(2)	33(2)	-5(2)	-1(2)	-13(2)
C(81)	33(2)	30(2)	35(2)	-6(2)	-5(2)	-9(2)
C(82)	42(2)	38(3)	39(2)	0(2)	-8(2)	-10(2)
C(83)	38(2)	45(3)	55(3)	-3(2)	-16(2)	-2(2)
C(84)	29(2)	53(3)	55(3)	-11(2)	-2(2)	-2(2)
C(85)	30(2)	45(3)	41(2)	-5(2)	0(2)	-13(2)
C(86)	36(2)	34(3)	31(2)	3(2)	-2(2)	-6(2)
C(87)	59(3)	48(3)	36(2)	-10(2)	4(2)	-11(2)
C(88)	45(2)	49(3)	46(2)	5(2)	-1(2)	-20(2)
C(89)	43(3)	69(4)	61(3)	-2(3)	-16(2)	3(2)
C(90)	80(4)	111(6)	116(5)	-8(4)	-65(4)	-6(4)
C(91)	62(3)	76(4)	76(4)	22(3)	-21(3)	4(3)
C(92)	35(2)	56(3)	44(2)	-7(2)	3(2)	-9(2)
C(93)	62(3)	71(4)	52(3)	-13(3)	0(2)	-7(3)
C(94)	45(3)	74(4)	70(3)	-11(3)	10(2)	-21(2)
C(95)	41(2)	41(3)	35(2)	3(2)	-10(2)	-14(2)
C(96)	53(3)	35(3)	55(3)	3(2)	-20(2)	-11(2)
C(97)	81(4)	37(3)	78(4)	-1(2)	-29(3)	-13(2)
C(98)	76(3)	55(4)	71(3)	6(3)	-40(3)	-7(3)
C(99)	67(3)	57(4)	69(3)	-2(3)	-36(3)	-11(2)
C(100)	49(2)	52(3)	36(2)	1(2)	-16(2)	-10(2)
C(101)	68(3)	31(3)	95(4)	-7(2)	-39(3)	-11(2)
C(102)	109(5)	74(5)	82(4)	-3(3)	-42(4)	-47(4)
C(103)	69(4)	59(4)	119(5)	-28(3)	-11(3)	-26(3)
C(107)	52(3)	56(3)	53(3)	-13(2)	-24(2)	-7(2)

(Fortsetzung)

C(108)	97(4)	78(4)	56(3)	-17(3)	-46(3)	9(3)
C(109)	58(3)	82(5)	94(4)	-25(3)	-25(3)	-20(3)
C(110)	40(2)	41(3)	30(2)	3(2)	-6(2)	-20(2)
C(111)	49(2)	39(3)	42(2)	0(2)	-10(2)	-24(2)
C(112)	57(3)	48(3)	44(2)	-2(2)	-4(2)	-30(2)
C(113)	57(3)	62(4)	60(3)	4(2)	-9(2)	-36(2)
C(114)	48(3)	65(4)	49(3)	-11(2)	8(2)	-21(2)
C(115)	43(2)	48(3)	36(2)	3(2)	-5(2)	-18(2)
C(116)	67(3)	40(3)	42(2)	-8(2)	-1(2)	-29(2)
C(117)	94(4)	53(4)	59(3)	-8(2)	-21(3)	-35(3)
C(118)	67(3)	56(4)	61(3)	-16(2)	-4(2)	-27(2)
C(119)	88(4)	90(5)	73(4)	-8(3)	22(3)	-61(4)
C(120)	154(6)	99(6)	59(4)	-3(3)	15(4)	-88(5)
C(121)	95(5)	175(9)	115(6)	-35(5)	23(4)	-99(6)
C(122)	50(2)	54(3)	37(2)	-1(2)	0(2)	-17(2)
C(123)	84(4)	71(4)	45(3)	-16(2)	-2(2)	-16(3)
C(124)	67(3)	63(4)	78(4)	-17(3)	-12(3)	-7(3)
C(125)	66(3)	57(3)	41(2)	0(2)	-14(2)	-24(2)
O(1)	57(2)	71(3)	81(3)	-16(2)	-26(2)	-2(2)
O(2)	68(2)	77(3)	92(3)	-1(2)	-31(2)	-37(2)
C(129)	116(6)	88(6)	136(7)	6(5)	-76(5)	-3(4)
C(130)	34(2)	102(5)	91(4)	-39(4)	-13(3)	-13(3)
C(131)	54(3)	88(5)	89(4)	-25(3)	-2(3)	-33(3)
C(132)	134(6)	77(6)	119(6)	31(4)	-38(5)	-54(5)

7.5 Röntgenstrukturanalyse von 4,6-Di-*tert*-butyl-2,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,3-dioxa-2-germaindan



Die H-Atome und die Isopropylgruppen sind nicht mit eingezeichnet

Summenformel	C ₄₄ H ₆₆ Ge O ₂	
Molmasse	699,56	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P21/c	
Zelldimensionen	a = 1684,43(10) pm	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 1550,59(13) pm	$\beta = 116,515(7)^\circ$.
	c = 1770,51(12) pm	$\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	4137,9(5) x 10 ⁶ pm ³	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	1,123 g/cm ³	
Diffraktometer	STOE-IPDS	
Absorptionskoeffizient	0,773 mm ⁻¹	
F(000)	1512	
Kristallgröße	0,46 x 0,15 x 0,14 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	1,84 bis 27,67°.	
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 18	
Anzahl der gemessenen Reflexe	40031	

Unabhängige Reflexe	7558 [R(int) = 0,2717]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3295
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F^2
Daten / Einschränkungen / Parameter	7558 / 4 / 397
Goodness-of-fit an F^2	0,867
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0804, wR2 = 0,1545
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,1809, wR2 = 0,1894
Größtes Maximum und Minimum	841 und -738 e. * nm ³

Ortskoordinaten [$\times 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$]
(Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	2884(1)	-1801(1)	-2187(1)	24(1)
O(1)	3233(3)	-1408(3)	-2972(3)	28(1)
O(2)	2238(3)	-844(2)	-2333(3)	28(1)
C(1)	2323(4)	-307(4)	-2954(5)	24(2)
C(2)	1917(4)	502(4)	-3202(5)	31(2)
C(3)	2037(4)	938(4)	-3861(5)	30(2)
C(4)	2522(4)	628(4)	-4253(5)	29(2)
C(5)	2947(4)	-168(4)	-3959(5)	26(2)
C(6)	2840(4)	-621(4)	-3311(4)	22(2)
C(7)	1405(5)	875(4)	-2759(6)	39(2)
C(8)	606(6)	324(5)	-3002(8)	71(3)
C(9)	1929(7)	901(5)	-1747(6)	55(3)
C(10)	1122(6)	1810(5)	-3073(6)	63(3)
C(11)	2595(5)	1110(4)	-5018(5)	37(2)
C(12)	3521(6)	1179(5)	-4826(7)	63(3)
C(13)	2243(5)	2040(4)	-5140(6)	45(2)
C(14)	2120(9)	621(6)	-5880(6)	83(4)
C(15)	2329(3)	-2926(2)	-2672(3)	30(2)
C(16)	2865(2)	-3654(3)	-2483(3)	29(2)
C(17)	2496(3)	-4450(2)	-2817(4)	49(3)
C(18)	1591(3)	-4518(2)	-3341(4)	64(3)

(Fortsetzung)

C(19)	1055(2)	-3790(3)	-3530(4)	63(3)
C(20)	1424(2)	-2994(2)	-3196(3)	36(2)
C(21)	3808(5)	-3620(4)	-1986(5)	32(2)
C(22)	4234(5)	-4050(4)	-2495(6)	43(2)
C(23)	4091(6)	-4032(5)	-1076(6)	47(2)
C(24A)	1092(10)	-5291(8)	-3957(12)	48(4)
C(25A)	1721(12)	-5981(11)	-4014(15)	63(5)
C(26A)	717(17)	-5749(14)	-3414(16)	71(7)
C(24B)	1355(7)	-5542(8)	-3530(8)	26(3)
C(25B)	1399(13)	-5713(11)	-4367(9)	49(4)
C(26B)	426(8)	-5671(10)	-3581(12)	32(4)
C(27)	841(5)	-2229(5)	-3404(6)	41(2)
C(28)	175(6)	-2387(6)	-3093(7)	70(3)
C(29)	442(7)	-2009(7)	-4376(8)	81(3)
C(30)	3657(2)	-1820(3)	-888(2)	25(2)
C(31)	4571(2)	-1710(3)	-549(3)	28(2)
C(32)	5108(2)	-1918(3)	291(3)	30(2)
C(33)	4732(3)	-2237(3)	792(2)	34(2)
C(34)	3818(3)	-2347(3)	452(3)	36(2)
C(35)	3281(2)	-2139(3)	-387(3)	26(2)
C(36)	4912(4)	-1255(4)	-1147(5)	28(2)
C(37)	5861(5)	-1316(5)	-770(6)	49(2)
C(38)	4647(5)	-299(4)	-1308(5)	40(2)
C(39)	5286(5)	-2609(4)	1750(5)	36(2)
C(40)	5427(6)	-3587(5)	1708(6)	59(3)
C(41)	6121(5)	-2140(6)	2230(6)	60(3)
C(42)	2374(4)	-2166(4)	-681(5)	33(2)
C(43)	2093(6)	-1478(6)	-201(7)	60(3)
C(44)	2060(6)	-3064(5)	-592(7)	60(3)

Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$]

(Standardabweichungen)

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ge(1)	23(1)	20(1)	28(1)	1(1)	12(1)	2(1)

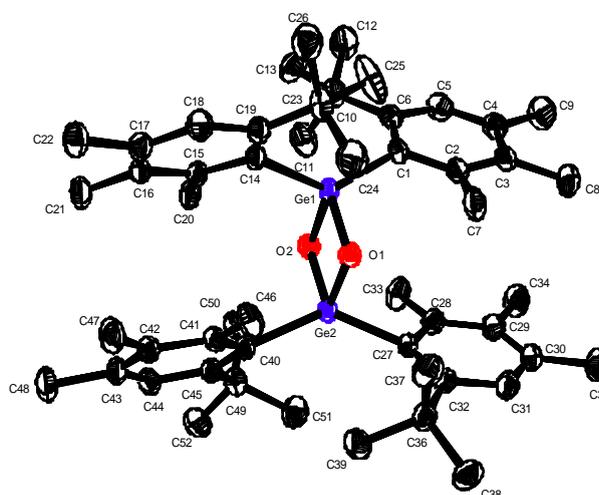
(Fortsetzung)

O(1)	28(3)	25(2)	32(3)	3(2)	14(2)	4(2)
O(2)	29(3)	21(2)	35(3)	1(2)	16(2)	2(2)
C(1)	23(4)	23(3)	28(5)	5(3)	12(3)	2(3)
C(2)	23(4)	26(3)	38(5)	0(3)	8(3)	4(3)
C(3)	29(4)	26(3)	36(5)	8(3)	15(4)	7(3)
C(4)	26(4)	26(3)	32(5)	1(3)	11(3)	-2(3)
C(5)	19(3)	28(3)	27(5)	-1(3)	8(3)	1(3)
C(6)	11(3)	25(3)	26(5)	-3(3)	4(3)	-1(2)
C(7)	35(4)	27(4)	61(7)	7(4)	28(4)	9(3)
C(8)	46(5)	60(6)	127(11)	1(6)	57(7)	11(4)
C(9)	83(7)	43(5)	61(8)	6(4)	51(6)	20(4)
C(10)	71(6)	48(4)	89(8)	19(5)	51(6)	41(5)
C(11)	41(4)	38(4)	32(5)	10(3)	18(4)	3(3)
C(12)	60(6)	52(5)	97(9)	32(5)	52(6)	12(4)
C(13)	46(5)	32(4)	57(6)	17(4)	24(4)	8(3)
C(14)	143(11)	62(6)	39(7)	10(5)	37(7)	-16(6)
C(15)	39(4)	27(3)	29(5)	1(3)	19(4)	1(3)
C(16)	23(3)	24(3)	41(5)	-5(3)	17(4)	-1(3)
C(17)	44(5)	26(4)	87(8)	-13(4)	38(5)	-2(3)
C(18)	43(5)	62(6)	93(9)	-44(5)	36(6)	-29(4)
C(19)	35(5)	55(5)	95(9)	-36(5)	24(5)	-19(4)
C(20)	24(4)	42(4)	39(5)	-14(3)	12(3)	-9(3)
C(21)	31(4)	21(3)	41(5)	-4(3)	14(4)	1(3)
C(22)	45(5)	27(4)	68(7)	4(4)	35(5)	5(3)
C(23)	54(5)	47(5)	51(7)	1(4)	33(5)	14(4)
C(27)	30(4)	42(4)	46(6)	-6(4)	13(4)	-5(3)
C(28)	40(5)	84(7)	91(9)	21(6)	34(6)	26(5)
C(29)	69(7)	97(8)	84(10)	20(6)	38(7)	20(6)
C(30)	18(3)	17(3)	37(4)	5(3)	9(3)	11(3)
C(31)	33(4)	20(3)	40(5)	3(3)	23(3)	5(3)
C(32)	38(4)	23(3)	26(5)	6(3)	14(3)	-6(3)
C(33)	31(4)	27(3)	30(5)	-8(3)	1(3)	11(3)
C(34)	40(4)	24(3)	53(6)	1(3)	30(4)	3(3)
C(35)	32(4)	22(3)	29(5)	11(3)	18(3)	7(3)
C(36)	33(4)	29(3)	24(5)	-1(3)	13(3)	-4(3)
C(37)	22(4)	74(5)	47(6)	17(4)	11(4)	2(4)
C(38)	49(5)	29(4)	45(6)	9(3)	25(4)	-4(3)
C(39)	42(4)	27(4)	41(6)	6(3)	21(4)	6(3)

(Fortsetzung)

C(40)	71(6)	38(4)	52(7)	8(4)	13(5)	9(4)
C(41)	41(5)	71(6)	42(6)	16(4)	-3(4)	-6(4)
C(42)	30(4)	37(4)	37(5)	8(3)	20(4)	4(3)
C(43)	44(5)	75(6)	70(8)	-5(5)	33(5)	15(4)
C(44)	44(5)	52(5)	82(8)	20(5)	27(5)	-1(4)

7.6 Röntgenstrukturanalyse von 2,2,4,4-Tetrakis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethyl)-2,4-digerma-1,3-dioxetan * *n*-Hexan



Die H-Atome und die Isopropylgruppen sind nicht mit eingezeichnet

Summenformel	C ₅₈ H ₉₀ Ge ₂ O ₂	
Molmasse	964,48	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	a = 1180,11(5) pm	α = 102,586(4)°.
	b = 1387,38(4) pm	β = 103,053(4)°.
	c = 1794,94(6) pm	γ = 102,557(4)°.
Zellvolumen	2681,94(16) x 10 ⁶ pm ³	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte	1,194 g/cm ³	

Diffraktometer	STOE-IPDS
Absorptionskoeffizient	1,159 mm ⁻¹
F(000)	1036
Kristallgröße	0,41 x 0,35 x 0,32 mm ³
Gemessener θ -Bereich	2,06 bis 25,91°.
Indexbereich	-14 \leq h \leq 14, -17 \leq k \leq 17, -22 \leq l \leq 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	24536
Unabhängige Reflexe	9707 [R(int) = 0,0400]
Beobachtete Reflexe [I>2sigma(I)]	7571
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	9707 / 0 / 553
Goodness-of-fit an F ²	1,007
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0374, wR2 = 0,0963
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0516, wR2 = 0,1014
Größtes Maximum und Minimum	604 und -412 e. * nm ⁻³

Ortskoordinaten [x 10⁴] und isotrope Auslenkungsparameter [pm² x 10⁻¹]
(Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	707(1)	8410(1)	2538(1)	22(1)
Ge(2)	-854(1)	6732(1)	2545(1)	22(1)
O(1)	467(2)	7035(1)	2190(1)	25(1)
O(2)	-624(2)	8103(1)	2880(1)	25(1)
C(1)	124(2)	9063(2)	1693(2)	25(1)
C(2)	-293(2)	8423(2)	898(2)	28(1)
C(3)	-1000(2)	8708(2)	282(2)	32(1)
C(4)	-1244(3)	9650(2)	455(2)	35(1)
C(5)	-780(3)	10288(2)	1224(2)	35(1)
C(6)	-94(2)	10042(2)	1857(2)	28(1)
C(7)	6(3)	7422(2)	635(2)	40(1)
C(8)	-1462(3)	7996(3)	-554(2)	47(1)
C(9)	-1988(3)	10007(3)	-183(2)	51(1)
C(10)	312(3)	10848(2)	2678(2)	35(1)

(Fortsetzung)

C(11)	-585(3)	10585(3)	3144(2)	48(1)
C(12)	357(4)	11945(3)	2602(2)	52(1)
C(13)	1611(3)	10945(2)	3147(2)	44(1)
C(14)	2259(2)	8767(2)	3400(2)	24(1)
C(15)	2172(2)	8927(2)	4190(2)	25(1)
C(16)	3105(2)	8851(2)	4802(2)	29(1)
C(17)	4146(2)	8668(2)	4641(2)	31(1)
C(18)	4252(2)	8581(2)	3878(2)	32(1)
C(19)	3340(2)	8620(2)	3242(2)	27(1)
C(20)	1112(3)	9207(2)	4432(2)	34(1)
C(21)	2939(3)	8958(3)	5624(2)	40(1)
C(22)	5191(3)	8590(3)	5274(2)	40(1)
C(23)	3632(2)	8483(2)	2433(2)	32(1)
C(24)	3299(4)	7349(3)	2006(2)	53(1)
C(25)	3002(3)	9047(4)	1906(2)	59(1)
C(26)	4987(3)	8953(3)	2543(2)	50(1)
C(27)	-2148(2)	6047(2)	1512(2)	25(1)
C(28)	-2851(2)	6680(2)	1232(2)	29(1)
C(29)	-3493(2)	6421(2)	420(2)	33(1)
C(30)	-3489(3)	5539(2)	-104(2)	37(1)
C(31)	-2860(3)	4892(2)	188(2)	36(1)
C(32)	-2193(2)	5118(2)	984(2)	28(1)
C(33)	-2999(3)	7603(2)	1764(2)	39(1)
C(34)	-4204(3)	7130(3)	131(2)	47(1)
C(35)	-4159(3)	5221(3)	-983(2)	50(1)
C(36)	-1544(3)	4309(2)	1194(2)	32(1)
C(37)	-256(3)	4608(3)	1116(2)	41(1)
C(38)	-2195(3)	3226(2)	634(2)	42(1)
C(39)	-1545(3)	4208(2)	2030(2)	41(1)
C(40)	-504(2)	6381(2)	3582(2)	25(1)
C(41)	643(2)	6198(2)	3836(2)	27(1)
C(42)	1116(3)	6222(2)	4640(2)	31(1)
C(43)	436(3)	6349(2)	5163(2)	32(1)
C(44)	-711(3)	6466(2)	4898(2)	32(1)
C(45)	-1215(2)	6492(2)	4118(2)	26(1)
C(46)	1396(3)	5949(3)	3291(2)	36(1)
C(47)	2379(3)	6093(3)	4908(2)	43(1)
C(48)	886(3)	6344(3)	6026(2)	42(1)

(Fortsetzung)

C(49)	-2488(2)	6665(2)	3936(2)	32(1)
C(50)	-2353(3)	7809(2)	4006(2)	39(1)
C(51)	-3299(3)	5969(3)	3114(2)	42(1)
C(52)	-3187(3)	6393(3)	4525(2)	42(1)
C(53A)	4029(10)	9279(9)	8832(7)	82(3)
C(54A)	3859(10)	8489(8)	7990(6)	69(2)
C(55A)	4874(8)	7957(8)	8019(6)	60(2)
C(56A)	4889(8)	7336(7)	7225(5)	57(2)
C(57A)	5847(9)	6769(8)	7252(7)	66(2)
C(58A)	5903(14)	6257(12)	6467(8)	94(4)
C(53B)	3669(12)	8808(12)	8279(10)	105(4)
C(54B)	4585(11)	8289(10)	8217(7)	84(3)
C(55B)	4624(9)	7647(8)	7421(7)	70(3)
C(56B)	5534(10)	7104(9)	7426(6)	71(3)
C(57B)	5612(13)	6519(12)	6651(10)	102(4)
C(58B)	6400(13)	5875(12)	6650(9)	120(4)

Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] (Standardabweichungen)

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ge(1)	26(1)	23(1)	16(1)	6(1)	3(1)	10(1)
Ge(2)	26(1)	23(1)	17(1)	6(1)	2(1)	10(1)
O(1)	29(1)	24(1)	21(1)	6(1)	6(1)	11(1)
O(2)	29(1)	25(1)	22(1)	6(1)	8(1)	11(1)
C(1)	27(1)	29(1)	21(1)	10(1)	6(1)	11(1)
C(2)	31(1)	31(2)	23(1)	11(1)	8(1)	9(1)
C(3)	32(1)	39(2)	22(1)	14(1)	3(1)	6(1)
C(4)	32(1)	41(2)	32(2)	20(1)	1(1)	10(1)
C(5)	38(2)	34(2)	38(2)	16(1)	7(1)	17(1)
C(6)	30(1)	28(1)	28(1)	11(1)	9(1)	11(1)
C(7)	65(2)	39(2)	21(1)	8(1)	13(1)	24(2)
C(8)	55(2)	53(2)	24(2)	12(2)	-2(1)	10(2)
C(9)	54(2)	57(2)	42(2)	25(2)	-5(2)	21(2)
C(10)	49(2)	28(2)	31(2)	9(1)	11(1)	20(1)

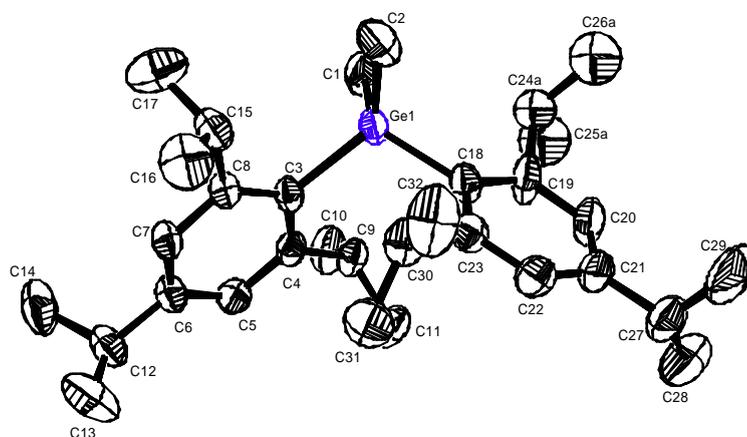
(Fortsetzung)

C(11)	66(2)	53(2)	36(2)	13(2)	23(2)	31(2)
C(12)	86(3)	31(2)	39(2)	6(2)	14(2)	26(2)
C(13)	53(2)	30(2)	37(2)	0(1)	-1(1)	11(2)
C(14)	28(1)	25(1)	18(1)	6(1)	1(1)	8(1)
C(15)	30(1)	23(1)	19(1)	3(1)	3(1)	7(1)
C(16)	36(1)	27(1)	19(1)	6(1)	2(1)	5(1)
C(17)	34(1)	31(2)	25(1)	9(1)	-1(1)	10(1)
C(18)	31(1)	37(2)	29(1)	11(1)	7(1)	14(1)
C(19)	30(1)	28(1)	22(1)	7(1)	4(1)	10(1)
C(20)	37(2)	41(2)	18(1)	1(1)	6(1)	12(1)
C(21)	43(2)	54(2)	22(1)	13(1)	3(1)	12(2)
C(22)	40(2)	49(2)	30(2)	15(2)	0(1)	17(2)
C(23)	34(1)	44(2)	22(1)	10(1)	9(1)	19(1)
C(24)	72(2)	50(2)	34(2)	1(2)	23(2)	14(2)
C(25)	65(2)	110(3)	43(2)	48(2)	34(2)	59(2)
C(26)	39(2)	73(3)	34(2)	12(2)	13(1)	11(2)
C(27)	27(1)	27(1)	18(1)	7(1)	2(1)	6(1)
C(28)	26(1)	32(2)	27(1)	9(1)	3(1)	9(1)
C(29)	33(1)	36(2)	27(1)	12(1)	-1(1)	9(1)
C(30)	42(2)	38(2)	23(1)	10(1)	-1(1)	5(1)
C(31)	49(2)	32(2)	23(1)	3(1)	5(1)	10(1)
C(32)	34(1)	26(1)	22(1)	5(1)	5(1)	8(1)
C(33)	38(2)	45(2)	32(2)	5(1)	-1(1)	23(1)
C(34)	50(2)	50(2)	36(2)	14(2)	-6(1)	22(2)
C(35)	67(2)	48(2)	24(2)	8(2)	-4(2)	12(2)
C(36)	43(2)	27(1)	23(1)	3(1)	6(1)	13(1)
C(37)	43(2)	36(2)	40(2)	4(2)	8(1)	16(1)
C(38)	49(2)	28(2)	41(2)	3(1)	3(1)	11(1)
C(39)	67(2)	30(2)	32(2)	13(1)	12(1)	23(2)
C(40)	32(1)	23(1)	20(1)	8(1)	2(1)	9(1)
C(41)	34(1)	23(1)	25(1)	9(1)	5(1)	11(1)
C(42)	38(2)	27(1)	26(1)	9(1)	0(1)	9(1)
C(43)	46(2)	25(1)	19(1)	5(1)	-1(1)	11(1)
C(44)	45(2)	30(2)	22(1)	9(1)	10(1)	13(1)
C(45)	34(1)	23(1)	21(1)	5(1)	5(1)	9(1)
C(46)	40(2)	48(2)	33(2)	21(2)	11(1)	26(1)
C(47)	42(2)	54(2)	33(2)	19(2)	-1(1)	19(2)
C(48)	59(2)	46(2)	20(1)	9(1)	3(1)	23(2)

(Fortsetzung)

C(49)	35(1)	37(2)	27(1)	10(1)	9(1)	16(1)
C(50)	45(2)	42(2)	41(2)	19(2)	19(1)	24(2)
C(51)	32(2)	56(2)	36(2)	8(2)	7(1)	12(2)
C(52)	43(2)	51(2)	40(2)	19(2)	18(1)	18(2)

7.7 Röntgenstrukturanalyse von Dimethylbis(2,4,6-triisopropylphenyl)-german



Die H-Atome sind nicht mit eingezeichnet.

Summenformel	$C_{64} H_{104} Ge_2 \cdot 2 OCH_3$
Molmasse	1080,72
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	71,073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c

Zelldimensionen	$a = 2345,1(3)$ pm	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 1634,47(10)$ pm	$\beta = 108,632(11)^\circ$.
	$c = 1865,77(13)$ pm	$\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	$6776,8(10) \times 10^6$ pm ³	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	1,059 g/cm ³	
Diffraktometer	STOE-IPDS	
Absorptionskoeffizient	0,924 mm ⁻¹	

F(000)	2344
Kristallgröße	1,07 x 0,53 x 0,48 mm ³
Gemessener θ -Bereich	2,10 bis 26,04°.
Indexbereich	-28 \leq h \leq 28, -18 \leq k \leq 20, -21 \leq l \leq 20
Anzahl der gemessenen Reflexe	24128
Unabhängige Reflexe	6166 [R(int) = 0,0794]
Beobachtete Reflexe [I>2 σ (I)]	4192
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	6166 / 10 / 321
Goodness-of-fit an F ²	0,949
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0,0481, wR2 = 0,1217
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0761, wR2 = 0,1347
Ggößtes Maximum und Minimum	458 and -427 e. * nm ⁻³

Ortskoordinaten [x 10⁴] und isotrope Auslenkungsparameter [pm² x 10⁻¹]
(Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	2035(1)	8056(1)	1881(1)	41(1)
C(1)	2547(2)	8772(2)	1500(2)	67(1)
C(2)	1527(2)	8880(3)	2150(3)	77(1)
C(3)	1677(1)	7279(2)	1036(2)	36(1)
C(4)	2065(1)	6697(2)	875(2)	37(1)
C(5)	1836(1)	6143(2)	284(2)	41(1)
C(6)	1233(1)	6144(2)	-169(2)	42(1)
C(7)	856(1)	6715(2)	-6(2)	41(1)
C(8)	1060(1)	7277(2)	583(2)	39(1)
C(9)	2737(1)	6633(2)	1324(2)	43(1)
C(10)	3139(2)	6755(3)	824(2)	62(1)
C(11)	2883(2)	5830(2)	1762(2)	62(1)
C(12)	996(2)	5543(2)	-815(2)	56(1)
C(13)	510(2)	4979(3)	-697(3)	100(2)
C(14)	735(2)	5970(3)	-1569(2)	81(1)
C(15)	600(1)	7873(2)	695(2)	52(1)

(Fortsetzung)

C(16)	22(2)	7455(3)	722(3)	74(1)
C(17)	450(2)	8524(3)	75(3)	89(2)
C(18)	2387(1)	7422(2)	2830(2)	45(1)
C(19)	2976(2)	7524(3)	3328(2)	69(1)
C(20)	3184(2)	7045(2)	3981(2)	66(1)
C(21)	2827(2)	6462(2)	4168(2)	53(1)
C(22)	2246(2)	6375(2)	3680(2)	53(1)
C(23)	2014(2)	6842(2)	3025(2)	45(1)
C(24A)	3299(4)	8361(5)	3308(5)	62(2)
C(25A)	3900(6)	8100(7)	3235(7)	104(3)
C(26A)	3389(5)	8935(7)	3974(7)	97(3)
C(25B)	4079(4)	7553(6)	3145(5)	77(2)
C(24B)	3480(3)	8001(4)	3104(4)	49(2)
C(26B)	3640(5)	8729(6)	3616(7)	92(3)
C(27)	3056(2)	5957(3)	4884(2)	70(1)
C(28)	3621(3)	5507(3)	4960(3)	107(2)
C(29)	3071(5)	6439(4)	5546(3)	188(4)
C(30)	1358(2)	6698(2)	2563(2)	55(1)
C(31)	1249(2)	5838(3)	2218(3)	79(1)
C(32)	940(2)	6878(3)	3032(3)	90(2)
O(1A)	56(10)	9163(9)	2747(9)	132(4)
O(2A)	-147(8)	10856(8)	2163(10)	132(4)
C(33A)	-269(10)	9439(8)	2001(11)	132(4)
C(34A)	98(10)	10176(10)	1878(14)	132(4)
O(1B)	92(13)	11618(10)	2208(18)	232(9)
O(2B)	21(12)	9488(11)	1813(19)	232(9)
C(33B)	340(8)	10822(13)	2190(30)	232(9)
C(34B)	-213(9)	10254(13)	1960(30)	232(9)

Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$]

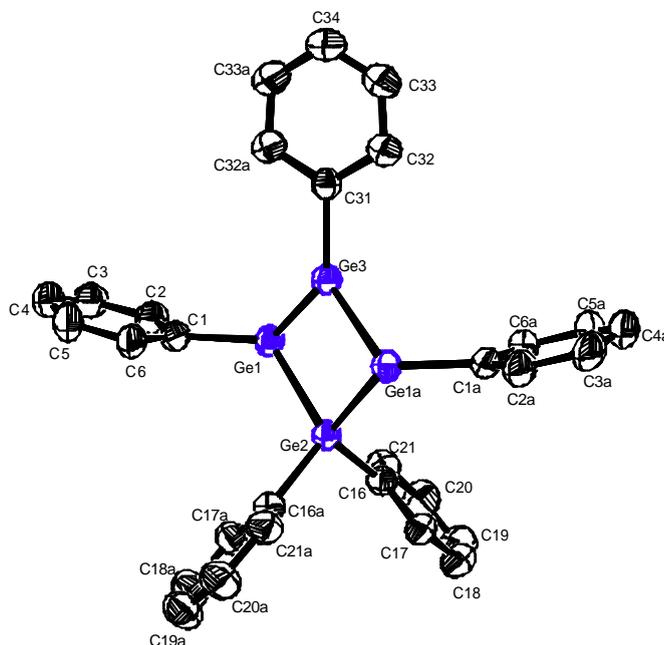
(Standardabweichungen)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ge(1)	45(1)	45(1)	29(1)	-1(1)	4(1)	-12(1)
C(1)	73(3)	67(2)	49(2)	14(2)	2(2)	-24(2)

(Fortsetzung)

C(2)	84(3)	71(3)	66(3)	-24(2)	11(2)	-7(2)
C(3)	38(2)	45(2)	25(2)	-1(1)	8(1)	-8(1)
C(4)	34(2)	43(2)	32(2)	6(1)	9(1)	-3(1)
C(5)	42(2)	44(2)	39(2)	1(1)	15(1)	5(1)
C(6)	42(2)	48(2)	34(2)	-7(1)	10(1)	-2(1)
C(7)	31(1)	52(2)	36(2)	-7(1)	4(1)	-3(1)
C(8)	37(2)	44(2)	33(2)	-4(1)	7(1)	-3(1)
C(9)	34(2)	55(2)	37(2)	8(1)	6(1)	-1(1)
C(10)	38(2)	95(3)	53(3)	10(2)	14(2)	-3(2)
C(11)	48(2)	68(2)	62(3)	21(2)	6(2)	8(2)
C(12)	49(2)	60(2)	55(2)	-24(2)	10(2)	-2(2)
C(13)	119(4)	77(3)	106(4)	-40(3)	39(3)	-39(3)
C(14)	76(3)	113(4)	45(3)	-27(2)	6(2)	5(2)
C(15)	41(2)	58(2)	52(2)	-20(2)	6(1)	3(1)
C(16)	55(2)	95(3)	81(3)	-9(2)	35(2)	11(2)
C(17)	83(3)	68(3)	124(5)	20(3)	43(3)	23(2)
C(18)	48(2)	55(2)	30(2)	-1(1)	10(1)	-14(1)
C(19)	68(2)	89(3)	33(2)	19(2)	-6(2)	-37(2)
C(20)	66(2)	80(3)	37(2)	12(2)	-3(2)	-21(2)
C(21)	66(2)	56(2)	38(2)	7(2)	20(2)	1(2)
C(22)	61(2)	53(2)	49(2)	7(2)	26(2)	-6(2)
C(23)	54(2)	50(2)	38(2)	-1(1)	21(1)	-4(1)
C(27)	89(3)	70(3)	50(3)	20(2)	23(2)	7(2)
C(28)	118(4)	96(4)	93(4)	33(3)	14(3)	18(3)
C(29)	403(13)	119(5)	53(4)	36(3)	88(6)	105(7)
C(30)	46(2)	69(2)	53(2)	9(2)	20(2)	-12(2)
C(31)	68(3)	72(3)	87(3)	5(2)	12(2)	-33(2)
C(32)	55(2)	150(5)	74(4)	15(3)	35(2)	-4(3)

7.8 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+ \cdot \text{Pentakis}(2,4,6\text{-triisopropylphenyl})\text{tetragermacyclobutenanion}$



Das Kation, die H-Atome und die Isopropylgruppen sind nicht mit eingezeichnet

Summenformel	$\text{C}_{87} \text{H}_{145} \text{Ge}_4 \text{Li} \text{O}_6$	
Molmasse	1584,33	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Zelldimensionen	$a = 2116,74(5) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1800,15(7) \text{ pm}$	$\beta = 113,395(2)^\circ$
	$c = 2537,82(6) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$8875,2(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	$1,186 \text{ g/cm}^3$	
Diffraktometer	STOE-IPDS	
Absorptionskoeffizient	$1,389 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	3384	
Kristallgröße	$0,40 \times 0,34 \times 0,18 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	2,13 bis $25,92^\circ$	

Indexbereich	-24<=h<=25, -22<=k<=21, -31<=l<=29
Anzahl der gemessenen Reflexe	32739
Unabhängige Reflexe	8135 [R(int) = 0,0744]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	4949
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	8135 / 8 / 428
Goodness-of-fit an F ²	0,912
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0,0538, wR2 = 0,1377
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0917, wR2 = 0,1553
Größtes Maximum und Minimum	877 und -585 e. * nm ⁻³

Ortskoordinaten [x 10⁴] und isotrope Auslenkungsparameter [pm² x 10⁻¹]

(Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	814(1)	2759(1)	2446(1)	41(1)
Ge(2)	0	3741(1)	2500	37(1)
Ge(3)	0	1893(1)	2500	41(1)
C(1)	1808(2)	2711(2)	3008(2)	46(1)
C(2)	2313(2)	2622(3)	2775(3)	55(1)
C(3)	2981(3)	2419(3)	3137(3)	67(2)
C(4)	3178(3)	2296(3)	3720(3)	71(2)
C(5)	2697(3)	2438(3)	3945(3)	68(2)
C(6)	2022(3)	2647(3)	3606(2)	52(1)
C(7)	2162(3)	2786(3)	2151(3)	67(2)
C(8)	2639(5)	3402(5)	2094(4)	112(3)
C(9)	2195(6)	2105(5)	1808(4)	122(3)
C(10)	3892(3)	2019(5)	4105(5)	115(3)
C(11)	3840(4)	1236(4)	4289(3)	101(3)
C(12)	4435(5)	2220(9)	4027(8)	247(10)
C(13)	1552(3)	2833(3)	3908(2)	57(1)
C(14)	1441(4)	2172(4)	4233(3)	80(2)
C(15)	1816(3)	3505(3)	4306(3)	71(2)
C(16)	-389(2)	4444(2)	1820(2)	43(1)

(Fortsetzung)

C(17)	-909(3)	4935(3)	1805(2)	50(1)
C(18)	-1198(3)	5436(3)	1345(3)	67(2)
C(19)	-995(3)	5452(3)	888(3)	68(2)
C(20)	-489(3)	4978(3)	909(3)	66(2)
C(21)	-173(3)	4469(3)	1357(2)	53(1)
C(22)	-1180(3)	4989(3)	2281(2)	56(1)
C(23)	-976(4)	5734(3)	2596(3)	77(2)
C(24)	-1950(3)	4859(4)	2057(3)	78(2)
C(25)	-1328(5)	5968(4)	374(3)	94(2)
C(26)	-1500(6)	6719(5)	523(4)	146(4)
C(27)	-1932(5)	5586(5)	-73(4)	126(3)
C(28)	393(3)	3998(3)	1311(2)	58(1)
C(29)	896(4)	4416(4)	1135(3)	92(2)
C(30)	93(3)	3338(4)	917(3)	76(2)
C(31)	0	780(3)	2500	40(1)
C(32)	-626(3)	371(3)	2253(2)	56(1)
C(33)	-598(3)	-409(3)	2270(3)	72(2)
C(34)	0	-803(4)	2500	75(2)
C(35)	-1317(3)	739(3)	1985(4)	88(2)
C(36)	-1751(5)	419(4)	1392(5)	153(5)
C(37)	-1690(4)	702(5)	2381(6)	156(5)
C(38)	0	-1659(5)	2500	113(4)
C(39A)	-472(8)	-1984(8)	1948(6)	82(4)
C(39B)	79(13)	-1964(13)	2059(10)	139(7)
Li(1)	5000	5000	5000	73(4)
O(1)	4269(8)	5706(9)	5166(7)	298(8)
O(2)	4118(4)	4407(5)	4423(4)	183(4)
O(3)	4984(4)	5500(6)	4274(4)	184(4)
C(40)	4256(17)	6330(17)	4781(14)	190(3)
C(41)	3692(12)	5274(13)	4804(13)	190(3)
C(42)	3572(13)	4454(12)	4619(15)	190(3)
C(43)	3795(17)	4289(17)	3805(13)	190(3)
C(44)	3588(17)	4140(17)	4429(15)	190(3)
C(45)	4039(12)	4669(17)	3868(6)	190(3)
C(46)	4721(13)	4932(13)	3848(11)	190(3)
C(47)	4797(17)	6080(19)	3985(14)	190(3)
C(48)	4721(17)	6391(17)	4217(14)	190(3)
C(49)	5464(13)	5320(13)	4026(12)	190(3)

(Fortsetzung)

C(50)	5642(17)	4501(13)	4194(14)	190(3)
C(51)	3873(17)	6262(18)	5095(14)	190(3)

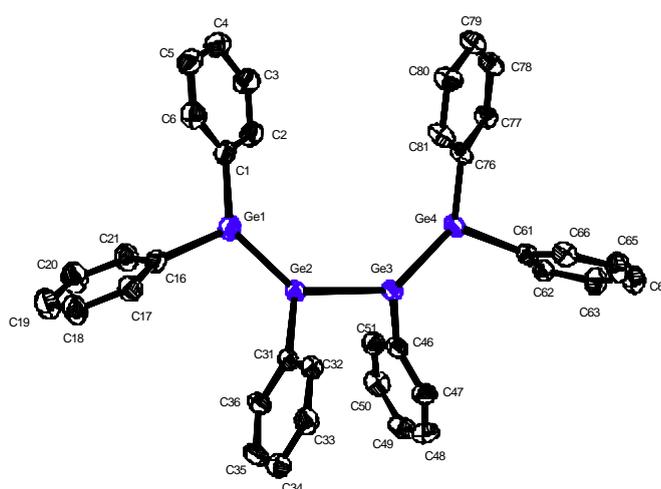
Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] (Standardabweichungen)

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ge(1)	32(1)	42(1)	48(1)	2(1)	15(1)	1(1)
Ge(2)	34(1)	37(1)	39(1)	0	13(1)	0
Ge(3)	33(1)	38(1)	49(1)	0	15(1)	0
C(1)	34(2)	40(2)	62(3)	0(2)	15(2)	-3(2)
C(2)	37(3)	52(3)	79(4)	-4(2)	25(3)	0(2)
C(3)	35(3)	59(3)	106(6)	-7(3)	25(4)	-2(2)
C(4)	37(3)	58(3)	98(5)	-5(3)	5(3)	0(2)
C(5)	47(3)	67(3)	66(4)	5(3)	-2(3)	-2(3)
C(6)	39(3)	50(3)	56(3)	4(2)	9(3)	-2(2)
C(7)	49(3)	73(3)	91(5)	4(3)	40(3)	4(3)
C(8)	132(7)	104(6)	129(7)	-2(5)	81(6)	-32(5)
C(9)	166(10)	112(6)	100(6)	-27(5)	66(7)	-19(6)
C(10)	39(3)	98(5)	160(9)	3(5)	-10(5)	16(3)
C(11)	91(5)	85(5)	86(5)	-17(4)	-8(5)	42(4)
C(12)	43(5)	300(19)	330(20)	156(16)	3(9)	17(8)
C(13)	49(3)	69(3)	46(3)	6(2)	12(3)	6(2)
C(14)	81(4)	87(4)	73(4)	18(3)	32(4)	-2(3)
C(15)	60(4)	86(4)	52(4)	-5(3)	7(3)	3(3)
C(16)	43(3)	37(2)	46(3)	3(2)	16(2)	-2(2)
C(17)	47(3)	47(3)	48(3)	1(2)	12(3)	7(2)
C(18)	64(4)	57(3)	68(4)	2(3)	13(3)	16(3)
C(19)	80(4)	60(3)	53(4)	13(3)	14(3)	8(3)
C(20)	75(4)	67(3)	54(4)	13(3)	23(3)	0(3)
C(21)	58(3)	50(3)	51(3)	6(2)	21(3)	-4(2)
C(22)	53(3)	58(3)	55(3)	-5(2)	18(3)	13(2)
C(23)	85(4)	69(4)	74(4)	-17(3)	28(4)	17(3)
C(24)	61(4)	85(4)	91(5)	6(3)	34(4)	20(3)
C(25)	106(6)	90(5)	70(5)	30(4)	20(5)	26(4)

(Fortsetzung)

C(26)	200(11)	82(5)	124(8)	50(5)	31(8)	39(6)
C(27)	138(8)	128(7)	73(6)	33(5)	-1(6)	33(6)
C(28)	61(3)	69(3)	50(3)	13(2)	28(3)	3(3)
C(29)	102(5)	97(5)	104(6)	27(4)	68(5)	7(4)
C(30)	80(4)	80(4)	68(4)	-4(3)	30(4)	14(3)
C(31)	38(3)	43(3)	37(4)	0	14(3)	0
C(32)	48(3)	43(2)	70(4)	-1(2)	18(3)	-2(2)
C(33)	55(3)	47(3)	102(5)	-5(3)	19(4)	-9(2)
C(34)	69(6)	41(4)	99(7)	0	17(6)	0
C(35)	45(3)	44(3)	151(7)	-5(3)	14(4)	-6(2)
C(36)	109(6)	60(4)	181(11)	-2(5)	-59(7)	-8(4)
C(37)	87(6)	86(5)	328(17)	10(7)	117(9)	4(4)
C(38)	119(9)	52(5)	136(11)	0	16(9)	0
Li(1)	67(9)	95(10)	55(9)	1(7)	21(8)	-14(7)
O(1)	273(14)	278(15)	251(15)	-13(12)	7(12)	137(13)
O(2)	149(7)	219(9)	145(7)	-4(6)	21(6)	-92(7)
O(3)	151(7)	238(10)	166(8)	90(7)	67(6)	-34(6)

7.9 Röntgenstrukturanalyse von Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)tetragermabuta-1,3-dien



Die H-Atome und die Isopropylgruppen sind nicht mit eingezeichnet

Summenformel

$C_{94} H_{148} Ge_4 O_2$

Molmasse

1600,48

Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	a = 1576,46(7) pm	$\alpha = 78,570(4)^\circ$.
	b = 1579,47(7) pm	$\beta = 72,713(4)^\circ$.
	c = 1991,89(6) pm	$\gamma = 79,400(5)^\circ$.
Zellvolumen	4600,2(3) x 10 ⁶ pm ³	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte	1,155 g/cm ³	
Diffraktometer	STOE-IPDS	
Absorptionskoeffizient	1,337 mm ⁻¹	
F(000)	1712	
Kristallgröße	0,52 x 0,18 x 0,14 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2,22 bis 25,85°.	
Indexbereich	-19<=h<=19, -19<=k<=19, -22<=l<=22	
Anzahl der gemessenen Reflexe	56147	
Unabhängige Reflexe	16554 [R(int) = 0,0792]	
Beobachtete Reflexe [I>2 σ (I)]	10596	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	16554 / 0 / 901	
Goodness-of-fit an F ²	0,892	
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0,0460, wR2 = 0,0913	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0835, wR2 = 0,1007	
Größtes Maximum und Minimum	978 und -410 e. * nm ⁻³	

Ortskoordinaten [x 10⁴] und isotrope Auslenkungsparameter [pm² x 10⁻¹]
(Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	5776(1)	7052(1)	2318(1)	33(1)
Ge(2)	4245(1)	7229(1)	2356(1)	27(1)
Ge(3)	3081(1)	6270(1)	2646(1)	26(1)
Ge(4)	3082(1)	4780(1)	2671(1)	29(1)
C(1)	6709(2)	6122(2)	1913(2)	33(1)

(Fortsetzung)

C(2)	6622(3)	5589(2)	1456(2)	36(1)
C(3)	7328(3)	4928(2)	1231(2)	41(1)
C(4)	8090(3)	4769(3)	1466(3)	44(1)
C(5)	8170(3)	5303(3)	1907(3)	42(1)
C(6)	7494(3)	5970(2)	2141(2)	36(1)
C(7)	5811(3)	5664(3)	1171(3)	47(1)
C(8)	6031(3)	5902(3)	365(3)	58(1)
C(9)	5374(3)	4834(3)	1407(3)	61(1)
C(10)	8815(3)	4006(3)	1253(3)	66(2)
C(11)	9191(6)	4110(6)	459(5)	156(4)
C(12)	8450(5)	3141(4)	1541(5)	124(3)
C(13)	7653(3)	6512(3)	2635(3)	47(1)
C(14)	8389(4)	7092(3)	2242(3)	69(2)
C(15)	7854(4)	5958(4)	3301(3)	75(2)
C(16)	6240(2)	8199(2)	1983(2)	32(1)
C(17)	6224(3)	8739(2)	2478(2)	36(1)
C(18)	6608(3)	9520(2)	2215(3)	44(1)
C(19)	6997(3)	9773(3)	1507(3)	47(1)
C(20)	7006(3)	9230(3)	1042(3)	49(1)
C(21)	6631(3)	8452(2)	1262(2)	39(1)
C(22)	5772(3)	8542(3)	3266(2)	42(1)
C(23)	5040(3)	9277(3)	3517(3)	46(1)
C(24)	6435(4)	8360(4)	3718(3)	67(2)
C(25)	7396(4)	10628(3)	1237(3)	60(1)
C(26)	6677(4)	11404(3)	1385(3)	80(2)
C(27)	8150(4)	10645(4)	1563(4)	100(3)
C(28)	6654(3)	7937(3)	683(3)	47(1)
C(29)	6168(4)	8476(3)	147(3)	68(2)
C(30)	7604(4)	7568(4)	318(3)	72(2)
C(31)	3587(2)	8171(2)	2933(2)	27(1)
C(32)	3310(2)	8015(2)	3672(2)	29(1)
C(33)	2823(3)	8697(2)	4050(2)	34(1)
C(34)	2593(3)	9524(2)	3700(2)	35(1)
C(35)	2878(3)	9665(2)	2973(2)	36(1)
C(36)	3381(3)	9019(2)	2567(2)	32(1)
C(37)	3496(3)	7124(2)	4118(2)	32(1)
C(38)	2629(3)	6795(3)	4600(3)	55(1)
C(39)	4117(3)	7148(3)	4565(2)	44(1)

(Fortsetzung)

C(40)	2088(3)	10263(3)	4114(3)	48(1)
C(41)	1223(4)	10025(3)	4637(3)	74(2)
C(42)	2687(4)	10579(3)	4464(3)	73(2)
C(43)	3679(3)	9263(2)	1772(2)	43(1)
C(44)	4274(3)	9991(3)	1542(3)	57(1)
C(45)	2890(4)	9491(3)	1442(3)	62(1)
C(46)	2239(2)	6966(2)	2103(2)	30(1)
C(47)	1379(2)	7310(2)	2496(2)	33(1)
C(48)	794(3)	7840(2)	2128(2)	40(1)
C(49)	1013(3)	8024(2)	1402(3)	42(1)
C(50)	1862(3)	7670(2)	1020(2)	41(1)
C(51)	2479(3)	7149(2)	1363(2)	33(1)
C(52)	1055(3)	7150(3)	3301(3)	50(1)
C(53)	215(4)	6682(4)	3560(3)	74(2)
C(54)	899(3)	7999(3)	3604(3)	62(1)
C(55)	355(4)	8618(3)	1022(3)	62(1)
C(56)	636(4)	9516(3)	791(3)	69(2)
C(57)	161(5)	8214(4)	492(4)	101(2)
C(58)	3381(3)	6817(2)	889(2)	36(1)
C(59)	3884(3)	7559(3)	427(3)	58(1)
C(60)	3294(3)	6201(3)	420(3)	52(1)
C(61)	1853(2)	4433(2)	3028(2)	30(1)
C(62)	1342(3)	4413(2)	2566(2)	33(1)
C(63)	556(3)	4023(3)	2825(2)	42(1)
C(64)	238(3)	3685(3)	3536(2)	44(1)
C(65)	724(3)	3767(3)	3992(2)	43(1)
C(66)	1519(3)	4125(2)	3758(2)	35(1)
C(67)	1603(3)	4807(3)	1786(2)	40(1)
C(68)	1740(3)	4138(3)	1280(3)	53(1)
C(69)	902(3)	5571(3)	1618(3)	48(1)
C(70)	-582(3)	3213(3)	3833(3)	55(1)
C(71)	-1161(4)	3311(5)	3360(4)	101(3)
C(72)	-319(4)	2262(3)	4096(3)	76(2)
C(73)	1989(3)	4160(2)	4317(2)	43(1)
C(74)	2252(4)	3247(3)	4699(3)	57(1)
C(75)	1419(3)	4763(3)	4849(3)	52(1)
C(76)	3915(2)	3810(2)	3023(2)	28(1)
C(77)	4022(2)	3028(2)	2743(2)	30(1)

(Fortsetzung)

C(78)	4612(3)	2322(2)	2942(2)	33(1)
C(79)	5112(3)	2347(2)	3400(2)	33(1)
C(80)	4998(3)	3114(2)	3671(2)	34(1)
C(81)	4417(3)	3853(2)	3490(2)	34(1)
C(82)	3517(3)	2926(2)	2231(2)	39(1)
C(83)	2849(3)	2263(3)	2576(3)	60(1)
C(84)	4152(3)	2697(3)	1526(3)	55(1)
C(85)	5769(3)	1564(2)	3597(2)	41(1)
C(86)	5393(3)	1128(2)	4353(3)	52(1)
C(87)	6690(3)	1797(3)	3486(3)	67(2)
C(88)	4415(3)	4659(2)	3806(3)	51(1)
C(89)	4065(3)	4530(3)	4615(3)	58(1)
C(90)	5341(4)	4949(3)	3568(3)	67(2)
O(1)	9323(3)	9701(3)	2837(3)	88(1)
O(2)	10122(3)	11309(3)	2084(4)	125(2)
C(91)	8568(4)	9350(5)	3310(5)	110(3)
C(92)	9578(5)	10331(4)	3101(4)	92(2)
C(93)	10360(5)	10687(5)	2589(5)	103(2)
C(94)	10840(5)	11696(5)	1586(6)	148(4)

Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] (Standardabweichungen)

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ge(1)	28(1)	33(1)	39(1)	-17(1)	-2(1)	-8(1)
Ge(2)	27(1)	22(1)	30(1)	-6(1)	-5(1)	-5(1)
Ge(3)	28(1)	20(1)	32(1)	-1(1)	-10(1)	-4(1)
Ge(4)	32(1)	21(1)	36(1)	0(1)	-15(1)	-6(1)
C(1)	27(2)	33(2)	39(3)	-10(2)	-3(2)	-7(2)
C(2)	29(2)	39(2)	39(3)	-17(2)	-2(2)	-6(2)
C(3)	40(2)	41(2)	45(3)	-22(2)	-7(2)	-2(2)
C(4)	35(2)	41(2)	57(3)	-16(2)	-11(2)	0(2)
C(5)	31(2)	43(2)	57(3)	-12(2)	-15(2)	-5(2)
C(6)	40(2)	37(2)	34(3)	-11(2)	-8(2)	-7(2)
C(7)	29(2)	54(2)	65(4)	-40(2)	-10(2)	7(2)
C(8)	67(3)	51(3)	70(4)	-25(2)	-37(3)	2(2)

(Fortsetzung)

C(9)	39(3)	91(4)	61(4)	-39(3)	-1(2)	-19(2)
C(10)	48(3)	63(3)	97(5)	-43(3)	-26(3)	13(2)
C(11)	123(7)	173(8)	118(8)	-53(6)	12(6)	77(6)
C(12)	110(6)	45(3)	231(10)	-36(4)	-77(6)	22(3)
C(13)	46(3)	49(2)	55(3)	-21(2)	-22(2)	-1(2)
C(14)	72(4)	63(3)	91(5)	-30(3)	-36(3)	-14(3)
C(15)	96(5)	78(4)	67(5)	-30(3)	-46(4)	9(3)
C(16)	25(2)	35(2)	39(3)	-14(2)	-5(2)	-7(2)
C(17)	36(2)	35(2)	40(3)	-13(2)	-9(2)	-8(2)
C(18)	48(3)	39(2)	47(3)	-20(2)	-2(2)	-16(2)
C(19)	54(3)	40(2)	43(3)	-11(2)	2(2)	-20(2)
C(20)	54(3)	50(2)	38(3)	-10(2)	3(2)	-19(2)
C(21)	43(2)	39(2)	37(3)	-11(2)	-6(2)	-12(2)
C(22)	50(3)	40(2)	38(3)	-11(2)	-5(2)	-19(2)
C(23)	45(3)	50(2)	43(3)	-20(2)	1(2)	-13(2)
C(24)	70(4)	89(4)	43(4)	-28(3)	-15(3)	7(3)
C(25)	69(3)	56(3)	54(4)	-15(2)	5(3)	-34(2)
C(26)	99(5)	46(3)	88(5)	13(3)	-27(4)	-14(3)
C(27)	67(4)	59(3)	175(8)	4(4)	-32(4)	-39(3)
C(28)	61(3)	45(2)	39(3)	-13(2)	-7(2)	-15(2)
C(29)	107(5)	65(3)	44(4)	-9(2)	-30(3)	-26(3)
C(30)	79(4)	80(4)	56(4)	-39(3)	8(3)	-21(3)
C(31)	27(2)	24(2)	32(3)	-9(2)	-6(2)	-7(1)
C(32)	28(2)	26(2)	35(3)	-7(2)	-7(2)	-5(1)
C(33)	38(2)	33(2)	27(3)	-6(2)	-1(2)	-10(2)
C(34)	35(2)	30(2)	39(3)	-9(2)	-4(2)	-4(2)
C(35)	43(2)	20(2)	46(3)	-4(2)	-14(2)	-1(2)
C(36)	36(2)	23(2)	36(3)	-4(2)	-8(2)	-3(2)
C(37)	36(2)	30(2)	30(3)	-3(2)	-10(2)	-4(2)
C(38)	45(3)	47(2)	60(4)	19(2)	-10(2)	-9(2)
C(39)	54(3)	37(2)	42(3)	-3(2)	-19(2)	-5(2)
C(40)	52(3)	33(2)	50(3)	-10(2)	-1(2)	1(2)
C(41)	60(3)	55(3)	83(5)	-24(3)	18(3)	5(2)
C(42)	84(4)	57(3)	83(5)	-44(3)	-17(3)	1(3)
C(43)	60(3)	32(2)	32(3)	-4(2)	-11(2)	3(2)
C(44)	61(3)	58(3)	43(3)	6(2)	-5(2)	-15(2)
C(45)	83(4)	56(3)	55(4)	3(2)	-33(3)	-18(3)
C(46)	34(2)	23(2)	36(3)	-2(2)	-15(2)	-4(1)

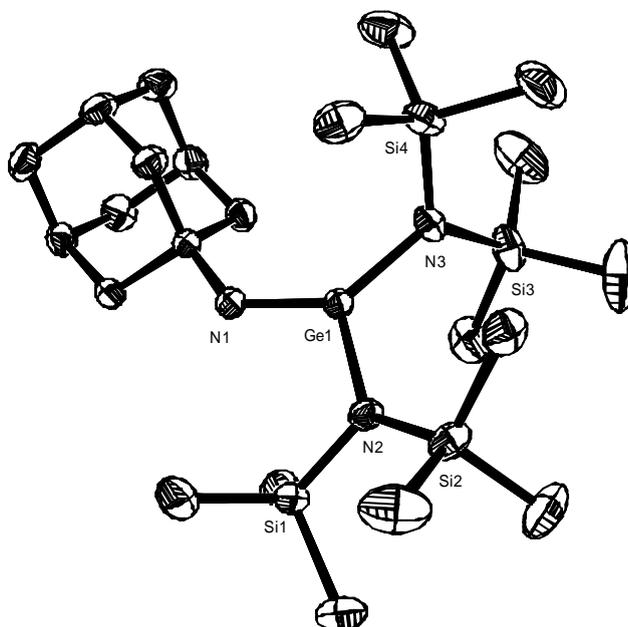
(Fortsetzung)

C(47)	32(2)	30(2)	39(3)	-5(2)	-15(2)	3(2)
C(48)	34(2)	40(2)	45(3)	-12(2)	-15(2)	7(2)
C(49)	53(3)	31(2)	48(3)	-3(2)	-29(2)	2(2)
C(50)	54(3)	40(2)	32(3)	-1(2)	-19(2)	-8(2)
C(51)	36(2)	32(2)	34(3)	-7(2)	-11(2)	-6(2)
C(52)	37(2)	62(3)	43(3)	-8(2)	-10(2)	10(2)
C(53)	68(4)	86(4)	55(4)	3(3)	2(3)	-22(3)
C(54)	54(3)	82(3)	55(4)	-32(3)	-16(3)	5(3)
C(55)	73(4)	56(3)	64(4)	-1(2)	-42(3)	6(2)
C(56)	81(4)	45(3)	75(4)	13(2)	-35(3)	7(2)
C(57)	118(6)	93(4)	118(7)	12(4)	-89(5)	-11(4)
C(58)	43(2)	37(2)	27(3)	-7(2)	-9(2)	-6(2)
C(59)	57(3)	55(3)	54(4)	-13(2)	3(2)	-13(2)
C(60)	58(3)	60(3)	41(3)	-22(2)	-4(2)	-16(2)
C(61)	34(2)	24(2)	34(3)	-5(2)	-10(2)	-7(1)
C(62)	33(2)	28(2)	38(3)	-2(2)	-11(2)	-7(2)
C(63)	39(2)	45(2)	45(3)	-3(2)	-13(2)	-18(2)
C(64)	45(3)	42(2)	39(3)	1(2)	-5(2)	-15(2)
C(65)	50(3)	48(2)	29(3)	0(2)	-2(2)	-17(2)
C(66)	41(2)	33(2)	33(3)	-5(2)	-12(2)	-4(2)
C(67)	36(2)	52(2)	35(3)	-2(2)	-8(2)	-18(2)
C(68)	53(3)	64(3)	43(3)	-11(2)	-16(2)	-2(2)
C(69)	58(3)	44(2)	46(3)	4(2)	-23(2)	-14(2)
C(70)	51(3)	57(3)	53(4)	-2(2)	0(2)	-24(2)
C(71)	71(4)	132(6)	108(6)	44(4)	-42(4)	-69(4)
C(72)	79(4)	46(3)	97(5)	5(3)	-12(3)	-30(3)
C(73)	55(3)	37(2)	36(3)	-4(2)	-16(2)	-4(2)
C(74)	82(4)	47(2)	43(3)	3(2)	-27(3)	-5(2)
C(75)	61(3)	53(3)	42(3)	-15(2)	-10(2)	-8(2)
C(76)	39(2)	19(2)	26(2)	1(1)	-11(2)	-3(1)
C(77)	36(2)	27(2)	26(2)	-6(2)	-7(2)	-5(2)
C(78)	46(2)	24(2)	31(3)	-8(2)	-11(2)	-3(2)
C(79)	44(2)	24(2)	28(3)	-2(2)	-10(2)	-1(2)
C(80)	43(2)	29(2)	36(3)	-7(2)	-21(2)	1(2)
C(81)	47(2)	23(2)	35(3)	-4(2)	-19(2)	-2(2)
C(82)	49(3)	31(2)	43(3)	-11(2)	-20(2)	-4(2)
C(83)	63(3)	61(3)	71(4)	-16(3)	-27(3)	-24(2)
C(84)	72(3)	55(3)	43(3)	-18(2)	-23(3)	-1(2)

(Fortsetzung)

C(85)	57(3)	26(2)	41(3)	-12(2)	-22(2)	10(2)
C(86)	82(4)	31(2)	45(3)	-2(2)	-30(3)	1(2)
C(87)	55(3)	60(3)	80(4)	-20(3)	-20(3)	17(2)
C(88)	71(3)	22(2)	82(4)	-13(2)	-56(3)	9(2)
C(89)	60(3)	63(3)	67(4)	-43(3)	-40(3)	22(2)
C(90)	105(4)	37(2)	79(4)	1(2)	-51(3)	-26(3)
O(1)	66(3)	86(3)	114(4)	-37(3)	-18(3)	-1(2)
O(2)	82(3)	94(3)	171(6)	12(3)	-24(4)	8(3)
C(91)	64(4)	101(5)	147(8)	-18(5)	-3(5)	-7(4)
C(92)	95(5)	81(4)	96(6)	-38(4)	-7(4)	-4(4)
C(93)	78(5)	103(5)	127(7)	-36(5)	-23(5)	1(4)
C(94)	87(6)	102(6)	205(11)	23(6)	10(6)	-18(5)

7.10 Röntgenstrukturanalyse von *N*-1-Adamantylbis[bis(trimethylsilyl)-amido]germanimin



Die H-Atome und die Isopropylgruppen sind nicht mit eingezeichnet

Summenformel

$C_{22} H_{51} Ge N_3 Si_4$

Molmasse	542,61	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	a = 1008,62(6) pm	$\alpha = 73,849(6)^\circ$.
	b = 1138,09(7) pm	$\beta = 82,902(7)^\circ$.
	c = 1495,94(8) pm	$\gamma = 67,437(7)^\circ$.
Zellvolumen	1522,89(15) x 10 ⁶ pm ³	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte	1,183 g/cm ³	
Diffraktometer	STOE-IPDS	
Absorptionskoeffizient	1,177 mm ⁻¹	
F(000)	584	
Kristallgröße	0,90 x 0,63 x 0,45 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2,19 bis 25,99°.	
Indexbereich	-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -18 \leq l \leq 18	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18553	
Unabhängige Reflexe	5531 [R(int) = 0,0505]	
Beobachtete Reflexe [I \geq 2 σ (I)]	4770	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5531 / 0 / 271	
Goodness-of-fit an F ²	0,992	
Endgültige R-Werte [I \geq 2 σ (I)]	R1 = 0,0258, wR2 = 0,0652	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0321, wR2 = 0,0672	
Größtes Maximum und Minimum	335 und -433 e. * nm ⁻³	

Ortskoordinaten [x 10⁴] und isotrope Auslenkungsparameter [pm² x 10⁻¹]

(Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	9541(1)	2546(1)	2726(1)	21(1)
Si(1)	12365(1)	274(1)	2918(1)	29(1)
Si(2)	11729(1)	2014(1)	4280(1)	32(1)

(Fortsetzung)

Si(3)	9496(1)	5359(1)	1932(1)	36(1)
Si(4)	6948(1)	4884(1)	3158(1)	32(1)
N(1)	9173(1)	1482(1)	2284(1)	26(1)
N(2)	11256(1)	1690(1)	3311(1)	25(1)
N(3)	8665(2)	4315(1)	2647(1)	26(1)
C(1)	8134(2)	1737(2)	1592(1)	22(1)
C(2)	7990(2)	2941(2)	777(1)	28(1)
C(3)	6959(2)	3081(2)	46(1)	31(1)
C(4)	5480(2)	3215(2)	510(2)	35(1)
C(5)	5608(2)	2005(2)	1303(1)	32(1)
C(6)	6187(2)	769(2)	923(2)	35(1)
C(7)	7668(2)	637(2)	467(1)	30(1)
C(8)	8684(2)	508(2)	1197(1)	27(1)
C(9)	7541(2)	1848(2)	-332(1)	34(1)
C(10)	6635(2)	1868(2)	2033(1)	28(1)
C(11)	11764(2)	-1133(2)	3404(2)	49(1)
C(12)	12517(2)	624(2)	1626(1)	36(1)
C(13)	14256(2)	-272(2)	3309(2)	46(1)
C(14)	12221(3)	523(3)	5271(2)	62(1)
C(15)	13256(3)	2611(3)	3979(2)	60(1)
C(16)	10217(2)	3286(2)	4727(2)	39(1)
C(17)	10982(2)	4388(2)	1252(2)	45(1)
C(18)	10275(4)	6099(3)	2594(2)	69(1)
C(19)	8180(3)	6733(2)	1104(2)	62(1)
C(20)	6833(3)	6158(2)	3758(2)	56(1)
C(21)	5464(2)	5641(2)	2299(2)	52(1)
C(22)	6606(2)	3511(2)	4035(2)	43(1)

Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] (Standardabweichungen)

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ge(1)	21(1)	20(1)	21(1)	-4(1)	-4(1)	-7(1)
Si(1)	23(1)	25(1)	36(1)	-6(1)	-3(1)	-6(1)
Si(2)	28(1)	46(1)	25(1)	-9(1)	-6(1)	-15(1)
Si(3)	56(1)	25(1)	28(1)	-5(1)	2(1)	-19(1)

(Fortsetzung)

Si(4)	31(1)	30(1)	29(1)	-12(1)	-4(1)	-1(1)
N(1)	23(1)	22(1)	32(1)	-8(1)	-8(1)	-7(1)
N(2)	22(1)	26(1)	25(1)	-4(1)	-6(1)	-8(1)
N(3)	33(1)	19(1)	25(1)	-5(1)	-3(1)	-7(1)
C(1)	20(1)	20(1)	27(1)	-7(1)	-4(1)	-7(1)
C(2)	30(1)	22(1)	30(1)	-5(1)	-5(1)	-10(1)
C(3)	34(1)	27(1)	29(1)	-3(1)	-8(1)	-9(1)
C(4)	27(1)	37(1)	40(1)	-12(1)	-13(1)	-4(1)
C(5)	20(1)	41(1)	38(1)	-14(1)	-3(1)	-11(1)
C(6)	34(1)	39(1)	40(1)	-12(1)	-6(1)	-20(1)
C(7)	33(1)	27(1)	33(1)	-14(1)	-4(1)	-10(1)
C(8)	25(1)	22(1)	34(1)	-10(1)	-4(1)	-6(1)
C(9)	38(1)	37(1)	30(1)	-12(1)	-4(1)	-12(1)
C(10)	24(1)	32(1)	29(1)	-10(1)	-1(1)	-10(1)
C(11)	45(1)	28(1)	67(2)	-2(1)	-4(1)	-12(1)
C(12)	26(1)	45(1)	41(1)	-21(1)	2(1)	-13(1)
C(13)	27(1)	49(1)	52(1)	-8(1)	-8(1)	-4(1)
C(14)	55(1)	72(2)	33(1)	1(1)	-11(1)	-3(1)
C(15)	48(1)	92(2)	69(2)	-42(2)	6(1)	-43(1)
C(16)	43(1)	52(1)	30(1)	-17(1)	-4(1)	-18(1)
C(17)	54(1)	39(1)	41(1)	-5(1)	12(1)	-25(1)
C(18)	116(2)	69(2)	55(2)	-18(2)	8(2)	-70(2)
C(19)	87(2)	31(1)	44(2)	6(1)	4(1)	-9(1)
C(20)	58(1)	47(1)	60(2)	-35(1)	-3(1)	-1(1)
C(21)	41(1)	51(1)	48(1)	-15(1)	-15(1)	7(1)
C(22)	34(1)	56(1)	36(1)	-10(1)	3(1)	-17(1)

Danksagungen

Diese Arbeit entstand im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch in der Abteilung Anorganische Chemie des Fachbereichs Chemie in der Zeit von Juli 1998 bis Oktober 2000.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch für die interessante Themenstellung und die gute Unterstützung der Arbeit. Außerdem danke ich ihm für seine wertvollen Ratschläge und für manche lehrreiche Diskussion.

Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und seiner Bereitschaft, jederzeit für lehrreiche Hinweise zur Verfügung zu stehen.

Ferner gilt mein Dank:

- ? Herrn Dipl. Chem. Wolfgang Saak und Herrn Dipl. Ing. Detlef Haase für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen;
- ? besonders Wolfgang möchte ich für das unermüdliche Suchen nach Kristallen und für die klärenden Diskussionen, die nicht unwesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danken;
- ? Dr. Lars Kirmaier, Dipl. Chem. Frank Meiners, Dipl. Chem. Malte Prött, Dr. Andreas Jantschak, Dipl. Chem. Kristiane Schüler und Dipl. Chem. Frank Breher für die gute und humorvolle Zusammenarbeit im gemeinsamen Labor und die Arbeitsgruppen übergreifenden Diskussionen über Themen, die teilweise den Zusammenhang zur Anorganischen Chemie vermissen ließen;
- ? im besonderen Frank für wertvolle freundschaftliche Ratschläge, für das Korrekturlesen des Manuskripts und viele unvergessliche Situationen am gemeinsamen Arbeitsplatz;
- ? Frau Dr. A. Schäfer und Dr. Martin Stürmann für die vielen Gespräche im Nachbarlabor;
- ? Christoph Orliczek und Maria Ahrensens für die vielen, netten Diskussionen;
- ? Herrn Dipl. Ing. K.-H. Plate für die Aufnahme der Massenspektren;
- ? Herrn R. Schmidt für die Unterstützung bei der Aufnahme der IR-Spektren luftempfindlicher Substanzen und für die Aufnahme der UV/Vis-Spektren;
- ? Frau M. Rundshagen und Herrn D. Neemeyer für die Aufnahme der NMR-Spektren;
- ? Dr. Martin Wagner, Dipl. Chem. Frank Thiemann, sowie allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Uhl, Prof. Dr. R. Beckhaus und Prof. Dr. M. Weidenbruch, die nicht namentlich erwähnt sind;

? Schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir dieses Studium durch ihre Unterstützung ermöglicht haben und mir im Rahmen der Familie die Kraft gegeben haben dieses zu bewältigen.

Lebenslauf

Name	Helmut Georg Schäfer
Geburtsdatum	16. Juni 1968
Geburtsort	Leer
Familienstand	ledig

Ausbildung

1975-1979	Grundschule Detern (Landkreis Leer)
1979-1981	Orientierungsstufe Westergaste in Brinkum
1981-1985	Realschule in Augustfehn
1985-1988	Ausbildung zum Chemielaboranten an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
1988-1991	Abendgymnasium Oldenburg Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Abitur)
WS 1991/92	Beginn des Chemiestudiums an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
09.1994	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
11.1997	Beginn der Diplomarbeit bei Prof. Dr. M. Weidenbruch
05.1998	Abschluss des Diplomstudiums
Seit 1.07.1998	Dissertation im Fachbereich Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Berufstätigkeit

01.1989-06.1990	technischer Angestellter an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
07.1991-10.1991	technischer Angestellter an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
03.1997-09.1997	studentische Hilfskraft
seit 07.1998	wissenschaftlicher Angestellter nach BatIIa/2 im Rahmen eines DFG-Forschungsprojekts

Hiemit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.