

**Neue Reaktionsweisen eines Tetragermabuta-1,3-diens  
und von Digermenen**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
zur Erlangung des Grades und Titels eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
angenommene Dissertation

von

Annika Schöpfer

geboren am 27.04.1979 in Leinefelde.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2003 bis Juni 2006 am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch angefertigt.

**Erstgutachter:** Prof. Dr. M. Weidenbruch

**Zweitgutachter:** Prof. Dr. R. Beckhaus

**Tag der Disputation:** 1. September 2006

## Zusammenfassung

Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)tetragermabutadien-1,3-dien, das erste und bisher einzige Molekül mit konjugierten Germanium-Germanium-Doppelbindungen, kann inzwischen in einer Eintopfsynthese in akzeptablen Ausbeuten gewonnen werden.

Untersuchungen zur thermischen Stabilität dieser Verbindung lieferten eine Erklärung für dessen unterschiedliches Reaktionsverhalten. Die Zersetzung des Moleküls ist bei Temperaturen über 65 °C zu beobachten und führt, vermutlich über die primär ablaufende Abspaltung von Germylenen, zu Reaktionsprodukten, die Ge<sub>3</sub>-, Ge<sub>2</sub>- oder Ge-Fragmente enthalten.

Bei der Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Germanocen in siedendem *n*-Hexan wurde das erste Tetragermacyclobuten erhalten. Bei dieser Reaktion fand ein noch ungeklärter Austausch einer Triisopropylphenyl- gegen eine Cyclopentadienylgruppe statt.

Die Reaktion des Tetragermabutadiens mit Decamethylgermanocen blieb ergebnislos. Eine Literaturrecherche zeigte jedoch, dass der Aufbau von Decamethylgermanocen im Kristall bislang nicht gesichert war. Die durch die Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Werte zeigen, dass sich die Struktur von Ge(Cp<sup>\*</sup>)<sub>2</sub> sehr gut in die Reihe der Decamethylmetallocene der Tetrele einfügt.

Mit Spuren von Sauerstoff reagierte das Tetragermabutadien zu einem Sechsring, der eine endocyclische Germanium-Germanium-Doppelbindung enthält. Dadurch konnte der Weg, der bei der durchgreifenden Oxidation des Tetragermabutadiens zu einer bicyclischen Verbindung geführt hatte, weiter aufgeklärt werden.

Ungewöhnlich verlief die Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid. Das durch Abspaltung eines Germylens aus dem Tetragermabutadien resultierende Ge<sub>3</sub>-Fragment lieferte eine oligocyclische Verbindung.

Reaktionen des Tetragermabutadiens mit niedervalenten Verbindungen der späten Übergangsmetalle fanden schon bei sehr niedrigen Temperaturen statt. Die resultierenden Produkte waren jedoch in der Regel so thermolabil, dass eine Isolierung nicht möglich war. Eine Ausnahme bildete die bei 60 °C ablaufende Reaktion mit Gold(I)-iodid, aus welcher der erste Digermen-Übergangsmetall- $\pi$ -Komplex isoliert werden konnte.

Der naheliegende Versuch, diesen Komplex direkt aus der Umsetzung des analog substituierten Digermens mit Gold(I)-iodid zu erhalten, führte auch bei sehr tiefen Temperaturen lediglich zu einem 1,2-Diioddigerman.

Reaktionsprodukte des Tetragermabutadiens mit stabilen Carbenen oder Carbenanaloga wurden nicht erhalten.

Allerdings führte die Umsetzung eines Dimethylimidazol-2-ylidens mit Tetragermabutadien in einer Seitenreaktion zu kristallinen Substanzen, in denen aus dem Tetragermabutadien abgespaltene Germylene mit dem verwendeten Siliconschliffett reagiert hatten.

## Summary

Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)tetragermabutadiene, the first and as yet only molecule with conjugated germanium-germanium double bonds, is accessible by a one-pot synthesis.

Investigations on the thermal stability of this molecule offer an explanation for its different reaction modes. The decomposition of the tetragermabutadiene is observed at temperatures above 65 °C and leads, probably via the primary proceeding formation of germynes, to reaction products which include a Ge<sub>3</sub>-, a Ge<sub>2</sub>-, or a Ge-fragment. These results are consistent with theoretical investigations, which show that a Ge=Ge double bond is weaker than a corresponding single bond.

The reaction of the tetragermabutadiene with germanocene in boiling *n*-hexane yields a tetragermacyclobutene. In this reaction an unexpected exchange of a triisopropylphenyl group by a cyclopentadienyl group was observed.

Presumably owing to steric reasons, decamethylgermanocene did not react with the tetragermabutadiene. Since this germanocene has only been characterized by electron diffraction in the gas phase, its structure in the solid state was determined by X-ray crystallography, which reveals that this compound fits well in the series of metallocenes decamethylsilicocene and decamethylstannocene.

With small amounts of oxygen tetragermabutadiene reacted to give a six-membered ring with an endocyclic germanium-germanium double bond. This result provides a further insight in the reaction of the tetragermabutadiene with an excess of dry air which furnishes a bicyclic compound.

The reaction of tetragermabutadiene with maleic anhydride showed an unexpected result. The cleavage of a germylene from the tetragermabutadiene yields a Ge<sub>3</sub>-fragment which reacts with maleic anhydride to give a tricyclic compound.

Reactions of low valent transition metals with the tetragermabutadiene occur already at a very low temperature. However, the resulting products are usually thermally unstable and could not be isolated. As an exception, the reaction of gold(I) iodide with the tetragermabutadiene yielded the first digermene-gold(I)- $\pi$ -complex at 60 °C.

Treatment of an analogously substituted digermene with gold(I) iodide yielded a 1,2-diiododigermene, even at very low temperature.

Reactions of the tetragermabutadiene with stable carbenes or analogous germanium compounds did not succeed.

However, the reaction of a dimethylimidazolium-2-ylidene with the tetragermabutadiene yielded crystalline substances in which the germylenes, cleaved from the tetragermabutadiene, had reacted with the silicon grease used.

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>BESCHREIBUNG UND DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Bildung und thermisches Verhalten eines Hexaaryltetragermabuta-1,3-diens .....</b>	<b>4</b>
2.1.1	Synthese von Hexaaryltetragermabuta-1,3-dien.....	4
2.1.2	Untersuchungen zur Stabilität des Tetragermabutadiens.....	7
<b>2.2.</b>	<b>Umsetzungen des Tetragermabutadiens mit Metallocenen .....</b>	<b>11</b>
2.2.1	Umsetzung mit Germanocen .....	12
2.2.2	Versuchte Umsetzung mit Titanocen.....	15
2.2.3	Versuchte Umsetzung mit Stannocen .....	16
2.2.4	Herstellung von Decamethylgermanocen.....	18
2.2.5	Versuchte Umsetzung des Decamethylgermanocens mit <i>para</i> -Benzochinon .....	20
2.2.6	Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Decamethylgermanocen.....	21
<b>2.3</b>	<b>Cycloadditionen .....</b>	<b>26</b>
2.3.1	Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Maleinsäureanhydrid .....	26
2.3.2	Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Maleinsäureanhydrid.....	27
2.3.3	Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Maleinsäureamid...31	
2.3.4	Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit <i>para</i> -Benzochinon.31	
2.3.5	Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Methanol .....	34
2.3.6	Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Ethanol .....	35
<b>2.4</b>	<b>Reaktionen von Übergangsmetallverbindungen mit Germanium- Germanium-Doppelbindungen.....</b>	<b>36</b>
2.4.1	Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit dem Ethylenkomplex von Bis(triphenylphosphan)platin .....	37
2.4.2	Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit dem Ethylenkomplex von Bis(triphenylphosphan)platin.....	39

<i>Inhaltsverzeichnis</i>	II
2.4.3 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Gold(I)-chlorid.....	40
2.4.4 Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Gold(I)-iodid .....	41
2.4.5 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Gold(I)-iodid.....	45
2.4.6 Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)digermen mit Gold(I)-iodid.....	47
2.4.7 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Quecksilber(II)-trifluoracetat.....	48
2.4.8 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Quecksilber(II)-iodid .....	49
2.4.9 Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Quecksilber(II)-iodid.....	50
2.4.10 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Blei(II)-iodid .....	51
<b>2.5 Reaktionen des Tetragermabutadiens mit Carbenen und Carbenanaloge .....</b>	<b>52</b>
2.5.1 Versuchte Umsetzungen des Tetragermabutadiens mit Isonitrilen .....	52
2.5.2 Versuchte Umsetzung mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden .....	53
2.5.3 Versuchte Umsetzung mit 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)imidazol-2-germylen.....	57
2.5.4 Versuchte Umsetzung mit Germanium(II)-iodid.....	58
<b>2.6 Versuchte Synthese von Tetrakis(2,4,6-triethylphenyl)digermen.....</b>	<b>59</b>
<b>3 EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>61</b>
<b>3.1 Arbeitstechniken .....</b>	<b>61</b>
3.1.1 Allgemeines .....	61
3.1.2 Lösungsmittel.....	61
3.1.3 Spektroskopie und Analysemethoden.....	61
<b>3.2 Ausgangsverbindungen .....</b>	<b>64</b>



<b>3.3</b>	<b>Durchführung der Versuche.....</b>	<b>70</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Bildung und thermisches Verhalten eines Hexaaryltetragermabuta-1,3-diens .....</b>	<b>70</b>
3.3.1.1	Synthese von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen .....	70
3.3.1.2	Synthese und Stabilitätsuntersuchungen des Tetragermabutadiens.....	71
<b>3.3.2</b>	<b>Reaktionen des Tetragermabutadiens mit Metallocenen.....</b>	<b>74</b>
3.3.2.1	Umsetzung mit Germanocen .....	74
3.3.2.2	Versuchte Umsetzung mit Titanocen.....	75
3.3.2.3	Versuchte Umsetzung mit Stannocen .....	77
3.3.2.4	Herstellung von Decamethylgermanocen.....	78
3.3.2.5	Versuchte Umsetzung von Decamethylgermanocen mit <i>para</i> -Benzochinon .....	79
3.3.2.6	Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Decamethylgermanocen.....	80
<b>3.3.3</b>	<b>Cycloadditionen .....</b>	<b>82</b>
3.3.3.1	Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Maleinsäureanhydrid .....	82
3.3.3.2	Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Maleinsäureanhydrid.....	83
3.3.3.3	Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Maleinsäureamid	84
3.3.3.4	Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit <i>para</i> -Benzochinon .....	85
3.3.3.5	Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Methanol .....	86
3.3.3.6	Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Ethanol .....	86
<b>3.3.4</b>	<b>Reaktionen von Übergangsmetallverbindungen mit Germanium-Germanium-Doppelbindungen.....</b>	<b>88</b>
3.3.4.1	Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit dem Ethylenkomplex von Bis(triphenylphosphan)platin.....	88
3.3.4.2	Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit dem Ethylenkomplex von Bis(triphenylphosphan)platin .....	89
3.3.4.3	Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Gold(I)-chlorid...	90
3.3.4.4	Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Gold(I)-iodid .....	91

3.3.4.5 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Gold(I)-iodid.....	93
3.3.4.6 Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)digermen mit Gold(I)-iodid.....	95
3.3.4.7 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Quecksilber(II)-trifluoracetat.....	96
3.3.4.8 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Quecksilber(II)-iodid .....	97
3.3.4.9 Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Quecksilber(II)-iodid.....	98
3.3.4.10 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Blei(II)-iodid....	99
<b>3.3.5 Umsetzungen des Tetragermabutadiens mit Carbenen und Carbenanaloga .....</b>	<b>100</b>
3.3.5.1 Versuchte Umsetzung mit $\alpha$ -Naphthylisonitril.....	100
3.3.5.2 Versuchte Umsetzung mit 2,6-Diisopropylphenylisonitril.....	100
3.3.5.3 Versuchte Umsetzung mit Benzylisonitril.....	101
3.3.5.4 Versuchte Umsetzung mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden .....	102
3.3.5.5 Versuchte Umsetzung mit 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)imidazol-2-germylen.....	103
3.3.5.6 Versuchte Umsetzung mit Germanium(II)-iodid.....	104
<b>3.3.6 Versuchte Synthese von Tetrakis(2,4,6-triethylphenyl)digermen.</b>	<b>105</b>
<b>4 ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>106</b>
<b>5 ANHANG .....</b>	<b>111</b>
<b>5.1 Kristall- und Strukturdaten.....</b>	<b>111</b>
5.1.1 Molekülstruktur des Tetragermacyclobutens.....	111
5.1.2 Molekülstruktur von Decamethylgermanocen.....	117
5.1.3 Molekülstruktur von Hexaaryl-2,4,5,6-tetragerma-1,3-dioxacyclohex-4-en.....	122
5.1.4 Molekülstruktur des Digerma-1,3-dioxetans .....	134
5.1.5 Molekülstruktur des Oligocyclus mit Maleinsäureanhydrid .....	138

<i>Inhaltsverzeichnis</i>	V
5.1.6 Molekülstruktur des Digermen-Gold(I)-iodid- $\pi$ -Komplexes .....	144
5.1.7 Molekülstruktur des diiodierten Digermans .....	149
5.1.8 Molekülstruktur von 1,3,5,7-Tetraoxa-2-germa-4,6,8-trisilacyclooctan .....	151
5.1.9 Molekülstruktur von 1,3,5,7-Tetraoxa-2,6-digerma-4,8-disilacyclooctan .....	154
<b>5.2 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis .....</b>	<b>159</b>
<b>Danksagungen .....</b>	<b>160</b>
<b>Publikationen .....</b>	<b>163</b>
<b>Lebenslauf.....</b>	<b>164</b>

### *Anmerkung*

#### **Anmerkung**

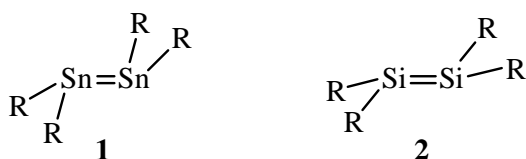
An Stelle der von der IUPAC vorgeschlagenen Bezeichnungen „Silandiyl“ und „Germandiyl“ werden im Rahmen dieser Arbeit die allgemein gebräuchlichen Begriffe „Silylen“ und „Germylen“ verwendet.

An Stelle der Bezeichnungen „Bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)germanium“, „Di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)germanium“ und „Di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)zinn“ werden die allgemein gebräuchlichen Begriffe „Decamethylgermanocen“, „Germanocen“ und „Stannocen“ verwendet.

# 1 Einleitung

Noch vor wenigen Jahrzehnten war die Mehrfachbindungsregel, oft vereinfachend als Doppelbindungsregel bezeichnet, ein allgemein akzeptiertes Konzept in der Molekülchemie der Hauptgruppenelemente. Nach dieser Regel sollten wohl die Elemente der ersten Achterperiode, nicht jedoch die der höheren Perioden zu Mehrfachbindungen befähigt sein. Obgleich der Ursprung dieser Annahme im Dunkeln liegt, geht sie vermutlich auf Arbeiten von Pitzer<sup>1</sup> und Mulliken<sup>2</sup> zurück, die vor mehr als 50 Jahren die abstoßende Wirkung der vollbesetzten inneren Schalen für die Schwierigkeiten der Ausbildung von Mehrfachbindungen bei den schwereren Elementen verantwortlich machten. Als Beispiele hierfür wurden das außerordentlich stabile Stickstoffmolekül mit seiner hohen Bindungsdissoziationsenergie und das nur als Hochtemperaturspezies existente P<sub>2</sub>-Molekül gewählt. Bei N<sub>2</sub> wirken nur die abstoßenden Kräfte der mit zwei Elektronen besetzten 1s-Orbitale, während bei P<sub>2</sub> die repulsiven Kräfte der jeweils mit acht Elektronen besetzten zweiten Schale hinzukommen.

Umso überraschender wurde die erste homonukleare Doppelbindung zwischen schwereren Elementen der Gruppe 14 schon 1976 von Lappert et al.<sup>3</sup> mit dem Distannen **1** realisiert. Allerdings fand dieses Molekül damals noch nicht die gebührende Aufmerksamkeit, da die ermittelten strukturellen Parameter, die starke *trans*-Abwinkelung der Substituenten und die Doppelbindungslänge, die sich nicht von der einer Einfachbindung unterscheidet, noch nicht verständlich waren.



Mehr den Erwartungen entsprach das wenige Jahre später hergestellte Disilen **2**, das eine gegenüber der Silicium-Silicium-Einfachbindung deutlich verkürzte Doppelbindung und eine weniger ausgeprägte *trans*-Abwinkelung der

---

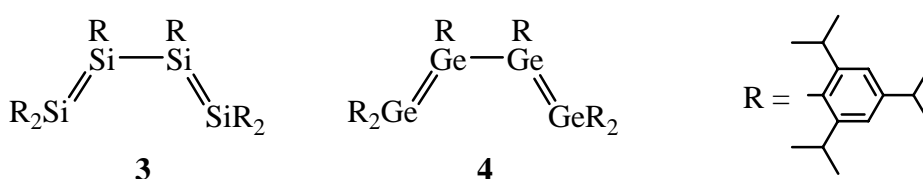
<sup>1</sup> K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, (1948), 2140.

<sup>2</sup> R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, (1950), 4493.

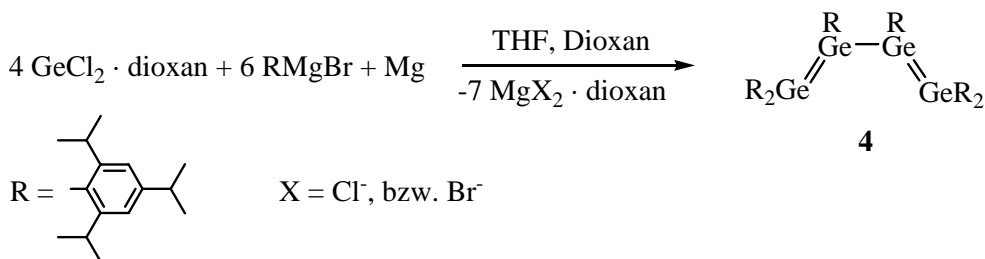
<sup>3</sup> D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976), 261.

Substituenten aufweist<sup>4</sup>. Nur ein Jahr später wurde das erste Molekül mit einer Germanium-Germanium-Doppelbindung vorgestellt<sup>5</sup>. Im Jahr 1999 konnte Stürmann aus unserem Arbeitskreis die ersten Moleküle mit einer Blei-Blei-Doppelbindung verwirklichen<sup>6, 7</sup>.

Inzwischen sind mehr als 50 Disilene und einige Digermene bekannt. Neuland beschritt Willms, ebenfalls aus unserem Arbeitskreis, dem 1997 die Synthese des ersten Tetrasilabutadiens **3** mit konjugierten Silicium-Silicium-Doppelbindungen gelang<sup>8</sup>. Als schwieriger gestaltete sich die Isolierung des ersten Tetragermabutadiens **4**, das 2000 von H. Schäfer in geringer Ausbeute erhalten wurde<sup>9</sup>.



Während die Verbindung **3** inzwischen durch zahlreiche Reaktionen charakterisiert werden konnte, erlaubten der mühevollen Syntheseweg für **4** sowie die geringe Ausbeute keine Aufklärung seines chemischen Verhaltens. Dies änderte sich 2003, als A. Schäfer und Ramaker eine simple Eintopfsynthese für **4** fanden, die seine Herstellung aus einfach zugänglichen Ausgangsverbindungen erlaubte<sup>10</sup>.



<sup>4</sup> R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science*, 214, (1981), 1343.

<sup>5</sup> S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, (1982), 1150.

<sup>6</sup> M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.*, 111, (1999), 145, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38, (1999), 187.

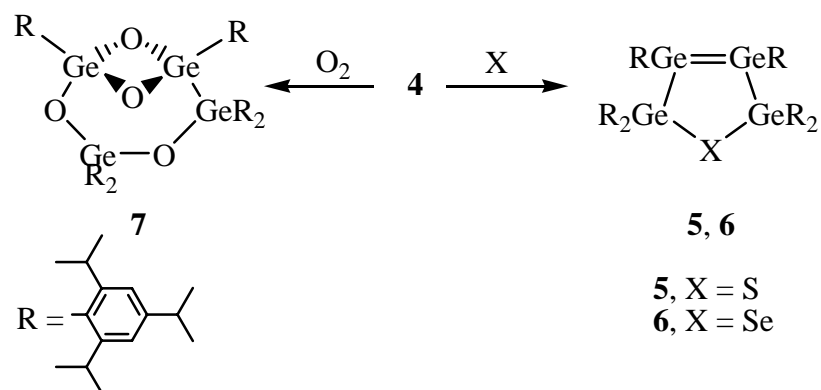
<sup>7</sup> M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999), 579.

<sup>8</sup> M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.*, 109, (1997), 2612.

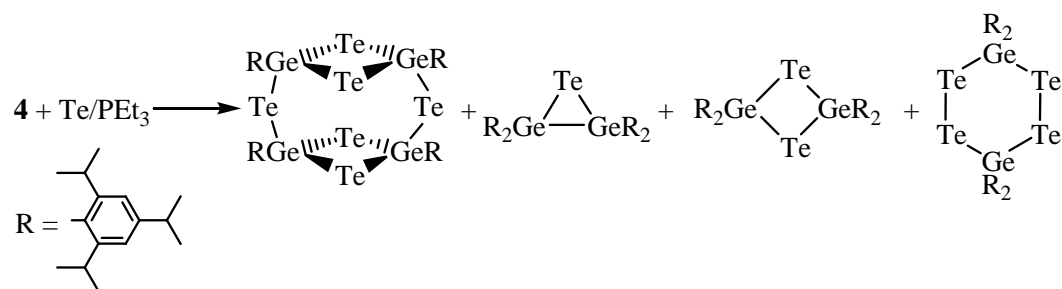
<sup>9</sup> H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.*, 112, (2000), 3847, *Angew. Chem, Int. Ed.*, 39, (2000), 3703.

<sup>10</sup> G. Ramaker, A. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics*, 22, (2003), 1302.

Dieser einfache Syntheseweg erlaubte es Ramaker, erste Reaktionsweisen dieses Tetragermabutadiens zu testen. Während mit Schwefel und Selen erwartungsgemäß die [4+1]-Cycloaddukte **5** und **6** erhalten wurden, ergab die Einwirkung von Sauerstoff den Bicyclus **7**<sup>11</sup>.



Noch ungewöhnlicher verlief die Umsetzung von **4** mit Tellur in Gegenwart von Triethylphosphan, bei der eine Palette unterschiedlicher Verbindungen erhalten wurde<sup>12</sup>.



Offensichtlich ist das schwächste Oxidationsmittel unter den Chalkogenen am ehesten in der Lage, die Germanium-Germanium-Bindungen in **4** zu spalten. Diese und weitere Ergebnisse machen deutlich, dass die Germanium-Germanium-Bindungen in **4** wesentlich labiler sind, als die entsprechenden Bindungen im Tetrasilabutadien **3**.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es nun, weitere Reaktionsmöglichkeiten des Tetragermabutadiens **4** zu testen und diese mit den analogen Umsetzungen des Tetrasilabutadiens **3**, oder auch mit denen einfacher Digermene zu vergleichen.

<sup>11</sup> G. Ramaker, W. Saak, D. Haase, M. Weidenbruch, *Organometallics*, 22, (2003), 5212.

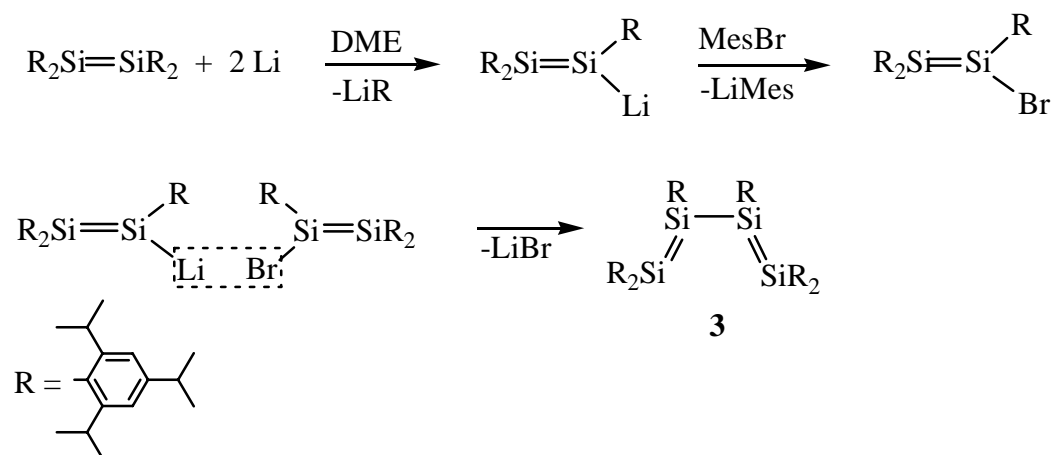
<sup>12</sup> Ebenda.

## 2 Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

### 2.1 Bildung und thermisches Verhalten eines Hexaaryltetragermabuta-1,3-diens

#### 2.1.1 Synthese von Hexaaryltetragermabuta-1,3-dien

Vor einer Reihe von Jahren gelang in unserem Arbeitskreis die Synthese des ersten Moleküls mit konjugierten Silicium-Silicium-Doppelbindungen<sup>13</sup>. Dieses Tetrasilabutadien **3** liegt unerwarteterweise in der *s-gauche*-Konformation vor. Rechnungen für die Stammverbindung mit Wasserstoffatomen an Stelle der sperrigen Arylgruppen hatten ergeben, dass die *s-cis*-Form im Energiemaximum liegt<sup>14, 15</sup>. Allerdings konnte später gezeigt werden, dass bei zunehmender Sperrigkeit der Substituenten die *s-cis*-Form dominiert<sup>16</sup>. Die Bildung dieser Verbindung erfolgte über die Lithiierung eines Disilens und anschließende *in situ* durchgeführte Bromierung der Hälfte dieser Verbindung. Durch die abschließende intermolekulare Abspaltung von Lithiumbromid wird das gewünschte Molekül **3** in guter Ausbeute erhalten.



<sup>13</sup> Vgl. Lit. 8

<sup>14</sup> T. Müller, *Organosilicon Chemistry IV*, (Eds. N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, (2000).

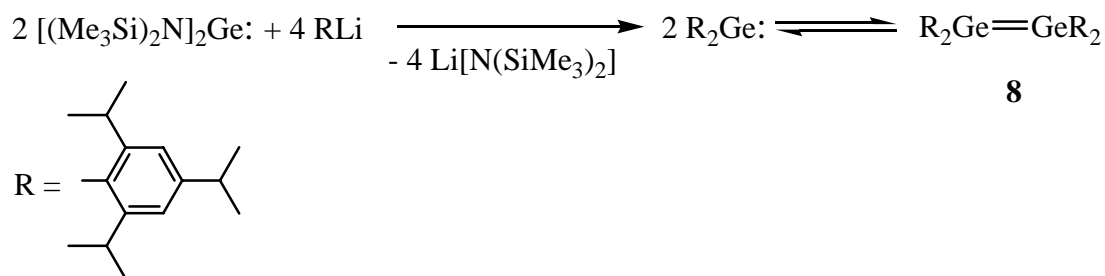
<sup>15</sup> T. Müller, *Angew. Chem.*, 110, (1998), 71.

<sup>16</sup> R. Koch, T. Bruhn, M. Weidenbruch, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 680, (2004), 91.



Reaktionsweisen dieser außergewöhnlichen, niederkoordinierten Verbindung des Siliciums wurden von Willms<sup>17</sup>, Grybat<sup>18</sup> und Boomgaarden<sup>19</sup> aus unserem Arbeitskreis mit unterschiedlichen Substanzklassen ausführlich untersucht.

Nun stellte sich die Frage, ob ein Germaniumanalogon dieser Verbindung synthetisiert werden könnte. Zunächst musste dabei berücksichtigt werden, dass nicht alle Digermene in Lösung stabil sind<sup>20, 21, 22, 23</sup>. Digermene, die in Lösung in Germylene zerfallen, sind für die hier beschriebene Reaktion unbrauchbar. Das triisopropylphenylsubstituierte Digermen **8** ist jedoch in Lösung stabil und in guten Ausbeuten durch die Umsetzung eines Germaniumamids mit dem lithiierten Liganden unter Abspaltung von Lithiumamid zugänglich<sup>24</sup>.



Dieses Digermen wurde von H. Schäfer aus unserem Arbeitskreis, wie bei der Herstellung des Tetrasilabutadiens beschrieben, umgesetzt<sup>25</sup>. Es wurde jedoch ein anderes, durch Abspaltung eines Triisopropylphenylrestes gebildetes, ionisches Produkt isoliert.

<sup>17</sup> S. Willms, Dissertation, Universität Oldenburg, (1998).

<sup>18</sup> A. Grybat, Dissertation, Universität Oldenburg, (2000).

<sup>19</sup> S. Boomgaarden, Dissertation, Universität Oldenburg, (2002).

<sup>20</sup> A. Arndt, H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, (2005), 1341.

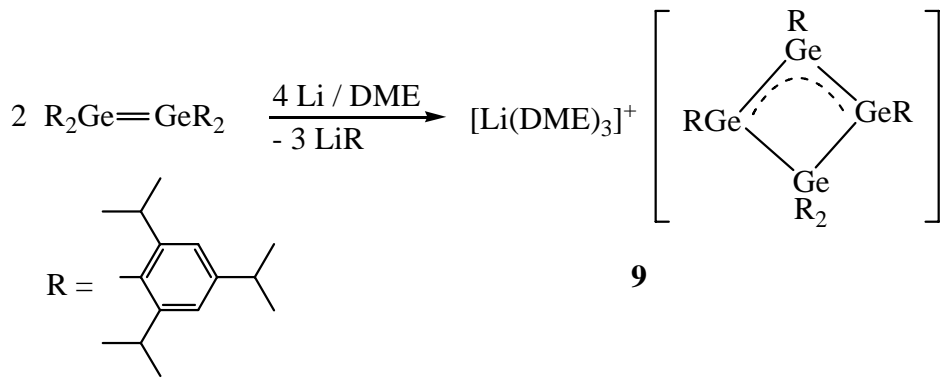
<sup>21</sup> M. Kira, T. Iwamoto, T. Maruyama, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics*, 15, (1996), 3767.

<sup>22</sup> S. A. Batcheller, T. Tsumuraya, O. Tempkin, W. M. Davis, S. Masamune, *J. Chem. Soc.*, 112, (1990), 9394.

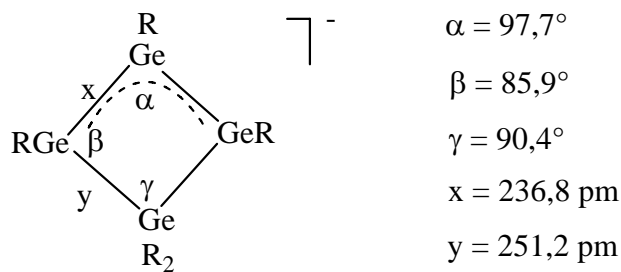
<sup>23</sup> M. Weidenbruch, M. Stürmann, H. Kilian, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber./Recueil*, 130, (1997), 735.

<sup>24</sup> H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics*, 18, (1999), 3159.

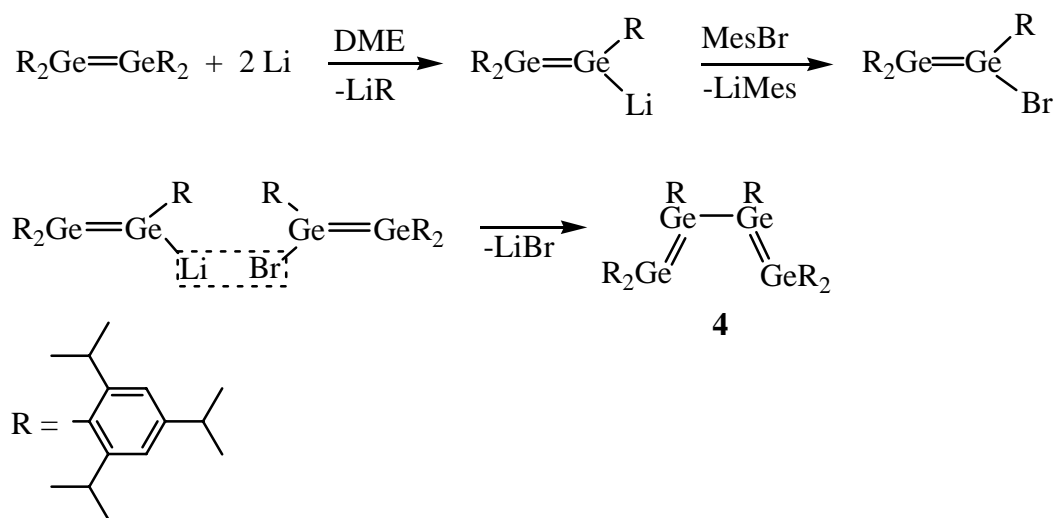
<sup>25</sup> Vgl. Lit. 9.



Die salzartige Verbindung **9**, in der das Anion aus einem Germanium-Vierring besteht, konnte in Form roter Kristalle gewonnen werden. In dem Germanium-Vierring bilden drei Atome eine Allyl-artige Einheit, wie die Bindungswinkel und -längen belegen.

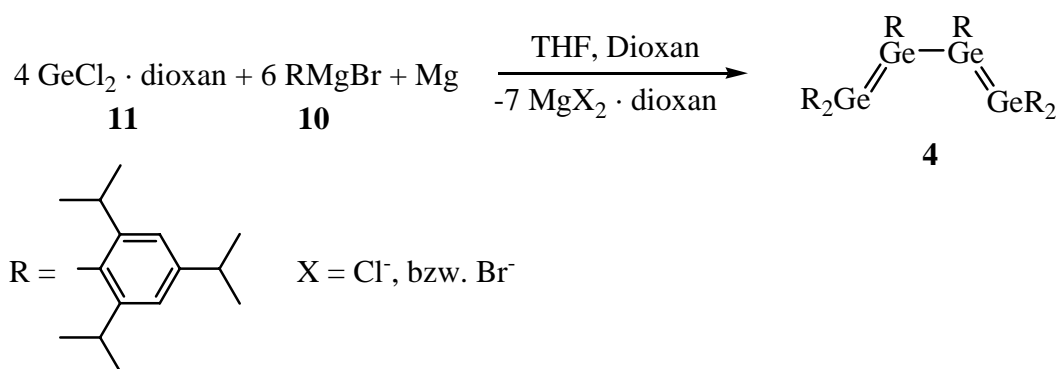


Durch eine drastische Verkürzung der Kontaktzeit zwischen Lithium und dem Digermen **8** konnte die Bildung der ionischen Verbindung unterdrückt, und das gewünschte Hexaaryltetragermabuta-1,3-dien **4**, allerdings in geringer Ausbeute, gewonnen und vollständig charakterisiert werden.



Bemerkenswert ist unter anderem die im Vergleich zum Tetrasilabutadien noch deutlich stärker ausgeprägte *s-cis*-Konfiguration<sup>26</sup>. Die Ausbeute dieser Umsetzung war jedoch mit 11 % zu gering, um Untersuchungen zur Reaktivität dieser ersten Verbindung mit konjugierten Germanium-Germanium-Doppelbindungen durchführen zu können.

Da die Lithiierung der problematische Teilschritt der Reaktion war, wurde von A. Schäfer und Ramaker stattdessen Magnesium als Reduktionsmittel verwendet<sup>27</sup>. Die leicht zugängliche Grignard-Verbindung **10** wurde *in situ* mit Germaniumdichlorid · Dioxan **11** in Gegenwart eines großen Überschusses an Magnesiumspänen umgesetzt.



Das Tetragermabutadien **4** kann so in akzeptabler Ausbeute bis zu 34 % aus leicht herstellbaren oder käuflichen Chemikalien im Gramm-Maßstab erhalten werden. Die Reaktivität dieses ersten Moleküls mit konjugierten Germanium-Germanium-Doppelbindungen konnte somit untersucht werden.

### 2.1.2 Untersuchungen zur Stabilität des Tetragermabutadiens

Um die unterschiedlichen Reaktionsweisen des Tetragermabutadiens besser verstehen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Vermutung überprüft, dass es sich bei Temperaturen über 65 °C unter Spaltung einer Germanium-Germanium-Doppelbindung zersetzt. Dafür wurde zunächst eine Probe des Tetragermabutadiens **4** in deuteriertem Benzol gelöst und in einem NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Die Messung eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums ergab unter anderen die in Abbildung 2.1 und Tabelle 2.1 aufgeführten Signale. Die Signale der (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-Wasserstoffatome sind hier ausgewählt, da sie über den Grad der Einschränkung der freien Drehbarkeit der Substituenten, also die

<sup>26</sup> Vgl. Lit. 13 u. 25.

<sup>27</sup> Vgl. Lit. 10.

Ordnung des Moleküls, am aussagekräftigsten sind. Dabei kann festgestellt werden, dass sich jeweils mehrere Septett-Signale bei 2,50-2,77 ppm, bei 3,23 ppm, bei 3,41 und 3,52 ppm sowie bei 4,29 und 4,40 ppm verschieden stark überlagern. Die Signale können jedoch den  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -Atomen der Isopropylgruppen zugeordnet werden, weshalb sie auch getrennt aufgeführt sind.

Das Multiplett-Signal bei 2,50 bis 2,77 ppm wird von den in *para*-Stellung situierten und am geringsten sterisch gehinderten Isopropylgruppen verursacht. Das größte Septett-Signal bei 3,23 ppm wird den vier Isopropylgruppen in *ortho*-Stellung zu den Germanium-gebundenen Kohlenstoffatomen an den mittleren Germaniumatomen im Molekül zugeordnet. Die übrigen Signale werden von den Isopropylgruppen in *ortho*-Stellung zu den Germanium-gebundenen Kohlenstoffatomen der endständigen Germaniumatome verursacht.

Die abgeschmolzene Probe wurde im Wasserbad zunächst zehn Stunden auf 60 °C erwärmt, wobei keine Veränderung festgestellt werden konnte. Anschließend wurde die Probe für sechs Stunden auf bis zu 78 °C erwärmt, wobei die dunkelblaue Farbe verblasste und die Lösung am Ende rot war. Ein Ausschnitt des von dieser Probe aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums ist ebenfalls in Abbildung 2.1 und Tabelle 2.1 gezeigt und unterscheidet sich deutlich von dem des Tetragermabutadiens. So sind bis auf ein Septett-Signal bei 3,91 ppm alle Signale in Multipletts übergegangen. Die Signale der Isopropylgruppen sind teilweise entartet, was auf die Aufhebung der starren Struktur des Tetragermabutadiens durch das Erhitzen auf über 65 °C zurückzuführen ist. Jedoch kann nicht beobachtet werden, dass sie alle zu einem einzigen Signal verschmolzen sind, was bei einer vollständigen Freisetzung der Substituenten als Triisopropylbenzol der Fall wäre. In der Lösung liegen unterschiedliche Spezies vor, die mehr oder weniger triisopropylphenylsubstituierte Germaniumverbindungen enthalten.

Die Signale der erwärmten Probe unterscheiden sich auch deutlich von denen im in Abbildung 2.1 zum Vergleich ebenfalls gezeigten Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des triisopropylphenylsubstituierten Digermens, das ebenfalls eine Ordnung der Liganden erzwingt.

Eine Erklärung für Unterschiede in den Spektren und die beobachtete Farbveränderung der Lösung ist, dass Germanium-Germanium-Doppelbindungen relativ leicht homolytisch gespalten werden, was auf die in Tabelle 2.2 angeführte

geringe Bindungsdissoziationsenergie zurückzuführen ist. Es ist anzunehmen, dass durch das Erhitzen Germylene entstanden sind, wofür auch die rote Farbe der Lösung spricht. Diese Reaktion scheint bei Raumtemperatur irreversibel. Die Probe wurde über Wochen gelagert, ohne dass eine Veränderung der Farbe oder der Signale in NMR-Spektren beobachtet werden konnte.

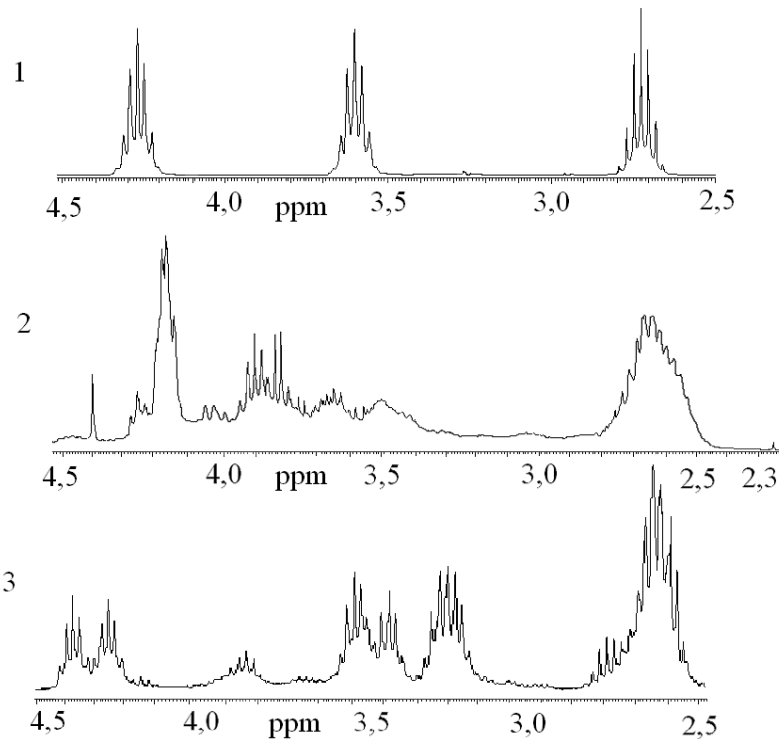


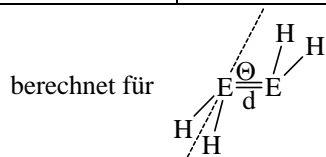
Abb. 2.1: Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des triisopropylphenyl-substituierten Digermens (1), des bis auf  $78\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzten Tetragermabutadiens (2) und des Tetragermabutadiens (3)

Tab. 2.1:  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Signale von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen, des bis auf  $78\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzten Tetragermabutadiens und des Tetragermabutadiens

Digermen $\text{Ge}_2\text{Tip}_4$	Erhitztes $\text{Ge}_4\text{Tip}_6$	$\text{Ge}_4\text{Tip}_6$
2,72 (sept, 4 H, $^3\text{J} = 6,9\text{ Hz}$ )	2,52-2,78 (m, 6 H)	2,50-2,77 (m, 6 H)
3,60 (sept, 4 H, $^3\text{J} = 6,7\text{ Hz}$ )	3,39-3,87 (m, 6 H)	3,23 (sept, 4 H, $^3\text{J} = 6,7\text{ Hz}$ )
4,27 (sept, 4 H, $^3\text{J} = 6,7\text{ Hz}$ )	3,91 (sept, 2 H, $^3\text{J} = 6,8\text{ Hz}$ )	3,41 (sept, 2 H, $^3\text{J} = 6,7\text{ Hz}$ )
	4,17-4,30 (m, 4 H)	3,52 (sept, 2 H, $^3\text{J} = 6,7\text{ Hz}$ )
		4,29 (sept, 2 H, $^3\text{J} = 6,7\text{ Hz}$ )
		4,40 (sept, 2 H, $^3\text{J} = 6,7\text{ Hz}$ )

Tab. 2.2: berechnete und experimentell ermittelte Bindungslängen und -winkel sowie Bindungsdissoziationsenergien der Doppelbindungen der Tetrele<sup>28, 29, 30</sup>

Doppelbindung	d [pm] ber.	d [pm] exp.	$\Theta$ [°] ber.	$\Theta$ [°] exp.	$E_{\text{dimer}}$ [kJ/mol]
C=C	135	134-137	0	0	739
Si=Si	216	214-229	29	0-33	250
Ge=Ge	234	221-246	43,7	6-46	180
Sn=Sn	268	277-291	48	41	96
Pb=Pb	295	290-305	54	42-51	24



Diese Beobachtung kann als Erklärung dafür dienen, dass z.B. bei Umsetzungen mit 2-Methoxyphenylisonitril oder Tellur durch das langandauernde Erwärmen auf Temperaturen von über 60 °C Germyleneinheiten vom Tetragermabutadien abgespalten wurden und so die in den Produkten gefundenen  $\text{Ge}_3$ -Einheiten entstanden sind<sup>31</sup>. Auch dass aus diesen Umsetzungen Digermen als weiteres Produkt isoliert werden konnte, spricht dafür, dass Germylene entstanden sind, die beim Abkühlen der Proben wieder zu Digermen dimerisierten.

<sup>28</sup> H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, (1994), 3667.

<sup>29</sup> D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986), 2387.

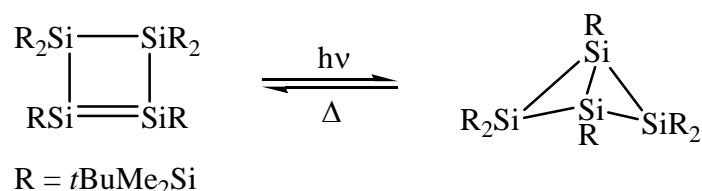
<sup>30</sup> P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998), 2939.

<sup>31</sup> Vgl. Lit. 11.

## 2.2. Umsetzungen des Tetragermabutadiens mit Metallocenen

Wie DFT-Rechnungen belegen, ist die *s-cis*-Form des Tetragermabutadiens unter thermodynamischen Gesichtspunkten nur mit sehr raumerfüllenden Liganden, wie z.B. Dimethylphenylresten, die stabilste<sup>32, 33</sup>. Mit kleineren Substituenten, wie z.B. Phenylresten ist sowohl ein Tetragermacyclobuten als auch ein Bicyclo[1.1.0]tetragermabutan energetisch bevorzugt<sup>34</sup>. Allerdings konnte bisher kein Tetragermacyclobuten isoliert werden, auch wurde eine Umwandlung des Tetragermabutadiens in eine der anderen Formen nicht beobachtet.

Die Bildung des ersten Tetrasilacyclobutens wurde 1996 von Kira et al. beschrieben<sup>35</sup>. Dabei konnte photochemisch eine Umwandlung in das Tetrasilabicyclo[1.1.0]butan und eine thermisch induzierte Rückreaktion beobachtet werden.



Diese experimentellen Befunde belegen ebenso wie theoretische Berechnungen, dass auch im Fall der Siliciumverbindungen nur geringe energetische Unterschiede zwischen den verschiedenen Konformationen der Si<sub>4</sub>-Gerüste bestehen<sup>36</sup>.

Tetrasilacyclobutene wurden ebenfalls von Wiberg et al. isoliert<sup>37, 38</sup>. Es wird ein Bildungsmechanismus über ein Disilin vorgeschlagen.

Die von H. Schäfer entwickelte Synthese des Tetragermabutadiens hatte zunächst zu einer ionischen Verbindung geführt, in der ein Ringschluss der vier Germaniumatome durch die Abspaltung eines Liganden und die Ausbildung einer Allyl-artigen Einheit von drei Germaniumatomen im Ring ermöglicht wurde<sup>39</sup>.

<sup>32</sup> R. Koch, T. Bruhn, M. Weidenbruch, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 714, (2005), 109.

<sup>33</sup> G. Trinquier, C. Jouany, *J. Phys. Chem. A*, 103, (1999), 4723.

<sup>34</sup> Vgl. Lit. 32.

<sup>35</sup> M. Kira, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, (1996), 10303.

<sup>36</sup> Vgl. Lit. 14, 15 u. 16.

<sup>37</sup> N. Wiberg, H. Auer, H. Nöth, J. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem.*, 110, (1998), 3030.

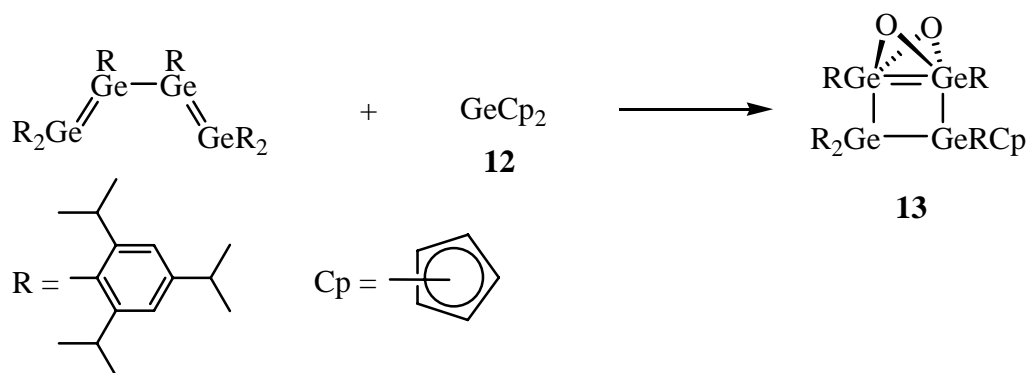
<sup>38</sup> N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 627, (2001), 1717.

<sup>39</sup> Vgl. Lit. 9.

Ein solches System konnte von Sekiguchi et al. auch als Siliciumverbindung erhalten werden<sup>40</sup>.

### 2.2.1 Umsetzung mit Germanocen

Das bisher nicht beschriebene Tetragermacyclobuten konnte überraschenderweise aus einer Umsetzung isoliert werden, die eine völlig andere Zielsetzung hatte. Bei der Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Germanocen **12** war erwartet worden, dass eine [4+1]-Cycloaddition dieses elektronenarmen Metallocens an die Ge<sub>4</sub>-Einheit abläuft. Entgegen der Erwartung bildete sich hierbei jedoch ein Tetragermacyclobuten **13**, in dem eine der Triisopropylphenylgruppen durch eine Cyclopentadienylgruppe ersetzt worden war.



Die resultierende Verbindung **13** wurde in Form gelber Nadeln isoliert, die sich als außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich erwiesen. Dies führte dazu, dass die Doppelbindung der isolierten Kristalle teilweise mit Sauerstoff dotiert war. Der Aufbau dieser Verbindung wurde durch die Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Dabei ist noch unklar, auf welchem Weg das Produkt gebildet wird. Tetragermabutadien wurde mit einer äquimolaren Menge des leicht synthetisierbaren Germanocens<sup>41</sup> **12** in *n*-Hexan bei 65 °C umgesetzt. Dabei konnte eine Farbveränderung der Reaktionslösung zu intensivem Rot beobachtet werden. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, muss ein Ligandenaustausch an einem Germaniumatom von einer Triisopropylphenyl- gegen eine Cyclopentadienylgruppe stattgefunden haben.

<sup>40</sup> T. Matsuno, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.*, 114, (2002), 1645, *Int. Ed.*, 41, (2002), 1575.

<sup>41</sup> M. Grenz, E. Hahn, W.-W. du Mont, J. Pickardt, *Angew. Chem.*, 96, (1984), 69.



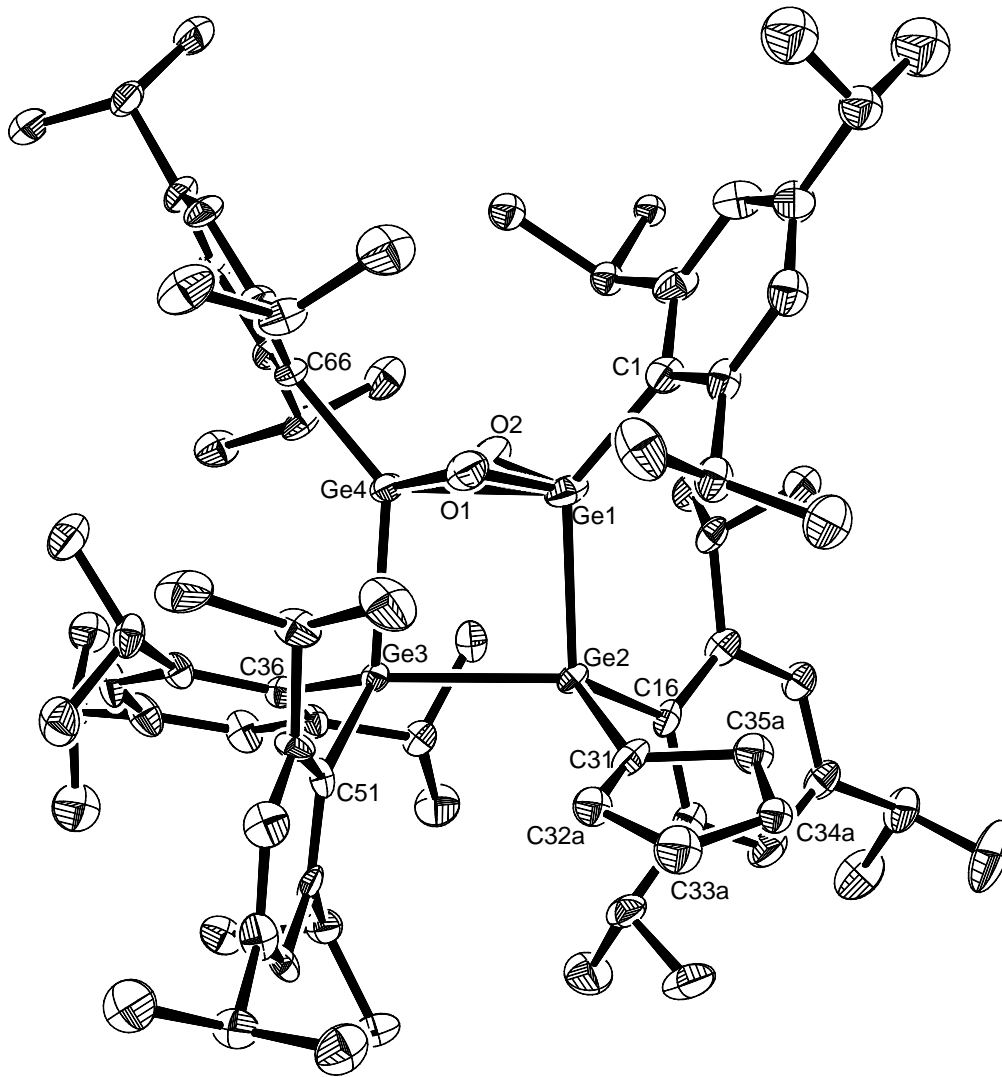


Abb.2.2: Molekülstruktur von zu 40 % oxidiertem 1,2,3,3,4-Pentakis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-2-cyclopentadienyl-tetragermacyclobut-4-en (ohne Wasserstoffatome).

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (Standardabweichungen):

Ge1-Ge2	248,4(1)	C31-C35a	155(3)
Ge2-Ge3	257,0(1)	C32a-C33a	148(4)
Ge3-Ge4	246,4(1)	C33a-C34a	136(5)
Ge1-Ge4	236,4(2)	C34a-C35a	147(5)
Ge1-O1	166(2)		
Ge1-O2	184(2)	Ge4-Ge1-Ge2	90,15(5)
Ge4-O1	184(2)	Ge1-Ge2-Ge3	88,12(4)
Ge4-O2	173(2)	Ge4-Ge3-Ge2	86,31(4)
Ge1-C1	198(1)	Ge1-Ge4-Ge3	93,42(5)
Ge2-C16	202(1)	C1-Ge1-Ge4	130,5(3)
Ge3-C36	200(1)	C1-Ge1-Ge2	138,8(3)
Ge3-C51	201(1)	C66-Ge4-Ge1	131,4(3)
Ge4-C66	197,3(9)	C66-Ge4-Ge3	135,1(3)
C31-C32a	127(3)	Ge1-O1-Ge4	84,8(9)
		Ge4-O2-Ge1	82,7(8)

Die Verbindung **13** kristallisiert in der Raumgruppe P1, in der Elementarzelle sind 2 Moleküle vorhanden. Wegen auftretender Fehlorderungen, insbesondere des Cyclopentadienylrestes, konnte diese Verbindung allerdings nur bis zu einem R1-Wert von 8,8 % verfeinert werden.

Die Germaniumatome in **13** liegen in einer Ebene, die Winkelsumme für den Vierring beträgt 358°. Die beiden Germaniumatome, welche die partiell oxidierte Doppelbindung bilden, sind mit Winkelsummen von 359,5°, bzw. 359,9° nahezu planar umgeben, wenn man die zu jeweils 40 % besetzten Sauerstoffatomlagen nicht berücksichtigt. Auch die Bindungslänge liegt mit 236,4 pm im üblichen Bereich für Germanium-Germanium-Doppelbindungen (Tab. 2.2). Die Ge2-Ge3-Einfachbindung ist mit 257,0 pm deutlich länger als die beiden anderen Germanium-Germanium-Einfachbindungen im Molekül. Ein Haptizitätswechsel eines Cyclopentadienylliganden von  $\eta^5$  auf  $\eta^1$  wird durch die Bindungslängen innerhalb des Cyclopentadienylrings belegt<sup>42, 43</sup>.

Auch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum spricht für das Vorliegen unterschiedlicher Cp-Wasserstoffatome. Das Verhältnis von 0,4:1 von zwei Signalen bei 6,22 und 6,29 ppm bzw. von 1:0,4 bei 6,49 und 6,52 ppm spricht auch für das Vorliegen zweier verschiedener Spezies in der Lösung im Verhältnis 0,4:1. Das könnte auch auf die unvollständige Oxidation der Doppelbindung im Molekül zurückzuführen sein.

Der von Wiberg et al. vorgeschlagene Mechanismus zur Bildung eines Tetrasilacyclobutens über ein Disilin<sup>44</sup> ist für die hier vorgestellte Germaniumverbindung eher unwahrscheinlich, da er nicht den Austausch eines Triisopropylphenylrestes gegen eine Cyclopentadienylgruppe erklärt. Auch sind Germanium-Germanium-Doppelbindungen relativ leicht unter Bildung von Germylenen homolytisch zu spalten. Die rote Farbe der Reaktionslösung deutet auf diesen Reaktionsweg hin.

Ein Wechsel der Haptizität kann auch bei Umsetzungen des Decamethylgermanocens mit Germaniumdihalogenid · Dioxan und die anschließende Reaktion mit *trans*-Mo(dppe)<sub>2</sub>-(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und dem Wolfram-Analogen beobachtet

---

<sup>42</sup> H. P. Fritz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 4, (1965), 313.

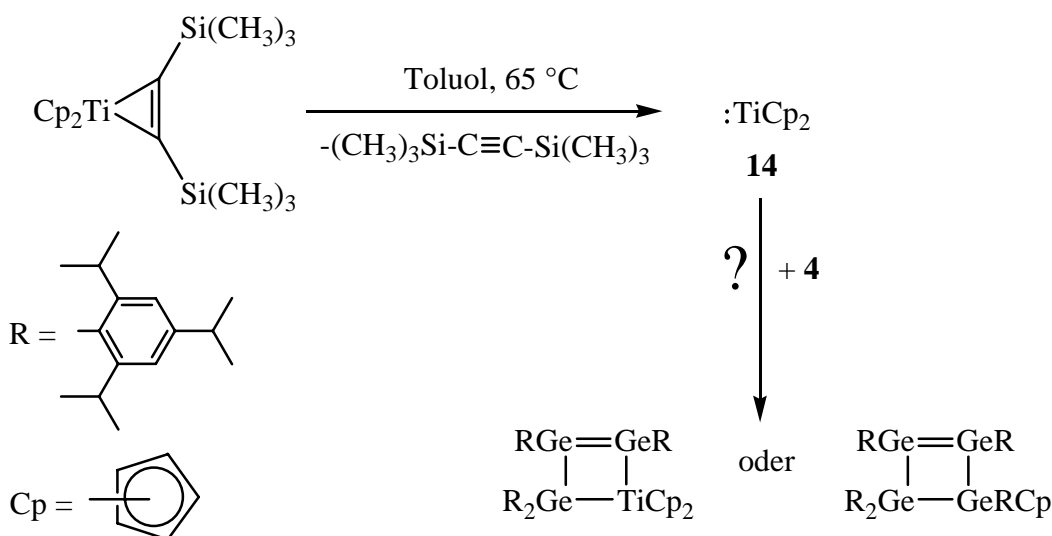
<sup>43</sup> P. Jutzi, *Chem. Rev.*, 86, (1986), 983.

<sup>44</sup> Vgl. Lit. 38.

werden<sup>45</sup>. Aus diesen Reaktionen konnten Filippou et al.  $\eta^1$ -Pentamethylcyclopentadienyl-Germanium-Einheiten gewinnen, die dreifach an das Übergangsmetall gebunden sind. Der Pentamethylcyclopentadienylligand wird dabei als Abgangsgruppe genutzt. Einer der Liganden wird abgespalten und eine der Gruppen verringert ihre Haptizität von  $\eta^5$  auf  $\eta^1$ .

Um die Fragen zu diesem Reaktionsmechanismus klären zu können, wurden sowohl Stannocen als auch Titanocen mit dem Tetragermabutadien **4** umgesetzt. Dies sollte die Frage nach der Herkunft des vierten Germaniumatoms aufklären können. Sollte sich ein Ring mit einem Zinn- bzw. Titanatom bilden, wäre geklärt, dass der Ringschluss nach der Abspaltung eines Germylens aus Tetragermabutadien erfolgt. Andererseits würde ein Ring aus vier Germaniumatomen die Substitution eines Triisopropylphenylliganden durch eine Cyclopentadienylgruppe und einen anschließenden ausschließlich sterisch begründeten Ringschluss belegen.

### 2.2.2 Versuchte Umsetzung mit Titanocen



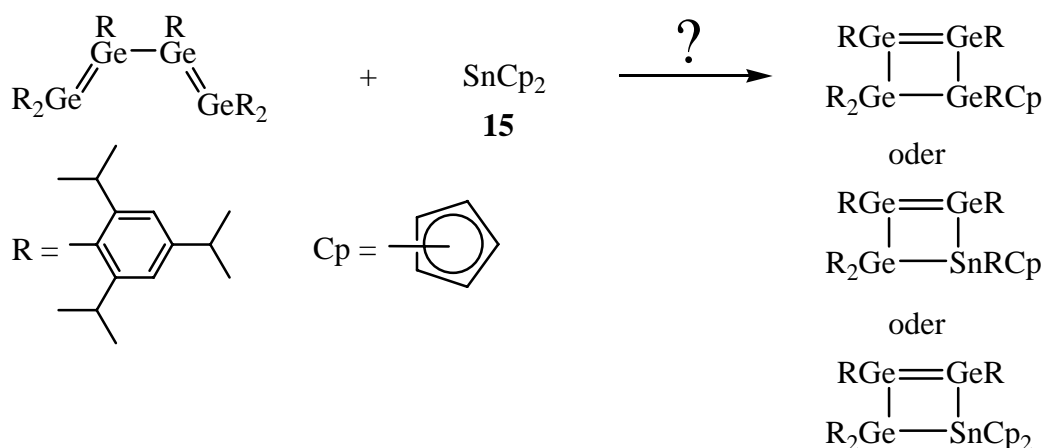
Das Tetragermabutadien **4** wurde mit der äquimolaren Menge an Titanocen **14** umgesetzt. Da **14** selbst nicht stabil ist, wurde der Bis(trimethylsilyl)-acetylenkomplex eingesetzt, der eine sehr gute Titanocenquelle darstellt und leicht zugänglich ist<sup>46, 47</sup>. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wird inertes

<sup>45</sup> A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, *Organometallics*, 21, (2002), 653.

<sup>46</sup> U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spangenberg, *Organometallics*, 22, (2003), 884.

Bis(trimethylsilyl)acetylen leicht abgespalten und gibt das gewünschte Reagens **14** frei<sup>48</sup>. Die rote Farbe der Lösung deutete auf eine Reaktion wie in der zuvor beschriebenen Umsetzung mit Germanocen hin. Auch konnten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wieder Signale bei 5,47 bis 5,96 ppm beobachtet werden, die den Cp-Wasserstoffatomen zuzuordnen sind. Die Intensitäten der Signale bei 5,69 und 5,74 ppm und der Signale bei 5,94 und 5,96 ppm haben ebenso, wie beim Germanocen-Reaktionsprodukt, ein Verhältnis von 1:0,4 zueinander, woraus man schließen kann, dass auch hier zwei verschiedene Produkte in diesem Verhältnis entstanden sind. Allerdings konnte nicht genügend Feststoff gewonnen werden, um eine Elementaranalyse durchzuführen. Auch konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle isoliert werden. Es ist nicht auszuschließen, dass andere Reaktionsweisen auftreten, wie sie bei der Reaktion von Titanocen mit Butadien zu einem  $\pi$ -Komplex beobachtet werden<sup>49, 50</sup>.

### 2.2.3 Versuchte Umsetzung mit Stannocen



Stannocen als Verbindung des nächsthöheren Homologen von Germanium könnte unter gleichen Reaktionsbedingungen ähnlich reagieren wie Germanocen. Ein mögliches Produkt dieser Reaktion sollte außerdem durch <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektroskopie zusätzliche Informationen über den Aufbau der Verbindung bieten. Stannocen wurde bei 60 bis 70 °C mit Tetragermabutadien umgesetzt. Die Reaktionslösung verfärbte sich von Blau zu Rot. Aus der Mutterlauge konnten

<sup>47</sup> V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 476, (1994), 197.

<sup>48</sup> S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Angew. Chem.*, 116, (2004), 1609, u. Lit. 46.

<sup>49</sup> Jie Chen, Y. Kai, N. Kasai, H. Yamamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, *Chem. Lett.*, (1987), 1545.

<sup>50</sup> F. Sato, S. Iijima, M. Sato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 4, (1981), 180.

lange farblose Nadeln gewonnen werden. Sie ließen sich jedoch auf Grund ihrer extremen Empfindlichkeit nicht in das Inertöl überführen, weshalb eine Röntgenstrukturanalyse nicht möglich war.

Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale gefunden, eines bei  $-700$  ppm und eines bei  $-1348$  ppm. Freies Stannocen zeigt ein Signal bei  $-2200$  ppm<sup>51</sup>. Da allerdings eine Inkrementabschätzung für  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Daten sehr schwierig ist, kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Möglich wäre die Bildung eines Vierrings aus drei Germaniumatomen und einem Zinnatom, das einmal mit zwei Cyclopentadienylgruppen und einmal mit einer Cyclopentadienylgruppe und einer Triisopropylphenylgruppe substituiert ist. Es ist allerdings auch möglich, dass wie im Tetragermacyclobuten eine teilweise oder vollständige Oxidation der Doppelbindung stattgefunden hat, die zu zwei Signalen im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum führt. Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ähneln denen im Spektrum des Tetragermacyclobutens. Die Spektren sind aber auf Grund der wesentlich schlechteren Löslichkeit des aus der Umsetzung mit **15** gewonnenen Feststoffs in deuteriertem Benzol nicht gut zu vergleichen. Ohne eine Röntgenstrukturanalyse, die auf Grund instabiler Kristalle nicht durchgeführt werden konnte oder eine, wegen der geringen Ausbeute dieser Reaktion nicht möglichen Elementaranalyse, bleiben alle Aussagen Spekulation.

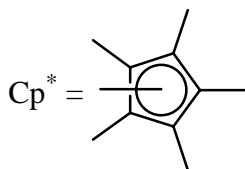
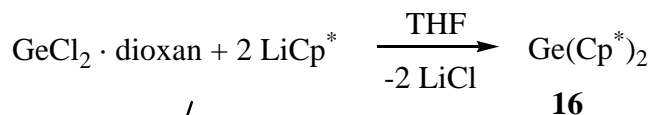
Um weitere Aussagen über das Wechselspiel zwischen der Raumerfüllung der Substituenten und dem jeweiligen Reaktionsweg treffen zu können, sollte Tetragermabutadien mit dem sterisch anspruchsvolleren Decamethylgermanocen umgesetzt werden. Es sollte untersucht werden, ob auch der Pentamethylcyclopentadienylligand die Bildung eines Tetragermacyclobutens zulässt. Diese Untersuchungen erbrachten einige interessante, wenn auch überraschende Ergebnisse.

---

<sup>51</sup> J. D. Kennedy, W. McFarlane in „NMR and the Periodic Table“ (R. K. Harris and B. E. Mann eds.) Academic Press, London, 1978, S. 342.

### 2.2.4 Herstellung von Decamethylgermanocen

Decamethylgermanocen **16** wurde nach der Vorschrift von Jutzi et al. durch die Umsetzung von *in situ* erzeugtem  $\text{LiCp}^*$  mit der halben molaren Menge Germaniumdichlorid · Dioxan bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt<sup>52</sup>.



Durch Kristallisation aus *n*-Hexan konnten lange hellgelbe Nadeln, die sich bei  $202\text{ }^\circ\text{C}$  zersetzten, in einer Ausbeute von 75 % gewonnen werden<sup>53</sup>. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigte sich, dass die Verbindung **16** rein vorlag. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird ausschließlich das Singulett-Signal der Methylgruppen bei 1,93 ppm gefunden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum können zwei Signale für die Methylgruppen bei 10,17 ppm und für die Ring-Kohlenstoffatome bei 118,15 ppm zugeordnet werden.

Es stellte sich heraus, dass von der seit 1980 bekannten Verbindung noch keine Festkörperstrukturdaten veröffentlicht worden waren. Über eine Gasphasenelektronenbeugung war 1984 von Fernholt et al. berichtet worden<sup>54</sup>. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte röntgenographische Analyse von **16** ergab zwei voneinander unabhängige Moleküle mit gewinkelter Sandwich-Struktur, die sich in der Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 16$  anordnen.

<sup>52</sup> P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.*, 113, (1980), 757.

<sup>53</sup> A. Schöpfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.*, 691, (2006), 809.

<sup>54</sup> L. Fernholt, A. Haaland, P. Jutzi, F. Kohl, R. Seip, *Acta Chem. Scand. A*, 38, (1984), 211.

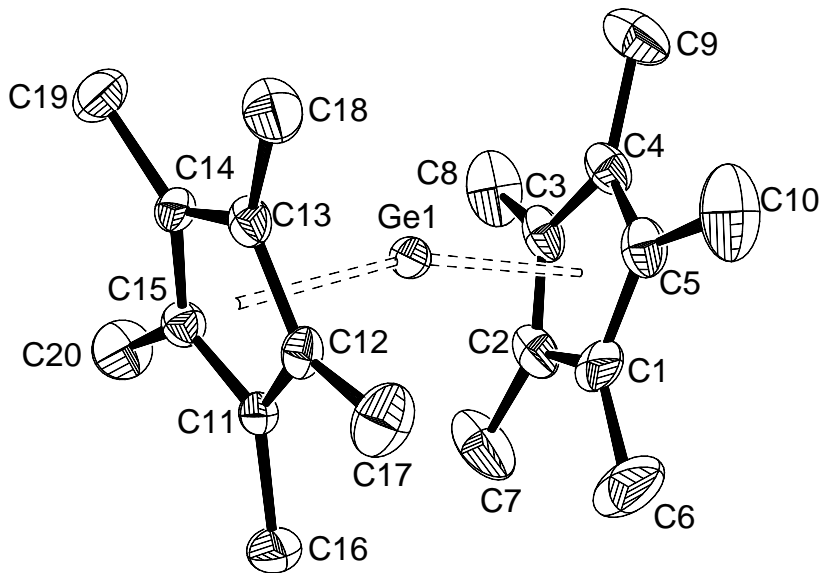


Abb. 2.3: Molekülstruktur von Decamethylgermanocen  
(ohne Wasserstoffatome)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (Standardabweichungen):

Ge1-C1	239,8(2)	Cp* -Ge1-Cp*	31,26(9)
Ge1-C2	242,2(2)	Cp* -Ge2-Cp*	31,55(1)
Ge1-C3	258,1(2)	C1-Ge1-C11	106,44(7)
Ge1-C4	263,9(2)	C1-Ge1-C12	108,78(7)
Ge1-C5	251,8(2)		
Ge1-C11	241,9(2)		
Ge1-C12	244,6(2)		
Ge1-C13	257,0(2)		
Ge1-C14	264,1(2)		
Ge1-C15	253,2(2)		

Die Bindungslängen und –winkel der beiden unabhängigen Moleküle im Festkörper unterscheiden sich kaum. Dagegen ist eine deutliche Abweichung von den in der Gasphase bestimmten Daten festzustellen. So beträgt der Öffnungswinkel zwischen den Cp\*-Ebenen im Festkörper 31,3° bzw. 31,6°, in der Gasphase hingegen 22°. Die Abstände zwischen den Germaniumatomen und den Ring-Kohlenstoffatomen betragen 239,8 bis 264,1 pm, im Vergleich zu 251,9 pm für die kürzeste Germanium-Kohlenstoff-Bindung in der Gasphase. Die Cp\*-Liganden sind versetzt zueinander angeordnet, um den sterisch anspruchsvollen Methylgruppen möglichst viel Raum zu geben.

Einige Strukturparameter des Decamethylgermanocens werden in Tabelle 2.3 neben denen der Silicium- und Zinnanaloge gezeigt. Es ist offensichtlich, dass sich Decamethylgermanocen in diese Reihe hervorragend einpasst. So werden für Decamethylsilicocen zwei verschiedene Moleküle im Festkörper gefunden. In

einem sind die Cp<sup>\*</sup>-Ringe parallel und versetzt zueinander angeordnet. In dem anderen weisen die Cp<sup>\*</sup>-Ebenen einen Öffnungswinkel von 25° auf. In Decamethylstannocen beträgt dieser Winkel 36°. Auch die Abstände zu den Ring-Kohlenstoffatomen zeigen die logische Tendenz, mit den schwereren Tetrelen deutlich zuzunehmen, von 234 bis 255 pm in der Siliciumverbindung über 240 bis 264 pm in **16** zu 259 bis 278 pm in Decamethylstannocen.

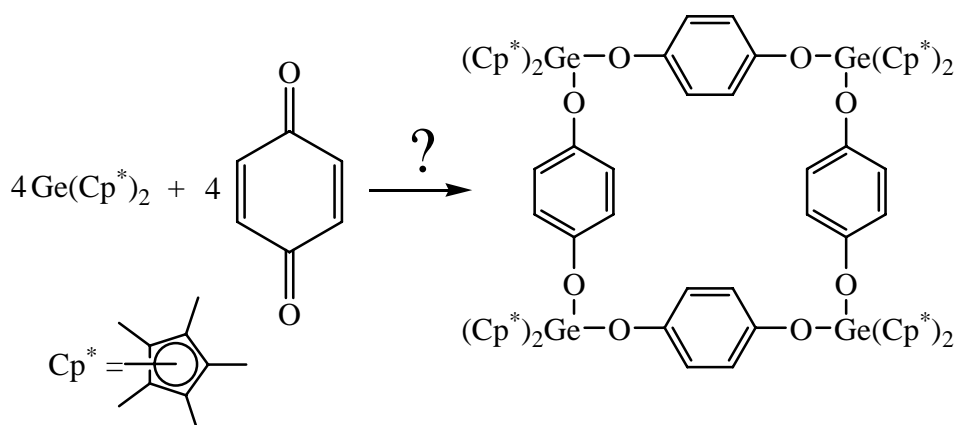
Tab. 2.3: Vergleich ausgewählter Daten für E(Cp<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>, E = Si, Ge, Sn

	Si(Cp <sup>*</sup> ) <sub>2</sub>	Ge(Cp <sup>*</sup> ) <sub>2</sub>	Sn(Cp <sup>*</sup> ) <sub>2</sub>
Öffnungswinkel [°]	0 / 25 <sup>55</sup>	31 <sup>53</sup> / (22) <sup>54</sup>	36 <sup>52</sup>
M-C-Distanz [Å]	2,34 – 2,55 <sup>55</sup>	2,40 – 2,64 <sup>53</sup>	2,59 – 2,78 <sup>52</sup>

Der Öffnungswinkel von 31° in Decamethylgermanocen sollte genügend groß sein, um Bindungen des Germaniumatoms mit sterisch anspruchslos substituierten Reaktionspartnern zu ermöglichen. Decamethylgermanocen wurde zur Prüfung dieser Vermutung mit *para*-Benzochinon umgesetzt.

### 2.2.5 Versuchte Umsetzung des Decamethylgermanocens mit *para*-Benzochinon

Eine Bindung eines Germaniumatoms an Sauerstoffatome, bzw. eine Kopplung mehrerer Decamethylgermanocenmoleküle könnte, in Anlehnung an die von H. Schäfer beobachtete Addition eines Germylens an ein *ortho*-Benzochinon, möglich sein<sup>56</sup>.



<sup>55</sup> P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.*, 122, (1989), 1629.

<sup>56</sup> Vgl. Lit. 24.

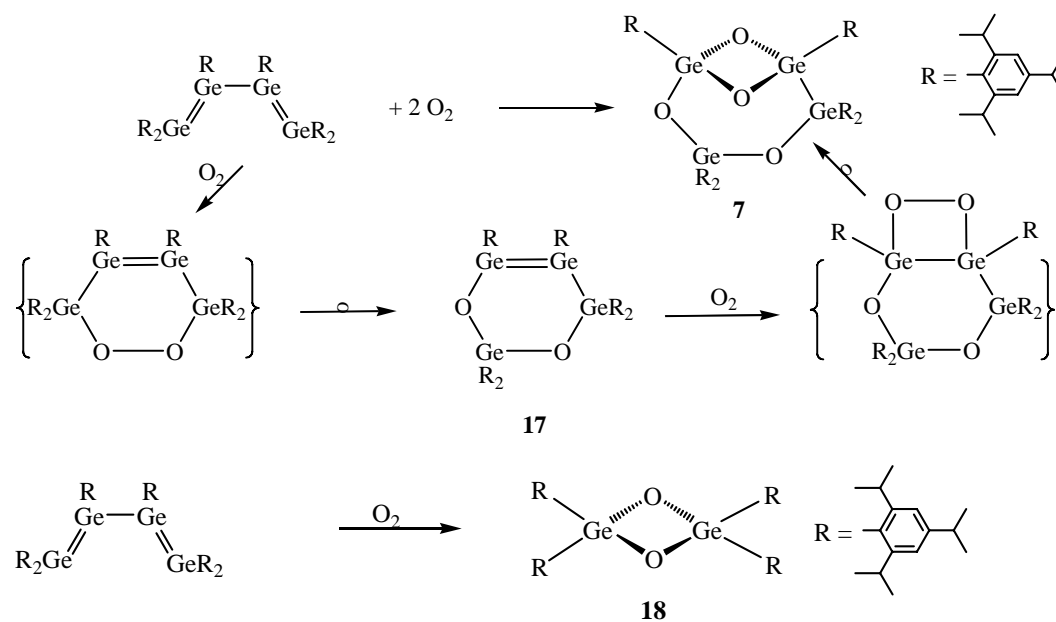


Äquimolare Mengen an *para*-Benzochinon wurden zu einer Lösung von Decamethylgermanocen in Toluol gegeben. Die hellgelbe Reaktionslösung wurde auf 60 °C erwärmt. Nachdem sie sich fast völlig entfärbt hatte, wurde nicht umgesetztes *para*-Benzochinon abfiltriert und die eingeeengte Lösung bei 5 °C gelagert. Es konnte ein hellgelber Feststoff gewonnen werden, der in kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen Signale ergab, die nicht für das Vorliegen einer definierten Verbindung sprechen. Die Wasserstoffatome von *para*-Benzochinon sind in Form einzelner Dublett-Signale erkennbar. Dabei sind Kopplungskonstanten für <sup>4</sup>J- und <sup>3</sup>J-Kopplungen vorhanden. Die Protonen vom Decamethylgermanocen sind nicht entartet, was für neugebildete Bindungen spricht, welche die freie Drehbarkeit der Methylgruppen einschränken. Es sind aber auch Signalhäufungen in den Bereichen der Benzochinon- und der Methyl-Wasserstoffatome erkennbar, die eine Zuordnung der Signale erschweren. Genauere Aussagen über mögliche Produkte dieser Reaktion sind allein auf Grund der NMR-Spektren nicht möglich. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten nicht isoliert werden und genügend Substanz für eine Elementaranalyse konnte auch aus mehreren Umsetzungen nicht gewonnen werden. Es darf angesichts dieser Ergebnisse dennoch angenommen werden, dass die Germaniumatome auf Grund des Öffnungswinkels zwischen den Cp\*-Ebenen von Decamethylgermanocen solche Reaktionen eingehen können, es kann jedoch an dieser Stelle kein Produkt beschrieben werden.

#### 2.2.6 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Decamethylgermanocen

Aus der Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Decamethylgermanocen konnte kein Tetragermacyclobuten isoliert werden, sondern ausschließlich zwei verschiedene Oxidationsprodukte des Tetragermabutadiens. Spuren von Sauerstoff an den Wänden der Glasgeräte oder in den verwendeten Lösungsmitteln wurden als Ursache vermutet. Ein Produkt liegt in Form roter kubischer Kristalle von Hexaaryl-2,4,5,6-tetragerma-1,3-dioxacyclohex-4-en **17** vor. Das andere in Form farbloser Nadeln eines Tetraaryl-2,4-digerma-1,3-dioxetans **18**. Der Mechanismus der Oxidation von Tetragermabutadien kann nun

unter Berücksichtigung des schon von Ramaker isolierten Bicyclus **7** weiter aufgeklärt werden<sup>57</sup>.



Zunächst wird ein Molekül Sauerstoff an die terminalen Germaniumatome des Tetragermabutadiens addiert. Dabei bildet sich vermutlich zunächst als Übergangszustand ein Sechsring mit einer neugebildeten Germanium-Germanium-Doppelbindung. Durch Umlagerung entsteht das isolierte Hexaaryl-2,4,5,6-tetragerma-1,3-dioxacyclohex-4-en, das erste Molekül mit einer Germanium-Germanium-Doppelbindung, an die mit Sauerstoff direkt ein Heteroatom an ein Germaniumatom gebunden ist.

<sup>57</sup> Vgl. Lit. 10.

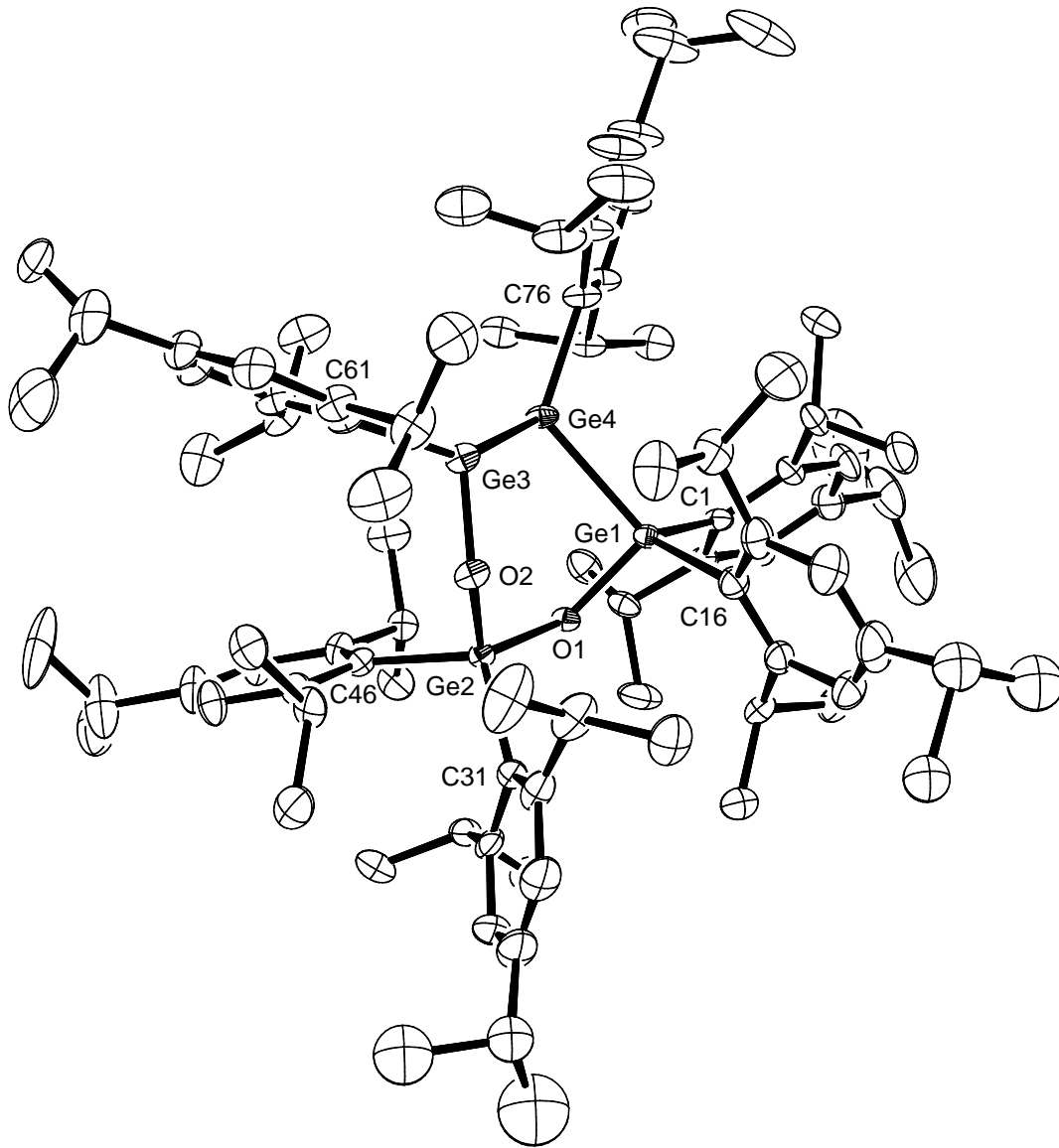


Abb. 2.4: Molekülstruktur von 2,2,4,5,6,6-Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-2,4,5,6-tetragerma-1,3-dioxacyclohex-4-en (ohne Wasserstoffatome)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (Standardabweichungen):

Ge1-O1	182,0(2)	Ge2-O1-Ge1	129,0(1)
Ge2-O1	178,1(2)	O1-Ge2-O2	106,5(1)
Ge2-O2	178,5(2)	Ge3-O2-Ge2	129,4(1)
Ge3-O2	177,0(2)	O2-Ge3-Ge4	108,57(8)
Ge3-Ge4	232,81(5)	Ge3-Ge4-Ge1	98,55(2)
Ge1-Ge4	247,02(6)	O1-Ge1-Ge4	108,02(8)
Ge1-C1	204,1(2)	C61-Ge3-Ge4	132,78(7)
Ge1-C16	203,78(9)	O2-Ge3-C61	108,9(1)
Ge2-C31	199,2(2)	C76-Ge4-Ge3	122,79(7)
Ge2-C46	201,2(2)	C76-Ge4-Ge1	119,85(9)
Ge3-C61	197,94(9)		
Ge4-C76	200,5(2)		

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$ , mit  $Z = 8$ . Erwähnenswert ist die Twist-Konformation des Sechsrings in **17**. Beide Sauerstoffatome im Ring bilden mit den benachbarten Germaniumatomen einen Winkel von etwa  $130^\circ$ . Die Sauerstoff-Germanium-Abstände liegen mit circa 180 pm im üblichen Bereich für solche Bindungen. Dabei ist die Bindung zum direkt an die Doppelbindung gebundenen Sauerstoffatom O2 mit 177 pm etwas kürzer als die übrigen.

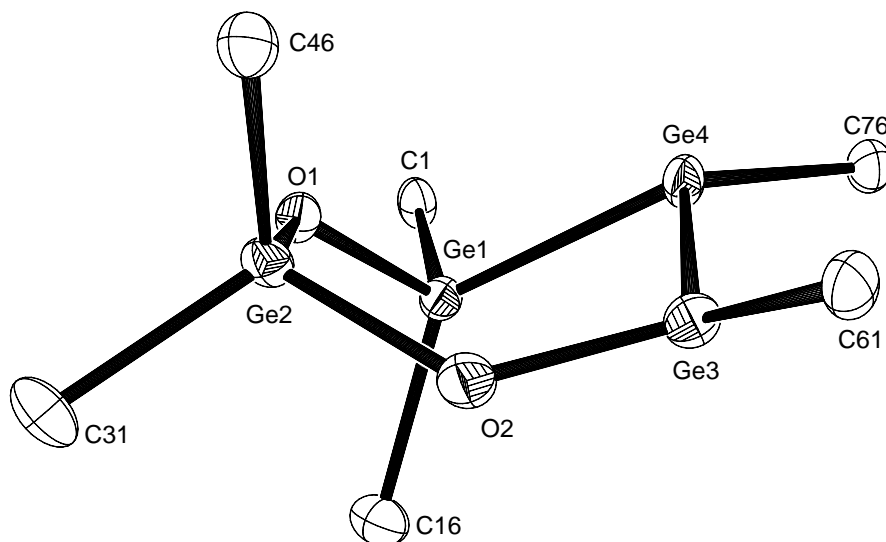


Abb. 2.5: Gerüstansicht von **17** (von den Liganden sind nur die ipso-C-Atome gezeigt)

An der Germanium-Germanium-Doppelbindung im Tetragermadioxacyclohexen greift nun ein zweites Molekül Sauerstoff an. Es bildet sich, unter erneuter Umlagerung, der schon früher von Ramaker isolierte Bicyclus **7** mit zwei sehr stabilen Digermoxaneinheiten<sup>58</sup>.

Das mögliche Endprodukt der Oxidation von Tetragermabutadien, 2,2,4,4-Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-2,4-digerma-1,3-dioxetan **18**, bildet sich vermutlich durch den Zerfall des Bicyclus, wobei der Verbleib der einfach arylsubstituierten Germaniumatome unklar ist.

---

<sup>58</sup> Vgl. Lit. 10.

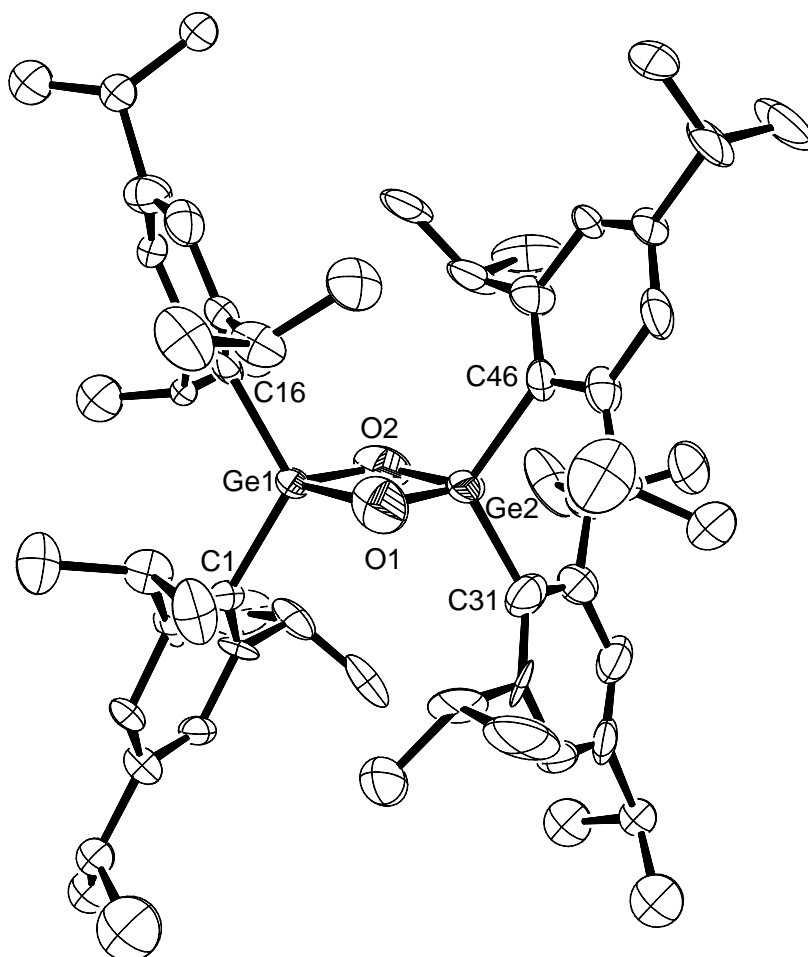


Abb. 2.6: Molekülstruktur von 2,2,4,4-Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-2,4-digerma-1,3-dioxetan (ohne Wasserstoffatome)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (Standardabweichungen):

Ge1-O1	190(2)	Ge2-O1-Ge1	89,5(7)
Ge1-O2	175(2)	O1-Ge2-O2	91,7(8)
Ge2-O1	171(2)	Ge1-O2-Ge2	90,1(7)
Ge2-O2	185(2)	O2-Ge1-O1	88,8(7)
Ge1-C1	196(1)	C1-Ge1-Ge2	119,7(4)
Ge1-C16	198(2)	C16-Ge1-Ge2	119,2(4)
Ge2-C31	192(2)	C31-Ge2-Ge1	117,5(6)
Ge2-C46	197(2)	C46-Ge2-Ge1	123,8(5)

Die Verbindung **18** konnte bisher nicht direkt ausgehend vom entsprechend substituierten Digermen isoliert werden. Aus dessen Reaktion mit Sauerstoff konnte ausschließlich das 1,2-Dioxetan gewonnen werden. Das liegt an der auch in Lösung vorhandenen strukturellen Integrität des Digermens **8**. Germylene können nur unter drastischen Bedingungen aus dem Digermen erhalten werden. Ein Molekül Sauerstoff lagert sich daher, wie im ersten Schritt der Oxidation von

17, an die Doppelbindung des Digermens an. Anders substituierte Digermene, die in Lösung Germylene bilden, reagieren mit Sauerstoff zu 1,3-Dioxetanen<sup>59</sup>.

Die Reaktionen des Tetragermabutadiens mit den schwereren Chalkogenen wurden von Ramaker untersucht<sup>60</sup>. Umsetzungen mit Schwefel und Selen führten zu den [4+1]-Cycloadditionsprodukten **5** und **6** und mit Tellur trat eine Spaltung von Germanium-Germanium-Bindungen auf. Dieses Phänomen wurde bereits unter Punkt 2.1.2 beschrieben und kann auf die gewählten Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein.

## 2.3 Cycloadditionen

Eine interessante Reaktionsmöglichkeit von Germanium-Germanium-Doppelbindungen sind Cycloadditionen. Auf Grund der deutlich ausgeprägten *s-cis*-Form des Tetragermabutadiens, scheinen [4+2]-Cycloadditionen vom Diels-Alder-Typ besonders gut möglich. Ramaker hatte verschiedene Dienophile mit Tetragermabutadien zur Reaktion gebracht<sup>61</sup>. Die Reaktion mit Maleinsäureanhydrid war mit dem Digermen **8** und mit Tetragermabutadien **4** untersucht worden. Es konnten Reaktionen beobachtet, jedoch keine Produkte isoliert werden. Diese Reaktionen wurden im Rahmen dieser Arbeit erneut aufgenommen.

Sowohl mit einem Disilen als auch mit Tetrasilabutadien **3** war die Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid erfolgreich verlaufen<sup>62</sup>. Es konnte aus der Reaktion mit dem Disilen ein Bicyclus isoliert werden. Ein Tetracyclus war das Produkt der Umsetzung mit Tetrasilabutadien.

### 2.3.1 Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Maleinsäureanhydrid

Maleinsäureanhydrid ist für Reaktivitätsuntersuchungen in Cycloadditionen ein sehr geeignetes Molekül. Durch das Vorhandensein von Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen und auch einer endocyclischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, können Reaktionen, die auf der Ladungsverteilung in den

---

<sup>59</sup> M. Stürmann, Dissertation, Universität Oldenburg, (1998).

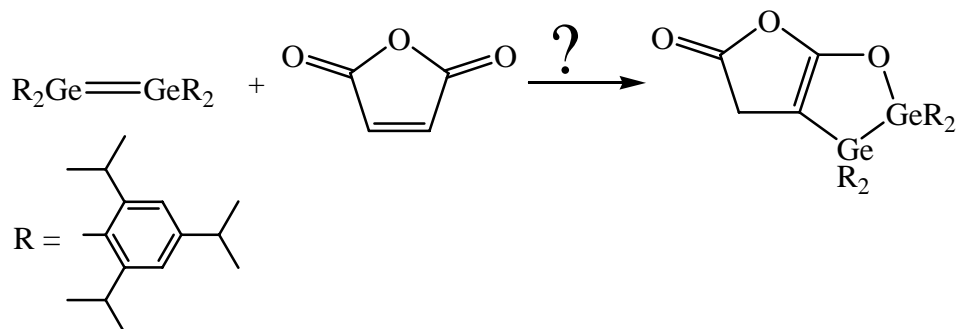
<sup>60</sup> Vgl. Lit. 10 u. 11.

<sup>61</sup> G. Ramaker, Dissertation, Universität Oldenburg, (2003).

<sup>62</sup> S. Boomgaarden, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, *Organometallics*, 20, (2001), 2451.

heteronuklearen Doppelbindungen beruhen, und auch „klassische“ [2+2]- und [4+2]-Additionen erwartet werden.

Die Reaktion von Digermen **8** mit Maleinsäureanhydrid könnte, falls sie der Reaktion des analog substituierten Disilens mit Maleinsäureanhydrid gleichen sollte, durch Addition von **8** an eine Sauerstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und anschließende Umlagerung, zu einem Bicyclus führen<sup>63</sup>.



Zu einer Lösung des Digermens wurden äquimolare Mengen von Maleinsäureanhydrid in Plättchenform gegeben. Die Lösung wurde auf 70 °C erwärmt. Bei den gewählten Reaktionsbedingungen ist **8** stabil in Lösung<sup>64</sup>. Die Farbveränderung der Lösung von Gelb zu Rot deutete auf eine Reaktion hin.

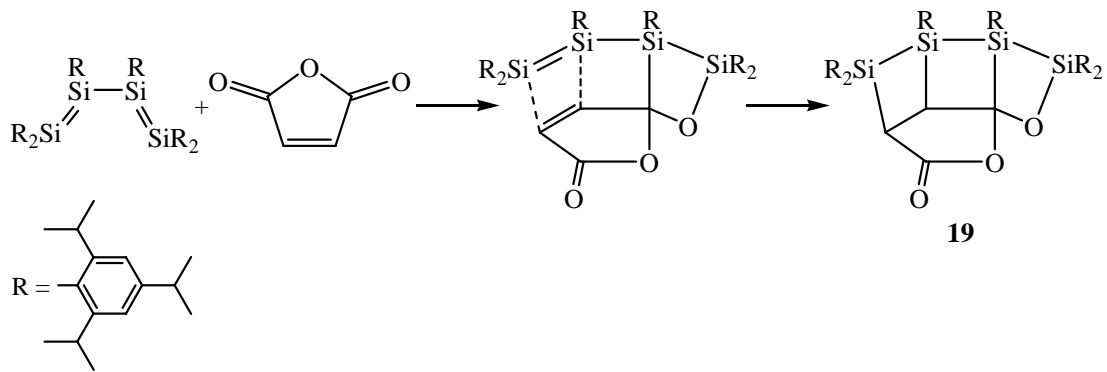
Aus Kristallisationsversuchen konnte jedoch außer Maleinsäureanhydrid kein weiterer Feststoff isoliert werden. Auch in den komplexen NMR-Spektren konnten keine Signale zugeordnet werden.

### 2.3.2 Umsetzung des Tetrasilabutadiens mit Maleinsäureanhydrid

Die Reaktion des Tetrasilabutadiens **3** mit Maleinsäureanhydrid hatte zu der tetracyclischen Verbindung **19** geführt, die vermutlich durch eine primär ablaufende [2+2]-Cycloaddition einer der Silicium-Silicium-Doppelbindungen in **3** an eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung, gefolgt von einer [2+2]-Cycloaddition der noch vorhandenen Silicium-Silicium-Doppelbindung an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung des Maleinsäureanhydrids gebildet worden war.

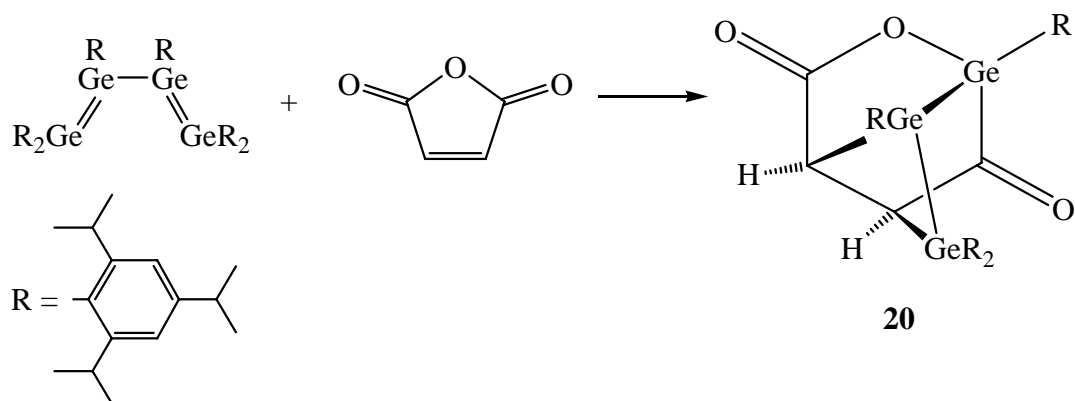
<sup>63</sup> Ebenda.

<sup>64</sup> H. Schäfer, Dissertation, Universität Oldenburg, (2001).



Der aus dieser Umsetzung erhaltene Tetracyclus **19** zeigte im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 3,80 und 4,54 ppm Dublett-Signale, die den Wasserstoffatomen, die an die zuvor die Doppelbindung bildenden Kohlenstoffatome gebunden sind, zugeordnet werden können. Der Mechanismus dieser Reaktion konnte durch das Produkt der Umsetzung mit dem identisch substituierten Disilen wahrscheinlich gemacht werden. Dieses reagierte mit einer der polaren Sauerstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, und ließ erwarten, dass auch das Tetrasilabutadien zunächst mit einer dieser Doppelbindungen reagiert und anschließend eine [2+2]-Cycloaddition der Silicium-Silicium- und der endocyclischen Doppelbindung stattfindet, durch die der Tetracyclus **19** gebildet wird.

Eine Reaktion von Tetragermabutadien mit Maleinsäureanhydrid könnte ebenfalls zu einem solchen Tetracyclus führen. Ein Überschuss an Maleinsäureanhydrid in Plätzchenform wurde in Toluol mit dem Tetragermabutadien bei 70 °C umgesetzt. Die Farbe der Lösung veränderte sich dabei von Blau zu Orange.



Aus Methylcyclopentan und *n*-Hexan konnten ein gelber amorpher Feststoff sowie kristallines Maleinsäureanhydrid isoliert werden.



Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des amorphen gelben Produkts wurden Dublett-Signale bei 4,41 ppm und 4,53 ppm gefunden, die auf die Bildung eines Produktes, ähnlich dem Tetracyclus **19**, hindeuteten.

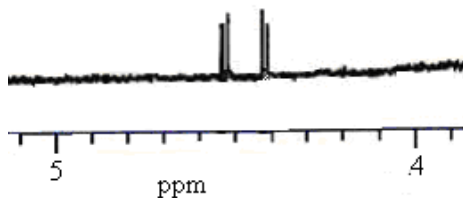


Abb. 2.7: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produkts der Umsetzung von Tetragermabutadien mit Maleinsäureanhydrid

Da ein solches Molekül keine Symmetrieelemente enthält, ist für jedes Wasserstoffatom, das direkt an die ringbildenden Kohlenstoffatome gebunden ist, ein Dublett-Signal charakteristisch. Auch der Bereich, in dem die Signale gefunden werden, spricht für das Vorliegen eines Tetracyclus. Die für Maleinsäureanhydrid beobachteten Singulett-Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegen bei 5,0 und 6,6 ppm. Die Hochfeldverschiebung der Signale der Wasserstoffatome im Produktspektrum kann durch die Bindung der Kohlenstoffatome, die zuvor die C-C-Doppelbindung bildeten, an Germaniumatome erklärt werden. Es konnte nicht genügend reiner Feststoff isoliert werden, um eine Elementaranalyse durchführen, und somit das Vorliegen eines Oligocyclus bestätigen zu können.

Aus Methylcyclopentan konnten bei 5 °C jedoch wenige hellgelbe Kristalle gewonnen werden, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten. Die isolierte Verbindung besteht, wie das Produkt der Reaktion von Tetrasilabutadien mit Maleinsäureanhydrid, aus einem Oligocyclus. Allerdings ist, vermutlich auf Grund der Reaktionsbedingungen, eine Germyleneinheit aus dem Tetragermabutadien abgespalten worden, da im Produkt **20** nur noch ein Fragment aus drei Germaniumatomen vorliegt.

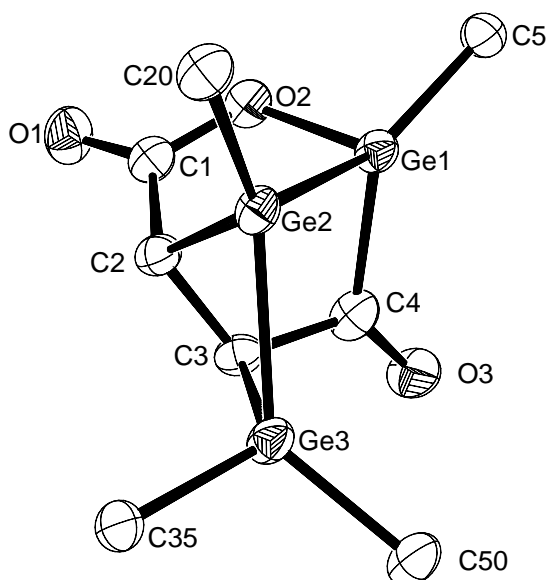


Abb. 2.8: Gerüstansicht des Moleküls **20** (von den Triisopropylphenylresten sind nur die ipso-C-Atome gezeigt, um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (Standardabweichungen):

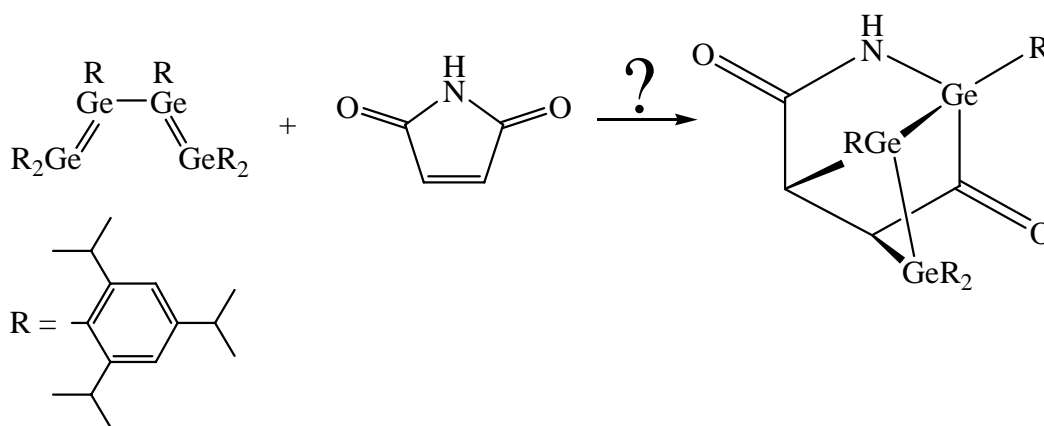
Ge1-O2	186,8(3)	C1-O2-Ge1	114,9(3)
O2-C1	134,6(5)	O2-C1-C2	114,6(4)
C1-C2	149,9(6)	C1-C2-C3	113,7(3)
O1-C1	120,8(5)	C2-C3-C4	114,1(4)
C2-C3	155,1(6)	C3-C4-Ge1	105,5(3)
C3-C4	150,7(6)	O2-Ge1-C4	92,2(2)
Ge1-C4	203,2(5)	O2-Ge1-Ge2	93,22(9)
O3-C4	120,9(5)	C4-Ge1-Ge2	86,5(1)
Ge1-Ge2	245,90(6)	Ge1-Ge2-Ge3	99,33(2)
Ge2-C2	206,6(4)	C2-Ge2-Ge1	75,1(1)
Ge2-Ge3	248,84(7)	C3-Ge3-Ge2	72,2(1)
Ge3-C3	205,8(4)	C2-Ge2-Ge3	73,0(1)
Ge1-C5	194,9(4)	Ge3-C3-C2	97,3(2)
Ge2-C20	198,4(4)	Ge2-C2-C3	95,6(2)
Ge3-C35	198,8(4)	C4-Ge1-Ge2	86,5(1)
Ge3-C50	199,3(5)	C1-C2-Ge2	113,9(3)

Die Verbindung **20** kristallisiert in der Raumgruppe P1 mit  $Z = 2$ . Alle Ringe sind stark gefaltet. Die Germanium-Sauerstoff und Germanium-Kohlenstoff-Bindungslängen liegen im üblichen Bereich.

Auf Grund der Reaktionsbedingungen ist anzunehmen, dass die Umsetzung durch die Abspaltung eines Germylens,  $:\text{GeR}_2$ , vom Tetragermabutadien eingeleitet wird und das verbleibende  $\text{Ge}_3$ -Fragment in eine der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen vom Maleinsäureanhydrid inseriert. Eine nachfolgende [2+2]-Cycloaddition der noch vorhandenen Germanium-Germanium-Doppelbindung sollte dann das isolierte Molekül **20** ergeben.

### 2.3.3 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Maleinsäureamid

Um die Reaktion des Tetragermabutadiens mit Maleinsäureanhydrid besser verstehen, und auch den Einfluss des endocyclischen Sauerstoffatoms einschätzen zu können, wurde die vorher beschriebene Reaktion mit Maleinsäureamid wiederholt. So sollte eine Einschubreaktion und die anschließende Cycloaddition zu einem Oligocyclus wie in der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid führen. Zudem könnten durch andere Reaktionsprodukte Aussagen über den Einfluss des endocyclischen Heteroatoms auf die Einschubreaktion getroffen werden.

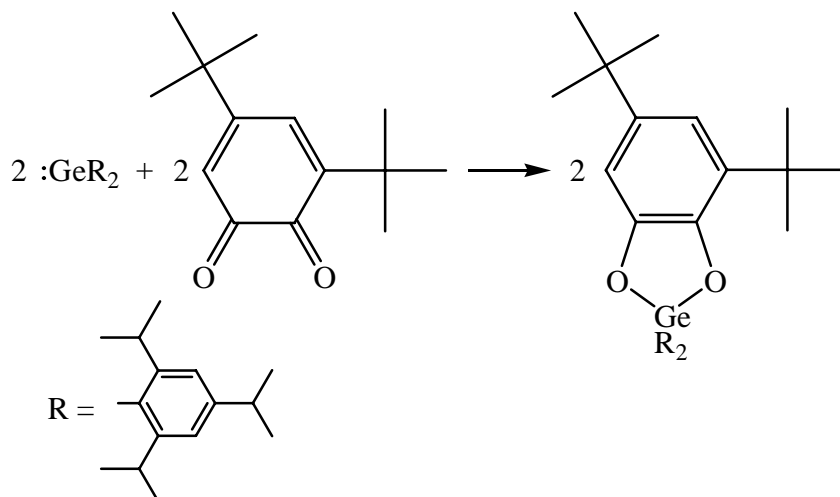


Ein Überschuss an Maleinsäureamid wurde zu einer Lösung des Tetragermabutadiens in Toluol gegeben. Das Erwärmen der Reaktionslösung auf 68 °C sollte zu einer Spaltung des Tetragermabutadiens unter Bildung einer Ge<sub>3</sub>-Einheit und eines Germylens führen. Tatsächlich deutete die beobachtete Farbveränderung der Lösung von Blau über Rot zu Orange auf die zwischenzeitliche Bildung von Germylenen hin. Über eventuell gebildete Reaktionsprodukte waren aber keine Aussagen möglich, da in den NMR-Spektren keine spezifischen Signale zugeordnet werden konnten und die geringe Ausbeute dieser Reaktion eine Elementaranalyse, auch nach mehreren Ansätzen, nicht ermöglichte. Auch konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle isoliert werden.

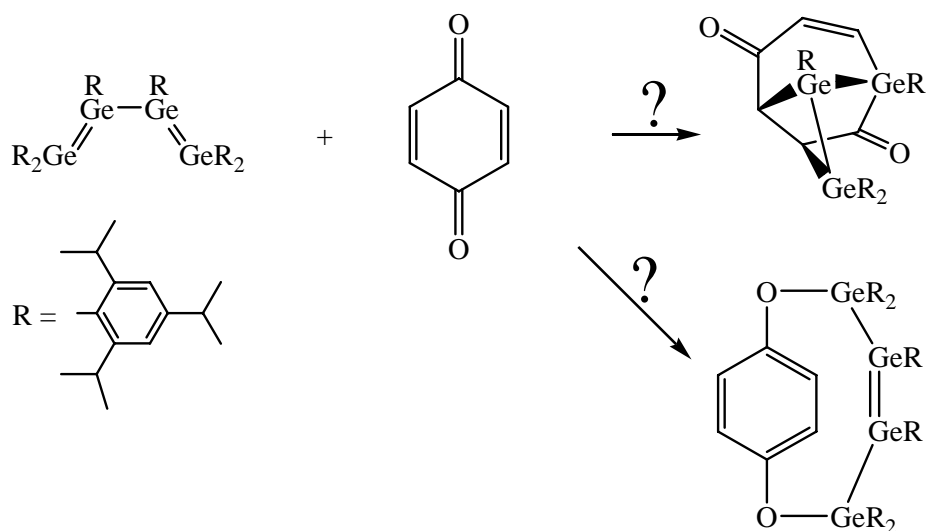
### 2.3.4 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit *para*-Benzochinon

Tetragermabutadien wurde mit *para*-Benzochinon umgesetzt, um generelle Aussagen über die Reaktivität des Moleküls mit Verbindungen, die sowohl Sauerstoff-Kohlenstoff-, als auch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten, treffen zu können. Dabei wären, wie bei der Umsetzung von Tetragermabutadien mit Maleinsäureanhydrid, ein Einschub einer Ge<sub>3</sub>-Einheit in

das Molekül oder eine Reaktion mit den Sauerstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, wie bei der Reaktion von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit 3,5-Di-*tert*-butyl-*ortho*-benzochinon möglich<sup>65</sup>. Diese Reaktion hatte unter Spaltung des Digermens in Germylene stattgefunden und zu farblosen Kristallen des 1,3-Dioxa-2-germaindans geführt.



Zu einer Lösung von Tetragermabutadien in Toluol wurde eine äquimolare Menge an *para*-Benzochinon gegeben und die Reaktionslösung auf 64 °C erwärmt.



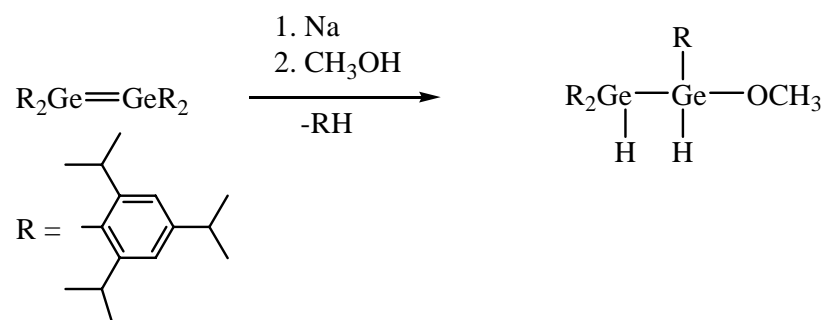
Dabei änderte sich die Farbe der Lösung von Blau zu Orange. Nicht umgesetztes *para*-Benzochinon wurde abfiltriert und die Methylcyclopentan-Lösung bei 5 °C gelagert. Das isolierte braune zähe Öl löste sich zu wenig in deuterierten Lösungsmitteln, um aussagekräftige NMR-Spektren aufnehmen zu können und ein Feststoff konnte bei Kristallisationsversuchen nicht gewonnen werden.

<sup>65</sup> Vgl. Lit. 24.

Diese Beobachtungen entsprechen den bei Reaktivitätsuntersuchungen des Tetrasilabutadiens gemachten<sup>66</sup>. Auch dieses Molekül hatte wohl mit Maleinsäureanhydrid, jedoch nicht mit anderen Molekülen, die eine zur Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung  $\alpha$ -ständige Carbonylfunktion beinhalten, reagiert.

Umsetzungen von Tetragermabutadien mit Alkoholen könnten, in Anlehnung an die Reaktion mit Wasser, die zu einem THF-analogen Fünfring geführt hatte, Additionsprodukte ergeben<sup>67</sup>. Da aber die Liganden des Tetragermabutadiens sterisch sehr anspruchsvoll sind, scheint ein Ringschluss in den Reaktionen mit Alkoholen eher unwahrscheinlich. Es könnten jedoch [2+1]-Additionen an beiden Germanium-Germanium-Doppelbindungen des Moleküls oder an einer der Beiden auftreten unter Ausbildung verschiedener Alkoxy-Germanium- und Germanium-Wasserstoff-Bindungen.

Die Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digerman mit Natrium und einem großen Überschuss an Methanol hatte bei H. Schäfer zu einem methoxysubstituierten Digerman geführt<sup>68</sup>.



Es konnten keine Kristalle gewonnen werden, aber ein Singulett-Signal bei 3,66 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sprach für das Vorliegen einer Ge-OCH<sub>3</sub>-Gruppe und Dublett-Signale bei 5,97 und 6,70 ppm wurden den Germanium-gebundenen Wasserstoffatomen zugeordnet. Die Auswertung der Spektren wurde jedoch durch die Abspaltung von Triisopropylbenzol in der Reaktion erschwert.

Masamune et al. hatten aus Reaktionen des 2,6-diethylphenylsubstituierten Digermens mit Methanol ein Methoxydigerman bzw. mit Ethanol Ethoxydigermane isoliert<sup>69</sup>.

<sup>66</sup> Vgl. Lit. 19.

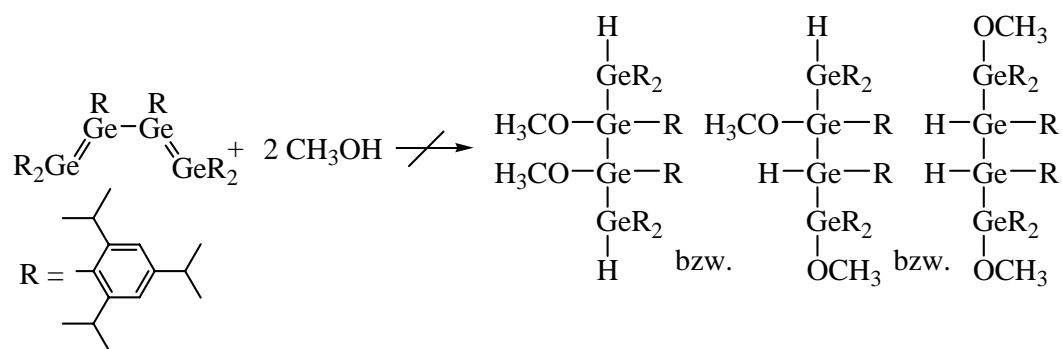
<sup>67</sup> Vgl. Lit. 11.

<sup>68</sup> Vgl. Lit. 64.

Reaktionen des Tetragermabutadiens mit Alkoholen waren schon von Ramaker untersucht worden, ohne jedoch definierte Produkte erhalten zu können. Diese Reaktionsweise des Tetragermabutadiens wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit erneut untersucht.

### 2.3.5 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Methanol

Tetragermabutadien wurde in Toluol mit einem großen Überschuss an Methanol umgesetzt. Methanol war zuvor getrocknet worden, um eine Reaktion zum THF-analogen Fünfring mit Wasser auszuschließen. Es war nicht klar, ob verschiedene Isomere entstehen würden, von denen im folgenden Schema diejenigen aus einer Reaktion mit beiden Doppelbindungen des Moleküls gezeigt sind.



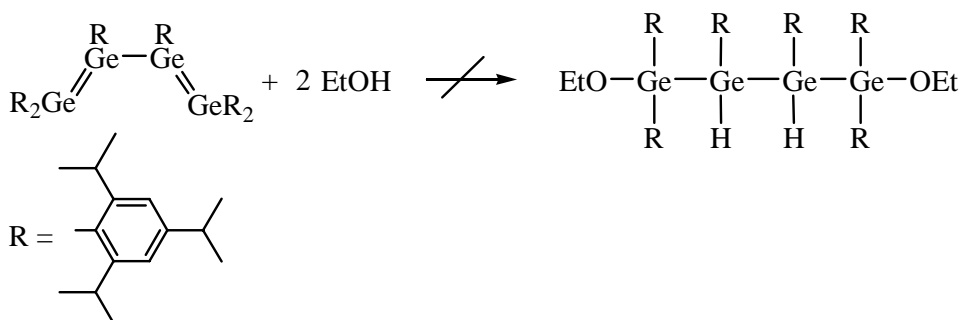
Die Reaktionslösung änderte erst nach 50 Stunden bei 77 °C ihre Farbe von Blau zu Gelb. Diese Beobachtung deutet auf eine Reaktion hin, die unter vorherigem Zerfall des Tetragermabutadiens stattgefunden haben sollte. Eine Reaktion des intakten Moleküls hätte schon unter milderem Bedingungen auftreten müssen. Eine Identifikation von Reaktionsprodukten war nicht möglich, da kein Feststoff gewonnen werden konnte und das aus Kristallisationsversuchen isolierte zähe Öl zu wenig in deuterierten Lösungsmitteln löslich war, um in den NMR-Spektren andere als die Lösungsmittelsignale zu erhalten. Die Bildung des Öls spricht für die Abspaltung von Triisopropylbenzol im Verlauf der Reaktion, das sich nur sehr schlecht vom möglichen Produkt abtrennen lassen würde.

Trotz dieser wenig ermutigenden Erkenntnisse wurde Tetragermabutadien auch mit Ethanol umgesetzt, um durch die größere Ethoxygruppe möglicherweise eine Kristallisation zu erleichtern.

<sup>69</sup> J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.*, 25, (1984), 4191.

### 2.3.6 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Ethanol

Tetragermabutadien wurde in Methylcyclopentan mit einem großen Überschuss an trockenem Ethanol versetzt. Im folgenden Schema ist nur eines der möglichen Reaktionsprodukte dargestellt. Es sind wie bei der zuvor beschriebenen Umsetzung mit Methanol wieder verschiedene Produkte aus Reaktionen des Alkohols mit beiden Doppelbindungen oder mit einer der Beiden denkbar.



Die Reaktionslösung änderte überraschend schon nach 150 Minuten ihre Farbe von Blau zu Gelborange. Aber auch hier waren Temperaturen von über 70 °C nötig. Das spricht wiederum gegen eine Reaktion des Tetragermabutadiens, sondern eher für eine Spaltung des Moleküls und sich daran anschließende Folgereaktionen. Eine Identifikation der Reaktionsprodukte war schwierig, da aus Kristallisationsversuchen ebenfalls nur ein Öl gewonnen wurde. Dieses gelbe Öl löste sich genügend in deuteriertem Benzol, um kernresonanzspektroskopische Untersuchungen durchführen zu können, die Signale ließen sich jedoch nicht eindeutig zuordnen. Ein bei 3,83 ppm gefundenes Quartett-Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und die im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gefundenen Signale bei 14,33, 65,74 und 66,06 ppm deuten auf das Vorliegen von Ethoxy-Gruppen hin. Es fehlen jedoch die Ge-H-Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, die das Vorliegen eines Di- oder Tetragermans belegen könnten. Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, dass einige der sehr breiten Signale der Triisopropylphenylgruppen von Signalen des Triisopropylbenzols überlagert wurden. Die relativ zueinander angegebenen Intensitäten lassen daher keine eindeutigen Schlüsse über die Anzahl der Triisopropylphenylgruppen im Vergleich zur Anzahl der Ethoxygruppen zu.

Eine Reaktion von Tetragermabutadien mit Ethanol findet statt. Es fehlen bisher jedoch eindeutige Hinweise auf definierte Produkte, die eine Röntgenstrukturanalyse oder eine Elementaranalyse liefern könnten. Diese Untersuchungen sind jedoch nicht möglich, da das Produkt nicht rein und in genügend großen Mengen gewonnen werden konnte.

## 2.4 Reaktionen von Übergangsmetallverbindungen mit Germanium-Germanium-Doppelbindungen

In den letzten Jahren ist das Interesse an Metall-Komplexen, nicht nur der Olefine, sondern auch ihrer schwereren Analoga, der Disilene und Digermene gewachsen. Disilene und Digermene könnten durch die Anlagerung an ein Metallion, wie Silene stabilisiert werden<sup>70</sup>. Außerdem sollten diese Verbindungen auf Grund einer freien Koordinationsstelle am Metall geeignet sein, um weiterführende Reaktionen einzugehen.

Es konnte in bisherigen Untersuchungen dieser Art unter Anderem ein Metalladigermacyclopropan isoliert werden<sup>71</sup>. Auch eine ganze Reihe von Disilen-Metall- $\pi$ -Komplexen sowie Metalladisilacyclopropanen konnte mit verschiedenen Metallen synthetisiert werden. Kira et al. beschrieben Disilenkomplexe mit Palladium und Platin<sup>72, 73</sup>. Dabei konnten sowohl Metallacyclopropane, als auch, durch Abspaltung eines Phosphanliganden vom Palladium, Disilen-Palladium- $\pi$ -Komplexe isoliert werden. West et al. hatten durch direkte Umsetzung eines Disilens mit dem Ethylenkomplex von Bis(triphenylphosphan)platin einen Disilen-Platin- $\pi$ -Komplex erhalten<sup>74, 75</sup>. Die Reaktionsprodukte konnten in Lösung über <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

Die Umsetzung des Ethylenkomplexes von Bis(triphenylphosphan)platin mit einem Digermen schien daher eine vielversprechende Möglichkeit, einen Digermen-Platin- $\pi$ -Komplex herzustellen. Dabei sollte Ethen durch erhöhte Temperaturen und mildes Vakuum aus der Reaktionslösung entfernt werden. Das nicht flüchtige Digermen sollte sich an Stelle des Olefins an das Übergangsmetall anlagern.

---

<sup>70</sup> B. K. Campion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, (1988), 7558.

<sup>71</sup> A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, D. Desor, M. Ahbala, C. Abdenadher, *Inorg. Chim. Acta*, 212, (1993), 51.

<sup>72</sup> H. Hashimoto, Y. Sekiguchi, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics*, 21, (2002), 454.

<sup>73</sup> M. Kira, Y. Sekiguchi, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, (2004), 12778.

<sup>74</sup> E. K. Pham, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, (1989), 7667.

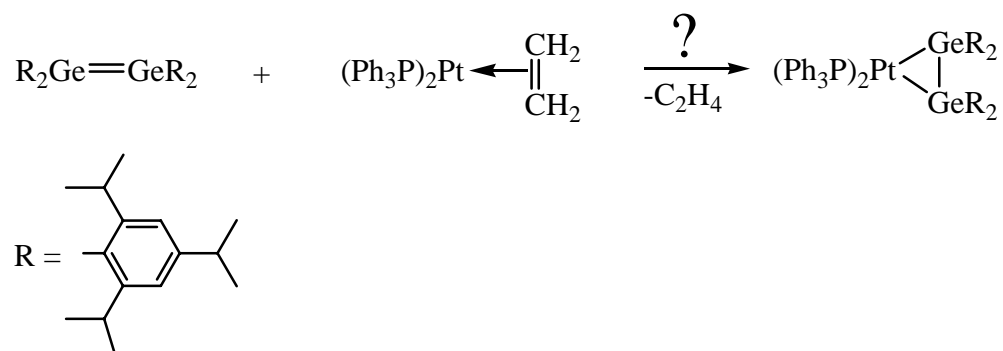
<sup>75</sup> E. K. Pham, R. West, *Organometallics*, 9, (1990), 1517.



Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, dass sich nur Digermene eignen, die in Lösung ihre strukturelle Integrität beibehalten. Aus diesem Grund wurde das in guten Ausbeuten leicht zugängliche Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen eingesetzt.

#### 2.4.1 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit dem Ethylenkomplex von Bis(triphenylphosphan)platin

Zu einer Lösung des Digermens in Toluol wurde eine äquimolare Menge des Ethylen-Platin-Komplexes gegeben und in mildem Vakuum auf 48 °C erwärmt. Unter diesen Bedingungen sollte der Platinkomplex zerfallen und das Digermen die Stelle des Ethens einnehmen<sup>76</sup>.



Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich innerhalb von fünf Stunden von Gelb zu Rot, was unter den gegebenen Bedingungen nicht auf den Zerfall des Digermens in Germylene zurückzuführen ist<sup>77</sup>. Der rote Feststoff, der aus der Reaktionslösung gewonnen wurde, löste sich nur teilweise in den verwendeten Lösungsmitteln. Auch aus dem orangefarbenen Filtrat fiel bei Kristallisationsversuchen bei 5 °C über Nacht hier roter, schwerlöslicher Feststoff aus. In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren waren verschiedene Signale vorhanden, die für das Vorliegen unterschiedlicher Stoffe in der Lösung sprachen. So sind bei 9,44 und 10,49 ppm zwei Signale mit einem Abstand von 213,2 Hz vorhanden, die auf das Vorliegen eines Metalladigermacyclopropans hindeuten<sup>78</sup>. Bei 26,19, 29,76 und 29,88 ppm gefundene Signale könnten für das Vorliegen eines π-Komplexes aus Digermen und der Bis(triphenylphosphan)platin-Einheit sprechen<sup>79</sup>. Im Edukt,

<sup>76</sup> Vgl. Lit. 74.

<sup>77</sup> Vgl. Lit. 64.

<sup>78</sup> Vgl. Lit. 71.

<sup>79</sup> Vgl. Lit. 75.

dem Ethylenkomplex, wurde jedoch ein Signal bei 26,00 ppm als Signal einer Verunreinigung festgestellt. Auch fehlen im Produktspektrum jeweils die Satelliten-Signale, die eine Kopplung zwischen Platin und Phosphor hervorrufen müsste. Das Fehlen der Satelliten-Signale kann möglicherweise auf die geringe Konzentration der Probe und Verunreinigungen in der Lösung zurückgeführt werden, die ein starkes Grundrauschen verursachen. Zwei Signale bei 164,76 und 165,82 ppm, die wieder einen Abstand von 213,2 Hz aufweisen, können nicht eingeordnet werden.

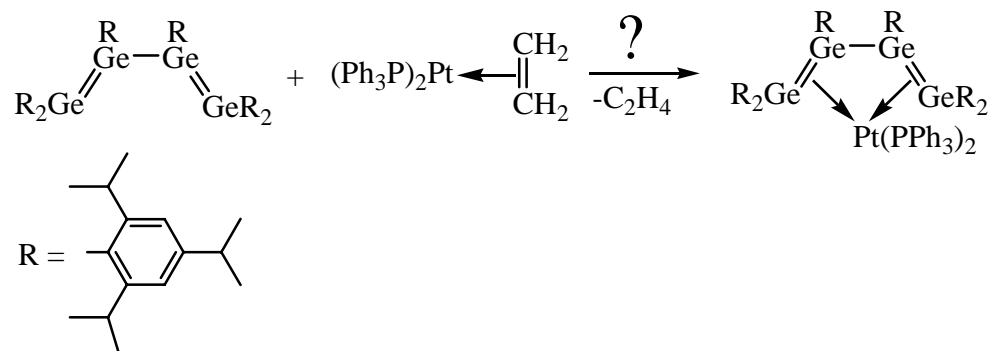
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind viele sehr kleine Signale und einige sehr breite Multipllett-Signale sichtbar. Eine genaue Zuordnung der Signale ist nicht möglich, da sich anscheinend verschiedene Spezies in der Lösung befinden.

Da das Pulver in deuterierten Lösungsmitteln nur wenig löslich war, konnte kein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Eine Reaktion zwischen dem Platinkomplex und dem Digermen findet statt. Für das Vorliegen eines Platinadigermacyclopropans als Produkt konnten Hinweise im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum gefunden werden. Es konnte jedoch nicht in größeren Mengen rein gewonnen und daher nicht zweifelsfrei identifiziert werden.

Von großem Interesse ist auch die Reaktion des Tetragermabutadiens mit dem Ethylenkomplex von Bis(triphenylphosphan)platin, da sowohl die Ausbildung von Metall-Digermen-Wechselwirkungen mit einer oder mit beiden Doppelbindungen im Molekül auftreten könnte, als auch eine Spaltung des Moleküls und daraus folgende Reaktionsprodukte.

### 2.4.2 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit dem Ethylenkomplex von Bis(triphenylphosphan)platin

Äquimolare Mengen des Platin-Ethylenkomplexes wurden mit Tetragermabutadien in Toluol umgesetzt.



Die Reaktionslösung wurde bei 54 °C nach etwa zwölf Stunden orange. Aus der durch eine Extraktion mit *n*-Pentan und Tausch des Lösungsmittels zu *n*-Hexan gewonnenen orangefarbenen Lösung konnte bei 5 °C roter amorpher Feststoff gewonnen werden, der sich wenig in den verwendeten Lösungsmitteln löste. Es gelang, ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufzunehmen. Dieses deutet eine relativ starre Anordnung der Liganden an den Germaniumatomen an. In <sup>31</sup>P- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren konnten keine Signale gefunden werden. In Ermangelung geeigneter Kristalle war eine röntgenographische Analyse nicht möglich. Auch konnte der Feststoff nicht in genügend großen Mengen rein gewonnen werden, um eine Elementaranalyse durchführen zu lassen.

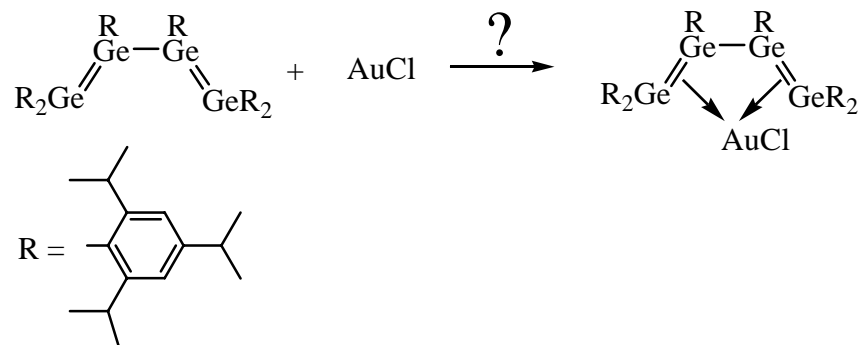
Auch eine Reaktion zwischen Tetragermabutadien und dem Ethylenkomplex von Bis(triphenylphosphan)platin scheint stattzufinden. Es können jedoch bisher keine Aussagen über mögliche Produkte getroffen werden.

Ein anderes Edelmetall, das sich zur Synthese eines Digermen-Metall- $\pi$ -Komplexes eignen könnte, ist Gold. Aus Umsetzungen von Olefinen mit AuCl(CO) sind, unter Abspaltung des Kohlenmonoxids, Olefin-Gold(I)- $\pi$ -Komplexe isoliert worden<sup>80</sup>.

<sup>80</sup> D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Dantona, J. Strähle, H. Weiss, *Organometallics*, 6, (1987), 1207.

### 2.4.3 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Gold(I)-chlorid

Äquimolare Mengen des wenig in organischen Lösungsmitteln löslichen Gold(I)-chlorids wurden zu einer Lösung von Tetragermabutadien in Toluol gegeben und die Reaktionslösung auf 58 °C erwärmt.



Eine Farbveränderung von Blau zu Braun konnte nach sieben Stunden beobachtet werden. In NMR-Untersuchungen finden sich Hinweise, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Die Triisopropylphenylliganden scheinen jedoch nicht starr angeordnet zu sein, wie das in einem  $\pi$ -Komplex der Fall sein müsste. Auch können keine eindeutigen Hinweise auf mögliche andere Reaktionsprodukte gefunden werden, es sind jedoch Signalverschiebungen aufgetreten, die eine Reaktion andeuten. So sind Dublett-Signale der Methylprotonen durch unübersichtliche Multipllett-Signale ersetzt worden. Von den fünf Septett-Signalen der Isopropylgruppen sind zwei weiterhin erkennbar, die übrigen sind in ein Multipllett-Signal übergegangen. Auch die aromatischen Protonen geben ein Multipllett-Signal, an Stelle der sechs Dublett-Signale im Spektrum des Tetragermabutadiens.

Es konnten keine Kristalle aus dem goldgelben Filtrat der Reaktionslösung gewonnen werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

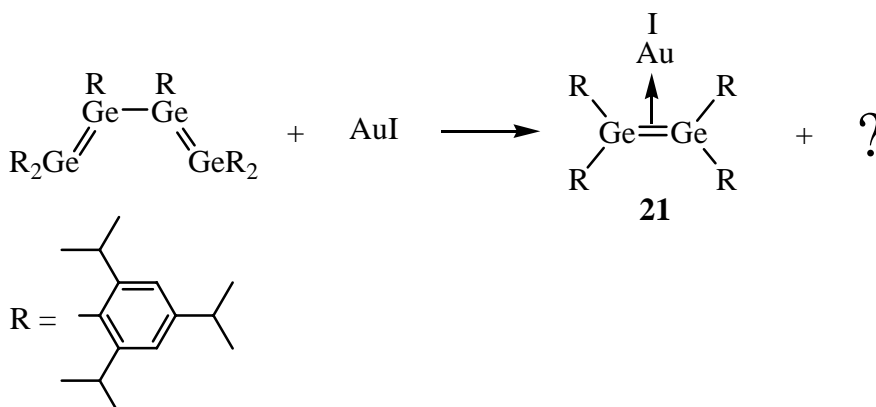
Ein weiteres Reagens, das sich zur Umsetzung mit Tetragermabutadien bzw. Digermen zur Synthese eines  $\pi$ -Komplexes anbietet, ist Gold(I)-iodid. Kürzlich konnten Leung et al. Moleküle mit Germanium(II)-Metall(I)-Bindungen sowohl mit Kupfer(I)-iodid, als auch mit Gold(I)-iodid, isolieren<sup>81</sup>.

<sup>81</sup> W.-P. Leung, C.-W. So, K.-H. Chong, K.-W. Kann, H.-S. Chan, T. C. W. Mak, *Organometallics*, 25, (2006), 2851.

#### 2.4.4 Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Gold(I)-iodid

Die Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Gold(I)-iodid ergab ein Molekül, bei dem zum ersten Mal eine Wechselwirkung einer Germanium-Germanium-Doppelbindung mit einem späten Übergangsmetall beobachtet werden kann.

Dazu wurde eine äquimolare Menge an Gold(I)-iodid zu einer Lösung von Tetragermabutadien in Toluol gegeben und das Gemisch auf 60 °C erwärmt. Die Reaktionslösung nahm nach mehreren Stunden eine braune Farbe an, eine Reaktion hatte offenbar stattgefunden.



Aus *n*-Hexan konnte ein goldgelber Feststoff isoliert werden. Die Ausbeute dieser Reaktion lag bei 13 %.

In den NMR-Spektren des Produkts ist die starre Anordnung der Triisopropylphenylreste gut zu erkennen. Die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des freien Digermens beobachteten Dublett-Signale der Methyl-Wasserstoffatome sind im Spektrum des Produkts über einen größeren Bereich aufgespalten. Dies deutet auf unterschiedliche Umgebungen der Liganden hin. Die Isopropylgruppen in *para*-Stellung zum Germanium-gebundenen Kohlenstoffatom sollten kaum durch eine mögliche Komplexbildung beeinflusst werden, was insbesondere die Septett-Signale bei 2,63 und 2,70 ppm auch belegen. Die übrigen Isopropylgruppen sollten jedoch Verschiebungen aufweisen, die von der starren Anordnung auf Grund der Bildung eines  $\pi$ -Komplexes mit der Gold(I)-Verbindung beeinflusst sein sollten. Diese Vermutung wird besonders durch das ungewöhnlich stark tieffeldverschobene Septett-Signal eines  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -Wasserstoffatoms bei 5,63 ppm bestätigt. Die direkt an die Phenylringe gebundenen aromatischen Wasserstoffatome bilden nur ein Multiplett-Signal. Das unterstützt die Vermutungen über die Bildung eines  $\pi$ -Komplexes ebenfalls, da diese acht

Protonen, auf Grund ihrer *meta*-Stellung zu den Germanium-gebundenen Kohlenstoffatomen, wenig von der Wechselwirkung der Germanium-Germanium-Doppelbindung mit Gold beeinflusst, somit entartet sein sollten. Aus *n*-Hexan konnten bei 5 °C goldgelbe Kristalle isoliert werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Die röntgenographische Analyse bestätigte die Vermutung über das Vorliegen eines Digermen-Gold(I)-iodid- $\pi$ -Komplexes.

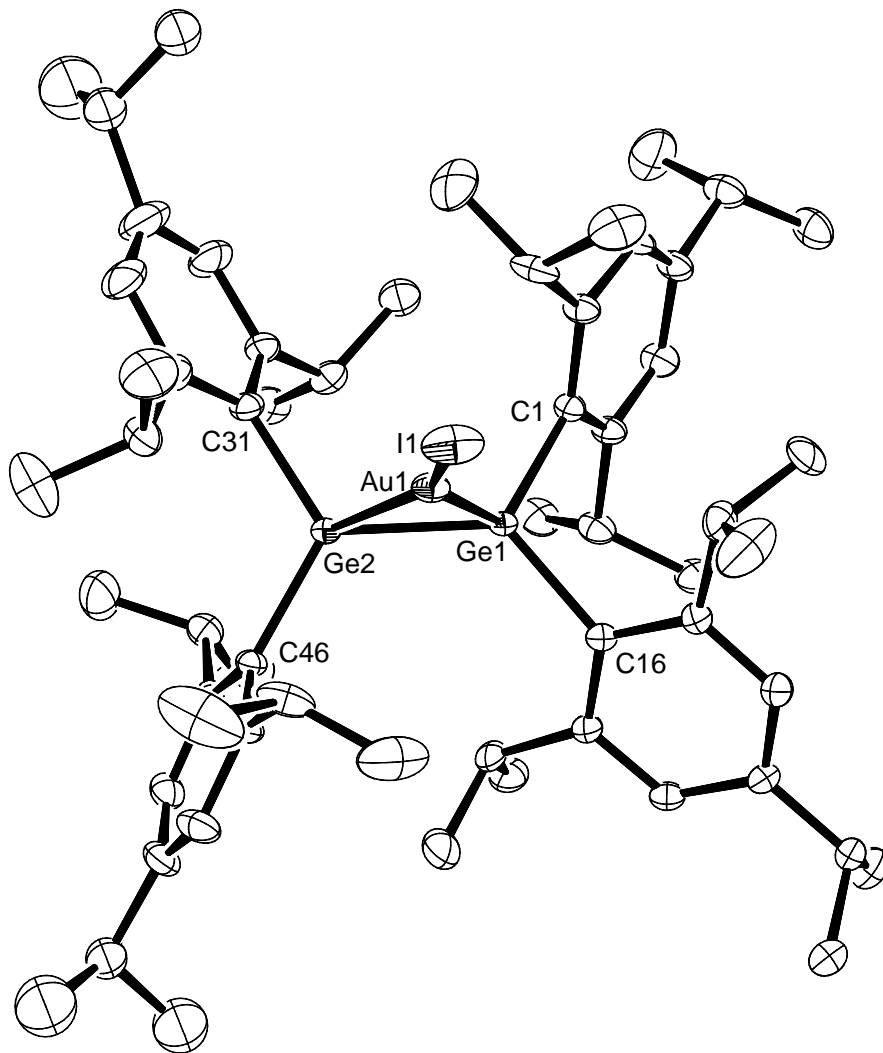


Abb. 2.9: Molekülstruktur des Digermen-Gold(I)-iodid- $\pi$ -Komplexes (ohne Wasserstoffatome)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (Standardabweichungen):

Ge1-Ge2	233,20(8)	Ge1-Au1-Ge2	54,79(2)
Au1-Ge1	249,98(6)	C16-Ge1-C1	109,6(1)
Au1-Ge2	256,68(7)	C16-Ge1-Ge2	127,6(1)
Au1-I1	260,77(5)	C1-Ge1-Ge2	121,10(9)
Ge1-C1	198,5(3)	C31-Ge2-C46	118,6(1)
Ge1-C16	197,9(3)	C31-Ge2-Ge1	119,0(1)
Ge2-C31	197,7(3)	C46-Ge2-Ge1	121,8(1)
Ge2-C46	199,1(3)		

Grundsätzlich können sich Verbindungen von Metallen mit Digermenen, so wie Verbindungen von Metallen mit Olefinen, als  $\pi$ -Komplexe oder als Metallacyclopropane anordnen. Dass das hier beschriebene Molekül **21** einen  $\pi$ -Komplex darstellt, kann durch das Konzept von Dewar, Chatt und Duncanson belegt werden<sup>82, 83</sup>.

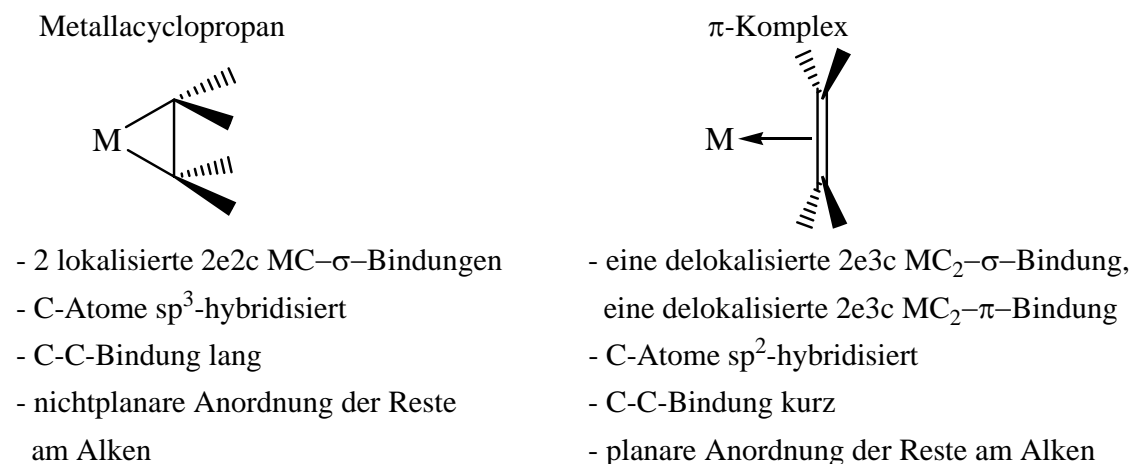


Abb. 2.10: Das Modell von Dewar, Chatt und Duncanson

Nach diesem Modell zeichnen sich Metallacyclopropane durch  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome aus,  $\pi$ -Komplexe dagegen durch  $sp^2$ -hybridisierte. Dies bedingt in  $\pi$ -Komplexen eine deutlich kürzere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung als in Metallacyclopropanen. Die Anordnung der Reste an den Kohlenstoffatomen der Doppelbindung unterscheidet sich ebenfalls signifikant. In Metallacyclopropanen sind diese deutlich abgewinkelt, wohingegen in  $\pi$ -Komplexen die  $sp^2$ -Hybridisierung eine planare Umgebung der Kohlenstoffatome bedingt.

Betrachtet man das hier vorgestellte Molekül **21**, so wird die Einordnung als  $\pi$ -Komplex deutlich. Die Bindung der beiden Germaniumatome ist mit 233,2 pm nur unwesentlich länger als die im freien triisopropylphenylsubstituierten Digermen und im üblichen Bereich für Germanium-Germanium-Doppelbindungen (Tab. 2.2). Die Winkelsummen von 358,2° für Ge1, bzw. 359,4° für Ge2 belegen eine planare Umgebung beider Germaniumatome. Auch von Koch durchgeführte DFT-Rechnungen bestätigen die Betrachtung des hier

<sup>82</sup> M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, 18 C, (1951), 71.

<sup>83</sup> J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953), 2939.

vorgestellten Moleküls als  $\pi$ -Komplex. Berechnete und gemessene Bindungslängen und -winkel stimmen sehr gut überein.

Der pulverförmige Digermen-Gold(I)-iodid- $\pi$ -Komplex war über Wochen an Luft stabil und zersetzte sich bei 55 °C unter Abgabe von elementarem Iod.

Wechselwirkungen von Disilenen mit Übergangsmetallen wie Hafnium<sup>84</sup>, mit Wolfram und Molybdän<sup>85</sup> und auch mit Platin und Palladium sind bekannt<sup>86, 87</sup>. Dabei werden Disilen-Metall- $\pi$ -Komplexe oft nicht direkt aus Umsetzungen eines Disilens mit den Metallen, sondern z.B. aus der Reaktion von 1,2-Dikaliumtetrakis(trimethylsilyl)disilan mit Hafnocendichlorid in Gegenwart von Magnesiumbromid oder auch durch Umsetzung von 1,2-Dilithiodisilan mit Palladiumbis(tricyclohexylphosphan)-dichlorid gewonnen. Die Bildung des Palladium-Disilen-Komplexes konnte dabei mit Hilfe von NMR-Spektren aufgeklärt werden. Es bilden sich zunächst unter Abspaltung von Lithiumchlorid das freie Disilen und Palladiumbis(tricyclohexylphosphan). Diese beiden Spezies bilden den  $\pi$ -Komplex unter Abspaltung eines Moleküls Tricyclohexylphosphan.

Der Mechanismus der hier vorgestellten Umsetzung liegt dagegen völlig im Dunkeln, zumal keine Aussagen über den Verbleib der einfach arylsubstituierten Germaniumatome möglich sind. Zur Aufklärung sollte die Reaktion des analog substituierten Digermens mit Gold(I)-iodid beitragen. Die Bildung des gleichen Produktes würde darauf hindeuten, dass aus Tetragermabutadien zunächst Germylene abgespalten werden, die dann zu Digermen dimerisieren und nachfolgend mit Gold(I)-iodid die isolierte Verbindung **21** liefern.

---

<sup>84</sup> R. Fischer, M. Zirngast, M. Flock, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, (2004), 70.

<sup>85</sup> D. H. Berry, J. H. Chey, H. S. Zipin, P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, (1990), 452.

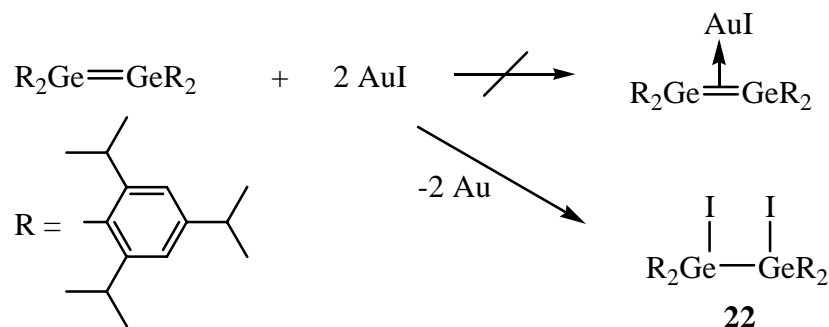
<sup>86</sup> Vgl. Lit. 73.

<sup>87</sup> E. A. Zarate, C. A. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, (1988), 4068.



### 2.4.5 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Gold(I)-iodid

Die Umsetzung äquimolarer Mengen von Gold(I)-iodid mit Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen in Toluol ergab bei Raumtemperatur nach drei Minuten eine gelbe Lösung, in der fein verteiltes Gold vorlag.



In den NMR-Spektren konnten keine Signale des Digermen-Gold(I)-iodid- $\pi$ -Komplexes beobachtet werden. Stattdessen wurden Signale gefunden, die für das Vorliegen frei drehbarer Triisopropylphenylgruppen sprachen. So ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kein Septett-Signal bei 5,6 ppm vorhanden. Es liegen vier verschiedene Septett-Signale vor, im Gegensatz zu sieben im Spektrum des  $\pi$ -Komplexes. Auch sind im Bereich der Methylprotonen weniger, dafür deutlich intensivere Dublett-Signale, sowie Multipllett-Signale zu finden.

Eine Röntgenstrukturanalyse der nahezu farblosen Kristalle, die in Ausbeuten von 40 % aus *n*-Hexan isoliert wurden, bestätigte das Vorliegen einer Verbindung mit einer Germanium-Germanium-Einfachbindung, die den Liganden größere Rotationsfreiheit als eine Doppelbindung ermöglicht. Das Produkt wurde als 1,1,2,2-Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,2-diioddigerman identifiziert.

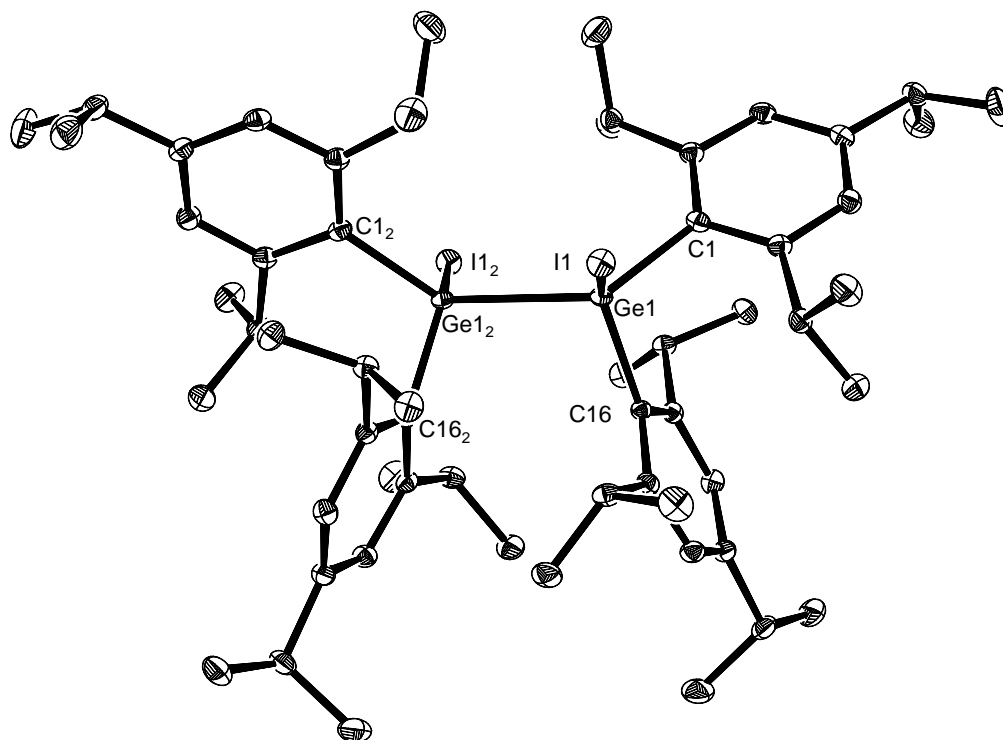


Abb. 2.11: Molekülstruktur von 1,1,2,2-Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,2-diioddigerman (ohne Wasserstoffatome)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (Standardabweichungen):

Ge1-Ge1 <sub>2</sub>	260,64(4)	Ge1 <sub>2</sub> -Ge1-I1	100,94(1)
I1-Ge1	260,76(2)	C16-Ge1-Ge1 <sub>2</sub>	103,33(7)
Ge1-C16	202,1(2)	C16-Ge1-I1	117,10(5)
Ge1-C1	202,3(2)	C1-Ge1-Ge1 <sub>2</sub>	136,32(5)

Das Molekül **22** kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 4$ . Die Germanium-Germanium-Bindung ist mit 260,6 pm eindeutig als Einfachbindung zu betrachten. Die Iod-Germanium-Bindungen liegen im Bereich anderer Verbindungen dieser Art<sup>88</sup>.

Die Verbindung **22** kann an Luft über 14 Monate gelagert werden, ohne Zersetzungserscheinungen zu zeigen. Eine thermische Analyse des Produkts bestätigte die große Stabilität des Moleküls. Bei 152 °C kann das Schmelzen der Probe beobachtet werden. Die Zersetzung der Verbindung beginnt erst bei 275 °C. Die Auswertung einer thermogravimetrischen Untersuchung ergab, dass alle organischen Bestandteile und Iod aus dem Molekül abgespalten werden und Germanium zurückbleibt.

Um den möglicherweise als Intermediat in der hier vorgestellten Reaktion auftretenden  $\pi$ -Komplex isolieren zu können, wurde diese Reaktion bei tiefer

<sup>88</sup> M. D. Francis, P. B. Hitchcock, *Organometallics*, 22, (2003), 2891.

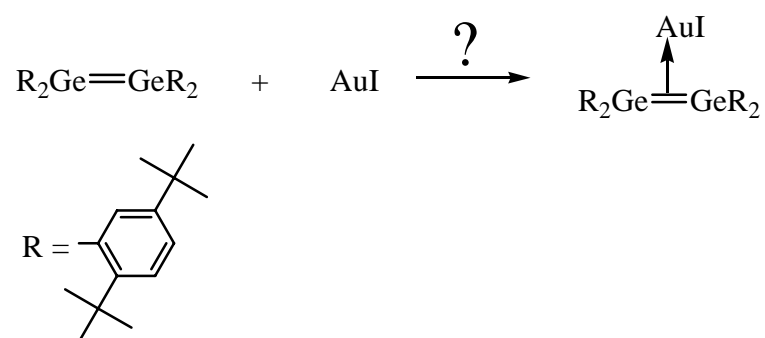
Temperatur bis zu  $-110\text{ °C}$  wiederholt. Aus diesen Umsetzungen konnten jedoch ausschließlich elementares Gold und diiodiertes Digerman, allerdings in geringeren Ausbeuten von bis zu 15 %, isoliert werden.

Um den Einfluss der sterischen Belastung des Digermens auf die Reaktion mit Gold(I)-iodid zu testen, wurde diese Reaktion mit einem Digermen durchgeführt, das in der *ortho*-Position nur jeweils einen Substituenten besitzt.

Tetrakis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)digermen, ein erst kürzlich in unserem Arbeitskreis erstmals synthetisiertes Molekül, dessen strukturelle Integrität nach ersten Untersuchungen in Lösung zumindest teilweise erhalten bleibt, schien hierfür ein geeignetes Molekül zu sein<sup>89</sup>.

#### 2.4.6 Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)digermen mit Gold(I)-iodid

Äquimolare Mengen an Gold(I)-iodid wurden bei  $-110\text{ °C}$  zu einer Lösung des Digermens in Toluol gegeben. Unter ständigem Rühren wurde die Temperatur langsam erhöht.



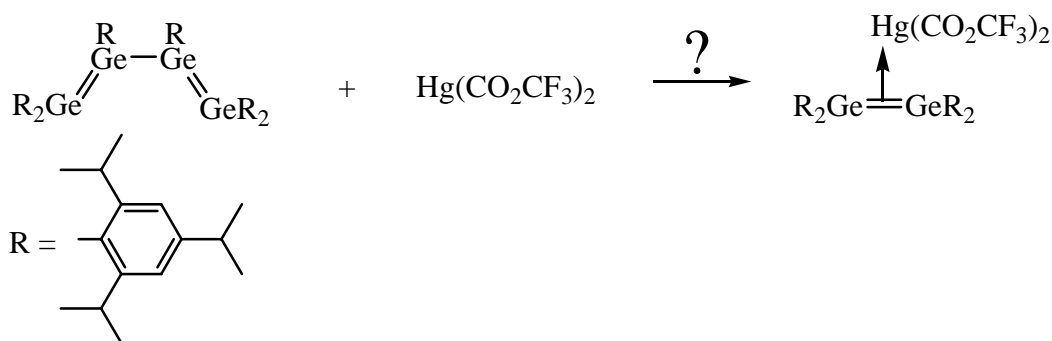
Bei  $-70\text{ °C}$  verblasste die rote Farbe des Digermens, und es schied sich wenig elementares Gold ab. Der durch Entfernen des Lösungsmittels gewonnene braune Feststoff wurde mit *n*-Pentan extrahiert. Durch die anschließende Filtration und einen Tausch des Lösungsmittels gegen *n*-Hexan konnte eine hellgelbe Lösung von elementarem Gold getrennt werden, aus der nach einigen Tagen bei  $-20\text{ °C}$  Gold ausfiel. In den NMR-Spektren konnten die Signale nicht klar zugeordnet werden, genauere Aussagen über diese Reaktion sind deshalb nicht möglich. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass eine Reaktion zwischen diesem Digermen und Gold(I)-iodid zu einem Addukt aus diesen beiden Komponenten stattgefunden hat, da aus der farblosen Flüssigkeit Gold ausfiel.

<sup>89</sup> B. Pampuch, W. Saak, M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.*, in Druck.

Der mit Gold(I)-iodid erhaltene Digermen-Metall- $\pi$ -Komplex legte es nahe, zu prüfen, ob sich diese Reaktionsweise auch auf Quecksilber(II)-Verbindungen übertragen ließ. So wurden Quecksilber(II)-trifluoracetat und Quecksilber(II)-iodid mit Tetragermabutadien und zusätzlich Quecksilber(II)-iodid auch mit dem analog substituierten Digermen umgesetzt.

#### 2.4.7 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Quecksilber(II)-trifluoracetat

Eine Reaktion von Tetragermabutadien mit Quecksilber(II)-trifluoracetat könnte auf Grund des zum Gold(I)-ion isoelektronischen Quecksilber(II)-ions zu einem Digermen-Quecksilber(II)- $\pi$ -Komplex führen und dadurch dieses Bindungskonzept bestätigen. In Reaktionen mit Disilenen hatten NMR-spektroskopische Untersuchungen Hinweise auf intermediär gebildete Quecksilber(II)-Disilen-Komplexe gegeben<sup>90</sup>. Als Endprodukte dieser Reaktionen hatten West et al. 1,2-Bis(trifluoracetyl)disilane isoliert.

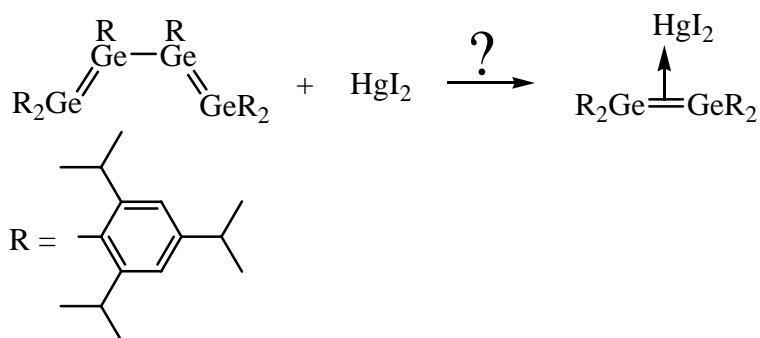


Äquimolare Mengen von Tetragermabutadien und Quecksilber(II)-trifluoracetat wurden in Toluol kurzzeitig auf 80 °C erwärmt, um einen Zerfall des Tetragermabutadiens einzuleiten. Die Farbveränderung der Lösung von Blau zu Braun deutete auf eine Reaktion hin. Es können jedoch keine Aussagen über mögliche Produkte getroffen werden. Aus dieser Umsetzung wurden nur wenige hellgelbe Feststoffteilchen isoliert, die sich bei über 5 °C innerhalb von Minuten zersetzten. Elementares Quecksilber fiel aus und eine klare farblose Flüssigkeit blieb zurück. In den NMR-Spektren konnten ausschließlich die Lösungsmittelsignale gefunden werden.

<sup>90</sup> C. Zybilla, R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986), 857.

### 2.4.8 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Quecksilber(II)-iodid

Die Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Quecksilber(II)-iodid schien vielversprechend zu sein, da zum Einen das  $\text{Hg}^{2+}$ -Ion isoelektronisch mit dem  $\text{Au}^{1+}$ -Ion ist, und zum Anderen Quecksilber(II)-iodid, wie Gold(I)-iodid, sehr stabil ist. Es sollte somit eher die Bildung eines  $\pi$ -Komplexes ohne zu leicht erfolgende Zersetzung der Verbindung ermöglichen.



Entgegen dieser Erwartung erwies sich das Reaktionsprodukt aus diesen Komponenten als außerordentlich thermolabil. Eine sofortige Zersetzung des Quecksilbersalzes unter Abscheiden von elementarem Iod konnte nur verhindert werden, wenn zu dem auf  $-110\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten  $\text{HgI}_2$  eine Lösung des Tetragermabutadiens in Toluol gegeben wurde. Sobald sich die Reaktionslösung auf  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt hatte, konnte ein Verschwinden der roten Farbe von Quecksilber(II)-iodid beobachtet werden. Wenn die Temperatur der Lösung  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  überschritt, oder das Lösungsmittel nicht schnell genug im Vakuum entfernt wurde, fiel rotes Quecksilber(II)-iodid aus und es blieb eine klare Lösung zurück.

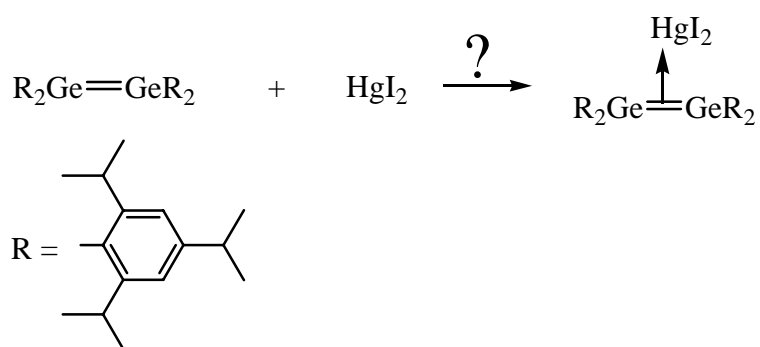
Es konnte durch Lagerung bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  ein gelber amorpher Feststoff aus *n*-Hexan gewonnen werden, der sich als relativ unlöslich in den verwendeten Lösungsmitteln erwies. Nach drei Tagen hatten sich in diesem Feststoff rote Stellen aus Quecksilber(II)-iodid gebildet. Zuvor konnten kernresonanzspektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden. Die Spektren ähneln denen des Digermen-Gold(I)-iodid- $\pi$ -Komplexes, Unterschiede können zum Teil mit der sehr verschiedenen Konzentration der Proben erklärt werden.

Die hier beschriebenen Beobachtungen, Ähnlichkeit der NMR-Spektren und die Rückbildung von Quecksilber(II)-iodid aus dem gelben Produkt sprechen auch im Fall dieser Reaktion für das Vorliegen einer Verbindung aus dem Digermen und

Quecksilber(II)-iodid. Dies kann aber auf Grund der fehlenden Röntgenstrukturanalyse nicht gesichert werden. Auch war eine Elementaranalyse nicht möglich, da sich die Verbindung zu schnell unter Abscheidung von Quecksilber(II)-iodid zersetzte.

#### 2.4.9 Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Quecksilber(II)-iodid

Um die Bildung des bei der angeführten Reaktion vermuteten Komplexes aus dem Digermen und Quecksilber(II)-iodid zu erleichtern, wurde diesmal die Quecksilberverbindung unmittelbar mit dem Digermen umgesetzt.



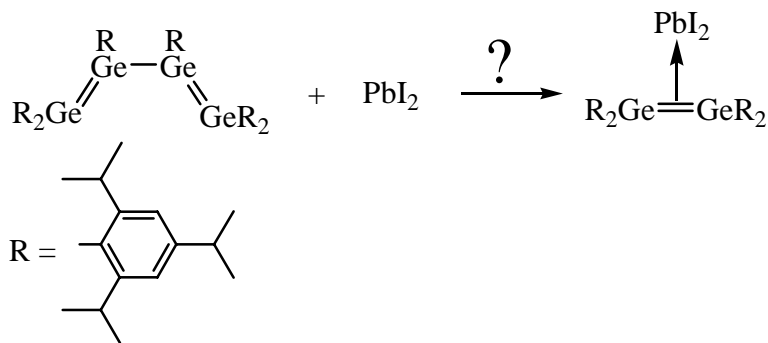
Die bei der Umsetzung resultierende gelbe Lösung sprach dafür, dass tatsächlich eine Reaktion zwischen den Ausgangskomponenten abgelaufen war. Allerdings erwies sich das entstandene Produkt als so thermolabil, dass kein Feststoff aus der Lösung zu isolieren war. Mögliche Reaktionsprodukte zersetzten sich bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von drei Tagen, bei Temperaturen über  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von Stunden und bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten unter Abscheidung von Quecksilber und rotem Quecksilber(II)-iodid. In kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen konnten ausschließlich Lösungsmittelsignale gefunden werden. In den NMR-Röhrchen fiel nach wenigen Minuten rotes Quecksilber(II)-iodid aus.

Offensichtlich läuft ebenso wie bei der Reaktion von Quecksilber(II)-iodid mit dem Tetragermabutadien eine Adduktbildung zwischen den Edukten ab, jedoch ist die gebildete Verbindung so instabil, dass sie bei der Temperaturerhöhung entweder wieder in die Ausgangsverbindungen zerfällt, oder aber unter Iodierung des Digermens zu der beobachteten Quecksilberabscheidung führt.

### 2.4.10 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Blei(II)-iodid

Die relativistische Absenkung des 6s-Elektronenpaares findet sich nicht nur bei Gold- und Quecksilberverbindungen, sondern ebenso bei den anorganischen Verbindungen von Blei. Aus diesem Grund wurde Blei(II)-iodid mit in die Untersuchungen einbezogen, in der Hoffnung, ein vielleicht thermisch stabileres Addukt aus Blei(II) und Tetragermabutadien bzw. dem daraus gebildeten Digermen isolieren zu können.

Zu einer Lösung von Tetragermabutadien in Toluol wurde die doppelte molare Menge an Blei(II)-iodid gegeben und die Lösung auf 65 °C erwärmt. Die Farbänderung der Lösung von Dunkelblau zu Braun deutete auf das Einsetzen einer Reaktion zwischen den Edukten hin.



Es können auf Grund sehr unübersichtlicher NMR-Spektren keine Aussagen über mögliche Reaktionsprodukte getroffen werden. Auch gelang es nicht, aus dem orangefarbenen Filtrat der Reaktionslösung in *n*-Hexan bei Kristallisationsversuchen einen Feststoff zu isolieren, sodass die Reaktion des Tetragermabutadiens mit Blei(II)-iodid bisher nicht aufgeklärt werden konnte.

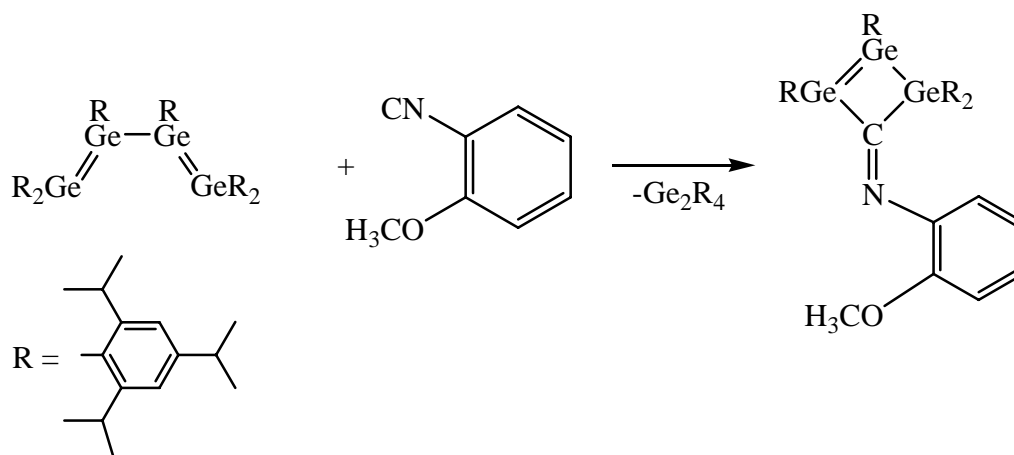
## 2.5 Reaktionen des Tetragermabutadiens mit Carbenen und Carbenanaloga

Reaktionen von Digermenen mit Diazomethan hatten zu Azadigermiridin bzw. Digermiranen geführt<sup>91, 92</sup>.

Auf Grund des carbenartigen Charakters der Kohlenstoffatome in Isonitrilen sollten Insertionen in Germanium-Germanium-Bindungen möglich sein. So konnte Ramaker aus der Umsetzung des Tetragermabutadiens mit 2-Methoxyphenylisonitril ein Produkt mit einem Germanium-Kohlenstoff-Vierring mit endocyclischer Germanium-Germanium-Doppelbindung isolieren<sup>93</sup>.

### 2.5.1 Versuchte Umsetzungen des Tetragermabutadiens mit Isonitrilen

Die Reaktion von 2-Methoxyphenylisonitril mit Tetragermabutadien verlief unter Spaltung einer Germanium-Germanium-Bindung. Sie führte zu einem Vierring mit endocyclischer Germanium-Germanium-Doppelbindung und zusätzlich zu einem Digermen.



Es sollte nun untersucht werden, wie sich eine Variation des sterischen Anspruchs am Isonitril-Liganden auf die Bildung eines solchen Kohlenstoff-Germanium-Vierrings auswirkt.

Es wurden mit  $\alpha$ -Naphthylisonitril, 2,6-Diisopropylphenylisonitril und Benzylisonitril drei Vertreter dieser Substanzklasse ausgewählt, die unterschiedliche sterische Ansprüche an der Isonitrilgruppe aufweisen. Auch eine

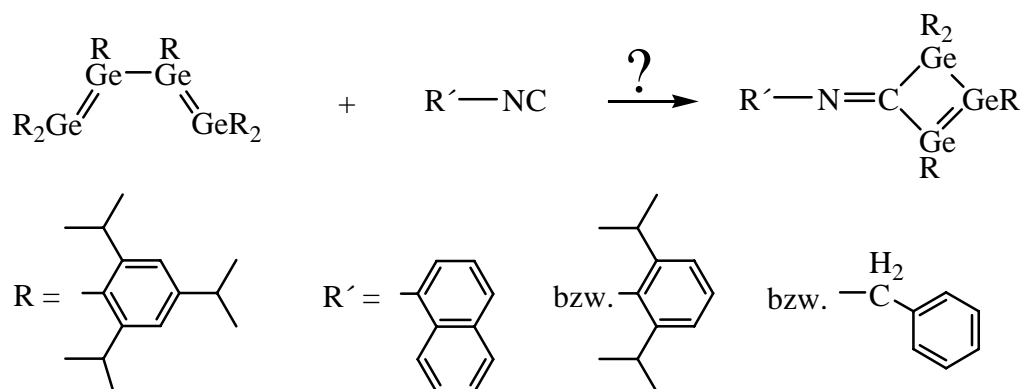
<sup>91</sup> T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *Organometallics*, 9, (1990), 2061.

<sup>92</sup> Vgl. Lit. 24.

<sup>93</sup> Vgl. Lit. 61.



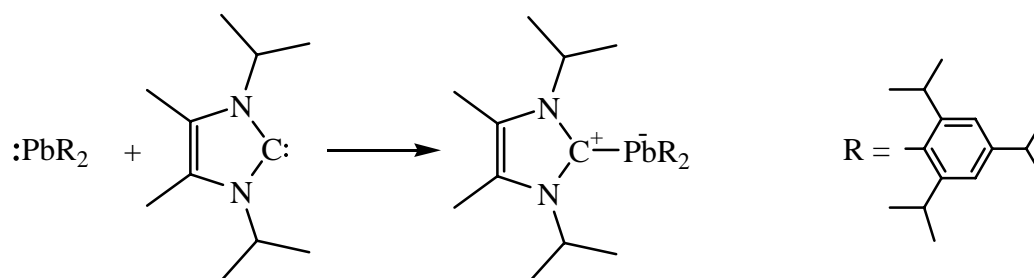
möglicherweise auftretende Stabilisierung der Moleküle durch eine Ausweitung des aromatischen Systems über den organischen Rest sollte beobachtet werden können.



Die Reaktionen von Tetragermabutadien mit den genannten Isonitrilen führten alle zu intensiv roten Lösungen, die für die Bildung analoger Produkte zur 2-Methoxyphenylisonitril-Umsetzung sprachen. In den NMR-Spektren der Reaktionslösungen konnten jedoch keine entsprechenden Signale gefunden werden. Es konnten keine Feststoffe gewonnen werden, die eine Identifikation möglicher Produkte zugelassen hätten. Die aus Kristallisationsversuchen erhaltenen Öle lösten sich auch zu wenig in deuteriertem Benzol oder Toluol, um eine Konstitutionsaufklärung durch die Kernresonanzspektroskopie zu ermöglichen.

### 2.5.2 Versuchte Umsetzung mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden

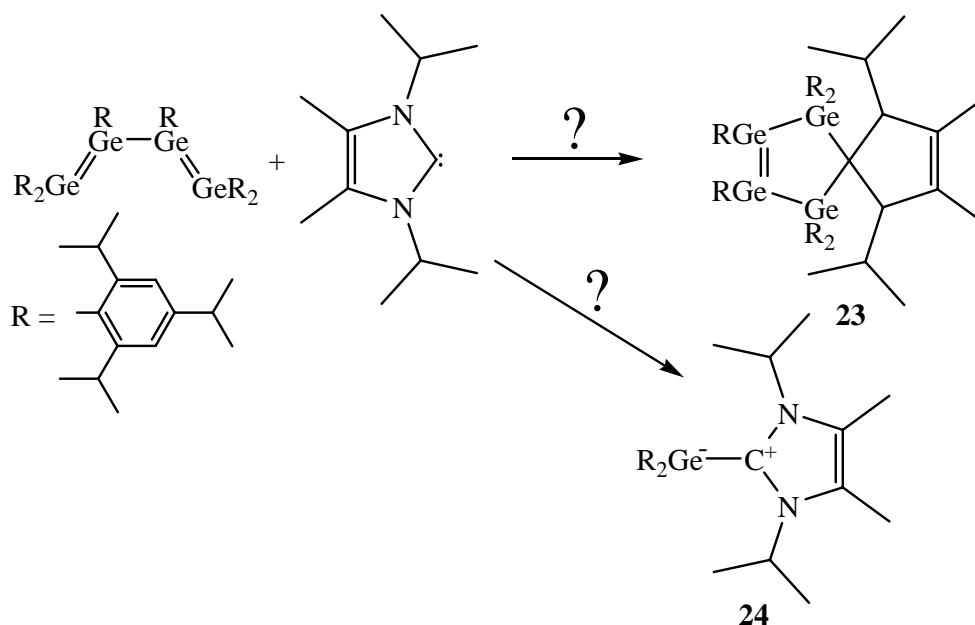
Aus Reaktionen eines Plumbylens und eines Stannylens mit einem nucleophilen Carben vom Arduengo-Typ konnten Moleküle mit einer Zinn- bzw. Blei-Kohlenstoff-Bindung isoliert werden, die eher als zwitterionische Addukte beschrieben werden können, denn als Kohlenstoff-Element-Doppelbindungen<sup>94, 95</sup>.



<sup>94</sup> F. Stabenow, W. Saak, M. Weidenbruch, *Chem. Commun.*, (1999), 1131.

<sup>95</sup> A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995), 1157.

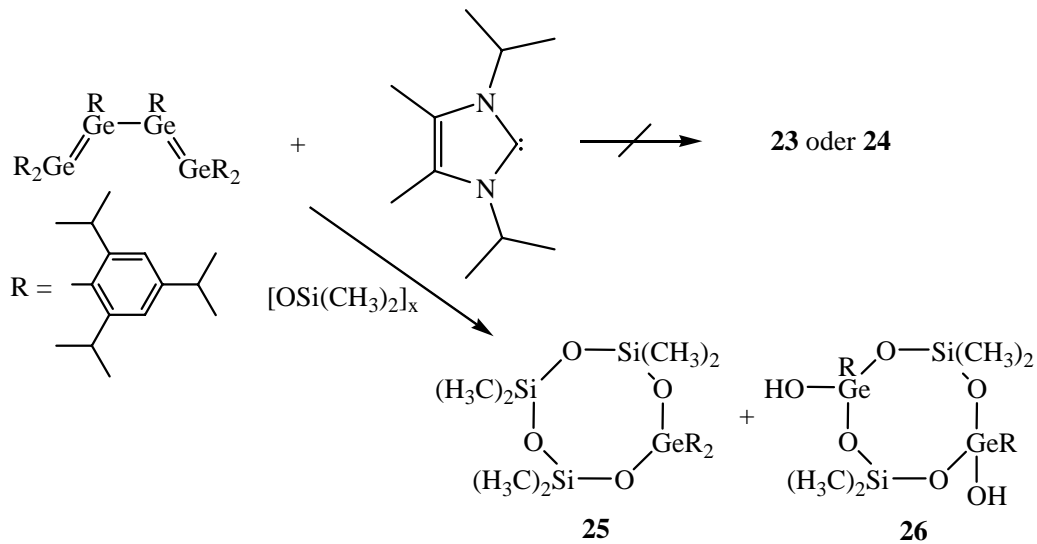
Bei der Umsetzung des Tetragermabutadiens mit diesem Carben waren zwei Reaktionsweisen denkbar. Sollte das Tetragermabutadien intakt bleiben, so könnte die Spiroverbindung **23** resultieren. Unter verschärften Reaktionsbedingungen, bei denen ein Zerfall des Tetragermabutadiens in Germylene eintritt, könnten zwitterionische Moleküle von **24** resultieren, die mit Zinn und Blei bereits beobachtet worden waren<sup>96, 97</sup>.



Zu einer Lösung des Tetragermabutadiens in Toluol wurde eine äquimolare Menge des Carbens gegeben. Die Lösung wurde zunächst mehrere Stunden auf 60 °C erwärmt. Da unter diesen Bedingungen keine Reaktion erkennbar war, wurde die Reaktionslösung anschließend auf 70 °C erwärmt, um die Bildung von Germylenen zu beschleunigen. Nach etwa einer Stunde hatte sich die Farbe der Lösung von Dunkelblau über Rot zu Orange verändert. Dieser Farbverlauf spricht für die zwischenzeitliche Bildung von Germylenen.

<sup>96</sup> M. Weidenbruch, H. Kilian, M. Stürmann, S. Pohl, W. Saak, D. Steiner, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.*, 530, (1997), 255.

<sup>97</sup> M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, A. Berndt, D. Scheschkewitz, *Heteroatom. Chem.*, 10, (1999), 554.



Aus Kristallisationsversuchen bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  konnten die achtgliedrigen Ringe **25** und **26**, Additionsprodukte des Germalens mit Siliconschliffett, isoliert und durch die Röntgenstrukturanalyse strukturell gesichert werden. Das Carben lag in diesen Kristallen unregiert vor.

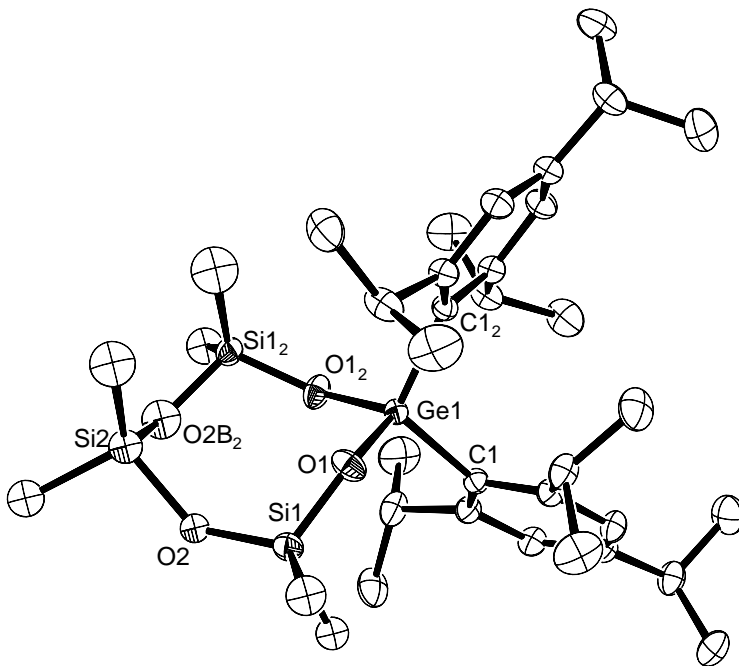


Abb. 2.12: Molekülstruktur von 1,3,5,7-Tetraoxa-2-germa-4,6,8-trisilacyclooctan **25** (ohne Wasserstoffatome)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen):

Ge1-O1	176,8(1)	O1 <sub>2</sub> -Ge1-O1	104,2(1)
Si1-O1	162,5(2)	O1-Si1-O2	109,3(2)
Si1-O2	162,9(4)	O2-Si2-O2B <sub>2</sub>	20,3(2)
Si2-O2	161,6(4)	C1-Ge1-C1 <sub>2</sub>	111,2(1)
Ge1-C1	196,3(2)		

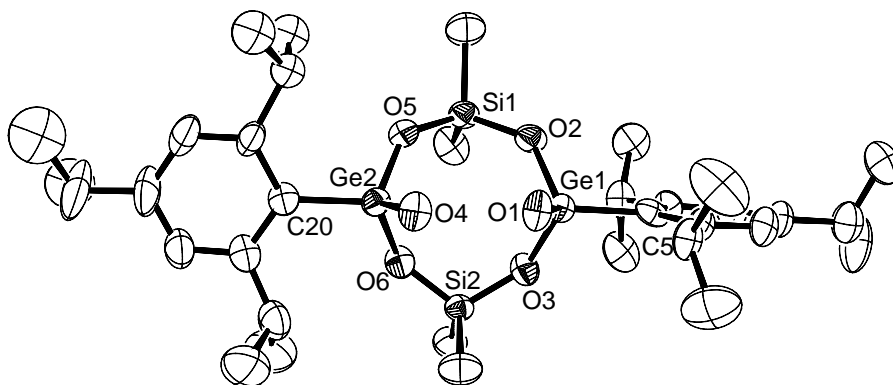


Abb. 2.13: Molekülstruktur von 1,3,5,7-Tetraoxa-2,6-digerma-4,8-disilacyclooctan **26** (ohne Wasserstoffatome)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (Standardabweichungen):

Ge1-O2	178,0(5)	O2-Ge1-O3	103,3(2)
Ge1-O3	179,1(5)	O2-Si1-O5	112,6(3)
Ge1-C5	196,8(7)	O5-Ge2-O6	102,1(2)
Ge1-O1	169,8(5)	O6-Si2-O3	111,8(3)
Si1-O2	162,7(5)		
Si1-O5	165,1(5)		
Ge2-O5	174,9(5)		
Ge2-O6	178,3(5)		
Ge2-C20	192,5(7)		
Ge2-O4	172,7(5)		
Si2-O6	161,1(5)		
Si2-O3	162,2(5)		

Achtgliedrige Ringe von Germanoxanen bzw. Siloxanen, konnten von Lorenz et al. durch Hydrolyse von 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-substituiertem Germaniumtrichlorid bzw. Siliciumtrichlorid in Gegenwart von Ammoniumcarbonat hergestellt werden<sup>98</sup>. Diese Moleküle werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Liganden stabilisiert und dienen als Modellverbindungen für immobilisierte Metallkatalysatoren, in diesem Fall Eisenverbindungen, auf Siliciumdioxid-Oberflächen.

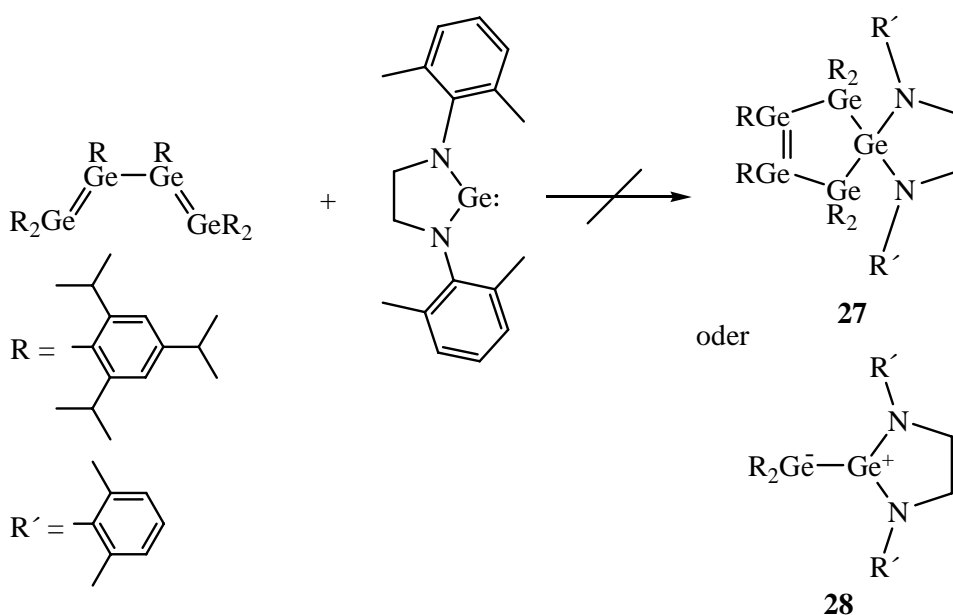
Welche Rolle das Carben bei der Bildung der Produkte des Gernylens mit dem Schliffett spielt, ist bisher nicht geklärt. Da die hier beschriebenen Reaktionen jedoch die Einzigen sind, aus denen solche Kristalle isoliert werden konnten, ist zu vermuten, dass das Carben eine katalytische Funktion innehat.

<sup>98</sup> V. Lorenz, K. Jacob, C. Wagner, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, (2002), 2855.

### 2.5.3 Versuchte Umsetzung mit

#### 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)imidazol-2-germylen

Da die Umsetzungen mit nucleophilen Carbenen keine eindeutigen Ergebnisse erbracht hatten, wurde zunächst das Reaktionsverhalten des Tetragermabutadiens gegenüber einem gesättigten Diaminogermolen getestet. Diese Verbindung sollte wesentlich weniger nucleophil als die Diaminocarbone sein, und damit vielleicht eher stabile Produkte liefern. Denkbar wäre wiederum eine Spiroverbindung vom Typ **27**, oder ein zwitterionisches Produkt **28**.

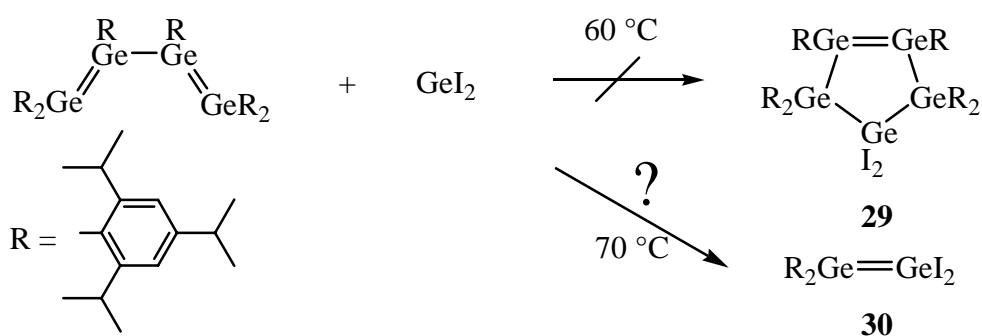


Zu einer Lösung des Tetragermabutadiens in Toluol wurde eine äquimolare Menge an 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)imidazol-2-germylen gegeben. Die Lösung wurde auf 60 °C erwärmt. Da nach drei Stunden eine Farbveränderung der Lösung zu Braun zu beobachten war, wurde diese Temperatur gehalten, bis die gesamte Lösung nach 30 Stunden eine rote Farbe angenommen hatte. Eine weitergehende Farbveränderung wurde nicht beobachtet. Deshalb wurde die Lösung nach insgesamt 38 Stunden Reaktionszeit bis zur Trockne eingengt und ein rotes Pulver isoliert. Aus Kristallisationsversuchen konnten keine Einkristalle gewonnen werden und die NMR-Spektren des roten Feststoffs waren auf Grund unübersichtlicher Signalhäufungen nicht zu interpretieren. Deshalb können keine Aussagen über mögliche Produkte dieser Umsetzung gemacht werden.

### 2.5.4 Versuchte Umsetzung mit Germanium(II)-iodid

Ein etwas ungewöhnliches Carben-Analogon kann in molekularem Germanium(II)-iodid gesehen werden. Diese, auf Grund der Elektronegativität der Iodatome, relativ elektronenarme Verbindung mit zwei ungepaarten Elektronen am Germaniumatom könnte von den hier untersuchten Elektronensextett-Verbindungen am leichtesten zu einem [4+1]-Cycloadditionsprodukt führen, da der sterische Anspruch der Iodatome deutlich geringer ist, als jener der organischen Substituenten in den zuvor untersuchten Verbindungen.

Diese von Buta-1,3-dien bekannte Cycloadditionsreaktion zu einem Germacyclopenten<sup>99</sup> war mit Tetragermabutadien schon früher von Ramaker auf ihre Realisierung hin untersucht worden, er hatte jedoch keine Reaktion beobachten können. Deshalb wurde diese Umsetzung erneut unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Sollte es nicht zu einer Reaktion des Tetragermabutadiens mit Germanium(II)-iodid kommen, könnte sich durch die Bildung von Germylenen bei erhöhter Temperatur vielleicht ein unsymmetrisch substituiertes Digermen **30** bilden.



Ein Überschuss an Germanium(II)-iodid wurde zu einer Lösung des Tetragermabutadiens in Toluol gegeben, um sowohl eine Additionsreaktion zu ermöglichen, als auch mögliche Reaktionsprodukte nach einem Zerfall des Tetragermabutadiens vollständig abfangen zu können. Zunächst wurde die Reaktionslösung mehrere Stunden auf 60 °C erwärmt, um eine [4+1]-Cycloaddition zu **29** zu ermöglichen. Da sich jedoch die Farbe der Lösung nicht änderte, was im Fall einer solchen Reaktion auf Grund der Bildung eines cyclischen Digermens zu erwarten gewesen wäre<sup>100</sup>, wurde anschließend auf 70 °C erhitzt, um die Spaltung des Moleküls zu erleichtern und die Bildung eines

<sup>99</sup> Y. Inoguchi, S. Okui, K. Mochida, A. Itai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, (1985), 974.

<sup>100</sup> Vgl. Lit. 10, 11 u. 61.

Addukts **30** von Germanium(II)-iodid mit dem Germylen zu ermöglichen. Die rote Farbe der Reaktionslösung deutete auf die Bildung von Germylenen hin. Aus diesen Umsetzungen konnte jedoch kein Feststoff isoliert werden. Auf Grund unübersichtlicher NMR-Spektren der Reaktionslösungen waren auch keine Aussagen über mögliche Reaktionen zu treffen.

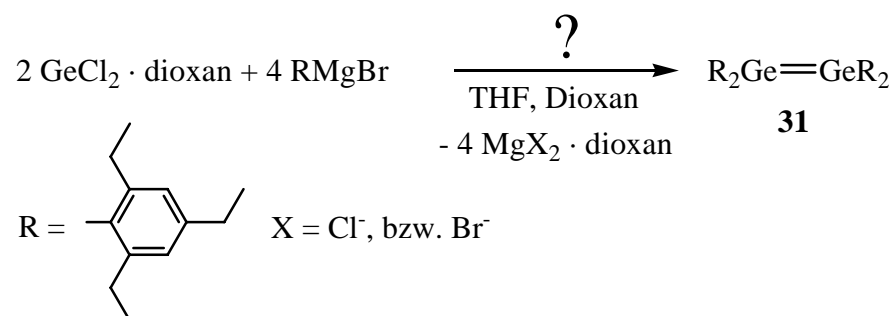
## 2.6 Versuchte Synthese von Tetrakis(2,4,6-triethylphenyl)digermen

Um einige Reaktionen, die wahrscheinlich auf Grund des sterischen Anspruchs der Triisopropylphenylliganden nicht zum Erfolg geführt hatten, genauer untersuchen und vielleicht Produkte isolieren zu können, sollte ein Digermen mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten in diese Reaktionen eingesetzt werden.

Die Triethylphenylgruppe stellt eine Möglichkeit dar, da sie sich in ihrer Struktur nicht wesentlich von der Triisopropylphenylgruppe unterscheidet, jedoch einen verminderten Platzbedarf aufweist.

Es waren schon früher Versuche unternommen worden, das Digermen **31** zu isolieren. Es wurden jedoch ausschließlich teilweise oxidierte Spezies kristallin erhalten<sup>101</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erneut die Synthese des triethylphenylsubstituierten Digermens versucht. Dafür wurde frisch hergestelltes 2,4,6-Triethylphenylmagnesiumbromid mit Germaniumdichlorid · Dioxan bei -70 °C in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Dioxan zur Reaktion gebracht.



Beim Erwärmen auf Raumtemperatur konnte ein Vertiefen der gelben Farbe der Reaktionslösung beobachtet werden. Aus dem getrockneten Rückstand wurde

<sup>101</sup> Vgl. Lit. 61 u. 64.

durch Extraktion mit *n*-Hexan die gelbe Lösung von den Magnesiumsalzen getrennt. Aus dieser Lösung wurde in Kristallisationsversuchen ein gelbes Pulver isoliert, das bei kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen Hinweise auf gebundene Triethylphenylgruppen zeigte. Es gelang jedoch nicht, Einkristalle zu erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Arbeitstechniken

#### 3.1.1 Allgemeines

Da fast alle verwendeten Substanzen oxidations- und hydrolyseempfindlich sind, wurde stets unter Verwendung der Schlenktechnik luft- und wasserfrei gearbeitet. Das verwendete Inertgas Argon 4.8 der Firma Messer-Griesheim wurde stets zweifach über Phosphor(V)-oxid (SICCAPENT<sup>®</sup> der Firma Merck, Darmstadt) getrocknet.

#### 3.1.2 Lösungsmittel

Methylcyclopentan, *n*-Hexan, *n*-Pentan und Tetrahydrofuran wurden über einer Natrium/Kalium-Legierung getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre frisch destilliert.

Diethylether wurde mit Benzophenon als Indikator über Natriumdraht mehrere Stunden unter Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss gehalten und anschließend frisch destilliert.

Toluol und 1,4-Dioxan wurden über Kaliumhydroxid vorgetrocknet und über Natrium mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden die Lösungsmittel unter Stickstoffatmosphäre frisch destilliert.

Deuteriertes Benzol wurde über Molekularsieb 4 Å gelagert.

#### 3.1.3 Spektroskopie und Analysemethoden

##### **Kernresonanzspektroskopie**

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten AM 300 oder ARX 500 der Firma Bruker aufgenommen. Die Frequenzen für Messungen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren betragen 300,13 MHz bzw. 500,13 MHz. Die Messung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erfolgte bei 75,47 MHz bzw. 125,77 MHz. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelt gemessen.

Als Lösungsmittel wurde Perdeuterobenzol verwendet. Tetramethylsilan diente als interner Standard. Die Auswertung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erfolgte unter Verwendung folgender Abkürzungen:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sept = Septett sowie m = Multiplett.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät ARX 500 der Firma Bruker aufgenommen. Die Frequenz hierfür lag bei 186,50 MHz. Als Lösungsmittel diente Perdeuterobenzol. Als Standard wurde Tetramethylstannan verwendet.

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät ARX 500 der Firma Bruker gemessen. Die Frequenz für diese Messungen lag bei 202,48 MHz. Als Lösungsmittel wurde Perdeuterobenzol verwendet. Als Standard diente Trimethylphosphan.

### **Elementaranalysen**

Die Elementaranalysen wurden von den Analytischen Laboratorien, 51779 Lindlar, durchgeführt.

### **Schmelzpunktbestimmungen**

Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät MelTemp der Firma Laboratory Devices, Cambridge, USA bestimmt. Für die Messungen wurden Glaskapillaren verwendet, die bei Bedarf abgeschmolzen wurden.

### **Gaschromatographie**

Gaschromatographische Analysen wurden zur Bestimmung des Gehalts an metallorganischer Komponente und zur Bestimmung der Reinheit von Chemikalien genutzt. Zur Bestimmung des Gehalts an lithiumorganischer Komponente wurde ein Milliliter der zu untersuchenden Reaktionslösung zunächst hydrolysiert und anschließend die etherische Phase gaschromatographisch mit dem Gerät Agilent 6890N über eine 30 m DB5 Säule analysiert. Als Trägergas diente Wasserstoff.

### **Titrationen zur Ermittlung des Gehalts an metallorganischer Verbindung**

Zur Bestimmung des Gehalts an magnesiumorganischen oder lithiumorganischen Verbindungen wurde ein Milliliter der etherischen Lösung in Wasser gegeben, um

die metallorganischen Bestandteile zu hydrolysieren. Anschließend wurde die Lösung mit 0,1 molarer Salzsäure titriert. Als Indikator diente Methylrot.

### **Röntgenstrukturanalysen**

Das verwendete Gerät ist ein STOE-IPDS-Flächenzähler mit Mo-K $\alpha$ -Strahler und Graphit-Monochromator. Für die Messungen wurden geeignete Einkristalle in perfluoriertes Inertöl (Perfluorpolyalkylether der Firma ABCR, Karlsruhe) präpariert und auf dem Goniometerkopf justiert. Die Messungen erfolgten bei -120 °C oder -80 °C. Zur Strukturlösung wurden direkte Methoden verwendet. Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXL-97.

### **Thermische Analysen**

Für thermische Analysen wurde das Gerät TGA/SDTA851<sup>E</sup> der Firma Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Schweiz verwendet. Dabei wurden zwei Methoden der thermischen Analytik angewandt. Zum Einen wurde die Thermogravimetrie benutzt, um Masseneffekte, z.B. bei schrittweiser Zersetzung der Probe, zu untersuchen. Zum Anderen wurden Enthalpieeffekte in Abhängigkeit von der Temperatur analysiert, um den Schmelzpunkt der Probe und ihre Zersetzungstemperatur zu bestimmen.

Für die Analyse wurden zwischen 15 und 25 mg Substanz in einen zuvor mit Hilfe von Referenzmessungen kalibrierten Proben Tiegel gegeben. Dieser Tiegel wurde im Stickstoffstrom in das Gerät auf einen mit einer Waage verbundenen Probenträger gestellt. Die Probe wurde mit einer vorgegebenen Heizrate erwärmt, bis ihre Zersetzung beobachtet wurde. Über ein Thermoelement wurde die Temperatur der Probe im Vergleich zur Temperatur des Ofens kontrolliert. Über einen angeschlossenen PC wurden Massen- und Enthalpieänderungen aufgezeichnet und als Funktionen der Temperatur bzw. der Messzeit analysiert.

## 3.2 Ausgangsverbindungen

### 3.2.1 Bromierte Aromaten

#### 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol

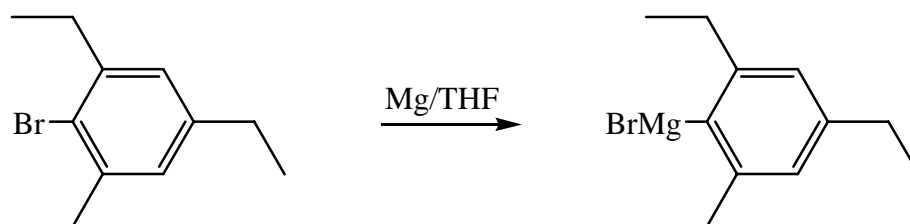
Diese Chemikalie wurde von den Firmen Lancaster Synthesis, Mülheim am Main, bzw. Alfa-Aesar Johnson Matthey, Karlsruhe, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt

#### 1-Brom-2,4,6-triethylbenzol

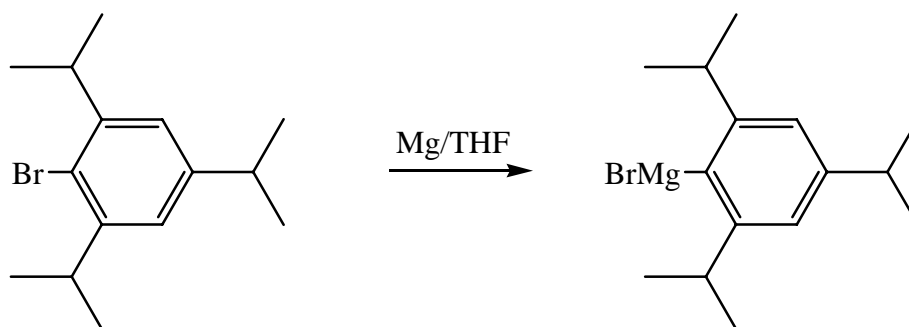
Diese Chemikalie war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

### 3.2.2 Metallorganische Substanzen

#### 2,4,6-Triethylphenylmagnesiumbromid



Zu 1,2 g Magnesiumspänen (großer Überschuss) wurde langsam eine Lösung von 5,05 g (20,9 mmol) 1-Brom-2,4,6-triethylbenzol in 25 ml THF getropft. Dabei wurde die Lösung solange erwärmt, bis eine deutliche Reaktion einsetzte. Im Anschluss wurde die Lösung etwa drei Stunden unter Rückfluss erhitzt, um die Reaktion zu vervollständigen. Die Grignard-Lösung wurde von überschüssigem Magnesium abdekantiert, 1 ml der Lösung hydrolysiert und mit 0,1 molarer Salzsäure titriert. Dabei zeigte sich, dass der Umsatz dieser Reaktion bei 78 % lag.

**2,4,6-Triisopropylphenylmagnesiumbromid**

Zu 2 g (Überschuss) Magnesiumspänen wurde eine Lösung von 9,7 g (34,2 mmol) 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol in 35 ml THF getropft. Um die Reaktion zu initiieren, wurde die Lösung bis zum Einsetzen deutlicher Blasenbildung erhitzt. Nach Zugabe des gesamten 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzols wurde die Lösung zum Vervollständigen der Reaktion etwa drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde durch Titrations kontrolliert. Der Umsatz lag bei 92 %.

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

Bis[bis(trimethylsilyl)amido]germanium(II) war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

**Tetrakis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)digerman**

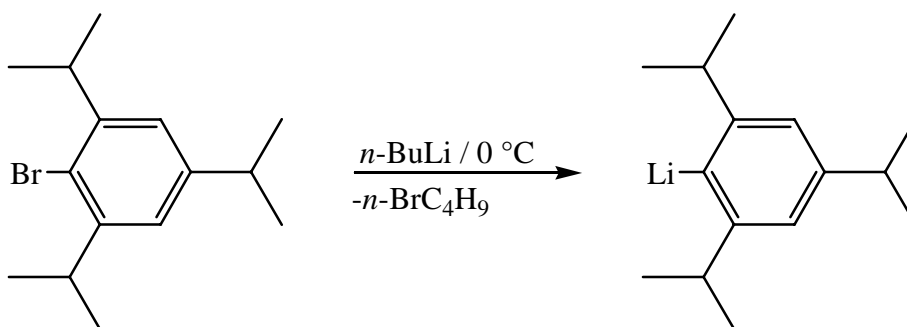
Tetrakis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)digerman war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

**Stannocen und Germanocen**

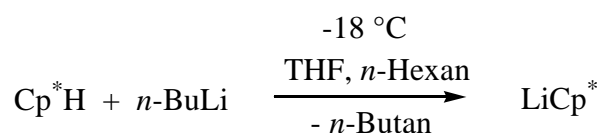
Diese Chemikalien waren im Arbeitskreis vorhanden und wurden mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

***n*-Butyllithium**

Eine 1,6 molare Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan wurde von der Firma Chemetall GmbH, Frankfurt am Main, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

**2,4,6-Triisopropylphenyllithium**<sup>102, 103</sup>

In einem 250 ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und Tropftrichter, wurden 11 g (38,8 mmol) 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol in 50 ml Diethylether vorgelegt. In die eisgekühlte Lösung wurden langsam 25 ml (40 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Anschließend wurde das Eisbad entfernt und die Lösung zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen. Der Reaktionsfortschritt wurde dabei mit Hilfe von GC-Analysen beobachtet. Nachdem sich die Zusammensetzung der Lösung nicht mehr änderte, wurden die Lösungsmittel sowie entstandenes *n*-Brombutan im Vakuum entfernt. Es resultierten nach mehrmaligem Kristallisieren aus Diethylether 6,2 g (29,5 mmol, 76 %) (Lit.: 73 %<sup>102</sup>) des gewünschten Produkts in Form eines farblosen Pulvers.

**Pentamethylcyclopentadienyllithium**<sup>104</sup>

Pentamethylcyclopentadienyllithium wurde durch Lithiierung von Pentamethylcyclopentadien mit *n*-Butyllithium hergestellt.

Zu einer Lösung von 8,78 g (64,5 mmol) Pentamethylcyclopentadien in THF wurden bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  vorsichtig 40 ml (64,5 mmol) einer 1,6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan gegeben. Anschließend wurde die Lösung zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde nicht isoliert, sondern *in situ* umgesetzt.

<sup>102</sup> R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.*, 341, (1988), 1.

<sup>103</sup> N. Smit, F. Bickelhaupt, *Organometallics*, 6, (1987), 1156.

<sup>104</sup> Vgl. Lit. 52.

**Quecksilber(II)-trifluoracetat**

Quecksilber(II)-trifluoracetat wurde von der Firma Alfa Aesar Johnson Matthey, Karlsruhe, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

**Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplex von Titanocen**

Der Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplex von Titanocen war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

**Ethylenkomplex des Bis(triphenylphosphan)platins**

Dieser Komplex war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Es wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aufgenommen, um die Reinheit der Verbindung zu überprüfen. Dabei konnten folgende Signale zugeordnet werden:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 2,62 (s, 4 H,  $J_{\text{H, Pt}} = 30,2$  Hz)  $\text{CH}_2$   
 500,13 MHz 2,81 (s, 0,5 H,  $J_{\text{H, Pt}} = 29,9$  Hz)  $\text{CH}_2$   
 7,51 (d, 12 H,  $^4J = 2,2$  Hz) arom. H  
 7,73-7,77 (m, 4 H) arom. H

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 39,76            128,29            128,54            129,05  
 125,76 MHz            129,05            131,49            132,36            134,32

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 26,00 (s)            35,76 (s,  $J_{\text{Pt-P}} = 1870,67$  Hz)  
 202,46 MHz

**Germanium(II)-chlorid · Dioxan**

Diese Chemikalie war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

**Germanium(II)-iodid**

Germanium(II)-iodid war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

**Blei(II)-iodid**

Blei(II)-iodid war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

**Gold(I)-iodid**

Gold(I)-iodid wurde mir freundlicherweise aus dem Arbeitskreis von Prof. Beckhaus, zur Verfügung gestellt sowie von der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim bezogen. Es wurde, nach dreistündigem Evakuieren im Hochvakuum, eingesetzt.

**Gold(I)-chlorid**

Gold(I)-chlorid wurde mir freundlicherweise aus dem Arbeitskreis von Prof. Wickleder zur Verfügung gestellt.

**Quecksilber(II)-iodid**

Quecksilber(II)-iodid wurde mir freundlicherweise aus dem Arbeitskreis von Prof. Beckhaus zur Verfügung gestellt. Es wurde vor Verwendung mehrere Stunden bei 120 °C im Hochvakuum gereinigt.

**Maleinsäureanhydrid**

Maleinsäureanhydrid in Plätzchenform wurde mir freundlicherweise aus dem Arbeitskreis von Prof. Martens zur Verfügung gestellt. Nach Zerkleinern der Plätzchen und fünfstündigem Evakuieren im Hochvakuum wurde die Substanz eingesetzt.

**Maleinsäureamid**

Maleinsäureamid wurde von der Firma Lancaster Synthesis, Morecambe, England, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

**Ethanol<sup>105</sup>**

Ethanol wurde aus dem Chemikalienlager bezogen und nach Literaturvorschrift getrocknet. Dafür wurden 0,7 g Natrium und 2,8 g Phthalsäurediethylester zu 100 ml Ethanol gegeben, anschließend wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt und das abdestillierte Ethanol über Molsieb 3 Å aufbewahrt.

---

<sup>105</sup> G.O. Becker u.a. Hg., Organikum, 20. bearb. u. erw. Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, (1996), S. 695.



**Methanol**<sup>106</sup>

Methanol wurde aus dem Chemikalienlager bezogen und nach Literaturvorschrift getrocknet. Es wurde 1 g Magnesiumspäne in 100 ml Methanol gegeben. Nach der ersten heftigen Reaktion wurde das Gemisch drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der abdestillierte Alkohol über Molsieb 3 Å gelagert.

 **$\alpha$ -Naphthylisonitril**

$\alpha$ -Naphthylisonitril wurde mir freundlicherweise aus dem Arbeitskreis von Prof. Beckhaus zur Verfügung gestellt.

**Benzylisonitril**

Benzylisonitril wurde von der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

**2,6-Diisopropylphenylisonitril**

2,6-Diisopropylphenylisonitril war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

**1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden**

1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Vor jeder Umsetzung wurde es frisch sublimiert.

**1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)imidazol-2-germylen**

Dieses gesättigte cyclische Germylen war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

***para*-Benzochinon**

*para*-Benzochinon war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Es wurde vor jeder Umsetzung frisch sublimiert.

---

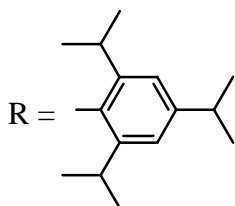
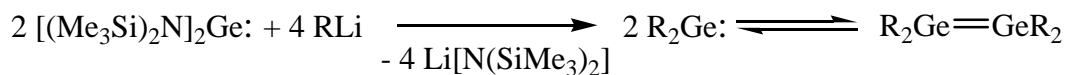
<sup>106</sup> G.O. Becker u.a. Hg., Organikum, 20. bearb. u. erw. Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, (1996), S. 698.

### 3.3 Durchführung der Versuche

#### 3.3.1 Bildung und thermisches Verhalten eines

##### Hexaaryltetragermanbuta-1,3-diens

###### 3.3.1.1 Synthese von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen<sup>107</sup>



Zu einer Lösung von 6,53 g (16,6 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amido]-germanium(II) in 50 ml Diethylether wurde bei 0 °C unter ständigem Rühren langsam eine Lösung von 6,11 g (29 mmol) 2,4,6-Triisopropylphenyllithium in 30 ml Diethylether getropft. Nachdem sich die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt hatte, wurde sie bei 5 °C zwölf Stunden gelagert. Der Reaktionsfortschritt wurde mit Hilfe wiederholter gaschromatographischer Untersuchungen kontrolliert. Nach Abschluss der Reaktion wurden das Lösungsmittel und alle bis 170 °C/0,03 mbar flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand mit 100 ml *n*-Hexan extrahiert. Die auf 30 ml eingeeengte Lösung wurde auf –20 °C gekühlt. Es konnten 5,2 g (5,4 mmol, 65,4 % (Lit. 67 %<sup>108</sup>) des leuchtend gelben kristallinen Produktes isoliert werden.

In den NMR-Spektren ließen sich folgende Signale zuordnen:

<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ [ppm]:	0,74 (d, 24 H, <sup>3</sup> J = 6,6 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
300,13 MHz	1,15 (d, 12 H, <sup>3</sup> J = 6,9 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	1,19 (d, 12 H, <sup>3</sup> J = 6,4 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	1,38 (d, 12 H, <sup>3</sup> J = 6,7 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	1,42 (d, 12 H, <sup>3</sup> J = 6,7 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	2,72 (sept, 4 H, <sup>3</sup> J = 6,9 Hz) <u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	3,60 (sept, 4 H, <sup>3</sup> J = 6,7 Hz) <u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	4,27 (sept, 4 H, <sup>3</sup> J = 6,7 Hz) <u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	7,00 (d, 4 H, <sup>4</sup> J = 1,6 Hz) arom. H
	7,10 (d, 4 H, <sup>4</sup> J = 1,6 Hz) arom. H

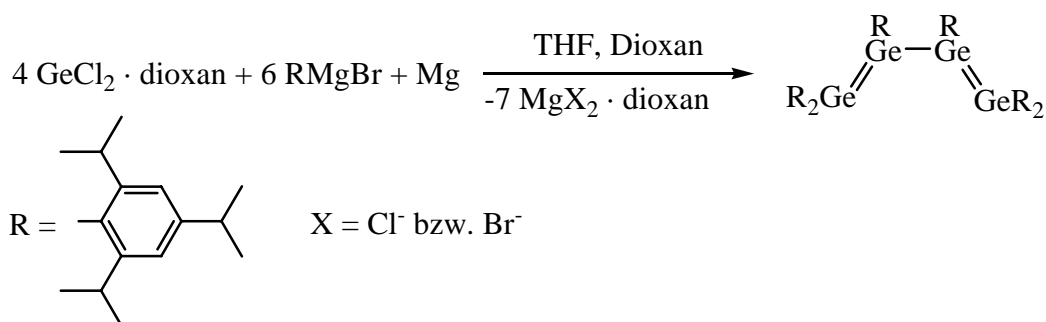
<sup>107</sup> Vgl. Lit. 24.

<sup>108</sup> Vgl. Lit. 24 u. 64.

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta$ [ppm]:	24,03 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	24,15 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	24,25 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )
75,47 MHz	24,35 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	24,80 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	25,08 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )
	34,57 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )		37,68 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )
	37,85 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )		121,77 (aromat. C)
	122,77 (aromat. C)		143,17 (aromat. C)
	150,04 (aromat. C)		153,25 (aromat. C)
	153,51 (aromat. C)		

Fp.: 121 °C (Lit. >280 °C<sup>109</sup>)

### 3.3.1.2 Synthese und Stabilitätsuntersuchungen des Tetragermabutadiens<sup>110</sup>



Zu einer frisch hergestellten Lösung von 9,7 g (31,4 mmol) 2,4,6-Triisopropylphenylmagnesiumbromid und Magnesiumspänen in THF wurde bei  $-50\text{ °C}$  langsam eine Lösung von 5,1 g (22,2 mmol) Germaniumdichlorid · Dioxan in 30 ml THF und 8 ml Dioxan getropft. Die Reaktionslösung nahm beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur zunächst eine leuchtend rote Farbe an. Danach folgte eine deutliche Verdunklung des Reaktionsgemisches, bis die gesamte Lösung nahezu schwarz war. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der schwarze Rückstand mit 500 ml *n*-Pentan extrahiert, um das Produkt von allen Magnesiumsalzen zu trennen. Anschließend wurde das Lösungsmittel gegen Toluol getauscht. Bei  $-20\text{ °C}$  kristallisierten über Nacht feine schwarze Flöckchen. Nach mehrmaligem Kristallisieren aus Toluol konnten 2,85 g (1,9 mmol, 34 %) eines feinpulverigen schwarzen, in Lösung dunkelblauen, Feststoffs erhalten werden.

In den NMR-Spektren konnten die charakteristischen Signale wie folgt zugeordnet werden:

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta$ [ppm]:	0,23 (d, 6 H, $^3\text{J} = 6,4\text{ Hz}$ ) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
300,13 MHz	0,36 (d, 6 H, $^3\text{J} = 6,4\text{ Hz}$ ) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$

<sup>109</sup> Vgl. Lit. 24 u. 61.

<sup>110</sup> Vgl. Lit. 10.

	0,47 (d, 6 H, $^3J = 6,4$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$		
	0,96-1,04 (m, 36 H) $\underline{\text{CH}}_3$		
	1,07 (d, 6 H, $^3J = 6,8$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$		
	1,14 (d, 6 H, $^3J = 6,8$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$		
	1,21 (d, 6 H, $^3J = 6,8$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$		
	1,25 (d, 6 H, $^3J = 6,8$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$		
	1,26 (d, 6 H, $^3J = 6,4$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$		
	1,61 (d, 6 H, $^3J = 6,4$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$		
	1,64 (d, 6 H, $^3J = 6,4$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$		
	1,66 (d, 6 H, $^3J = 6,4$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$		
	1,69 (d, 6 H, $^3J = 6,4$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$		
	2,50-2,77 (m, 6 H) $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$		
	3,23 (sept, 4 H, $^3J = 6,7$ Hz) $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$		
	3,41 (sept, 2 H, $^3J = 6,7$ Hz) $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$		
	3,52 (sept, 2 H, $^3J = 6,7$ Hz) $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$		
	4,29 (sept, 2 H, $^3J = 6,7$ Hz) $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$		
	4,40 (sept, 2 H, $^3J = 6,7$ Hz) $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$		
	6,60 (d, 2 H, $^4J = 1,1$ Hz) arom. H		
	6,79 (d, 2 H, $^4J = 1,5$ Hz) arom. H		
	6,83 (d, 2 H, $^4J = 1,5$ Hz) arom. H		
	6,87 (d, 2 H, $^4J = 1,5$ Hz) arom. H		
	6,94 (d, 2 H, $^4J = 1,1$ Hz) arom. H		
	7,10 (d, 2 H, $^4J = 1,5$ Hz) arom. H		
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta$ [ppm]: 75,47 MHz	20,05 ( $\underline{\text{CH}}_3$ )	20,49 ( $\underline{\text{CH}}_3$ )	21,05 ( $\underline{\text{CH}}_3$ )
	22,42 ( $\underline{\text{CH}}_3$ )	22,84 ( $\underline{\text{CH}}_3$ )	23,33 ( $\underline{\text{CH}}_3$ )
	23,45 ( $\underline{\text{CH}}_3$ )	23,61 ( $\underline{\text{CH}}_3$ )	24,34 ( $\underline{\text{CH}}_3$ )
	24,67 ( $\underline{\text{CH}}_3$ )	25,05 ( $\underline{\text{CH}}_3$ )	26,52 ( $\underline{\text{CH}}_3$ )
	40,08 ( $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ )		40,55 ( $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ )
	41,08 ( $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ )		41,23 ( $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ )
	44,59 ( $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ )		44,85 ( $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ )
	122,35 (aromat. C)		125,10 (aromat. C)
	136,11 (aromat. C)		161,06 (aromat. C)
	161,26 (aromat. C)		167,65 (aromat. C)

Fp.: 178 °C (Lit.: 175 – 182 °C<sup>111</sup>)

---

<sup>111</sup> Vgl. Lit. 24 u. 64.

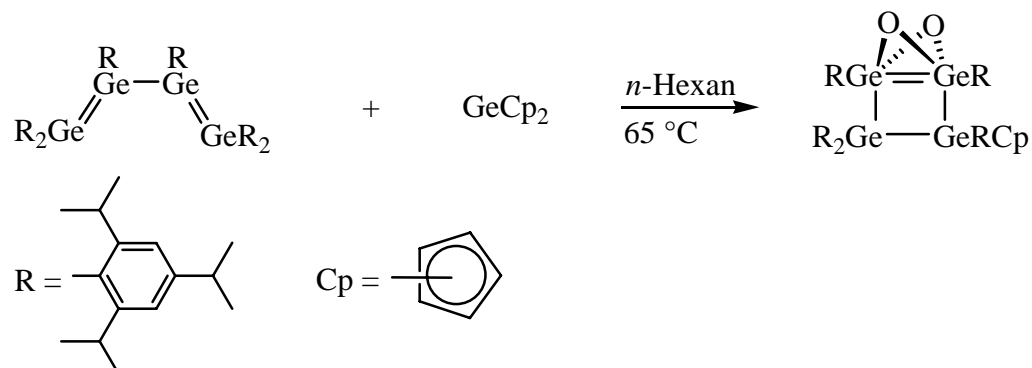
Anschließend wurde die Probe im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen im Wasserbad zunächst für zehn Stunden auf 60 °C erwärmt, ohne dass eine Veränderung festgestellt werden konnte. Danach wurde die Probe für sechs Stunden auf bis zu 78 °C erwärmt. Dabei verblasste die dunkelblaue Farbe der Lösung. Nach sechs Stunden war die Lösung rot. Die nun aufgenommenen NMR-Spektren ergaben folgende Signale:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 0,61-0,84 (m, 24 H)  $\text{CH}_3$   
 300,13 MHz 0,89(d, 12 H,  $^3\text{J} = 6,4$  Hz)  $\text{CH}_3$   
 0,93-1,79 (m, 72 H)  $\text{CH}_3$   
 2,52-2,78 (m, 6 H)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$   
 3,39-3,87 (m, 6 H)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$   
 3,91 (sept, 2 H,  $^3\text{J} = 6,8$  Hz)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$   
 4,17-4,30 (m, 4 H)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$   
 6,85-7,09 (m, 10 H) arom.  $\text{H}$   
 7,53-7,56 (m, 2 H) arom.  $\text{H}$

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 10,25 ( $\text{CH}_3$ ) 11,02 ( $\text{CH}_3$ ) 12,98 ( $\text{CH}_3$ )  
 75,47 MHz 15,11 ( $\text{CH}_3$ ) 17,51 ( $\text{CH}_3$ ) 17,97 ( $\text{CH}_3$ )  
 18,28 ( $\text{CH}_3$ ) 19,49 ( $\text{CH}_3$ ) 21,71 ( $\text{CH}_3$ )  
 22,02 ( $\text{CH}_3$ ) 22,68 ( $\text{CH}_3$ ) 23,49 ( $\text{CH}_3$ )  
 23,64 ( $\text{CH}_3$ ) 24,24 ( $\text{CH}_3$ ) 25,14 ( $\text{CH}_3$ )  
 25,76 ( $\text{CH}_3$ ) 28,22 ( $\text{CH}_3$ ) 28,44 ( $\text{CH}_3$ )  
 31,43 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ) 31,81 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ )  
 33,23 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ) 33,48 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ )  
 33,58 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ) 35,56 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ )  
 120,47 (aromat. C) 120,89 (aromat. C)  
 120,93 (aromat. C) 127,71 (aromat. C)  
 129,38 (aromat. C) 131,93 (aromat. C)  
 148,73 (aromat. C) 149,85 (aromat. C)  
 152,96 (aromat. C) 153,37 (aromat. C)  
 153,79 (aromat. C) 154,72 (aromat. C)  
 166,08 (aromat. C)

### 3.3.2 Reaktionen des Tetragermabutadiens mit Metallocenen

#### 3.3.2.1 Umsetzung mit Germanocen



Zu einer Lösung von 0,02 g (0,1 mmol) Germanocen in 25 ml *n*-Hexan wurden 0,14 g (0,1 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)tetragermabuta-1,3-dien gegeben. Die Reaktionslösung wurde acht Stunden unter ständigem Rühren auf 65 °C erwärmt, wobei sich ihre Farbe von Dunkelblau zu Rot veränderte. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden war, wurde der rote pulverförmige Rückstand mit 30 ml *n*-Pentan extrahiert. Durch die anschließende Filtration konnte die rote Lösung von gelben Feststoffteilchen getrennt werden. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und durch 15 ml *n*-Hexan ersetzt worden war, wurde die rote Lösung bei 5 °C zur Kristallisation gebracht. Nach drei Tagen konnten circa 80 mg (55 %) hellgelber Nadeln isoliert werden, die sich teilweise zur Röntgenstrukturanalyse eigneten. Es handelte sich um ein partiell oxidiertes Tetragermacyclobuten, in dem eine Triisopropylphenylgruppe durch einen Cyclopentadienylrest ersetzt worden war.

In den NMR-Spektren konnten folgende Signale zugeordnet werden:

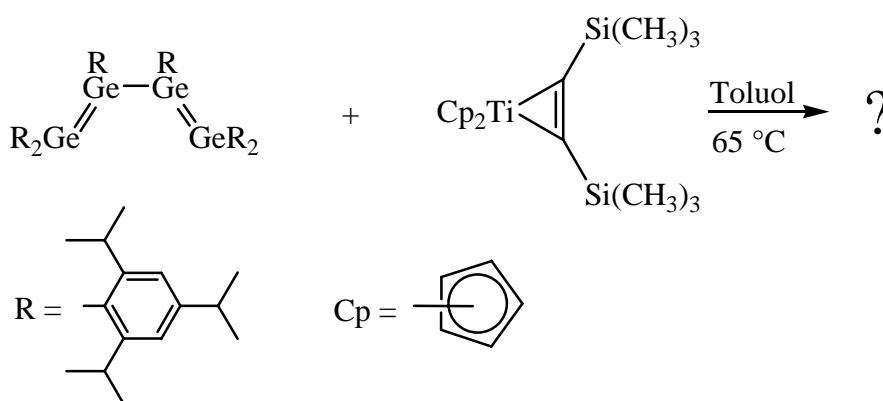
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta$ [ppm]:	0,56 (d, 3 H, $^3\text{J} = 7,1$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$
500,13 MHz	0,73 (d, 3 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$
	0,77 (d, 3 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$
	0,84 (d, 6 H, $^3\text{J} = 7,1$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$
	0,93 (d, 3 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$
	0,99 (d, 3 H, $^3\text{J} = 7,1$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$
	1,03 (d, 3 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$
	1,08 (d, 3 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$
	1,13-1,21 (m, 24 H) $\underline{\text{CH}}_3$
	1,22 (d, 12 H, $^3\text{J} = 7,1$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$
	1,38-1,45 (m, 12 H) $\underline{\text{CH}}_3$
	1,53 (d, 3 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$
	1,58 (d, 6 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$
	1,63 (d, 3 H, $^3\text{J} = 6,0$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$

1,67 (d, 3 H,  $^3J = 6,0$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 2,64-2,71 (m, 9 H)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 2,81 (quin, 3 H,  $^3J = 7,0$  Hz)  $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$   
 3,18 (sept, 1 H,  $^3J = 6,0$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 3,39 (sept, 1 H,  $^3J = 6,7$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 3,58 (sept, 3 H,  $^3J = 6,4$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 4,77 (sept, 1 H,  $^3J = 7,1$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 6,22 (s, 0,4 H)  $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$   
 6,29 (s, 1 H)  $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$   
 6,49 (s, 1 H)  $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$   
 6,52 (s, 0,4 H)  $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$   
 6,89-7,12 (m, 10 H) arom. H, Tip

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 17,39 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 17,74 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 18,41 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )  
 125,78 MHz 20,23 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 20,59 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 21,37 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )  
 23,98 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 24,10 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 24,39 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )  
 24,63 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 25,40 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 25,60 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )  
 34,30 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ) 34,54 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )  
 34,59 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ) 41,67 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )  
 42,68 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ) 47,94 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )  
 90,17 ( $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ ) 101,92 ( $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ )  
 113,10 ( $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ ) 115,37 ( $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ )  
 116,47 ( $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ ) 122,38 (aromat. C, Tip)  
 125,64 (aromat. C, Tip) 128,51 (aromat. C, Tip)  
 129,28 (aromat. C, Tip) 130,36 (aromat. C, Tip)  
 132,56 (aromat. C, Tip) 133,14 (aromat. C, Tip)  
 137,84 (aromat. C, Tip) 145,22 (aromat. C, Tip)

Fp.: 140 °C (Zersetzung)

### 3.3.2.2 Versuchte Umsetzung mit Titanocen<sup>112</sup>



Zu einer Lösung von 0,5 g (0,33 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in 30 ml Toluol wurden 0,12 g (0,33 mmol) des Bis(1,2-trimethylsilyl)acetylenkomplexes von Titanocen gegeben. Die

<sup>112</sup> Vgl. Lit. 46, 47 u. 48.

Reaktionslösung wurde unter ständigem Rühren drei Stunden auf 65 °C erwärmt. Dabei änderte sich ihre Farbe von Dunkelblau zu Rot. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden war, wurde das rotbraune Pulver mit 30 ml *n*-Pentan extrahiert. Durch Filtration ließ sich die klare rote Lösung von schwarzen Feststoffteilchen trennen. Anschließend wurde das Lösungsmittel durch 20 ml *n*-Hexan ersetzt. Die rote Lösung wurde bei Raumtemperatur gelagert, und nach fünf Tagen konnte ein grüner Feststoff isoliert werden. Beim Trocknen veränderte der Feststoff seine Farbe zu einem hellen Rot. Die Signale der NMR-Spektren lassen sich folgendermaßen zuordnen. Die Intensitäten der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind relativ zueinander angegeben.

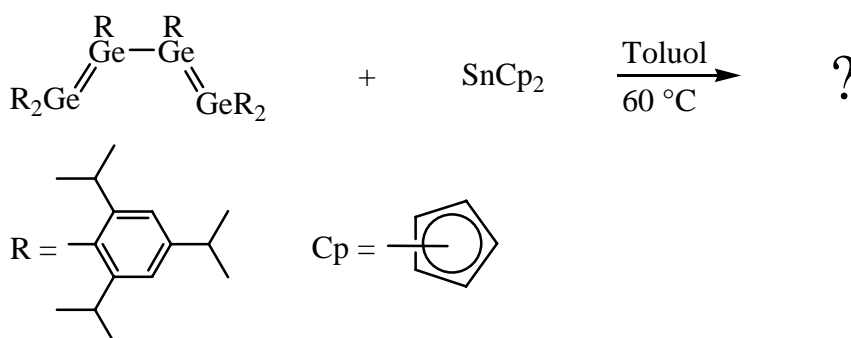
<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ [ppm]: 300,13 MHz	0,42 (d, 3 H, <sup>3</sup> J = 5,9 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	0,61 (d, 3 H, <sup>3</sup> J = 6,0 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	0,67 (d, 3 H, <sup>3</sup> J = 6,4 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	0,83 (d, 3 H, <sup>3</sup> J = 6,0 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	0,85 (d, 6 H, <sup>3</sup> J = 6,8 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	0,94 (d, 3 H, <sup>3</sup> J = 6,4 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	1,05-1,18 (m, 36 H) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	1,20 (d, 12 H, <sup>3</sup> J = 6,8 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	1,28 (d, 9 H, <sup>3</sup> J = 6,8 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	1,37 (d, 6 H, <sup>3</sup> J = 6,4 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	1,47 (d, 3 H, <sup>3</sup> J = 6,4 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	1,51 (d, 3 H, <sup>3</sup> J = 6,8 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	2,63 (sept, 6 H, <sup>3</sup> J = 6,8 Hz) <u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	2,76 (sept, 6 H, <sup>3</sup> J = 6,8 Hz) <u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	3,09 (sept, 1 H, <sup>3</sup> J = 6,4 Hz) <u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	3,20 (sept, 3 H, <sup>3</sup> J = 6,4 Hz) <u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	5,47 (s, 1 H) C <sub>5</sub> <u>H</u> <sub>5</sub>
	5,50 (s, 0,6 H) C <sub>5</sub> <u>H</u> <sub>5</sub>
	5,52 (s, 0,6 H) C <sub>5</sub> <u>H</u> <sub>5</sub>
	5,69 (s, 1 H) C <sub>5</sub> <u>H</u> <sub>5</sub>
	5,74 (s, 0,4 H) C <sub>5</sub> <u>H</u> <sub>5</sub>
	5,94 (s, 1 H) C <sub>5</sub> <u>H</u> <sub>5</sub>
	5,96 (s, 0,4 H) C <sub>5</sub> <u>H</u> <sub>5</sub>
	6,92-7,07 (m, 10 H) aromat. H, Tip

<sup>13</sup> C-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ [ppm]: 75,48 MHz	14,35 ( <u>CH</u> <sub>3</sub> )	23,03 ( <u>CH</u> <sub>3</sub> )	23,74 ( <u>CH</u> <sub>3</sub> )
	24,08 ( <u>CH</u> <sub>3</sub> )	24,17 ( <u>CH</u> <sub>3</sub> )	24,46 ( <u>CH</u> <sub>3</sub> )
	24,61 ( <u>CH</u> <sub>3</sub> )	24,72 ( <u>CH</u> <sub>3</sub> )	24,87 ( <u>CH</u> <sub>3</sub> )
	25,02 ( <u>CH</u> <sub>3</sub> )	25,29 ( <u>CH</u> <sub>3</sub> )	25,65 ( <u>CH</u> <sub>3</sub> )
	26,23 ( <u>CH</u> <sub>3</sub> )	26,40 ( <u>CH</u> <sub>3</sub> )	29,43 ( <u>CH</u> <sub>3</sub> )
	31,97 ( <u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )		34,53 ( <u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
	34,62 ( <u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )		34,78 ( <u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
	35,00 ( <u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )		110,28 ( <u>C</u> <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
	121,50 (aromat. C)		121,74 (aromat. C)
	122,33 (aromat. C)		122,56 (aromat. C)
	123,06 (aromat. C)		123,28 (aromat. C)



123,77 (aromat. C)	123,91 (aromat. C)
124,41 (aromat. C)	136,95 (aromat. C)
139,86 (aromat. C)	148,99 (aromat. C)
150,14 (aromat. C)	150,91 (aromat. C)
151,08 (aromat. C)	151,25 (aromat. C)
151,73 (aromat. C)	152,33 (aromat. C)
153,14 (aromat. C)	153,44 (aromat. C)
154,00 (aromat. C)	154,39 (aromat. C)
154,76 (aromat. C)	157,30 (aromat. C)

### 3.3.2.3 Versuchte Umsetzung mit Stannocen



Zu einer Lösung von 0,16 g (0,11 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in 20 ml Toluol wurden 0,03 g (0,11 mmol) Stannocen gegeben. Die Reaktionslösung wurde 20 Stunden auf 60 °C erwärmt, wobei sich ihre Farbe von Dunkelblau zu Rot veränderte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der rote pulverförmige Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan extrahiert. Die klare rote Lösung wurde bis zur Trockne eingengt, der rotbraune pulverförmige Rückstand in 15 ml *n*-Hexan aufgenommen und bei 5 °C zur Kristallisation gebracht. Wenige hellgelbe Nadeln konnten aufgrund ihrer Instabilität nicht in das Inertöl präpariert werden, weshalb eine Röntgenstrukturanalyse nicht möglich war.

Aus den NMR-Spektren sind folgende Signale zuzuordnen. Die Intensitäten der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind relativ zueinander angegeben.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 300,13 MHz

0,78 (d, 12 H, $^3\text{J} = 6,8$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
0,81 (d, 18 H, $^3\text{J} = 7,4$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
0,87 (d, 2 H, $^3\text{J} = 6,8$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
1,01-1,22 (m, 48 H) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
2,48-2,81 (m, 2 H) $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$
3,48 (sept, 2 H, $^3\text{J} = 6,8$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$
4,68 (sept, 1 H, $^3\text{J} = 6,4$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$
6,61-7,11 (m, 2 H) aromat. H

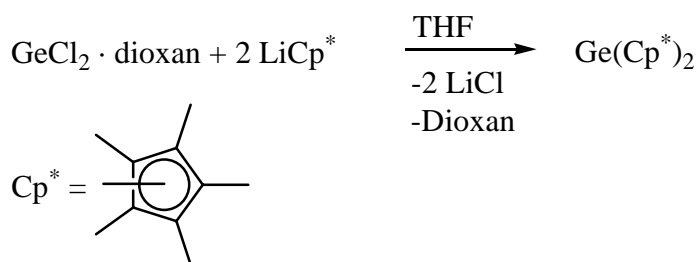
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 75,47 MHz

11,59 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	14,28 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	14,48 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )
18,90 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	19,57 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	20,79 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

22,74 ( <u>C</u> H <sub>3</sub> )	23,00 ( <u>C</u> H <sub>3</sub> )	23,89 ( <u>C</u> H <sub>3</sub> )
25,61 ( <u>C</u> H <sub>3</sub> )	27,98 ( <u>C</u> H <sub>3</sub> )	29,39 ( <u>C</u> H <sub>3</sub> )
31,92 ( <u>C</u> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )		33,47 ( <u>C</u> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
34,55 ( <u>C</u> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )		34,95 ( <u>C</u> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
36,38 ( <u>C</u> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )		41,62 ( <u>C</u> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
93,43 ( <u>C</u> <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )		136,30 (aromat. C, Tip)

<sup>119</sup>Sn-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: -741                      -1382  
186,32 MHz

### 3.3.2.4 Darstellung von Decamethylgermanocen<sup>113</sup>



Zu einer Lösung von 9,2 g (64,5 mmol) Pentamethylcyclopentadienyllithium in THF und *n*-Hexan, wurde bei -78 °C eine Lösung von 7,47 g (32,3 mmol) Germaniumdichlorid · Dioxan in 150 ml THF langsam unter ständigem Rühren getropft. Die trübe Lösung wurde anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sie hellgelb und völlig klar wurde. Nachdem die Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden waren, blieb ein Feststoffgemisch aus hellgelben langen Nadeln und pulverförmigem Lithiumchlorid zurück. Das Produkt wurde mit 200 ml *n*-Hexan extrahiert. Durch die anschließende Filtration konnte Lithiumchlorid abgetrennt werden. Nach Einengen des Filtrats auf 40 ml wurde die resultierende Lösung bei 5 °C zur Kristallisation gebracht. Die nach zwei Tagen entstandenen etwa 1,5 cm langen hellgelben Nadeln wurden noch zweimal aus *n*-Hexan kristallisiert. Es konnten 8,29 g (24,2 mmol, 75 % (Lit. 74 %<sup>113</sup>) hellgelber Nadeln isoliert werden, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten. In NMR-Spektren konnten die Signale folgendermaßen zugeordnet werden:

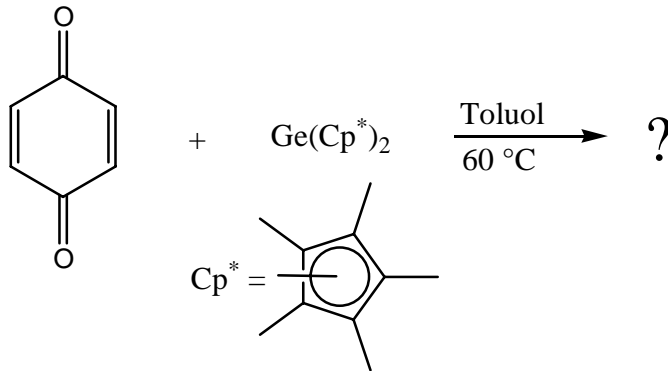
<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 1,93 (s, 30 H) CH<sub>3</sub>

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 10,17 (CH<sub>3</sub>)                      118,15 ppm (C-CH<sub>3</sub>)

Fp.: 202 °C (Lit. 90-94 °C<sup>113</sup>)

<sup>113</sup> Vgl. Lit. 52.

3.3.2.5 Versuchte Umsetzung von Decamethylgermanocen mit  
para-Benzochinon



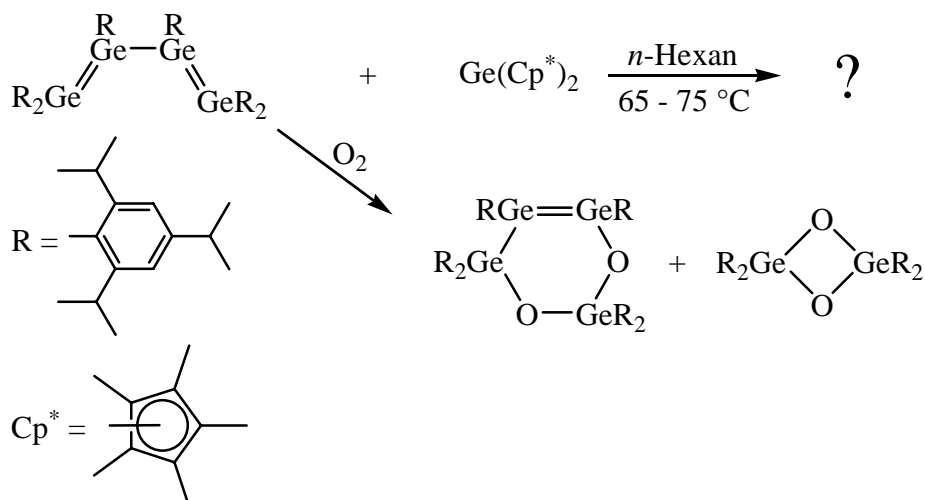
Zu einer Lösung von 0,24 g (0,70 mmol) Decamethylgermanocen in 30 ml Toluol wurden 0,08 g (0,70 mmol) *para*-Benzochinon gegeben. Die hellgelbe Reaktionslösung wurde 45 Minuten auf 60 °C erwärmt, wobei sie sich fast völlig entfärbte. Die Lösung wurde filtriert, wodurch sich von der hellgelben klaren Lösung nicht umgesetztes *para*-Benzochinon abtrennen ließ. Die Lösung wurde auf 10 ml eingengt und bei 5 °C gelagert. Es konnten keine Kristalle gewonnen werden. Deshalb wurde die Lösung eingengt, bis ein hellgelbes Pulver isoliert werden konnte. Dieses wurde kernresonanzspektroskopisch untersucht.

In den NMR-Spektren ließen sich folgende Signale ermitteln. Die Intensitäten der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind relativ zueinander angegeben.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 0,81 (d, 10 H, <sup>3</sup>J = 7,2 Hz) CH<sub>3</sub>  
 300,13 MHz  
 1,15 (d, 6 H, <sup>3</sup>J = 5,9 Hz) CH<sub>3</sub>  
 1,25 (d, 20 H, <sup>3</sup>J = 11,0 Hz) CH<sub>3</sub>  
 1,35 (d, 20 H, <sup>3</sup>J = 11,0 Hz) CH<sub>3</sub>  
 1,58 (d, 15 H, <sup>3</sup>J = 5,9 Hz) CH<sub>3</sub>  
 1,70 (m, 20 H) CH<sub>3</sub>  
 6,19 (d, 1 H, <sup>4</sup>J = 2,6 Hz) O=C-C-H  
 6,22 (d, 1 H, <sup>4</sup>J = 2,4 Hz) O=C-C-H  
 6,38 (m, 10 H) O=C-C-H  
 6,42 (d, 2 H, <sup>4</sup>J = 2,6 Hz) O=C-C-H  
 6,60 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 8,8 Hz) O=C-C-H  
 6,76 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 8,9 Hz) O=C-C-H  
 7,00 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 7,4 Hz) O=C-C-H

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 15,90 (CH<sub>3</sub>) 18,79 (CH<sub>3</sub>) 20,12 (CH<sub>3</sub>)  
 75,48 MHz  
 21,66 (CH<sub>3</sub>) 22,66 (CH<sub>3</sub>) 109,77 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)  
 110,77 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>) 114,52 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)  
 115,69 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>) 116,01 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)  
 116,21 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>) 136,56 (O=C-C)  
 138,55 (O=C-C) 139,55 (O=C-C)  
 141,31 (O=C-C) 192,04 (O=C)  
 194,24 (O=C)

### 3.3.2.6 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Decamethylgermanocen



Zu einer Lösung von 3,0 g (1,97 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)tetragermabuta-1,3-dien in *n*-Hexan wurden 0,68 g (1,97 mmol) Decamethylgermanocen gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 14 Stunden unter ständigem Rühren auf 65 °C erwärmt. Da keine Farbveränderung beobachtet werden konnte, wurde die Lösung anschließend 30 Stunden auf 75 °C erwärmt. Dabei veränderte sich ihre Farbe von Dunkelblau zu Rot. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein orangefarbenes Pulver zurück. Nach Extraktion des Feststoffs mit 20 ml *n*-Hexan wurde die rote Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und bei 5 °C gelagert. Nach etwa zwei Wochen konnten lange farblose Nadeln aus der Lösung isoliert werden, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten. Es stellte sich heraus, dass hier das Digerma-1,3-dioxetan vorlag.

Aus der Reaktionslösung konnten später wenige rote kubische Einkristalle isoliert werden, die ebenfalls röntgenographisch untersucht wurden. Diese Kristalle bestehen aus einer Verbindung, die einen Sechsring mit einer endocyclischen Ge-Ge-Doppelbindung und zwei Sauerstoffatomen enthält. Diese Kristalle sind äußerst luftempfindlich. Sie verblassen an der Luft innerhalb einer Minute, vermutlich unter Bildung des Digerma-1,3-dioxetans.

In den NMR-Spektren des farblosen Digerma-1,3-dioxetans konnten folgende Signale zugeordnet werden:

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta$ [ppm]: 300,13 MHz	1,04 (d, 48 H, $^3\text{J} = 7,0$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	1,10 (d, 12 H, $^3\text{J} = 6,5$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	1,18 (d, 6 H, $^3\text{J} = 6,7$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	1,27 (d, 18 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	2,60 (sept, 4 H, $^3\text{J} = 6,8$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$

2,94 (sept, 4 H,  $^3J = 6,8$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 3,38 (sept, 4 H,  $^3J = 6,8$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 6,80 (s, 4 H) arom. H  
 6,97 (s, 4 H) arom. H

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 23,74 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 24,09 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 24,44 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )  
 75,47 MHz 25,44 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 26,35 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 27,52 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )  
 34,38 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ) 35,23 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )  
 36,72 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ) 122,39 (aromat. C)  
 122,74 (aromat. C) 134,41 (aromat. C)  
 149,33 (aromat. C) 153,80 (aromat. C)  
 156,08 (aromat. C)

Fp: >280 °C

In den NMR-Spektren der roten Kristalle konnten folgende Signale zugeordnet werden:

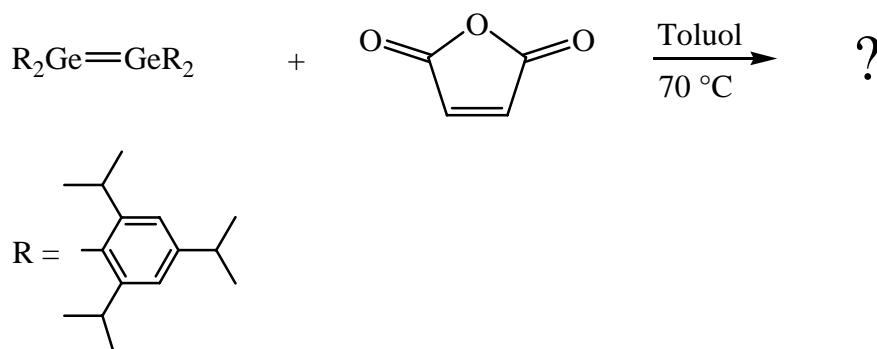
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 0,66 (d, 3 H, 6,1 Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 300,13 MHz 0,72 (d, 3 H, 6,3 Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 0,83 (d, 6 H, 6,0 Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 0,88 (d, 6 H, 6,3 Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 0,95 (d, 3 H, 6,4 Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 1,03-1,19 (m, 48 H)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 1,22 (d, 12 H, 6,4 Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 1,35 (d, 6 H, 6,7 Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 1,42 (d, 6 H, 6,2 Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 1,51 (d, 6 H, 6,4 Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 1,62 (d, 3 H, 6,4 Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 1,88 (d, 3 H, 6,8 Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 1,94 (d, 3 H, 6,6 Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 2,52-2,72 (m, 9 H)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 2,80 (sept, 3 H,  $^3J = 6,8$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 3,15 (sept, 1 H,  $^3J = 6,7$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 3,35 (sept, 1 H,  $^3J = 6,6$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 3,77 (sept, 2 H,  $^3J = 6,8$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 4,12 (sept, 2 H,  $^3J = 6,6$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 6,75-7,11 (m, 12 H) arom. H

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 11,61 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 14,30 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 14,50 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )  
 75,47 MHz 18,92 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 20,87 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 22,77 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )  
 23,01 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 24,00 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 24,16 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )  
 24,41 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 24,72 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 24,90 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )  
 25,27 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 25,62 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 26,03 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )  
 26,20 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 27,73 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 29,41 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )  
 31,94 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ) 33,60 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )  
 34,06 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ) 34,50 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )  
 34,56 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ) 34,77 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )  
 34,96 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ) 35,99 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )  
 36,40 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ) 121,49 (aromat. C)  
 121,60 (aromat. C) 121,83 (aromat. C)

122,36 (aromat. C)	122,79 (aromat. C)
123,01 (aromat. C)	123,30 (aromat. C)
123,77 (aromat. C)	123,93 (aromat. C)
149,06 (aromat. C)	151,30 (aromat. C)
151,41 (aromat. C)	151,60 (aromat. C)
151,84 (aromat. C)	153,10 (aromat. C)
153,35 (aromat. C)	153,48 (aromat. C)
153,66 (aromat. C)	154,10 (aromat. C)
154,34 (aromat. C)	154,85 (aromat. C)

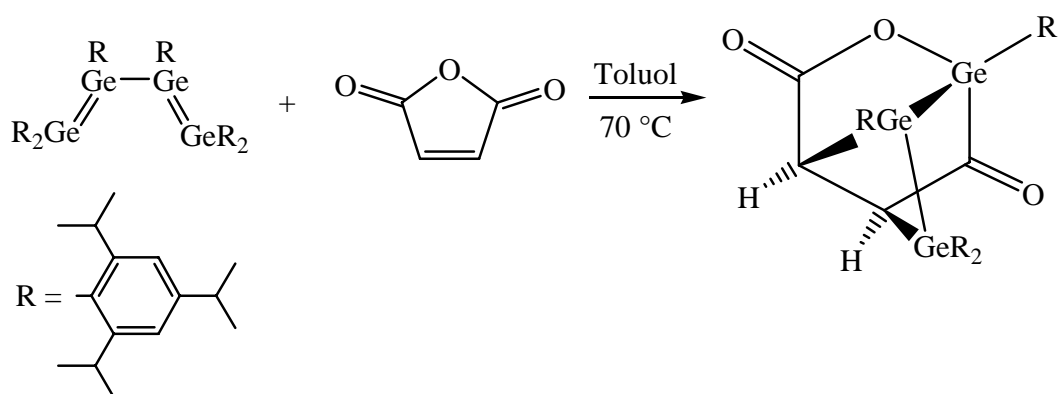
### 3.3.3 Cycloadditionen

#### 3.3.3.1 Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Maleinsäureanhydrid<sup>114</sup>



Zu einer Lösung von 0,95 g (0,99 mmol) Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen in 20 ml Toluol wurden 0,1 g (0,99 mmol) Maleinsäureanhydrid gegeben. Die gelbe Reaktionslösung wurde unter ständigem Rühren auf 70 °C erhitzt, wobei sie nach drei Stunden eine rote Farbe annahm. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der rote Rückstand mit 30 ml *n*-Pentan extrahiert. Nach dem Tausch des Lösungsmittels gegen *n*-Hexan wurde die rote Lösung bei 5 °C gelagert, es konnte jedoch außer Maleinsäureanhydrid kein weiterer Feststoff gewonnen werden.

<sup>114</sup> Vgl. Lit. 62.

3.3.3.2 Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Maleinsäureanhydrid<sup>115</sup>

Zu einer Lösung von 0,20 g (0,13 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)tetragermabuta-1,3-dien in 20 ml Toluol wurden 160 mg (1,54 mmol) Maleinsäureanhydrid gegeben. Die zunächst dunkelblaue Lösung wurde 80 Minuten unter ständigem Rühren auf 70 °C erwärmt. Dabei veränderte sich ihre Farbe zu Gelborange. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der orangefarbene Rückstand mit 30 ml *n*-Pentan extrahiert und nach dem Tausch des Lösungsmittels gegen 20 ml Methylcyclopentan bei 5 °C gelagert. Nach zwei Monaten konnten wenige hellgelbe Kristalle einer oligocyclischen Verbindung isoliert werden. Die Ausbeute war aber zu gering, um weitere Analysen durchzuführen. Es konnte aus Reproduktionsansätzen ein gelber amorpher Feststoff isoliert werden, der sich bei 163 °C zersetzte. Die Auswertung der NMR-Spektren dieses Pulvers lieferte Hinweise auf die Entstehung des Oligocyclus, es konnten folgende Signale zugeordnet werden:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]:

0,51 (d, 6 H, <sup>3</sup> J = 6,6 Hz)	<u>CH</u> <sub>3</sub>
0,96 (d, 12 H, <sup>3</sup> J = 6,6 Hz)	<u>CH</u> <sub>3</sub>
1,12-1,17 (m, 36 H)	<u>CH</u> <sub>3</sub>
1,23 (d, 12 H, <sup>3</sup> J = 6,9 Hz)	<u>CH</u> <sub>3</sub>
1,74 (d, 6 H, <sup>3</sup> J = 6,6 Hz)	<u>CH</u> <sub>3</sub>
2,70 (sept, 4 H, <sup>3</sup> J = 6,9 Hz)	<u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
2,81 (sept, 2 H, <sup>3</sup> J = 6,9 Hz)	<u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
3,19 (sept, 2 H, <sup>3</sup> J = 6,9 Hz)	<u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
3,28 (sept, 2 H, <sup>3</sup> J = 6,9 Hz)	<u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
3,35 (sept, 2 H, <sup>3</sup> J = 6,9 Hz)	<u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
4,41 (d, 1 H, <sup>3</sup> J = 10,0 Hz)	O=C- <u>CH</u>
4,53 (d, 1 H, <sup>3</sup> J = 10,0 Hz)	O=C- <u>CH</u>
6,95 (s, 1 H)	aromat. H
6,98 (s, 1 H)	aromat. H
7,02 (s, 1 H)	aromat. H
7,04 (s, 1 H)	aromat. H

<sup>115</sup> Vgl. Lit. 62.

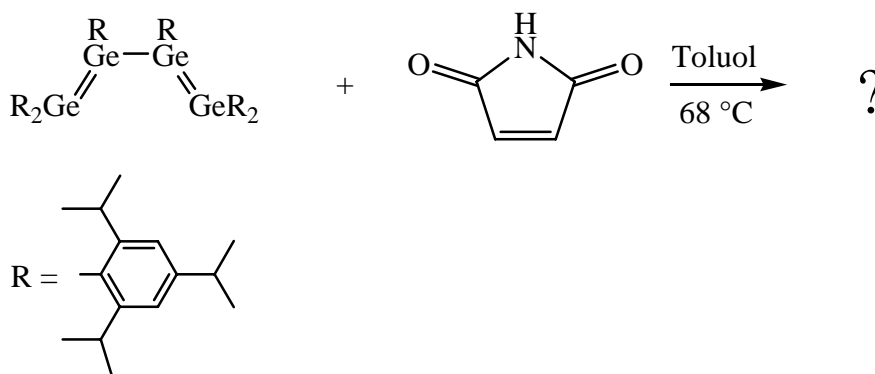
7,08 (s, 1 H) arom. H  
 7,09 (s, 1 H) arom. H  
 7,10 (s, 1 H) arom. H  
 7,17 (s, 1 H) arom. H

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]:  
 125,77 MHz

14,32 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	23,09 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	24,01 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )
24,40 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	24,89 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	26,31 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )
26,54 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	27,14 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	27,76 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )
28,03 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	29,00 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	29,60 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )
29,80 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )		30,17 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )
32,33 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )		33,33 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )
34,56 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )		34,76 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )
35,64 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )		36,05 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )
36,92 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )		65,77 ( $\text{O}=\underline{\text{C}}-\underline{\text{C}}-\text{Ge}$ )
66,08 ( $\text{O}=\underline{\text{C}}-\underline{\text{C}}-\text{Ge}$ )		122,37 (aromat. C)
123,45 (aromat. C)		123,92 (aromat. C)
129,09 (aromat. C)		130,75 (aromat. C)
134,58 (aromat. C)		151,63 (aromat. C)
154,01 (aromat. C)		154,11 (aromat. C)
154,21 (aromat. C)		154,36 (aromat. C)
155,19 (aromat. C)		167,00 ( $\text{Ge}-\underline{\text{C}}=\text{O}$ )
226,03 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}=\text{O}$ )		

Fp.: 163 °C (Zers.)

### 3.3.3.3 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Maleinsäureamid<sup>116</sup>



Zu einer Lösung von 0,10 g (0,07 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in 20 ml Toluol wurden 0,02 g (0,22 mmol) Maleinsäureamid gegeben. Die Reaktionslösung wurde 22 Stunden bei 68 °C gerührt, wobei sie sich von Dunkelblau zu Orangerot verfärbte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der orange gelbe Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan extrahiert. Nachdem das Lösungsmittel gegen Methylcyclopentan getauscht worden war, wurde die orangerote Lösung bei 5 °C gelagert. Nach acht Wochen

<sup>116</sup> Vgl. Lit. 19.



konnte sehr wenig amorpher gelber Feststoff gewonnen werden. Für eine Elementaranalyse konnte auch aus mehreren Ansätzen nicht genügend Substanz gewonnen werden.

Die Auswertung der NMR-Spektren ergab folgende Signale, die Intensitäten der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind relativ zueinander angegeben.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]:

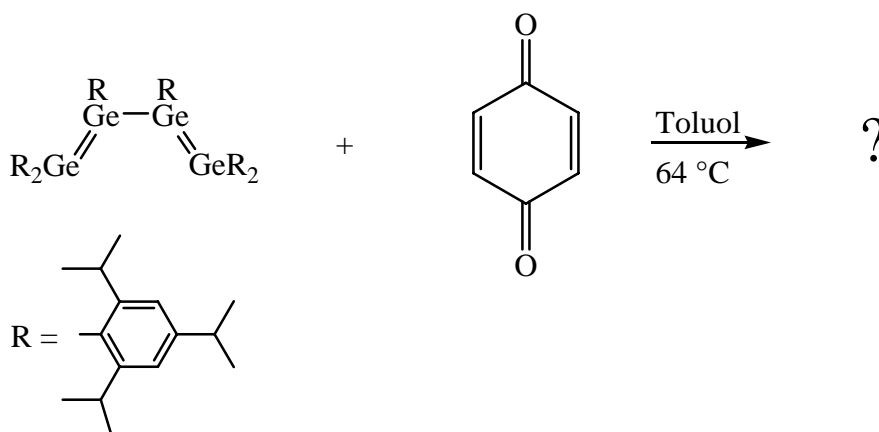
0,78 (d, 1 H, $^3\text{J} = 6,5$ Hz) $\text{CH}_3$
0,85-1,03 (m, 6 H) $\text{CH}_3$
1,05 (d, 2 H, $^3\text{J} = 6,9$ Hz) $\text{CH}_3$
1,07-1,81 (m, 48 H) $\text{CH}_3$
2,52 (sept, 2 H, $^3\text{J} = 6,3$ Hz) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
4,07 (sept, 2 H, $^3\text{J} = 6,3$ Hz) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
5,08 (sept, 4 H, $^3\text{J} = 6,4$ Hz) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
6,78-7,44 (m, 1H) aromat. H

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]:

20,92	23,36	24,05	24,44
24,70	25,63	26,32	26,53
26,66	27,12	29,60	32,80
33,43	34,55	34,74	34,84
34,98	36,83	36,92	64,34
64,67	122,32	129,08	130,76
150,80	154,32		

### 3.3.3.4 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit

#### para-Benzochinon<sup>117</sup>

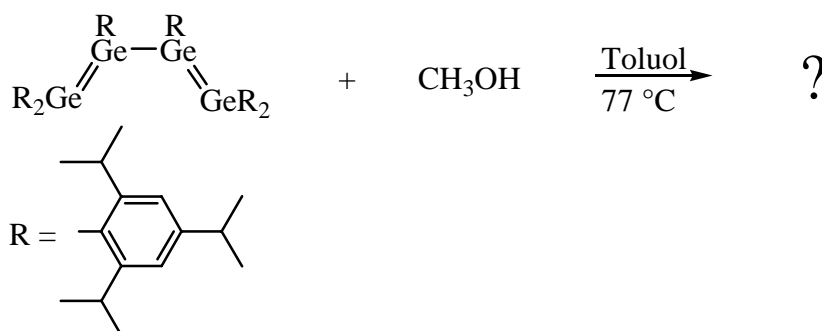


Zu einer Lösung von 0,41 g (0,27 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in 30 ml Toluol wurden 0,07 g (0,66 mmol) *para*-Benzochinon gegeben. Die dunkelblaue Lösung wurde 30 Minuten bei 64 °C gerührt, wobei eine Farbveränderung zu Orange beobachtet wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der orangefarbene Rückstand in 20 ml

<sup>117</sup> Vgl. Lit. 19.

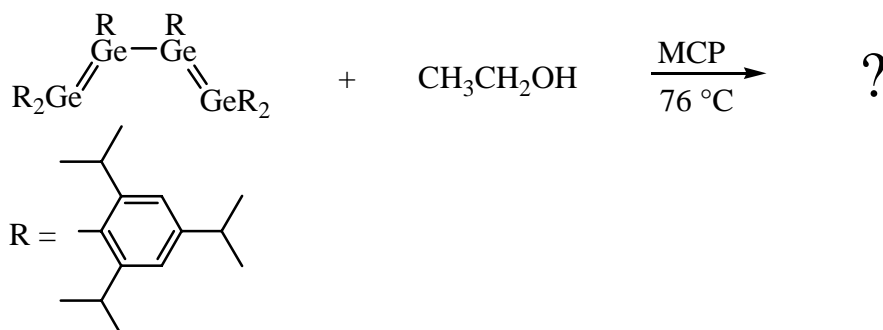
Methylcyclopentan aufgenommen und durch Filtration von nicht umgesetztem *para*-Benzochinon getrennt. Die orangefarbene Lösung wurde bei 5 °C gelagert. Nach zwei Wochen hatte sich ein braunes Öl gebildet, das sich einer Charakterisierung aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in deuterierten Lösungsmitteln entzog.

### 3.3.3.5 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Methanol<sup>118</sup>



Zu einer Lösung von 0,13 g (0,09 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in 20 ml Toluol wurde ein großer Überschuss von 0,2 ml (4,9 mmol) Methanol gespritzt. Nachdem die Lösung 50 Stunden unter ständigem Rühren auf 77 °C erwärmt worden war, hatte sie eine gelbe Farbe angenommen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der gelbe ölige Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan extrahiert und, nach einem Tausch des Lösungsmittels gegen *n*-Hexan, bei 5 °C gelagert. Es konnte kein Feststoff gewonnen werden, auch Einengen der Lösung ergab nur ein gelbes Öl, das sich einer Charakterisierung aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in deuterierten Lösungsmitteln entzog.

### 3.3.3.6 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Ethanol<sup>119</sup>



<sup>118</sup> Vgl. Lit. 61 u. 64.

<sup>119</sup> Vgl. Lit. 61.

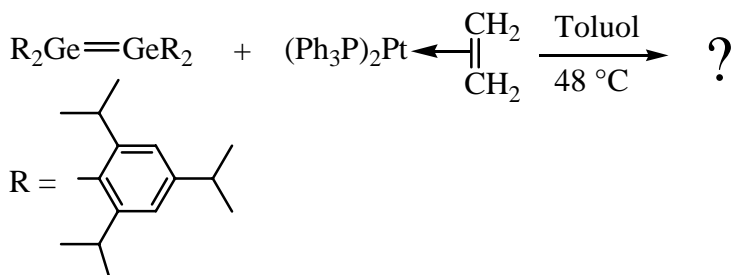
Zu einer Lösung von 0,2 g (0,13 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in 50 ml Methylcyclopentan wurden 0,2 ml (3,4 mmol) Ethanol gegeben und die dunkelblaue Lösung 150 Minuten bei 76 °C gerührt. Dabei veränderte sich ihre Farbe zu Gelborange. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand mit 30 ml *n*-Pentan extrahiert. Nachdem das Lösungsmittel gegen Methylcyclopentan getauscht worden war, wurde die gelborangefarbene Lösung bei 5 °C gelagert. Es konnte kein Feststoff gewonnen werden, auch vollständiges Trocknen führte nur zu einem gelben Öl, das in NMR-Untersuchungen folgende Signale ergab. Die Intensitäten der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind relativ zueinander angegeben.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 0,39 (s, 1 H)  
 300,13 MHz 0,36-0,94 (m, 12 H)  
 0,95 (d, 5 H, <sup>3</sup>J = 6,4 Hz)  
 1,07-1,67 (m, 72 H)  
 2,70 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J = 7,2 Hz)  
 3,83 (q, 1 H, <sup>3</sup>J = 6,8 Hz)  
 3,91 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J = 6,8 Hz)  
 4,25 (m, 2 H)  
 4,43 (s, 1 H)  
 7,00 (m, 4 H)  
 7,10 (d, 5 H, <sup>2</sup>J = 10,1 Hz)  
 7,61 (m, 1 H)

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 14,33            19,33            20,85            23,37  
 75,47 MHz 24,03            24,41            24,84            24,99  
 25,39            25,59            26,30            26,50  
 26,64            27,11            32,78            33,17  
 33,39            34,58            34,84            34,94  
 65,74            66,06            121,82            122,24  
 123,29            129,06            130,73            133,28  
 154,72

### 3.3.4 Reaktionen von Übergangsmetallverbindungen mit Germanium-Germanium-Doppelbindungen

#### 3.3.4.1 Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit dem Ethylenkomplex von Bis(triphenylphosphan)platin



Zu einer Lösung von 0,27 g (0,28 mmol) des Digermens in 25 ml Toluol wurden 0,20 g (0,26 mmol) des Platinkomplexes gegeben. Die Reaktionslösung wurde unter ständigem Rühren fünf Stunden auf 48 °C erwärmt. Dabei änderte sich ihre Farbe von Gelb zu Rot. Jeweils nach 20 Minuten wurde das Reaktionsgefäß kurz evakuiert, um abgespaltenes Ethen zu entfernen. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden war, wurde der resultierende rote pulverförmige Feststoff mit 30 ml *n*-Pentan extrahiert. Dabei löste sich ein Teil und konnte als orangefarbene Lösung von einem roten Feststoff abgetrennt werden. Der Feststoff wurde getrocknet, er konnte jedoch nicht in den verwendeten Lösungsmitteln gelöst werden. Das orangefarbene Filtrat wurde bis zur Trockne eingeeengt und, nachdem das Lösungsmittel gegen *n*-Hexan getauscht worden war, bei 5 °C gelagert. Nach einem Tag hatte sich hier roter amorpher Feststoff gebildet, der sich in allen verwendeten Lösungsmitteln als nahezu unlöslich erwies. In deuteriertem Benzol löste sich der Feststoff jedoch genügend, um <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-kernresonanzspektroskopische Untersuchungen durchführen zu können.

In den NMR-Spektren wurden folgende Signale gefunden. Die Intensitäten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind relativ zueinander angegeben.

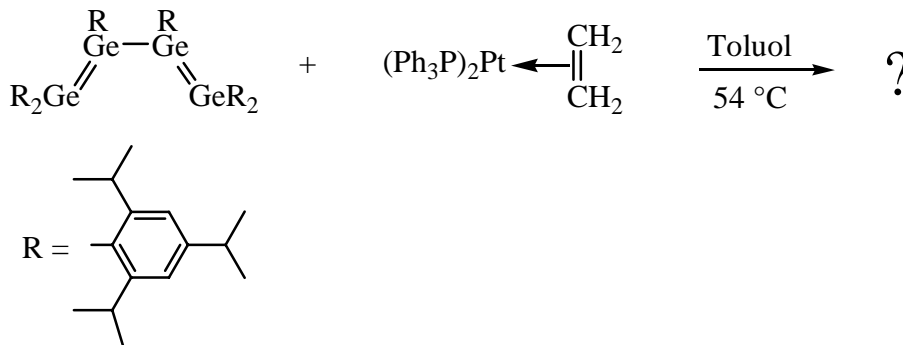
<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ [ppm]:	0,77(d, 12 H, <sup>3</sup> J = 6,6 Hz) CH <sub>3</sub>
500,13 MHz	0,80 (d, 24 H, <sup>3</sup> J = 6,5 Hz) CH <sub>3</sub>
	0,82 (d, 24 H, <sup>3</sup> J = 6,5 Hz) CH <sub>3</sub>
	0,83 (d, 22 H, <sup>3</sup> J = 7,1 Hz) CH <sub>3</sub>
	0,90 (d, 2 H, <sup>3</sup> J = 6,6 Hz) CH <sub>3</sub>
	1,02-1,28 (72 m, H) CH <sub>3</sub>
	1,30 (d, 1 H, <sup>3</sup> J = 6,6 Hz) CH <sub>3</sub>
	1,41 (t, 4 H, <sup>3</sup> J = 6,6 Hz) CH <sub>3</sub>
	1,49 (d, 1 H, <sup>3</sup> J = 6,6 Hz) CH <sub>3</sub>
	1,62 (d, 1 H, <sup>3</sup> J = 6,6 Hz) CH <sub>3</sub>

2,57-2,75 (m, 4 H)  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$   
 3,21 (q, 2 H,  $^3J = 7,1$  Hz)  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$   
 3,34 (sept, 1 H,  $^3J = 7,1$  Hz)  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$   
 3,53 (sept, 1 H,  $^3J = 7,1$  Hz)  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$   
 3,97 (sept, 1 H,  $^3J = 6,6$  Hz)  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$   
 4,15 (sept, 1 H,  $^3J = 6,6$  Hz)  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$   
 4,72 (sept, 1 H,  $^3J = 6,6$  Hz)  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$   
 6,61 (t, 1 H,  $^3J = 7,7$  Hz) (P-C $\underline{\text{H}}_5$ )  
 6,72 (t, 1 H,  $^3J = 7,7$  Hz) (P-C $\underline{\text{H}}_5$ )  
 6,78 (d, 2 H,  $^3J = 7,7$  Hz) (P-C $\underline{\text{H}}_5$ )  
 6,81 (d, 2 H,  $^3J = 8,2$  Hz) (P-C $\underline{\text{H}}_5$ )  
 6,83-6,98 (m, 8 H) aromat. H, Tip  
 7,00 (d, 1 H,  $^3J = 6,0$  Hz) (P-C $\underline{\text{H}}_5$ )  
 7,04 (d, 2 H,  $^3J = 6,0$  Hz) (P-C $\underline{\text{H}}_5$ )  
 7,14-7,17 (m, 2 H) (P-C $\underline{\text{H}}_5$ )  
 7,25 (t, 1 H,  $^3J = 8,8$  Hz) (P-C $\underline{\text{H}}_5$ )  
 7,58 (t, 1 H,  $^3J = 8,8$  Hz) (P-C $\underline{\text{H}}_5$ )  
 7,68 (d, 1 H,  $^3J = 7,1$  Hz) (P-C $\underline{\text{H}}_5$ )  
 7,70 (d, 1 H,  $^3J = 8,4$  Hz) (P-C $\underline{\text{H}}_5$ )

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]:
 

9,44 Ge-Pt-P	10,49 Ge-Pt-P
26,19	29,76
164,76	165,82

### 3.3.4.2 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit dem Ethylenkomplex von Bis(triphenylphosphan)platin

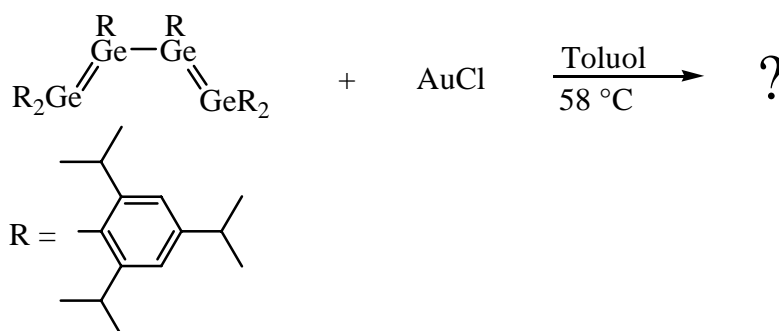


Zu einer Lösung von 0,12 g (0,08 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in 20 ml Toluol wurden 0,13 g (0,17 mmol) des Platinkomplexes gegeben. Die Reaktionslösung wurde 12,5 Stunden in mildem Vakuum auf 54 °C erwärmt, wobei sich ihre Farbe von Dunkelblau zu Orange änderte. Nach etwa fünf Minuten wurde kurz Vakuum an das Reaktionsgefäß angelegt, um abgespaltenes Ethen zu entfernen. Dies wurde jeweils alle 30 Minuten wiederholt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das resultierende orangefarbene Pulver mit 20 ml *n*-Pentan extrahiert. Durch die anschließende Filtration konnte die orangefarbene Lösung von wenig braunem

Feststoff getrennt werden. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingengt und in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die orangefarbene Lösung wurde bei 5 °C gelagert. Nach zwölf Stunden hatten sich aus der Lösung rote Feststoffteilchen abgesetzt, die sich in allen gängigen Lösungsmitteln nur schlecht lösten. In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> konnte genügend Feststoff gelöst werden, um ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erhalten zu können. Es lassen sich folgende Signale zuordnen. Die Intensitäten der Signale sind relativ zueinander angegeben.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 0,87 (d, 3 H, <sup>3</sup>J = 7,1 Hz) CH<sub>3</sub>  
 500,13 MHz 1,02-1,19 (m, 15 H) CH<sub>3</sub>  
 1,23 (d, 30 H, <sup>3</sup>J = 6,9 Hz) CH<sub>3</sub>  
 1,47 (d, 9 H, <sup>3</sup>J = 6,4 Hz) CH<sub>3</sub>  
 1,50 (d, 3 H, <sup>3</sup>J = 6,9 Hz) CH<sub>3</sub>  
 1,57 (d, 3 H, <sup>3</sup>J = 6,4 Hz) CH<sub>3</sub>  
 1,63 (d, 3 H, <sup>3</sup>J = 6,5 Hz) CH<sub>3</sub>  
 1,79 (q, 3 H, <sup>3</sup>J = 6,6 Hz) CH<sub>3</sub>  
 1,83 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 6,5 Hz) CH<sub>3</sub>  
 1,92 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 6,6 Hz) CH<sub>3</sub>  
 1,97 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 6,0 Hz) CH<sub>3</sub>  
 2,73 (sept, 6 H, <sup>3</sup>J = 6,3 Hz) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 2,81 (sept, 3 H, <sup>3</sup>J = 6,9 Hz) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 3,26 (q, 1 H, <sup>3</sup>J = 7,0 Hz) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 3,56 (t, 3 H, <sup>3</sup>J = 6,4 Hz) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 6,72-6,99 (m, 40 H) (P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und arom. H, Tip  
 7,74 (q, 4 H, <sup>3</sup>J = 7,7 Hz) (P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

### 3.3.4.3 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Gold(I)-chlorid



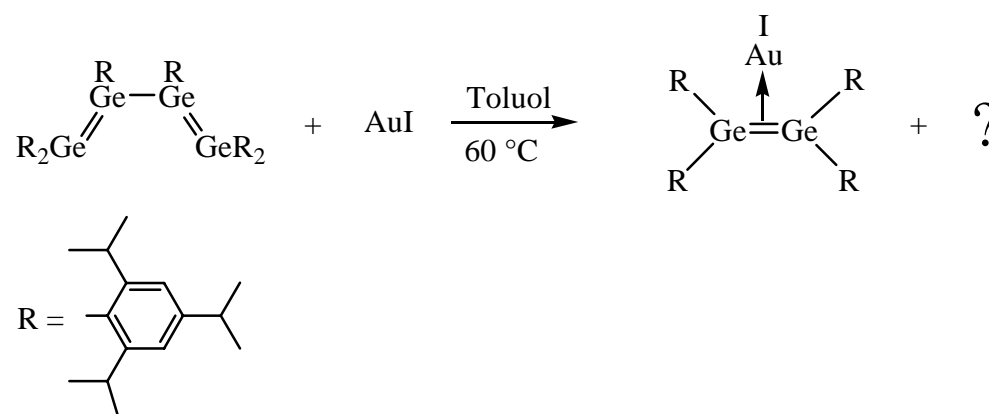
Zu einer Lösung von 0,14 g (0,09 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in 25 ml Toluol wurden 0,02 g (0,09 mmol) Gold(I)-chlorid gegeben. Die Reaktionslösung wurde unter ständigem Rühren sieben Stunden auf 58 °C erwärmt, wobei sich ihre Farbe von Blau zu Braun veränderte. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden war, wurde der dunkelbraune pulverförmige Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan extrahiert. Durch Filtration konnte eine goldgelbe Lösung von schwarzen Feststoffteilchen getrennt

werden. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingengt, der goldgelbe Rückstand in 15 ml *n*-Hexan aufgenommen und bei 5 °C gelagert. Es konnten jedoch keine Kristalle gewonnen werden. In den NMR-Spektren konnten folgende Signale zugeordnet werden. Die Intensitäten der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind relativ zueinander angegeben.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 0,47 (s, 6 H) CH<sub>3</sub>  
 300,13 MHz 0,91 (s, 6 H) CH<sub>3</sub>  
 1,08-1,15 (m, 48 H) CH<sub>3</sub>  
 1,22 (d, 12 H, <sup>3</sup>J = 6,8 Hz) CH<sub>3</sub>  
 2,80 (sept, 3 H, <sup>3</sup>J = 6,8 Hz) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 3,26 (m, 8 H) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 3,91 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J = 6,8 Hz) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 6,97 (m, 8 H) aromat. H

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 23,94 (CH<sub>3</sub>) 24,40 (CH<sub>3</sub>) 34,53 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)  
 75,47 MHz 34,76 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 122,37 (aromat. C)  
 149,08 (aromat. C)

#### 3.3.4.4 Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Gold(I)-iodid



Zu einer Lösung von 1,1 g (0,70 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in Toluol wurden 0,23 g (0,70 mmol) Gold(I)-iodid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 Stunden auf 60 °C erwärmt, wobei sich ihre Farbe von Dunkelblau zu Goldbraun veränderte. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein braunes Pulver zurück, das mit 30 ml *n*-Pentan extrahiert wurde. Bei der Filtration blieb fein verteiltes elementares Gold zurück. Das goldgelbe Filtrat wurde bis zur Trockne eingengt und die nach Zugabe von 20 ml *n*-Hexan goldbraune Lösung bei 5 °C zur Kristallisation gebracht. Nach sieben Tagen konnten 105 mg (0,09 mmol; 13,2 %) goldgelber Einkristalle des Digermen-Gold(I)- $\pi$ -Komplexes gewonnen werden, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten.

Die an Luft relativ stabilen Kristalle zersetzten sich bei 55 °C unter Abgabe von elementarem Iod.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Analysen ergaben folgende Signale:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta$ [ppm]: 500,13 MHz	0,45 (d, 6 H, $^3\text{J} = 6,0$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	0,54 (d, 3 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	0,69 (d, 3 H, $^3\text{J} = 6,0$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	0,86 (dd, 9 H, $^3\text{J} = 7,14$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	1,00 (d, 3 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	1,06 (d, 3 H, $^3\text{J} = 6,9$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	1,08 (d, 3 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	1,14 (dd, 9 H, $^3\text{J} = 7,13$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	1,23 (d, 18 H, $^3\text{J} = 7,14$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	1,28 (d, 6 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	1,38 (d, 3 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	1,55 (d, 3 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	1,73 (d, 3 H, $^3\text{J} = 6,0$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
	2,63 (sept, 2 H, $^3\text{J} = 6,8$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$
	2,70 (sept, 2 H, $^3\text{J} = 6,8$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$
	2,81 (sept, 3 H, $^3\text{J} = 6,8$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$
	3,34 (sept, 2 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$
	3,46 (sept, 1 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$
	3,95 (sept, 1 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$
	5,63 (sept, 1 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$
6,96-7,12 (m, 8 H) aromat. H	

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta$ [ppm]: 125,77 MHz	14,39 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	24,16 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	24,21 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )
	24,27 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	24,40 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	24,50 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )
	24,83 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	25,03 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	26,24 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )
	26,58 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	27,17 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	29,65 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )
	34,64 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )		34,78 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )
	37,63 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )		37,85 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )
	65,61 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )		65,94 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )
	121,74 (aromat. C)		122,30 (aromat. C)
	122,73 (aromat. C)		129,10 (aromat. C)
	130,70 (aromat. C)		133,32 (aromat. C)
	143,15 (aromat. C)		148,92 (aromat. C)
	149,95 (aromat. C)		153,17 (aromat. C)
	153,46 (aromat. C)		167,21 (aromat. C)

Fp.: 55 °C (Zers.)

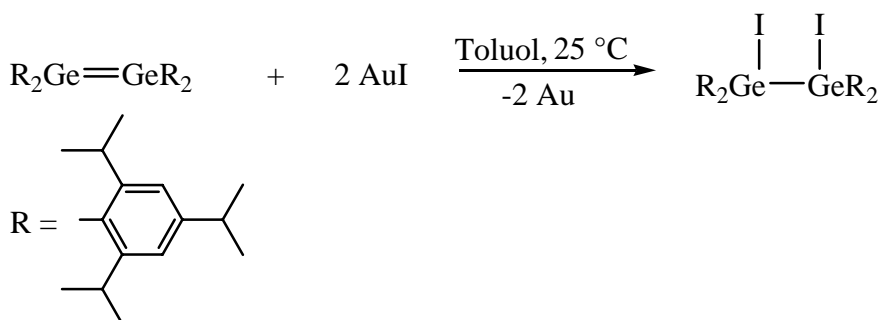
Elementaranalyse: gef. (ber.): C: 56,55 % (56,19 %)  
H: 7,48 % (7,23 %)  
I: 10,32 % (9,89 %)

Später konnten auch farblose Kristalle isoliert werden, die in Form und Farbe jenen aus der Reaktion von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Gold(I)-iodid entsprachen. Es kann daher angenommen werden, dass der zunächst



isolierte  $\pi$ -Komplex als Intermediat bei der Bildung des Tetraaryl-1,2-diioddigermans fungiert.

### 3.3.4.5 Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Gold(I)-iodid



Zu einer Lösung von 1,08 g (1,1 mmol) Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen in 20 ml Toluol wurden 0,37 g (1,1 mmol) Gold(I)-iodid gegeben. Es konnte sofort eine Farbänderung von Gelb zu Dunkelbraun beobachtet werden. Außerdem waren schwarze und tiefpurpurfarbene Feststoffteilchen in der Lösung erkennbar. Nachdem die Lösung 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der schwarze Rückstand wurde mit 50 ml *n*-Pentan extrahiert. Bei der Filtration ließ sich eine gelbe Lösung von elementarem Gold trennen. Nach Ersetzen des Lösungsmittels durch *n*-Hexan wurde die gelbe Lösung bei 5 °C gelagert. Nach zehn Tagen konnten farblose Einkristalle gewonnen werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Es konnten 0,55 g (0,44 mmol; 40 %) Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,2-diioddigerman isoliert werden, die bei 152 °C schmolzen und sich bei 275 °C unter Abgabe von Iod und der organischen Bestandteile zersetzten. Die thermische Analyse ergab, dass bei 152 °C ein endothermer Effekt auftrat, der ohne Masseverlust der Probe verlief. Bei 275 °C konnte ein weiterer endothermer Effekt beobachtet werden, der von einem Masseverlust von 91,6 % begleitet wird. Der schwarze Rückstand von 8,4 % entspricht in etwa dem Germanium-Gehalt (ber. 11,98 %) der Verbindung.

In den NMR-Spektren konnten folgende Signale zugeordnet werden:

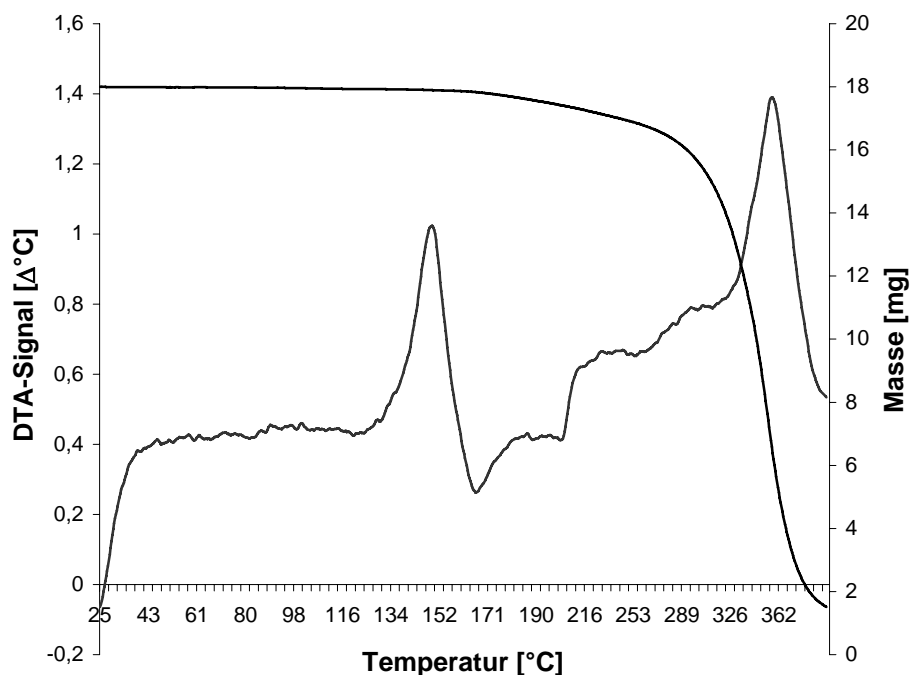
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta$ [ppm]: 300,13 MHz	0,19 (d, 4 H, $^3\text{J} = 6,5$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$
	0,28 (s, 16 H) $\underline{\text{CH}}_3$
	0,34 (d, 2 H, $^3\text{J} = 6,5$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$
	0,56 (d, 2 H, $^3\text{J} = 6,5$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$
	0,61 (d, 4 H $^3\text{J} = 6,5$ Hz) $\underline{\text{CH}}_3$
	1,08-1,46 (m, 24 H) $\underline{\text{CH}}_3$

1,60 (d, 12 H,  $^3J = 6,5$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 1,67 (d, 6 H,  $^3J = 6,2$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 1,79 (s, 2 H)  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$   
 2,66 (m, 4 H)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 3,24 (sept, 2 H,  $^3J = 6,2$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 3,64 (sept, 2 H,  $^3J = 6,4$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 3,76 (sept, 2 H,  $^3J = 6,4$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 3,97 (sept, 2 H,  $^3J = 6,4$  Hz)  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   
 6,92-7,10 (m, 8 H) arom. H

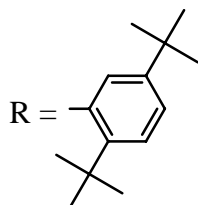
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 23,33 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 23,75 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 23,94 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )  
 75,47 MHz 24,10 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 24,49 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 24,64 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )  
 25,05 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 25,27 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 26,02 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )  
 26,23 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 26,46 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) 29,41 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )  
 34,18 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ) 34,47 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )  
 34,56 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ) 35,37 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )  
 36,88 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ) 37,05 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )  
 121,75 (aromat. C) 122,35 (aromat. C)  
 122,59 (aromat. C) 124,44 (aromat. C)  
 136,93 (aromat. C) 139,87 (aromat. C)  
 150,98 (aromat. C) 151,14 (aromat. C)  
 151,75 (aromat. C) 152,35 (aromat. C)  
 154,03 (aromat. C) 157,31 (aromat. C)

Fp.: 152 °C, Zers. bei 275 °C

Elementaranalyse: gef. (ber.): C: 58,57 % (59,44 %)  
 H: 7,81 % (7,65 %)  
 I: 20,41 % (20,93 %)

Ergebnisse der thermischen Analyse von  $\text{Ge}_2\text{I}_2\text{Tip}_4$ 

### 3.3.4.6 Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)digermen mit Gold(I)-iodid



Zu einer Lösung von 0,1 g (0,11 mmol) Tetrakis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)digermen in 15 ml Toluol wurden unter Kühlung auf  $-110\text{ }^\circ\text{C}$  0,04 g (0,12 mmol) Gold(I)-iodid, aufgeschlämmt in 5 ml Toluol, gegeben. Beim langsamen Erwärmen der Lösung war bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  ein Farbwechsel von Rot zu Hellgelb zu beobachten. Elementares Gold fiel fein verteilt aus der Reaktionslösung aus. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der braune Rückstand mit 15 ml *n*-Pentan extrahiert. Das fast farblose Filtrat wurde bis zur Trockne eingengt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die hellgelbe Lösung wurde bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Es konnten keine Kristalle gewonnen werden. Vollständiges Einengen der Lösung ergab einen hellgelben Feststoff, der

kernresonanzspektroskopisch untersucht wurde. In den NMR-Spektren lassen sich folgende Signale zuordnen. Die Intensitäten der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind relativ zueinander angegeben.

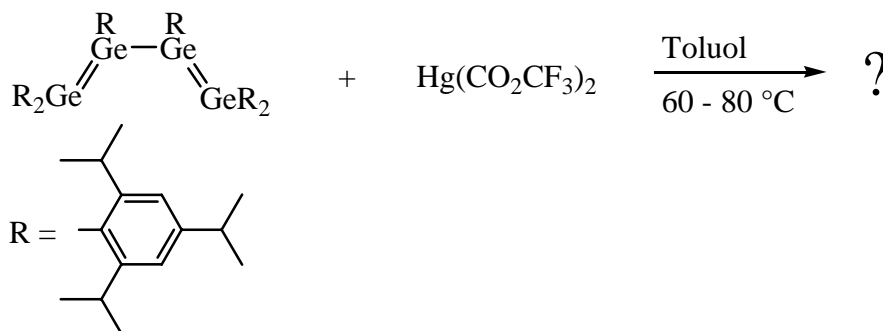
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]:

0,83 (d, 8 H, $^3\text{J} = 7,7$ Hz) $\text{CH}_3$
0,87 (d, 8 H, $^3\text{J} = 7,1$ Hz) $\text{CH}_3$
0,96 (d, 4 H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz) $\text{CH}_3$
1,03-1,07 (m, 16 H) $\text{CH}_3$
1,15 (d, 4 H, $^3\text{J} = 8,8$ Hz) $\text{CH}_3$
1,18 (s, 2 H) $\text{CH}_3$
1,23-1,58 (m, 57 H) $\text{CH}_3$
6,95-7,59 (m, 8 H) arom. H
7,97 (d, 1 H, $^4\text{J} = 2,2$ Hz) arom. H
8,14 (d, 1 H, $^4\text{J} = 2,2$ Hz) arom. H
8,16 (d, 1 H, $^4\text{J} = 2,2$ Hz) arom. H
8,38 (d, 1 H, $^4\text{J} = 1,7$ Hz) arom. H
8,64 (d, 1 H, $^4\text{J} = 2,2$ Hz) arom. H
8,66 (d, 1 H, $^4\text{J} = 2,2$ Hz) arom. H

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]:

14,33	18,94	22,79	23,02
125,78 MHz	25,62	29,41	31,09
	31,30	31,61	31,39
	31,57	31,60	31,66
	32,71	33,06	33,55
	36,40	37,94	41,66
	66,03	125,22	126,11
	126,81	127,16	127,39
	128,50	129,08	129,42
	133,30	134,05	136,35
	147,52	148,04	148,79
	167,39		152,04

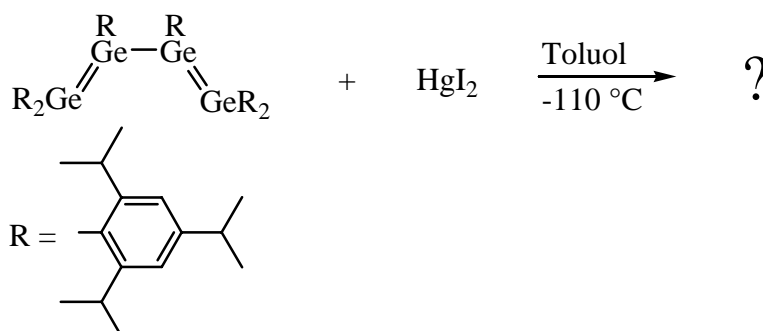
### 3.3.4.7 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Quecksilber(II)-trifluoracetat



Zu einer Lösung von 0,26 g (0,17 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in 20 ml Toluol wurden 0,07g (0,17 mmol) Quecksilber(II)-trifluoracetat gegeben. Die Reaktionslösung wurde 45 Minuten

auf 80 °C erwärmt, wobei sich ihre Farbe von Blau zu Braun veränderte. Anschließendes vierstündiges Rühren bei 60 °C führte zu einer erneuten Farbveränderung zu Orange. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden war, blieb ein gelbes Pulver, mit wenig elementarem Quecksilber durchsetzt, zurück, das mit 20 ml *n*-Pentan extrahiert wurde. Bei der anschließenden Filtration blieb das Quecksilber zurück, und ein gelbes Filtrat konnte gewonnen werden. Ersetzen des Lösungsmittels durch *n*-Hexan führte zu einer gelben Lösung, aus der nach vier Tagen bei 5 °C einige gelbe Kristalle gewonnen werden konnten, die sich jedoch nicht zur Röntgenstrukturanalyse eigneten. Auch war die Ausbeute zu gering, um NMR-spektroskopische Analysen durchführen zu können. Nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur zersetzten sich die wenigen Feststoffteilchen. Elementares Quecksilber fiel aus, und die Lösung wurde völlig klar.

#### 3.3.4.8 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Quecksilber(II)-iodid



Zu 0,06 g (0,13 mmol) Quecksilber(II)-iodid wurde unter ständigem Rühren bei -110 °C langsam eine Lösung von 0,22 g (0,15 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)tetragermabuta-1,3-dien in 18 ml Toluol getropft. Beim langsamen Erwärmen der Lösung war bei -70 °C eine Farbveränderung von Blau zu Braun zu beobachten. Bei -30 °C hatte die gesamte Lösung nach zehn Stunden eine orange-gelbe Farbe angenommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der orangefarbene Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert. Bei der anschließenden Filtration konnte die orangefarbene Lösung von elementarem Quecksilber getrennt werden. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der orangefarbene Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und bei -20 °C gelagert. Es fiel nach fünf Tagen ein gelbes Pulver aus, das sich in allen gängigen Lösungsmitteln kaum löste. NMR-Spektren konnten jedoch aufgenommen

werden. Im NMR-Röhrchen bildeten sich nach einigen Tagen rote Kristalle von Quecksilber(II)-iodid. Nach einigen Tagen hatte sich auch das restliche Pulver bei  $-20\text{ °C}$  unter Abgabe von rotem Quecksilber(II)-iodid und metallischem Quecksilber zersetzt.

In den NMR-Spektren konnten folgende Signale zugeordnet werden. Die Intensitäten der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind relativ zueinander angegeben.

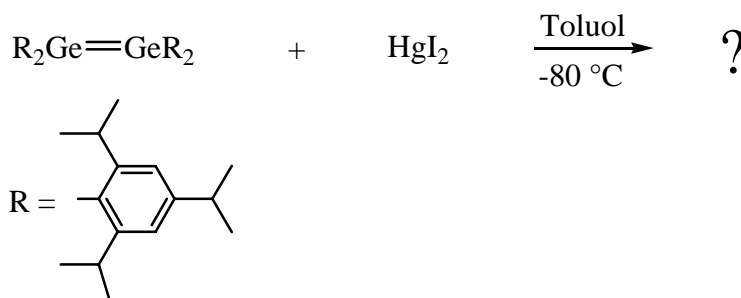
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 300,13 MHz

0,39 (s, 3 H) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
0,48 (s, 3 H) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
0,85 (d, 6 H, $^3\text{J} = 6,4\text{ Hz}$ ) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
0,87 (d, 6 H, $^3\text{J} = 6,4\text{ Hz}$ ) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
1,08-1,29 (m, 12 H) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
1,44 (s, 5 H) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
2,10 (s, 1 H) $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
2,65 (sept, 1 H, $^3\text{J} = 6,8\text{ Hz}$ ) $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$
3,25 (q, 3 H, $^3\text{J} = 7,0\text{ Hz}$ ) $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$
3,99 (sept, 2 H, $^3\text{J} = 6,5\text{ Hz}$ ) $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$
6,95 (m, 4 H) arom. H

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 75,47 MHz

14,28 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	18,90 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	22,74 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )
22,99 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	23,99 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	24,39 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )
24,64 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	24,97 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	25,29 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )
25,60 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	26,29 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	27,97 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )
29,38 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	31,91 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	34,46 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )
34,75 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )		34,94 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )
35,39 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )		35,62 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )
36,36 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )		37,56 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )
122,36 (aromat. C)		122,65 (aromat. C)
123,00 (aromat. C)		124,44 (aromat. C)
149,08 (aromat. C)		150,69 (aromat. C)
151,62 (aromat. C)		152,75 (aromat. C)
153,15 (aromat. C)		153,74 (aromat. C)
154,02 (aromat. C)		

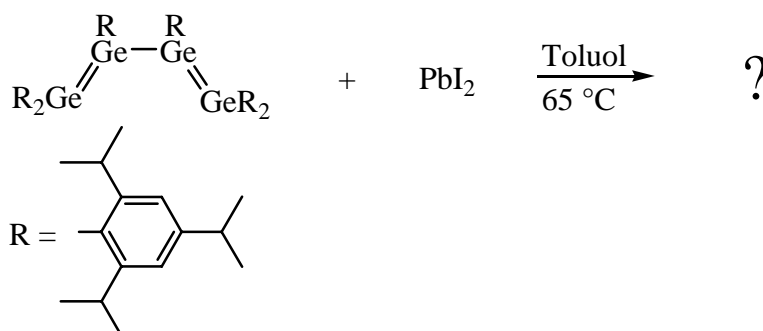
### 3.3.4.9 Versuchte Umsetzung von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen mit Quecksilber(II)-iodid



Zu 0,09 g (0,20 mmol) Quecksilber(II)-iodid wurden bei  $-80\text{ °C}$  langsam 0,19 g (0,20 mmol) Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)digermen in 30 ml Toluol unter

ständigem Rühren getropft. Nachdem sich die Reaktionslösung langsam auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt hatte, löste sich das rote Quecksilber(II)-iodid langsam auf, und die gelbe Lösung wurde heller. Nachdem die Lösung filtriert und dadurch von Resten des Quecksilber(II)-iodids sowie von wenig elementarem Quecksilber getrennt worden war, wurde die klare gelbe Lösung bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Nach wenigen Tagen bildeten sich elementares Quecksilber und Quecksilber(II)-iodid, und die Lösung entfärbte sich.

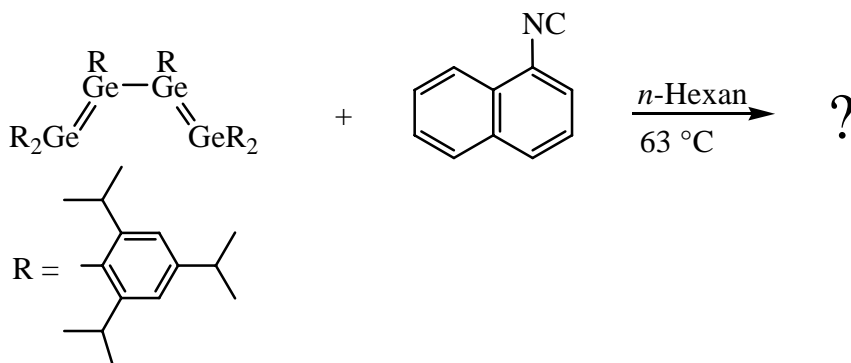
### 3.3.4.10 Versuchte Umsetzung des Tetragermabutadiens mit Blei(II)-iodid



Zu einer Lösung von 0,14 g (0,1 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in 20 ml Toluol wurden 0,08 g (0,2 mmol) Blei(II)-iodid gegeben und die Reaktionslösung unter ständigem Rühren zehn Stunden auf  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Dabei konnte eine Farbveränderung von Dunkelblau zu Braun beobachtet werden. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und das braune Pulver mit 20 ml *n*-Pentan extrahiert. Durch die anschließende Filtration konnte eine klare orangefarbene Lösung von dunklen Feststoffteilchen getrennt werden. Die Lösung wurde bis zur Trockne eingeeengt und das orangefarbene leicht ölige Pulver in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die orangefarbene Lösung wurde bei  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Es konnte kein Feststoff isoliert werden. In NMR-Spektren konnten keine aussagekräftigen Signale zugeordnet werden.

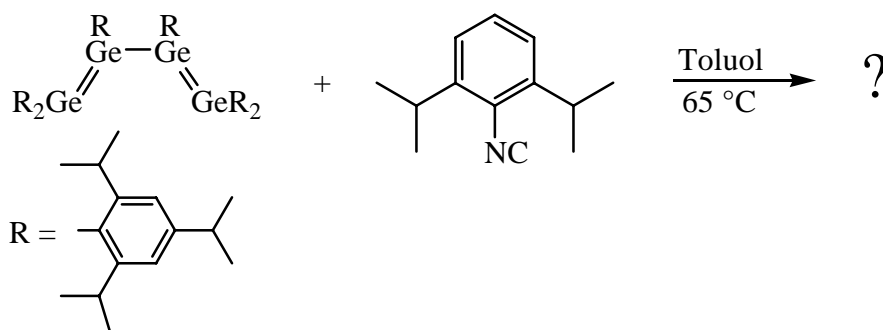
### 3.3.5 Umsetzungen des Tetragermabutadiens mit Carbenen und Carbenanaloga

#### 3.3.5.1 Versuchte Umsetzung mit $\alpha$ -Naphthylisonitril



Zu einer Lösung von 0,06 g (0,04 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in 20 ml *n*-Hexan wurden 0,01 g (0,07 mmol)  $\alpha$ -Naphthylisonitril gegeben und die Reaktionslösung zwei Stunden bei 63 °C gerührt, wodurch sich ihre Farbe von Dunkelblau zu Rot änderte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der rote Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde gegen 15 ml Methylcyclopentan getauscht und die rote Lösung bei 5 °C gelagert. Es konnte nach drei Wochen roter öliges Feststoff gewonnen werden. Dieser löste sich nur wenig in deuteriertem Benzol oder Toluol. Deshalb konnten keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten werden.

#### 3.3.5.2 Versuchte Umsetzung mit 2,6-Diisopropylphenylisonitril

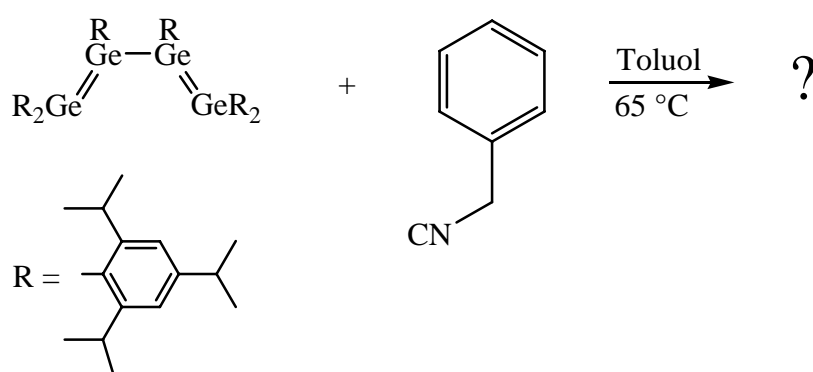


Zu einer Lösung von 0,48 g (0,32 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in 30 ml Toluol wurden 0,06 g (0,32 mmol) 2,6-Diisopropylphenylisonitril gegeben. Die Reaktionslösung wurde unter ständigem Rühren 4,5 Stunden auf 65 °C erwärmt, wobei sich ihre Farbe von



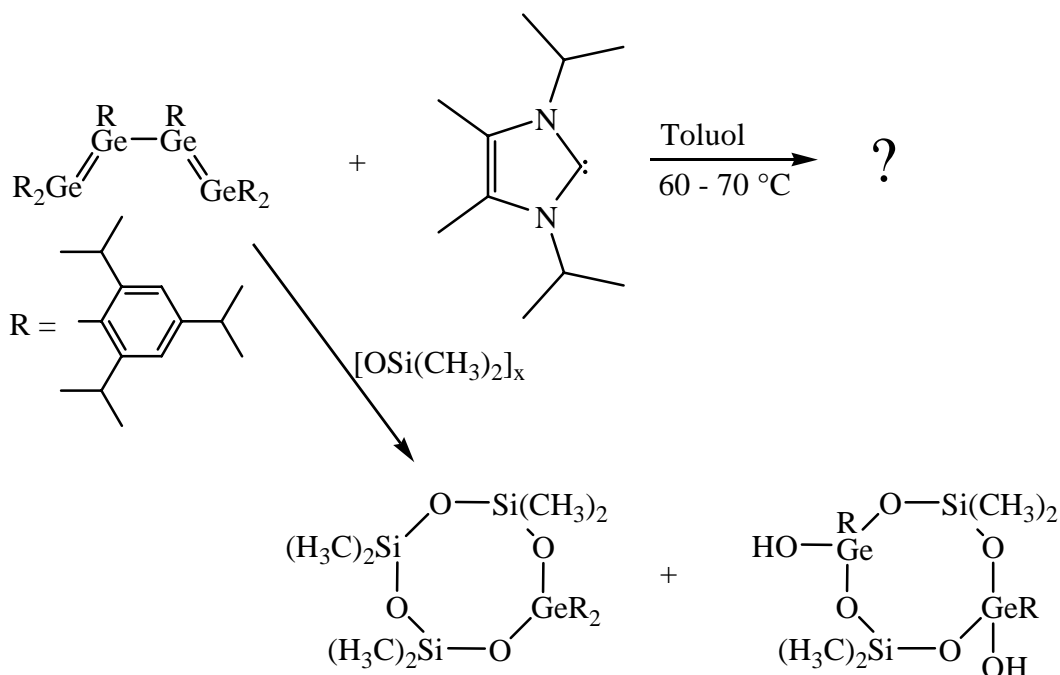
Dunkelblau zu Rot änderte. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden war, wurde der rote ölige Feststoff mit 30 ml *n*-Pentan extrahiert. Die erhaltene Lösung wurde bis zur Trockne eingengt und der rote ölige Rückstand in 15 ml *n*-Hexan aufgenommen. Kristallisationsversuche bei 5 °C blieben ohne Ergebnis. Auch vollständiges Trocknen im Vakuum führte nur zu einem Öl, das sich wie bei der zuvor beschriebenen Umsetzung mit  $\alpha$ -Naphthylisonitril nicht genügend in deuteriertem Benzol und Toluol löste, um aussagekräftige NMR-Spektren zu erhalten.

### 3.3.5.3 Versuchte Umsetzung mit Benzylisonitril



Zu einer Lösung von 0,53 g (0,35 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in 25 ml Toluol wurden langsam 0,04 g (0,35 mmol) Benzylisonitril in 5 ml Toluol getropft. Die Reaktionslösung wurde unter ständigem Rühren 75 Minuten auf 65 °C erwärmt, wobei sich ihre Farbe von Dunkelblau zu Rot veränderte. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden war, wurde der rote ölige Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan extrahiert. Die rote ölige Lösung wurde eingengt und das resultierende Öl in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Kristallisationsversuche bei 5 °C blieben ohne Ergebnis. Es konnte kein Feststoff gewonnen werden. Vollständiges Trocknen führte zu einem roten Öl, das sich zu wenig in deuteriertem Benzol und Toluol löste, um aussagekräftige NMR-Spektren gewinnen zu können.

## 3.3.5.4 Versuchte Umsetzung mit

1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden

Zu einer Lösung von 0,19 g (0,13 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in 30 ml Toluol wurden 0,04 g (0,14 mmol) 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden gegeben. Die dunkelblaue Reaktionslösung wurde zunächst sechs Stunden auf 60 °C erhitzt. Da keine Farbveränderung beobachtet werden konnte, wurde die Lösung anschließend 70 Minuten auf 70 °C erhitzt, was zu einer Farbveränderung zu Hellorange führte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der orangefarbene Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan extrahiert. Kristallisationsversuche bei -20 °C ergaben Reaktionsprodukte von Silicon-Schliff fett mit Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)tetragermabuta-1,3-dien. Das Carben lag unreactiert in diesen Kristallen vor.

In den NMR-Spektren konnten folgende Signale zugeordnet werden<sup>120</sup>. Die Intensitäten der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind relativ zueinander angegeben.

<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ [ppm]:	0,81-1,20 (m, 18 H) <u>CH</u> <sub>3</sub>
300,13 MHz	1,23 (d, 18 H, <sup>3</sup> J = 7,1 Hz) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	1,30 (s, 3 H) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	1,44 (d, 36 H, <sup>3</sup> J = 6,7 Hz) N-CH- <u>CH</u> <sub>3</sub>
	1,52 (s, 3 H) <u>CH</u> <sub>3</sub>
	1,64 (s, 9 H) C=C- <u>CH</u> <sub>3</sub>

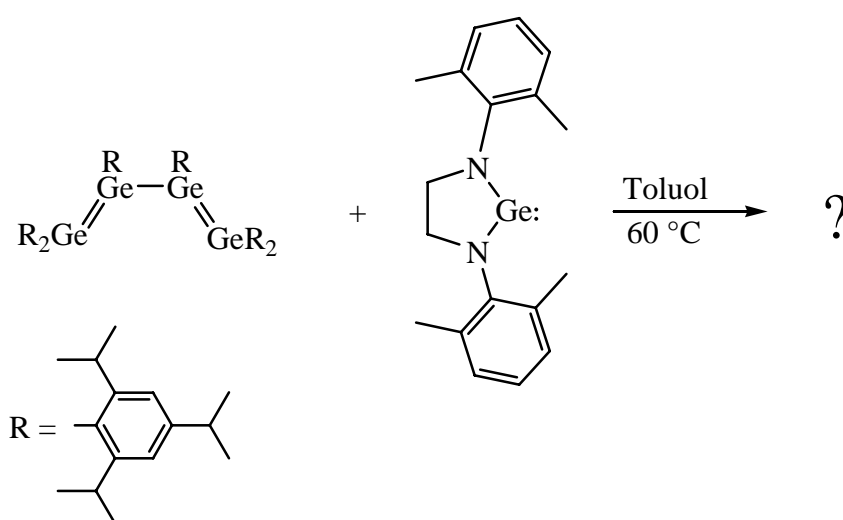
<sup>120</sup> Vgl. Lit. 59.

1,74 (s, 9 H) C=C-CH<sub>3</sub>  
 1,98 (s, 2 H) CH<sub>3</sub>  
 2,05 (s, 3 H) CH<sub>3</sub>  
 2,33 (s, 1 H) CH<sub>3</sub>  
 2,43 (s, 1 H) CH<sub>3</sub>  
 3,21 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J = 6,6 Hz) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 3,38 (sept, 3 H, <sup>3</sup>J = 6,7 Hz) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 3,62 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J = 6,2 Hz) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 3,89 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J = 6,6 Hz) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 4,10 (sept, 6 H, <sup>3</sup>J = 6,7 Hz) N-C-H  
 4,31 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J = 6,8 Hz) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 5,12 (q, 1 H, <sup>3</sup>J = 6,9 Hz)  
 7,08 (s, 1 H) arom. H  
 8,11 (s, 1 H) arom. H  
 8,32 (s, 1 H) arom. H  
 8,39 (s, 1 H) arom. H  
 9,60 (s, 1 H) arom. H

<sup>13</sup> C-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ [ppm]: 75,47 MHz	11,95	15,40	17,72	20,05
	20,49	21,05	22,42	22,84
	23,33	23,45	23,61	23,92
	24,38	24,67	25,05	26,52
	40,08	41,08	41,23	44,85
	50,56	50,77	51,76	53,76
	58,91	100,95	122,35	125,10
	136,11	161,06	162,26	165,23
	167,65	168,84		

### 3.3.5.5 Versuchte Umsetzung mit

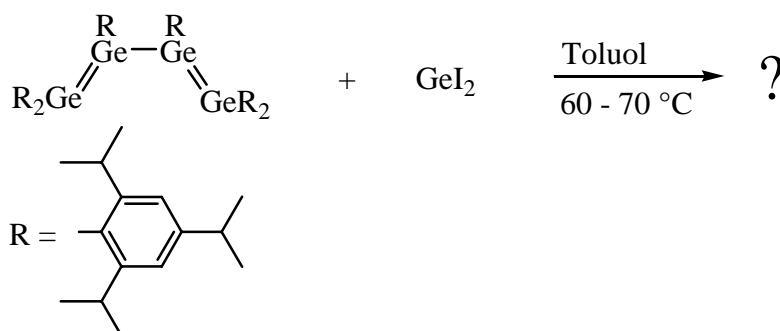
#### 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)imidazol-2-germylen



Zu einer Lösung von 0,41 g (0,27 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in 30 ml Toluol wurden 0,09 g (0,26 mmol) des gesättigten cyclischen Germylens gegeben. Die Lösung wurde 38 Stunden auf

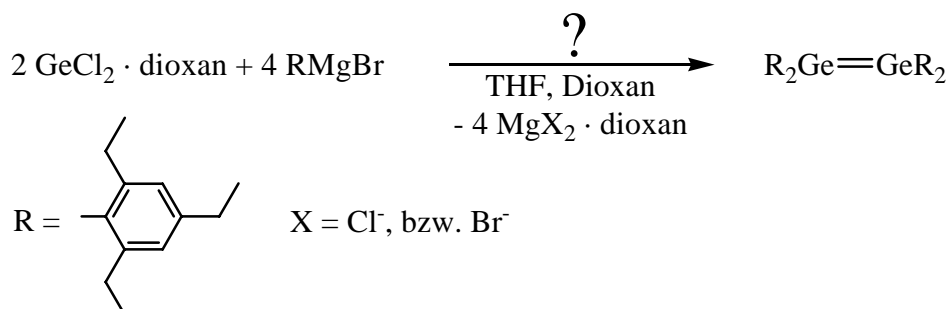
60 °C erwärmt, wodurch sich ihre Farbe von Dunkelblau zu Rot änderte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der rote pulverförmige Rückstand wurde mit 20 ml *n*-Pentan extrahiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel gegen 15 ml *n*-Hexan getauscht. Die rote Lösung wurde bei 5 °C gelagert, es konnte jedoch kein Feststoff isoliert werden. Auch können aus den NMR-Spektren aufgrund von unübersichtlichen Signalhäufungen keine Rückschlüsse auf mögliche Produkte gezogen werden.

### 3.3.5.6 Versuchte Umsetzung mit Germanium(II)-iodid



Zu einer Lösung von 0,12 g (0,08 mmol) Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)-tetragermabuta-1,3-dien in Toluol wurden 0,04 g (0,13 mmol) Germanium(II)-iodid gegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend für vier Stunden auf 60 °C erwärmt, ohne dass eine Reaktion beobachtet werden konnte. Anschließendes Erwärmen auf 70 °C, führte nach 30 Minuten zu einer Farbveränderung der Lösung von Dunkelblau zu Rot. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das resultierende rote Pulver mit 20 ml *n*-Pentan extrahiert. Die orangefarbene Lösung, die durch Filtration erhalten worden war, wurde bis zur Trockne eingengt, der orangegelbe Rückstand in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und bei 5 °C gelagert. Es konnte kein Feststoff gewonnen werden. In kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen konnten außer Lösungsmittelsignalen keine weiteren Signale zugeordnet werden.

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



Zu einer frisch hergestellten Lösung von 4,3 g (16,3 mmol) 2,4,6-Triethylphenylmagnesiumbromid in 25 ml THF wurde unter Kühlung auf  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  langsam eine Lösung von 1,85 g (8,1 mmol) Germaniumdichlorid · Dioxan in 10 ml THF und 5 ml Dioxan getropft. Die Lösung nahm eine hellgelbe Farbe an. Beim langsamen Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die gelbe Farbe intensiver. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur hatte sich die Farbe der Lösung nicht mehr verändert. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 35 ml *n*-Hexan extrahiert und die gelbe Lösung auf 15 ml eingengt. Sie wurde bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Es konnten keine Einkristalle der Verbindung isoliert werden. Die NMR-Spektren des gelben amorphen Feststoffs sprachen für das Vorliegen gebundener Triethylphenylgruppen. Die Signale in den NMR-Spektren konnten folgendermaßen zugeordnet werden:

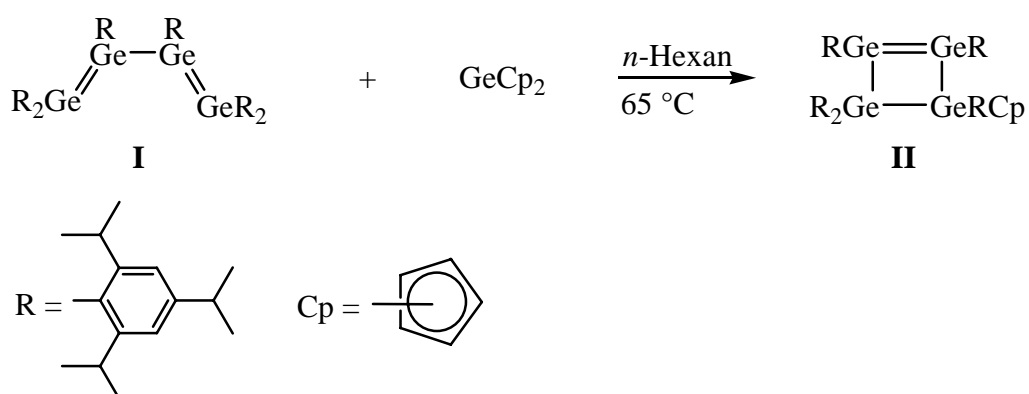
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 0,83-1,10 (m, 12 H)  $\text{CH}_3$   
500,13 MHz 1,11 (t, 6 H,  $^3\text{J} = 7,6\text{ Hz}$ )  $\text{CH}_3$   
1,16 (t, 6 H,  $^3\text{J} = 7,5\text{ Hz}$ )  $\text{CH}_3$   
1,21 (t, 6 H,  $^3\text{J} = 7,6\text{ Hz}$ )  $\text{CH}_3$   
1,24-1,38 (m, 6 H)  $\text{CH}_3$   
2,35 (m, 6 H)  $\text{CH}_2$   
2,46 (q, 4 H,  $^3\text{J} = 7,6\text{ Hz}$ )  $\text{CH}_2$   
2,52 (q, 4 H,  $^3\text{J} = 7,7\text{ Hz}$ )  $\text{CH}_2$   
2,58 (q, 4 H,  $^3\text{J} = 7,6\text{ Hz}$ )  $\text{CH}_2$   
3,02 (m, 6 H)  $\text{CH}_2$   
6,71-6,92 (m, 8 H) arom. H

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 15,30 ( $\text{CH}_3$ ) 15,44 ( $\text{CH}_3$ ) 14,49 ( $\text{CH}_3$ )  
125,78 MHz 16,06 ( $\text{CH}_3$ ) 16,12 ( $\text{CH}_3$ ) 16,90 ( $\text{CH}_3$ )  
28,78 ( $\text{CH}_2$ ) 28,87 ( $\text{CH}_2$ ) 28,92 ( $\text{CH}_2$ )  
28,99 ( $\text{CH}_2$ ) 29,28 ( $\text{CH}_2$ ) 29,38 ( $\text{CH}_2$ )  
124,95 (aromat. C) 125,20 (aromat. C)  
125,29 (aromat. C) 125,63 (aromat. C)  
129,27 (aromat. C) 144,38 (aromat. C)

## 4 Zusammenfassung

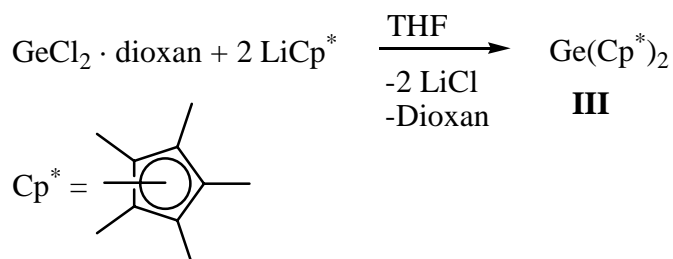
Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)tetragermabut-1,3-dien **I** das erste und bisher einzige Molekül mit konjugierten Germanium-Germanium-Doppelbindungen, wurde 2000 von H. Schäfer aus unserem Arbeitskreis über eine mehrstufige, in geringen Ausbeuten ablaufende, Synthese erhalten und vollständig charakterisiert. Drei Jahre später gelang A. Schäfer und Ramaker die simple Eintopfsynthese dieses Moleküls, die erste Einblicke in sein Reaktionsverhalten ermöglichte. Diese ergaben, dass, abhängig von den Reaktionspartnern und den gewählten Bedingungen, sowohl Folgeprodukte mit einer intakten Ge<sub>4</sub>-Kette, als auch Moleküle mit Ge<sub>3</sub>-, Ge<sub>2</sub>- oder Ge-Fragmenten resultierten.

Um weitere Informationen über die Reaktivität des Tetragermabutadiens zu erhalten, wurde zunächst sein thermisches Verhalten untersucht. Dabei zeigte sich, dass ab 65 °C die Zersetzung des Moleküls vermutlich über die primär ablaufende Abspaltung von Germylenen beginnt. Diese Vermutung wird durch DFT-Rechnungen unterstützt, die zeigen, dass Germanium-Germanium-Doppelbindungen schwächer sind, als entsprechende Einfachbindungen. Damit in Einklang ergab die Umsetzung von **I** mit Germanocen in siedendem *n*-Hexan das Tetragermacyclobuten **II**, bei der ein bisher ungeklärter Austausch einer Cyclopentadienyl- gegen eine Arylgruppe stattgefunden hatte.



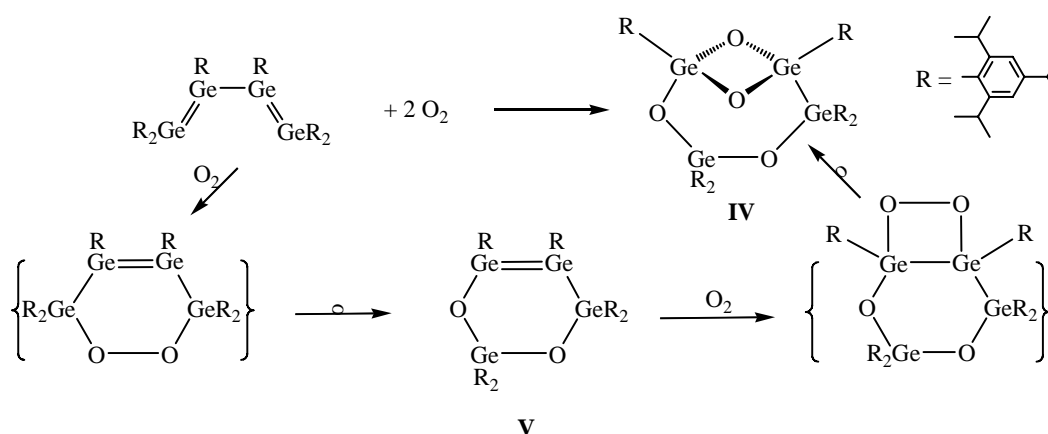
Allerdings konnte die Verbindung **II** nur mit partiell oxidiertem Germanium-Germanium-Doppelbindung isoliert werden. Um weitere Einblicke in diesen ungewöhnlichen Reaktionsablauf zu gewinnen, wurde die gleiche Reaktion mit Decamethylgermanocen wiederholt. Bei einer Literaturrecherche stellte sich

heraus, dass von diesem Molekül die Gasphasenstruktur, nicht jedoch der Aufbau im Kristall bekannt war.

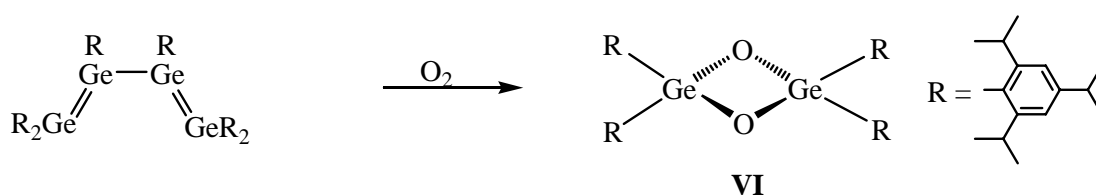


Tatsächlich unterscheiden sich die durch die Röntgenstrukturanalyse ermittelten Bindungslängen und -winkel deutlich von den Werten, die durch die Elektronenbeugung in der Gasphase ermittelt wurden. Weiterhin fügt sich die Struktur von **III** sehr gut in die Reihe der strukturell gesicherten Verbindungen  $\text{Si}(\text{Cp}^*)_2$  und  $\text{Sn}(\text{Cp}^*)_2$  ein.

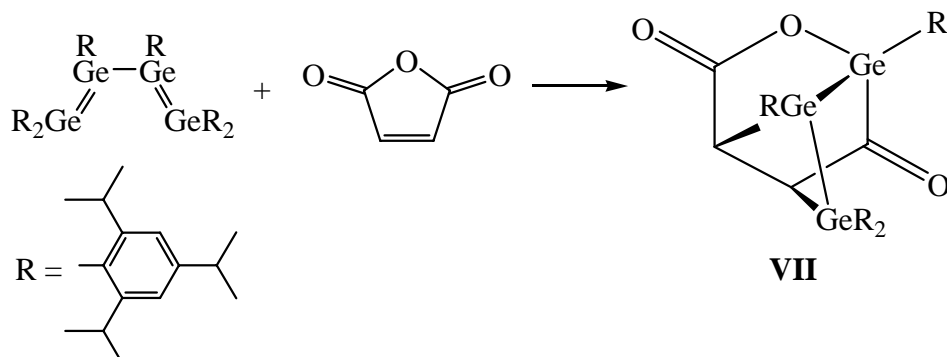
Die Umsetzung des Tetragermabutadiens **I** mit **III** führte zu keinem Ergebnis. Bedingt durch geringe Mengen an Sauerstoff kam es zur Bildung des Tetragermadioxacyclohexens **V**, des ersten Moleküls mit einem Heteroatom an der Germanium-Germanium-Doppelbindung. Die Umsetzung von **I** mit überschüssigem Sauerstoff war bereits von Ramaker untersucht worden, der dabei die bicyclische Verbindung **IV** isolierte. Der damals vorgeschlagene Reaktionsablauf konnte durch die Bildung und strukturelle Charakterisierung von **V** bestätigt werden.



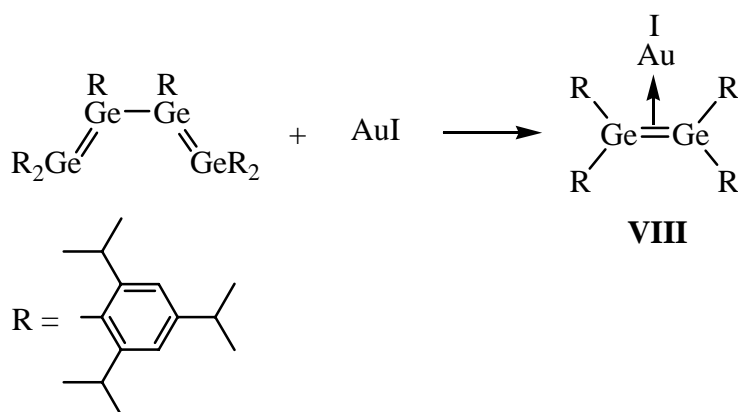
Als zweites Produkt wurde das 2,4-Digerma-1,3-dioxetan **VI** isoliert, das ebenso wie **V** strukturell charakterisiert wurde.



Die bei erhöhter Temperatur leicht erfolgende Abspaltung eines Germylens aus **I** unter Bildung eines  $\text{Ge}_3$ -Fragments wurde auch in der Reaktion des Tetragermabutadiens **I** mit Maleinsäureanhydrid nachgewiesen, aus der die oligocyclische Verbindung **VII** isoliert und strukturell charakterisiert wurde.



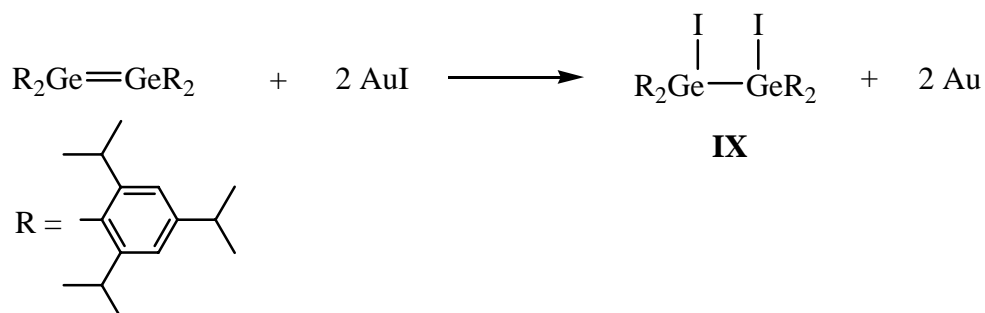
Bei den Umsetzungen des Tetragermabutadiens **I** mit niedervalenten Verbindungen der späten Übergangsmetalle sollte untersucht werden, ob mit diesen Festkörpern oder Molekülen Additions- oder Cycloadditionsprodukte zugänglich sind. Tatsächlich fanden schon bei sehr tiefen Temperaturen Reaktionen statt. Die resultierenden Produkte erwiesen sich jedoch als so thermolabil, dass eine Isolierung nicht möglich war. Eine Ausnahme bildete die bei 60 °C stattfindende Reaktion von **I** mit Gold(I)-iodid. Aus dieser Reaktion konnte der  $\pi$ -Komplex **VIII** gewonnen werden.



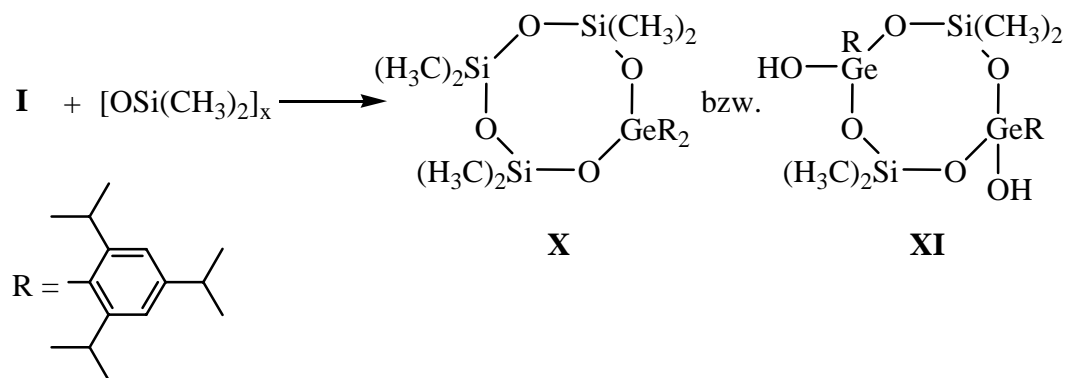
Die kurze Germanium-Germanium-Bindungslänge und die planare Umgebung beider Germaniumatome durch die Arylgruppen sowie das andere Germaniumatom machen deutlich, dass **VIII** im Einklang mit dem Modell von Dewar, Chatt und Duncanson als reiner  $\pi$ -Komplex vorliegt. Leider ließ sich diese Umsetzung bisher nicht reproduzieren. Der naheliegende Versuch, Verbindung **VIII** unmittelbar aus dem analog substituierten Digermen und Gold(I)-iodid zu



erzeugen, war nicht erfolgreich, da schon bei sehr tiefer Temperatur eine Iodierung des Digermens zum 1,2-Diioddigerman **IX** erfolgte.

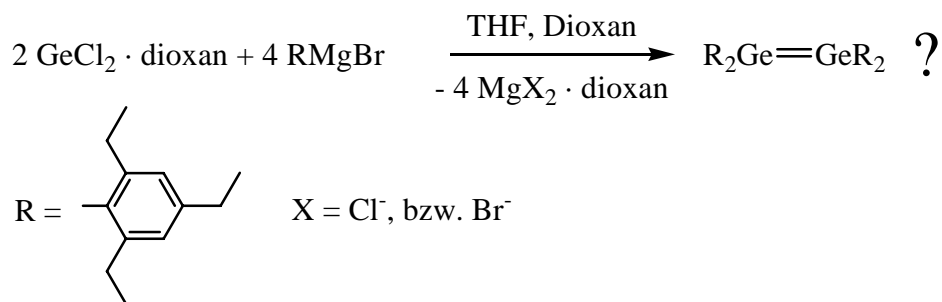


Ebenfalls ohne, oder mit nicht erwartetem Ergebnis blieben die versuchten Umsetzungen des Tetragermabutadiens **I** mit stabilen Carbenen oder Carbenanaloga von schwereren Elementen der Gruppe 14. So ergab die Einwirkung von einem Dimethylimidazol-2-yliden auf das Tetragermabutadien kristalline Substanzen, bei denen das aus **I** abgespaltene Germylen mit dem verwendeten Siliconschliffett zu den achtgliedrigen Ringen **X** bzw. **XI** reagiert hatte.



Um Reaktionen, die vermutlich an der starken Abschirmung der Doppelbindungen durch die Triisopropylphenylgruppen gescheitert waren, erneut zu untersuchen, sollte Tetrakis(2,4,6-triethylphenyl)digerman hergestellt werden. Es könnte in Reaktionen, in denen mit dem triisopropylphenylsubstituierten Digermen keine Produkte isoliert werden konnten, eingesetzt werden. Sollte dieses Digermen in Lösung intakt vorliegen, wäre vielleicht die Synthese eines Hexakis(2,4,6-triethylphenyl)tetragermabuta-1,3-diens möglich. Es konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle aus der

Umsetzung der Arylgrignardverbindung mit Germaniumdichlorid · Dioxan gewonnen werden.



Der gelbe amorphe Feststoff fiel in so geringen Mengen an, dass eine Identifikation über Folgereaktionen oder eine Elementaranalyse nicht möglich war.

Obwohl nicht alle im Rahmen dieser Arbeit gesteckten Ziele verwirklicht werden konnten, gelang es, einige interessante Reaktionen von Germanium-Germanium-Doppelbindungen aufzuklären. Dabei konnten verschiedene Reaktionsmuster verfolgt und Vertreter zuvor nicht oder nur wenig bekannter Substanzklassen mit Germaniumatomen als Gerüstbausteinen isoliert werden.

## 5 Anhang

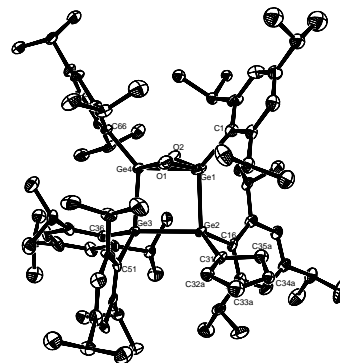
### 5.1 Kristall- und Strukturdaten

#### 5.1.1 Molekülstruktur des Tetragermacyclobutens

Tab. 5.1.1.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung

für  $\text{Ge}_4\text{Tip}_5\text{Cp}(\text{O}_2)_{0,4}$

Summenformel	$\text{C}_{80}\text{H}_{120}\text{Ge}_4\text{O}_{0,8}$	
Molare Masse	1384.92	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 13.9805(7)$ Å	$\alpha = 97.080(7)^\circ$ .
	$b = 16.1112(9)$ Å	$\beta = 100.515(7)^\circ$ .
	$c = 17.7796(11)$ Å	$\gamma = 102.049(6)^\circ$ .
Zellvolumen	$3796.1(4)$ Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.212 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.609 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1469	
Kristallgröße	0.40 x 0.26 x 0.17 mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2.12 bis 26.08 °	
Index-Bereich	$-17 \leq h \leq 17, -19 \leq k \leq 19, -21 \leq l \leq 21$	
Gemessene Reflexe	47229	
Unabhängige Reflexe	13968 [R(int) = 0.0629]	
Beobachtete Reflexe	10246 [I > 2σ(I)]	
Vollständigkeit für $\Theta = 25.94^\circ$	92.8 %	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Maximale und minimale Transmission	0.7716 und 0.5654	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares gegen F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	13968 / 0 / 762	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.115	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0882, wR2 = 0.2445	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.1114, wR2 = 0.2533	
Größtes Maximum und Minimum	2.801 und -1.425 e.Å <sup>-3</sup>	



Tab. 5.1.1.2 Ortskoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Ge}_4\text{Tip}_5\text{Cp}(\text{O}_2)_{0,4}$ . U(eq) definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	5546(1)	1901(1)	3200(1)	25(1)
Ge(2)	3740(1)	1222(1)	2680(1)	15(1)
Ge(3)	3638(1)	2502(1)	1964(1)	14(1)
Ge(4)	5479(1)	2922(1)	2356(1)	19(1)
O(1)	5680(14)	2955(12)	3413(11)	29(4)

O(2)	5837(14)	1956(11)	2235(10)	27(4)
C(1)	6697(8)	1705(6)	3933(6)	23(2)
C(2)	6646(8)	1777(6)	4727(6)	22(2)
C(3)	7475(8)	1750(7)	5284(6)	28(2)
C(4)	8348(8)	1642(7)	5079(6)	29(2)
C(5)	8404(8)	1550(7)	4306(7)	31(3)
C(6)	7582(8)	1568(7)	3722(6)	28(2)
C(7)	5721(8)	1961(7)	5008(6)	26(2)
C(8)	5943(11)	2908(8)	5392(8)	43(3)
C(9)	5390(10)	1369(9)	5576(7)	40(3)
C(10A)	9210(30)	1710(20)	5770(20)	30(10)
C(11A)	9870(30)	1110(30)	5610(30)	56(12)
C(12A)	9760(20)	2600(20)	6004(19)	50(8)
C(10B)	9330(30)	1630(20)	5660(20)	35(11)
C(11B)	9760(20)	880(20)	5498(18)	29(7)
C(12B)	10090(20)	2528(17)	5801(17)	38(6)
C(13A)	7654(17)	1598(16)	2900(14)	20(6)
C(14A)	8398(15)	1112(15)	2650(12)	18(4)
C(15A)	8250(20)	2472(18)	2713(17)	24(7)
C(13B)	7749(17)	1355(16)	2838(13)	17(5)
C(14B)	8262(13)	741(12)	2675(10)	8(3)
C(15B)	8280(20)	2250(18)	2720(17)	25(7)
C(16)	3355(8)	-46(6)	2227(6)	20(2)
C(17)	2329(8)	-483(6)	2103(6)	23(2)
C(18)	2071(8)	-1387(7)	1953(7)	30(3)
C(19)	2762(8)	-1873(6)	1906(6)	26(2)
C(20)	3754(8)	-1443(6)	2002(6)	24(2)
C(21)	4073(8)	-528(6)	2166(6)	22(2)
C(22)	1452(8)	-44(7)	2053(7)	27(2)
C(23)	875(9)	-221(8)	2695(8)	38(3)
C(24)	727(9)	-363(8)	1263(8)	41(3)
C(25)	2459(9)	-2859(6)	1723(7)	31(3)
C(26)	2078(14)	-3243(8)	2374(8)	60(5)
C(27)	1705(10)	-3152(7)	958(7)	43(3)
C(28)	5197(8)	-181(6)	2292(6)	22(2)
C(29)	5622(8)	-471(7)	1589(6)	28(2)
C(30)	5743(8)	-396(7)	3033(6)	25(2)
C(31)	3069(8)	1256(7)	3565(6)	25(2)
C(32A)	2640(20)	1775(17)	3892(16)	24(7)
C(33A)	2350(30)	1520(20)	4600(20)	36(9)
C(34A)	2680(19)	800(18)	4711(15)	19(6)
C(35A)	3180(30)	570(20)	4090(20)	27(9)
C(32B)	2410(20)	1830(16)	3764(17)	25(7)
C(33B)	2140(30)	1610(20)	4500(20)	41(10)
C(34B)	2580(30)	1000(30)	4680(20)	49(12)
C(35B)	3120(30)	740(20)	4100(20)	36(11)
C(36)	3392(7)	2573(6)	830(6)	19(2)
C(37)	3556(7)	3411(6)	630(6)	20(2)
C(38)	3356(9)	3505(7)	-158(6)	27(2)
C(39)	3010(9)	2808(7)	-748(6)	30(3)
C(40)	2886(8)	1985(7)	-543(6)	27(2)

C(41)	3069(7)	1855(6)	224(6)	20(2)
C(42)	3906(8)	4256(6)	1235(6)	24(2)
C(43)	3070(9)	4730(7)	1244(7)	34(3)
C(44)	4828(9)	4848(7)	1099(7)	36(3)
C(45A)	2950(20)	2969(16)	-1611(14)	22(6)
C(46A)	3770(20)	2715(17)	-2001(15)	35(6)
C(47A)	1920(20)	2520(20)	-2052(19)	48(7)
C(45B)	2630(20)	2889(18)	-1593(15)	29(6)
C(46B)	3330(20)	2556(19)	-2072(17)	42(7)
C(47B)	1540(30)	2490(20)	-1930(20)	56(8)
C(48)	2943(7)	947(6)	401(6)	19(2)
C(49)	3958(8)	699(7)	552(6)	27(2)
C(50)	2208(9)	248(7) -	223(7)	35(3)
C(51)	2706(7)	3120(6)	2407(5)	14(2)
C(52)	3049(7)	3826(6)	3067(6)	19(2)
C(53)	2368(8)	4166(7)	3391(6)	27(2)
C(54)	1332(8)	3889(7)	3099(6)	25(2)
C(55)	1001(7)	3218(7)	2439(5)	19(2)
C(56)	1678(8)	2877(6)	2104(6)	22(2)
C(57)	4147(8)	4197(7)	3428(6)	26(2)
C(58)	4429(10)	4008(8)	4232(7)	43(3)
C(59)	4433(9)	5188(7)	3442(8)	41(3)
C(60)	588(8)	4221(7)	3505(6)	26(2)
C(61)	818(10)	5210(7)	3691(8)	38(3)
C(62)	537(9)	3836(8)	4255(7)	36(3)
C(63)	1185(7)	2200(6)	1355(6)	22(2)
C(64)	989(8)	2634(7)	638(6)	26(2)
C(65)	209(8)	1636(7)	1420(7)	31(3)
C(66)	6550(7)	3735(6)	2054(6)	19(2)
C(67)	6749(7)	3503(6)	1320(6)	20(2)
C(68)	7590(8)	3996(7)	1116(6)	24(2)
C(69)	8236(8)	4703(6)	1627(6)	23(2)
C(70)	8024(7)	4911(6)	2354(6)	22(2)
C(71)	7189(7)	4457(6)	2589(5)	19(2)
C(72)	6095(8)	2729(6)	723(5)	22(2)
C(73)	5790(8)	2962(7)	-87(6)	29(2)
C(74)	6608(9)	1990(7)	674(6)	32(3)
C(75)	9163(8)	5194(6)	1408(6)	25(2)
C(76)	8876(9)	5592(8)	668(7)	37(3)
C(77)	9887(9)	4635(8)	1288(8)	38(3)
C(78)	7006(8)	4718(7)	3388(6)	24(2)
C(79)	7660(10)	4342(9)	4003(7)	43(3)
C(80)	7173(10)	5696(7)	3616(8)	39(3)

Tab. 5.1.1.3 Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{Ge}_4\text{Tip}_5\text{Cp}(\text{O}_2)_{0,4}$ .

Ge(1)-O(1)	1.657(18)	C(13B)-C(15B)	1.54(3)
Ge(1)-O(2)	1.843(17)	C(16)-C(21)	1.402(15)
Ge(1)-C(1)	1.984(10)	C(16)-C(17)	1.424(14)
Ge(1)-Ge(4)	2.3636(15)	C(17)-C(18)	1.404(14)
Ge(1)-Ge(2)	2.4837(14)	C(17)-C(22)	1.533(15)

Ge(2)-C(31)	1.975(11)	C(18)-C(19)	1.373(16)
Ge(2)-C(16)	2.023(10)	C(19)-C(20)	1.384(14)
Ge(2)-Ge(3)	2.5695(14)	C(19)-C(25)	1.533(13)
Ge(3)-C(36)	2.004(10)	C(20)-C(21)	1.425(13)
Ge(3)-C(51)	2.007(10)	C(21)-C(28)	1.518(14)
Ge(3)-Ge(4)	2.4640(14)	C(22)-C(24)	1.532(15)
Ge(4)-O(2)	1.731(19)	C(22)-C(23)	1.535(16)
Ge(4)-O(1)	1.841(19)	C(25)-C(26)	1.508(17)
Ge(4)-C(66)	1.973(9)	C(25)-C(27)	1.514(16)
C(1)-C(6)	1.407(16)	C(28)-C(30)	1.514(14)
C(1)-C(2)	1.419(13)	C(28)-C(29)	1.544(15)
C(2)-C(3)	1.392(15)	C(31)-C(32A)	1.27(3)
C(2)-C(7)	1.538(16)	C(31)-C(35B)	1.35(4)
C(3)-C(4)	1.375(16)	C(31)-C(32B)	1.49(3)
C(4)-C(5)	1.381(16)	C(31)-C(35A)	1.55(3)
C(4)-C(10A)	1.53(3)	C(32A)-C(33A)	1.48(4)
C(4)-C(10B)	1.57(4)	C(33A)-C(34A)	1.36(5)
C(5)-C(6)	1.409(15)	C(34A)-C(35A)	1.47(5)
C(6)-C(13A)	1.49(3)	C(32B)-C(33B)	1.48(4)
C(6)-C(13B)	1.64(3)	C(33B)-C(34B)	1.32(5)
C(7)-C(8)	1.536(16)	C(34B)-C(35B)	1.45(6)
C(7)-C(9)	1.538(15)	C(36)-C(41)	1.415(13)
C(10A)-C(12A)	1.44(5)	C(36)-C(37)	1.421(13)
C(10A)-C(11A)	1.51(6)	C(37)-C(38)	1.411(14)
C(10B)-C(11B)	1.48(5)	C(37)-C(42)	1.555(13)
C(10B)-C(12B)	1.57(4)	C(38)-C(39)	1.378(15)
C(13A)-C(14A)	1.52(3)	C(39)-C(40)	1.402(15)
C(13A)-C(15A)	1.59(3)	C(39)-C(45B)	1.53(3)
C(13B)-C(14B)	1.37(3)	C(39)-C(45A)	1.58(3)
C(40)-C(41)	1.392(14)	C(57)-C(59)	1.558(15)
C(41)-C(48)	1.515(13)	C(60)-C(61)	1.539(15)
C(42)-C(44)	1.513(15)	C(60)-C(62)	1.546(15)
C(42)-C(43)	1.526(16)	C(63)-C(65)	1.506(13)
C(45A)-C(47A)	1.49(4)	C(63)-C(64)	1.538(14)
C(45A)-C(46A)	1.54(4)	C(66)-C(67)	1.405(14)
C(45B)-C(47B)	1.50(4)	C(66)-C(71)	1.428(13)
C(45B)-C(46B)	1.55(4)	C(67)-C(68)	1.408(13)
C(48)-C(50)	1.532(13)	C(67)-C(72)	1.536(12)
C(48)-C(49)	1.538(14)	C(68)-C(69)	1.399(14)
C(51)-C(56)	1.392(14)	C(69)-C(70)	1.395(15)
C(51)-C(52)	1.463(12)	C(69)-C(75)	1.513(13)
C(52)-C(53)	1.371(15)	C(70)-C(71)	1.402(13)

C(52)-C(57)	1.512(13)	C(71)-C(78)	1.514(14)
C(53)-C(54)	1.401(15)	C(72)-C(74)	1.515(16)
C(54)-C(55)	1.429(14)	C(72)-C(73)	1.541(14)
C(54)-C(60)	1.517(15)	C(75)-C(77)	1.515(16)
C(55)-C(56)	1.378(14)	C(75)-C(76)	1.558(15)
C(56)-C(63)	1.559(14)	C(78)-C(80)	1.535(15)
C(57)-C(58)	1.497(16)	C(78)-C(79)	1.560(16)
O(1)-Ge(1)-O(2)	93.5(9)	Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)	88.12(4)
O(1)-Ge(1)-C(1)	102.5(7)	C(36)-Ge(3)-C(51)	106.1(4)
O(2)-Ge(1)-C(1)	110.6(7)	C(36)-Ge(3)-Ge(4)	102.6(3)
O(1)-Ge(1)-Ge(4)	50.9(7)	C(51)-Ge(3)-Ge(4)	125.0(3)
O(2)-Ge(1)-Ge(4)	46.6(6)	C(36)-Ge(3)-Ge(2)	131.4(3)
C(1)-Ge(1)-Ge(4)	130.5(3)	C(51)-Ge(3)-Ge(2)	106.9(2)
O(1)-Ge(1)-Ge(2)	108.3(6)	Ge(4)-Ge(3)-Ge(2)	86.31(4)
O(2)-Ge(1)-Ge(2)	94.3(6)	O(2)-Ge(4)-O(1)	91.1(8)
C(1)-Ge(1)-Ge(2)	138.8(3)	O(2)-Ge(4)-C(66)	103.3(7)
Ge(4)-Ge(1)-Ge(2)	90.51(5)	O(1)-Ge(4)-C(66)	112.6(6)
C(31)-Ge(2)-C(16)	102.3(4)	C(66)-Ge(4)-Ge(1)	131.4(3)
C(31)-Ge(2)-Ge(1)	107.3(3)	O(2)-Ge(4)-Ge(3)	104.1(6)
C(16)-Ge(2)-Ge(1)	117.7(3)	O(1)-Ge(4)-Ge(3)	101.7(6)
C(31)-Ge(2)-Ge(3)	112.2(3)	C(66)-Ge(4)-Ge(3)	135.1(3)
C(16)-Ge(2)-Ge(3)	128.0(3)	Ge(1)-Ge(4)-Ge(3)	93.42(5)
Ge(1)-O(1)-Ge(4)	84.8(9)	C(21)-C(16)-Ge(2)	122.1(7)
Ge(4)-O(2)-Ge(1)	82.7(8)	C(17)-C(16)-Ge(2)	117.7(8)
C(6)-C(1)-C(2)	118.6(9)	C(18)-C(17)-C(16)	118.9(10)
C(6)-C(1)-Ge(1)	124.1(7)	C(18)-C(17)-C(22)	116.0(9)
C(2)-C(1)-Ge(1)	117.1(8)	C(16)-C(17)-C(22)	125.0(9)
C(3)-C(2)-C(1)	120.0(10)	C(19)-C(18)-C(17)	123.0(10)
C(3)-C(2)-C(7)	118.0(9)	C(18)-C(19)-C(20)	117.8(9)
C(1)-C(2)-C(7)	121.8(9)	C(18)-C(19)-C(25)	122.0(10)
C(4)-C(3)-C(2)	121.1(10)	C(20)-C(19)-C(25)	120.1(10)
C(3)-C(4)-C(5)	119.7(10)	C(19)-C(20)-C(21)	122.3(10)
C(3)-C(4)-C(10A)	113.5(17)	C(16)-C(21)-C(20)	118.8(9)
C(5)-C(4)-C(10A)	126.6(17)	C(16)-C(21)-C(28)	126.8(9)
C(3)-C(4)-C(10B)	125.1(17)	C(20)-C(21)-C(28)	114.4(9)
C(5)-C(4)-C(10B)	115.3(18)	C(24)-C(22)-C(17)	110.1(9)
C(4)-C(5)-C(6)	121.2(11)	C(24)-C(22)-C(23)	108.8(9)
C(1)-C(6)-C(5)	119.3(10)	C(17)-C(22)-C(23)	111.7(9)
C(1)-C(6)-C(13A)	117.0(13)	C(26)-C(25)-C(27)	112.0(10)
C(5)-C(6)-C(13A)	122.8(13)	C(26)-C(25)-C(19)	111.8(10)
C(1)-C(6)-C(13B)	126.3(11)	C(27)-C(25)-C(19)	110.1(9)

C(5)-C(6)-C(13B)	114.2(12)	C(30)-C(28)-C(21)	111.4(8)
C(8)-C(7)-C(2)	109.7(9)	C(30)-C(28)-C(29)	111.5(9)
C(8)-C(7)-C(9)	110.0(10)	C(21)-C(28)-C(29)	112.8(8)
C(2)-C(7)-C(9)	112.2(9)	C(35B)-C(31)-C(32B)	107(2)
C(12A)-C(10A)-C(11A)	112(3)	C(32A)-C(31)-C(35A)	107(2)
C(12A)-C(10A)-C(4)	109(2)	C(32A)-C(31)-Ge(2)	135.9(14)
C(11A)-C(10A)-C(4)	112(3)	C(35B)-C(31)-Ge(2)	125.0(19)
C(11B)-C(10B)-C(4)	116(3)	C(32B)-C(31)-Ge(2)	127.9(12)
C(11B)-C(10B)-C(12B)	114(3)	C(35A)-C(31)-Ge(2)	116.3(15)
C(4)-C(10B)-C(12B)	110(2)	C(31)-C(32A)-C(33A)	113(3)
C(6)-C(13A)-C(14A)	112.6(18)	C(34A)-C(33A)-C(32A)	106(3)
C(6)-C(13A)-C(15A)	117(2)	C(33A)-C(34A)-C(35A)	110(3)
C(14A)-C(13A)-C(15A)	92.0(18)	C(34A)-C(35A)-C(31)	103(2)
C(14B)-C(13B)-C(15B)	112(2)	C(33B)-C(32B)-C(31)	106(2)
C(14B)-C(13B)-C(6)	118.7(17)	C(34B)-C(33B)-C(32B)	106(3)
C(15B)-C(13B)-C(6)	101.2(18)	C(33B)-C(34B)-C(35B)	112(4)
C(21)-C(16)-C(17)	119.2(9)	C(31)-C(35B)-C(34B)	108(3)
C(41)-C(36)-C(37)	118.4(9)	C(53)-C(54)-C(60)	121.9(10)
C(41)-C(36)-Ge(3)	124.7(7)	C(55)-C(54)-C(60)	121.0(9)
C(37)-C(36)-Ge(3)	116.8(7)	C(56)-C(55)-C(54)	120.8(10)
C(38)-C(37)-C(36)	119.6(9)	C(55)-C(56)-C(51)	122.9(10)
C(38)-C(37)-C(42)	116.5(9)	C(55)-C(56)-C(63)	113.6(9)
C(36)-C(37)-C(42)	123.9(9)	C(51)-C(56)-C(63)	123.5(9)
C(39)-C(38)-C(37)	122.1(10)	C(58)-C(57)-C(52)	112.4(10)
C(38)-C(39)-C(40)	117.6(10)	C(58)-C(57)-C(59)	109.7(9)
C(38)-C(39)-C(45B)	123.1(13)	C(52)-C(57)-C(59)	110.9(9)
C(40)-C(39)-C(45B)	118.8(14)	C(54)-C(60)-C(61)	113.4(9)
C(38)-C(39)-C(45A)	118.5(13)	C(54)-C(60)-C(62)	110.1(9)
C(40)-C(39)-C(45A)	123.1(13)	C(61)-C(60)-C(62)	110.1(10)
C(41)-C(40)-C(39)	122.7(10)	C(65)-C(63)-C(64)	108.3(9)
C(40)-C(41)-C(36)	119.5(9)	C(65)-C(63)-C(56)	112.2(9)
C(40)-C(41)-C(48)	119.7(9)	C(64)-C(63)-C(56)	111.5(8)
C(36)-C(41)-C(48)	120.8(9)	C(67)-C(66)-C(71)	120.8(8)
C(44)-C(42)-C(43)	110.0(9)	C(67)-C(66)-Ge(4)	116.5(7)
C(44)-C(42)-C(37)	112.2(9)	C(71)-C(66)-Ge(4)	122.1(7)
C(43)-C(42)-C(37)	111.3(8)	C(66)-C(67)-C(68)	119.0(9)
C(47A)-C(45A)-C(46A)	113(2)	C(66)-C(67)-C(72)	123.3(8)
C(47A)-C(45A)-C(39)	107(2)	C(68)-C(67)-C(72)	117.7(9)
C(46A)-C(45A)-C(39)	115.5(19)	C(69)-C(68)-C(67)	121.8(10)
C(47B)-C(45B)-C(39)	116(2)	C(70)-C(69)-C(68)	117.9(9)
C(47B)-C(45B)-C(46B)	113(3)	C(70)-C(69)-C(75)	121.5(9)
C(39)-C(45B)-C(46B)	107(2)	C(68)-C(69)-C(75)	120.6(10)

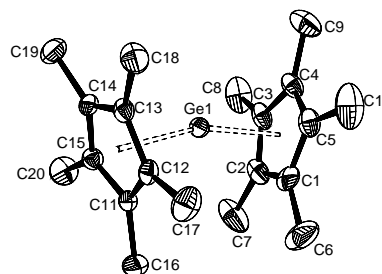


C(41)-C(48)-C(50)	115.3(9)	C(69)-C(70)-C(71)	123.3(9)
C(41)-C(48)-C(49)	110.8(8)	C(70)-C(71)-C(66)	117.3(9)
C(50)-C(48)-C(49)	108.3(9)	C(70)-C(71)-C(78)	120.4(9)
C(56)-C(51)-C(52)	116.2(9)	C(66)-C(71)-C(78)	122.3(8)
C(56)-C(51)-Ge(3)	120.8(7)	C(74)-C(72)-C(67)	111.0(9)
C(52)-C(51)-Ge(3)	123.0(7)	C(74)-C(72)-C(73)	110.4(9)
C(53)-C(52)-C(51)	120.2(8)	C(67)-C(72)-C(73)	112.8(8)
C(53)-C(52)-C(57)	117.5(9)	C(69)-C(75)-C(77)	112.1(8)
C(51)-C(52)-C(57)	122.4(9)	C(69)-C(75)-C(76)	110.7(9)
C(52)-C(53)-C(54)	122.8(9)	C(77)-C(75)-C(76)	110.2(10)
C(53)-C(54)-C(55)	116.9(10)	C(71)-C(78)-C(80)	112.9(9)
C(71)-C(78)-C(79)	110.2(9)	C(80)-C(78)-C(79)	111.2(9)

### 5.1.2 Molekülstruktur von Decamethylgermanocen

Tab. 5.1.2.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $\text{Ge}(\text{Cp}^*)_2$

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Ge}$	
Molare Masse	343.03	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Zelldimensionen	$a = 39.7912(15)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 8.4536(2)$ Å	$\beta = 90.445(5)^\circ$ .
	$c = 22.5466(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	$7584.0(5)$ Å <sup>3</sup>	
Z	16	
Dichte (berechnet)	$1.202$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$1.609$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2912	
Kristallgröße	$0.60 \times 0.35 \times 0.27$ mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2.05 bis 25.99 °.	
Index-Bereich	$-48 \leq h \leq 48, -10 \leq k \leq 10, -27 \leq l \leq 27$	
Gemessene Reflexe	39381	
Unabhängige Reflexe	7320 [R(int) = 0.0461]	
Beobachtete Reflexe	5852 [I > 2 $\sigma$ (I)]	
Vollständigkeit für $\Theta = 25.94^\circ$	98.3 %	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Maximale und minimale Transmission	0.6705 und 0.4451	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares gegen $F^2$	
Daten / Einschränkungen / Parameter	7320 / 0 / 399	
Goodness-of-fit an $F^2$	0.938	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0281, wR2 = 0.0679	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0706	
Größtes Maximum und Minimum	0.304 und $-0.625$ e.Å <sup>-3</sup>	



Tab. 5.1.2.2 Ortskoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Ge}(\text{Cp}^*)_2$ .  $U(\text{eq})$  definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ge(1)	585(1)	6395(1)	921(1)	23(1)
Ge(2)	1815(1)	241(1)	3715(1)	20(1)
C(1)	310(1)	6585(3)	1861(1)	38(1)
C(2)	108(1)	7460(3)	1449(1)	37(1)
C(3)	-57(1)	6362(3)	1076(1)	32(1)
C(4)	42(1)	4838(3)	1247(1)	30(1)
C(5)	270(1)	4967(3)	1724(1)	32(1)
C(6)	503(1)	7223(5)	2380(1)	71(1)
C(7)	54(1)	9214(4)	1439(2)	70(1)
C(8)	-299(1)	6784(4)	580(1)	55(1)
C(9)	-69(1)	3317(3)	964(1)	49(1)
C(10)	427(1)	3599(4)	2057(2)	60(1)
C(11)	1033(1)	8329(2)	937(1)	23(1)
C(12)	1186(1)	6857(3)	1082(1)	24(1)
C(13)	1188(1)	5916(3)	563(1)	24(1)
C(14)	1044(1)	6803(3)	95(1)	23(1)
C(15)	943(1)	8275(3)	323(1)	24(1)
C(16)	1017(1)	9765(3)	1327(1)	36(1)
C(17)	1351(1)	6434(4)	1663(1)	42(1)
C(18)	1326(1)	4270(3)	521(1)	39(1)
C(19)	1015(1)	6282(3)	-540(1)	38(1)
C(20)	789(1)	9610(3)	-23(1)	42(1)
C(21)	2383(1)	-158(3)	4053(1)	22(1)
C(22)	2175(1)	-1002(2)	4456(1)	22(1)
C(23)	2002(1)	128(2)	4806(1)	21(1)
C(24)	2097(1)	1648(2)	4618(1)	20(1)
C(25)	2329(1)	1477(3)	4152(1)	23(1)
C(26)	2645(1)	-862(3)	3657(1)	37(1)
C(27)	2151(1)	-2763(3)	4531(1)	33(1)
C(28)	1764(1)	-262(3)	5301(1)	31(1)
C(29)	1972(1)	3196(3)	4853(1)	30(1)
C(30)	2503(1)	2814(3)	3836(1)	38(1)
C(31)	1739(1)	-1597(3)	2908(1)	26(1)
C(32)	1794(1)	-120(3)	2631(1)	27(1)
C(33)	1503(1)	822(3)	2716(1)	27(1)
C(34)	1270(1)	-75(3)	3038(1)	27(1)
C(35)	1414(1)	-1561(3)	3162(1)	28(1)
C(36)	1963(1)	-3025(3)	2872(1)	44(1)
C(37)	2093(1)	365(4)	2273(1)	50(1)
C(38)	1452(1)	2474(3)	2490(1)	49(1)
C(39)	926(1)	485(4)	3214(1)	47(1)
C(40)	1254(1)	-2914(4)	3486(1)	51(1)

Tab. 5.1.2.3 Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{Ge}(\text{Cp}^*)_2$ .

Ge(1)-C(1)	2.398(2)	C(11)-C(12)	1.421(3)
Ge(1)-C(11)	2.4193(19)	C(11)-C(15)	1.427(3)

Ge(1)-C(2)	2.422(2)	C(11)-C(16)	1.500(3)
Ge(1)-C(12)	2.4461(18)	C(12)-C(13)	1.415(3)
Ge(1)-C(5)	2.518(2)	C(12)-C(17)	1.505(3)
Ge(1)-C(15)	2.532(2)	C(13)-C(14)	1.414(3)
Ge(1)-C(13)	2.5702(18)	C(13)-C(18)	1.499(3)
Ge(1)-C(3)	2.5810(19)	C(14)-C(15)	1.406(3)
Ge(1)-C(4)	2.639(2)	C(14)-C(19)	1.500(3)
Ge(1)-C(14)	2.6411(19)	C(15)-C(20)	1.502(3)
Ge(2)-C(21)	2.3998(17)	C(21)-C(25)	1.417(3)
Ge(2)-C(31)	2.410(2)	C(21)-C(22)	1.426(3)
Ge(2)-C(22)	2.4294(18)	C(21)-C(26)	1.501(3)
Ge(2)-C(32)	2.465(2)	C(22)-C(23)	1.419(3)
Ge(2)-C(25)	2.4912(18)	C(22)-C(27)	1.501(3)
Ge(2)-C(35)	2.531(2)	C(23)-C(24)	1.406(3)
Ge(2)-C(23)	2.5644(19)	C(23)-C(28)	1.506(3)
Ge(2)-C(24)	2.6038(18)	C(24)-C(25)	1.413(3)
Ge(2)-C(33)	2.6127(19)	C(24)-C(29)	1.498(3)
Ge(2)-C(34)	2.6577(18)	C(25)-C(30)	1.506(3)
C(1)-C(5)	1.410(4)	C(31)-C(32)	1.414(3)
C(1)-C(2)	1.430(4)	C(31)-C(35)	1.421(3)
C(1)-C(6)	1.496(4)	C(31)-C(36)	1.504(3)
C(2)-C(3)	1.410(4)	C(32)-C(33)	1.419(3)
C(2)-C(7)	1.499(4)	C(32)-C(37)	1.502(3)
C(3)-C(4)	1.400(3)	C(33)-C(34)	1.404(3)
C(3)-C(8)	1.512(3)	C(33)-C(38)	1.500(3)
C(4)-C(5)	1.407(3)	C(34)-C(35)	1.407(3)
C(4)-C(9)	1.501(3)	C(34)-C(39)	1.503(3)
C(5)-C(10)	1.512(3)	C(35)-C(40)	1.502(3)
C(1)-Ge(1)-C(11)	106.44(7)	C(1)-Ge(1)-C(12)	108.08(7)
C(1)-Ge(1)-C(2)	34.51(9)	C(11)-Ge(1)-C(12)	33.97(7)
C(11)-Ge(1)-C(2)	108.78(7)	C(2)-Ge(1)-C(12)	129.52(8)
C(1)-Ge(1)-C(5)	33.23(8)	C(13)-Ge(1)-C(14)	31.45(6)
C(11)-Ge(1)-C(5)	133.16(7)	C(3)-Ge(1)-C(14)	141.92(7)
C(2)-Ge(1)-C(5)	55.15(8)	C(4)-Ge(1)-C(14)	146.46(7)
C(12)-Ge(1)-C(5)	117.45(7)	C(21)-Ge(2)-C(31)	105.12(7)
C(1)-Ge(1)-C(15)	133.74(8)	C(21)-Ge(2)-C(22)	34.33(7)
C(11)-Ge(1)-C(15)	33.41(7)	C(31)-Ge(2)-C(22)	108.06(7)
C(2)-Ge(1)-C(15)	118.37(7)	C(21)-Ge(2)-C(32)	108.83(7)
C(12)-Ge(1)-C(15)	54.89(6)	C(31)-Ge(2)-C(32)	33.70(7)
C(5)-Ge(1)-C(15)	165.80(7)	C(22)-Ge(2)-C(32)	130.13(7)
C(1)-Ge(1)-C(13)	136.19(7)	C(21)-Ge(2)-C(25)	33.61(7)

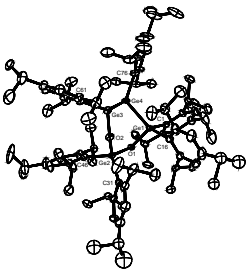
C(11)-Ge(1)-C(13)	54.62(7)	C(31)-Ge(2)-C(25)	131.78(7)
C(2)-Ge(1)-C(13)	161.84(8)	C(22)-Ge(2)-C(25)	55.48(7)
C(12)-Ge(1)-C(13)	32.64(7)	C(32)-Ge(2)-C(25)	117.77(7)
C(5)-Ge(1)-C(13)	128.42(7)	C(21)-Ge(2)-C(35)	131.36(7)
C(15)-Ge(1)-C(13)	53.16(7)	C(31)-Ge(2)-C(35)	33.32(7)
C(1)-Ge(1)-C(3)	54.69(8)	C(22)-Ge(2)-C(35)	116.42(7)
C(11)-Ge(1)-C(3)	137.32(7)	C(32)-Ge(2)-C(35)	54.49(7)
C(2)-Ge(1)-C(3)	32.54(8)	C(25)-Ge(2)-C(35)	163.86(7)
C(12)-Ge(1)-C(3)	161.52(8)	C(21)-Ge(2)-C(23)	54.99(6)
C(5)-Ge(1)-C(3)	53.06(7)	C(31)-Ge(2)-C(23)	137.18(7)
C(15)-Ge(1)-C(3)	129.86(7)	C(22)-Ge(2)-C(23)	32.88(6)
C(13)-Ge(1)-C(3)	165.59(7)	C(32)-Ge(2)-C(23)	162.57(7)
C(1)-Ge(1)-C(4)	53.62(8)	C(25)-Ge(2)-C(23)	53.61(6)
C(11)-Ge(1)-C(4)	159.67(7)	C(35)-Ge(2)-C(23)	128.86(6)
C(2)-Ge(1)-C(4)	53.26(8)	C(21)-Ge(2)-C(24)	54.44(6)
C(12)-Ge(1)-C(4)	147.09(7)	C(31)-Ge(2)-C(24)	159.32(6)
C(5)-Ge(1)-C(4)	31.54(7)	C(22)-Ge(2)-C(24)	54.02(6)
C(15)-Ge(1)-C(4)	158.01(7)	C(32)-Ge(2)-C(24)	147.53(7)
C(13)-Ge(1)-C(4)	141.05(7)	C(25)-Ge(2)-C(24)	32.10(6)
C(3)-Ge(1)-C(4)	31.09(7)	C(35)-Ge(2)-C(24)	157.98(6)
C(1)-Ge(1)-C(14)	159.62(7)	C(23)-Ge(2)-C(24)	31.55(6)
C(11)-Ge(1)-C(14)	53.76(6)	C(21)-Ge(2)-C(33)	137.75(7)
C(2)-Ge(1)-C(14)	147.86(8)	C(31)-Ge(2)-C(33)	54.09(7)
C(12)-Ge(1)-C(14)	53.41(6)	C(22)-Ge(2)-C(33)	161.49(7)
C(5)-Ge(1)-C(14)	156.99(7)	C(32)-Ge(2)-C(33)	32.28(7)
C(15)-Ge(1)-C(14)	31.46(7)	C(25)-Ge(2)-C(33)	130.21(7)
C(35)-Ge(2)-C(33)	52.60(7)	C(4)-C(5)-C(1)	108.2(2)
C(23)-Ge(2)-C(33)	165.13(7)	C(4)-C(5)-C(10)	125.7(2)
C(24)-Ge(2)-C(33)	142.00(7)	C(1)-C(5)-C(10)	126.0(2)
C(21)-Ge(2)-C(34)	158.41(7)	C(4)-C(5)-Ge(1)	78.96(13)
C(31)-Ge(2)-C(34)	53.43(7)	C(1)-C(5)-Ge(1)	68.68(12)
C(22)-Ge(2)-C(34)	145.62(7)	C(10)-C(5)-Ge(1)	121.11(16)
C(32)-Ge(2)-C(34)	52.80(6)	C(12)-C(11)-C(15)	107.38(18)
C(25)-Ge(2)-C(34)	158.90(7)	C(12)-C(11)-C(16)	126.42(19)
C(35)-Ge(2)-C(34)	31.35(7)	C(15)-C(11)-C(16)	125.6(2)
C(23)-Ge(2)-C(34)	140.91(6)	C(12)-C(11)-Ge(1)	74.05(11)
C(24)-Ge(2)-C(34)	147.12(6)	C(15)-C(11)-Ge(1)	77.62(11)
C(33)-Ge(2)-C(34)	30.88(7)	C(16)-C(11)-Ge(1)	121.37(13)
C(5)-C(1)-C(2)	107.4(2)	C(13)-C(12)-C(11)	107.92(17)
C(5)-C(1)-C(6)	125.2(3)	C(13)-C(12)-C(17)	125.4(2)
C(2)-C(1)-C(6)	127.2(3)	C(11)-C(12)-C(17)	126.3(2)
C(5)-C(1)-Ge(1)	78.09(13)	C(13)-C(12)-Ge(1)	78.51(11)

C(2)-C(1)-Ge(1)	73.68(12)	C(11)-C(12)-Ge(1)	71.98(10)
C(6)-C(1)-Ge(1)	118.71(15)	C(17)-C(12)-Ge(1)	120.85(14)
C(3)-C(2)-C(1)	107.7(2)	C(14)-C(13)-C(12)	108.32(18)
C(3)-C(2)-C(7)	125.2(3)	C(14)-C(13)-C(18)	126.2(2)
C(1)-C(2)-C(7)	127.0(3)	C(12)-C(13)-C(18)	125.5(2)
C(3)-C(2)-Ge(1)	79.94(12)	C(14)-C(13)-Ge(1)	77.04(11)
C(1)-C(2)-Ge(1)	71.81(11)	C(12)-C(13)-Ge(1)	68.85(10)
C(7)-C(2)-Ge(1)	118.29(16)	C(18)-C(13)-Ge(1)	120.57(14)
C(4)-C(3)-C(2)	108.2(2)	C(15)-C(14)-C(13)	108.08(18)
C(4)-C(3)-C(8)	126.6(2)	C(15)-C(14)-C(19)	126.1(2)
C(2)-C(3)-C(8)	125.2(2)	C(13)-C(14)-C(19)	125.8(2)
C(4)-C(3)-Ge(1)	76.74(11)	C(15)-C(14)-Ge(1)	69.97(11)
C(2)-C(3)-Ge(1)	67.52(11)	C(13)-C(14)-Ge(1)	71.51(11)
C(8)-C(3)-Ge(1)	121.45(16)	C(19)-C(14)-Ge(1)	125.88(14)
C(3)-C(4)-C(5)	108.5(2)	C(14)-C(15)-C(11)	108.28(18)
C(3)-C(4)-C(9)	126.1(2)	C(14)-C(15)-C(20)	126.2(2)
C(5)-C(4)-C(9)	125.3(2)	C(11)-C(15)-C(20)	125.4(2)
C(3)-C(4)-Ge(1)	72.17(12)	C(14)-C(15)-Ge(1)	78.57(12)
C(5)-C(4)-Ge(1)	69.50(12)	C(11)-C(15)-Ge(1)	68.98(11)
C(9)-C(4)-Ge(1)	123.24(16)	C(20)-C(15)-Ge(1)	121.24(15)
C(25)-C(21)-C(22)	107.42(17)	C(32)-C(31)-C(35)	107.57(18)
C(25)-C(21)-C(26)	125.9(2)	C(32)-C(31)-C(36)	126.3(2)
C(22)-C(21)-C(26)	126.2(2)	C(35)-C(31)-C(36)	125.6(2)
C(25)-C(21)-Ge(2)	76.74(10)	C(32)-C(31)-Ge(2)	75.28(12)
C(22)-C(21)-Ge(2)	73.97(10)	C(35)-C(31)-Ge(2)	78.01(12)
C(26)-C(21)-Ge(2)	121.54(14)	C(36)-C(31)-Ge(2)	119.23(14)
C(23)-C(22)-C(21)	107.66(18)	C(31)-C(32)-C(33)	107.95(18)
C(23)-C(22)-C(27)	124.97(19)	C(31)-C(32)-C(37)	127.1(2)
C(21)-C(22)-C(27)	127.30(19)	C(33)-C(32)-C(37)	124.8(2)
C(23)-C(22)-Ge(2)	78.80(11)	C(31)-C(32)-Ge(2)	71.02(11)
C(21)-C(22)-Ge(2)	71.70(11)	C(33)-C(32)-Ge(2)	79.61(12)
C(27)-C(22)-Ge(2)	117.93(13)	C(37)-C(32)-Ge(2)	118.56(15)
C(24)-C(23)-C(22)	108.40(17)	C(34)-C(33)-C(32)	108.0(2)
C(24)-C(23)-C(28)	126.52(19)	C(34)-C(33)-C(38)	126.2(2)
C(22)-C(23)-C(28)	125.07(19)	C(32)-C(33)-C(38)	125.8(2)
C(24)-C(23)-Ge(2)	75.77(11)	C(34)-C(33)-Ge(2)	76.33(11)
C(22)-C(23)-Ge(2)	68.32(10)	C(32)-C(33)-Ge(2)	68.11(11)
C(28)-C(23)-Ge(2)	122.71(13)	C(38)-C(33)-Ge(2)	122.03(15)
C(23)-C(24)-C(25)	108.04(17)	C(33)-C(34)-C(35)	108.41(18)
C(23)-C(24)-C(29)	127.00(18)	C(33)-C(34)-C(39)	124.9(2)
C(25)-C(24)-C(29)	124.95(19)	C(35)-C(34)-C(39)	126.7(2)
C(23)-C(24)-Ge(2)	72.68(11)	C(33)-C(34)-Ge(2)	72.79(11)

C(25)-C(24)-Ge(2)	69.56(11)	C(35)-C(34)-Ge(2)	69.33(10)
C(29)-C(24)-Ge(2)	122.27(12)	C(39)-C(34)-Ge(2)	123.86(14)
C(24)-C(25)-C(21)	108.46(17)	C(34)-C(35)-C(31)	108.04(19)
C(24)-C(25)-C(30)	125.4(2)	C(34)-C(35)-C(40)	127.1(2)
C(21)-C(25)-C(30)	126.02(19)	C(31)-C(35)-C(40)	124.8(2)
C(24)-C(25)-Ge(2)	78.34(10)	C(34)-C(35)-Ge(2)	79.32(12)
C(21)-C(25)-Ge(2)	69.65(10)	C(31)-C(35)-Ge(2)	68.67(11)
C(30)-C(25)-Ge(2)	120.40(14)	C(40)-C(35)-Ge(2)	119.15(15)

### 5.1.3 Molekülstruktur von Hexaaryl-2,4,5,6-tetragerma-1,3-dioxacyclohex-4-en

Tab. 5.1.3.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $\text{Ge}_4\text{Tip}_6\text{O}_2$

Summenformel	$\text{C}_{93}\text{H}_{145}\text{Ge}_4\text{O}_2$	
Molare Masse	1585.45	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 31.8185(8)$ Å $b = 21.1098(8)$ Å $c = 28.9359(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 114.735(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$17652.5(9)$ Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Dichte (berechnet)	$1.193$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$1.393$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	6776	
Kristallgröße	$0.42 \times 0.34 \times 0.26$ mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2.03 bis 26.04 °	
Index-Bereich	$-39 \leq h \leq 39, -26 \leq k \leq 26, -35 \leq l \leq 35$	
Gemessene Reflexe	154467	
Unabhängige Reflexe	33965 [R(int) = 0.0969]	
Beobachtete Reflexe	20502 [I > 2σ(I)]	
Vollständigkeit für $\Theta = 25.94^\circ$	97.5 %	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Maximale und minimale Transmission	0.7133 und 0.5922	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares gegen F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	33965 / 0 / 1594	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.859	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0456, wR2 = 0.0972	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0879, wR2 = 0.1080	
Größtes Maximum und Minimum	1.055 und -0.700 e.Å <sup>-3</sup>	

Tab. 5.1.3.2 Ortskoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Ge}_4\text{Tip}_6\text{O}_2$ . U(eq) definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	1501(1)	3306(1)	2930(1)	16(1)
Ge(2)	1701(1)	3326(1)	1917(1)	15(1)

Ge(3)	915(1)	2310(1)	1818(1)	20(1)
Ge(4)	715(1)	2981(1)	2332(1)	18(1)
O(1)	1642(1)	3679(1)	2445(1)	16(1)
O(2)	1459(1)	2550(1)	1848(1)	22(1)
C(1)	1440(1)	3950(1)	3424(1)	19(1)
C(2)	1423(1)	3692(1)	3858(1)	24(1)
C(3)	1424(1)	4086(1)	4243(1)	33(1)
C(4)	1442(1)	4740(1)	4194(1)	35(1)
C(5)	1459(1)	4998(1)	3761(1)	28(1)
C(6)	1458(1)	4604(1)	3376(1)	22(1)
C(7)	1387(1)	2983(2)	3948(2)	28(1)
C(8)	941(2)	2821(2)	4014(2)	39(1)
C(9)	1817(2)	2765(2)	4417(2)	40(1)
C(10)	1439(2)	5186(3)	4614(2)	56(2)
C(11)	1853(3)	5632(3)	4815(2)	79(2)
C(12)	969(3)	5560(4)	4397(3)	108(3)
C(13)	1420(1)	4943(2)	2896(2)	22(1)
C(14)	1009(2)	5405(2)	2698(2)	32(1)
C(15)	1864(2)	5305(2)	2983(2)	41(1)
C(16)	2064(1)	2782(1)	3373(1)	25(1)
C(17)	2470(1)	3117(1)	3638(1)	28(1)
C(18)	2857(1)	2810(1)	3994(1)	38(1)
C(19)	2836(1)	2166(1)	4084(1)	49(1)
C(20)	2430(1)	1830(1)	3819(1)	43(1)
C(21)	2044(1)	2138(1)	3464(1)	31(1)
C(22)	2537(1)	3829(2)	3575(2)	28(1)
C(23)	2932(2)	3951(3)	3420(2)	42(1)
C(24)	2619(2)	4197(2)	4065(2)	39(1)
C(25A)	3208(5)	1732(7)	4481(5)	54(4)
C(26A)	3653(4)	1762(5)	4257(5)	48(3)
C(27A)	3405(5)	2051(7)	4958(6)	71(4)
C(25B)	3305(5)	1908(7)	4494(6)	52(4)
C(26B)	3515(7)	1536(10)	4352(8)	120(7)
C(27B)	3223(6)	1795(9)	5009(7)	103(6)
C(28)	1621(2)	1712(2)	3210(2)	39(1)
C(29)	1691(2)	1256(2)	2835(2)	52(1)
C(30)	1498(2)	1337(2)	3587(2)	58(2)
C(31)	2369(1)	3304(1)	2054(1)	23(1)
C(32)	2545(1)	3848(1)	1928(1)	27(1)
C(33)	2976(1)	3833(1)	1913(1)	41(1)
C(34)	3230(1)	3274(2)	2023(1)	47(1)
C(35)	3054(1)	2731(1)	2149(1)	44(1)
C(36)	2623(1)	2746(1)	2164(1)	31(1)
C(37)	2301(1)	4490(2)	1819(2)	27(1)
C(38)	2204(2)	4732(2)	1284(2)	39(1)
C(39)	2578(2)	4986(2)	2223(2)	41(1)
C(40A)	3673(4)	3084(7)	1948(5)	48(3)
C(41A)	3964(7)	3672(9)	2088(8)	118(6)
C(42A)	3512(5)	3014(7)	1342(6)	80(4)
C(40B)	3687(4)	3356(6)	1942(4)	37(2)
C(41B)	3976(3)	2737(4)	2115(4)	38(2)

C(42B)	3611(6)	3548(8)	1409(6)	88(4)
C(43)	2482(2)	2141(2)	2357(2)	40(1)
C(44)	2857(2)	1920(2)	2866(2)	46(1)
C(45)	2357(2)	1614(2)	1962(2)	63(2)
C(46)	1357(1)	3698(1)	1218(1)	21(1)
C(47)	1418(1)	3376(1)	832(1)	24(1)
C(48)	1229(1)	3617(1)	339(1)	33(1)
C(49)	979(1)	4180(1)	234(1)	39(1)
C(50)	918(1)	4501(1)	620(1)	32(1)
C(51)	1107(1)	4260(1)	1113(1)	24(1)
C(52)	1687(2)	2759(2)	895(2)	30(1)
C(53)	1378(2)	2231(2)	555(2)	35(1)
C(54)	2113(2)	2855(2)	783(2)	41(1)
C(55)	778(2)	4436(3)	-320(2)	60(2)
C(56)	704(2)	5126(2)	-371(2)	60(2)
C(57)	422(3)	4042(3)	-673(2)	89(3)
C(58)	1039(1)	4668(2)	1512(2)	23(1)
C(59)	1156(2)	5365(2)	1478(2)	33(1)
C(60)	539(2)	4606(2)	1452(2)	37(1)
C(61)	553(1)	1917(1)	1147(1)	23(1)
C(62)	632(1)	1283(1)	1082(1)	28(1)
C(63)	363(1)	977(1)	628(1)	32(1)
C(64)	15(1)	1306(1)	239(1)	32(1)
C(65)	-65(1)	1940(1)	304(1)	30(1)
C(66)	204(1)	2246(1)	758(1)	25(1)
C(67)	1020(2)	899(2)	1487(2)	38(1)
C(68)	1352(2)	622(3)	1279(3)	61(2)
C(69)	834(2)	370(2)	1703(2)	51(1)
C(70)	-253(2)	963(2)	-267(2)	47(1)
C(71)	22(2)	991(3)	-586(3)	76(2)
C(72)	-740(2)	1210(2)	-570(2)	47(1)
C(73)	104(1)	2952(2)	802(2)	28(1)
C(74)	28(2)	3322(2)	324(2)	48(1)
C(75)	-297(2)	3027(2)	951(2)	44(1)
C(76)	246(1)	2747(1)	2598(1)	24(1)
C(77)	65(1)	3257(1)	2758(1)	25(1)
C(78)	-269(1)	3156(1)	2943(1)	34(1)
C(79)	-421(1)	2545(1)	2967(1)	44(1)
C(80)	-239(1)	2035(1)	2807(1)	43(1)
C(81)	94(1)	2136(1)	2623(1)	31(1)
C(82)	185(1)	3947(2)	2696(2)	23(1)
C(83)	-169(2)	4204(2)	2187(2)	32(1)
C(84)	222(2)	4376(2)	3139(2)	36(1)
C(85)	-782(2)	2407(3)	3177(3)	64(2)
C(86)	-534(2)	2140(3)	3723(3)	79(2)
C(87)	-1104(2)	2949(3)	3131(3)	60(2)
C(88)	231(2)	1554(2)	2404(2)	39(1)
C(89)	281(2)	951(2)	2728(3)	54(2)
C(90)	-115(2)	1443(2)	1857(2)	52(2)
Ge(5)	3456(1)	6540(1)	7174(1)	17(1)
Ge(6)	3386(1)	6849(1)	8244(1)	18(1)



Ge(7)	4127(1)	7750(1)	8082(1)	22(1)
Ge(8)	4261(1)	6909(1)	7635(1)	20(1)
O(3)	3380(1)	6348(1)	7746(1)	22(1)
O(4)	3630(1)	7585(1)	8179(1)	24(1)
C(91)	3439(1)	5749(1)	6758(1)	25(1)
C(92)	3360(1)	5852(1)	6254(1)	28(1)
C(93)	3275(1)	5342(1)	5923(1)	38(1)
C(94)	3268(1)	4729(1)	6096(1)	49(1)
C(95)	3347(1)	4626(1)	6600(1)	42(1)
C(96)	3432(1)	5136(1)	6931(1)	33(1)
C(97)	3386(1)	6497(2)	6024(2)	26(1)
C(98)	3775(2)	6525(2)	5846(2)	37(1)
C(99)	2919(1)	6658(2)	5578(2)	33(1)
C(100)	3228(4)	4173(4)	5725(4)	34(2)
C(101)	2756(4)	3866(6)	5617(5)	55(3)
C(102)	3601(4)	3699(5)	5908(5)	48(3)
C(00B)	3033(5)	4171(6)	5698(5)	53(3)
C(01B)	2522(6)	4019(8)	5577(7)	90(5)
C(02B)	3333(7)	3578(9)	5884(8)	118(6)
C(103)	3576(2)	4959(2)	7487(2)	32(1)
C(104)	3925(2)	4401(2)	7661(2)	54(2)
C(105)	3152(2)	4797(2)	7586(2)	46(1)
C(106)	2880(1)	7021(1)	6707(1)	21(1)
C(107)	2464(1)	6695(1)	6553(1)	26(1)
C(108)	2061(1)	6955(1)	6187(1)	31(1)
C(109)	2074(1)	7541(1)	5974(1)	32(1)
C(110)	2490(1)	7867(1)	6128(1)	27(1)
C(111)	2893(1)	7607(1)	6495(1)	22(1)
C(112)	2409(2)	6045(2)	6747(2)	32(1)
C(113)	2055(2)	6044(2)	6978(2)	43(1)
C(114)	2266(2)	5546(2)	6316(2)	41(1)
C(115)	1627(2)	7812(2)	5548(2)	42(1)
C(116)	1507(2)	8457(2)	5679(2)	58(2)
C(117)	1665(2)	7806(4)	5037(2)	75(2)
C(118)	3332(1)	8007(2)	6626(2)	28(1)
C(119)	3314(2)	8599(2)	6923(2)	41(1)
C(120)	3408(2)	8204(2)	6154(2)	40(1)
C(121)	2739(1)	6967(1)	8170(1)	25(1)
C(122)	2572(1)	6524(1)	8408(1)	32(1)
C(123)	2168(1)	6647(1)	8467(1)	43(1)
C(124)	1932(1)	7213(1)	8290(1)	45(1)
C(125)	2099(1)	7655(1)	8053(1)	38(1)
C(126)	2503(1)	7533(1)	7993(1)	29(1)
C(127)	2795(2)	5869(2)	8598(2)	39(1)
C(128)	2958(2)	5805(2)	9173(2)	51(1)
C(129)	2466(2)	5321(2)	8324(2)	54(2)
C(130)	1500(2)	7415(3)	8381(3)	71(2)
C(131)	1631(2)	7906(3)	8798(3)	68(2)
C(132)	1228(2)	6877(4)	8433(4)	110(3)
C(133)	2634(1)	8020(2)	7690(2)	30(1)
C(134)	2834(2)	8616(2)	8012(2)	36(1)

C(135)	2230(2)	8190(2)	7185(2)	38(1)
C(136)	3782(1)	6622(1)	8973(1)	26(1)
C(137)	4026(1)	6058(1)	9129(1)	33(1)
C(138)	4264(1)	5925(1)	9644(1)	41(1)
C(139)	4258(1)	6357(1)	10004(1)	40(1)
C(140)	4014(1)	6921(1)	9849(1)	34(1)
C(141)	3776(1)	7054(1)	9333(1)	28(1)
C(142)	4036(2)	5542(2)	8766(2)	36(1)
C(143)	3924(2)	4886(2)	8926(2)	51(1)
C(144)	4511(2)	5529(2)	8749(2)	46(1)
C(145)	4511(2)	6195(3)	10578(2)	53(2)
C(146)	4325(3)	5569(3)	10688(3)	79(2)
C(147)	5032(2)	6170(3)	10744(2)	63(2)
C(148)	3527(2)	7696(2)	9215(2)	31(1)
C(149)	3865(2)	8245(2)	9455(2)	38(1)
C(150)	3139(2)	7714(2)	9391(2)	42(1)
C(151)	4555(1)	8268(1)	8658(1)	27(1)
C(152)	4494(1)	8921(1)	8639(1)	33(1)
C(153)	4829(1)	9306(1)	8993(1)	48(1)
C(154)	5224(1)	9038(1)	9367(1)	54(2)
C(155)	5284(1)	8385(2)	9386(1)	46(1)
C(156)	4950(1)	8000(1)	9031(1)	33(1)
C(157)	4062(2)	9247(2)	8251(2)	34(1)
C(158)	4170(2)	9651(2)	7877(2)	48(1)
C(159)	3818(2)	9650(2)	8503(2)	49(1)
C(160)	5529(4)	9543(5)	9785(4)	42(3)
C(161)	5927(5)	9169(6)	10221(5)	65(3)
C(162)	5873(9)	9752(13)	9519(10)	165(10)
C(60B)	5671(5)	9370(6)	9725(5)	55(3)
C(61B)	5664(6)	9368(8)	10243(7)	92(5)
C(62B)	5673(4)	10063(5)	9579(4)	41(2)
C(163)	5018(2)	7274(2)	9092(2)	37(1)
C(164)	5116(2)	7061(3)	9627(2)	49(1)
C(165)	5396(2)	7040(3)	8936(3)	66(2)
C(166)	4646(1)	6989(1)	7239(1)	26(1)
C(167)	4777(1)	7555(1)	7092(1)	35(1)
C(168)	5027(1)	7547(1)	6797(1)	44(1)
C(169)	5146(1)	6972(2)	6649(1)	46(1)
C(170)	5015(1)	6406(1)	6796(1)	43(1)
C(171)	4764(1)	6415(1)	7091(1)	32(1)
C(172)	4718(2)	8201(2)	7299(2)	41(1)
C(173)	5107(2)	8336(3)	7812(2)	60(2)
C(174)	4668(2)	8762(2)	6935(2)	54(2)
C(175)	5404(3)	7076(5)	6301(4)	27(2)
C(176)	5832(3)	6592(4)	6492(4)	29(2)
C(177)	5074(4)	6931(6)	5761(5)	33(3)
C(75B)	5378(4)	6844(7)	6281(5)	47(3)
C(76B)	5825(6)	7054(9)	6472(7)	108(6)
C(77B)	5049(7)	6738(9)	5751(8)	86(6)
C(178)	4669(2)	5773(2)	7281(2)	43(1)
C(179)	5071(2)	5598(3)	7779(2)	61(2)

C(180)	4553(2)	5235(2)	6897(2)	51(1)
C(181)	1431(6)	5335(8)	-1023(6)	223(7)
C(182)	1815(4)	5485(5)	-511(4)	129(4)
C(183)	2171(4)	4993(6)	-240(5)	148(4)
C(184)	2541(4)	5327(5)	217(4)	132(4)
C(185)	2910(5)	4820(7)	410(6)	198(6)
C(186)	3339(8)	4953(11)	900(9)	346(13)

Tab. 5.1.3.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Ge<sub>4</sub>Tip<sub>6</sub>O<sub>2</sub>.

Ge(1)-O(1)	1.820(2)	C(20)-C(21)	1.3900
Ge(1)-C(16)	2.0378(19)	C(21)-C(28)	1.528(5)
Ge(1)-C(1)	2.0411(17)	C(22)-C(23)	1.525(6)
Ge(1)-Ge(4)	2.4702(6)	C(22)-C(24)	1.540(6)
Ge(2)-O(1)	1.781(2)	C(25A)-C(27A)	1.42(2)
Ge(2)-O(2)	1.785(2)	C(25A)-C(26A)	1.787(18)
Ge(2)-C(31)	1.9922(18)	C(25B)-C(26B)	1.21(2)
Ge(2)-C(46)	2.0116(19)	C(25B)-C(27B)	1.63(2)
Ge(3)-O(2)	1.770(2)	C(28)-C(30)	1.526(7)
Ge(3)-C(61)	1.9794(19)	C(28)-C(29)	1.533(7)
Ge(3)-Ge(4)	2.3281(5)	C(31)-C(32)	1.3900
Ge(4)-C(76)	2.0048(17)	C(31)-C(36)	1.3900
C(1)-C(2)	1.3900	C(32)-C(33)	1.3900
C(1)-C(6)	1.3900	C(32)-C(37)	1.527(5)
C(2)-C(3)	1.3900	C(33)-C(34)	1.3900
C(2)-C(7)	1.532(4)	C(34)-C(35)	1.3900
C(3)-C(4)	1.3900	C(34)-C(40A)	1.566(11)
C(4)-C(5)	1.3900	C(34)-C(40B)	1.576(10)
C(4)-C(10)	1.541(5)	C(35)-C(36)	1.3900
C(5)-C(6)	1.3900	C(36)-C(43)	1.534(5)
C(6)-C(13)	1.522(4)	C(37)-C(38)	1.534(6)
C(7)-C(9)	1.540(6)	C(37)-C(39)	1.542(6)
C(7)-C(8)	1.546(6)	C(40A)-C(41A)	1.50(2)
C(10)-C(11)	1.523(9)	C(40A)-C(42A)	1.614(19)
C(10)-C(12)	1.571(10)	C(40B)-C(42B)	1.514(18)
C(13)-C(15)	1.533(5)	C(40B)-C(41B)	1.553(14)
C(13)-C(14)	1.538(5)	C(43)-C(45)	1.523(7)
C(16)-C(17)	1.3900	C(43)-C(44)	1.532(7)
C(16)-C(21)	1.3900	C(46)-C(47)	1.3900
C(17)-C(18)	1.3900	C(46)-C(51)	1.3900
C(17)-C(22)	1.538(5)	C(47)-C(48)	1.3900
C(18)-C(19)	1.3900	C(47)-C(52)	1.528(4)
C(19)-C(20)	1.3900	C(48)-C(49)	1.3900
C(19)-C(25A)	1.556(14)	C(49)-C(50)	1.3900
C(19)-C(25B)	1.565(14)	C(49)-C(55)	1.554(6)

C(50)-C(51)	1.3900	C(88)-C(90)	1.521(8)
C(51)-C(58)	1.528(4)	C(88)-C(89)	1.548(6)
C(52)-C(54)	1.534(6)	Ge(5)-O(3)	1.816(3)
C(52)-C(53)	1.540(6)	Ge(5)-C(106)	2.0346(17)
C(55)-C(57)	1.431(8)	Ge(5)-C(91)	2.0464(18)
C(55)-C(56)	1.472(7)	Ge(5)-Ge(8)	2.4690(5)
C(58)-C(60)	1.531(6)	Ge(6)-O(3)	1.780(3)
C(58)-C(59)	1.533(5)	Ge(6)-O(4)	1.782(2)
C(61)-C(62)	1.3900	Ge(6)-C(121)	1.9939(18)
C(61)-C(66)	1.3900	Ge(6)-C(136)	2.012(2)
C(62)-C(63)	1.3900	Ge(7)-O(4)	1.754(2)
C(62)-C(67)	1.531(5)	Ge(7)-C(151)	1.982(2)
C(63)-C(64)	1.3900	Ge(7)-Ge(8)	2.3396(6)
C(64)-C(65)	1.3900	Ge(8)-C(166)	2.0003(18)
C(64)-C(70)	1.534(5)	C(91)-C(92)	1.3900
C(65)-C(66)	1.3900	C(91)-C(96)	1.3900
C(66)-C(73)	1.541(4)	C(92)-C(93)	1.3900
C(67)-C(69)	1.514(7)	C(92)-C(97)	1.534(4)
C(67)-C(68)	1.534(7)	C(93)-C(94)	1.3900
C(70)-C(71)	1.514(8)	C(94)-C(95)	1.3900
C(70)-C(72)	1.519(7)	C(94)-C(100)	1.560(10)
C(73)-C(75)	1.516(6)	C(94)-C(00B)	1.599(13)
C(73)-C(74)	1.518(7)	C(95)-C(96)	1.3900
C(76)-C(77)	1.3900	C(96)-C(103)	1.522(5)
C(76)-C(81)	1.3900	C(97)-C(98)	1.527(5)
C(77)-C(78)	1.3900	C(97)-C(99)	1.544(6)
C(77)-C(82)	1.536(4)	C(100)-C(102)	1.472(15)
C(78)-C(79)	1.3900	C(100)-C(101)	1.542(15)
C(79)-C(80)	1.3900	C(00B)-C(02B)	1.53(2)
C(79)-C(85)	1.536(5)	C(00B)-C(01B)	1.55(2)
C(80)-C(81)	1.3900	C(103)-C(105)	1.532(6)
C(81)-C(88)	1.526(5)	C(103)-C(104)	1.551(6)
C(82)-C(84)	1.532(6)	C(106)-C(107)	1.3900
C(82)-C(83)	1.533(6)	C(106)-C(111)	1.3900
C(85)-C(87)	1.502(7)	C(107)-C(108)	1.3900
C(85)-C(86)	1.549(9)	C(107)-C(112)	1.520(4)
C(108)-C(109)	1.3900	C(142)-C(143)	1.547(6)
C(109)-C(110)	1.3900	C(145)-C(147)	1.521(8)
C(109)-C(115)	1.551(5)	C(145)-C(146)	1.537(8)
C(110)-C(111)	1.3900	C(148)-C(150)	1.519(6)
C(111)-C(118)	1.538(4)	C(148)-C(149)	1.536(6)

C(112)-C(113)	1.532(6)	C(151)-C(152)	1.3900
C(112)-C(114)	1.547(6)	C(151)-C(156)	1.3900
C(115)-C(116)	1.504(7)	C(152)-C(153)	1.3900
C(115)-C(117)	1.531(8)	C(152)-C(157)	1.526(5)
C(118)-C(119)	1.530(6)	C(153)-C(154)	1.3900
C(118)-C(120)	1.540(6)	C(154)-C(155)	1.3900
C(121)-C(122)	1.3900	C(154)-C(60B)	1.535(13)
C(121)-C(126)	1.3900	C(154)-C(160)	1.601(11)
C(122)-C(123)	1.3900	C(155)-C(156)	1.3900
C(122)-C(127)	1.546(5)	C(156)-C(163)	1.546(5)
C(123)-C(124)	1.3900	C(157)-C(158)	1.526(7)
C(124)-C(125)	1.3900	C(157)-C(159)	1.529(6)
C(124)-C(130)	1.562(5)	C(160)-C(161)	1.575(17)
C(125)-C(126)	1.3900	C(160)-C(162)	1.64(3)
C(126)-C(133)	1.520(5)	C(60B)-C(61B)	1.51(2)
C(127)-C(128)	1.529(7)	C(60B)-C(62B)	1.524(16)
C(127)-C(129)	1.538(7)	C(163)-C(164)	1.515(7)
C(130)-C(132)	1.473(9)	C(163)-C(165)	1.534(6)
C(130)-C(131)	1.511(9)	C(166)-C(167)	1.3900
C(133)-C(135)	1.532(6)	C(166)-C(171)	1.3900
C(133)-C(134)	1.537(6)	C(167)-C(168)	1.3900
C(136)-C(137)	1.3900	C(167)-C(172)	1.533(5)
C(136)-C(141)	1.3900	C(168)-C(169)	1.3900
C(137)-C(138)	1.3900	C(169)-C(170)	1.3900
C(137)-C(142)	1.522(5)	C(169)-C(75B)	1.552(12)
C(138)-C(139)	1.3900	C(169)-C(175)	1.558(10)
C(139)-C(140)	1.3900	C(170)-C(171)	1.3900
C(139)-C(145)	1.548(6)	C(171)-C(178)	1.538(5)
C(140)-C(141)	1.3900	C(172)-C(173)	1.508(7)
C(141)-C(148)	1.534(4)	C(172)-C(174)	1.548(7)
C(142)-C(144)	1.533(6)	C(175)-C(177)	1.505(16)
C(175)-C(176)	1.603(13)	C(181)-C(182)	1.507(17)
C(75B)-C(76B)	1.36(2)	C(182)-C(183)	1.494(14)
C(75B)-C(77B)	1.47(2)	C(183)-C(184)	1.526(14)
C(178)-C(179)	1.520(8)	C(184)-C(185)	1.512(16)
C(178)-C(180)	1.521(7)	C(185)-C(186)	1.53(2)
O(1)-Ge(1)-C(16)	106.62(11)	C(6)-C(5)-C(4)	120.0
O(1)-Ge(1)-C(1)	112.22(10)	C(5)-C(6)-C(1)	120.0
C(16)-Ge(1)-C(1)	103.76(11)	C(5)-C(6)-C(13)	115.0(2)
O(1)-Ge(1)-Ge(4)	94.78(8)	C(1)-C(6)-C(13)	124.6(2)
C(16)-Ge(1)-Ge(4)	130.97(7)	C(2)-C(7)-C(9)	109.9(3)

C(1)-Ge(1)-Ge(4)	108.02(8)	C(2)-C(7)-C(8)	112.0(3)
O(1)-Ge(2)-O(2)	106.49(11)	C(9)-C(7)-C(8)	110.4(3)
O(1)-Ge(2)-C(31)	109.01(12)	C(11)-C(10)-C(4)	112.8(4)
O(2)-Ge(2)-C(31)	112.04(10)	C(11)-C(10)-C(12)	111.6(6)
O(1)-Ge(2)-C(46)	119.40(10)	C(4)-C(10)-C(12)	108.1(5)
O(2)-Ge(2)-C(46)	102.58(12)	C(6)-C(13)-C(15)	111.8(3)
C(31)-Ge(2)-C(46)	107.23(11)	C(6)-C(13)-C(14)	111.5(3)
O(2)-Ge(3)-C(61)	108.91(12)	C(15)-C(13)-C(14)	109.0(3)
O(2)-Ge(3)-Ge(4)	108.57(8)	C(17)-C(16)-C(21)	120.0
C(61)-Ge(3)-Ge(4)	132.78(7)	C(17)-C(16)-Ge(1)	116.10(13)
C(76)-Ge(4)-Ge(3)	122.79(7)	C(21)-C(16)-Ge(1)	123.46(13)
C(76)-Ge(4)-Ge(1)	119.85(9)	C(16)-C(17)-C(18)	120.0
Ge(3)-Ge(4)-Ge(1)	98.549(19)	C(16)-C(17)-C(22)	125.0(2)
Ge(2)-O(1)-Ge(1)	129.02(13)	C(18)-C(17)-C(22)	115.0(2)
Ge(3)-O(2)-Ge(2)	129.43(14)	C(17)-C(18)-C(19)	120.0
C(2)-C(1)-C(6)	120.0	C(20)-C(19)-C(18)	120.0
C(2)-C(1)-Ge(1)	114.93(12)	C(20)-C(19)-C(25A)	110.6(6)
C(6)-C(1)-Ge(1)	124.77(12)	C(18)-C(19)-C(25A)	129.3(6)
C(1)-C(2)-C(3)	120.0	C(20)-C(19)-C(25B)	127.8(6)
C(1)-C(2)-C(7)	124.9(2)	C(18)-C(19)-C(25B)	112.2(6)
C(3)-C(2)-C(7)	115.1(2)	C(25A)-C(19)-C(25B)	17.4(7)
C(4)-C(3)-C(2)	120.0	C(19)-C(20)-C(21)	120.0
C(5)-C(4)-C(3)	120.0	C(20)-C(21)-C(16)	120.0
C(5)-C(4)-C(10)	119.1(3)	C(20)-C(21)-C(28)	114.1(2)
C(3)-C(4)-C(10)	120.9(3)	C(16)-C(21)-C(28)	125.9(2)
C(23)-C(22)-C(17)	111.8(3)	C(42B)-C(40B)-C(34)	114.7(9)
C(23)-C(22)-C(24)	109.9(4)	C(41B)-C(40B)-C(34)	108.5(8)
C(17)-C(22)-C(24)	111.2(3)	C(45)-C(43)-C(44)	110.6(4)
C(27A)-C(25A)-C(19)	109.2(11)	C(45)-C(43)-C(36)	111.1(4)
C(27A)-C(25A)-C(26A)	104.0(11)	C(44)-C(43)-C(36)	111.9(4)
C(19)-C(25A)-C(26A)	100.6(9)	C(47)-C(46)-C(51)	120.0
C(26B)-C(25B)-C(19)	117.1(15)	C(47)-C(46)-Ge(2)	114.67(13)
C(26B)-C(25B)-C(27B)	122.5(16)	C(51)-C(46)-Ge(2)	125.10(13)
C(19)-C(25B)-C(27B)	106.1(10)	C(46)-C(47)-C(48)	120.0
C(30)-C(28)-C(21)	113.4(4)	C(46)-C(47)-C(52)	125.4(2)
C(30)-C(28)-C(29)	109.7(4)	C(48)-C(47)-C(52)	114.6(2)
C(21)-C(28)-C(29)	110.6(4)	C(49)-C(48)-C(47)	120.0
C(32)-C(31)-C(36)	120.0	C(48)-C(49)-C(50)	120.0
C(32)-C(31)-Ge(2)	116.22(13)	C(48)-C(49)-C(55)	118.4(3)
C(36)-C(31)-Ge(2)	122.41(13)	C(50)-C(49)-C(55)	121.6(3)
C(33)-C(32)-C(31)	120.0	C(51)-C(50)-C(49)	120.0
C(33)-C(32)-C(37)	115.9(2)	C(50)-C(51)-C(46)	120.0

C(31)-C(32)-C(37)	124.1(2)	C(50)-C(51)-C(58)	115.6(2)
C(32)-C(33)-C(34)	120.0	C(46)-C(51)-C(58)	124.3(2)
C(33)-C(34)-C(35)	120.0	C(47)-C(52)-C(54)	111.3(3)
C(33)-C(34)-C(40A)	131.1(5)	C(47)-C(52)-C(53)	111.3(3)
C(35)-C(34)-C(40A)	108.1(5)	C(54)-C(52)-C(53)	110.2(3)
C(33)-C(34)-C(40B)	111.0(5)	C(57)-C(55)-C(56)	117.3(6)
C(35)-C(34)-C(40B)	128.9(5)	C(57)-C(55)-C(49)	113.2(5)
C(40A)-C(34)-C(40B)	21.1(5)	C(56)-C(55)-C(49)	115.3(4)
C(36)-C(35)-C(34)	120.0	C(51)-C(58)-C(60)	109.6(3)
C(35)-C(36)-C(31)	120.0	C(51)-C(58)-C(59)	112.1(3)
C(35)-C(36)-C(43)	115.9(2)	C(60)-C(58)-C(59)	110.1(3)
C(31)-C(36)-C(43)	123.9(2)	C(62)-C(61)-C(66)	120.0
C(32)-C(37)-C(38)	112.0(3)	C(62)-C(61)-Ge(3)	118.18(13)
C(32)-C(37)-C(39)	111.5(4)	C(66)-C(61)-Ge(3)	121.67(13)
C(38)-C(37)-C(39)	110.3(4)	C(61)-C(62)-C(63)	120.0
C(41A)-C(40A)-C(34)	104.0(11)	C(61)-C(62)-C(67)	122.7(2)
C(41A)-C(40A)-C(42A)	104.4(12)	C(63)-C(62)-C(67)	117.3(2)
C(34)-C(40A)-C(42A)	106.2(9)	C(64)-C(63)-C(62)	120.0
C(42B)-C(40B)-C(41B)	111.9(10)	C(63)-C(64)-C(65)	120.0
C(63)-C(64)-C(70)	118.3(2)	C(90)-C(88)-C(89)	110.5(4)
C(65)-C(64)-C(70)	121.6(2)	C(81)-C(88)-C(89)	112.7(4)
C(64)-C(65)-C(66)	120.0	O(3)-Ge(5)-C(106)	106.96(11)
C(65)-C(66)-C(61)	120.0	O(3)-Ge(5)-C(91)	111.87(10)
C(65)-C(66)-C(73)	117.4(2)	C(106)-Ge(5)-C(91)	102.81(11)
C(61)-C(66)-C(73)	122.6(2)	O(3)-Ge(5)-Ge(8)	94.72(9)
C(69)-C(67)-C(62)	112.3(4)	C(106)-Ge(5)-Ge(8)	130.09(7)
C(69)-C(67)-C(68)	109.3(4)	C(91)-Ge(5)-Ge(8)	109.91(8)
C(62)-C(67)-C(68)	111.5(4)	O(3)-Ge(6)-O(4)	106.93(12)
C(71)-C(70)-C(72)	110.2(5)	O(3)-Ge(6)-C(121)	109.12(12)
C(71)-C(70)-C(64)	109.4(4)	O(4)-Ge(6)-C(121)	110.83(11)
C(72)-C(70)-C(64)	114.4(4)	O(3)-Ge(6)-C(136)	119.78(11)
C(75)-C(73)-C(74)	111.9(4)	O(4)-Ge(6)-C(136)	102.01(13)
C(75)-C(73)-C(66)	110.6(3)	C(121)-Ge(6)-C(136)	107.87(11)
C(74)-C(73)-C(66)	112.4(3)	O(4)-Ge(7)-C(151)	108.80(12)
C(77)-C(76)-C(81)	120.0	O(4)-Ge(7)-Ge(8)	108.92(9)
C(77)-C(76)-Ge(4)	114.59(12)	C(151)-Ge(7)-Ge(8)	131.58(8)
C(81)-C(76)-Ge(4)	125.41(12)	C(166)-Ge(8)-Ge(7)	123.31(8)
C(76)-C(77)-C(78)	120.0	C(166)-Ge(8)-Ge(5)	117.58(9)
C(76)-C(77)-C(82)	122.51(19)	Ge(7)-Ge(8)-Ge(5)	98.556(19)
C(78)-C(77)-C(82)	117.26(19)	Ge(6)-O(3)-Ge(5)	130.07(14)
C(77)-C(78)-C(79)	120.0	Ge(7)-O(4)-Ge(6)	130.68(15)
C(80)-C(79)-C(78)	120.0	C(92)-C(91)-C(96)	120.0

C(80)-C(79)-C(85)	118.0(3)	C(92)-C(91)-Ge(5)	116.00(13)
C(78)-C(79)-C(85)	122.0(3)	C(96)-C(91)-Ge(5)	123.27(13)
C(79)-C(80)-C(81)	120.0	C(91)-C(92)-C(93)	120.0
C(80)-C(81)-C(76)	120.0	C(91)-C(92)-C(97)	125.2(2)
C(80)-C(81)-C(88)	115.6(2)	C(93)-C(92)-C(97)	114.7(2)
C(76)-C(81)-C(88)	124.1(2)	C(94)-C(93)-C(92)	120.0
C(84)-C(82)-C(83)	111.3(3)	C(93)-C(94)-C(95)	120.0
C(84)-C(82)-C(77)	113.6(3)	C(93)-C(94)-C(100)	117.5(4)
C(83)-C(82)-C(77)	109.3(3)	C(95)-C(94)-C(100)	122.1(4)
C(87)-C(85)-C(79)	114.6(4)	C(93)-C(94)-C(00B)	120.0(5)
C(87)-C(85)-C(86)	113.9(5)	C(95)-C(94)-C(00B)	117.7(5)
C(79)-C(85)-C(86)	109.1(4)	C(100)-C(94)-C(00B)	21.5(5)
C(90)-C(88)-C(81)	110.4(4)	C(96)-C(95)-C(94)	120.0
C(95)-C(96)-C(91)	120.0	C(119)-C(118)-C(120)	109.6(4)
C(95)-C(96)-C(103)	115.1(2)	C(111)-C(118)-C(120)	113.1(3)
C(91)-C(96)-C(103)	124.4(2)	C(122)-C(121)-C(126)	120.0
C(98)-C(97)-C(92)	112.3(3)	C(122)-C(121)-Ge(6)	117.04(13)
C(98)-C(97)-C(99)	109.9(4)	C(126)-C(121)-Ge(6)	121.43(13)
C(92)-C(97)-C(99)	110.5(3)	C(123)-C(122)-C(121)	120.0
C(102)-C(100)-C(101)	111.0(9)	C(123)-C(122)-C(127)	115.6(2)
C(102)-C(100)-C(94)	116.2(9)	C(121)-C(122)-C(127)	124.3(2)
C(101)-C(100)-C(94)	104.5(8)	C(122)-C(123)-C(124)	120.0
C(02B)-C(00B)-C(01B)	110.6(14)	C(123)-C(124)-C(125)	120.0
C(02B)-C(00B)-C(94)	108.3(12)	C(123)-C(124)-C(130)	123.4(3)
C(01B)-C(00B)-C(94)	116.6(10)	C(125)-C(124)-C(130)	116.4(3)
C(96)-C(103)-C(105)	110.7(4)	C(126)-C(125)-C(124)	120.0
C(96)-C(103)-C(104)	112.9(3)	C(125)-C(126)-C(121)	120.0
C(105)-C(103)-C(104)	109.6(4)	C(125)-C(126)-C(133)	115.9(2)
C(107)-C(106)-C(111)	120.0	C(121)-C(126)-C(133)	123.9(2)
C(107)-C(106)-Ge(5)	115.97(12)	C(128)-C(127)-C(129)	110.1(4)
C(111)-C(106)-Ge(5)	123.54(12)	C(128)-C(127)-C(122)	111.3(4)
C(108)-C(107)-C(106)	120.0	C(129)-C(127)-C(122)	112.3(4)
C(108)-C(107)-C(112)	115.2(2)	C(132)-C(130)-C(131)	115.2(6)
C(106)-C(107)-C(112)	124.8(2)	C(132)-C(130)-C(124)	113.7(5)
C(109)-C(108)-C(107)	120.0	C(131)-C(130)-C(124)	110.7(4)
C(108)-C(109)-C(110)	120.0	C(126)-C(133)-C(135)	112.7(3)
C(108)-C(109)-C(115)	119.6(2)	C(126)-C(133)-C(134)	110.4(4)
C(110)-C(109)-C(115)	120.4(2)	C(135)-C(133)-C(134)	110.9(4)
C(109)-C(110)-C(111)	120.0	C(137)-C(136)-C(141)	120.0
C(110)-C(111)-C(106)	120.0	C(137)-C(136)-Ge(6)	124.29(13)
C(110)-C(111)-C(118)	115.1(2)	C(141)-C(136)-Ge(6)	115.57(13)
C(106)-C(111)-C(118)	124.9(2)	C(138)-C(137)-C(136)	120.0



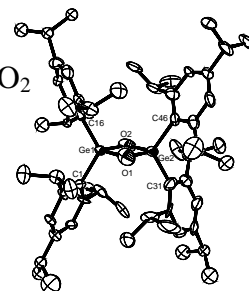
C(107)-C(112)-C(113)	112.5(4)	C(138)-C(137)-C(142)	115.8(2)
C(107)-C(112)-C(114)	110.8(4)	C(136)-C(137)-C(142)	124.1(2)
C(113)-C(112)-C(114)	109.3(3)	C(137)-C(138)-C(139)	120.0
C(116)-C(115)-C(117)	112.5(5)	C(138)-C(139)-C(140)	120.0
C(116)-C(115)-C(109)	112.2(4)	C(138)-C(139)-C(145)	119.6(3)
C(117)-C(115)-C(109)	110.3(4)	C(140)-C(139)-C(145)	120.4(3)
C(119)-C(118)-C(111)	110.1(3)	C(141)-C(140)-C(139)	120.0
C(140)-C(141)-C(136)	120.0	C(61B)-C(60B)-C(154)	105.9(10)
C(140)-C(141)-C(148)	114.6(2)	C(62B)-C(60B)-C(154)	111.2(9)
C(136)-C(141)-C(148)	125.4(2)	C(164)-C(163)-C(165)	110.6(4)
C(137)-C(142)-C(144)	109.9(4)	C(164)-C(163)-C(156)	111.7(4)
C(137)-C(142)-C(143)	111.2(4)	C(165)-C(163)-C(156)	112.1(4)
C(144)-C(142)-C(143)	110.3(4)	C(167)-C(166)-C(171)	120.0
C(147)-C(145)-C(146)	111.6(5)	C(167)-C(166)-Ge(8)	125.56(14)
C(147)-C(145)-C(139)	110.8(4)	C(171)-C(166)-Ge(8)	114.38(14)
C(146)-C(145)-C(139)	109.8(5)	C(166)-C(167)-C(168)	120.0
C(150)-C(148)-C(141)	111.3(4)	C(166)-C(167)-C(172)	122.9(2)
C(150)-C(148)-C(149)	110.0(4)	C(168)-C(167)-C(172)	116.5(2)
C(141)-C(148)-C(149)	111.5(3)	C(169)-C(168)-C(167)	120.0
C(152)-C(151)-C(156)	120.0	C(168)-C(169)-C(170)	120.0
C(152)-C(151)-Ge(7)	118.63(15)	C(168)-C(169)-C(75B)	129.2(6)
C(156)-C(151)-Ge(7)	120.56(15)	C(170)-C(169)-C(75B)	110.5(6)
C(151)-C(152)-C(153)	120.0	C(168)-C(169)-C(175)	111.2(4)
C(151)-C(152)-C(157)	122.8(2)	C(170)-C(169)-C(175)	128.8(4)
C(153)-C(152)-C(157)	117.1(2)	C(75B)-C(169)-C(175)	18.3(5)
C(154)-C(153)-C(152)	120.0	C(171)-C(170)-C(169)	120.0
C(153)-C(154)-C(155)	120.0	C(170)-C(171)-C(166)	120.0
C(153)-C(154)-C(60B)	128.3(5)	C(170)-C(171)-C(178)	117.2(2)
C(155)-C(154)-C(60B)	110.6(5)	C(166)-C(171)-C(178)	122.5(2)
C(153)-C(154)-C(160)	112.5(5)	C(173)-C(172)-C(167)	111.5(4)
C(155)-C(154)-C(160)	126.9(5)	C(173)-C(172)-C(174)	109.5(4)
C(60B)-C(154)-C(160)	24.1(5)	C(167)-C(172)-C(174)	114.1(4)
C(154)-C(155)-C(156)	120.0	C(177)-C(175)-C(169)	108.4(8)
C(155)-C(156)-C(151)	120.0	C(177)-C(175)-C(176)	110.6(8)
C(155)-C(156)-C(163)	117.9(3)	C(169)-C(175)-C(176)	106.7(7)
C(151)-C(156)-C(163)	122.0(3)	C(76B)-C(75B)-C(77B)	129.7(15)
C(152)-C(157)-C(158)	111.9(4)	C(76B)-C(75B)-C(169)	112.3(12)
C(152)-C(157)-C(159)	112.4(4)	C(77B)-C(75B)-C(169)	114.0(11)
C(158)-C(157)-C(159)	109.7(4)	C(179)-C(178)-C(180)	111.2(4)
C(161)-C(160)-C(154)	107.6(8)	C(179)-C(178)-C(171)	109.8(5)
C(161)-C(160)-C(162)	92.4(12)	C(180)-C(178)-C(171)	114.9(4)
C(154)-C(160)-C(162)	97.8(12)	C(183)-C(182)-C(181)	119.6(11)

C(61B)-C(60B)-C(62B)	106.4(11)	C(182)-C(183)-C(184)	105.9(10)
C(185)-C(184)-C(183)	101.1(10)	C(184)-C(185)-C(186)	117.9(15)

#### 5.1.4 Molekülstruktur des Digerma-1,3-dioxetans

Tab. 5.1.4.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Ge<sub>2</sub>Tip<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>92</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Molare Masse	990.52	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zelldimensionen	a = 10.2274(4) Å b = 15.1208(5) Å c = 37.3640(17) Å	α = 90°. β = 94.429(5)°. γ = 90°.
Zellvolumen	5761.0(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.142 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.081 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2128	
Kristallgröße	0.40 x 0.32 x 0.28 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Θ-Bereich	2.00 bis 26.01 °	
Index-Bereich	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -45 ≤ l ≤ 45	
Gemessene Reflexe	50085	
Unabhängige Reflexe	11271 [R(int) = 0.1279]	
Beobachtete Reflexe	8117 [I > 2σ(I)]	
Vollständigkeit für Θ = 25.94 °	99.3 %	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Maximale und minimale Transmission	0.7517 und 0.6716	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares gegen F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	11271 / 0 / 566	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.108	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.2128, wR2 = 0.4641	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.2373, wR2 = 0.4740	
Größtes Maximum und Minimum	2.892 und -1.663 e.Å <sup>-3</sup>	



Tab. 5.1.4.2. Ortskoordinaten (x10<sup>4</sup>) und isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x10<sup>3</sup>) für Ge<sub>2</sub>Tip<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. U(eq) definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	5020(1)	2398(1)	7299(1)	14(1)
Ge(2)	5250(1)	1518(1)	7438(1)	17(1)
O(1)	6108(1)	2289(1)	8232(1)	19(1)
O(2)	5846(1)	1779(1)	8438(1)	22(1)
C(1)	5766(2)	2869(1)	6749(1)	17(1)
C(2)	6066(2)	3313(1)	7152(1)	21(1)
C(3)	6461(2)	3688(1)	6759(2)	28(1)
C(4)	6575(2)	3643(1)	5994(2)	30(1)
C(5)	6319(2)	3197(1)	5619(2)	29(1)

C(6)	5917(2)	2806(1)	5986(1)	21(1)
C(7)	6008(2)	3397(1)	8000(1)	27(1)
C(8)	7175(3)	3437(1)	8545(2)	64(1)
C(9)	5263(4)	3827(1)	8075(2)	69(1)
C(10)	6963(2)	4084(1)	5602(2)	43(1)
C(11)	7546(4)	3977(1)	4976(3)	85(1)
C(12)	6020(3)	4439(1)	5325(2)	47(1)
C(13)	5677(2)	2326(1)	5535(1)	26(1)
C(14)	4940(2)	2392(1)	4694(2)	37(1)
C(15)	6767(2)	2078(1)	5498(2)	34(1)
C(16)	3607(2)	2680(1)	7438(1)	17(1)
C(17)	3339(2)	2720(1)	8180(1)	22(1)
C(18)	2309(2)	2910(1)	8206(2)	32(1)
C(19)	1536(2)	3072(1)	7539(2)	37(1)
C(20)	1826(2)	3042(1)	6814(2)	30(1)
C(21)	2836(2)	2844(1)	6749(1)	21(1)
C(22)	4107(2)	2553(1)	8963(1)	27(1)
C(23)	4310(2)	2955(1)	9590(2)	34(1)
C(24)	3653(2)	2094(1)	9269(2)	37(1)
C(25)	403(2)	3252(1)	7622(2)	58(1)
C(26)	-488(3)	3223(2)	6898(3)	113(2)
C(27)	527(3)	3734(1)	8068(3)	76(1)
C(28)	3047(2)	2821(1)	5923(1)	23(1)
C(29)	2094(2)	2578(1)	5309(2)	35(1)
C(30)	3274(2)	3326(1)	5638(2)	35(1)
C(31)	6365(2)	1207(1)	6948(1)	22(1)
C(32)	7533(2)	1261(1)	7235(1)	26(1)
C(33)	8225(2)	1035(1)	6824(2)	35(1)
C(34)	7838(2)	755(1)	6156(2)	35(1)
C(35)	6691(2)	700(1)	5887(2)	31(1)
C(36)	5953(2)	924(1)	6261(1)	24(1)
C(37)	8082(2)	1565(1)	7958(2)	33(1)
C(38)	8989(2)	1280(1)	8545(2)	45(1)
C(39)	8554(2)	2034(1)	7708(2)	43(1)
C(40)	8632(2)	514(1)	5735(2)	50(1)
C(41)	8402(3)	668(1)	4865(3)	78(1)
C(42)	8583(3)	-34(1)	5790(2)	65(1)
C(43)	4712(2)	842(1)	5907(1)	26(1)
C(44)	4364(2)	946(1)	5017(2)	37(1)
C(45)	4382(2)	327(1)	6086(2)	36(1)
C(46)	4201(2)	1042(1)	7689(1)	22(1)
C(47)	4667(2)	685(1)	8252(2)	30(1)
C(48)	3980(2)	335(1)	8452(2)	36(1)
C(49)	2838(2)	319(1)	8119(2)	36(1)
C(50)	2394(2)	677(1)	7571(2)	31(1)
C(51)	3042(2)	1039(1)	7348(1)	24(1)
C(52)	5912(2)	659(1)	8657(2)	41(1)
C(53)	6119(3)	688(2)	9561(2)	82(1)
C(54)	6451(3)	213(1)	8380(3)	82(1)
C(55)	2145(2)	-82(1)	8357(2)	49(1)
C(56)	2437(3)	-560(1)	8036(3)	73(1)

C(57)	908(3)	5(1)	8133(2)	57(1)
C(58)	2438(2)	1414(1)	6750(2)	27(1)
C(59)	1837(2)	1179(1)	5961(2)	35(1)
C(60)	1604(2)	1705(1)	7089(2)	37(1)

Tab. 5.1.4.3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Ge<sub>2</sub>Tip<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

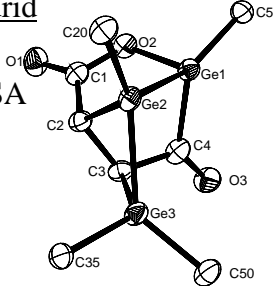
Ge(1)-O(1)	1.8629(14)	C(25)-C(26)	1.459(5)
Ge(1)-C(1)	1.974(2)	C(25)-C(27)	1.530(5)
Ge(1)-C(16)	1.9879(19)	C(28)-C(30)	1.529(3)
Ge(1)-Ge(2)	2.4508(3)	C(28)-C(29)	1.540(3)
Ge(2)-O(2)	1.8594(15)	C(31)-C(36)	1.414(3)
Ge(2)-C(46)	1.973(2)	C(31)-C(32)	1.420(3)
Ge(2)-C(31)	1.989(2)	C(32)-C(33)	1.392(3)
O(1)-O(2)	1.5062(19)	C(32)-C(37)	1.525(3)
C(1)-C(6)	1.397(3)	C(33)-C(34)	1.380(3)
C(1)-C(2)	1.415(3)	C(34)-C(35)	1.393(3)
C(2)-C(3)	1.394(3)	C(34)-C(40)	1.517(3)
C(2)-C(7)	1.511(3)	C(35)-C(36)	1.391(3)
C(3)-C(4)	1.378(3)	C(36)-C(43)	1.528(3)
C(4)-C(5)	1.392(3)	C(37)-C(39)	1.528(4)
C(4)-C(10)	1.528(3)	C(37)-C(38)	1.538(3)
C(5)-C(6)	1.406(3)	C(40)-C(42)	1.519(4)
C(6)-C(13)	1.532(3)	C(40)-C(41)	1.528(5)
C(7)-C(8)	1.528(4)	C(43)-C(44)	1.528(4)
C(7)-C(9)	1.529(4)	C(43)-C(45)	1.532(3)
C(10)-C(11)	1.477(4)	C(46)-C(47)	1.410(3)
C(10)-C(12)	1.512(4)	C(46)-C(51)	1.414(3)
C(13)-C(15)	1.532(3)	C(47)-C(48)	1.387(3)
C(13)-C(14)	1.532(3)	C(47)-C(52)	1.534(3)
C(16)-C(21)	1.412(3)	C(48)-C(49)	1.393(4)
C(16)-C(17)	1.413(3)	C(49)-C(50)	1.389(3)
C(17)-C(18)	1.391(3)	C(49)-C(55)	1.521(3)
C(17)-C(22)	1.529(3)	C(50)-C(51)	1.397(3)
C(18)-C(19)	1.384(4)	C(51)-C(58)	1.527(3)
C(19)-C(20)	1.396(3)	C(52)-C(53)	1.530(5)
C(19)-C(25)	1.531(3)	C(52)-C(54)	1.534(4)
C(20)-C(21)	1.397(3)	C(55)-C(57)	1.507(4)
C(21)-C(28)	1.522(3)	C(55)-C(56)	1.511(4)
C(22)-C(24)	1.533(3)	C(58)-C(59)	1.535(3)
C(22)-C(23)	1.533(3)	C(58)-C(60)	1.537(3)
O(1)-Ge(1)-C(1)	101.67(7)	C(15)-C(13)-C(14)	109.86(19)
O(1)-Ge(1)-C(16)	115.42(8)	C(6)-C(13)-C(14)	112.37(19)
C(1)-Ge(1)-C(16)	109.48(8)	C(21)-C(16)-C(17)	119.14(18)

O(1)-Ge(1)-Ge(2)	73.21(4)	C(21)-C(16)-Ge(1)	117.12(15)
C(1)-Ge(1)-Ge(2)	130.09(6)	C(17)-C(16)-Ge(1)	123.73(15)
C(16)-Ge(1)-Ge(2)	117.48(6)	C(18)-C(17)-C(16)	118.9(2)
O(2)-Ge(2)-C(46)	100.61(8)	C(18)-C(17)-C(22)	117.5(2)
O(2)-Ge(2)-C(31)	114.17(8)	C(16)-C(17)-C(22)	123.58(18)
C(46)-Ge(2)-C(31)	111.97(9)	C(19)-C(18)-C(17)	123.2(2)
O(2)-Ge(2)-Ge(1)	73.63(4)	C(18)-C(19)-C(20)	117.2(2)
C(46)-Ge(2)-Ge(1)	127.91(6)	C(18)-C(19)-C(25)	119.3(2)
C(31)-Ge(2)-Ge(1)	117.49(6)	C(20)-C(19)-C(25)	123.4(2)
O(2)-O(1)-Ge(1)	101.89(9)	C(19)-C(20)-C(21)	122.1(2)
O(1)-O(2)-Ge(2)	101.47(9)	C(20)-C(21)-C(16)	119.4(2)
C(6)-C(1)-C(2)	119.84(18)	C(20)-C(21)-C(28)	117.27(19)
C(6)-C(1)-Ge(1)	124.48(15)	C(16)-C(21)-C(28)	123.31(18)
C(2)-C(1)-Ge(1)	115.43(15)	C(17)-C(22)-C(24)	110.85(19)
C(3)-C(2)-C(1)	118.8(2)	C(17)-C(22)-C(23)	111.83(19)
C(3)-C(2)-C(7)	118.12(19)	C(24)-C(22)-C(23)	111.2(2)
C(1)-C(2)-C(7)	123.04(19)	C(26)-C(25)-C(27)	116.4(3)
C(4)-C(3)-C(2)	122.5(2)	C(26)-C(25)-C(19)	114.9(3)
C(3)-C(4)-C(5)	117.9(2)	C(27)-C(25)-C(19)	110.5(3)
C(3)-C(4)-C(10)	118.4(2)	C(21)-C(28)-C(30)	110.82(19)
C(5)-C(4)-C(10)	123.7(2)	C(21)-C(28)-C(29)	113.07(18)
C(4)-C(5)-C(6)	122.1(2)	C(30)-C(28)-C(29)	110.1(2)
C(1)-C(6)-C(5)	118.8(2)	C(36)-C(31)-C(32)	118.71(19)
C(1)-C(6)-C(13)	122.66(18)	C(36)-C(31)-Ge(2)	117.09(15)
C(5)-C(6)-C(13)	118.5(2)	C(32)-C(31)-Ge(2)	124.19(16)
C(2)-C(7)-C(8)	110.5(2)	C(33)-C(32)-C(31)	118.6(2)
C(2)-C(7)-C(9)	112.2(2)	C(33)-C(32)-C(37)	117.55(19)
C(8)-C(7)-C(9)	113.0(3)	C(31)-C(32)-C(37)	123.9(2)
C(11)-C(10)-C(12)	112.1(3)	C(34)-C(33)-C(32)	123.6(2)
C(11)-C(10)-C(4)	115.7(2)	C(33)-C(34)-C(35)	117.3(2)
C(12)-C(10)-C(4)	110.8(2)	C(33)-C(34)-C(40)	121.3(2)
C(15)-C(13)-C(6)	110.23(18)	C(35)-C(34)-C(40)	121.4(2)
C(36)-C(35)-C(34)	122.1(2)	C(46)-C(47)-C(52)	123.1(2)
C(35)-C(36)-C(31)	119.80(19)	C(47)-C(48)-C(49)	122.9(2)
C(35)-C(36)-C(43)	117.5(2)	C(50)-C(49)-C(48)	117.0(2)
C(31)-C(36)-C(43)	122.74(19)	C(50)-C(49)-C(55)	123.3(2)
C(32)-C(37)-C(39)	110.9(2)	C(48)-C(49)-C(55)	119.7(2)
C(32)-C(37)-C(38)	111.8(2)	C(49)-C(50)-C(51)	122.7(2)
C(39)-C(37)-C(38)	110.7(2)	C(50)-C(51)-C(46)	118.9(2)
C(34)-C(40)-C(42)	111.4(3)	C(50)-C(51)-C(58)	117.0(2)
C(34)-C(40)-C(41)	111.7(3)	C(46)-C(51)-C(58)	124.06(19)
C(42)-C(40)-C(41)	109.8(3)	C(53)-C(52)-C(54)	112.8(3)

C(36)-C(43)-C(44)	112.7(2)	C(53)-C(52)-C(47)	111.4(3)
C(36)-C(43)-C(45)	110.37(18)	C(54)-C(52)-C(47)	111.1(2)
C(44)-C(43)-C(45)	110.88(19)	C(57)-C(55)-C(56)	111.5(3)
C(47)-C(46)-C(51)	119.23(19)	C(57)-C(55)-C(49)	114.9(2)
C(47)-C(46)-Ge(2)	116.01(16)	C(56)-C(55)-C(49)	109.4(3)
C(51)-C(46)-Ge(2)	124.76(16)	C(51)-C(58)-C(59)	111.84(19)
C(48)-C(47)-C(46)	119.2(2)	C(51)-C(58)-C(60)	110.9(2)
C(48)-C(47)-C(52)	117.7(2)	C(59)-C(58)-C(60)	109.75(19)

### 5.1.5 Molekülstruktur des Oligocyclus mit Maleinsäureanhydrid

Tab. 5.1.5.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Ge<sub>4</sub>MSA

Summenformel	C <sub>76</sub> H <sub>108</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>3</sub>		
Molare Masse	1287.39		
Messtemperatur	193(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	P-1		
Zelldimensionen	a = 11.0533(16) Å b = 17.5361(10) Å c = 19.8371(11) Å		α = 100.184(6)° β = 103.292(6)° γ = 95.485(6)°
Zellvolumen	3645.7(4) Å <sup>3</sup>		
Z	2		
Dichte (berechnet)	1.173 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient	1.272 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	1368		
Kristallgröße	0.60 x 0.34 x 0.30 mm <sup>3</sup>		
Gemessener Θ-Bereich	2.10 bis 25.99°		
Index-Bereich	-13 ≤ h ≤ 13, -21 ≤ k ≤ 21, -24 ≤ l ≤ 24		
Gemessene Reflexe	45052		
Unabhängige Reflexe	13315 [R(int) = 0.0961]		
Beobachtete Reflexe	9104 [I > 2σ(I)]		
Vollständigkeit für Θ = 25.94 °	92.8 %		
Absorptionskorrektur	numerisch		
Maximale und minimale Transmission	0.7016 und 0.5158		
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares gegen F <sup>2</sup>		
Daten / Einschränkungen / Parameter	13315 / 12 / 663		
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.011		
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0549, wR2 = 0.1386		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0839, wR2 = 0.1499		
Größtes Maximum und Minimum	0.655 und -0.650 e.Å <sup>-3</sup>		

Tab. 5.1.5.2 Ortskoordinaten (x10<sup>4</sup>) und isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x10<sup>3</sup>) für Ge<sub>4</sub>MSA. U(eq) definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	3213(1)	6820(1)	2840(1)	26(1)
Ge(2)	1608(1)	7697(1)	2863(1)	25(1)
Ge(3)	171(1)	7144(1)	1675(1)	28(1)

O(1)	4590(3)	8659(2)	2282(2)	42(1)
O(2)	4399(3)	7595(2)	2736(2)	30(1)
O(3)	2331(3)	5892(2)	1367(2)	43(1)
C(1)	3916(4)	8126(2)	2377(2)	29(1)
C(2)	2511(4)	7996(2)	2124(2)	27(1)
C(3)	1981(4)	7230(2)	1563(2)	27(1)
C(4)	2456(4)	6510(3)	1778(2)	33(1)
C(5)	4329(4)	6302(3)	3466(2)	31(1)
C(6)	4565(5)	5534(3)	3228(3)	36(1)
C(7)	5528(5)	5247(3)	3664(3)	42(1)
C(8)	6236(5)	5673(3)	4310(3)	46(1)
C(9)	5954(5)	6418(3)	4533(3)	45(1)
C(10)	5009(5)	6740(3)	4130(2)	36(1)
C(11)	3864(5)	5038(3)	2522(3)	39(1)
C(12)	3256(6)	4246(3)	2605(4)	57(2)
C(13)	4702(6)	4916(3)	2010(3)	56(2)
C(14)	7283(6)	5358(4)	4781(3)	64(2)
C(15)	6909(8)	5184(6)	5420(4)	104(3)
C(16)	7795(9)	4705(6)	4431(4)	110(4)
C(17)	4772(5)	7561(3)	4421(2)	40(1)
C(18)	4578(6)	7641(4)	5172(3)	55(2)
C(19)	5846(6)	8182(3)	4414(3)	57(2)
C(20)	1649(4)	8408(3)	3768(2)	32(1)
C(21)	2289(5)	9179(3)	3949(3)	38(1)
C(22)	2446(6)	9608(3)	4639(3)	48(1)
C(23)	1996(5)	9301(3)	5146(3)	46(1)
C(24)	1341(5)	8553(3)	4951(3)	42(1)
C(25)	1146(4)	8100(3)	4270(2)	34(1)
C(26A)	2521(12)	9599(7)	3319(6)	37(3)
C(27A)	1524(13)	9814(8)	2915(7)	55(3)
C(28A)	3705(13)	10271(8)	3702(7)	60(3)
C(26B)	2906(11)	9561(6)	3481(6)	30(2)
C(27B)	2010(20)	10144(13)	3199(11)	112(7)
C(28B)	4191(16)	9979(10)	3732(9)	80(4)
C(29)	2175(7)	9793(4)	5888(3)	65(2)
C(30)	2761(9)	9352(6)	6455(4)	104(3)
C(31)	929(8)	10007(5)	6012(4)	111(3)
C(32)	400(5)	7290(3)	4101(3)	38(1)
C(33)	1216(6)	6706(3)	4388(3)	53(1)
C(34)	-770(5)	7293(4)	4401(3)	54(2)
C(35)	-812(4)	7977(2)	1389(2)	32(1)
C(36)	-542(5)	8499(3)	948(2)	38(1)
C(37)	-1398(6)	9010(3)	774(3)	53(2)
C(38)	-2486(6)	9029(4)	1006(3)	58(2)
C(39)	-2718(5)	8532(3)	1446(3)	52(1)
C(40)	-1889(5)	8011(3)	1645(3)	39(1)
C(41)	613(5)	8552(3)	652(3)	45(1)
C(42)	291(6)	8390(4)	-161(3)	60(2)
C(43)	1429(7)	9353(4)	950(4)	70(2)
C(44A)	-3135(13)	9754(8)	866(7)	53(3)
C(45A)	-4574(15)	9492(10)	837(9)	75(4)

C(46A)	-2685(16)	10482(9)	1310(8)	80(4)
C(44B)	-3577(13)	9485(8)	731(7)	49(3)
C(45B)	-4865(16)	9074(10)	498(9)	87(5)
C(46B)	-3510(30)	10133(16)	1332(14)	152(9)
C(47)	-2263(5)	7485(3)	2110(3)	46(1)
C(48)	-2341(6)	7957(4)	2826(3)	56(2)
C(49)	-3477(6)	6923(4)	1750(4)	68(2)
C(50)	-862(4)	6098(3)	1267(3)	36(1)
C(51)	-1134(5)	5559(3)	1669(3)	40(1)
C(52)	-1946(5)	4868(3)	1328(4)	56(2)
C(53)	-2479(6)	4689(3)	617(4)	62(2)
C(54)	-2198(5)	5223(3)	218(3)	56(2)
C(55)	-1382(5)	5923(3)	522(3)	42(1)
C(56)	-565(5)	5680(3)	2455(3)	43(1)
C(57)	-1526(6)	5545(4)	2879(4)	67(2)
C(58)	468(6)	5162(4)	2595(4)	63(2)
C(59A)	-3266(8)	3926(5)	147(5)	26(2)
C(60A)	-2720(13)	3238(8)	278(7)	47(3)
C(61A)	-4577(11)	3912(6)	352(6)	47(2)
C(59B)	-3496(14)	3907(8)	459(8)	69(4)
C(60B)	-2788(17)	3197(10)	504(9)	71(5)
C(61B)	-4459(17)	3929(10)	-146(9)	91(5)
C(62)	-1112(5)	6440(3)	31(3)	43(1)
C(63)	-622(7)	5988(4)	-573(3)	63(2)
C(64)	-2281(6)	6792(3)	-289(3)	56(2)
C(65A)	5833(11)	7982(7)	8090(6)	136(3)
C(66A)	5353(14)	7918(9)	7351(6)	136(3)
C(67A)	4211(14)	7392(9)	7132(7)	136(3)
C(68A)	3985(13)	7131(9)	7736(9)	136(3)
C(69A)	4987(15)	7496(9)	8328(7)	136(3)
C(70A)	6902(15)	8608(10)	8572(9)	136(3)
C(69B)	5968(17)	8699(10)	8066(10)	150(9)
C(65B)	4931(14)	8098(9)	7759(8)	188(6)
C(66B)	4706(19)	7711(11)	8298(10)	188(6)
C(67B)	5600(20)	8073(12)	8939(8)	188(6)
C(68B)	6383(17)	8683(12)	8795(9)	188(6)
C(70B)	4350(20)	7800(14)	6959(9)	188(6)
C(71A)	-227(15)	7058(11)	6842(9)	201(6)
C(72A)	-50(20)	7258(14)	7587(9)	201(6)
C(73A)	-910(20)	7777(13)	7732(11)	201(6)
C(74A)	-1620(20)	7899(12)	7076(14)	201(6)
C(75A)	-1199(18)	7455(14)	6526(11)	201(6)
C(76A)	650(20)	6631(15)	6457(14)	201(6)
C(71B)	-450(20)	7860(14)	6791(13)	299(11)
C(72B)	260(30)	7237(17)	6684(16)	299(11)
C(73B)	1010(30)	7183(18)	7350(20)	299(11)
C(74B)	760(30)	7770(20)	7875(15)	299(11)
C(75B)	-140(30)	8190(17)	7527(14)	299(11)
C(76B)	-1580(30)	8020(20)	6238(18)	299(11)



Tab. 5.1.5.3 Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{Ge}_4\text{MSA}$ .

Ge(1)-O(2)	1.868(3)	C(21)-C(26A)	1.615(12)
Ge(1)-C(5)	1.949(4)	C(22)-C(23)	1.386(7)
Ge(1)-C(4)	2.032(5)	C(23)-C(24)	1.381(7)
Ge(1)-Ge(2)	2.4590(6)	C(23)-C(29)	1.528(7)
Ge(2)-C(20)	1.984(4)	C(24)-C(25)	1.397(7)
Ge(2)-C(2)	2.066(4)	C(25)-C(32)	1.513(7)
Ge(2)-Ge(3)	2.4884(7)	C(26A)-C(27A)	1.334(18)
Ge(3)-C(35)	1.988(4)	C(26A)-C(28A)	1.615(19)
Ge(3)-C(50)	1.993(5)	C(26B)-C(28B)	1.466(19)
Ge(3)-C(3)	2.058(4)	C(26B)-C(27B)	1.57(2)
O(1)-C(1)	1.208(5)	C(29)-C(31)	1.523(10)
O(2)-C(1)	1.346(5)	C(29)-C(30)	1.532(11)
O(3)-C(4)	1.209(5)	C(32)-C(33)	1.527(7)
C(1)-C(2)	1.499(6)	C(32)-C(34)	1.543(7)
C(2)-C(3)	1.551(6)	C(35)-C(40)	1.399(7)
C(3)-C(4)	1.507(6)	C(35)-C(36)	1.429(6)
C(5)-C(10)	1.402(7)	C(36)-C(37)	1.393(7)
C(5)-C(6)	1.416(6)	C(36)-C(41)	1.524(7)
C(6)-C(7)	1.402(7)	C(37)-C(38)	1.384(8)
C(6)-C(11)	1.504(7)	C(38)-C(39)	1.384(8)
C(7)-C(8)	1.379(8)	C(38)-C(44A)	1.554(14)
C(8)-C(9)	1.392(7)	C(38)-C(44B)	1.558(14)
C(8)-C(14)	1.524(7)	C(39)-C(40)	1.398(7)
C(9)-C(10)	1.391(7)	C(40)-C(47)	1.509(7)
C(10)-C(17)	1.525(6)	C(41)-C(43)	1.534(8)
C(11)-C(13)	1.525(7)	C(41)-C(42)	1.538(8)
C(11)-C(12)	1.538(7)	C(44A)-C(46A)	1.39(2)
C(14)-C(16)	1.461(10)	C(44A)-C(45A)	1.60(2)
C(14)-C(15)	1.491(9)	C(44B)-C(45B)	1.46(2)
C(17)-C(19)	1.537(8)	C(44B)-C(46B)	1.48(3)
C(17)-C(18)	1.537(7)	C(47)-C(49)	1.530(8)
C(20)-C(25)	1.408(6)	C(47)-C(48)	1.537(8)
C(20)-C(21)	1.410(6)	C(50)-C(51)	1.394(7)
C(21)-C(22)	1.403(7)	C(50)-C(55)	1.423(7)
C(21)-C(26B)	1.484(11)	C(51)-C(52)	1.399(7)
C(51)-C(56)	1.509(7)	C(68A)-C(69A)	1.4200
C(52)-C(53)	1.364(9)	C(69B)-C(65B)	1.4200
C(53)-C(54)	1.386(9)	C(69B)-C(68B)	1.4200
C(53)-C(59A)	1.544(10)	C(65B)-C(66B)	1.4200
C(53)-C(59B)	1.623(15)	C(65B)-C(70B)	1.5412
C(54)-C(55)	1.399(7)	C(66B)-C(67B)	1.4200

C(55)-C(62)	1.502(7)	C(67B)-C(68B)	1.4200
C(56)-C(57)	1.526(7)	C(71A)-C(72A)	1.4200
C(56)-C(58)	1.532(8)	C(71A)-C(75A)	1.4200
C(59A)-C(60A)	1.437(15)	C(71A)-C(76A)	1.5403
C(59A)-C(61A)	1.592(13)	C(72A)-C(73A)	1.4200
C(59B)-C(61B)	1.42(2)	C(73A)-C(74A)	1.4200
C(59B)-C(60B)	1.54(2)	C(74A)-C(75A)	1.4200
C(62)-C(64)	1.538(7)	C(71B)-C(72B)	1.4200
C(62)-C(63)	1.549(7)	C(71B)-C(75B)	1.4200
C(65A)-C(66A)	1.4200	C(71B)-C(76B)	1.5417(10)
C(65A)-C(69A)	1.4200	C(72B)-C(73B)	1.4200
C(65A)-C(70A)	1.5414	C(73B)-C(74B)	1.4200
C(66A)-C(67A)	1.4200	C(74B)-C(75B)	1.4200
C(67A)-C(68A)	1.4200		
O(2)-Ge(1)-C(5)	99.00(16)	C(50)-Ge(3)-Ge(2)	131.71(15)
O(2)-Ge(1)-C(4)	92.17(16)	C(3)-Ge(3)-Ge(2)	72.21(12)
C(5)-Ge(1)-C(4)	130.01(18)	C(1)-O(2)-Ge(1)	114.9(3)
O(2)-Ge(1)-Ge(2)	93.22(9)	O(1)-C(1)-O(2)	120.9(4)
C(5)-Ge(1)-Ge(2)	140.49(13)	O(1)-C(1)-C(2)	124.5(4)
C(4)-Ge(1)-Ge(2)	86.48(12)	O(2)-C(1)-C(2)	114.6(4)
C(20)-Ge(2)-C(2)	124.04(17)	C(1)-C(2)-C(3)	113.7(3)
C(20)-Ge(2)-Ge(1)	118.91(14)	C(1)-C(2)-Ge(2)	113.9(3)
C(2)-Ge(2)-Ge(1)	75.13(12)	C(3)-C(2)-Ge(2)	95.6(2)
C(20)-Ge(2)-Ge(3)	140.45(14)	C(4)-C(3)-C(2)	114.1(4)
C(2)-Ge(2)-Ge(3)	72.97(12)	C(4)-C(3)-Ge(3)	104.3(3)
Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)	99.33(2)	C(2)-C(3)-Ge(3)	97.3(2)
C(35)-Ge(3)-C(50)	109.73(19)	O(3)-C(4)-C(3)	123.1(4)
C(35)-Ge(3)-C(3)	116.25(18)	O(3)-C(4)-Ge(1)	131.3(4)
C(50)-Ge(3)-C(3)	115.26(17)	C(3)-C(4)-Ge(1)	105.5(3)
C(35)-Ge(3)-Ge(2)	107.46(14)	C(10)-C(5)-C(6)	120.3(4)
C(10)-C(5)-Ge(1)	118.3(3)	C(24)-C(25)-C(32)	118.5(4)
C(6)-C(5)-Ge(1)	121.0(3)	C(20)-C(25)-C(32)	122.3(4)
C(7)-C(6)-C(5)	117.7(4)	C(27A)-C(26A)-C(28A)	117.1(11)
C(7)-C(6)-C(11)	119.7(4)	C(27A)-C(26A)-C(21)	117.1(9)
C(5)-C(6)-C(11)	122.5(4)	C(28A)-C(26A)-C(21)	103.9(9)
C(8)-C(7)-C(6)	123.2(4)	C(28B)-C(26B)-C(21)	121.7(10)
C(7)-C(8)-C(9)	117.3(5)	C(28B)-C(26B)-C(27B)	108.2(12)
C(7)-C(8)-C(14)	122.9(5)	C(21)-C(26B)-C(27B)	105.9(10)
C(9)-C(8)-C(14)	119.8(5)	C(31)-C(29)-C(23)	111.1(6)
C(10)-C(9)-C(8)	122.7(5)	C(31)-C(29)-C(30)	108.9(7)
C(9)-C(10)-C(5)	118.7(4)	C(23)-C(29)-C(30)	110.9(6)

C(9)-C(10)-C(17)	118.7(4)	C(25)-C(32)-C(33)	110.8(4)
C(5)-C(10)-C(17)	122.6(4)	C(25)-C(32)-C(34)	111.3(4)
C(6)-C(11)-C(13)	112.1(4)	C(33)-C(32)-C(34)	110.0(4)
C(6)-C(11)-C(12)	111.0(4)	C(40)-C(35)-C(36)	119.7(4)
C(13)-C(11)-C(12)	110.4(4)	C(40)-C(35)-Ge(3)	113.5(3)
C(16)-C(14)-C(15)	111.6(6)	C(36)-C(35)-Ge(3)	126.8(3)
C(16)-C(14)-C(8)	116.1(6)	C(37)-C(36)-C(35)	117.7(5)
C(15)-C(14)-C(8)	111.0(5)	C(37)-C(36)-C(41)	116.6(4)
C(10)-C(17)-C(19)	111.2(4)	C(35)-C(36)-C(41)	125.7(4)
C(10)-C(17)-C(18)	112.0(4)	C(38)-C(37)-C(36)	123.0(5)
C(19)-C(17)-C(18)	110.1(4)	C(39)-C(38)-C(37)	118.5(5)
C(25)-C(20)-C(21)	119.5(4)	C(39)-C(38)-C(44A)	127.4(7)
C(25)-C(20)-Ge(2)	118.4(3)	C(37)-C(38)-C(44A)	112.5(7)
C(21)-C(20)-Ge(2)	121.7(3)	C(39)-C(38)-C(44B)	115.9(7)
C(22)-C(21)-C(20)	118.6(4)	C(37)-C(38)-C(44B)	125.0(6)
C(22)-C(21)-C(26B)	116.4(6)	C(44A)-C(38)-C(44B)	23.0(6)
C(20)-C(21)-C(26B)	124.8(5)	C(38)-C(39)-C(40)	121.2(5)
C(22)-C(21)-C(26A)	121.5(6)	C(39)-C(40)-C(35)	119.9(5)
C(20)-C(21)-C(26A)	118.3(6)	C(39)-C(40)-C(47)	116.2(4)
C(26B)-C(21)-C(26A)	17.5(6)	C(35)-C(40)-C(47)	123.9(4)
C(23)-C(22)-C(21)	122.4(5)	C(36)-C(41)-C(43)	111.1(5)
C(24)-C(23)-C(22)	117.9(4)	C(36)-C(41)-C(42)	113.3(5)
C(24)-C(23)-C(29)	121.3(5)	C(43)-C(41)-C(42)	109.5(5)
C(22)-C(23)-C(29)	120.7(5)	C(46A)-C(44A)-C(38)	120.3(13)
C(23)-C(24)-C(25)	122.2(4)	C(46A)-C(44A)-C(45A)	111.0(12)
C(24)-C(25)-C(20)	119.3(4)	C(38)-C(44A)-C(45A)	104.2(10)
C(45B)-C(44B)-C(46B)	108.2(16)	C(55)-C(62)-C(64)	111.6(5)
C(45B)-C(44B)-C(38)	119.0(11)	C(55)-C(62)-C(63)	111.2(4)
C(46B)-C(44B)-C(38)	104.4(14)	C(64)-C(62)-C(63)	109.5(5)
C(40)-C(47)-C(49)	113.1(5)	C(66A)-C(65A)-C(69A)	108.0
C(40)-C(47)-C(48)	111.7(4)	C(66A)-C(65A)-C(70A)	125.32(11)
C(49)-C(47)-C(48)	111.0(5)	C(69A)-C(65A)-C(70A)	125.30(11)
C(51)-C(50)-C(55)	119.5(4)	C(65A)-C(66A)-C(67A)	108.0
C(51)-C(50)-Ge(3)	123.9(4)	C(68A)-C(67A)-C(66A)	108.0
C(55)-C(50)-Ge(3)	116.5(4)	C(69A)-C(68A)-C(67A)	108.0
C(50)-C(51)-C(52)	118.7(5)	C(68A)-C(69A)-C(65A)	108.0
C(50)-C(51)-C(56)	122.8(4)	C(65B)-C(69B)-C(68B)	108.0
C(52)-C(51)-C(56)	118.5(5)	C(69B)-C(65B)-C(66B)	108.0
C(53)-C(52)-C(51)	123.2(6)	C(69B)-C(65B)-C(70B)	125.35(11)
C(52)-C(53)-C(54)	118.0(5)	C(66B)-C(65B)-C(70B)	125.33(11)
C(52)-C(53)-C(59A)	129.9(6)	C(67B)-C(66B)-C(65B)	108.0
C(54)-C(53)-C(59A)	111.7(6)	C(66B)-C(67B)-C(68B)	108.0

C(52)-C(53)-C(59B)	107.3(8)	C(67B)-C(68B)-C(69B)	108.0
C(54)-C(53)-C(59B)	134.1(8)	C(72A)-C(71A)-C(75A)	108.0
C(59A)-C(53)-C(59B)	26.3(5)	C(72A)-C(71A)-C(76A)	125.46(11)
C(53)-C(54)-C(55)	122.0(6)	C(75A)-C(71A)-C(76A)	125.44(11)
C(54)-C(55)-C(50)	118.6(5)	C(71A)-C(72A)-C(73A)	108.0
C(54)-C(55)-C(62)	117.1(5)	C(74A)-C(73A)-C(72A)	108.0
C(50)-C(55)-C(62)	124.3(4)	C(73A)-C(74A)-C(75A)	108.0
C(51)-C(56)-C(57)	113.6(5)	C(74A)-C(75A)-C(71A)	108.0
C(51)-C(56)-C(58)	109.7(4)	C(72B)-C(71B)-C(75B)	108.0
C(57)-C(56)-C(58)	111.0(5)	C(72B)-C(71B)-C(76B)	125.27(11)
C(60A)-C(59A)-C(53)	113.0(8)	C(75B)-C(71B)-C(76B)	125.27(11)
C(60A)-C(59A)-C(61A)	110.1(9)	C(71B)-C(72B)-C(73B)	108.0
C(53)-C(59A)-C(61A)	103.9(7)	C(74B)-C(73B)-C(72B)	108.0
C(61B)-C(59B)-C(60B)	121.7(14)	C(75B)-C(74B)-C(73B)	108.0
C(61B)-C(59B)-C(53)	108.0(12)	C(74B)-C(75B)-C(71B)	108.0
C(60B)-C(59B)-C(53)	108.7(12)		

### 5.1.6 Molekülstruktur des Digermen-Gold(I)-iodid- $\pi$ -Komplexes

Tab. 5.1.6.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $\text{Ge}_2\text{AuI}$

Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{AuGe}_2\text{I}$		
Molare Masse	1282.38		
Messtemperatur	153(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	P-1		
Zelldimensionen	$a = 11.2344(16)$ Å		$\alpha = 76.08(2)^\circ$
	$b = 11.7778(15)$ Å		$\beta = 81.01(2)^\circ$
	$c = 23.994(6)$ Å		$\gamma = 76.706(16)^\circ$
Zellvolumen	$2981.8(9)$ Å <sup>3</sup>		
Z	2		
Dichte (berechnet)	$1.428$ Mg/m <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient	$4.007$ mm <sup>-1</sup>		
F(000)	1296		
Kristallgröße	$0.60 \times 0.19 \times 0.17$ mm <sup>3</sup>		
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2.18 bis $25.94^\circ$		
Index-Bereich	$-12 \leq h \leq 12$ , $-14 \leq k \leq 14$ , $-29 \leq l \leq 29$		
Gemessene Reflexe	26793		
Unabhängige Reflexe	10837 [R(int) = 0.0362]		
Beobachtete Reflexe	9247 [I > 2 $\sigma$ (I)]		
Vollständigkeit für $\Theta = 25.94^\circ$	92.9 %		
Absorptionskorrektur	numerisch		
Maximale und minimale Transmission	0.5491 und 0.1972		
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares gegen F <sup>2</sup>		
Daten / Einschränkungen / Parameter	10837 / 0 / 571		
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.991		
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0630		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0649		

Größtes Maximum und Minimum 1.834 und  $-0.811 \text{ e.Å}^{-3}$

Tab. 5.1.6.2 Ortskoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Ge}_2\text{AuI}$ .  $U(\text{eq})$  definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	7752(1)	1504(1)	2486(1)	18(1)
I(1)	6399(1)	-52(1)	2536(1)	34(1)
Ge(1)	9164(1)	2344(1)	2912(1)	15(1)
Ge(2)	8793(1)	3252(1)	1961(1)	16(1)
C(1)	8372(3)	3124(3)	3561(1)	18(1)
C(2)	7120(3)	3230(3)	3789(2)	20(1)
C(3)	6748(3)	3731(3)	4277(2)	22(1)
C(4)	7535(3)	4154(3)	4534(2)	22(1)
C(5)	8750(4)	4053(3)	4292(2)	25(1)
C(6)	9180(3)	3546(3)	3812(2)	20(1)
C(7)	6143(3)	2886(3)	3534(2)	25(1)
C(8)	5522(4)	1934(4)	3955(2)	38(1)
C(9)	5162(4)	3974(4)	3307(2)	43(1)
C(10)	7072(4)	4768(3)	5037(2)	29(1)
C(11)	7923(4)	4418(4)	5505(2)	34(1)
C(12)	6832(6)	6117(4)	4807(2)	55(1)
C(13)	10532(3)	3525(3)	3583(2)	24(1)
C(14)	11384(4)	2752(4)	4034(2)	31(1)
C(15)	10803(4)	4793(3)	3374(2)	30(1)
C(16)	10522(3)	1013(3)	3180(1)	18(1)
C(17)	10234(3)	135(3)	3665(1)	19(1)
C(18)	11190(4)	-692(3)	3937(2)	24(1)
C(19)	12413(3)	-694(3)	3738(2)	21(1)
C(20)	12676(3)	156(3)	3238(2)	24(1)
C(21)	11761(3)	1008(3)	2955(2)	21(1)
C(22)	8927(4)	16(3)	3918(2)	30(1)
C(23)	8657(5)	-1180(4)	3877(3)	53(1)
C(24)	8648(4)	214(5)	4538(2)	49(1)
C(25)	13443(3)	-1588(3)	4040(2)	25(1)
C(26)	14148(4)	-2435(3)	3654(2)	33(1)
C(27)	14319(4)	-964(3)	4227(2)	33(1)
C(28)	12183(3)	1901(3)	2427(2)	27(1)
C(29)	12778(4)	1259(4)	1935(2)	38(1)
C(30)	13071(4)	2573(3)	2554(2)	32(1)
C(31)	7398(3)	4619(3)	1818(2)	20(1)
C(32)	6522(4)	4544(3)	1475(2)	24(1)
C(33)	5458(4)	5425(4)	1410(2)	38(1)
C(34)	5236(4)	6391(4)	1673(2)	46(1)
C(35)	6129(4)	6491(3)	1984(2)	36(1)
C(36)	7206(4)	5632(3)	2072(2)	23(1)
C(37)	6686(4)	3545(3)	1146(2)	25(1)
C(38)	5596(4)	2934(4)	1260(2)	44(1)
C(39)	7005(6)	3997(5)	504(2)	54(1)
C(40A)	3899(9)	7138(8)	1693(4)	33(2)
C(41A)	3070(9)	6721(9)	2210(4)	37(2)

C(42A)	3978(14)	8428(11)	1603(6)	76(4)
C(40B)	4157(12)	7490(12)	1568(5)	56(3)
C(41B)	3252(13)	7238(12)	2099(6)	68(3)
C(42B)	3573(12)	7736(10)	1056(5)	65(3)
C(43)	8108(4)	5868(3)	2420(2)	24(1)
C(44)	8725(4)	6904(3)	2076(2)	33(1)
C(45)	7507(4)	6154(3)	3007(2)	31(1)
C(46)	9974(3)	2852(3)	1293(1)	17(1)
C(47)	10164(3)	1781(3)	1093(2)	21(1)
C(48)	11130(4)	1575(3)	662(2)	27(1)
C(49)	11906(4)	2363(4)	425(2)	29(1)
C(50)	11677(4)	3424(3)	612(2)	25(1)
C(51)	10727(3)	3686(3)	1037(1)	19(1)
C(52)	9392(4)	836(3)	1318(2)	31(1)
C(53)	8914(6)	480(6)	835(3)	68(2)
C(54)	10087(5)	-260(4)	1721(3)	55(2)
C(55A)	12933(9)	2254(10)	-70(4)	30(3)
C(56A)	12796(14)	1650(13)	-482(6)	65(4)
C(57A)	14139(11)	1869(10)	184(5)	55(3)
C(55B)	13072(9)	1943(9)	29(4)	25(2)
C(56B)	12827(8)	1262(8)	-396(4)	21(2)
C(57B)	14107(9)	1228(8)	362(4)	41(2)
C(58)	10506(3)	4911(3)	1185(2)	23(1)
C(59)	9932(5)	5858(4)	691(2)	51(1)
C(60)	11665(5)	5221(4)	1308(3)	61(2)

Tab. 5.1.6.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Ge<sub>2</sub>AuI.

Au(1)-Ge(1)	2.4998(6)	C(25)-C(26)	1.527(5)
Au(1)-Ge(2)	2.5668(7)	C(25)-C(27)	1.529(6)
Au(1)-I(1)	2.6077(5)	C(28)-C(30)	1.514(6)
Ge(1)-C(16)	1.979(3)	C(28)-C(29)	1.537(6)
Ge(1)-C(1)	1.985(3)	C(31)-C(32)	1.407(5)
Ge(1)-Ge(2)	2.3320(8)	C(31)-C(36)	1.426(5)
Ge(2)-C(31)	1.977(3)	C(32)-C(33)	1.394(5)
Ge(2)-C(46)	1.991(3)	C(32)-C(37)	1.530(5)
C(1)-C(6)	1.398(5)	C(33)-C(34)	1.386(6)
C(1)-C(2)	1.417(5)	C(34)-C(35)	1.380(7)
C(2)-C(3)	1.398(5)	C(34)-C(40A)	1.556(10)
C(2)-C(7)	1.510(5)	C(34)-C(40B)	1.558(13)
C(3)-C(4)	1.390(5)	C(35)-C(36)	1.395(5)
C(4)-C(5)	1.387(5)	C(36)-C(43)	1.519(6)
C(4)-C(10)	1.517(5)	C(37)-C(38)	1.516(6)
C(5)-C(6)	1.393(5)	C(37)-C(39)	1.520(6)
C(6)-C(13)	1.529(5)	C(40A)-C(41A)	1.486(14)
C(7)-C(9)	1.535(6)	C(40A)-C(42A)	1.504(15)
C(7)-C(8)	1.535(5)	C(40B)-C(42B)	1.420(17)
C(10)-C(11)	1.510(6)	C(40B)-C(41B)	1.514(18)

C(10)-C(12)	1.526(6)	C(43)-C(44)	1.541(5)
C(13)-C(14)	1.537(5)	C(43)-C(45)	1.542(5)
C(13)-C(15)	1.541(5)	C(46)-C(51)	1.410(5)
C(16)-C(17)	1.410(4)	C(46)-C(47)	1.415(5)
C(16)-C(21)	1.411(5)	C(47)-C(48)	1.399(5)
C(17)-C(18)	1.400(5)	C(47)-C(52)	1.514(5)
C(17)-C(22)	1.523(5)	C(48)-C(49)	1.381(6)
C(18)-C(19)	1.381(5)	C(49)-C(50)	1.384(5)
C(19)-C(20)	1.405(5)	C(49)-C(55A)	1.527(10)
C(19)-C(25)	1.520(5)	C(49)-C(55B)	1.549(10)
C(20)-C(21)	1.393(5)	C(50)-C(51)	1.391(5)
C(21)-C(28)	1.529(5)	C(51)-C(58)	1.523(5)
C(22)-C(24)	1.535(6)	C(52)-C(53)	1.531(7)
C(22)-C(23)	1.535(6)	C(52)-C(54)	1.543(7)
C(55A)-C(56A)	1.396(17)	C(55B)-C(56B)	1.532(12)
C(55A)-C(57A)	1.501(16)	C(58)-C(60)	1.519(7)
C(55B)-C(57B)	1.487(14)	C(58)-C(59)	1.529(6)
Ge(1)-Au(1)-Ge(2)	54.790(19)	C(11)-C(10)-C(4)	114.1(3)
Ge(1)-Au(1)-I(1)	151.855(15)	C(11)-C(10)-C(12)	110.4(4)
Ge(2)-Au(1)-I(1)	153.218(15)	C(4)-C(10)-C(12)	108.9(3)
C(16)-Ge(1)-C(1)	109.59(14)	C(6)-C(13)-C(14)	111.1(3)
C(16)-Ge(1)-Ge(2)	127.55(10)	C(6)-C(13)-C(15)	111.9(3)
C(1)-Ge(1)-Ge(2)	121.10(9)	C(14)-C(13)-C(15)	111.5(3)
C(16)-Ge(1)-Au(1)	107.32(10)	C(17)-C(16)-C(21)	119.8(3)
C(1)-Ge(1)-Au(1)	114.53(10)	C(17)-C(16)-Ge(1)	117.2(3)
Ge(2)-Ge(1)-Au(1)	64.07(2)	C(21)-C(16)-Ge(1)	122.4(2)
C(31)-Ge(2)-C(46)	118.62(14)	C(18)-C(17)-C(16)	119.2(3)
C(31)-Ge(2)-Ge(1)	118.95(10)	C(18)-C(17)-C(22)	116.9(3)
C(46)-Ge(2)-Ge(1)	121.81(10)	C(16)-C(17)-C(22)	123.9(3)
C(31)-Ge(2)-Au(1)	103.61(10)	C(19)-C(18)-C(17)	122.2(3)
C(46)-Ge(2)-Au(1)	111.80(9)	C(18)-C(19)-C(20)	117.6(3)
Ge(1)-Ge(2)-Au(1)	61.14(2)	C(18)-C(19)-C(25)	121.7(3)
C(6)-C(1)-C(2)	120.0(3)	C(20)-C(19)-C(25)	120.8(3)
C(6)-C(1)-Ge(1)	114.1(2)	C(21)-C(20)-C(19)	122.6(3)
C(2)-C(1)-Ge(1)	125.8(3)	C(20)-C(21)-C(16)	118.5(3)
C(3)-C(2)-C(1)	117.6(3)	C(20)-C(21)-C(28)	116.9(3)
C(3)-C(2)-C(7)	117.3(3)	C(16)-C(21)-C(28)	124.5(3)
C(1)-C(2)-C(7)	125.0(3)	C(17)-C(22)-C(24)	111.9(4)
C(4)-C(3)-C(2)	123.3(3)	C(17)-C(22)-C(23)	111.6(3)
C(5)-C(4)-C(3)	117.3(3)	C(24)-C(22)-C(23)	111.7(4)
C(5)-C(4)-C(10)	121.0(3)	C(19)-C(25)-C(26)	110.7(3)

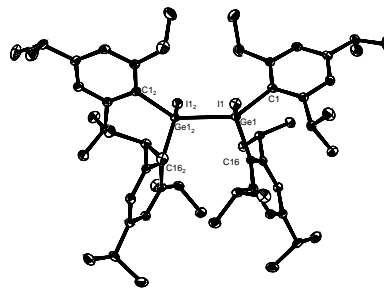
C(3)-C(4)-C(10)	121.5(3)	C(19)-C(25)-C(27)	111.6(3)
C(4)-C(5)-C(6)	122.0(3)	C(26)-C(25)-C(27)	110.5(3)
C(5)-C(6)-C(1)	119.6(3)	C(30)-C(28)-C(21)	113.1(3)
C(5)-C(6)-C(13)	116.2(3)	C(30)-C(28)-C(29)	109.5(3)
C(1)-C(6)-C(13)	124.1(3)	C(21)-C(28)-C(29)	110.2(3)
C(2)-C(7)-C(9)	112.0(3)	C(32)-C(31)-C(36)	119.1(3)
C(2)-C(7)-C(8)	113.1(3)	C(32)-C(31)-Ge(2)	117.7(2)
C(9)-C(7)-C(8)	109.8(3)	C(36)-C(31)-Ge(2)	123.1(3)
C(33)-C(32)-C(31)	120.0(3)	C(47)-C(46)-Ge(2)	125.3(2)
C(33)-C(32)-C(37)	116.7(4)	C(48)-C(47)-C(46)	118.2(3)
C(31)-C(32)-C(37)	123.3(3)	C(48)-C(47)-C(52)	117.6(3)
C(34)-C(33)-C(32)	121.5(4)	C(46)-C(47)-C(52)	124.2(3)
C(35)-C(34)-C(33)	118.1(4)	C(49)-C(48)-C(47)	123.2(3)
C(35)-C(34)-C(40A)	124.5(5)	C(48)-C(49)-C(50)	117.7(3)
C(33)-C(34)-C(40A)	116.4(5)	C(48)-C(49)-C(55A)	127.0(5)
C(35)-C(34)-C(40B)	116.0(6)	C(50)-C(49)-C(55A)	115.0(5)
C(33)-C(34)-C(40B)	125.1(6)	C(48)-C(49)-C(55B)	118.3(5)
C(40A)-C(34)-C(40B)	20.7(5)	C(50)-C(49)-C(55B)	123.5(5)
C(34)-C(35)-C(36)	123.1(4)	C(55A)-C(49)-C(55B)	14.8(5)
C(35)-C(36)-C(31)	118.0(4)	C(49)-C(50)-C(51)	121.9(3)
C(35)-C(36)-C(43)	117.1(3)	C(50)-C(51)-C(46)	119.8(3)
C(31)-C(36)-C(43)	124.8(3)	C(50)-C(51)-C(58)	117.6(3)
C(38)-C(37)-C(39)	111.3(4)	C(46)-C(51)-C(58)	122.5(3)
C(38)-C(37)-C(32)	113.5(3)	C(47)-C(52)-C(53)	112.7(4)
C(39)-C(37)-C(32)	110.9(3)	C(47)-C(52)-C(54)	111.3(4)
C(41A)-C(40A)-C(42A)	113.9(9)	C(53)-C(52)-C(54)	111.8(4)
C(41A)-C(40A)-C(34)	114.7(7)	C(56A)-C(55A)-C(57A)	115.9(10)
C(42A)-C(40A)-C(34)	107.7(9)	C(56A)-C(55A)-C(49)	117.6(10)
C(42B)-C(40B)-C(41B)	110.8(12)	C(57A)-C(55A)-C(49)	108.0(8)
C(42B)-C(40B)-C(34)	118.7(10)	C(57B)-C(55B)-C(56B)	110.2(8)
C(41B)-C(40B)-C(34)	102.7(10)	C(57B)-C(55B)-C(49)	112.6(7)
C(36)-C(43)-C(44)	110.8(3)	C(56B)-C(55B)-C(49)	113.1(7)
C(36)-C(43)-C(45)	113.0(3)	C(60)-C(58)-C(51)	113.2(3)
C(44)-C(43)-C(45)	108.9(3)	C(60)-C(58)-C(59)	110.1(4)
C(51)-C(46)-C(47)	119.2(3)	C(51)-C(58)-C(59)	109.2(3)
C(51)-C(46)-Ge(2)	115.4(2)		



## 5.1.7 Molekülstruktur des diiodierten Digermans

Tab. 5.1.7.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Ge<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Tip<sub>4</sub>

Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>92</sub> Ge <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	
Molare Masse	1212.32	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimensionen	a = 14.9903(3) Å	α = 90°.
	b = 16.5741(6) Å	β = 97.727(3)°.
	c = 23.3201(5) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	5741.3(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.403 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	2.158 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2488	
Kristallgröße	0.55 x 0.22 x 0.22 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Θ-Bereich	2.42 bis 26.01 °	
Index-Bereich	-18<=h<=18, -20<=k<=20, -27<=l<=27	
Gemessene Reflexe	30588	
Unabhängige Reflexe	5506 [R(int) = 0.0420]	
Beobachtete Reflexe	4789 [I>2σ(I)]	
Vollständigkeit für Θ = 25.94 °	97.5 %	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Maximale und minimale Transmission	0.6482 und 0.3833	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares gegen F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5506 / 0 / 289	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.016	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0196, wR2 = 0.0505	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0244, wR2 = 0.0516	
Größtes Maximum und Minimum	0.680 und -0.551 e.Å <sup>-3</sup>	

Tab. 5.1.7.2 Ortskoordinaten (x10<sup>4</sup>) und isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x10<sup>3</sup>) für Ge<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Tip<sub>4</sub>. U(eq) definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	8280(1)	23(1)	3086(1)	16(1)
Ge(1)	9178(1)	367(1)	2234(1)	11(1)
C(1)	8438(1)	-332(1)	1638(1)	13(1)
C(2)	7534(1)	-81(1)	1461(1)	14(1)
C(3)	7015(1)	-491(1)	1007(1)	16(1)
C(4)	7346(1)	-1135(1)	717(1)	15(1)
C(5)	8221(1)	-1387(1)	911(1)	16(1)
C(6)	8773(1)	-1006(1)	1362(1)	14(1)
C(7)	7054(1)	621(1)	1720(1)	16(1)
C(8)	6234(1)	325(1)	1995(1)	23(1)
C(9)	6761(1)	1282(1)	1270(1)	22(1)
C(10)	6818(1)	-1537(1)	188(1)	18(1)

C(11)	7212(1)	-1283(1)	-357(1)	26(1)
C(12)	5808(1)	-1379(1)	117(1)	30(1)
C(13)	9712(1)	-1359(1)	1525(1)	17(1)
C(14)	9658(1)	-2224(1)	1755(1)	29(1)
C(15)	10258(1)	-1362(1)	1014(1)	24(1)
C(16)	9020(1)	1487(1)	1893(1)	11(1)
C(17)	9169(1)	1567(1)	1309(1)	12(1)
C(18)	8926(1)	2289(1)	1010(1)	15(1)
C(19)	8536(1)	2930(1)	1269(1)	14(1)
C(20)	8413(1)	2849(1)	1846(1)	15(1)
C(21)	8668(1)	2156(1)	2170(1)	13(1)
C(22)	9606(1)	925(1)	968(1)	13(1)
C(23)	8957(1)	606(1)	449(1)	18(1)
C(24)	10459(1)	1250(1)	743(1)	17(1)
C(25)	8308(1)	3732(1)	963(1)	18(1)
C(26)	8243(1)	3689(1)	305(1)	24(1)
C(27)	9007(2)	4370(1)	1207(1)	28(1)
C(28)	8566(1)	2186(1)	2809(1)	16(1)
C(29)	7572(1)	2221(1)	2912(1)	24(1)
C(30)	9071(1)	2912(1)	3108(1)	20(1)

Tab. 5.1.7.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Ge<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Tip<sub>4</sub>.

I(1)-Ge(1)	2.6076(2)	C(13)-C(15)	1.533(3)
Ge(1)-C(16)	2.0206(17)	C(13)-C(14)	1.536(3)
Ge(1)-C(1)	2.0227(18)	C(16)-C(17)	1.417(3)
Ge(1)-Ge(1)#1	2.6064(4)	C(16)-C(21)	1.421(2)
C(1)-C(6)	1.414(3)	C(17)-C(18)	1.408(3)
C(1)-C(2)	1.424(2)	C(17)-C(22)	1.528(2)
C(2)-C(3)	1.403(3)	C(18)-C(19)	1.388(3)
C(2)-C(7)	1.534(2)	C(19)-C(20)	1.388(3)
C(3)-C(4)	1.389(3)	C(19)-C(25)	1.526(2)
C(4)-C(5)	1.394(3)	C(20)-C(21)	1.400(3)
C(4)-C(10)	1.526(3)	C(21)-C(28)	1.519(3)
C(5)-C(6)	1.400(3)	C(22)-C(23)	1.540(2)
C(6)-C(13)	1.524(2)	C(22)-C(24)	1.544(2)
C(7)-C(8)	1.540(3)	C(25)-C(26)	1.524(3)
C(7)-C(9)	1.540(3)	C(25)-C(27)	1.544(3)
C(10)-C(12)	1.524(3)	C(28)-C(30)	1.539(3)
C(10)-C(11)	1.530(3)	C(28)-C(29)	1.541(3)
C(16)-Ge(1)-C(1)	103.33(7)	C(4)-C(5)-C(6)	122.95(17)
C(16)-Ge(1)-Ge(1)#1	103.92(5)	C(5)-C(6)-C(1)	119.24(16)
C(1)-Ge(1)-Ge(1)#1	136.32(5)	C(5)-C(6)-C(13)	116.48(16)
C(16)-Ge(1)-I(1)	117.10(5)	C(1)-C(6)-C(13)	124.29(16)
C(1)-Ge(1)-I(1)	96.18(5)	C(2)-C(7)-C(8)	111.45(15)
Ge(1)#1-Ge(1)-I(1)	100.938(10)	C(2)-C(7)-C(9)	112.15(16)

C(6)-C(1)-C(2)	118.80(16)	C(8)-C(7)-C(9)	109.91(15)
C(6)-C(1)-Ge(1)	124.67(13)	C(12)-C(10)-C(4)	114.34(16)
C(2)-C(1)-Ge(1)	116.38(13)	C(12)-C(10)-C(11)	110.50(18)
C(3)-C(2)-C(1)	119.07(16)	C(4)-C(10)-C(11)	109.54(15)
C(3)-C(2)-C(7)	115.06(15)	C(6)-C(13)-C(15)	112.33(16)
C(1)-C(2)-C(7)	125.87(16)	C(6)-C(13)-C(14)	110.79(15)
C(4)-C(3)-C(2)	122.85(16)	C(15)-C(13)-C(14)	109.10(16)
C(3)-C(4)-C(5)	117.01(16)	C(17)-C(16)-C(21)	118.70(16)
C(3)-C(4)-C(10)	123.30(16)	C(17)-C(16)-Ge(1)	116.13(12)
C(5)-C(4)-C(10)	119.61(16)	C(21)-C(16)-Ge(1)	124.68(14)
C(18)-C(17)-C(16)	119.45(16)	C(16)-C(21)-C(28)	124.34(16)
C(18)-C(17)-C(22)	115.87(17)	C(17)-C(22)-C(23)	112.20(14)
C(16)-C(17)-C(22)	124.66(16)	C(17)-C(22)-C(24)	111.47(14)
C(19)-C(18)-C(17)	122.14(18)	C(23)-C(22)-C(24)	108.52(15)
C(18)-C(19)-C(20)	117.71(17)	C(26)-C(25)-C(19)	114.21(16)
C(18)-C(19)-C(25)	122.94(18)	C(26)-C(25)-C(27)	110.55(17)
C(20)-C(19)-C(25)	119.17(17)	C(19)-C(25)-C(27)	109.03(15)
C(19)-C(20)-C(21)	122.76(17)	C(21)-C(28)-C(30)	111.17(16)
C(20)-C(21)-C(16)	119.05(17)	C(21)-C(28)-C(29)	112.38(16)
C(20)-C(21)-C(28)	116.59(16)	C(30)-C(28)-C(29)	109.14(16)

### 5.1.8 Molekülstruktur von 1,3,5,7-Tetraoxa-2-germa-4,6,8-trisilacyclooctan

Tab. 5.1.8.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Ge<sub>4</sub>Adc

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>64</sub> Ge O <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	
Molare Masse	717.73	
Messtemperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimensionen	a = 17.7484(6) Å      α = 90° b = 13.1742(7) Å      β = 90.800(4)° c = 17.8468(5) Å      γ = 90°	
Zellvolumen	4172.5(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.143 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.853 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1544	
Kristallgröße	0.75 x 0.47 x 0.39 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Θ-Bereich	2.23 bis 25.99°	
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	24475	
Unabhängige Reflexe	4021 [R(int) = 0.0404]	
Beobachtete Reflexe	3646 [I > 2σ(I)]	
Vollständigkeit für Θ = 25.99°	98.0 %	

Absorptionskorrektur	numerisch
Maximale und minimale Transmission	0.7321 und 0.5673
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares gegen $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	4021 / 0 / 195
Goodness-of-fit an $F^2$	1.068
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0366$ , $wR2 = 0.0965$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0399$ , $wR2 = 0.0981$
Größtes Maximum und Minimum	1.206 und -0.881 e.Å <sup>-3</sup>

Tab. 5.1.8.2 Ortskoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für Ge<sub>4</sub>Adc.  $U(\text{eq})$  definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	0	4399(1)	2500	17(1)
Si(1)	-744(1)	6180(1)	1542(1)	23(1)
O(1)	-690(1)	5223(1)	2115(1)	27(1)
Si(2)	-372(1)	7771(1)	2773(1)	30(1)
O(2A)	-372(2)	7199(2)	1909(2)	22(1)
O(2B)	-686(3)	7234(3)	2017(2)	44(1)
C(1)	412(1)	3557(1)	1696(1)	19(1)
C(2)	1162(1)	3611(2)	1442(1)	22(1)
C(3)	1428(1)	2836(2)	981(1)	24(1)
C(4)	983(1)	2023(2)	751(1)	23(1)
C(5)	234(1)	2020(2)	963(1)	25(1)
C(6)	-63(1)	2769(2)	1425(1)	21(1)
C(7)	1700(1)	4487(2)	1625(1)	30(1)
C(8)	1997(1)	4983(2)	914(2)	39(1)
C(9)	2355(2)	4144(3)	2127(2)	50(1)
C(10)	1316(1)	1163(2)	294(1)	28(1)
C(11)	888(2)	971(2)	-439(1)	38(1)
C(12)	1364(2)	188(2)	756(2)	42(1)
C(13)	-903(1)	2730(2)	1590(1)	26(1)
C(14)	-1366(1)	2908(2)	870(2)	45(1)
C(15)	-1136(1)	1740(2)	1973(2)	40(1)
C(16A)	-217(3)	5869(4)	674(3)	29(1)
C(17A)	-1694(3)	6195(5)	1112(4)	39(1)
C(16B)	-3(4)	6170(6)	832(4)	62(2)
C(17B)	-1755(3)	6399(5)	1366(4)	43(1)
C(18)	-1126(4)	7697(5)	3469(4)	53(1)
C(19)	-142(3)	9094(3)	2543(4)	36(1)

Tab. 5.1.8.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Ge<sub>4</sub>Adc.

Ge(1)-O(1)#1	1.7681(14)	C(1)-C(2)	1.414(3)
Ge(1)-O(1)	1.7681(14)	C(1)-C(6)	1.418(3)
Ge(1)-C(1)	1.963(2)	C(2)-C(3)	1.398(3)
Ge(1)-C(1)#1	1.963(2)	C(2)-C(7)	1.530(3)
Si(1)-O(1)	1.6254(15)	C(3)-C(4)	1.389(3)
Si(1)-O(2B)	1.629(4)	C(4)-C(5)	1.388(3)

Si(1)-O(2A)	1.629(3)	C(4)-C(10)	1.521(3)
Si(1)-C(16B)	1.837(7)	C(5)-C(6)	1.395(3)
Si(1)-C(17B)	1.841(6)	C(6)-C(13)	1.525(3)
Si(1)-C(17A)	1.844(6)	C(7)-C(9)	1.527(4)
Si(1)-C(16A)	1.866(5)	C(7)-C(8)	1.528(3)
Si(2)-O(2B)	1.616(4)	C(10)-C(11)	1.525(3)
Si(2)-O(2A)	1.716(3)	C(10)-C(12)	1.529(3)
Si(2)-C(19)	1.838(5)	C(13)-C(15)	1.532(3)
Si(2)-C(18)	1.840(7)	C(13)-C(14)	1.533(3)
O(2A)-O(2B)	0.594(4)		
O(1)#1-Ge(1)-O(1)	104.21(10)	O(2B)-Si(1)-C(17A)	104.9(3)
O(1)#1-Ge(1)-C(1)	111.60(7)	O(2A)-Si(1)-C(17A)	121.4(2)
O(1)-Ge(1)-C(1)	109.02(8)	C(16B)-Si(1)-C(17A)	111.8(3)
O(1)#1-Ge(1)-C(1)#1	109.02(8)	C(17B)-Si(1)-C(17A)	16.8(2)
O(1)-Ge(1)-C(1)#1	111.60(7)	O(1)-Si(1)-C(16A)	109.02(16)
C(1)-Ge(1)-C(1)#1	111.21(11)	O(2B)-Si(1)-C(16A)	126.2(2)
O(1)-Si(1)-O(2B)	109.34(16)	O(2A)-Si(1)-C(16A)	108.1(2)
O(1)-Si(1)-O(2A)	111.50(12)	C(16B)-Si(1)-C(16A)	19.1(2)
O(2B)-Si(1)-O(2A)	21.01(15)	C(17B)-Si(1)-C(16A)	113.0(3)
O(1)-Si(1)-C(16B)	113.1(3)	C(17A)-Si(1)-C(16A)	97.1(3)
O(2B)-Si(1)-C(16B)	108.9(3)	Si(1)-O(1)-Ge(1)	139.06(10)
O(2A)-Si(1)-C(16B)	89.6(3)	O(2B)-Si(2)-O(2A)	20.26(15)
O(1)-Si(1)-C(17B)	106.1(2)	O(2B)-Si(2)-C(19)	107.7(3)
O(2B)-Si(1)-C(17B)	90.5(3)	O(2A)-Si(2)-C(19)	102.3(2)
O(2A)-Si(1)-C(17B)	109.1(2)	O(2B)-Si(2)-C(18)	107.1(3)
C(16B)-Si(1)-C(17B)	126.0(3)	O(2A)-Si(2)-C(18)	126.3(2)
O(1)-Si(1)-C(17A)	108.4(2)	C(19)-Si(2)-C(18)	111.5(3)
O(2B)-O(2A)-Si(1)	79.5(6)	C(3)-C(4)-C(10)	120.63(19)
O(2B)-O(2A)-Si(2)	70.3(6)	C(4)-C(5)-C(6)	122.03(19)
Si(1)-O(2A)-Si(2)	135.9(2)	C(5)-C(6)-C(1)	119.44(18)
O(2A)-O(2B)-Si(2)	89.4(6)	C(5)-C(6)-C(13)	117.99(18)
O(2A)-O(2B)-Si(1)	79.5(6)	C(1)-C(6)-C(13)	122.52(18)
Si(2)-O(2B)-Si(1)	145.7(3)	C(9)-C(7)-C(8)	110.2(2)
C(2)-C(1)-C(6)	119.08(18)	C(9)-C(7)-C(2)	111.7(2)
C(2)-C(1)-Ge(1)	124.60(15)	C(8)-C(7)-C(2)	111.52(19)
C(6)-C(1)-Ge(1)	115.89(14)	C(4)-C(10)-C(11)	113.00(19)
C(3)-C(2)-C(1)	118.60(18)	C(4)-C(10)-C(12)	110.9(2)
C(3)-C(2)-C(7)	117.55(18)	C(11)-C(10)-C(12)	110.3(2)
C(1)-C(2)-C(7)	123.83(18)	C(6)-C(13)-C(15)	112.65(18)
C(4)-C(3)-C(2)	122.82(19)	C(6)-C(13)-C(14)	110.25(19)
C(5)-C(4)-C(3)	117.72(19)	C(15)-C(13)-C(14)	111.1(2)

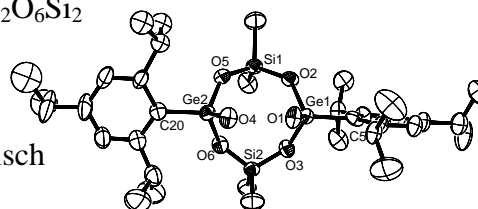
C(5)-C(4)-C(10) 121.64(19)

Genutzte Symmetrieeoperationen zum Erzeugen äquivalenter Atome:

#1 -x,y,-z+1/2

5.1.9 Molekülstruktur von 1,3,5,7-Tetraoxa-2,6-digerma-4,8-disilacyclooctanTab. 5.1.9.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Ge<sub>4</sub>Adoc

Zusammensetzung	Ge <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> (C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> )*(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	
Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>93</sub> Ge <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>2</sub>	
Molare Masse	1019.62	
Messtemperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zelldimensionen	a = 10.9357(3) Å	α = 90°.
	b = 35.5120(14) Å	β = 90°.
	c = 29.8159(11) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	11579.0(7) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1.170 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.123 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4376	
Kristallgröße	0.27 x 0.16 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Θ-Bereich	2.06 bis 26.07°.	
Indexbereich	-13<=h<=13, -43<=k<=43, -36<=l<=36	
Gemessene Reflexe	90200	
Unabhängige Reflexe	11261 [R(int) = 0.1568]	
Beobachtete Reflexe	5901 [I>2sigma(I)]	
Vollständigkeit für Θ = 26.07°	98.2 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Maximale und minimale Transmission	0.9357 und 0.7514	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares gegen F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	11261 / 11 / 529	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.955	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0777, wR2 = 0.1898	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1418, wR2 = 0.2210	
Größtes Maximum und Minimum	2.003 und -0.689 e.Å <sup>-3</sup>	

Tab. 5.1.9.2 Ortskoordinaten (x10<sup>4</sup>) und isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x10<sup>3</sup>) für Ge<sub>4</sub>Adoc. U(eq) definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	8469(1)	1037(1)	5409(1)	33(1)
Ge(2)	7613(1)	1409(1)	4216(1)	36(1)
Si(1)	6572(2)	693(1)	4718(1)	41(1)
Si(2)	7131(2)	1794(1)	5148(1)	36(1)
O(1)	9679(4)	1140(2)	5074(2)	45(1)
O(2)	7542(5)	697(1)	5131(2)	43(1)
O(3)	7475(5)	1435(1)	5460(2)	44(1)

O(4)	9169(4)	1405(2)	4315(2)	47(1)
O(5)	7021(5)	956(1)	4292(2)	46(1)
O(6)	6834(5)	1670(1)	4640(2)	44(1)
C(1)	5049(7)	849(3)	4908(3)	59(2)
C(2)	6474(10)	208(2)	4505(3)	69(3)
C(3)	5678(8)	1993(2)	5377(3)	53(2)
C(4)	8402(8)	2140(2)	5147(3)	63(2)
C(5)	8748(6)	858(2)	6025(2)	39(2)
C(6)	9941(6)	846(2)	6214(2)	39(2)
C(7)	10077(7)	714(2)	6648(2)	49(2)
C(8)	9114(7)	598(2)	6917(2)	46(2)
C(9)	7952(7)	616(2)	6727(3)	51(2)
C(10)	7745(7)	745(2)	6288(2)	40(2)
C(11)	11064(7)	993(2)	5971(2)	48(2)
C(12)	11987(11)	682(4)	5897(5)	109(5)
C(13)	11653(13)	1314(4)	6216(4)	106(4)
C(14)	9353(9)	460(3)	7384(3)	60(2)
C(15)	8322(11)	515(4)	7707(3)	96(4)
C(16)	9843(13)	66(3)	7384(4)	91(4)
C(17)	6420(7)	780(2)	6122(2)	47(2)
C(18)	5703(8)	1062(3)	6391(3)	67(2)
C(19)	5751(8)	400(3)	6138(3)	67(2)
C(20)	7204(7)	1593(2)	3627(2)	41(2)
C(21)	7064(9)	1337(2)	3263(2)	56(2)
C(22)	6559(10)	1458(3)	2861(3)	75(3)
C(23)	6210(10)	1838(3)	2793(3)	80(3)
C(24)	6401(9)	2082(3)	3141(3)	61(2)
C(25)	6879(7)	1969(2)	3546(2)	48(2)
C(26A)	7270(20)	891(6)	3307(6)	53(5)
C(27A)	8100(20)	796(7)	2901(7)	81(6)
C(28A)	6090(20)	655(6)	3336(7)	75(5)
C(26B)	7730(20)	970(5)	3269(6)	53(5)
C(27B)	8840(20)	934(7)	2952(7)	79(6)
C(28B)	6860(30)	656(8)	3185(9)	100(8)
C(29)	5599(10)	1983(4)	2370(3)	122(5)
C(30A)	4203(11)	1947(6)	2419(6)	119(6)
C(31A)	6015(16)	1776(6)	1942(5)	143(8)
C(29B)	5599(10)	1983(4)	2370(3)	122(5)
C(30B)	4490(30)	2250(11)	2404(18)	125(19)
C(31B)	6550(40)	2150(14)	2043(18)	140(20)
C(32)	7131(9)	2270(2)	3897(3)	62(2)
C(33)	5959(12)	2448(4)	4084(4)	102(4)
C(34)	7993(13)	2580(3)	3730(4)	100(4)
N(1)	8152(6)	-746(2)	5867(2)	44(1)
N(2)	7557(6)	-1306(2)	5694(2)	50(2)
C(35)	8249(6)	-1022(2)	5569(2)	41(2)
C(36)	7373(9)	-856(3)	6207(3)	60(2)
C(37)	6992(9)	-1209(3)	6099(3)	60(2)
C(38)	8781(8)	-376(2)	5837(3)	57(2)
C(39)	10022(11)	-413(3)	6061(6)	120(5)
C(40)	8829(16)	-238(3)	5372(4)	124(6)

C(41)	7059(13)	-616(4)	6600(3)	96(4)
C(42)	6067(11)	-1458(3)	6319(5)	102(4)
C(43)	7453(8)	-1677(2)	5463(3)	57(2)
C(44)	8293(10)	-1955(2)	5692(4)	77(3)
C(45)	7684(8)	-1636(3)	4970(3)	69(3)
C(46)	7780(40)	2086(12)	6551(13)	373(11)
C(47)	7940(30)	1810(13)	6945(13)	373(11)
C(48)	9330(30)	1831(11)	7013(10)	373(11)
C(49)	9660(20)	1643(11)	7463(13)	373(11)
C(50)	8620(40)	1702(12)	7800(10)	373(11)

Tab. 5.1.9.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Ge<sub>4</sub>Adoc.

Ge(1)-O(1)	1.698(5)	C(21)-C(22)	1.389(11)
Ge(1)-O(2)	1.780(5)	C(21)-C(26B)	1.49(2)
Ge(1)-O(3)	1.791(5)	C(21)-C(26A)	1.60(2)
Ge(1)-C(5)	1.968(7)	C(22)-C(23)	1.417(15)
Ge(2)-O(4)	1.727(5)	C(23)-C(24)	1.368(13)
Ge(2)-O(5)	1.749(5)	C(23)-C(29)	1.519(12)
Ge(2)-O(6)	1.783(5)	C(24)-C(25)	1.373(11)
Ge(2)-C(20)	1.925(7)	C(25)-C(32)	1.521(12)
Si(1)-O(2)	1.627(5)	C(26A)-C(28A)	1.54(3)
Si(1)-O(5)	1.651(5)	C(26A)-C(27A)	1.55(3)
Si(1)-C(2)	1.839(9)	C(26B)-C(28B)	1.49(3)
Si(1)-C(1)	1.845(8)	C(26B)-C(27B)	1.54(3)
Si(2)-O(6)	1.611(5)	C(29)-C(31A)	1.5397(10)
Si(2)-O(3)	1.622(5)	C(29)-C(30A)	1.5397(10)
Si(2)-C(4)	1.857(8)	C(32)-C(34)	1.533(14)
Si(2)-C(3)	1.869(8)	C(32)-C(33)	1.534(14)
C(5)-C(10)	1.408(10)	N(1)-C(35)	1.328(9)
C(5)-C(6)	1.422(10)	N(1)-C(36)	1.379(10)
C(6)-C(7)	1.384(10)	N(1)-C(38)	1.485(10)
C(6)-C(11)	1.517(10)	N(2)-C(35)	1.316(9)
C(7)-C(8)	1.387(11)	N(2)-C(37)	1.398(10)
C(8)-C(9)	1.392(11)	N(2)-C(43)	1.493(10)
C(8)-C(14)	1.501(10)	C(36)-C(37)	1.360(13)
C(9)-C(10)	1.406(10)	C(36)-C(41)	1.488(13)
C(10)-C(17)	1.535(10)	C(37)-C(42)	1.496(13)
C(11)-C(13)	1.499(13)	C(38)-C(40)	1.471(13)
C(11)-C(12)	1.510(13)	C(38)-C(39)	1.518(14)
C(14)-C(15)	1.497(13)	C(43)-C(45)	1.498(12)
C(14)-C(16)	1.497(13)	C(43)-C(44)	1.511(13)
C(17)-C(18)	1.502(12)	C(46)-C(47)	1.5401(10)
C(17)-C(19)	1.537(11)	C(47)-C(48)	1.5399(11)
C(20)-C(25)	1.405(10)	C(48)-C(49)	1.5400(10)
C(20)-C(21)	1.423(10)	C(49)-C(50)	1.5399(10)



O(1)-Ge(1)-O(2)	108.5(2)	C(9)-C(10)-C(5)	119.1(7)
O(1)-Ge(1)-O(3)	110.7(2)	C(9)-C(10)-C(17)	118.6(6)
O(2)-Ge(1)-O(3)	103.3(2)	C(5)-C(10)-C(17)	122.2(6)
O(1)-Ge(1)-C(5)	119.8(3)	C(13)-C(11)-C(12)	109.8(10)
O(2)-Ge(1)-C(5)	107.6(3)	C(13)-C(11)-C(6)	112.1(7)
O(3)-Ge(1)-C(5)	105.6(2)	C(12)-C(11)-C(6)	111.1(8)
O(4)-Ge(2)-O(5)	109.6(3)	C(15)-C(14)-C(16)	113.2(9)
O(4)-Ge(2)-O(6)	110.6(2)	C(15)-C(14)-C(8)	115.1(8)
O(5)-Ge(2)-O(6)	102.1(2)	C(16)-C(14)-C(8)	111.5(8)
O(4)-Ge(2)-C(20)	112.8(3)	C(18)-C(17)-C(10)	112.0(7)
O(5)-Ge(2)-C(20)	110.1(3)	C(18)-C(17)-C(19)	108.7(7)
O(6)-Ge(2)-C(20)	111.0(2)	C(10)-C(17)-C(19)	111.6(6)
O(2)-Si(1)-O(5)	112.6(3)	C(25)-C(20)-C(21)	116.6(7)
O(2)-Si(1)-C(2)	108.0(4)	C(25)-C(20)-Ge(2)	122.6(5)
O(5)-Si(1)-C(2)	106.3(4)	C(21)-C(20)-Ge(2)	120.3(5)
O(2)-Si(1)-C(1)	110.6(4)	C(22)-C(21)-C(20)	120.3(8)
O(5)-Si(1)-C(1)	109.6(3)	C(22)-C(21)-C(26B)	118.3(9)
C(2)-Si(1)-C(1)	109.6(5)	C(20)-C(21)-C(26B)	119.6(9)
O(6)-Si(2)-O(3)	111.8(3)	C(22)-C(21)-C(26A)	115.5(9)
O(6)-Si(2)-C(4)	109.4(4)	C(20)-C(21)-C(26A)	123.5(9)
O(3)-Si(2)-C(4)	110.3(4)	C(26B)-C(21)-C(26A)	21.7(9)
O(6)-Si(2)-C(3)	106.1(3)	C(21)-C(22)-C(23)	121.6(8)
O(3)-Si(2)-C(3)	106.5(3)	C(24)-C(23)-C(22)	117.0(7)
C(4)-Si(2)-C(3)	112.7(4)	C(24)-C(23)-C(29)	118.9(10)
Si(1)-O(2)-Ge(1)	136.8(3)	C(22)-C(23)-C(29)	124.0(10)
Si(2)-O(3)-Ge(1)	135.4(3)	C(23)-C(24)-C(25)	122.6(8)
Si(1)-O(5)-Ge(2)	136.8(3)	C(24)-C(25)-C(20)	121.7(8)
Si(2)-O(6)-Ge(2)	135.4(3)	C(24)-C(25)-C(32)	117.9(7)
C(10)-C(5)-C(6)	119.1(6)	C(20)-C(25)-C(32)	120.2(7)
C(10)-C(5)-Ge(1)	119.4(5)	C(28A)-C(26A)-C(27A)	114.6(18)
C(6)-C(5)-Ge(1)	121.5(5)	C(28A)-C(26A)-C(21)	115.3(16)
C(7)-C(6)-C(5)	118.6(7)	C(27A)-C(26A)-C(21)	103.5(15)
C(7)-C(6)-C(11)	118.4(6)	C(28B)-C(26B)-C(21)	109.7(18)
C(5)-C(6)-C(11)	122.9(6)	C(28B)-C(26B)-C(27B)	109.8(18)
C(6)-C(7)-C(8)	124.1(7)	C(21)-C(26B)-C(27B)	116.8(16)
C(7)-C(8)-C(9)	116.4(6)	C(23)-C(29)-C(31A)	113.4(12)
C(7)-C(8)-C(14)	120.1(7)	C(23)-C(29)-C(30A)	109.1(11)
C(9)-C(8)-C(14)	123.5(7)		
C(8)-C(9)-C(10)	122.7(7)		
C(31A)-C(29)-C(30A)	109.43(10)	N(1)-C(36)-C(41)	124.0(9)
C(25)-C(32)-C(34)	113.2(7)	C(36)-C(37)-N(2)	107.2(7)
C(25)-C(32)-C(33)	112.8(9)	C(36)-C(37)-C(42)	130.5(9)

C(34)-C(32)-C(33)	109.6(9)	N(2)-C(37)-C(42)	122.1(9)
C(35)-N(1)-C(36)	109.4(7)	C(40)-C(38)-N(1)	111.6(8)
C(35)-N(1)-C(38)	125.1(6)	C(40)-C(38)-C(39)	114.2(11)
C(36)-N(1)-C(38)	125.5(7)	N(1)-C(38)-C(39)	108.2(8)
C(35)-N(2)-C(37)	108.1(7)	N(2)-C(43)-C(45)	110.7(7)
C(35)-N(2)-C(43)	126.2(6)	N(2)-C(43)-C(44)	108.8(7)
C(37)-N(2)-C(43)	125.6(7)	C(45)-C(43)-C(44)	113.8(8)
N(2)-C(35)-N(1)	109.2(6)	C(48)-C(47)-C(46)	100(3)
C(37)-C(36)-N(1)	106.1(7)	C(47)-C(48)-C(49)	109(2)
C(37)-C(36)-C(41)	129.9(9)	C(50)-C(49)-C(48)	109.40(10)

## 5.2 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$\delta$	chemische Verschiebung bezogen auf den internen Standard
aromat.	aromatisch
ber.	berechnet
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Bindungslänge, bzw. bei NMR-Auswertungen Dublett
dd	doppeltes Dublett
E <sub>dimer</sub>	Bindungsdissoziationsenergie
gef.	gefunden
J	Kopplungskonstante
m	Multiplett
<i>m</i>	meta
Me	Methyl
Mes	Mesityl
<i>n</i>	unverzweigt, normal
NMR	nuclear magnetic resonance
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
ppm	parts per million
q	Quartett
quin	Quintett
R	Rest
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
Tip	2,4,6-Triisopropylphenyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
X	unterschiedliche Substanzen bzw. verschiedene Reste
Zers.	Zersetzung

## *Danksagungen*

### **Danksagungen**

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2003 bis Juni 2006 in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch für die interessante Themenstellung sowie seine großzügige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus danke ich besonders für die freundliche Übernahme der Zweitreferats.

Frau Dr. A. Schäfer und Frau M. Ahrnsen danke ich sehr für viele klärende Gespräche und ihre stete Hilfsbereitschaft sowie die eine oder andere Chemikalie.

Für das Abfüllen, auch der kleinsten Kristalle, sowie die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen bedanke ich mich sehr bei Herrn Dipl. Chem. W. Saak und Herrn Dipl. Ing. D. Haase. Außerdem möchte ich mich bei ihnen für viele Tipps und Anregungen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben.

Bei Herrn R. Schmidt bedanke ich mich für die Durchführung der gaschromatographischen Untersuchungen und viele Gespräche in der Kaffeerrunde.

Bei Frau M. Rundshagen und Herrn D. Neemeyer möchte ich mich für die Aufnahme der NMR-Spektren und die Hinweise dazu bedanken.

Frau Dipl. Chem. P. Kalina danke ich für die nette Arbeitsatmosphäre im gemeinsamen Labor und viele anregende und angeregte Gespräche. Außerdem danke ich ihr sowie Herrn Dipl. Chem. J. Rembielewski und Herrn Dr. B. Pampuch für die jahrelange gute Zusammenarbeit und stets gute Atmosphäre im gemeinsamen Büro.

## *Danksagungen*

Allen Mitarbeitern der Arbeitskreise von Herrn Prof. Beckhaus und Herrn Prof. Wickleder danke ich für nette auch fachliche Gespräche und die gute Arbeitsatmosphäre. Insbesondere möchte ich Frau Dipl. Chem. M. Diekmann für ihre Freundschaft danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie für ihren unerschütterlichen Glauben an mich und ihre liebevolle Unterstützung.

Meinem Freund Timo Luks, M. A. danke ich herzlich für seine liebevolle und tatkräftige Unterstützung. Auch für seine Gelassenheit und viele aufbauende Worte zur rechten Zeit danke ich ihm sehr.

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Aus der Dissertation sind die auf der folgenden Seite genannten Veröffentlichungen hervorgegangen.

Diese Arbeit hat weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorgelegen.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Anika Schöppel'. The script is cursive and somewhat stylized.

Oldenburg, Juni 2006

## **Publikationen**

A. Schöpfer, W. Saak, M. Weidenbruch:

Molecular structure of decamethylgermanocene in the solid state,  
*J. Organomet. Chem.*, 691, (2006), 809.

Vortrag:

A. Schöpfer, M. Weidenbruch:

Neue Reaktionsweisen eines Tetragermabutadiens und von Digermenen,  
8. Norddeutsches Doktorandenkolloquium Warnemünde, 2005.

# **Lebenslauf**

## **Persönliche Daten**

Name	Annika Schöpfer
Geburtsdatum und -ort	27.04.1979, Leinefelde
Staatsangehörigkeit	deutsch

## **Schulausbildung**

1985-1997	Schulausbildung
07/1997	Abitur

## **Studium**

10/1997	Beginn des Studiums der Diplom-Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
10/1999	Diplom-Chemiker-Vorprüfung abgeschlossen
03/2002	Mündliche Diplomprüfungen abgeschlossen
04/2002-01/2003	Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. J. Gmehling, Technische Chemie, an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
04/2003-09/2006	Promotion bei Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch, Anorganische Chemie, an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg