

Donor-stabilisierte Germanium(II)-Verbindungen

Substituenten-Effekte, Struktur, Reaktivität

Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Silke Keitemeyer

aus Oelde

Bielefeld 2001

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 1998 bis August 2001 an der Universität Bielefeld.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Jutzi, möchte ich an dieser Stelle für das interessante Thema, die zahlreichen Anregungen und das Interesse am Fortgang dieser Arbeit danken. Des weiteren möchte ich mich für das entgegengebrachte Vertrauen sowie die vorbehaltlose Unterstützung sowohl in materieller als auch ideeller Hinsicht bedanken.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit, das angenehme Arbeitsklima sowie die herzliche Atmosphäre. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dip.-Ing. K.-P. Mester für die Aufnahme zahlreicher Kernresonanzspektren, Frau B. Neumann, Frau A. Stammler und Herrn Dr. H.-G. Stammler für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, sowie Frau B. Hoppe für die Ausführung präparativer Arbeiten. Mein aufrichtiger Dank gilt Frau H. Niermann für die freundliche Übernahme organisatorischer Arbeiten.

Weiterhin danke ich Frau B. Michel für die Durchführung der Elementaranalysen und den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen von Herrn Prof. Dr. H.-F. Grützmacher und Herrn Prof. Dr. J. Mattay für die Messung der Massenspektren. Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. H. Beckers für die Aufnahme eines Gasphasen-IR-Spektrums.

Teile des Inhalts dieser Dissertation sind bereits veröffentlicht oder vorgestellt worden:

Novel Heteroleptic Germanium(II) Compounds from [2,4-Di-tert-butyl-6-(N,N-dimethylaminomethyl)phenyl]germanium Chloride: Synthesis, Structure and Derivatization

P. Jutzi, S. Keitemeyer, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, *18*, 4778.

Synthesis and Structure of the First Oxygen-Donor-Stabilized Organogermanium(II) Compounds

P. Jutzi, S. Keitemeyer, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2001**, *20*, 42.

Posterbeiträge:

The 2,4-Di-tert-butyl-6-(N,N-dimethylaminomethyl)phenyl Ligand in Germanium(II) Chemistry

S. Keitemeyer, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, 27th GDCH General Meeting, Berlin 1999, Poster INO-1-061.

Synthesis and Structure of novel Base-Stabilized Germanium(II)-Compounds

S. Keitemeyer, P. Jutzi, B. Neumann, H.-G. Stammler, A. Stammler, ICCOC-GTL-10, Bordeaux 2001, Poster P1-36.

Vortrag:

Substituentenphänomene in der Germanium(II)-Chemie

S. Keitemeyer, GDCh-JCF-Workshop, Hamburg, 2000.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Akronyme

Abb.	Abbildung	Mamx	2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(dimethylaminomethyl)phenyl
Ar	Aryl	Me	Methyl
BO	Bindungsordnung	Mes	Mesityl
Ber.	Berechnet	Mes*	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
br	breit	MO	Molekülorbital (plural: MO's)
CI	Chemische Ionisation	Momx	2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(methoxymethyl)phenyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	MS	Massenspektrometrie
Cy	Cyclohexyl	Mtmx	2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(methylthiomethyl)phenyl
Cp^	Dimethylaminomethyl- tetramethylcyclopentadienyl	NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernmagnetische Resonanz
delta	chemische Verschiebung	Omx	Oxymethyl- <i>m</i> -xylol
d	Tag(e), Dublett (NMR)	ppm	parts per million
D	Donor	p-sept.	pseudo-Septett
EN	Elektronegativität	Py	Pyridin
Et	Ethyl	q	Quartett (NMR)
ext.	extern	R	organischer Rest
Gef.	Gefunden	s	Singulett
h	Haptizität	<i>t</i>	tertiär
h	Stunde(n)	<i>t</i> -Bomx	2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(<i>tert</i> -butoxymethyl)phenyl
Hal	Halogen, Halogenid	Tbt	2,4,6-Bis-(trimethylsilyl)methylphenyl
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, Höchstes besetztes MO	THF	Tetrahydrofuran
<i>i</i>	iso	Tip	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl
<i>i</i> Pomx	2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(<i>iso</i> -propoxymethyl)phenyl	Tmx	Thiomethyl- <i>m</i> -xylol
IR	Infrarot	tr	Triplett (NMR)
<i>i</i> Ptmx	2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(<i>iso</i> -propylthiomethyl)phenyl	<i>t</i> -Btmx	2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(<i>tert</i> -butylthiomethyl)phenyl
ⁿ J	Kopplungskonstante (NMR)	ÜM	Übergangsmetall
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital, Niedrigstes unbesetztes MO	X	Substituent (Chalcogen)
m	Multiplett		

Experimentelle Bedingungen

Arbeitstechnik

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt; Glasgeräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

Instrumentelle Analytik

Kernresonanzspektren

Bruker Avance DRX 500: ^1H -NMR (500.13 MHz) ext. TMS.

^{13}C -NMR (125.7 MHz) ext. TMS.

Die Meßtemperatur betrug -wenn nicht anders angegeben- 300K. Alle Angaben erfolgen als delta-Werte in ppm. Die ^{13}C -Spektren wurden Protonen-Breitband-entkoppelt aufgenommen.

Massenspektren: VG Autospec (70eV CI, 200 μA Emission). Angegeben werden jeweils nur die charakteristischen Fragmente. Die Massenzahlen beziehen sich auf das Maximum der Isotopenverteilung. Die Werte in Klammern geben die relative Intensität des Signals an.

Elementar-Analysen: Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.
Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

IR-Spektren: Bruker IFS-66.

UV-Vis-Spektren: Perkin Elmer Lambda 40.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung.....	1
-----------------	---

1. Kapitel:

Stabile Germylene und Germanium(II)-Verbindungen: Ein Überblick

1.1	Eigenschaften von Germanium(II)-Verbindungen.....	4
1.2	Stabilisierungsmöglichkeiten von Germanium(II)-Verbindungen.....	6
1.3	Literatur und Anmerkungen	9

2. Kapitel:

Germanium(II)-Verbindungen mit dem 2,4-Di-*tert*-butyl-6-N,N-dimethylaminomethyl)phenyl-Substituenten (Mamx)

2.1	Bisheriger Kenntnisstand: Basen-stabilisierte Germanium(II)-Verbindungen....	12
2.1.1	<i>Stickstoff-stabilisierte Germanium(II)-Verbindungen.....</i>	12
2.1.2	<i>Der 2,4-Di-tert-butyl-6-N,N-(dimethylaminomethyl) phenyl-Substituent (Mamx).....</i>	17
2.1.3	<i>MamxGeCl.....</i>	18
2.1.4	<i>Diarylgermanium(II)-Verbindungen.....</i>	19
2.1.5	<i>Weitere Germanium(II)-Verbindungen des Typs MamxGeR.....</i>	20
2.2	Ergebnisse und Diskussion: Neue Germanium(II)-Verbindungen mit dem Mamx-Substituenten.....	21
2.2.1	<i>Alkoxygermanium(II)-Verbindungen.....</i>	21
2.2.2	<i>Ethynyl-substituierte Germanium(II)-Verbindungen.....</i>	24
2.2.2	<i>Alkylgermanium(II)-Verbindungen.....</i>	26

2.2.3	<i>Diazomethylgermanium(II)-Verbindungen</i>	30
2.3	Resümee: Der Mamx-Substituent in der Germanium(II)-Chemie.....	33
2.3.1	<i>Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften</i>	33
2.3.2	<i>Fazit</i>	35
2.3	Experimenteller Teil.....	36
2.4	Literatur und Anmerkungen.....	47

3. Kapitel:

Sauerstoff- und Schwefel-stabilisierte Germanium(II)-Verbindungen

3.1	Bisheriger Kenntnisstand: Basen-stabilisierte Germanium(II)-Verbindungen mit anderen Donoratomen als Stickstoff.....	50
3.2	Ergebnisse und Diskussion: Sauerstoff- und Schwefel-stabilisierte Germanium(II)-Verbindungen.....	52
3.2.1	<i>Die Substituenten</i>	52
3.2.2	<i>Heteroleptische Germanium(II)-Verbindungen des Typs MamxGe[Ar(D)]</i>	54
3.2.3	<i>Monochlorgermanium(II)-Verbindungen des Typs [Ar(D)]GeCl</i>	55
3.2.4	<i>Diarylgermanium(II)-Verbindungen des Typs [Ar(D)]₂Ge</i>	61
3.2.4.1	<i>Umsetzung von MomxLi mit GeCl₂Dioxan</i>	61
3.2.4.2	<i>[Ar(D)]₂Ge</i>	63
3.2.5	<i>Fazit</i>	69
3.3	Experimenteller Teil.....	70
3.4	Literatur und Anmerkungen.....	85

4. Kapitel:

Reaktionen von Donor-funktionalisierten Diarylgermanium(II)- Verbindungen

4.1	Die Diarylgermanium(II)-Verbindungen.....	86
4.2	Ergebnisse und Diskussion.....	86
4.2.1	<i>Umsetzungen mit 1,3-Dienen.....</i>	86
4.2.2	<i>Verhalten bei thermischer Belastung.....</i>	87
4.2.3	<i>Reaktionen mit Methyljodid.....</i>	99
4.2.4	<i>Reaktionen mit Schwefel, Selen, Tellur.....</i>	106
4.3.5	<i>Versuche zur Darstellung von Germanonen.....</i>	118
4.3	Zusammenfassung.....	123
4.4	Experimenteller Teil.....	126
4.5	Literatur und Anmerkungen.....	147

5. Kapitel:

5.1	Zusammenfassung.....	150
5.2	Ausblick.....	157

Anhang

A)	Verzeichnis der Verbindungen.....	158
B)	Kristallstrukturdaten.....	160

Einleitung

Germanium wurde 1886 von C.A. Winkler als Bestandteil des Argyrodits entdeckt und gehört mit den Elementen Silicium, Zinn und Blei zu den höheren Homologen des Kohlenstoffs.¹

In Verbindungen tritt das Germanium am häufigsten in den formalen Oxidationsstufen +IV und +II auf, wobei die Element(IV)-Spezies in der Regel stabiler und weitaus zahlreicher sind.

Monomere Verbindungen des zweiwertigen Germaniums bezeichnet man in Analogie zu ihren leichteren Kohlenstoff-Homologen, den Carbenen, vielfach als Germylene. Der Begriff Carben wurde bereits zu Beginn der 50er Jahre geprägt.² Nach heutigen IUPAC-Regeln wird er synonym mit Methandiyl, Methylen oder Methyliden benutzt³ und bezeichnet eine Kohlenstoff-Verbindung mit zwei σ -Bindungen. Wendet man diese Begriffsbestimmung auf bislang publizierte Germanium(II)-Spezies an,⁴ so stellt man fest, daß es sich bei den Verbindungen vielfach nicht um Germylene handelt. Auch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschriebenen und durch intramolekulare Donor-Koordination stabilisierten Germanium-Verbindungen sind nach den gängigen IUPAC-Regeln keine Germylene und werden darum konsequent als Germanium(II)-Spezies bezeichnet.

Germanium(II)-Verbindungen mit kleinen organischen Substituenten, zu denen im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch die Stammverbindung GeH_2 zählen soll, sind im allgemeinen hochreaktive Spezies, die sich unter Normalbedingungen nicht isolieren lassen. Stattdessen polymerisieren sie unter Ausbildung von Ge-Ge-Bindungen.⁴ In den vergangenen Jahrzehnten sind verschiedene Strategien zur kinetischen und thermodynamischen Stabilisierung von Germanium(II)-Systemen entwickelt worden. Dabei geht das Forschungsinteresse mittlerweile über den Bereich der reinen Grundlagenforschung hinaus. So finden Germanium(II)-Verbindungen beispielsweise Anwendung als Ausgangsverbindungen zur Abscheidung dünner Germanium-Schichten.⁵

Wie schon erwähnt, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit intramolekular Donorstabilisierten Germanium(II)-Verbindungen. Besonderes Interesse gilt dabei der Frage, inwieweit die Art des Donors und der an das Germaniumatom gebundenen Substituenten die Stabilität, Struktur und Reaktivität des entsprechenden Systems beeinflusst.

Die Dissertation gliedert sich wie folgt:

- **Kapitel 1** beschreibt die Bindungsverhältnisse in Germanium(II)-Verbindungen. Außerdem werden anhand ausgewählter Beispiele verschiedene Konzepte zur Stabilisierung niedervalenter Germanium-Spezies erläutert.
- In **Kapitel 2** werden stabile Germanium(II)-Verbindungen mit dem 2,4-Di-*tert*-butyl-6-(N,N-dimethylaminomethyl)phenyl-Substituenten (Mamx)⁶ vorgestellt. Ausgehend von der Monochlorgermanium(II)-Spezies MamxGeCl wird über eine bemerkenswerte Substitutionschemie berichtet.
- **Kapitel 3** beschäftigt sich mit der Synthese und den Eigenschaften Sauerstoff- und Schwefel-stabilsierter Germanium(II)-Verbindungen.
- In **Kapitel 4** wird über die thermische Stabilität und die Reaktivität ausgewählter Donor-funktionalisierter Germanium(II)-Verbindungen berichtet. Es zeigt sich, daß die Abhängigkeit vom Donoratom und dessen Substitutionsmuster nur zum Teil unterschiedliche Reaktivitäten beobachtet werden können.
- Abschließend werden die Ergebnisse der Arbeit in **Kapitel 5** zusammengefaßt.

Literatur und Anmerkungen

- ¹ M.E. Weeks, *J. Chem. Ed. Publ.*, 6th edn., Discovery of the Elements **1956**, 910.
- ² W. von E. Doering, L.H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4947.
- ³ W. Liebscher (Hrsg.), *Nomenklatur der Anorganischen Chemie*, VCH Weinheim **1990**.
- ⁴ a) W.P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 311.
b) J. Barrau, G. Rima, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178, 593.
- ⁵ a) F. Glatz, J. Prokop, S. Veprek, F.R. Klingan, W.A. Herrmann, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 336, 541.
b) S. Veprek, J. Prokop, F. Glatz, R. Merica, F.R. Klingan, W.A. Herrmann, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, 198-200, 1026.
c) S. Veprek, J. Prokop, F. Glatz, R. Merica, F.R. Klingan, W.A. Herrmann, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 825.
- ⁶ Mamx = **Methylaminomethyl-m-xylol**

1. Kapitel:

Stabile metallorganische Germylene und Germanium(II)-Verbindungen: Ein Überblick

1973 publizierten Scibelli und Curtis mit dem Germanocen die erste, allerdings nur für einige Stunden stabile metallorganische Germanium(II)-Verbindung.¹ Seit dieser Zeit hat sich die Chemie niedervalenter Germanium-Spezies rasant entwickelt, und bis heute ist eine große Anzahl Germanium(II)-Verbindungen dargestellt und untersucht worden.² In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über die Eigenschaften niedervalenter Gruppe-14-Verbindungen gegeben. Anschließend werden die unterschiedlichen Strategien zur Stabilisierung von Germanium(II)-Systemen anhand ausgewählter Beispiele aus der Literatur vorgestellt.

1.1 Eigenschaften von organisch-substituierten Germanium(II)-Verbindungen

Bei Germanium(II)-Verbindungen mit kleinen organischen Resten R (R = H, Alkyl,...) handelt es sich im allgemeinen um hochreaktive Spezies. Sie lassen sich wie ihre leichteren Homologen, die Silylene bzw. Carbene, vielfach nicht in monomerer Form stabilisieren³ und können lediglich durch Matrixisolationsmethoden, Untersuchungen in Gasphasenexperimenten oder durch Abfangreaktionen als Intermediate nachgewiesen werden.⁴ Sind keine geeigneten Reaktionspartner vorhanden, stabilisieren sich die Systeme durch Bildung von Dimeren, Polymeren oder durch Einschleppungsreaktionen.

Es stellt sich nun die Frage nach den Ursachen für die außerordentliche Reaktivität der Spezies. Das Verhalten chemischer Verbindungen wird maßgeblich von der Valenzelektronenanzahl und der Lage der Valenzorbitale bestimmt.⁵ Niedervalente Gruppe-14-Verbindungen besitzen am Zentralatom ein Elektronensextett, sind also im Sinne der Oktettregel elektronisch nicht abgesättigt.

Bei den zweiwertigen Verbindungen der Gruppe 14 kann es aufgrund des Elektronensextetts zur Ausbildung eines Singulett- oder Triplett-Grundzustandes kommen (Abb. 1.1).

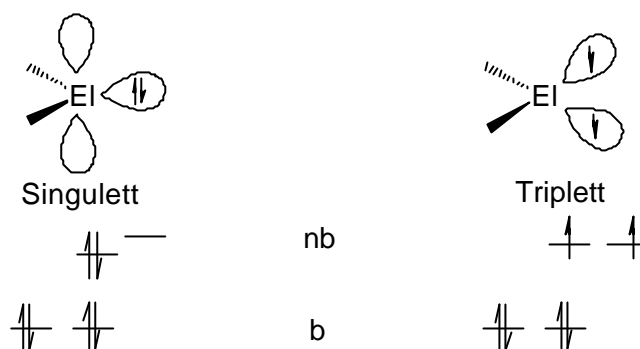


Abb. 1.1: Elektronische Zustände niedervalenter Gruppe-14-Verbindungen
(EI = C, Si, Ge, Sn, Pb; b = bindend; nb = nichtbindend)

Während bei den Carbenen in Abhängigkeit der Substituenten sowohl Singulett- als auch Triplett-Spezies bekannt sind, liegen Germanium(II)-Verbindungen ausnahmslos im Singulett-Grundzustand vor. Ein Vergleich der Stammverbindungen CH_2 und GeH_2 zeigt beispielsweise, daß die Triplett-Singulett-Anregungsenergie von CH_2 ca. 40 kJ/mol^6 beträgt, während die Singulett-Triplett-Anregungsenergie von GeH_2 ca. 96 kJ/mol groß ist.⁷ Die Stabilisierung des Singulett-Grundzustandes in Germanium(II)-Verbindungen im Vergleich zu Carbenen läßt sich durch das Zusammenwirken folgender drei Faktoren erklären:

Größenunterschied: Die chemischen Eigenschaften einer Verbindung werden von der Lage, Größe und Form der Valenzorbitale bestimmt.⁵ Beim Triplett-Singulett-Übergang muß Spinpaarungsenergie aufgebracht werden. Diese ist beim Germanium aufgrund der größeren und diffuseren Valenzorbitale wesentlich kleiner als beim Carben.⁸

Hybridisierung: Der Bindungswinkel im CH_2 -Molekül beträgt ca. 133° ,⁹ der analoge Winkel im Germanidyl GeH_2 92° .¹⁰ Während das Kohlenstoffatom also hybridisiert vorliegt, ist das Germaniumzentrum nahezu unhybridisiert. Dieses Phänomen stimmt mit theoretischen Untersuchungen überein, nach denen die Hybridisierung aufgrund der starken energetischen Separation der s- und p-Valenzorbitale ab der dritten Langperiode ein energetisch eher ungünstiger Prozeß ist.^{5, 11}

Elektronegativitätsdifferenz: Beim Übergang vom Carben zum Germanium ändert sich die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Zentralatom und Substituent. Im Fall des Germaniums sind die Substituenten zumeist elektronegativer als das Germaniumatom. Nach der empirisch aufgestellten Regel von Bent werden Bindungen zu elektronegativen Substituenten bevorzugt mit Orbitalen, die einen hohen p-Anteil aufweisen, gebildet.¹² Das bedeutet, daß in Germanium-Verbindungen die Bindungsorbitale immer ei-

nen hohen p-Anteil haben und daraus resultierend das freie Elektronenpaar einen großen s-Anteil besitzt. Dieses führt zu einer zusätzlichen Stabilisierung des freien Elektronenpaares, die Singulett-Triplett-Anregungsenergie wird erhöht und der Singulett-Grundzustand stabilisiert.

1.2 Stabilisierungsmöglichkeiten von Germanium(II)-Verbindungen

Aufgrund der erläuterten hohen Reaktivität respektive Instabilität einfacher metallorganischer Germanium(II)-Verbindungen sind verschiedene Strategien zur Stabilisierung entwickelt worden. Germanium(II)-Spezies können zum einen kinetisch, zum anderen thermodynamisch stabilisiert werden.

Bei der kinetischen Stabilisierung wird das Germaniumatom durch raumerfüllende Substituenten sterisch so gut abgeschirmt, daß die Bildung von Dimeren oder Polymeren nicht möglich ist (Abb. 1.2). Pionierarbeiten auf diesem Gebiet wurden vor allem in den Arbeitskreisen von Lappert und Jutzi geleistet. 1976 konnten Lappert et al. mit dem Bis{bis(trimethylsilyl)methyl}germylen (**1**) das erste in Lösung und in der Gasphase monomer vorliegende Dialkylgermylen darstellen.¹³ Der sterische Druck der Alkylreste ist jedoch nicht ausreichend groß, um das System auch

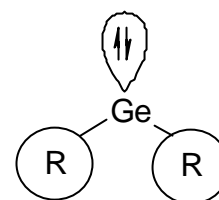


Abb. 1.2:
Kinet. Stabilisierung

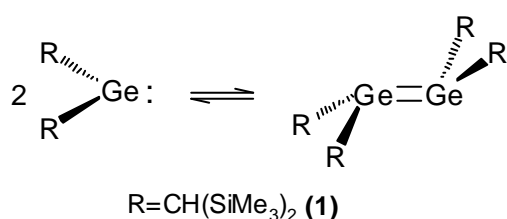


Abb. 1.3: Lappert-Germylen (**1**)

als Festkörper monomer zu stabilisieren (Abb. 1.3). Erst der Ersatz eines Substituenten durch eine Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppe durch Jutzi et al. ermöglichte den Zugang zu einem im Festkörper monomeren Dialkylgermylen.¹⁴

Ein zu **1** sterisch in etwa vergleichbares aber stabiles Germylen (**2**) wurde kürzlich von Kira und Mitarbeitern publiziert (Abb. 1.4).¹⁵ Bei **2** ist die Ausbildung des Fünfringes und die damit verbundene Fixierung der Trimethylsilylgruppen entscheidend für die Stabilität der Verbindung.

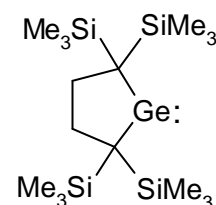


Abb. 1.4:
Cycl. Dialkylgermylen (**2**)

Während die Synthese weiterer Dialkylgermylene nicht gelang, konnten durch Verwendung von substituierten Arylresten eine Reihe stabiler Diarylgermanium(II)-

Verbindungen isoliert werden. Als Beispiele seien an dieser Stelle das von Du Mont¹⁶ und Jutzl¹⁷ synthetisierte Bis(supermesityl)germylen (**3**) sowie das im Arbeitskreis von Power¹⁸ dargestellte Bis(2,6-dimesitylphenyl)germylen (**4**) genannt. Darüber hinaus sind weitere stabile Diarylgermylene literaturbekannt, die sich aber zum Teil nur geringfügig im Substitutionsmuster am Arylrest unterscheiden.¹⁹ Das erste stabile heteroleptische Diarylgermylen (**5**) wurde erst 1995 von Okazaki et al. publiziert.²⁰

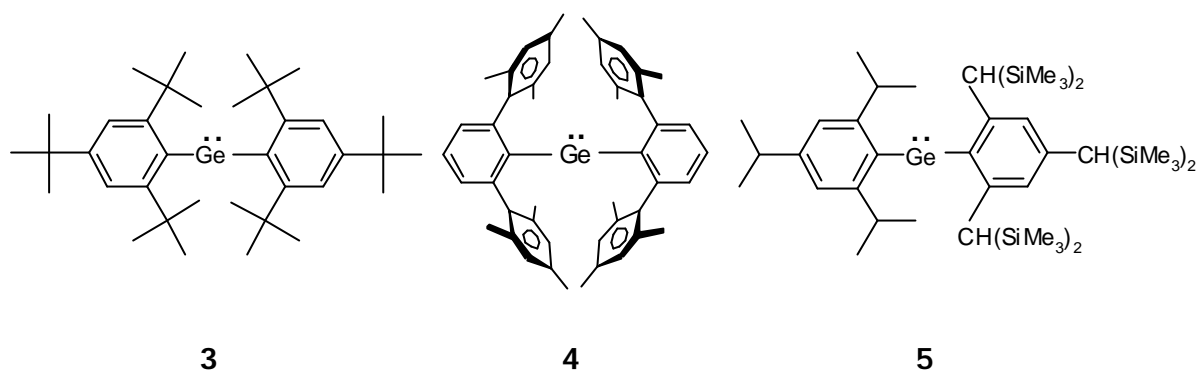


Abb. 1.5: Kinetisch stabilisierte Diarylgermylene

Die thermodynamische Stabilisierung von Germanium(II)-Verbindungen beruht auf der Reduktion des Elektronendefizits am Zentralatom durch Substituenten, die ganz unterschiedlicher Natur sein können.

Eine Möglichkeit ist die Verwendung von Substituenten mit +I-Effekt. So sollten elektropositive Reste zu einer thermodynamischen Stabilisierung des Metallzentrums führen.²¹

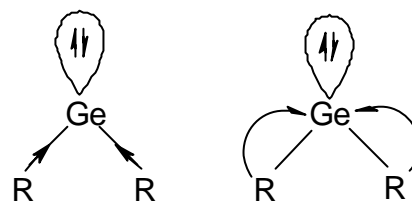


Abb. 1.6: Thermodynamische Stabilisierung

Des Weiteren können sigma-gebundene Substituenten auch über ihr pi-System stabilisierend wirken. So kann Elektronendichte aus dem pi-System auf das Germaniumzentrum übertragen werden (Abb. 1.7). Die Voraussetzung für eine derartige Konjugation ist die parallele Ausrichtung der Grenzorbitale von pi-System und Zentralatom.

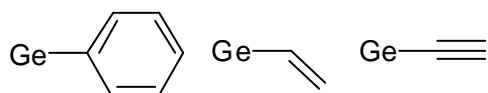


Abb. 1.7: sigma-gebundene pi-Substituenten

Als eine überaus erfolgreiche Strategie zur Stabilisierung von Germanium(II)-Verbindungen hat sich die Verwendung einer anderen Klasse von pi-Donoren erwiesen. Bis heute ist eine Vielzahl von Sandwich- und Halbsandwich-Komplexen des zweiwertigen Germaniums bekannt; als pi-Donoren haben sich vor allem Cyclopentadienyl-Derivate bewährt. Während es sich bei dem von Jutzl et al. synthetisierten Decamethylgermano-

cen²² (**6**) wie bei vielen anderen verwandten Systemen um Bent-Sandwich-Komplexe handelt, gelang der Arbeitsgruppe um Lawless durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Cyclopentadienyl-Liganden kürzlich die Synthese und Charakterisierung der ersten nicht gewinkelten Germanium(II)-Sandwich-Verbindung **7** (Abb. 1.8).²³

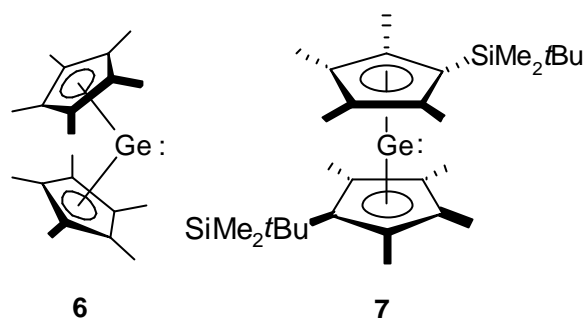


Abb. 1.8: Cp^*_2Ge (**6**), $\{C_5Me_4(SiMe_2tBu)\}_2Ge$ (**7**)

Eine weitere wichtige Klasse von sigma-gebundenen Substituenten sind solche mit +M-Effekt. Hierbei handelt es sich um Systeme mit direkt an das Zentralatom gebundenen Elementen, die über mindestens ein freies Elektronenpaar verfügen, das in Konjugation mit dem leeren p-Orbital am Germaniumatom treten kann. Durch die Konjugation wird die Elektrophilie am Zentralatom verringert und die Stabilität der Verbindung erhöht. Als Donoren bewährt haben sich die Elemente der 5. und 6. Hauptgruppe, wobei die Anzahl der durch Stickstoffatome stabilisierten Germanium(II)-Verbindungen besonders groß ist. Erste entscheidende Arbeiten kamen mit der Synthese der Germanium(II)-Amide vom Typ **8** aus der Arbeitsgruppe um Lappert (Abb. 1.9).²⁴

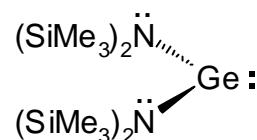


Abb. 1.9: $Ge\{N(SiMe_3)_2\}_2$ (**8**)

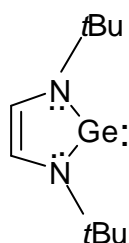


Abb. 1.10: Germanium(II)-Verbindung vom Arduengo-Typ (**9**)

Zu dieser Klasse von Germanium(II)-Verbindungen gehören auch solche vom Arduengo-Typ.²⁵ Es sei angemerkt, daß in diesen Systemen (**9**) weitere stabilisierende Effekte wie z.B. Ringstromeffekte durch die Delokalisierung der sich im Fünfring befindlichen Elektronen zum Tragen kommen, auf deren detaillierte Diskussion hier jedoch verzichtet wird.

Neben den durch Amino-Gruppen stabilisierten Systemen sind auch Phosphino-, Alkoxy- und Thioalkoxy-substituierte Germanium(II)-Verbindungen literaturbekannt. Da diese Verbindungen im Hinblick auf Substituenten-Phänomene von besonderem Interesse sind, erfolgt ihre Beschreibung in Kapitel 3.

Eine andere Art der Stabilisierung durch n -Donoren ist bei zusätzlicher Koordination einer Lewis-Base an das Germanium(II)-Zentrum gegeben. Wie Abbildung 1.11 verdeutlicht, sind die Donoren (Lewis-Basen) nicht mehr unmittelbar über eine sigma-Bindung an das Germaniumatom (Lewis-Säure) gebunden, sondern die Koordination findet entweder intermolekular (**A**) oder intramolekular (**B-D**) statt.

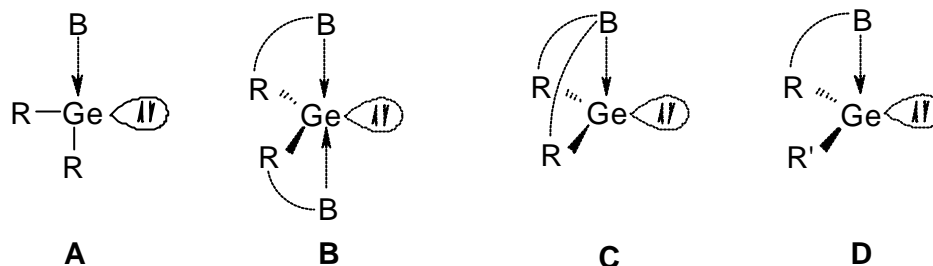


Abb. 1.11: Basenkoordination bei Germanium(II)-Verbindungen (B =Lewis-Base)

Das wohl bekannteste Beispiel einer durch intermolekulare Basenkoordination stabilisierten Germanium(II)-Verbindung ist das Dioxan-Addukt des GeCl_2 .²⁶ Im Festkörper liegt hierbei ein über Dioxan-Moleküle verbrücktes Koordinationspolymer vor.

Im Bereich der intramolekularen Basenkoordination sind eine Vielzahl an Verbindungen in der Literatur beschrieben. Da diese Systeme den zentralen Punkt der vorliegenden Dissertation darstellen, erfolgt die explizite Beschreibung zu Beginn der jeweils folgenden Kapitel.

1.3 Literatur und Anmerkungen

¹ J.V. Scibelli, M.D. Curtius, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 924.

² Siehe z.B. folgende Übersichtsartikel:

a) P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgé, In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Pergamon: Oxford, UK, **1982**; Vol. 2, Kapitel 10.

b) S.N. Tandura, S.N. Gurkova, A.I. Gusev, *J. Struct. Chem.* **1990**, 31, 318.

c) J. Barrau, G. Rima, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178, 593.

- 3 Im Rahmen der vorliegenden Arbeit beziehen sich die Begriffe stabil bzw. stabilisiert auf Systeme, die bei Raumtemperatur in einer Inertgas-Atmosphäre unzerstört lagerbar sind.
- 4 W.P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311.
- 5 W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262.
- 6 a) D.G. Leopold, K.K. Murray, A.E.S. Miller, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 489.
- b) A.R.W. McKeller, P.R. Bunker, T.J. Sears, K.M. Evenson, R.J. Saykally, S.R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5251.
- 7 a) H. Jacobson, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667.
- b) K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5731.
- 8 M. Denk, R. West, R. Hyashi, Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, *Organosilicon Chemistry II*, Hrsg. N. Auner, J. Weis, VCH, Weinheim **1995**, 251.
- 9 a) P.R. Bunker, P. Jensen, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1124.
- b) I. Shavitt, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 272.
- 10 a) J.C. Barthelat, B. Saint Roch, G. Trinquier, J. Satgé, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4080.
- b) C.D. Cramer, F.J. Dulles, J.W. Storer, S.E. Worthington, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *218*, 387.
- 11 M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900.
- 12 a) H.A. Bent, *J. Chem. Educ.* **1960**, *37*, 616.
- b) H.A. Bent, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 1258.
- c) H.A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
- 13 P.J. Davidson, D.H. Harris, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- 14 P. Jutzi, A. Becker, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, *10*, 1647.
- 15 M. Kira, S. Ihada, T. Iwamoto, M. Ichinohe, C. Kabuto, L. Ignatovitch, H. Skurrai, *Chem. Lett.* **1999**, 263.
- 16 L. Lange, B. Meyer, W.W. Du Mont, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, C17.
- 17 P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 741.

- ¹⁸ R.S. Simons, L. Pu, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920.
- ¹⁹ a) J. Barrau, G. Rima, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 593.
b) G.L. Wegner, R.J.F. Berger, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2001**, *20*, 418.
- ²⁰ N. Tokitoh, K. Kishikawa, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **1995**, 827.
- ²¹ Dieser Effekt konnte beispielsweise bei Trimethylsilyl- und Trimethylgermyl-substituierten Silylenen gefunden werden: M. Kira, T. Maruyama, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1993**, 1345.
- ²² P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofuna, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 757.
- ²³ S.P. Constantine, H. Cox, P.B. Hitchcock, G.A. Lawless, *Organometallics* **2000**, *19*, 317.
- ²⁴ R.W. Chorley, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, W.-P. Leung, P.P. Power, M.M. Olmstead, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198*, 203.
- ²⁵ a) W.A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489.
b) J. Heinicke, A. Oprea, M.K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulaszi, T. Veszpremi, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 541.
- ²⁶ V.I. Kulishov, N.G. Bokii, Y.T. Struchkov, O.M. Nefedov, S.P. Kolesnikov, B.L. Perl'mutter, *J. Struct. Chem.* **1970**, *11*, 61.

2. Kapitel:

Germanium(II)-Verbindungen mit dem 2,4-Di-*tert*-butyl-6-(*N,N*-dimethylaminomethyl)phenyl-Substituenten (Mamx)

Die Stabilisierung von metallorganischen Germanium(II)-Verbindungen durch intramolekulare Koordination eines Donorzentrums ist eine häufig angewandte und bewährte Strategie. Dabei wird Elektronendichte vom Donor in das vakante p -(Ge)-Orbital übertragen. Infolgedessen wird das Elektronendefizit am Germaniumatom reduziert und die Verbindung thermodynamisch stabilisiert. Als geeignete Basen haben sich vor allem Verbindungen mit Stickstoff als Donoratom erwiesen, daneben kommen aber auch Sauerstoff-, Phosphor- und Schwefel-Donoren zum Einsatz. Im folgenden wird zunächst ein allgemeiner Überblick über literaturbekannte Stickstoff-stabilisierte Germanium(II)-Verbindungen gegeben (O-, P- und S-stabilisierte Ge(II)-Verbindungen werden in Kapitel 3 behandelt). Anschließend werden die Ergebnisse der Synthese von Germanium(II)-Verbindungen mit dem 2,4-Di-*tert*-butyl-6-(*N,N*-dimethylaminomethyl)phenyl-Substituenten (Mamx) vorgestellt.

2.1 Bisheriger Kenntnisstand: Donor-stabilisierte Germanium(II)-Verbindungen

2.1.1 Stickstoff-stabilisierte Germanium(II)-Verbindungen

Seit Ende der 80er Jahre ist eine große Anzahl Basen-stabilsierter Germanium(II)-Verbindungen in der Literatur beschrieben worden. Erste bedeutende Arbeiten auf die-

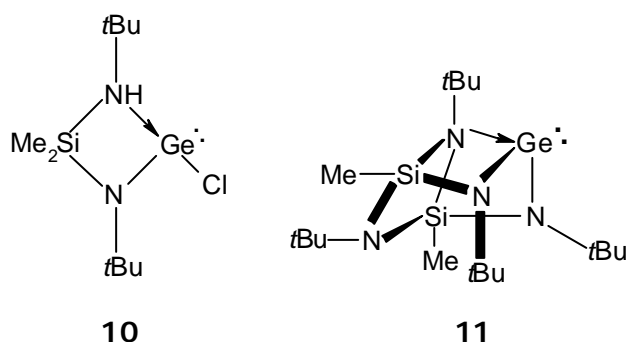


Abb. 2.1: Veith-Germylene **10** und **11**

sem Forschungsgebiet wurden 1989 von Veith et al. publiziert. Bei den in Abbildung 2.1 gezeigten sogenannten „Veith-Germylene“ (**10**, **11**) führt die intramolekulare Koordination von Aminogruppen an das Germaniumzentrum zur Ausbildung cyclischer Systeme.¹ In Verbindung **10** bildet das Germanium-

atom im Festkörper die Spitze einer verzerrten trigonalen Pyramide, deren mittlerer Winkel 89.5° beträgt. Die Molekülstruktur von **11** im Festkörper ist nicht bekannt.

Eine Neuheit in der germaniumorganischen Chemie stellte das 1992 von Cowley et al. eingeführte Ligandsystem dar.² Hier sorgt ein dem Porphyrin-Gerüst ähnlicher vierzähliger Ligand, ein Dibenzotetraaza[14]annulen-Derivat, für die Stabilisierung des Zentralatoms (Abb. 2.2). Sowohl in Lösung als auch im Festkörper liegt das Germaniumzentrum vierfach koordiniert vor und bildet die Spitze einer quadratischen Pyramide; zwischen koordinativen- und sigma-(Ge-N)-Bindungen kann nicht unterschieden werden.

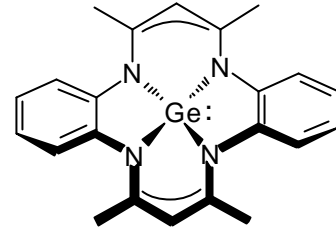
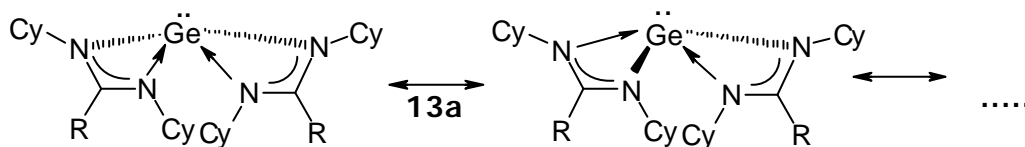


Abb. 2.2: $Ge(Me_4taa)$ (**12**)

Die ersten durch Amidinat-Substituenten stabilisierten Germanium(II)-Systeme wurden 1997 von Richeson und Mitarbeitern publiziert. Die homoleptische Verbindung **13** (**a**, **b**) zeigt in Lösung ein dynamisches Verhalten (**a**), das Germaniumatom ist vierfach koordiniert. Im Gegensatz dazu liegt im Feststoff eine Dreifachkoordination vor (**b**), es werden keinerlei Wechselwirkungen des freien Imino-Stickstoffs zu benachbarten Molekülen beobachtet. Im Festkörper liegt das Germaniumatom unter Einbeziehung des stereochemisch aktiven „lone pairs“ verzerrt pseudo-tetraedrisch koordiniert vor.³ Die Bindungswinkel am Germaniumatom liegen bei $62-65^\circ$ für den hapto²-gebundenen Amidinat-Rest und $101-107^\circ$ für die Bindungswinkel zum einfach koordinierten Substituenten.⁴



13b

Abb. 2.3: $Ge(II)$ -Amidinat-Verbindungen **13** (**a**, **b**) (Cy=Cyclohexyl, R = Me, tert-Bu)

Bei dem von Dias et al. 1997 dargestellten Aminotroponiminat-Germanium(II)-Derivat $[(Me)_2ATI]GeCl$ (**14**)⁵ sowie bei der kürzlich publizierten Diazopentadienyl-Germanium(II)-Spezies $[(2,6-iPr_2C_6H_3)_2DAP]GeCl$ (**15**) verfügt der Ligand in beiden

Fällen über ein delokalisiertes π -Elektronen-System (Abb. 2.4).⁶ Die Molekülstrukturen der Verbindungen im Festkörper zeigen, daß die Bindungswinkel um das Germaniumatom bei ca. 90° liegen, lediglich der N-Ge-N-Bindungswinkel in **14** ist aufgrund der vorhandenen Ringspannung mit 80° signifikant verkleinert.

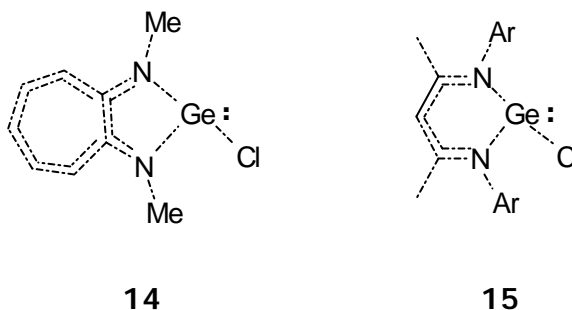


Abb. 2.4: $[(\text{Me})_2\text{ATI}]\text{GeCl}$ (**14**), $[(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{DAP}]\text{GeCl}$ (**15**)

Ein häufig genutzter Substituent in der metallorganischen Chemie ist das dreizählige Hydro[tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)]borato-System (Tp'), das 1998 von Fillippou und Mitarbeitern in der Germanium(II)-Chemie etabliert wurde. Neben der thermodynamischen Stabilisierung durch die Stickstoffatome der Pyrazol-Ringe besitzt der Substituent einen beträchtlichen sterischen Anspruch, durch den das niedervalente Zentralatom zusätzlich kinetisch stabilisiert wird. So gelang neben der Synthese der Monochlorgermanium(II)-Verbindung auch die Darstellung des ersten röntgenkristallographisch untersuchten metallorganischen Germanium(II)azids (**16**) (Abb. 2.5).⁷ Das Germaniumatom ist verzerrt pseudo-trigonalbipyramidal koordiniert: Die Azid-Gruppe besetzt eine axiale Position, der dreizählige Ligand die andere axiale sowie zwei äquatoriale Positionen und das „lone pair“ die verbleibende äquatoriale Position.

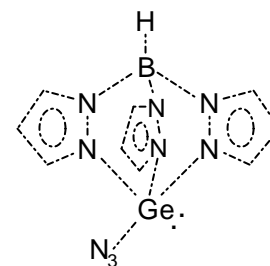


Abb. 2.5: $\text{Tp}'\text{GeN}_3$ (**16**)

Die ersten durch Pyridin-Derivate stabilisierten Germanium(II)-Verbindungen **17** und **18** wurden in den Arbeitsgruppen um Meller⁸ und Leung⁹ synthetisiert (Abb. 2.6). Im Festkörper haben beide Verbindungen eine zu **12** vergleichbare Geometrie, bei der das Germaniumatom die Spitze einer quadratischen Pyramide bildet. 1999 gelang es Cardin et al.¹⁰, die zu **17** verwandte Monochlorverbindung **19** darzustellen und deren Reaktionsverhalten zu untersuchen (Abb. 2.6). Die Geometrie am Germaniumatom in **19** ist mit denen der bereits besprochenen dreifach koordinierten Germanium(II)-Spezies vergleichbar. Der N-Ge-C-Bindungswinkel beträgt aufgrund der Ringspannung nur 67° , während der N-Ge-Cl-Winkel bei 91° und der C-Ge-Cl-Winkel bei 101° liegt. Für die Stabilität der genannten Verbindungen ist neben der thermodynamischen Stabilisierung

Die ersten durch Pyridin-Derivate stabilisierten Germanium(II)-Verbindungen **17** und **18** wurden in den Arbeitsgruppen um Meller⁸ und Leung⁹ synthetisiert (Abb. 2.6). Im Festkörper haben beide Verbindungen eine zu **12** vergleichbare Geometrie, bei der das Germaniumatom die Spitze einer quadratischen Pyramide bildet. 1999 gelang es Cardin et al.¹⁰, die zu **17** verwandte Monochlorverbindung **19** darzustellen und deren Reaktionsverhalten zu untersuchen (Abb. 2.6). Die Geometrie am Germaniumatom in **19** ist mit denen der bereits besprochenen dreifach koordinierten Germanium(II)-Spezies vergleichbar. Der N-Ge-C-Bindungswinkel beträgt aufgrund der Ringspannung nur 67° , während der N-Ge-Cl-Winkel bei 91° und der C-Ge-Cl-Winkel bei 101° liegt. Für die Stabilität der genannten Verbindungen ist neben der thermodynamischen Stabilisierung

durch die Stickstoffatome der Pyridin-Einheiten der sterische Anspruch der Substituenten R und R' entscheidend.

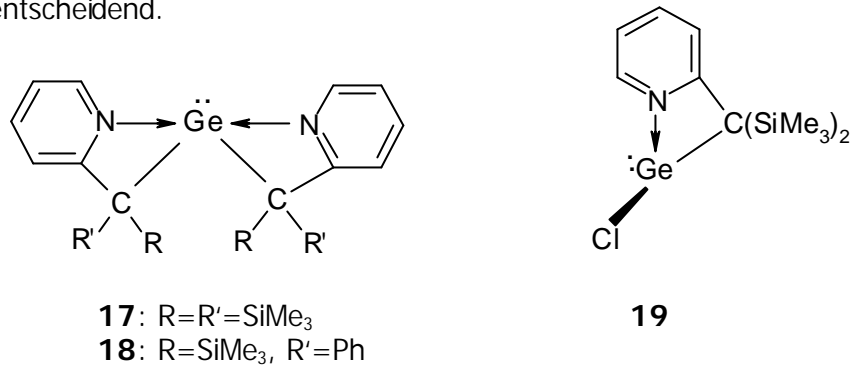


Abb. 2.6: Pyridylfunktionalisierte Dialkylgermanium(II)-Verbindungen (17-19)

Eine weitere Strategie zur Stabilisierung niedervalenter Metallzentren ist die Verwendung Seitenketten-funktionalisierter Cyclopentadienyle bzw. Aryle. Jutzi et al. synthetisierten mit Hilfe des Dimethylaminoethyl-tetramethylcyclopentadienyl-Substituenten (Cp⁷) eine der ersten in der Literatur beschriebenen Monochlorgermanium(II)-Verbindungen (**20**).¹¹ Wie in Abbildung 2.7 verdeutlicht, ist das Cyclopentadienyl-Fragment in einer asymmetrischen hapt²-Koordination an das Germaniumatom gebunden.

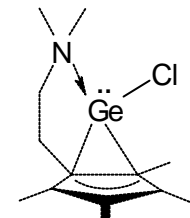


Abb. 2.7: Cp⁷GeCl (**20**)

Der Übergang zu Amino-funktionalisierten Arylsubstituenten Mitte der 90er Jahre ermöglichte den Zugang zu weiteren stabilen Germanium(II)-Verbindungen. So publizierten

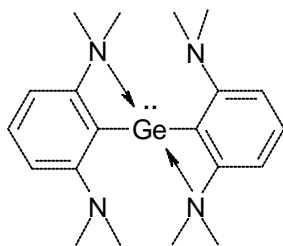


Abb. 2.8:
[2,6-(N(Me)₂)C₆H₃]₂Ge (**21**)

Lappert et al. 1997 die in Abbildung 2.8 skizzierte homoleptische Verbindung **21**.¹² Durch die Koordination des Stickstoffatoms kommt es zur Ausbildung eines Vierringes, einer aufgrund der hohen Ringspannung aber eher ungünstigen Konstellation. In Lösung zeigt die Verbindung ein dynamisches Verhalten, bei dem im Mittel jeweils eine der beiden Aminomethylgruppen eines Arylrestes an das Germaniumzentrum koordiniert.

Wesentlich geringer ist die Ringspannung in den von Barrau et al. synthetisierten Germanium(II)-Verbindungen, bei denen die Stickstoff-Koordination zur Ausbildung eines Sechsringes führt (Abb. 2.9).¹³ In Lösung zeigen die Verbindungen in Abhängigkeit vom Zweitsubstituenten R ein unterschiedliches Koordinationsverhalten der Amino-Gruppen an das Germaniumatom. So wird von den Autoren im Fall der homoleptischen Verbindung eine Dynamik diskutiert, bei der das Germaniumatom bei Raumtemperatur

in Analogie zu Verbindung **21** im Mittel vierfach koordiniert vorliegt. Dagegen wird bei **23a** eine dynamische Dreifachkoordination und bei **23b** eine statische Vierfachkoordination des Germaniumzentrums postuliert; Molekülstrukturen der Verbindungen im Festkörper sind nicht bekannt.

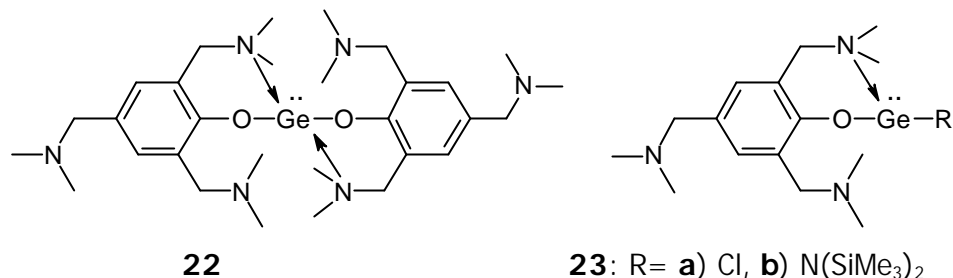


Abb. 2.9: Seitenketten-funktionalisierte Aryloxygermanium(II)-Verbindungen

Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß bis dato eine große Anzahl an Stickstoff-stabilisierten Germanium(II)-Verbindungen synthetisiert worden ist. Es handelt sich jedoch in den meisten Fällen um homoleptische Spezies, die Klasse der Monohalogenogermanium(II)-Verbindungen ist vergleichsweise klein.^{1,4,5,8,14} Gerade diese Verbindungen sind im Hinblick auf eine mögliche Substitutionschemie am niedervalenten Metallzentrum aber interessant, da sie die Ausgangsverbindungen darstellen, aus denen sich mittels Salzeliminierung weitere Germanium(II)-Verbindungen generieren lassen.

Im folgenden wird der 2,4-Di-*tert*-butyl-6-(*N,N*-dimethylaminomethyl)phenyl-Substituent (Mamx) vorgestellt, dessen Umsetzung mit GeCl₂Dioxan zu der bemerkenswert stabilen Monochlorgermanium(II)-Verbindung MamxGeCl führt. Anschließend erfolgt eine Diskussion der auf dieser Basis aufgebauten Germanium(II)-Chemie.

2.1.2 Der 2,4-Di-*tert*-butyl-6-(*N,N*-dimethylaminomethyl)phenyl-Substituent (Mamx)

Die bislang gesammelten Erkenntnisse auf dem Gebiet Donor-funktionalisierter Germanium(II)-Verbindungen zeigen, daß eine Reduktion des Elektronendefizits am niedervalenten Metallzentrum alleine offensichtlich nicht ausreichend ist, um ausgehend von einer Stammverbindung des Typs RGeCl eine Vielfalt stabiler heteroleptischer Ge(II)-Systeme darzustellen. Auch die Verwendung mehrerer Donoren, eine Taktik, wie sie beispielsweise Lappert¹¹ und Barrau¹² verfolgt haben, führt offenbar nicht zu durch-

schlagendem Erfolg; neben den in Kap. 2.1.1 vorgestellten Verbindungen **21-23** sind keine weiteren Derivate bekannt. Auf der anderen Seite liefert aber auch die rein kinetische Stabilisierung keine Fülle an besonders stabilen Germanium(II)-Verbindungen. Aus diesem Grund wurde nach einem Ligandensystem gesucht, in welchem sterische mit elektronischen Faktoren verknüpft sind und so der Zugang zu neuartigen heteroleptischen Germanium(II)-Verbindungen ermöglicht wird.

1994 publizierten Yoshifuji¹⁵ und Mitarbeiter ein solches System, den 2,4-Di-*tert*-butyl-6-(*N,N*-dimethylaminomethyl) phenyl-Substituenten, kurz „Mamx“ genannt (Mamx = **Methylamino-methyl-*m*-xylo**).ⁱ Der Substituent kombiniert die elektronischen Ansprüche des von Corriu und Mitarbeitern in der Silicium-Chemie etablierten 2-Dimethylaminomethylphenyl-

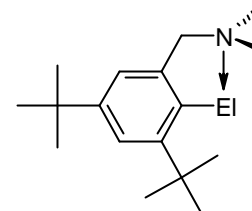


Abb. 2.10: MamxEI

Substituenten¹⁶ mit den sterischen Eigenschaften eines Supermesitylrestes (Mes^{*}).¹⁷ Der Ersatz einer ortho-ständigen *tert*-Butylgruppe durch die Amino-funktionalisierte Seitenkette sollte im Vergleich zum sterisch überfrachteten Mes^{*}-Rest den sterischen Druck auf das niedervalente Metallzentrum verringern. Ein weiterer sehr wichtiger Punkt ist, daß es im Fall einer Koordination des Stickstoffatoms zur Ausbildung eines wenig gespannten Fünfringes kommt. Diese Bindungssituation sollte gegenüber den bislang bekannten Donor-funktionalisierten Spezies mit Vier- und Sechsring-Systemen bevorzugt sein.

Die Synthese des Substituenten erfolgt ausgehend von Toluol in vier Stufen, die Ausbeuten liegen in jeder Stufe bei mindestens 80 %.¹⁸

ⁱ Die Abkürzung wurde von Yoshifuji et al. eingeführt und übernommen. Das „x“ innerhalb der Abkürzung bezieht sich auf das Substitutionsmuster am *m*-Xylo, obwohl anstelle der Methylgruppen des Xylois *tert*-Butylgruppen an den Arylrest gebunden sind.

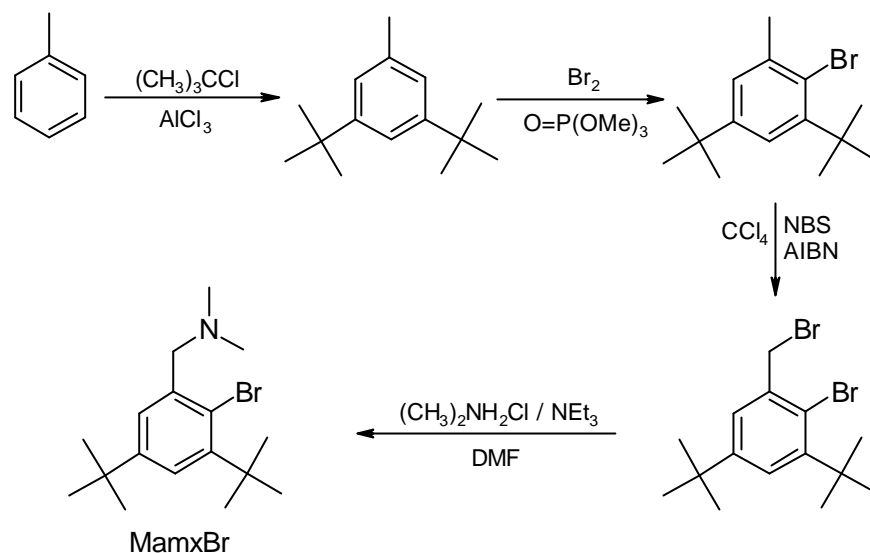


Abb. 2.11: Synthese von MamxBr

Im Rahmen seiner Dissertation entdeckte H. Schmidt das Potential dieses Substituenten für die metallorganische Germanium(II)-Chemie.¹⁹ So gelang ihm die Darstellung einiger Verbindungen des Typs MamxGeR, die nun kurz vorgestellt werden. Anschließend wird auf die Synthese neuer Germanium(II)-Verbindungen mit ungewöhnlichen Zweitsubstituenten eingegangen.

2.1.3 MamxGeCl

Im allgemeinen erfolgt die Darstellung von Monochlorgermanium(II)-Verbindungen RGeCl durch Umsetzung von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit einem Äquivalent eines Lithiumalkyls bzw. -aryls. Die Isolierung der gewünschten Spezies erweist sich jedoch oftmals als ausgesprochen schwierig. Die Systeme sind bei Raumtemperatur unter einer Inertgas-Atmosphäre häufig instabil und reagieren via Oligo- bzw. Polymerisation oder durch Einschleppungsreaktionen zu nicht näher identifizierbaren Ge(IV)-Spezies. Die Ursache für die Instabilität der Verbindungen liegt in der geringen Donorfähigkeit des kleinen Halogenatoms gegenüber dem niedervalenten Germaniumatom. Dieser Mangel kann durch den zweiten Substituenten in der Regel nicht ausgeglichen werden kann. Bei der Synthese der Spezies RGeCl kommt in vielen Fällen erschwerend hinzu, daß Zweitsubstitutionen zu Verbindungen der allgemeinen Formel R_2Ge trotz äquimolarem Einsatz der Reaktanden begünstigt sind.

Die Umsetzung von MamxLi, dargestellt aus MamxBr und *n*-BuLi bei tiefen Temperaturen, mit einem Äquivalent GeCl₂·Dioxan in THF liefert die Monochlorverbindung MamxGeCl (**24**) in hohen Ausbeuten.¹⁸

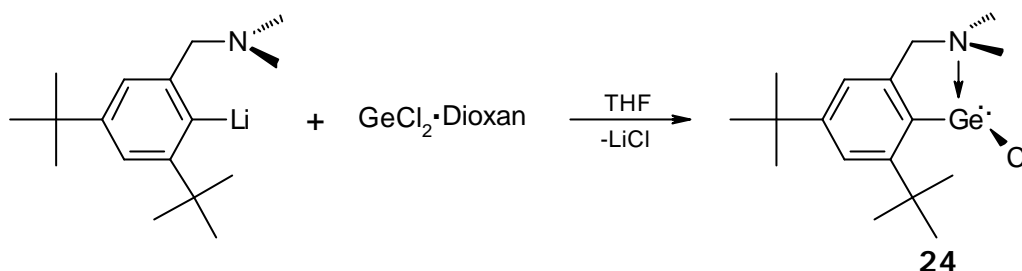


Abb. 2.12: Synthese von MamxGeCl (**24**)

Bei **24** handelt es sich um einen thermisch ausgesprochen stabilen, nur mäßig luftempfindlichen, farblosen Feststoff.¹⁸ Wie in Abbildung 2.12 verdeutlicht, koordiniert das Stickstoffatom der Dimethylaminomethyl-Gruppe an das Germaniumzentrum. Die Koordination ist sowohl in Lösung als auch im Feststoff sehr fest und – das sei an dieser Stelle vorweggenommen – bei allen Germanium(II)-Verbindungen mit dem Mamx-Substituenten zu beobachten.

24 stellt die Zwischenstufe auf dem Weg zu allen weiteren heteroleptischen Germanium(II)-Verbindungen mit dem Mamx-Substituenten dar.

2.1.4 Diarylgermanium(II)-Verbindungen

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten MamxLi mit GeCl₂·Dioxan führt zu der symmetrischen Diarylgermanium(II)-Verbindung [Mamx]₂Ge (**25**), die sich auch sukzessive durch Reaktion von **24** mit MamxLi generieren läßt. Die Derivatisierung von **24** mit 2,4,6-Triisopropylphenyllithium (TipLi) führt zu MamxGeTip (**26**), der ersten röntgenkristallographisch untersuchten heteroleptischen Diarylgermanium(II)-Verbindung.¹⁸

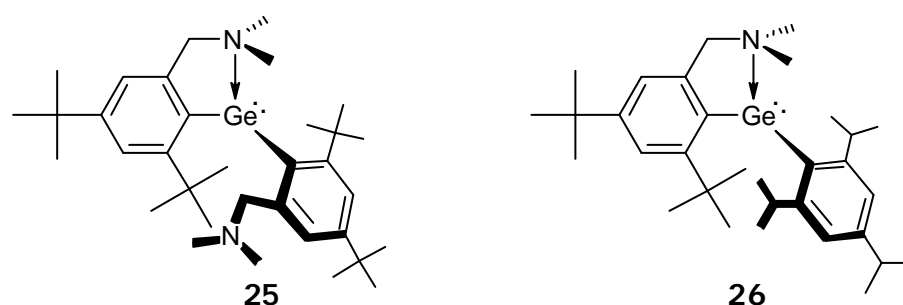


Abb. 2.13: Diarylgermanium(II)-Verbindungen [Mamx]₂Ge (**25**) und MamxGeTip (**26**)

2.1.5 Weitere Germanium(II)-Verbindungen des Typs MamxGeR:

Die nukleophile Substitution des Chlorids in **24** durch Pseudohalogenid-Ionen eröffnet den Zugang zu der bis dato vollständig unbekanntem Klasse der heteroleptischen metallorganischen Germanium(II)-Pseudohalogenide. Wie Abbildung 2.14 illustriert, gelingt die Synthese der gewünschten Verbindungen unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.^{18, 20}

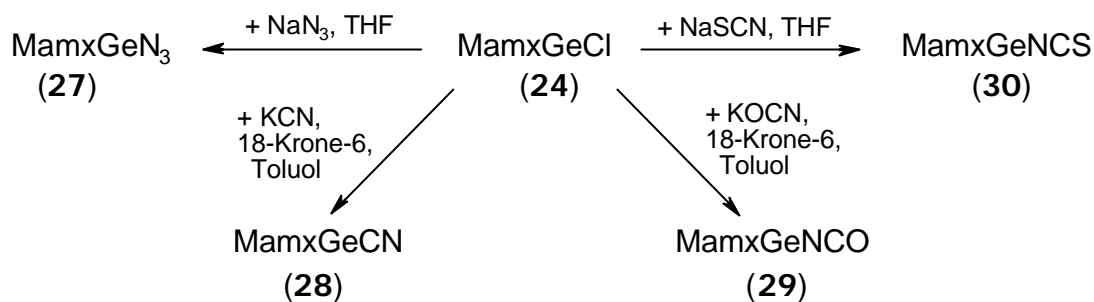


Abb. 2.14: Mamx-Germanium(II)-Pseudohalogenide (**27-30**)

Die in Abbildung 2.15 gezeigte Arylaminogermanium(II)-Verbindung **31** sowie das Ferriogermanium(II)-System **32** sind weitere Beispiele heteroleptischer Germanium(II)-Spezies mit dem Mamx-Substituenten.¹⁸

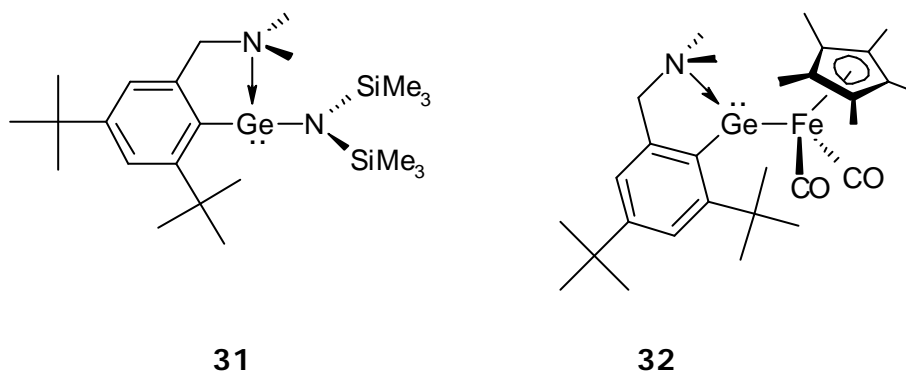


Abb. 2.15: Germanium(II)-Verbindungen des Typs MamxGeR (**31, 32**)

2.2 Ergebnisse und Diskussion: Neue Germanium(II)-Verbindungen mit dem Mamx-Substituenten

Nachdem erste Umsetzungen von MamxGeCl (**24**) das Synthesepotential dieser Verbindung erkennen ließen, wurde nun besonderer Wert auf die nukleophile Substitution des Chloridions gegen sterisch möglichst anspruchslose Substrate gelegt. Um die Ergebnisse dieser Untersuchungen besser einordnen zu können, ist den sich anschließenden Unterkapiteln jeweils ein kurzer Literaturüberblick vorangestellt. Aufgrund des bei allen Verbindungen auftretenden Strukturmotivs „MamxGe“ finden sich Gemeinsamkeiten, die im Anschluß in Kap. 2.3.1 zusammengefaßt diskutiert werden.

2.2.1 Alkoxygermanium(II)-Verbindungen

Monomere Alkoxy- bzw. Aryloxygermanium(II)-Spezies sind kaum bekannt, da die Bildung von Dimeren unter Ausbildung von Ge₂O₂-Vierringen oft begünstigt ist. Von den wenigen publizierten Verbindungen sind erst zwei Spezies röntgenkristallographisch charakterisiert worden, das Bis{[2,6-di-*tert*-butyl-4-methyl]phenoxy}-²¹ sowie das Bis[(tri-*tert*-butyl)methoxy]germylen,²² beide aus der Arbeitsgruppe von Lappert. 1996 gelang Barrau und Mitarbeitern die Synthese der intramolekular Donor-stabilisierten Aryloxygermanium(II)-Verbindungen **22** und **23** (vgl. Kap. 2.1.1),¹¹ deren Molekülstrukturen im Festkörper aber noch unklar sind.

Es konnte bereits gezeigt werden, daß **24** mit einem Überschuß an Natriumalkoholat in Toluol in Anwesenheit von Kronenether zu den Alkoxygermanium(II)-Verbindungen **33-36** reagiert. Ohne den Einsatz des Kronenethers findet keine Reaktion statt.¹⁹

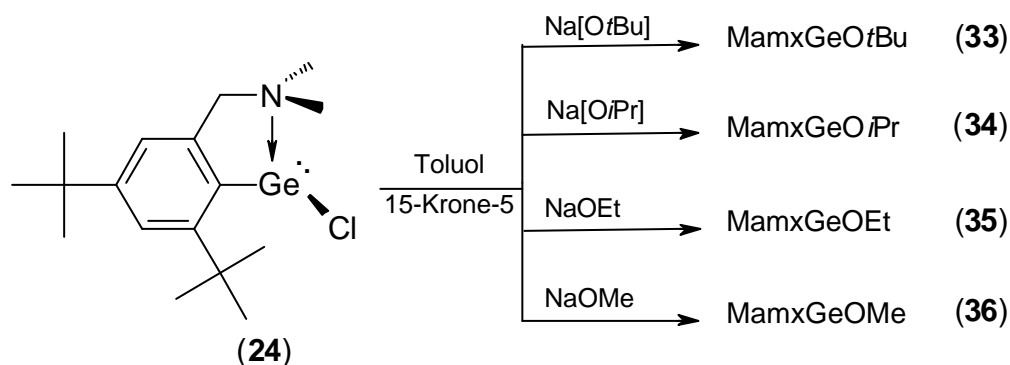


Abb. 2.16: Synthese der Alkoxygermanium(II)-Verbindungen **33-36**

Bei den Verbindungen **33-36** handelt es sich um farblose, mäßig luftempfindliche Feststoffe, die in THF, Hexan und Toluol sehr gut löslich sind. Die thermische Stabilität der Verbindungen ist bemerkenswert. So kann zum Beispiel MamxGeOMe (**36**) als die potentiell labilste Verbindung für mehrere Stunden in Lösung oder als Feststoff auf +80-100°C erhitzt werden, ohne daß Zersetzung beobachtet wird.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten die Festkörperstrukturen von **34** und **35** aufgeklärt werden. Abbildung 2.17 zeigt die Molekülstrukturen der Verbindungen im Festkörper, Tabelle 2.1 enthält ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel. An dieser Stelle sei angemerkt, daß es sich bei **34** und **35** wie bei allen im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten Germanium(II)-Systeme um chirale Verbindungen mit einem Chiralitätszentrum am Germaniumatom handelt. Im Kristall liegen die Verbindungen als Racemate vor, in den nachfolgenden Abbildungen ist aber je nur ein Stereoisomer abgebildet.

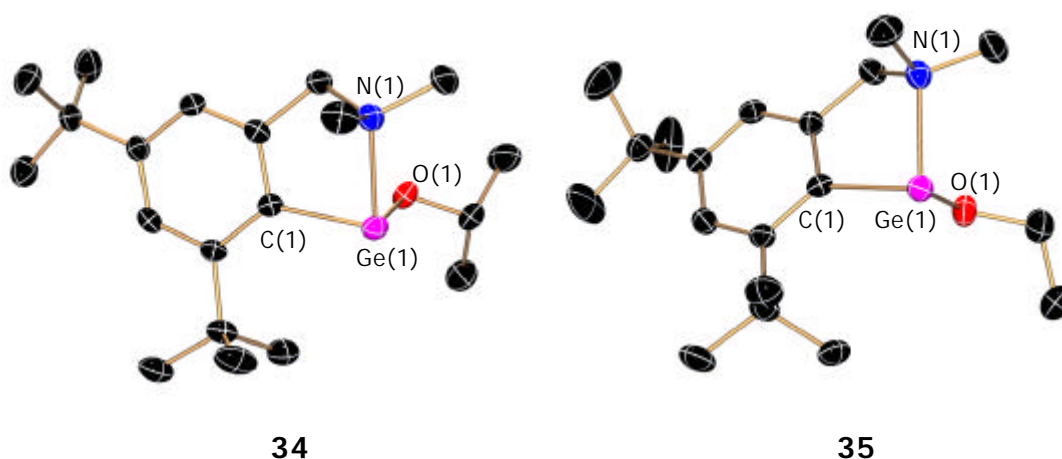


Abb. 2.17: Molekülstrukturen von MamxGeOiPr (**34**) und MamxGeOEt (**35**) im Festkörper

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **34** und **35**

Bindung/Winkel	MamxGeOi-Pr (34)	MamxGeOEt (35)
Ge(1)-O(1)	1.856(2) Å	1.844(3) Å
Ge(1)-C(1)	2.039(3) Å	2.037(4) Å
Ge(1)-N(1)	2.149(2) Å	2.123(3) Å
O(1)-Ge(1)-C(1)	92.94(10)°	92.56(13)°
O(1)-Ge(1)-N(1)	91.32(9)°	91.62(13)°
C(1)-Ge(1)-N(1)	81.26(10)°	82.26(13)°

Wie in Abbildung 2.17 zu erkennen ist, weisen die Strukturen viele Gemeinsamkeiten auf. Ein wichtiger Aspekt ist, daß beide Verbindungen als Monomere vorliegen. Die Germaniumatome befinden sich mit den aromatischen Ringen in einer Ebene, die Ge-N-Bindungsvektoren schneiden die $C_{\text{ipso}}\text{-Ge-O}$ -Ebene nahezu senkrecht. Es soll bereits an dieser Stelle erwähnt werden, daß alle mit dem Mamx-Substituenten dargestellten Germanium-Verbindungen diesbezüglich isostrukturell sind. Die Alkoxy-Substituenten sind durch eine σ -Bindung an das Zentralatom gebunden.

Die Ge-C(1)-Bindungslänge beträgt 2.039 Å für **34** und 2.037 Å für **35**. Die Werte liegen damit in dem für Ge(II)-C-sigma-Bindungen typischen Bereich zwischen 1.98 und 2.14 Å.²³ Die N-Ge-Abstände sind mit 2.149 Å (**34**) bzw. 2.123 Å (**35**) im Vergleich zu anderen Stickstoff-stabilisierten Germanium(II)-Verbindungen kurz. Eine genauere Betrachtung der N-Ge-Bindungslängen mit literaturbekannten Systemen sowie mit den im Rahmen der Arbeit synthetisierten Spezies erfolgt anschließend in Kapitel 2.3.1. Die Ge-O-Bindungslängen sind mit 1.856 Å (**34**) und 1.844 Å (**35**) mit den Werten der von Lappert untersuchten Systeme vergleichbar.^{20, 21}

Von besonderem Interesse ist die Anordnung der Atome um das Germaniumzentrum. In beiden Fällen sind die Winkel um das Germaniumatom nahezu rechtwinklig. Die Diskussion dieses Phänomens in Bezug auf eine mögliche Hybridisierung des Zentralatoms erfolgt ebenfalls in Kap. 2.3.1.

Die NMR-Spektren von **33-36** zeigen, daß auch in Lösung eine permanente Koordination der Seitenkette vorliegt. Aufgrund des Chiralitätszentrums am Germaniumatom sind sowohl die Methylprotonen als auch die benzylicischen Wasserstoffatome der Dimethylaminomethyl-Seitenkette diastereotop. Folglich zeigen die NMR-Spektren Dubletts für die Methylen-Protonen und zwei Singulets für die $N(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe. Dieses Aufspaltungsmuster wird auch bei hohen Temperaturen (+80 °C) detektiert, ein Zeichen dafür, daß die $N \rightarrow \text{Ge}$ -Koordination auch bei hoher Temperatur nicht gelöst wird.

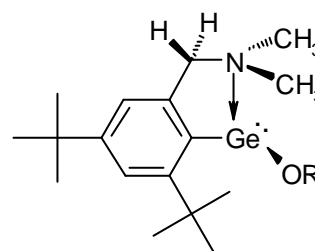


Abb.2.18:
Stereochemie an MamxGeOR

2.2.2 Ethinyl-substituierte Germanium(II)-Verbindungen

Ethinyl-substituierte Germanium(II)-Verbindungen, die im Hinblick auf die Bindungsverhältnisse zwischen Germaniumatom und Acetylen-Fragment von Interesse sein könnten, sind in der Literatur bislang noch nicht beschrieben. Lediglich auf dem Gebiet der leichteren Homologen, der Silylene, wurden derartige Spezies in der Matrix spektroskopisch untersucht.²⁴ Bei Raumtemperatur stabile Systeme gibt es nicht.

Mit MamxGeCl (**24**) als Edukt erweist sich die Synthese Ethinyl-substituierter Germanium(II)-Verbindungen als unproblematisch. Durch nukleophile Substitution des Chloridions in **24** gegen das Phenylacetylid- und das Acetylidion lassen sich $\text{MamxGe}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (**37**) und $\text{MamxGe}(\text{C}\equiv\text{CH})$ (**38**) als extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen darstellen. Während die Umsetzung mit Lithiumphenylacetylid unter Bildung von **37** bereits bei tiefer Temperatur ($-60\text{ }^\circ\text{C}$) instantan abläuft, beträgt die Reaktionszeit für die Bildung von **38** aufgrund der heterogenen Reaktionsführung 3 d bei Raumtemperatur.

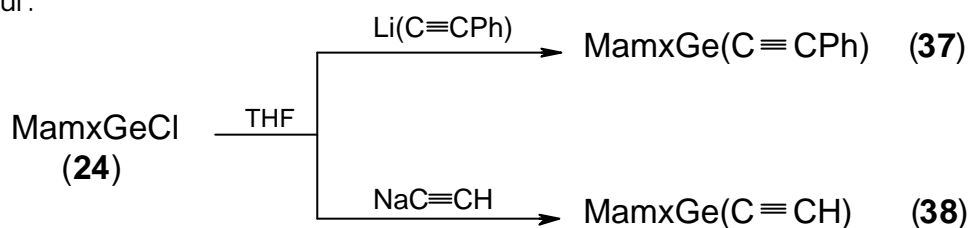


Abb. 2.19: Darstellung von **37** und **38**

Aus einer Lösung von **37** und **38** in Toluol erhält man farblose, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindungen. Abbildung 2.20 zeigt die Molekülstrukturen der Verbindungen im Festkörper, in Tabelle 2.2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengefaßt.

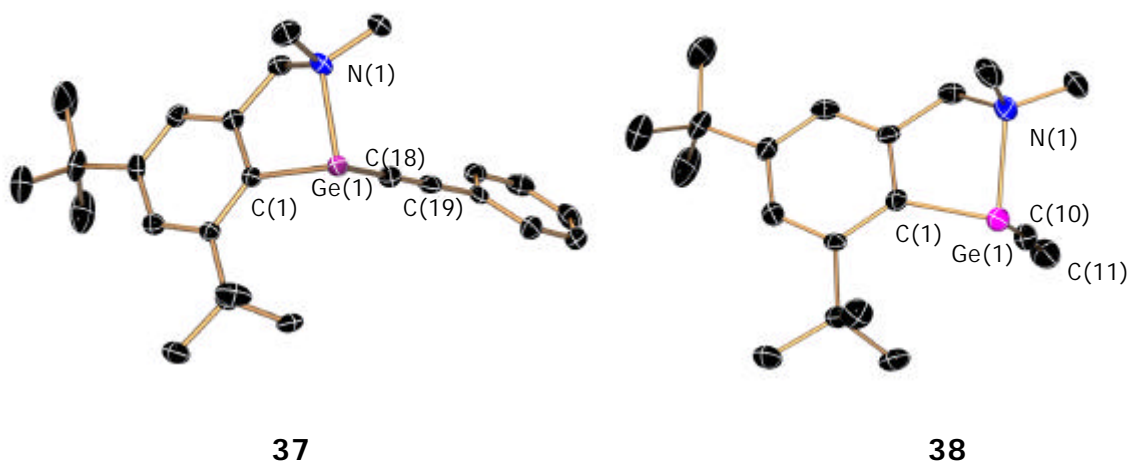


Abb. 2.20: Molekülstrukturen von $\text{MamxGe}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (**37**) und $\text{MamxGe}(\text{C}\equiv\text{CH})$ (**38**) im Festkörper

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **37** und **38**

Bindung/Winkel	MamxGe(CCPH) (37)	Bindung/Winkel	MamxGe(CCH) (38)
Ge(1)-C(18)	2.001(4) Å	Ge(1)-C(10)	1.989(6) Å
Ge(1)-C(1)	2.035(4) Å	Ge(1)-C(1)	2.026(5) Å
Ge(1)-N(1)	2.126(2) Å	Ge(1)-N(1)	2.124(4) Å
C(18)-C(19)	1.209(6) Å	C(10)-C(11)	1.191(8) Å
C(18)-Ge(1)-C(1)	97.90(16)°	O(1)-Ge(1)-C(1)	95.4(2)°
C(18)-Ge(1)-N(1)	91.97(16)°	O(1)-Ge(1)-N(1)	92.9(2)°
C(1)-Ge(1)-N(1)	82.70(15)°	C(1)-Ge(1)-N(1)	82.04(18)°
C(19)-C(18)-Ge(1)	165.6(4)°	C(11)-C(10)-Ge(1)	171.1(5)°

In **37** und **38** sind die Bindungsverhältnisse am Germaniumzentrum vergleichbar und ähneln den gefundenen Strukturparametern von **34** und **35**. Der Mamx-Substituent bindet zweizählig an das Germaniumzentrum, die Winkel C(1)-Ge-C(ethinyl) und C(1/ethinyl)-Ge(1)-N(1) sind nahezu rechtwinklig.

An dieser Stelle soll kurz auf die Bindungssituation zwischen dem Germaniumatom und dem Acetylid-Fragment eingegangen werden. Bei Ethinyl-Substituenten kann es sich theoretisch um sigma-gebundene-pi-Donorliganden handeln, was im Fall eines Elektronentransfers auf das Metallzentrum zu dessen Stabilisierung führen sollte (vgl. Kap. 1). Die Ge(1)-C(ethinyl)-Bindungslänge beträgt 2.001 Å für **37** und 1.989 Å für **38**. Die Werte liegen damit im unteren Bereich der für Ge-C-sigma-Bindungen typischen Daten. Die CC-Dreifachbindungen sind 1.209 Å (**37**) bzw. 1.191 Å (**38**) zwar relativ lang, weichen aber nicht wesentlich von derjenigen in freiem Acetylen (1.204 Å)²⁵ ab. Sollte Elektronendichte aus den pi-Donororbitalen in entsprechende Akzeptororbitale transferiert werden, würde das jedoch mit einer Bindungsverlängerung einhergehen. Die genannten Aspekte führen zu dem Schluß, daß die Ethinyl-Substituenten hier über eine sigma-Bindung ohne pi-Anteile an das Germaniumzentrum gebunden sind. Ein weiterer Punkt, der diese Vermutung stützt, ist der N-Ge-Abstand. Im Fall eines Elektronentransfers vom Ethinyl-Substituenten auf das Germaniumatom sollte dieser verlängert oder die Bindung vollständig gelöst sein. Tatsächlich ist die koordinative N-Ge-Bindung mit durchschnittlich 2.125 Å mit denen in **34** und **35** vergleichbar.

Die Molekülstrukturen von **37** und **38** im Festkörper stimmen mit den Strukturen in Lösung überein; eine permanente Koordination des Stickstoffatoms wird auch bei hohen Temperaturen beobachtet.

Als Folgereaktion ist auch die Verknüpfung zweier MamxGe-Fragmente über einen Acetylen-Spacer möglich. So reagiert **38** nach Umsetzung mit einem Äquivalent *n*-BuLi mit einem weiteren Molekül **24** zu der symmetrischen Verbindung **39**. Abbildung 2.22 zeigt die Molekülstruktur im Festkörper, Tabelle 2.3 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

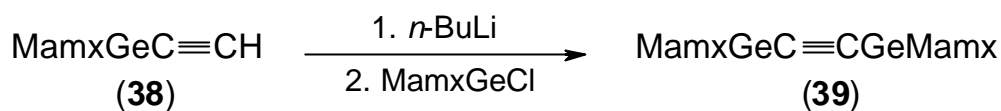


Abb. 2.21: Darstellung von **39**

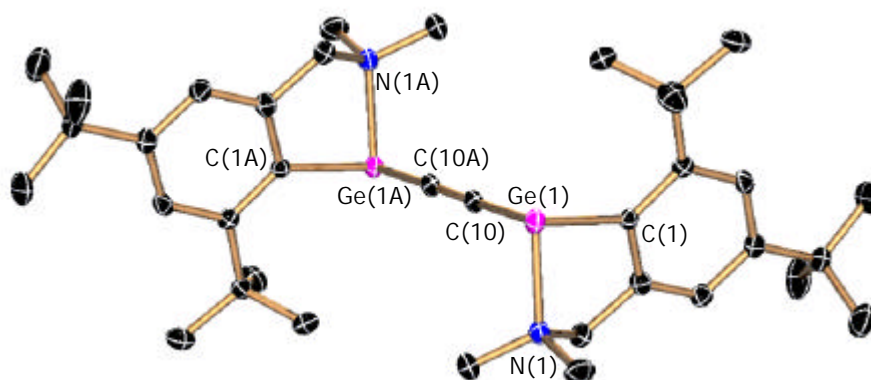


Abb. 2.22: Molekülstruktur von **39** im Festkörper

Tabelle 2.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **39**

Bindung	Länge [Å]	Winkel	Winkel [°]
Ge(1)-C(10)	1.980(4)	C(10)-Ge(1)-C(1)	96.76(14)
Ge(1)-C(1)	2.029(3)	C(10)-Ge(1)-N(1)	91.75(14)
Ge(1)-N(1)	2.125(3)	C(1)-Ge(1)-N(1)	82.70(13)
C(10)-C(10A)	1.210(7)	C(10A)-C(10)-Ge(1)	170.1(5)

Bezüglich der Strukturparameter gleicht **39** den Verbindungen **37** und **38**, der C(10A)-C(10)-Ge(1)-Bindungswinkel kommt mit 170.1° in den Bereich der Linearität.

2.2.3 Alkylgermanium(II)-Verbindungen

Alkyl-substituierte Germanium(II)-Verbindungen sind relativ gut untersucht.²⁶ In allen Spezies konnten jedoch immer nur sterisch sehr anspruchsvolle Alkylgruppen wie die Bis(trimethylsilyl)methyl- und Tris(trimethylsilyl)methyl-Reste^{27,28} sowie der Bis(diphenylphosphino)methyl-Substituent mit dem niedervalenten Germaniumzentrum verknüpft werden (vgl. Kap. 1.2).⁸

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde versucht, das „MamxGe“-Fragment an möglichst kleine Alkylgruppen zu binden. Durch Umsetzung von **24** mit einem Äquivalent *tert*-BuLi, *n*-BuLi bzw. MeLi bei -60 °C in Hexan erhält man in einer heterogenen Reaktion die Germanium(II)-Verbindungen **40**, **41** und **42**.

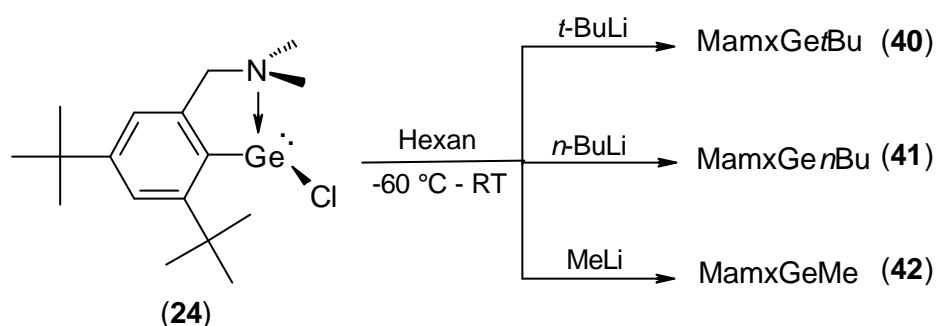


Abb. 2.23: Synthese der Mamx-Alkylgermanium(II)-Verbindung **40-42**

Die Substanzen können als hellgelbe Feststoffe (**40**, **41**) bzw. als viskoses Öl (**42**) erhalten werden. **40-42** sind bei Raumtemperatur sowohl in Lösung als auch in Substanz über einen längeren Zeitraum unzersetzt lagerbar. Dagegen findet bei +80 °C langsam Zersetzung zu nicht näher identifizierbaren Produkten statt.

Die Verbindungen **40-42** sind durch NMR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch eindeutig charakterisiert worden. Die NMR-Spektren stehen in Einklang mit denen aller Germanium(II)-Verbindungen mit dem Mamx-Substituenten; auch hier wird eine permanente Koordination der Amino-Seitenkette beobachtet. Die Massenspektren zeigen die jeweiligen Molekülionen-Peaks als größte Fragmente, Dimere oder oligomere Produkte werden nicht gefunden.

Die Umsetzung einer Donor-stabilisierten Germanium(II)-Spezies mit einem Alkylhydrid gibt wichtige Aufschlüsse über die Reaktivität der Verbindung. So können elementare Erkenntnisse im Hinblick auf die Nukleophilie des Zentralatoms und die Reaktivität des Donors gewonnen werden. Es konnte bereits gezeigt werden, daß Diraryl-

germanium(II)-Verbindungen des Typs MamxGeAr ($\text{Ar} = \text{Mamx}$, Tip) mit Methyljodid unter Ausbildung von Germyl-Kationen reagieren.^{19a} Mögliche denkbare Nebenreaktionen wie eine oxidative Addition am Germaniumatom unter Ausbildung eines metallorganischen Germanium(IV)-Halogenids oder Quaternisierung der Aminogruppe der Seitenkette finden nicht statt. Die Umsetzungen von **40-42** mit Methyljodid verlaufen analog (Abb. 2.24). Auch bei einem Überschuß an Methyljodid werden die Stickstoffatome nicht angegriffen.

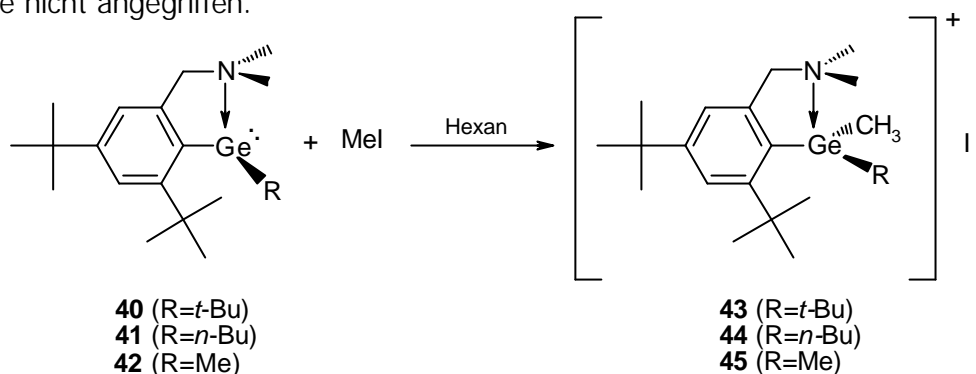


Abb. 2.24: Umsetzung von **40-42** mit Methyljodid

Aus einer Lösung in THF erhält man für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche, farblose Kristalle von **43**. Abbildung 2.25 zeigt die Molekülstruktur des Kations (**43a**) aus zwei verschiedenen Perspektiven, Tabelle 2.4 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

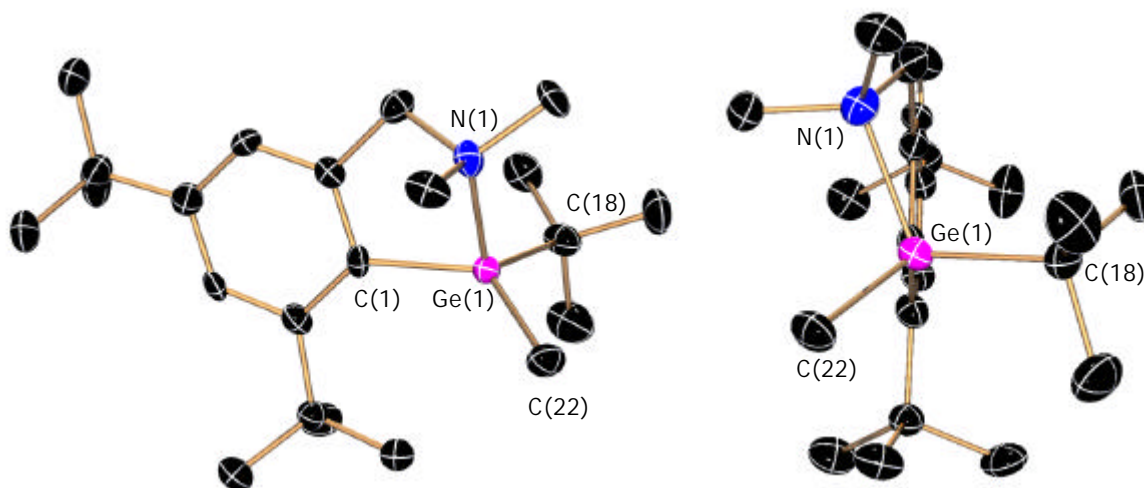


Abb. 2.25: Molekülstruktur von $[\text{MamxGe}(\text{Me})(t\text{-Bu})]^+$ (**43a**) im Festkörper

Tabelle 2.4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **43**

Bindung	Länge [Å]	Winkel	Winkel [°]
Ge(1)-C(22)	1.938(6)	C(22)-Ge(1)-C(1)	126.3(3)
Ge(1)-C(1)	1.962(6)	C(22)-Ge(1)-C(18)	111.8(3)
Ge(1)-C(18)	1.983(7)	C(1)-Ge(1)-C(18)	113.4(3)
Ge(1)-N(1)	2.014(6)	C(22)-Ge(1)-N(1)	102.8(3)
Ge(1)-I(1)	4.887	C(1)-Ge(1)-N(1)	86.9(2)
		C(18)-Ge(1)-N(1)	110.7(3)

Der kürzeste Ge-I-Abstand beträgt 4.887 Å, was jenseits jeder bindenden Wechselwirkung liegt. Das Germaniumatom ist von den drei Kohlenstoffatomen C(1), C(18) und C(22) in nahezu perfekt trigonal planarer Weise umgeben; die Winkelsumme beträgt 351.5°. Die Ge-C-Bindungslängen variieren nur wenig, die Werte liegen zwischen 1.983 Å für die Ge-C(18)-Bindung und 1.938 Å für die Ge-C(22)-Bindung. Letztere befindet sich in der gleichen Größenordnung wie die Ge-Me-Bindungen der literaturbekannten Gernyl-Kationen.¹⁸ Der Ge-N-Abstand ist mit 2.014 Å gegenüber den bereits diskutierten Germanium(II)-Verbindungen mit dem Mamx-Substituenten leicht verkürzt und schneidet die Bindungsebene C(1)-C(18)-C(22) in einem Winkel von 75.7°.

Bei dem vorliegenden Kation in **43** kann es sich theoretisch entweder um ein Donorstabilisiertes Gernyl-Kation oder ein Gernyl-substituiertes Ammonium-Ion handeln. Eine Analyse der Molekülgeometrie am Germaniumzentrum sollte diesbezüglich wichtige Hinweise liefern. Im Fall eines Gernyl-Kations liegt das Germaniumatom sp^2 -hybridisiert vor, das Stickstoffatom koordiniert in das verbleibende leere p-Orbital. Würde es sich dagegen um ein Gernyl-substituiertes Ammonium-Ion handeln, befände sich das Germaniumatom mit einer sp^3 -Hybridisierung im Zentrum eines Tetraeders. In **43** findet man einhergehend mit einer sp^2 -Hybridisierung eine nahezu perfekte trigonal-planare Anordnung der Kohlenstoffatome um das Germaniumzentrum; die Winkelsumme beträgt, wie bereits erwähnt, 351.5°. Bei der Planarität handelt es sich um keine aufgrund von Van-der-Waals-Kontakten zwischen den Alkylgruppen am Germaniumatom und der *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppe des Arylsubstituenten erzwungene Geometrie, wie quantenmechanische Rechnungen an den ebenfalls planaren Modellsubstanzen $H_3N-GeH_3^+$ und $(CH_3)_3N-Ge(CH_3)_3^+$ unterstreichen.^{18b} Demnach wird in den berechneten Systemen eine Ladung von ca. 0.3 Elektronen vom Stickstoffatom auf das Germaniumatom transferiert, was einer dativen Bindung mit der Stärke einer halben Einfachbindung entspricht. Die berechneten Ge-N-Bindungslängen liegen bei 2.02 und

2.04 Å, was in Übereinstimmung zu dem für **43** gefundenen Wert steht (2.014 Å). Damit handelt es sich bei **43a** um ein Basen-stabilisiertes Germyl-Kation und nicht um ein Germyl-substituiertes Ammonium-Ion.

Die NMR-Spektren der Verbindungen **43-45** spiegeln die Auswirkungen der Alkylierung auf das Germaniumzentrum deutlich wieder. So kann man, verglichen mit **41-43**, eine enorme Tieffeld-Verschiebung der Dimethylamino- sowie der Methylenprotonen von bis zu 2 ppm detektieren. Die Ursache ist eine verstärkte N-Ge-Wechselwirkung in den Germyl-Kationen.

Im Gegensatz zu **43** und **44** ist Verbindung **45** durch die Addition der Methylgruppe nicht länger chiral. Das bedeutet, daß die Protonen der Seitenkette nicht mehr diastereotop, sondern enantiotop sind. Enantiotope Protonen können im NMR-Spektrum ohne Zusatz eines chiralen Lösungsmittels nicht unterschieden werden, so daß im Fall von **45** nur ein Singulett für die $N(CH_3)_2$ - sowie für die Methylen-Protonen gefunden wird.

2.2.4 Diazomethylgermanium(II)-Verbindungen

Diazomethylgermanium(II)-Spezies besitzen ein hohes Synthesepotential. Durch photolytische oder thermolytische Stickstoff-Abspaltung kann sich neben dem Germanium(II)-Zentrum ein Carben-Zentrum ausbilden; diese Konstellation könnte den Zugang zu Spezies mit Mehrfachbindungsanteilen ermöglichen.

Ausgangspunkt für die im folgenden vorgestellte Umsetzung sind Arbeiten auf dem Gebiet der Phosphor-substituierten Diazomethane aus dem Arbeitskreis um Bertrand. 1985 gelang dieser Gruppe die Synthese des ersten stabilen Diazomethylphosphans **46** (Abb. 2.26),²⁹ das bei Bestrahlung Distickstoff freisetzt und die stabile Spezies **47** bildet.³⁰

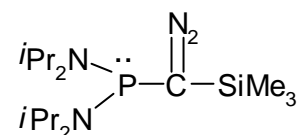


Abb. 2.26:
Diazomethylphosphan **46**

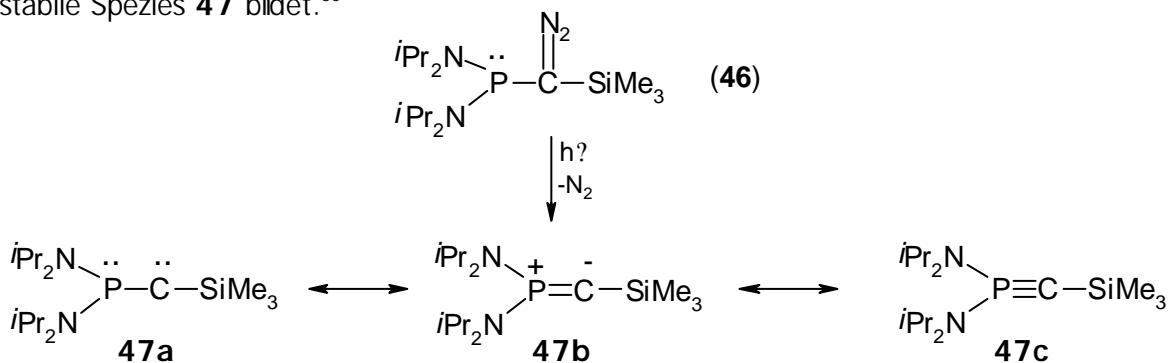


Abb. 2.27: Synthese von **47**

Für **47**, welches auch unter dem Namen „Bertrand-Carben“ in der Literatur geführt wird, können verschiedene Resonanzstrukturen aufgezeichnet werden (Abb. 2.27). So ist neben der Formulierung als Carben (**a**) auch eine dipolare (**b**) oder acetylenische (**c**) Grenzstruktur denkbar. In seinen Reaktionen zeigt **47** sowohl Mehrfachbindungs-Charakter als auch die für ein Carben typischen Reaktionen.³¹

Auf dieser Basis wurde nun versucht, eine zu **46** isostrukturelle Germanium(II)-Verbindung mit dem Mamx-Substituenten zu synthetisieren und deren Folgechemie zu untersuchen. MamxGeCl (**24**) reagiert mit dem kommerziell erhältlichen Lithio(trimethylsilyl)diazomethan in nahezu quantitativer Ausbeute zu der Germanium(II)-Verbindung **48**.

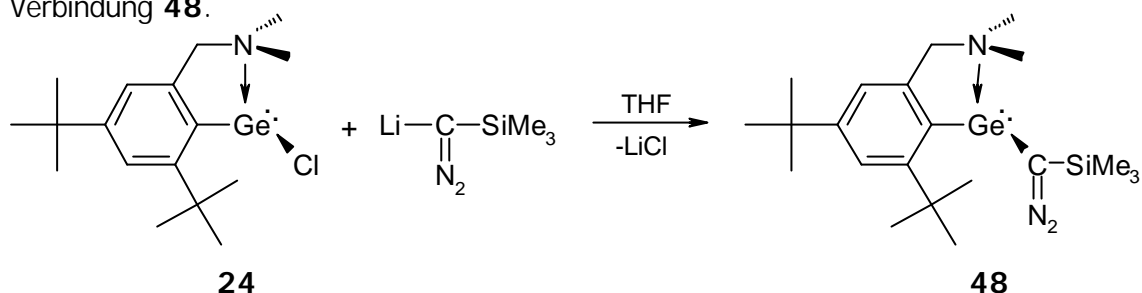


Abb. 2.28: Synthese von **48**

Durch Kristallisation aus Hexan konnten für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle von **48** erhalten werden. Abbildung 2.29 zeigt die Molekülstruktur von **48** im Festkörper, Tabelle 2.5 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

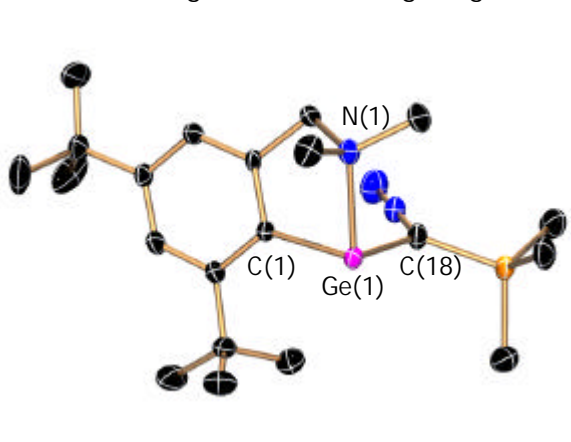


Abb. 2.29: Molekülstruktur von **48** im Festkörper

Tabelle 2.5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **48**

Bindung	Länge [Å]	Winkel	Winkel [°]
Ge(1)-C(1)	2.013(3)	C(1)-Ge(1)-C(18)	100.17(15)
Ge(1)-C18)	2.013(4)	C(1)-Ge(1)-N(1)	82.34(13)
Ge(1)-N(1)	2.159(3)	C(18)-Ge(1)-N(1)	94.54(15)

Wie in Abbildung 2.29 deutlich zu erkennen ist, zeigt das MamxGe -Fragment in **48** die gleiche räumliche Anordnung wie in den vorher besprochenen Germanium(II)-Verbindungen; Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar.

In Analogie zu den Bertrand'schen Arbeiten wurde versucht, aus **48** ein Äquivalent Distickstoff abzuspalten und somit den Zugang zu Germanium-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssystemen zu ermöglichen (Abb. 2.30).

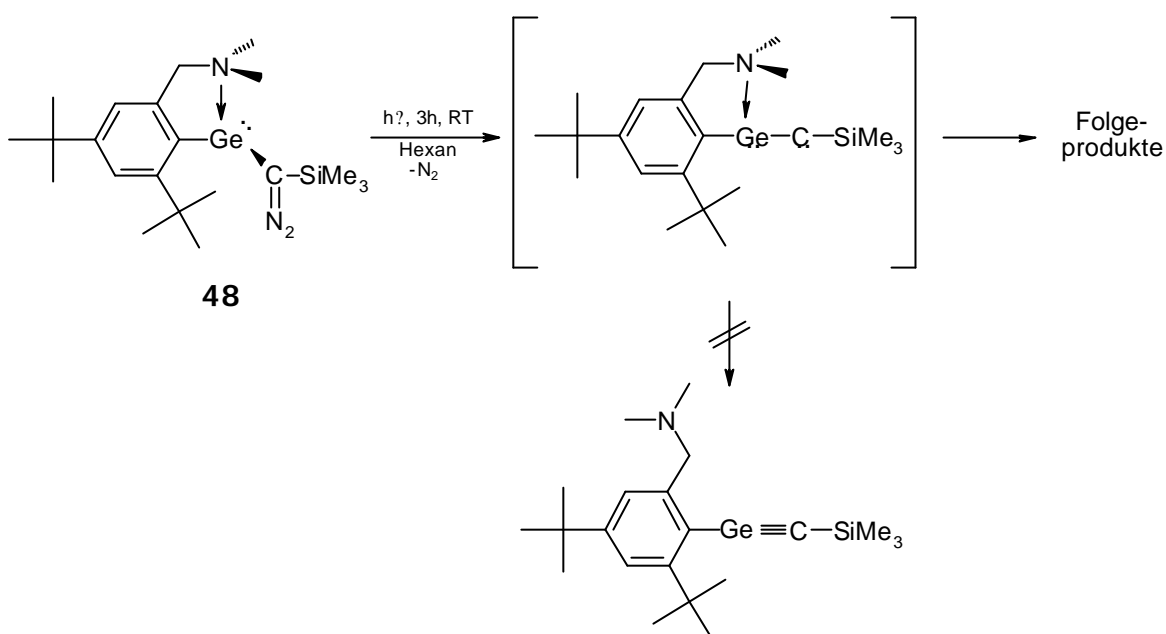


Abb. 2.30: Distickstoff-Extrusion aus **48**

Durch Bestrahlung von einer Lösung aus **48** in Hexan mit einer Quecksilberhochdruck-Lampe über einen Zeitraum von 3 h läßt sich Distickstoff quantitativ freisetzen. Dabei bildet sich vermutlich zunächst ein Carben mit benachbartem Germanium(II)-Zentrum. Dieses Molekül ist jedoch nicht stabil, reagiert aber auch nicht zu dem gewünschten Germin. Stattdessen wird eine Vielzahl von nicht näher charakterisierbaren Folgeprodukten gebildet.

Ein Grund für die Instabilität der Germanium(II)-Carben-Zwischenstufe könnte sein, daß das intermediär gebildete Carben-Zentrum kinetisch nicht ausreichend stabilisiert wird. Arbeiten von Bertrand et al. zeigen, daß sich die Stabilität phosphorhaltiger carbenoider Verbindungen des Typs **47** in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster am Diazokohlenstoffatom dramatisch unterscheiden; die Bandbreite liegt von nicht raumtemperaturstabil bis zu bei $+90\text{ }^\circ\text{C}$ im Ölpumpenvakuum destillierbar.³⁰ Die Molekülstruktur von **48** im Festkörper bestätigt, daß der Trimethylsilyl-Rest die Diazomethan-Einheit

und als Konsequenz das Carben-Zentrum nur unzureichend abschirmt. Ob die Variation des Substitutionsmusters zu stabilen Verbindungen des oben genannten Typs führen, müssen zukünftige Forschungsarbeiten zeigen.

Ein weiterer Grund für den beobachteten Reaktionsverlauf kann sein, daß es nicht gelingt, die für die Bildung des Germins zwingend erforderliche, koordinative N? Ge-Bindung zu spalten. Eine derartige Reaktion ist bislang aber noch bei keiner Germanium(II)-Verbindung mit dem Mamx-Substituenten beobachtet worden.

Dennoch sollte es prinzipiell möglich sein, durch Variationen des Substitutionsmusters am Diazokohlenstoffatom Germanium(II)-Verbindungen mit interessanten elektronischen Eigenschaften zu erhalten. So wurde von der Arbeitsgruppe um Couret kürzlich eine zu der oben beschriebenen Umsetzung vergleichbare Reaktionsfolge publiziert. Wie Abbildung 2.31 zeigt, kann durch Distickstoffextrusion aus der Basen-stabilisierten Diazogermanium(II)-Verbindung **49** eine zu Abbildung 2.30 analoge reaktive Zwischenstufe erzeugt werden, die in Anwesenheit eines Alkohols zu einem Germanium(IV)-alkoxid reagiert. Als wahrscheinlicher Mechanismus wird von den Autoren die zweifache Addition des Alkohols an das Germin postuliert; die Isolierung der Zwischenstufe gelang bislang jedoch noch nicht.³²

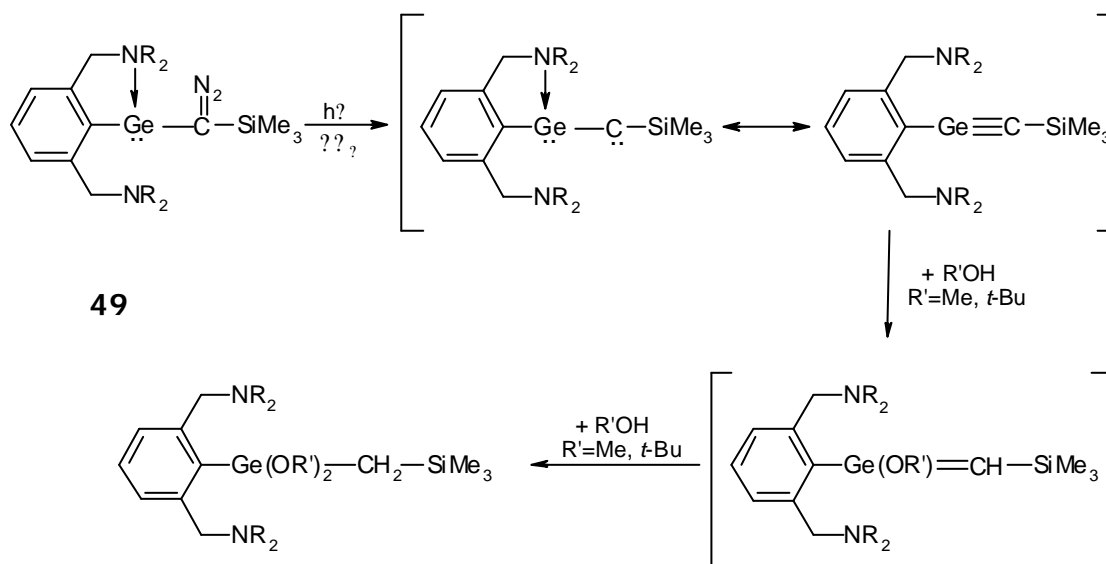


Abb. 2.31: Abspaltung von Distickstoff aus **49** und Folgereaktion

2.3 Resümee: Der Mamx-Substituent in der Germanium(II)-Chemie

2.3.1 Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften

Die Festkörperstrukturen von **34**, **35**, **37**, **38**, **39** und **48** sowie aller weiteren röntgenkristallographisch untersuchten Spezies des Typs MamxGeR zeigen vergleichbare Bindungsverhältnisse am Germaniumzentrum:

Die gefundenen Ge-C_{ipso}-Bindungslängen befinden sich mit 2.013 - 2.039 Å in dem für Ge(II)-C typischen Bereich (1.98-2.14 Å).²² Die koordinativen N-Ge-Abstände liegen in Abhängigkeit vom Zweitsubstituenten zwischen 2.12 und 2.15 Å, im Fall der Stammverbindung **24** bei 2.09 Å¹⁸ und sind damit im unteren Bereich für koordinative N-Ge-Bindungen anzusiedeln, wie in Tabelle 2.6 am Beispiel einiger Basenstabilisierter, dreifach koordinierten Germanium(II)-Verbindungen verdeutlicht ist.

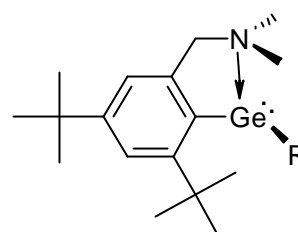


Abb. 2.32: MamxGeR

Tabelle 2.6: Einige literaturbekannte N-Ge-Bindungslängen [Å]

Verbindung	N-Ge-Bindungslängen [Å]
[N(<i>t</i> Bu)SiMe ₃ N(<i>t</i> Bu)H]GeCl (10) ¹	2.09
[N(Cy)-(CR)-N(Cy)] ₂ Ge (13) ³	2.16
Cp ⁺ GeCl (21) ⁹	2.29
Ge[2-((Me ₃ Si) ₂ C)-C ₅ H ₄ N] ₂ (18) ⁶	2.27
Ge[CyNC(Me)NCy] ₂ (13) ³	2.158

Die relativ kurzen N-Ge-Bindungen in den Systemen MamxGeR deuten darauf hin, daß hier sehr starke Wechselwirkungen zwischen dem Stickstoffatom und dem Metallzentrum vorhanden sind. Dieser Befund wird durch NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung gestützt. Die Signale für die in der Seitenkette vorhandenen Protonen erfahren durch die Koordination eine starke Tieffeld-Verschiebung. Darüber hinaus haben Hochtemperatur-Messungen gezeigt, daß die Koordination auch bei hoher Temperatur nicht gelöst wird.

Eine Analyse der Molekülgeometrie liefert wichtige Hinweise auf den Hybridisierungsgrad am Germaniumatom. Wie in Abbildung 2.33 am Beispiel der Molekülstruktur von **38** im Festkörper zu erkennen ist, betragen die Winkel um das Germaniumatom

nahezu 90° . Lediglich der $C_{\text{ipso}}\text{-Ge-N}$ -Winkel ist mit durchschnittlich 83° etwas verkleinert; er wird im wesentlichen durch die eingeschränkte Beweglichkeit des gebildeten Fünfringes vorgegeben.ⁱⁱ

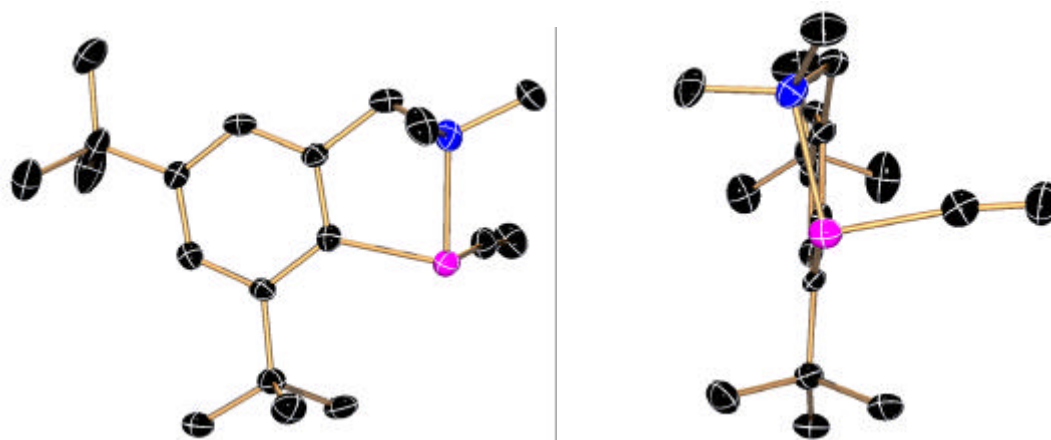


Abb. 2.33: Bindungsgeometrie am Germaniumatom in **38**

Die vorhandenen Bindungswinkel legen den Schluß nahe, daß das Germaniumatom in den Verbindungen des Typs MamxGeR nahezu unhybridisiert vorliegt. Die (Ge-R)-sigma-Bindungen werden durch Überlappung der Ligandorbitale mit den $p(\text{Ge})$ -Orbitalen gebildet, das „lone pair“ befindet sich in einem Orbital mit nahezu reinem s -Charakter. Das Stickstoffatom des Mamx-Substituenten koordiniert mit seinem freien Elektronenpaar in das vakante p -Orbital am Germanium.

2.3.2 Fazit

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß ausgehend von MamxGeCl (**24**) der Zugang zu einer Vielzahl von Germanium(II)-Verbindungen möglich ist. So gelingt es, ungewöhnlich kleine Reste an das Metallzentrum zu binden. Der Grund für die zum Teil bemerkenswerte Stabilität der oben diskutierten Verbindungen ist das komplexe Zusammenspiel der Eigenschaften des Mamx-Substituenten:

- **Günstige Bindungsgeometrie:** Durch die Koordination des Stickstoffatoms kommt es zur Ausbildung eines vergleichsweise wenig gespannten Fünfringes. Der N-Ge-Bindungsvektor schneidet die Bindungsebene annähernd senkrecht.

ⁱⁱ **38** wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgewählt, bei allen anderen strukturell charakterisierten Verbindungen ist die Bindungssituation vergleichbar.

- **Kinetische Stabilisierung:** Die *tert*-Butylgruppe in *ortho*-Stellung blockiert das Germaniumzentrum so effektiv, daß nukleophile Substitutionen erschwert werden.
- **Starke Koordination:** Die Koordination des Stickstoffatoms ist außerordentlich stark und kann bei den dargestellten heteroleptischen Verbindungen zu keiner Zeit gelöst werden.

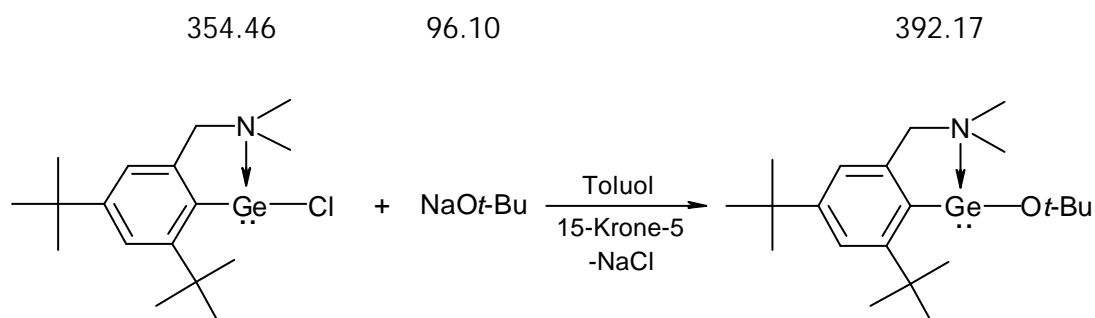
2.4 Experimenteller Teil

MamxGeCl¹⁸ sowie NaOt-Bu, NaOi-Pr und NaOEt³³ werden nach Literaturvorschriften dargestellt. Alle weiteren verwendeten Chemikalien sind kommerziell erhältlich.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Alkoxygermanium(II)-Verbindungen des Typs MamxGeOR (33-36):

Zu einer Lösung von 1.40 g (3.95 mmol) MamxGeCl (**24**) in 25 ml Toluol werden 16 mmol des entsprechenden Natriumalkoxids (NaOt-Bu, NaOi-Pr, NaOEt, NaOMe) und 0.87 g (3.95 mmol) 15-Krone-5 gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei RT gerührt. Anschließend filtriert man überschüssiges Alkoholat sowie entstandenes Natriumchlorid ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum; der Kronenether wird in einer Mikrodestillationsapparatur abdestilliert. Die Reinigung der entstandenen Alkoxygermanium(II)-Verbindungen erfolgt durch Sublimation bei 100°C im Ölpumpenvakuum.

Darstellung von MamxGeOt-Bu (**33**):



Ausbeute: 1.05 g (2.67 mmol, 68 %).

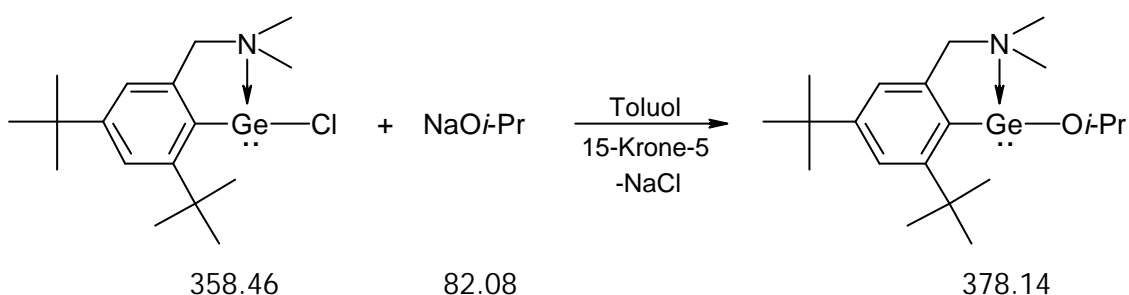
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.32, 1.50, 1.68$ (3s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.85, 2.15 (2s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.96, 4.28 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 13$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 6.95, 7.49 (2s, 1H, ArylH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 31.7, 34.0$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 38.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 43.6, 45.2 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 66.6 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 67.2 ($-\text{CH}_2-$), 118.5, 121.0 (*tert*-Aryl-C), 144.4, 149.5, 150.7, 157.0 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI) [m/z (I_{rel})]: 393 (100, M^+), 320 (15, MamxGe^+).

$\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{NOGe}$ (392.17)	Ber.: C 64.31	H 9.50	N 3.57
	Gef.: C 64.10	H 9.30	N 3.59

Darstellung von MamxGeOi-Pr (34):



Das Produkt wird in Hexan bei -30 °C zur Kristallisation gebracht.

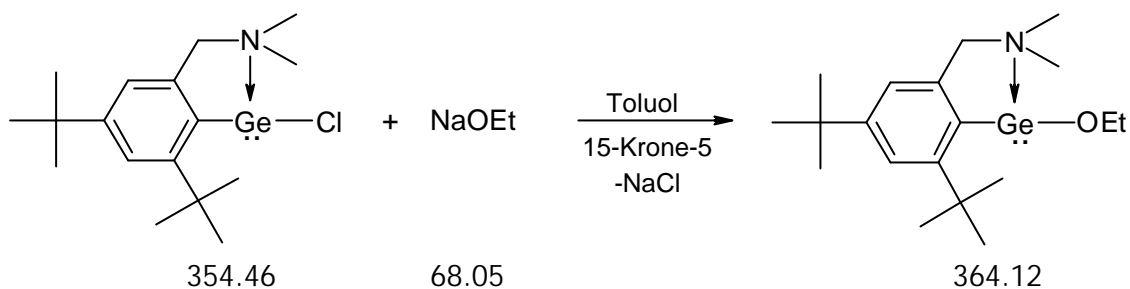
Ausbeute: 0.97 g (2.56 mmol, 65 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.34, 1.66$ (2s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.36, 1.41 (2d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 3H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.82, 2.17 (2s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.92, 4.32 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 13$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 4.41 (*p*-sep, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.95, 7.49 (2s, 1H, ArylH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 27.6, 27.9$ ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 31.7, 33.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.8, 37.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 43.4, 44.6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 67.3 ($-\text{CH}_2-$), 68.0 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 118.4, 120.9 (*tert*-Aryl-C), 144.8, 150.0, 156.5, 156.9 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI) [m/z (I_{rel})]: 379 (48, M^+), 364 (23, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 320 (87, MamxGe^+).

$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{NOGe}$ (378.14)	Ber.: C 63.52	H 9.32	N 3.70
	Gef.: C 63.30	H 9.18	N 3.41

Darstellung von MamxGeOEt (35):

Das Produkt wird in Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gebracht.

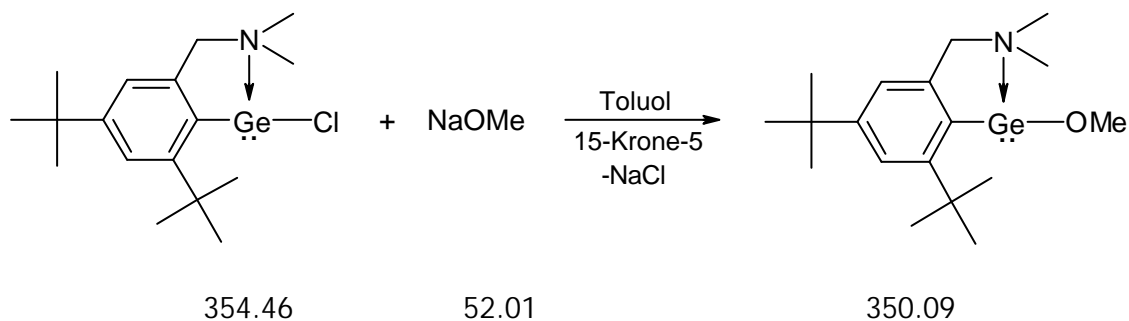
Ausbeute: 0.96 g (2.63 mmol, 67 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.35, 1.67$ (2s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.41 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, CH_2CH_3), $1.81, 2.14$ (2s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), $2.92, 4.30$ (2d, $^2J_{\text{HH}} = 13$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 4.17 (m, 2H, CH_2CH_3), $6.97, 7.51$ (2s, 1H, Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 20.9$ (OCH_2CH_3), $31.7, 33.7$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $34.8, 38.0$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $43.5, 44.7$ ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 62.9 (OCH_2CH_3), 67.5 ($-\text{CH}_2-$), $118.3, 123.6$ (*tert*-Aryl-C), $144.9, 149.9, 156.3, 157.0$ (*quart*-Aryl-C).

MS (CI) [m/z (I_{rel})]: 365 (60, M^+), 350 (12, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 320 (64, MamxGe^+).

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{NOGe}$ (364.12)	Ber.:	C 62.67	H 9.13	N 3.84
	Gef.:	C 62.40	H 9.39	N 3.83

Darstellung von MamxGeOMe (36):

Ausbeute: 0.73 g (2.08 mmol, 53 %).

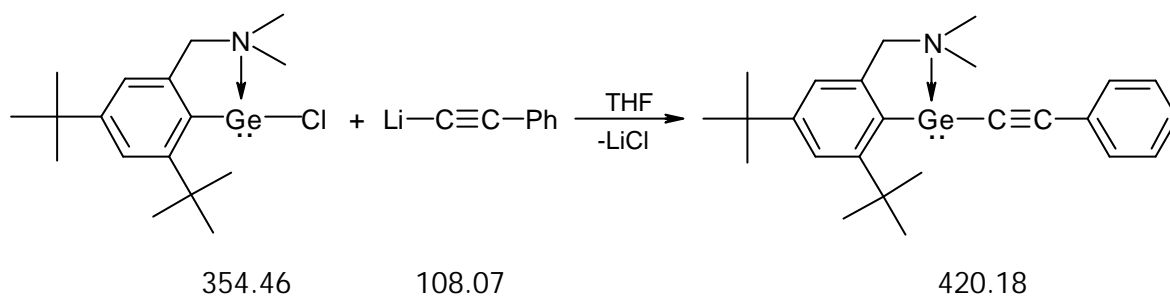
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.35, 1.65$ (2s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $1.81, 2.13$ (2s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), $2.95, 4.27$ (2d, $^2J_{\text{HH}} = 13$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 3.95 (s, 3H, OCH_3), $6.97, 7.50$ (2s, 1H, Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 31.7, 33.6$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $34.8, 37.9$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $43.5, 44.6$ ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 55.4 (OCH_3), 67.6 ($-\text{CH}_2-$), $118.2, 120.9$ (*tert*-Aryl-C), $144.9, 150.1, 156.1, 157.1$ (*quart*-Aryl-C).

MS (CI) [m/z (I_{rel})]: 351 (80, M^+), 336 (22, MamxGeO^+), 320 (100, MamxGe^+).

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{NOGe}$ (350.09) Ber.: C 61.75 H 8.92 N 4.00
 Gef.: C 61.31 H 9.14 N 3.92

Darstellung von MamxGeCCPh (37):



Eine Lösung von 0.20 g (2.00 mmol) Phenylacetylen in 10 ml THF wird bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.25 ml (2.00 mmol, 1.6M in Hexan) *n*-BuLi versetzt und innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch wieder auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und zu einer ebenfalls auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 0.71 g (2.00 mmol) MamxGeCl (**24**) in 15 ml THF getropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert mit Toluol. Mehrtägiges Kühlen der Lösung auf eine Temperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ liefert 0.64 g (1.54 mmol, 76 %) **37** als farblosen Feststoff.

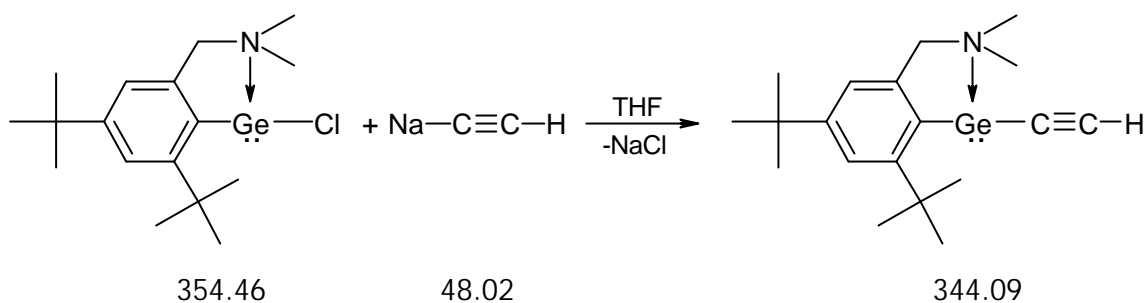
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.35, 1.66$ (2s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $1.83, 2.40$ (2s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), $3.05, 4.52$ (2d, $^2J_{\text{HH}} = 13\text{ Hz}$, 1H, $-\text{CH}_2-$), 6.92 (m, 3H, meta,para-Ph), 7.01 (s, 1H, Aryl-H Mamx), 7.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{ Hz}$, 2H, ortho-Ph), 7.54 (s, 1H, Aryl-H Mamx).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF-d_8): $\delta = 31.9, 33.0$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $35.2, 37.9$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $46.1, 46.8$ ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 70.6 ($-\text{CH}_2-$), $109.6, 111.2$ ($-\text{C}\equiv\text{CPh}$), $118.8, 121.4$ (*tert*-Aryl-C, Mamx), $126.6, 127.4, 128.6, 131.8$ (Aryl-C, Ph) $144.4, 149.8, 154.2, 156.5$ (*quart*-Aryl-C, Mamx).

MS (CI) [m/z (I_{rel})]: 422 (8, $\text{M}^+ + \text{H}$), 320 (16, MamxGe^+).

C₂₅H₃₃NGe (420.18)	Ber.: C 71.46	H 7.92	N 3.33
	Gef.: C 70.26	H 7.78	N 3.18

Darstellung von MamxGeCCH (38):



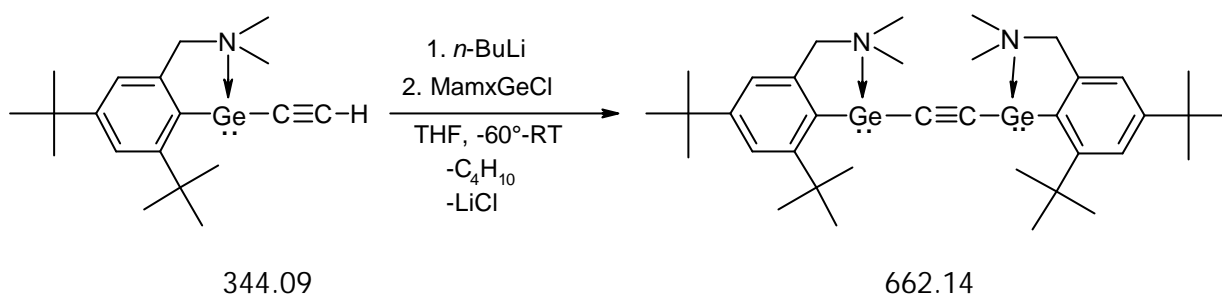
Zu einer Suspension aus 0.11 g (2.29 mmol) Natriumacetylid (gereinigt durch dreimaliges Waschen mit Hexan) in THF wird bei RT innerhalb von 5 min eine Lösung aus 0.81 g (2.29 mmol) **24** in 15 ml THF getropft. Das Reaktionsgemisch wird für 3 d bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Nach Filtration und Kühlen der Lösung auf -30 °C erhält man 0.47 g (1.37 mmol, 60 %) **38** als farblosen Feststoff.

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 1.34, 1.62 (2s, 9H, C(CH₃)₃), 1.77, 2.33 (2s, 3H, N(CH₃)₂), 2.64 (s, 1H, -CCH), 2.99, 4.47 (2d, ²J_{HH} = 13 Hz, 1H, -CH₂-), 6.98, 7.51 (2s, 1H, Aryl-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 31.7, 32.9 (C(CH₃)₃), 34.7, 37.6 (C(CH₃)₃), 45.4, 46.0 (N(CH₃)₂), 69.7 (-CH₂-), 97.8 (-CCH), 103.6 (-C≡CH), 118.2, 121.3 (tert-Aryl-C), 143.5, 149.5, 153.6, 156.6 (quart-Aryl-C).

MS (Cl) [*m/z* (*I*_{rel})]: 346 (100, M⁺+H), 320 (38, MamxGe⁺).

C₁₉H₂₉NGe (344.09)	Ber.: C 66.32	H 8.49	N 4.07
	Gef.: C 66.02	H 8.85	N 3.80

Darstellung von MamxGeCCGeMamx (39):

Eine Lösung von 0.25 g (0.73 mmol) **38** in 10 ml THF wird bei -60°C mit 0.46 ml (0.73 mmol, 1.6 M in Hexan) *n*-BuLi versetzt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von 0.26 g (0.73 mmol) **24** in 15 ml THF gegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert mit Toluol. Durch Kristallisation aus Benzol erhält man **39** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 0.20 g (0.31 mmol, 43 %).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): δ = 1.30, 1.37 (2s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.35, 2.64 (2s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.57, 4.55 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 6.97, 7.31 (2s, 2H, Aryl-H).

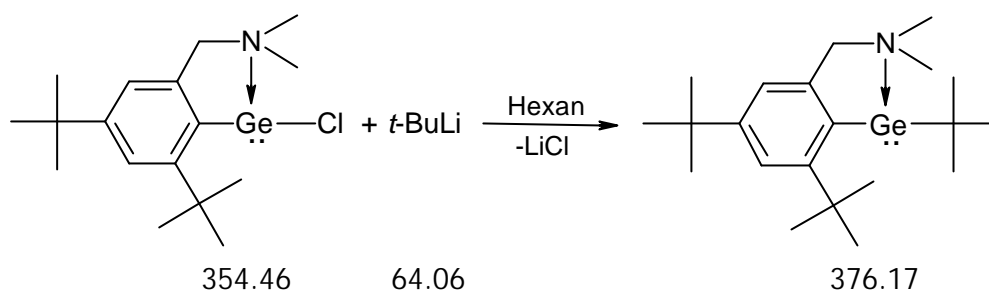
$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8): δ = 31.9, 32.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.1, 37.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 46.0, 46.3 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 70.0 ($-\text{CH}_2-$), 118.4, 120.8 (*tert*-Aryl-C), 121.3 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 131.1, 144.4, 149.1, 156.0 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI) [m/z (I_{rel})]: 662 (8, M^+), 344 (8, MamxGeC^+), 320 (100, MamxGe^+).

$\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{Ge}$ (662.14)	Ber.: C 65.30	H 8.52	N 4.23
	Gef.: C 65.03	H 8.78	N 3.48

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Alkylgermanium(II)-Verbindungen des Typs MamxGeR (40-42):

Zu einer Suspension aus MamxGeCl (**24**) in Hexan wird eine äquimolare Menge der entsprechenden Alkylolithium-Verbindung (*t*-BuLi, *n*-BuLi, MeLi) bei -60°C langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei dieser Temperatur 4 h gerührt, dann wird über mehrere Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das entstandene LiCl abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Darstellung von MamxGet-Bu (40):

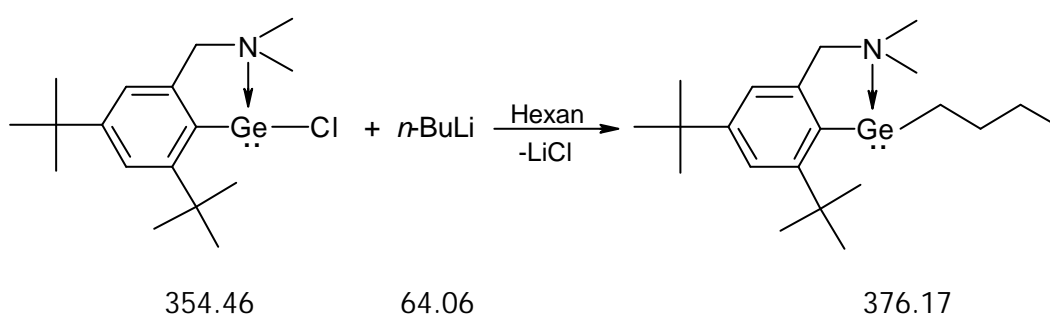
Die Umsetzung von 0.39 g (1.10 mmol) **24** in 20 ml Hexan mit 0.65 ml *t*-BuLi (1.10 mmol, 1.7 M in Pentan) bei -60 °C liefert **40** als gelben Feststoff.

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 1.21, 1.35, 1.62 (3s, 9H, C(CH₃)₃), 2.00, 2.05 (2s, 3H, N(CH₃)₂), 2.95, 4.13 (2d, ²J_{HH} = 14 Hz, 1H, -CH₂-), 6.99, 7.55 (2s, 1H, ArylH).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 31.7, 31.8, 34.5 (C(CH₃)₃), 33.1, 34.6, 38.1 (C(CH₃)₃), 45.5, 49.2 (N(CH₃)₂), 69.4 (-CH₂-), 117.8, 122.1 (*tert*-Aryl-C), 143.5, 148.5, 157.0, 157.6 (*quart*- Aryl-C).

MS (Cl) [*m/z* (*I*_{rel})]: 378 (87, M⁺ + H), 320 (100, MamxGe⁺).

C₂₁H₃₇NGe (376.17)³⁴

Darstellung von MamxGen-Bu (41):

Die Umsetzung von 0.69 g (1.96 mmol) **24** in 20 ml Hexan mit 1.23 ml *n*-BuLi (1.96 mmol, 1.6 M in Hexan) bei -60 °C liefert **41** als gelben Feststoff.

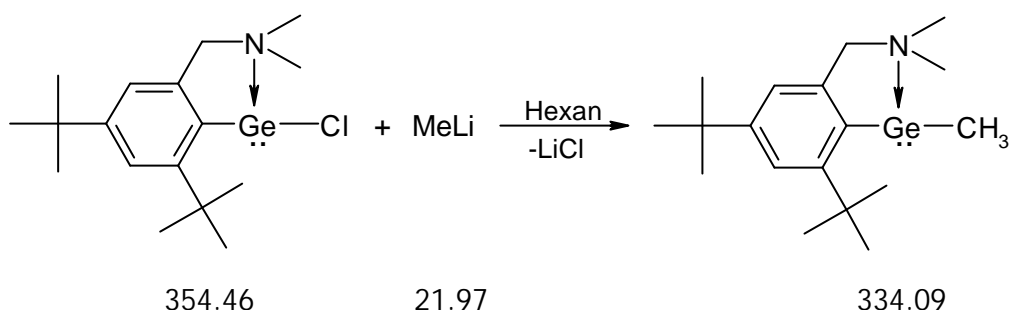
¹H-NMR (C₆D₆): delta = 1.03 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, *n*-Bu-CH₃), 1.07-1.61 (m, 6H, -(CH₂)₃-), 1.37, 1.59 (2s, 9H, C(CH₃)₃), 1.95, 2.01 (2s, 3H, N(CH₃)₂), 2.95, 3.96 (2d, ²J_{HH} = 14 Hz, 1H, -CH₂-), 6.99, 7.52 (2s, 1H, ArylH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 14.36$ ($-\text{CH}_3$), 26.1 , 27.4 , 31.4 ($-(\text{CH}_2)_3-$), 31.4 , 33.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.7 , 37.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 44.4 , 48.1 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 68.5 ($-\text{CH}_2-$), 117.8 , 121.0 (*tert*-Aryl-C), 142.2 , 148.5 , 156.3 , 158.9 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI) [m/z (I_{rel})]: 377 (95, M^+), 335 (18, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 320 (100, MamxGe^+).

$\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{NGe}$ (376.17)³⁴

Darstellung von MamxGeMe (42):



Die Umsetzung von 0.32 g (0.91 mmol) **24** in 30 ml Hexan mit 1.23 ml Methylolithium (0.91 mmol, 1.6 M in Diethylether) bei -60 °C liefert **42** als gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.68$ (s, 3H , GeCH_3), 1.38 , 1.60 (2s, 9H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.89 , 1.98 (2s, 3H , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.97 , 3.95 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz, 1H , $-\text{CH}_2-$), 7.00 , 7.52 (2s, 1H , Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 9.4$ ($-\text{CH}_3$), 31.4 , 33.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.6 , 38.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 44.1 , 45.5 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 65.4 ($-\text{CH}_2-$), 120.9 , 123.9 (*tert*-Aryl-C), 136.5 , 144.3 , 150.7 , 158.7 (*quart*-Aryl-C).

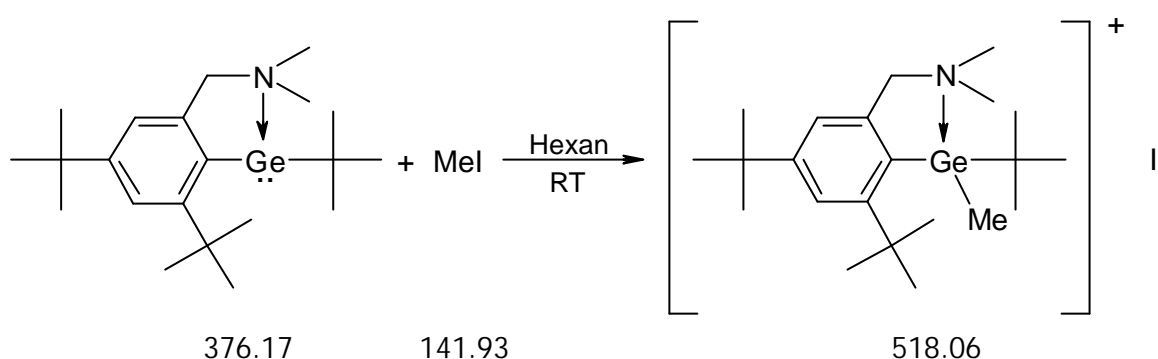
MS (CI) [m/z (I_{rel})]: 335 (100, M^+), 320 (52, MamxGe^+).

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{NGe}$ (334.09)³⁴

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{MamxGe}(\text{Me})(\text{R})]^+\text{I}^-$ (R = *t*-Bu (43), *n*-Bu (44), Me (45)) :

Zu einer frisch dargestellten Suspension der entsprechenden Alkylgermanium(II)-Verbindung des Typs MamxGeR (R=*t*-Bu, *n*-Bu, Me) in Hexan wird bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ein Äquivalent Methyljodid getropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Kristallisation aus THF erhält man **43-45** als farblose Feststoffe.

Darstellung von $[\text{MamxGe}(\text{Me})(\textit{t}\text{-Bu})]^+\text{I}^-$ (43):



Durch Umsetzung von 0.86 mmol **40** in 15 ml Hexan mit 0.12 g Methyljodid (0.86 mmol) erhält man 0.25 g (0.48 mmol) **43** als farblosen Feststoff.

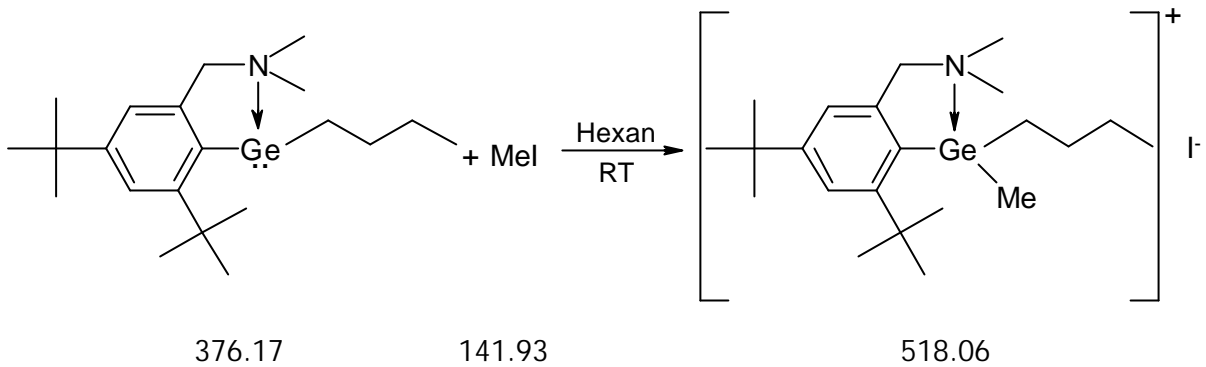
$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): δ = 1.29, 1.34, 1.39 (3s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.50 (s, 3H, Ge-CH_3), 3.18, 3.69 (2s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.67, 5.27 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 16\text{ Hz}$, 1H, $-\text{CH}_2-$), 7.42, 7.64 (2s, 1H, Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8): δ = 1.8 (Ge-CH_3), 28.4, 31.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.6, 37.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 48.9, 49.1 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 67.6 ($-\text{CH}_2-$), 121.9, 124.4 (*tert*-Aryl-C), 126.2, 142.8, 154.9, 158.0 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI, $\text{M}^+ = \text{MamxGe}(\textit{t}\text{-Bu})(\text{Me})^+$) [m/z (I_{rel})]: 392 (5, M^+), 378 (100, $\text{M}^+ + \text{H-CH}_3$), 320 (71, MamxGe^+).

C₂₂H₄₀NGeI (518.06)	Ber.: C 51.00	H 7.78	N 2.70
	Gef.: C 50.80	H 7.99	N 2.59

Darstellung von $[\text{MamxGe}(\text{Me})(n\text{-Bu})]^+\text{I}^-$ (44):



Durch Umsetzung von 1.18 mmol **41** in 20 ml Hexan mit 0.17 g Methyljodid (1.18 mmol) erhält man 0.30 g (0.58 mmol) **44** als farblosen Feststoff.

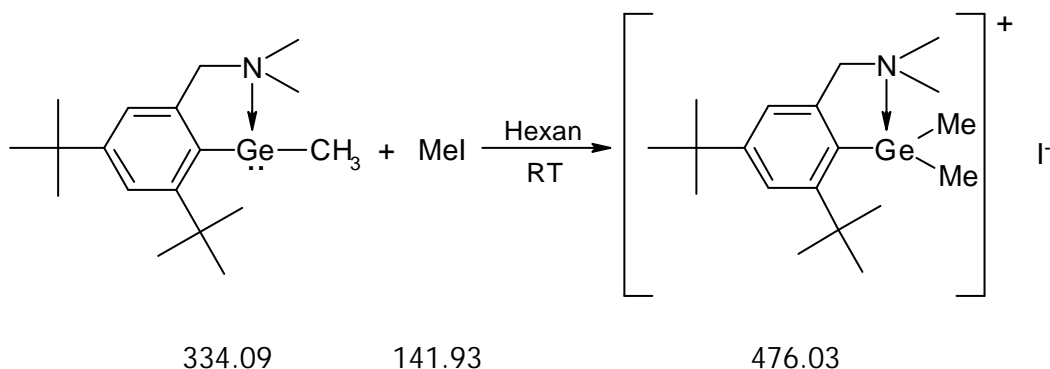
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.93$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.07, 1.19 (2s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.32 (s, 3H, $\text{Ge}-\text{CH}_3$), 1.50-2.00 (br m, 6H, $-(\text{CH}_2)_3-$), 3.61, 3.87 (2s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 5.11, 5.53 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 15$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 7.41, 7.47 (2s, 1H, Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 71.9$ ($\text{Ge}-\text{CH}_3$), 13.8 ($-\text{CH}_3$), 18.6, 26.0, 26.8 ($-(\text{CH}_2)_3-$), 31.2, 32.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.1, 36.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 47.8, 48.0 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 66.4 ($-\text{CH}_2-$), 121.4, 123.6 (*tert*-Aryl-C), 126.1, 142.2, 154.7, 156.3 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI, $\text{M}^+ = \text{MamxGe}(n\text{-Bu})(\text{Me})^+$) [m/z (I_{rel})]: 392 (17, M^+), 376 (38, $\text{M}^+ - \text{CH}_4$), 320 (20, MamxGe^+).

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{GeNI}$ (518.06)	Ber.: C 51.00	H 7.78	N 2.70
	Gef.: C 50.40	H 7.33	N 2.43

Darstellung von $[\text{MamxGe}(\text{Me})_2]^+\text{I}^-$ (45):



Durch Umsetzung von 1.40 mmol **42** in 40 ml Hexan mit 0.20 g Methyljodid (1.40 mmol) erhält man 0.38 g (0.80 mmol) **45** als farblosen Feststoff.

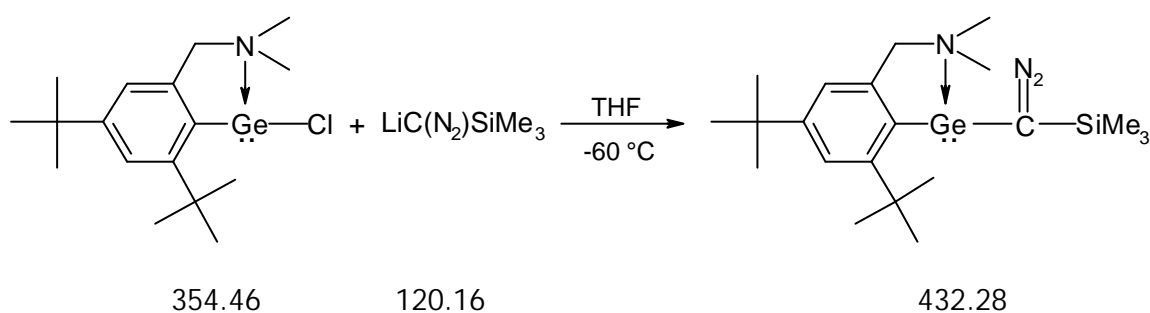
¹H-NMR (CD₃CN): delta = 1.10 (s, 6H, Ge(CH₃)₂), 1.31, 1.34 (2s, 9H, C(CH₃)₃), 2.85 (s, 6H, N(CH₃)₂), 4.36 (s, 2H, -CH₂-), 7.29, 7.61 (2s, 1H, Aryl-H).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): delta = 1.1 (Ge(CH₃)₂), 30.9, 32.0 (C(CH₃)₃), 34.8, 36.3 (C(CH₃)₃), 46.3 (N(CH₃)₂), 65.6 (-CH₂-), 120.0, 123.7 (*tert*-Aryl-C), 125.6, 140.9, 154.0, 156.2 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI, M⁺ = MamxGe(Me)₂⁺) [*m/z* (*I*_{rel})]: 350 (4, M⁺).

C₁₉H₃₄GeNI (476.03)	Ber.: C 47.94	H 7.19	N 2.94
	Gef.: C 47.92	H 7.20	N 2.90

Darstellung von MamxGeC(N₂)Si(Me)₃ (**48**):



Zu einer Lösung aus 0.45 g (1.27 mmol) **24** in 15 ml THF wird bei -60 °C 0.80 ml (1.27 mmol, 1.6 M in Hexan) Lithium-(trimethylsilyl)diazomethan getropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Kristallisation aus Hexan erhält man 0.35 g (0.80 mmol, 63 %) **48** als gelben Feststoff.

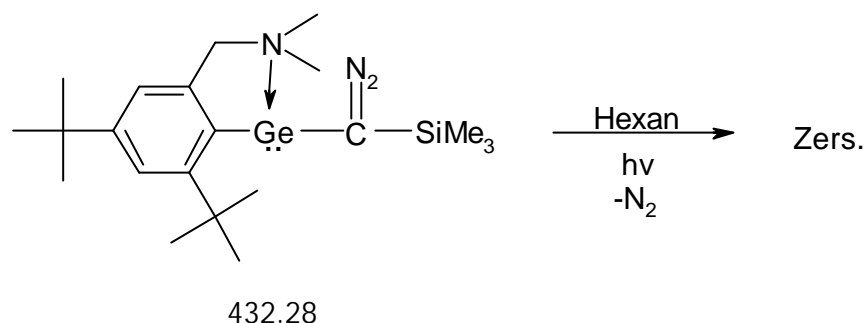
¹H-NMR (C₆D₆): delta = 0.35 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.34, 1.60 (2s, 9H, C(CH₃)₃), 1.84, 2.10 (2s, 3H, N(CH₃)₂), 2.98, 3.93 (d, ²J_{HH} = 14 Hz, 1H, -CH₂-), 7.07, 7.57 (2s, 1H, Aryl-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 0.1 (Si(CH₃)₃), 25.3 (C=N₂), 31.6, 32.5 (C(CH₃)₃), 34.8, 37.7 (C(CH₃)₃), 45.9, 46.0 (N(CH₃)₂), 68.6 (-CH₂-), 118.9, 121.5 (*tert*-Aryl-C), 143.5, 149.9, 153.6, 157.4 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI) [m/z (I_{rel})]: 433 (94, M^+), 406 (12, $M^+ - N_2 + H$), 335 (45, $MamxGeMe^+$), 320 (100, $MamxGe^+$).

C₂₁H₃₇N₃SiGe (432.28) Ber.: C 58.35 H 8.62 N 9.72
 Gef.: C 58.14 H 8.37 N 9.41

Photochemische Behandlung von MamxGeC(N₂)Si(Me)₃ (48):



0.13 g (0.3 mmol) **48** werden in 5 ml Hexan gelöst und in einem Quarzglas bei RT mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt, bis ein Äquivalent N₂ freigesetzt ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum können NMR-spektroskopisch nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

2.5 Literatur und Anmerkungen

- ¹ a) M. Veith, P. Hobein, R. Rösler, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1067.
 b) M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1287.
- ² D.A. Atwood, V.O. Atwood, A.H. Cowley, H.R. Gobran, J.L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4671 und darin zitierte Literatur.
- ³ Zur Nomenklatur der Strukturbeschreibung siehe M. Veith, P. Hobein, R. Rösler, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1067.
- ⁴ R.S. Foley, C. Bensimon, D.S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10359.
- ⁵ a) H.V. Dias, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4650.
 b) A.E. Ayers, D.S. Marynick, H.V. Rasika Dias, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4147.

- ⁶ a) Y. Ding, H.W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P.P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190.
b) für ein vergleichbares System siehe auch: A.E. Ayers, T.M. Klapötke, H.V. Raskia Dias, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1000.
- ⁷ A.C. Fillippou, P. Portius, G. Kociok-Köhn, *Chem. Commun.* **1998**, 2327.
- ⁸ G. Ossig, A. Meller, C. Brönnecke, O. Müller, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1997**, *16*, 2116.
- ⁹ W.-P. Leung, W.-H. Kwok, L.-H. Wenig, L.T.C. Law, Z.Y. Zhou, T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4301.
- ¹⁰ S. Benet, C.J. Cardin, D.J. Cardin, S.P. Constantine, P. Heath, H. Rashid, S. Teixeira, J.H. Thorpe, A.K. Todd, *Organometallics* **1999**, *18*, 389.
- ¹¹ P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stämmler, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 7.
- ¹² C. Drost, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, L.J.-M. Pierssens, *Chem. Commun.* **1997**, 1141.
- ¹³ a) J. Barrau, G. Rima, T. El. Amraoui, *Inorg. Chem.* **1996**, *241*, 9.
b) J. Barrau, G. Rima, T. El. Amraoui, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *561*, 167.
c) J. Barrau, G. Rima, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 593.
- ¹⁴ a) F.X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 31.
b) L. Fernholt, A. Haaland, P. Jutzi, F.X. Kohl, R. Seip, *Acta Chem. Scand.*, **1984**, *38a*, 211.
c) J.G. Winter, P. Portius, G. Kociok-Köhn, R. Steck, A.C. Fillippou, *Organometallics* **1998**, *17*, 4176.
d) P. Jutzi, C. Leue, *Organometallics* **1994**, *13*, 2989.
e) L. Pu, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Organometallics* **1998**, *17*, 5602.
- ¹⁵ M. Yoshifuji, K. Kamijo, K. Toyota, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 1351.
- ¹⁶ a) P. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, F. Soulairol, N. Auner, R. Probst, R. Conlin, C. Tan, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 55.
b) J. Belzner, D. Schär, B.O. Kneisel, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1995**, *14*, 1840.
- ¹⁷ a) L. Lange, B. Meyer, W.W. Du Mont, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, C17.
b) P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **1996**, *15*, 741.
- ¹⁸ a) N. Risch, B. Meyer-Roscher, M. Langhals, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1067.

- b) M. Baudler, J. Simon, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 281.
- c) M. Yoshifuji, K. Kamijo, K. Toyota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 3440.
- ¹⁹ a) H. Schmidt, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1998**.
- b) H. Schmidt, S. Keitemeyer, B. Neumann, H.-G. Stammler, W.W. Schoeller, P. Jutzi, *Organometallics* **1998**, 17, 2149.
- ²⁰ S. Keitemeyer, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld **1998**.
- ²¹ B. Cetinkaya, I. Gümrükcü, M.F. Lappert, L.J. Atwood, R.D. Rogers, M.J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2088.
- ²² T. Fjeldberg, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, S.J. Smith, A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 939.
- ²³ P. Jutzi, A. Becker, C. Leue, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, 10, 3838.
- ²⁴ Y. Apeloig, M. Karni, R. West, K. Welsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9719.
- ²⁵ *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60th ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, **1979**.
- ²⁶ a) P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgé in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Chapter 10), Pergamon: Oxford, **1982**, Vol. 2.
- b) W.P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 311.
- c) J. Barrau, G. Rima, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178, 593.
- ²⁷ a) P.J. Davidson, D.H. Harris, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- b) T. Fjeldberg, A. Haaland, B.E.R. Schilling, H.V. Volden, M.F. Lappert, A.J. Thorne, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 280, C43.
- ²⁸ P. Jutzi, A. Becker, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, 10, 1647.
- ²⁹ A. Baceiredo, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4781.
- ³⁰ A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463.
- ³¹ G. Bertrand, *Organosilicon Chemistry III*, VCH-Wiley **1998**, 223.
- ³² C. Bibal, S. Mazière, H. Gornitzka, C. Couret, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 978.
- ³³ Man erhält die Alkoxide durch äquimolare Umsetzung des entsprechenden Alkohols mit elementarem Natrium.
- ³⁴ Es konnte von dieser Verbindung keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden, da die Isolierung als Reinstoff nicht gelingt.

3. Kapitel:

Sauerstoff- und Schwefel-stabilisierte Germanium(II)-Verbindungen

Die in Kapitel 2 vorgestellten Ergebnisse demonstrieren, daß es sich bei dem Substituenten „Mamx“ um ein geeignetes System zur Synthese stabiler Germanium(II)-Spezies handelt. Eine charakteristische Eigenschaft der dargestellten Verbindungen ist die außerordentlich starke Koordination des Stickstoffatoms. Es stellt sich nun die Frage, ob sich durch Variation des Donoratoms bzw. des Substitutionsmusters ähnlich stabile Germanium(II)-Verbindungen darstellen lassen und wenn ja, ob andersartige oder vergleichbare Donor-Germanium-Wechselwirkungen auftreten. Die in der Chemie höher koordinierten Silyl-Kationen gemachten Erfahrungen zeigen, daß Donoren mit unterschiedlicher Basizität auch ein unterschiedliches Koordinationsverhalten aufweisen.¹ So erscheint es also sinnvoll, Germanium(II)-Systeme mit anderen Donoren als Stickstoff zu betrachten. Im folgenden wird zunächst ein Überblick über literaturbekannte Phosphor-, Sauerstoff- und Schwefel-stabilisierte Germanium(II)-Verbindungen gegeben, bevor über die Synthese neuer Sauerstoff- und Schwefel-funktionalisierter Spezies berichtet wird.

3.1 Bisheriger Kenntnisstand: Basen-stabilisierte Germanium(II)-Verbindungen mit anderen Donoratomen als Stickstoff

Im Gegensatz zur Chemie Stickstoff-stabiler Germanium(II)-Verbindungen sind Phosphor-, Schwefel- oder Sauerstoff-stabilisierte Systeme weit weniger bekannt und untersucht.

Die einzigen Phosphor-stabilisierten Germanium(II)-Spezies, deren Festkörperstrukturen bekannt sind, stammen aus der Arbeitsgruppe um Karsch.² Durch Verwendung von Diphosphinomethanid-Liganden des Typs $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{CR}^-$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{PMe}_2$) gelang die Darstellung hochkoordinierter Spirogermanium(II)-Verbindungen, wie Abbildung 3.1 am Beispiel von **50** zeigt.

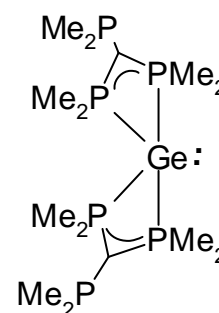


Abb. 3.1:
 $[(\text{PMe}_2)\text{C}(\text{PMe}_2)_2]_2\text{Ge}$ (**50**)

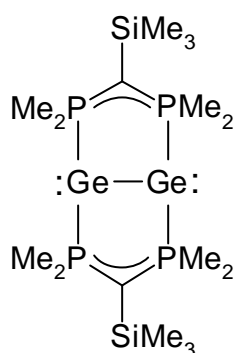


Abb. 3.2:
 $[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]_2\text{Ge}_2$ (**51**)

Während es sich bei diesen homoleptischen Spezies um sehr stabile Systeme handelt, ist die Synthese heteroleptischer Germanium(II)-Verbindungen mit Diphosphinomethanid-Liganden nicht möglich. Bei äquimolarer Umsetzung von GeCl_2 mit $[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]\text{Li}$ gelingt die Isolierung der Monochlorgermanium(II)-Verbindung $[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]\text{GeCl}$ nicht. Stattdessen disproportioniert das System zu der Germanium(IV)-Verbindung $[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]_2\text{GeCl}_2$ sowie zu dem zweikernigen Ge(I)-Komplex $[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]_2\text{Ge}_2$ (**51**), bei dem die Diphosphinomethanid-Liganden verbrückend koordinieren (Abb. 3.2). Bei der Ge-Ge-Bindung handelt es sich um eine Einfachbindung.

Die ersten durch intramolekulare Sauerstoff-Koordination monomer vorliegenden Germanium(II)-Verbindungen wurden kürzlich von Hübler et al. publiziert.³ Durch Umsetzung von $[(\text{SiMe}_3)_2\text{N}]_2\text{Ge}$ (**8**) mit in alpha-Position durch Carbonylgruppen substituierten Pyrrolen gelang die Darstellung der homoleptischen Verbindungen **52a** und **52b** (Abb. 3.3). Die Festkörperstrukturen der Verbindungen zeigen, daß es sich um monomere Systeme mit Ge-N-sigma-Bindungen und zusätzlichen koordinativen O-Ge-Kontakten handelt.

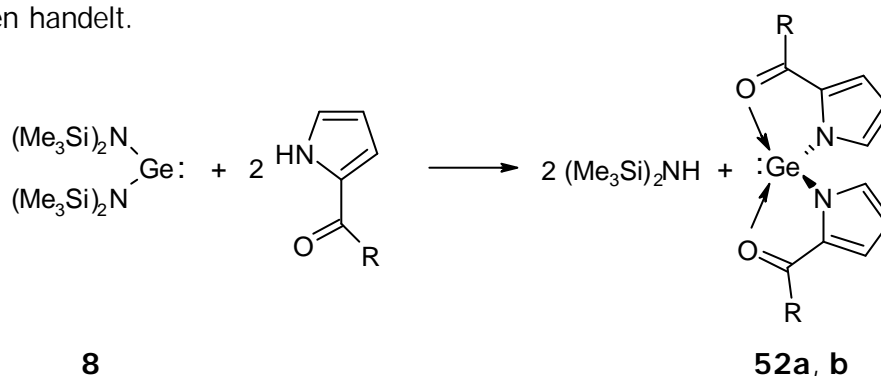


Abb. 3.3: Synthese von **52a** ($R=\text{NMe}_2$), **52b** ($R=\text{Me}$)

3.2 Ergebnisse und Diskussion: Sauerstoff- und Schwefel-substituierte Germanium(II)-Verbindungen

3.2.1 Die Substituenten

Die Ausgangssubstanzen für die sich anschließenden Untersuchungen sind zu dem System „Mamx“ isostrukturelle, Seitenketten-funktionalisierte Aryle [Ar(D)], die sich sowohl in der Wahl des Donoratoms (O, S) als auch im Substitutionsmuster am Heteroatom (Methyl, *iso*-Propyl, *tert*-Butyl) unterscheiden.

Wie in Abbildung 3.4 verdeutlicht, erfolgt die Synthese der gewünschten Verbindungen (**B-G**) ausgehend von 2-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzylbromid durch Umsetzung mit den entsprechenden Alkalialkoholaten bzw. -thiolaten.

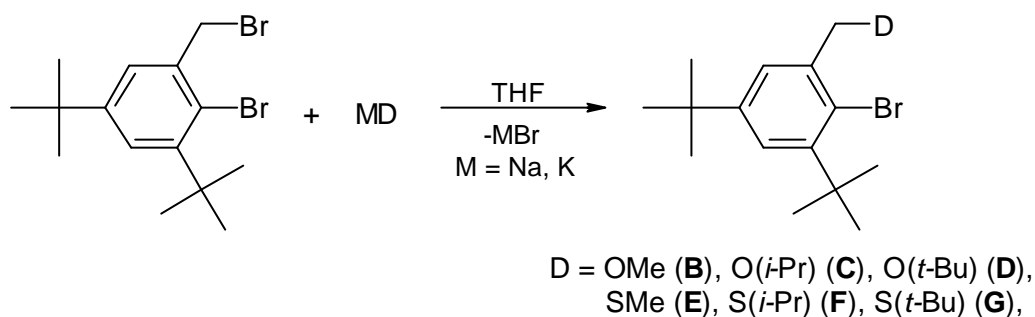


Abb. 3.4: Synthese der Substituenten **B-G**

Das Methoxy-substituierte Arylbromid (**B**) wurde bereits von Yoshifuji und Mitarbeitern publiziert,⁴ alle weiteren Ligandensysteme sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals synthetisiert worden.

Die Nomenklatur der Systeme kann entweder streng nach IUPAC erfolgen oder mit Hilfe von Trivialnamen erleichtert werden. In Analogie zu der als MamxBr bezeichneten Dimethylaminomethyl-substituierten Verbindung **A** (vgl. Kap. 2.1.2) werden die übrigen Substituenten ebenfalls mit Abkürzungen versehen (Abb. 3.5). Die Sauerstoff-substituierten Aryle werden mit MomxBr (**B**) (**M**ethoxy**m**ethyl-*m*-**x**ylol-Bromid),ⁱ *i*-PomxBr (**C**) (*iso*-**P**ropoxy**m**ethyl-*m*-**x**ylol-Bromid) und *t*-BomxBr (**D**) (*tert*-**B**utoxy**m**ethyl-*m*-**x**ylol-Bromid) bezeichnet. Die analogen Schwefel-substituierten Aryle tragen die Abkürzungen MtmxBr (**E**) (**M**ethyl**t**hiomethyl-*m*-**x**ylol-Bromid), *i*PtmxBr (**F**)

ⁱ Diese Abkürzung stammt von Yoshifuji und Mitarbeitern und wurde übernommen.

(*iso*-Propylthiomethyl-*m*-xylol-Bromid) und *t*-BtmxBr (**G**) (*tert*-Butylthiomethyl-*m*-xylol-Bromid).

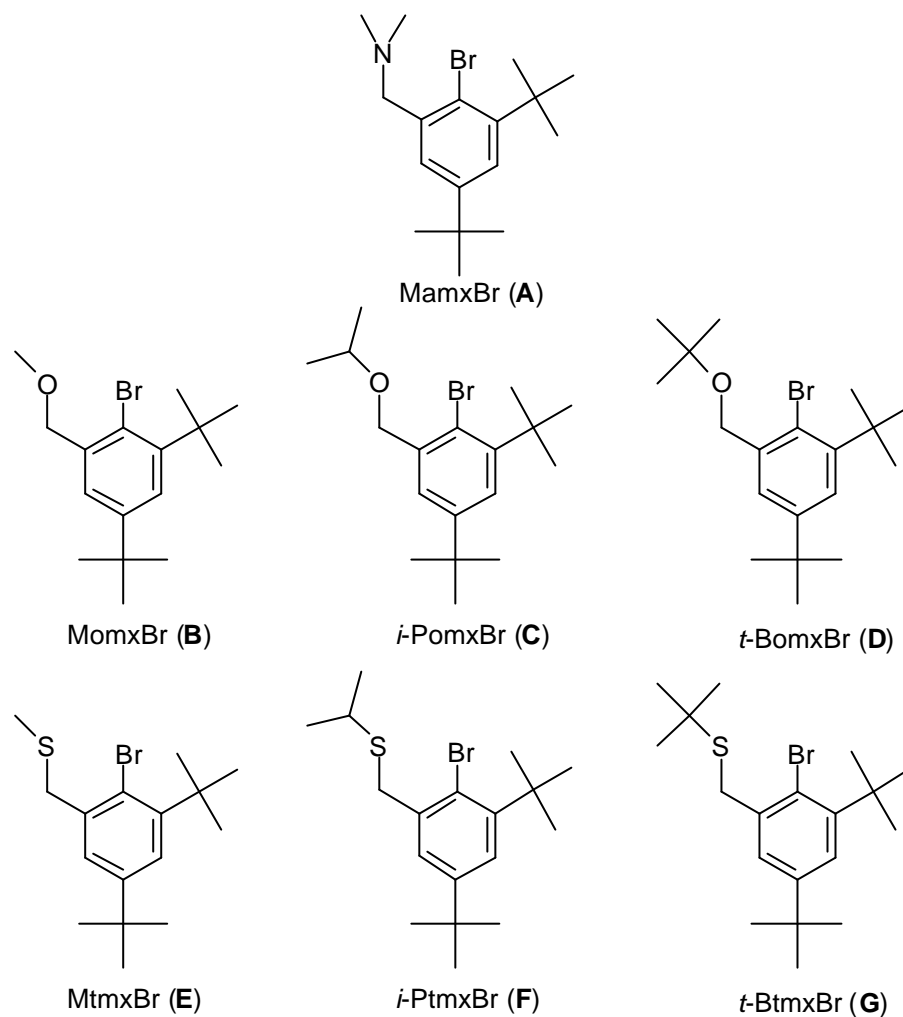


Abb. 3.5: Verwendete Substituenten und deren Abkürzungen

Die Arylbromide **B-G** lassen sich analog zu anderen Arylhalogeniden in der Kälte mit *n*-BuLi metallieren (Abb. 3.6). Die entstehenden Aryllithium-Verbindungen [Ar(D)]Li (**B'-G'**) werden nicht isoliert, sondern direkt mit geeigneten Substraten zu neuartigen Germanium(II)-Verbindungen umgesetzt.

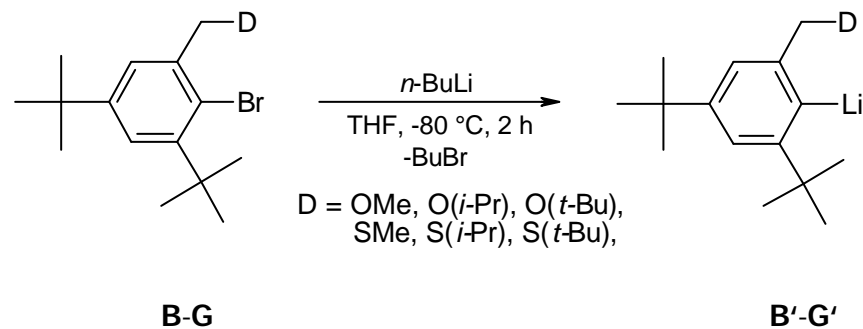


Abb. 3.6: Metall-Halogen-Austausch an [Ar(D)]Br

3.2.2 Heteroleptische Germanium(II)-Verbindungen des Typs MamxGe[Ar(D)]

Um eine erste Abschätzung der Donorstärke der Elemente Sauerstoff und Schwefel gegenüber dem System Mamx und damit gegenüber der Lewis-Base Stickstoff in Germanium(II)-Verbindungen treffen zu können, wurden die heteroleptischen Verbindungen MamxGe[Ar(D)] synthetisiert.

Durch Umsetzung der Aryllithium-Verbindungen **B'-G'** mit einem Äquivalent MamxGeCl (**24**) erhält man die gewünschten Verbindungen **53-58** (Abb. 3.7). Bei **54-58** handelt es sich um hellgelbe analysenreine Feststoffe, lediglich die Isolierung von **53** als Reinstoff gelingt nicht.

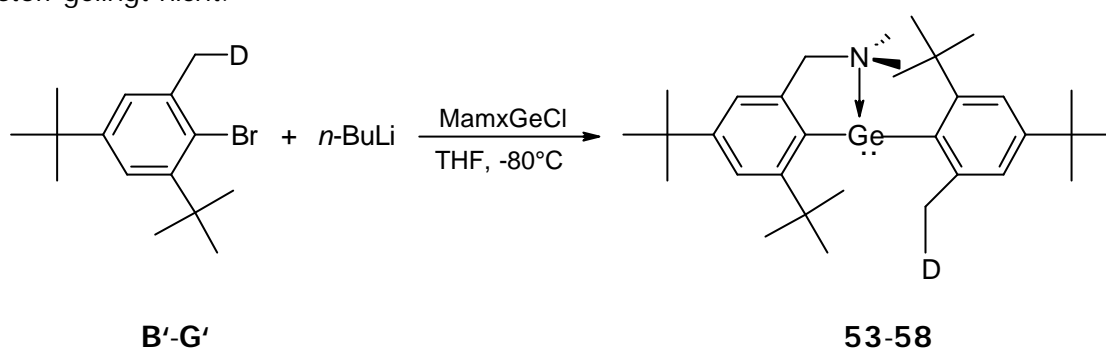


Abb. 3.7: Synthese der Verbindungen **53-58**

*D = OMe (53), O(*i*-Pr) (54), O(*t*-Bu) (55), SMe (56), S(*i*-Pr) (57), S(*t*-Bu) (58)*

Im Fall von **57** konnten aus Hexan für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle erhalten werden. Abbildung 3.8 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung im Festkörper, Tabelle 3.1 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

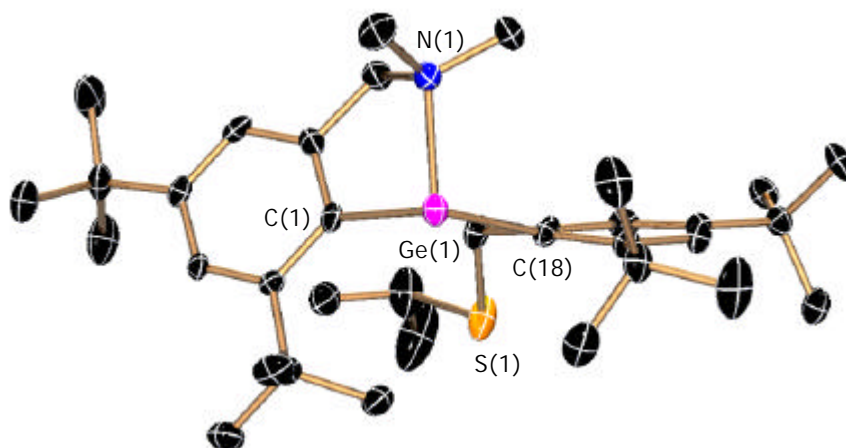


Abb. 3.8: Molekülstruktur von **57** im Festkörper

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **57**

Bindung	Länge [Å]	Winkel	Winkel [°]
Ge(1)-C(1)	2.042(5)	C(1)-Ge(1)-C(18)	111.6(2)
Ge(1)-C(18)	2.088(5)	C(1)-Ge(1)-N(1)	82.45(19)
Ge(1)-N(1)	2.178(4)	C(18)-Ge(1)-N(1)	95.44(19)
Ge(1)-S(1)	4.883		

Im Festkörper liegt das Germaniumatom in Analogie zu den in Kapitel 2 diskutierten Verbindungen des Typs $MamxGeR$ dreifach koordiniert vor. Zu jedem Arylrest besteht eine Ge-C- σ -Bindung, die Amino-Seitenkette des Mamx-Substituenten koordiniert an das Germaniumatom. Alle Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich. Der Ge-N-Bindungsvektor schneidet die C(1)-Ge(1)-C(18)-Bindungsebene nahezu senkrecht, der [*i*-Ptmx]-Rest steht koplanar zu dieser Ebene.

Ein wichtiges Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **57** ist, daß die Seitenkette des [*i*-Ptmx]-Restes nicht an das Germaniumatom koordiniert. Der kürzeste gemessene Ge-S-Abstand beträgt 4.883 Å, was über die Summe der Van-der-Waals-Radien hinausgeht.

NMR-spektroskopischen Untersuchungen an **53-58** zeigen, daß auch in Lösung nur das Stickstoffatom des Mamx-Substituenten an das Zentralatom koordiniert. Die Koordination ist in allen Fällen unter den betrachteten Bedingungen permanent und kann auch nicht bei einer Temperaturerhöhung auf +80 °C gelöst werden.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen somit, daß das Stickstoffatom gegenüber den Lewis-Basen Sauerstoff und Schwefel der stärkere Donor ist. Die Eigenschaften der resultierenden Spezies $MamxGe[Ar(D)]$ sind ausnahmslos auf das System „Mamx“ zurückzuführen.

3.2.3 Monochlorgermanium(II)-Verbindungen des Typs $[Ar(D)]GeCl$

Wie in Kapitel 2 bereits mehrfach erläutert, stellen metallorganische Monochlorgermanium(II)-Verbindungen wichtige Ausgangssubstanzen für die Synthese heteroleptischer Germanium-Spezies dar. Im folgenden soll näher untersucht werden, inwieweit die Donoratome Sauerstoff und Schwefel eine Stabilisierung von Verbindungen des Typs $[Ar(D)]GeCl$ ermöglichen. Darüber hinaus sollen mögliche Auswirkungen des Substitu-

tionsmusters am Heteroatom auf die Stabilität der resultierenden Verbindungen näher betrachtet werden.

Aus diesem Grund wird $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in THF bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Äquivalent der Aryllithium-Verbindungen **B'-G'** umgesetzt. Wie in Abbildung 3.9 verdeutlicht ist, gelingt es nur im Fall der *tert*-Butyl-substituierten Arylreste $[t\text{-Bomx}]\text{Li}$ (**D'**) und $[t\text{-Btmx}]\text{Li}$ (**G'**), die Monochlorgermanium(II)-Verbindungen $[t\text{-Bomx}]\text{GeCl}$ (**59**) und $[t\text{-Btmx}]\text{GeCl}$ (**60**) zu isolieren.

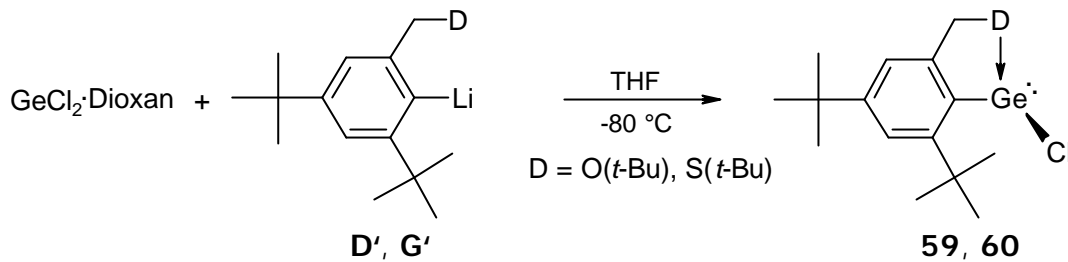


Abb. 3.9: Darstellung von $[t\text{-Bomx}]\text{GeCl}$ (**59**) und $[t\text{-Btmx}]\text{GeCl}$ (**60**)

Die äquimolare Umsetzung der Methyl- und *iso*-Propyl-funktionalisierten Arylreste (**B'**, **C'**, **E'**, **F'**) mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ führt nicht den entsprechenden Germanium(II)-Verbindungen. Stattdessen weisen NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösungen auf die Bildung von nicht näher identifizierbaren Oligo- oder Polymeren hin.

Bei den Verbindungen **59** und **60** handelt es sich um farblose, gegen Atmosphärien sehr empfindliche Feststoffe. Durch Kristallisation aus Hexan konnten für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle erhalten werden. Abbildung 3.10 zeigt die Molekülstrukturen von **59** und **60** im Festkörper, Tabelle 3.2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

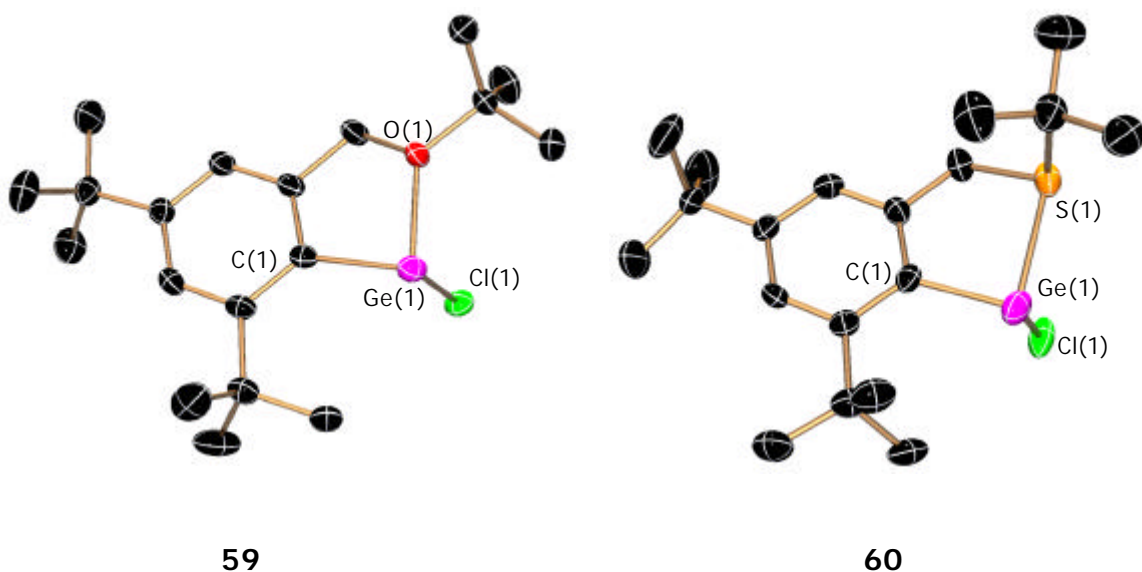


Abb. 3.10: Molekülstrukturen von **59** und **60** im Festkörper

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **59** und **60**

Bindung	Länge [Å]		Winkel	Winkel [°]	
	59	60		59	60
Ge(1)-C(1)	2.009(3)	2.028(4)	C(1)-Ge(1)-Cl(1)	96.29(8)	95.08(13)
Ge(1)-Cl(1)	2.3331(11)	2.3306(16)	C(1)-Ge(1)-O/S(1)	82.04(9)	86.10(14)
Ge(1)-O/S(1)	2.073(2)	2.4473(18)	Cl(1)-Ge(1)-O/S(1)	91.24(17)	86.45(6)

Die Molekülstrukturen weisen viele Gemeinsamkeiten auf. Das Donoratom koordiniert in beiden Fällen an das Germaniumatom, die Heteroatom-Ge-Bindungsvektoren schneiden die durch die Atome C(1)-Ge(1)-Cl(1) aufgespannte Bindungsebenen nahezu senkrecht.

Die Ge-C-Bindungslängen liegen mit 2.009 Å für **59** und 2.028 Å für **60** in dem erwarteten Bereich,⁵ in **60** ist die Bindung gegenüber der in **59** aufgeweitet. Diese größere Bindungslänge ist auf das im Vergleich zu dem kleinen Sauerstoffatom größere Schwefelatom in der Seitenkette zurückzuführen, da bei Koordination des Donors im Fall von **60** ein weniger gespannter Fünfring gebildet wird. Dieses Argument manifestiert sich durch die gefundenen Bindungswinkel am Germaniumatom. Während der C(1)-Ge-O-Bindungswinkel bei 82.04° liegt, findet man bei **60** einen mit 86.10° (C(1)-Ge(1)-S(1)) deutlich größeren Winkel. Die übrigen Bindungswinkel um das Germaniumatom liegen in Übereinstimmung mit den bislang diskutierten Donor-funktionalisierten Germanium(II)-Verbindungen im Bereich eines rechten Winkels.

Die Ge-Cl-Bindungslängen sind mit 2.3331 Å (**59**) und 2.3306 Å (**60**) nahezu äquivalent und mit der gefundenen Bindungslänge in der Stickstoff-funktionalisierten Spezies MamxGeCl (**24**) vergleichbar (2.3283 Å).⁶

Die O-Ge-Bindungslänge in **59** liegt bei 2.073 Å, die entsprechende S-Ge-Länge in **60** beträgt 2.4473 Å. An dieser Stelle würde sich eigentlich ein Vergleich mit anderen koordinativen Germanium(II)-Sauerstoff bzw. -Schwefel-Bindungslängen anbieten. Wie in Kapitel 3.1 jedoch bereits erläutert, sind bislang noch keine vollständig charakterisierten Verbindungen dieses Typs in der Literatur beschrieben worden. Aus diesem Grund soll ein Vergleich der Bindungslängen in Zusammenhang mit der Beschreibung von Diarylgermanium(II)-Verbindungen in Kapitel 3.2.4 erfolgen. An dieser Stelle sei jedoch trotzdem kurz auf eine theoretische Arbeit von Schoeller et al. verwiesen, die sich mit der Koordination von Donormolekülen an die Modellsubstanz GeH₂ beschäftigt.⁷ Die Autoren sagen für die Sauerstoff-Germanium-Bindung in H₂O-GeH₂ eine Län-

ge von 2.278 Å und für die Schwefel-Germanium-Bindung in H₂S-GeH₂ eine Länge von 2.632 Å voraus. Demgegenüber sind die gefundenen Werte für **59** und **60** deutlich kürzer. Allerdings spielt das Substitutionsmuster am Germanium- und am Donoratom eine große Rolle, so daß die berechneten Werte hier sicherlich nur eine grobe Orientierung sein können.

Als weiteres Strukturmerkmal der Verbindungen sind die Winkel um die Heteroatome erwähnenswert. Abbildung 3.13 zeigt Ausschnitte aus den Molekülstrukturen von **59** und **60** im Festkörper, abgebildet sind der durch die Koordination entstehende Fünfring und die Ge-Cl-Bindung. Tabelle 3.3 enthält die zugehörigen Bindungswinkel.

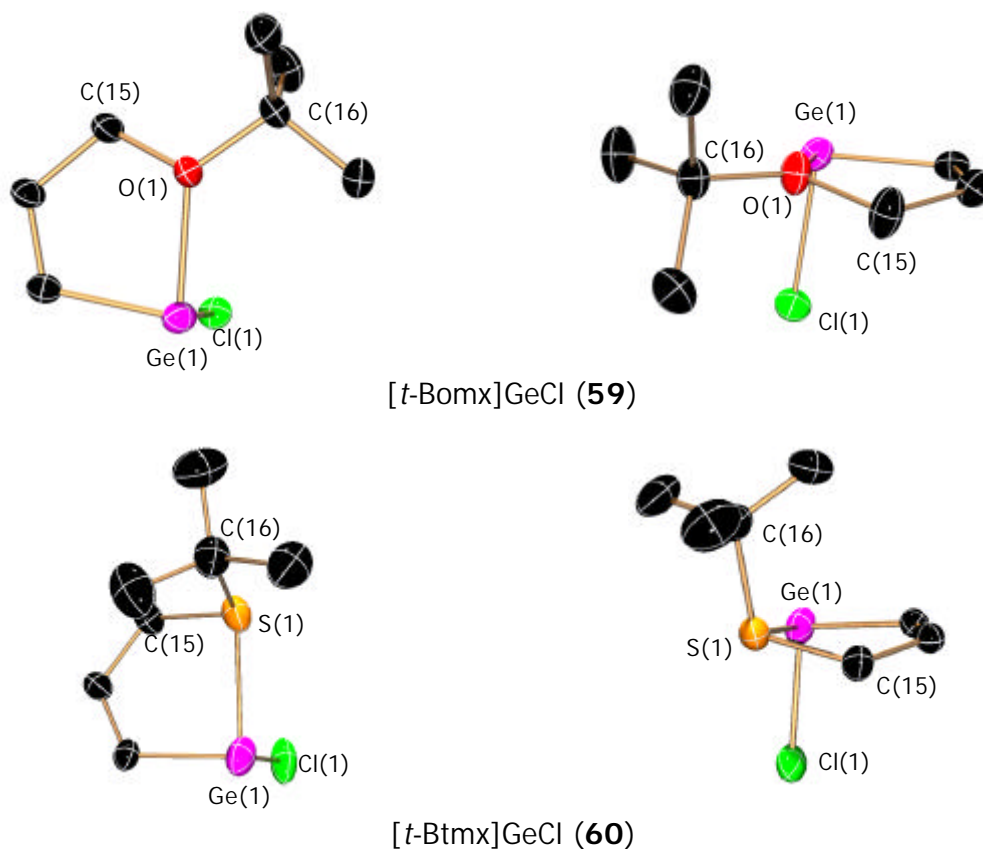


Abb. 3.11: Ausschnitte aus den Molekülstrukturstrukturen von **59** und **60** im Festkörper

Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungswinkel (°) von **59** und **60**

Winkel	Winkel [°] (59)	Winkel	Winkel [°] (60)
C(15)-O(1)-C(16)	116.5(8)	C(15)-S(1)-C(16)	105.5(2)
C(15)-O(1)-Ge(1)	111.9(6)	C(15)-S(1)-Ge(1)	94.96(17)
C(16)-O(1)-Ge(1)	125.9(6)	C(16)-S(1)-Ge(1)	108.75(19)

Es fällt auf, daß die Winkel am Sauerstoff und Schwefel als Folge unterschiedlicher Hybridisierung stark differieren. Um beurteilen zu können, ob durch die Koordination

des Donoratoms an das Germaniumatom ein Hybridisierungswechsel an den Heteroatomen stattgefunden hat, werden die Strukturparameter von **59** und **60** mit nicht koordinierenden, ähnlich substituierten Seitenketten-funktionalisierten Arylresten verglichen. Da keine Festkörperstrukturen der Arylbromide $[t\text{-Bomx}]\text{Br}$ und $[t\text{-Btmx}]\text{Br}$ vorliegen, werden Diarylgermanium(II)-Verbindungen herangezogen, bei denen ein Arylrest bezüglich der Koordination der Seitenkette weitestgehend funktionslos bleibt. Hier bietet sich zum einen die bereits in Kapitel 3.2.2 vorgestellte Schwefel-substituierte Verbindung $\text{MamxGe}[i\text{-Ptmx}]$ (**57**) an. Zum anderen werden aber auch die betreffenden Bindungswinkel von Diarylgermanium(II)-Verbindungen des *tert*-Butoxy-substituierten $[t\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) und des *iso*-propylthio-substituierten $[i\text{-Ptmx}]_2\text{Ge}$ (**65**) in die Diskussion mit einbezogen. Die eigentliche Diskussion dieser Spezies erfolgt im Anschluß in Kapitel 2.3.4.

Im Fall der Lewis-Base Sauerstoff findet man bei der Germanium-Verbindung $[t\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) einen $\text{C}_{\text{Methylen}}\text{-O-C}_{t\text{-Bu}}$ -Bindungswinkel der funktionslosen Ethergruppe von 115° ; somit kann das hier vorliegende Sauerstoffatom unter Berücksichtigung des Raumspruches der *tert*-Butylgruppe näherungsweise als sp^3 -hybridisiert beschrieben werden. Dagegen findet man bei **59** ein trigonal planar koordiniertes Sauerstoffatom. Die Winkelsumme beträgt 358.12° , die Winkel im einzelnen liegen bei 116.0 , 113.97 und 128.15° .

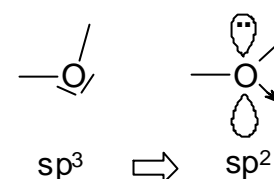


Abb. 3.12:
Umhybridisierung
am Sauerstoff

Das bedeutet, daß im Fall einer Koordination eine Umhybridisierung des Donoratoms zu einem sp^2 -Hybrid stattfindet. Das verbleibende „lone pair“ des Sauerstoffatoms befindet sich in einem p-Orbital (Abb. 3.12). Die gefundenen Abweichungen von den idealen 120° -Winkeln sind auf die Ausbildung des Fünfringes und der daraus vorgegebenen Geometrie zurückzuführen. Die hier vorliegende Bindungssituation ist somit beispielsweise mit der Koordination von Diethylether an Aluminium-Systeme vergleichbar, bei denen der Sauerstoff ebenfalls sp^2 hybridisiert vorliegt.⁸

Beim Schwefel findet man eine deutlich andere Situation vor. Die Winkel in den untersuchten freien, d.h. funktionslosen Thioethern liegen im Fall von **59** bei 98.7° ($\text{C}_{\text{Methylen}}\text{-S-C}_{\text{iso-propyl}}$) und im Fall der homoleptischen Verbindung $[i\text{-Ptmx}]_2\text{Ge}$

(**65**) bei 102.3° . Das heißt, daß bei den nicht koordinierenden Thioethern keine Hybridisierung vorliegt. In Verbindung **60** betragen die Bindungswinkel um das Schwefelatom 94.96° , 105.5° und 108.75° (vgl. Tab. 3.3). Berücksichtigt man die durch die koordinative S-Ge-Bindung hervorgerufene Winkel-Deformationen, so stellt



Abb. 3.13:
Keine Hybridisierung
am Schwefel

man fest, daß auch im Fall einer Koordination das Schwefelatom nicht hybridisiert ist (Abb. 3.13). Im Gegensatz zu dieser Bindungssituation findet man bei der Koordination eines Thioethers an ein Übergangsmetall-Fragment sehr häufig eine verzerrt tetraedrische Geometrie am Schwefelatom, die sich am besten mit einer sp^3 -Hybridisierung am Schwefelatom erklären läßt.⁹

Die NMR-Spektren von **59** und **60** zeigen, daß die Lösungs- und Festkörperstrukturen in Bezug auf die permanente Koordination der Seitenkette übereinstimmen. In Analogie zu den Stickstoff-substituierten Germanium(II)-Spezies des Typs $[Mamx]GeR$ liegt bei **59** und **60** ein Chiralitätszentrum am Germaniumatom vor. Während man bei der Synthese von **59** aufgrund des sp^2 -hybridisierten Sauerstoffatoms zu einem racemischen Gemisch der beiden möglichen Enantiomere gelangt, erhält man bei **60** aufgrund des unhybridisierten Schwefelatoms ein Diastereomergemisch. Letztere kann man im NMR-Spektrum aber nicht unterscheiden, für die *tert*-Butylthio-Gruppe werden jedoch verbreiterte Signale detektiert. Die benzyllischen Wasserstoffatome der Seitenkette sind im Fall einer Koordination unabhängig vom Donoratom diastereotop und zeigen folglich zwei Dubletts im 1H -NMR-Spektrum. Dieses Aufspaltungsmuster wird bei **59** und **60** sowohl bei Raumtemperatur als auch bei $+80\text{ }^\circ\text{C}$ detektiert, ein Zeichen dafür, daß die koordinativen Bindungen auch bei hoher Temperatur nicht gelöst werden.

Die Synthese stabiler Monochlorgermanium(II)-Verbindungen des Typs $[Ar(D)]GeCl$ mit den Lewis-Basen Sauerstoff und Schwefel ist also prinzipiell möglich. Verwendet man als Seitenketten-funktionalisierte Arylreste die *tert*-Butyl-substituierten Systeme $[t\text{-Bomx}]$ (**D**) oder $[t\text{-Btmx}]$ (**G**), so lassen sich die gewünschten Germanium(II)-Spezies isolieren. Der Grund für die Existenz dieser Verbindungen könnte neben dem sterischen Anspruch des *tert*-Butylrestes, der das Germaniumzentrum kinetisch stabilisiert, auch dessen +I-Effekt auf das Heteroatom sein, der zu einer zusätzlichen thermodynamischen Stabilisierung führt. Reduziert man den sterischen Anspruch und damit auch den +I-Effekt durch Verwendung *iso*-Propyl- respektive Methyl-substituierter Systeme, so können keine Germanium(II)-Spezies isoliert werden. Stattdessen erhält man ein nicht näher identifizierbares Produktgemisch aus Oligomeren und Polymeren.

3.2.4 Diarylgermanium(II)-Verbindungen des Typs $[\text{Ar}(\text{D})]_2\text{Ge}$

Im folgenden wird über die Synthese und Eigenschaften homoleptischer Diarylgermanium(II)-Verbindungen berichtet, die in der Arylseitenkette Sauerstoff- und Schwefel-Donoren tragen. Es stellt sich hierbei die Frage, ob Isolierung stabiler Verbindungen bei Anwesenheit von zwei Arylresten auch mit *iso*-Propyl- respektive Methyl-substituierten Donoren möglich ist.

3.2.4.1 Umsetzung von MomxLi mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten MomxLi (**B'**) mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ in THF bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ führt nicht zu der homoleptischen Germanium(II)-Spezies $[\text{Momx}]_2\text{Ge}$. Stattdessen erhält man nach Aufarbeitung die Germanium(IV)-Verbindung **61** als farblosen Feststoff (Abb. 3.14).

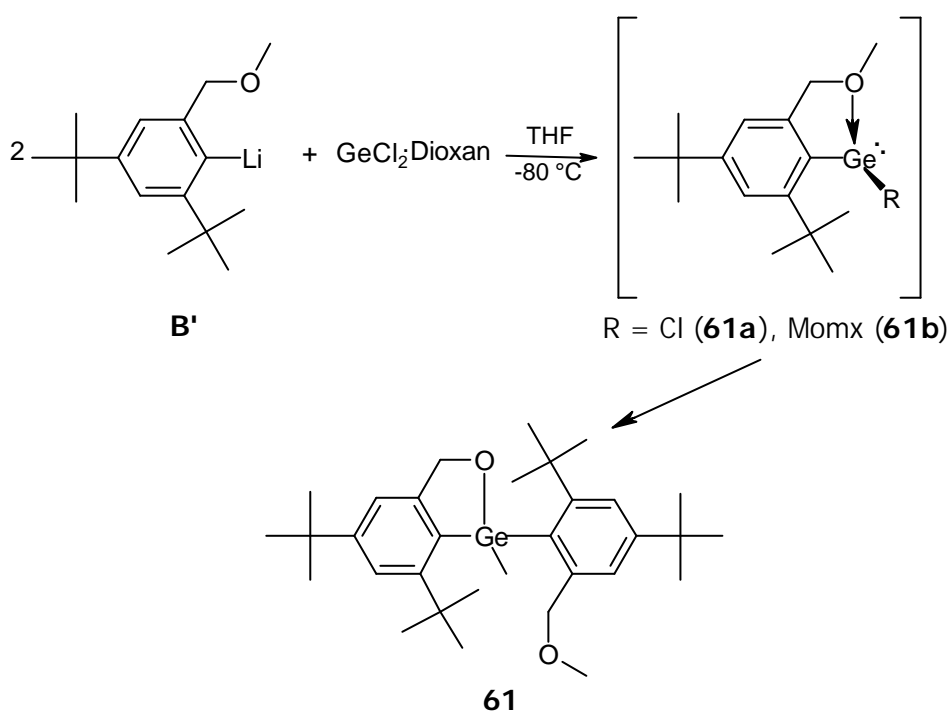


Abb. 3.14: Synthese von **61**

Verbindung **61**, die unter Verwendung der in Kapitel 3.2.1 eingeführten Abkürzungen als $[\text{Momx}]\text{Ge}(\text{Me})[\text{Omx}]$ ($\text{Omx} = \text{Oxymethyl-}m\text{-xylol}$) bezeichnet werden kann, ist das Produkt einer intramolekular stattfindenden oxidativen Addition einer OCH_3 -Gruppe eines Momx -Substituenten an ein Germanium(II)-Zentrum. Es kann jedoch keine Aussage darüber gemacht werden, ob es sich bei der postulierten Germanium(II)-Spezies

um die Monochlorverbindung **61a** oder um die Diarylspezies **61b** handelt. Aufgrund der Reaktionsführung, nach der das GeCl_2 -Dioxan zu dem lithiierten Arylsubstituenten getropft wird, liegt es jedoch nahe, daß es sich bei dem Intermediat um **61b** handelt. Ohne Zweifel ist diese Spezies dann aber so instabil, bzw. die oxidative Addition verläuft so schnell, daß selbst bei niedrigen Temperaturen keine Zwischenprodukte **61a** oder **61b** nachgewiesen werden können.

Durch Kristallisation von **61** aus Hexan erhält man Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Abbildung 3.15 zeigt die Molekülstruktur von **61** im Festkörper, Tabelle 3.4 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

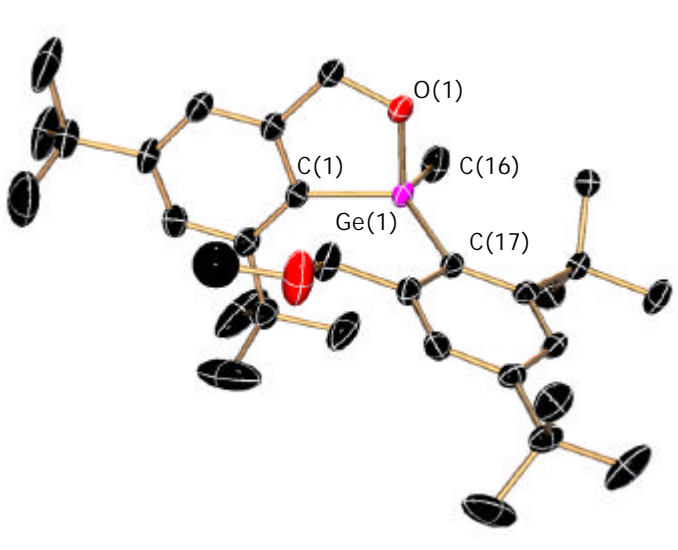


Abb. 3.15: Molekülstruktur von **61** im Festkörper

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **61**

Bindung/Winkel	61	Winkel	61
Ge(1)-O(1)	1.805(2) Å	O(1)-Ge(1)-C(16)	103.93(15)°
C(1)-Ge(1)	1.960(3) Å	O(1)-Ge(1)-C(1)	91.31(11)°
C(16)-Ge(1)	1.959(3) Å	C(16)-Ge(1)-C(1)	103.40(14)°
C(17)-Ge(1)	1.991(3) Å	O(1)-Ge(1)-C(17)	102.63(11)°
C(16)-Ge(1)-C(17)	128.05(14)°	C(1)-Ge(1)-C(17)	119.74(12)°

Das hervorzuhebende Strukturmotiv von **61** ist die Geometrie am Germaniumatom. Dieses ist verzerrt tetraedrisch von den beiden Arylsubstituenten, dem Sauerstoffatom O(1) sowie der Methylgruppe C(16) umgeben. Der O(1)-Ge(1)-C(1)-Bindungswinkel ist mit 91.3° infolge der Ringspannung verkleinert. Dementsprechend sind die übrigen

Winkel vergrößert; die O(1)-Ge-C(16/17)-Bindungswinkel betragen $\sim 103^\circ$. Darüber hinaus weist die Festkörperstruktur von **61** keine Besonderheiten auf.

Als Zwischenbilanz kann festgestellt werden, daß bei Verwendung des Methoxy-funktionalisierten Arylrestes Momx keine Germanium(II)-Spezies isoliert werden kann.

3.2.4.2 $[\text{Ar}(\text{D})]_2\text{Ge}$

Setzt man die Aryllithium-Verbindungen **C'**, **D'**, **E'** und **F'** mit GeCl_2 /Dioxan in THF bei -80°C im Verhältnis 2:1 um, so erhält man die gewünschten homoleptischen Diaryl-germanium(II)-Verbindungen **62-65** (Abb. 3.16).

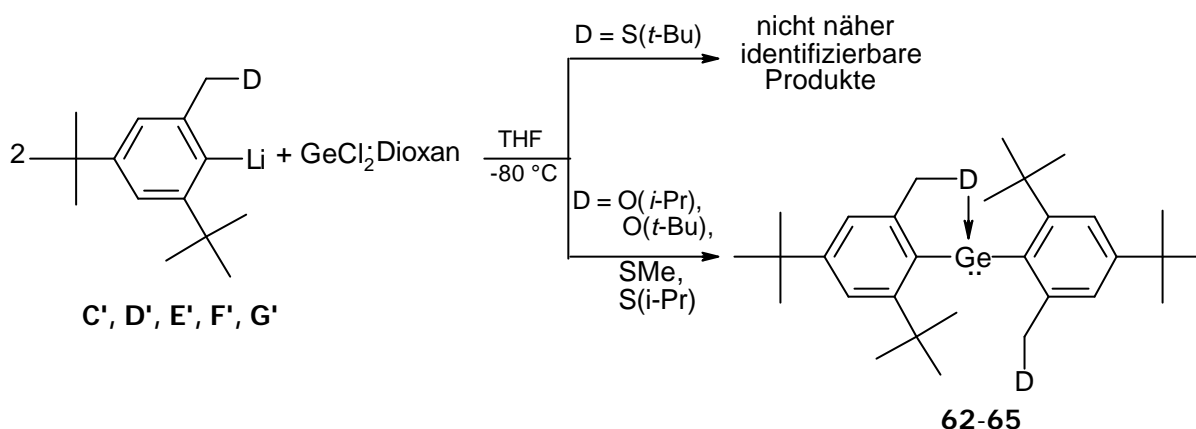
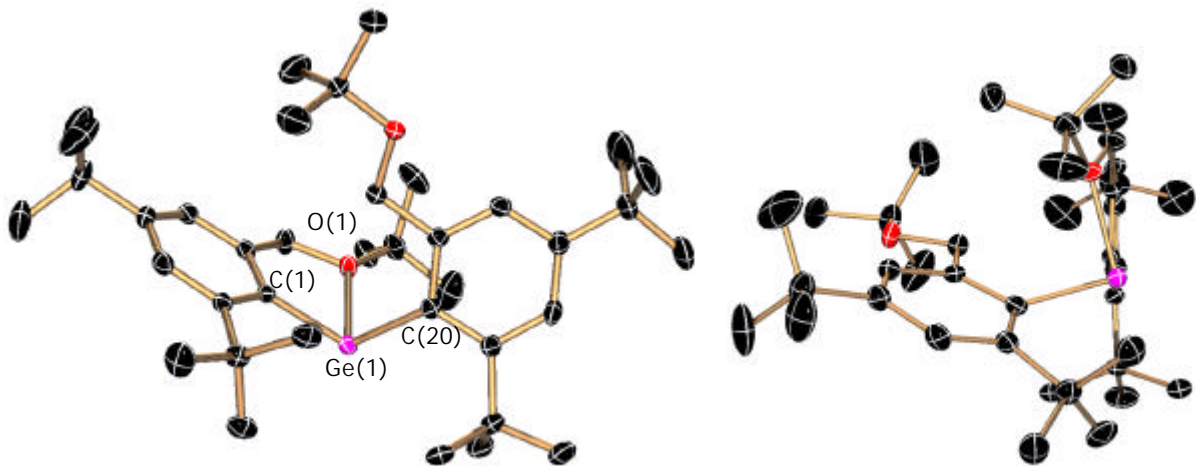
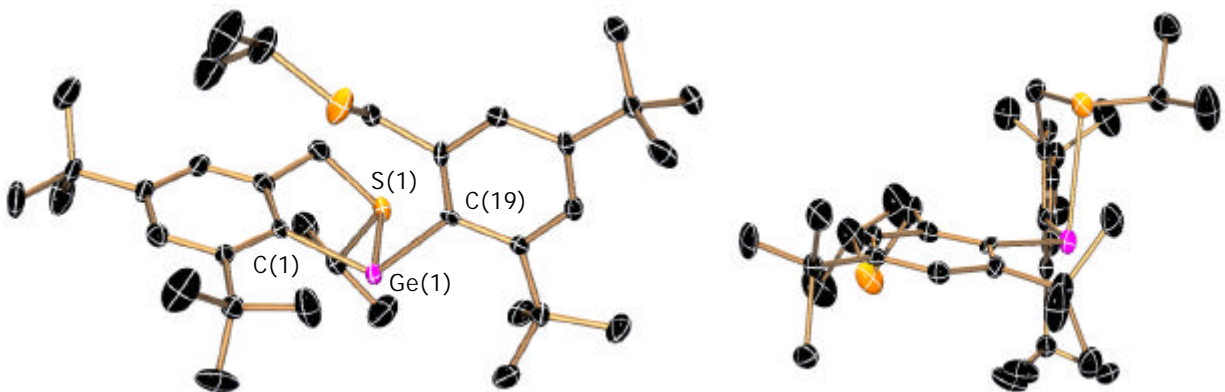


Abb. 3.16: Synthese von **62-65**

$D = O(i\text{-Pr})$ (**62**), $O(t\text{-Bu})$ (**63**), SMe (**64**), $S(i\text{-Pr})$ (**65**)

Bei Verwendung von $[t\text{-Btmx}]\text{Li}$ (**G'**) kann die Diaryl-Spezies nicht isoliert werden; im NMR-Spektrum der Reaktionslösung findet man lediglich Signale für eine Vielzahl von nicht näher identifizierbaren Produkten.

Bei den Verbindungen **62**, **63** und **65** handelt es sich um sehr luftempfindliche hellgelbe analysenreine Feststoffe. Die Isolierung von **64** als Reinstoff gelingt nicht. Von $[t\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) und $[i\text{Ptmx}]_2\text{Ge}$ (**65**) konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Abbildung 3.17 zeigt die Molekülstrukturen der Verbindungen im Festkörper aus jeweils zwei unterschiedlichen Perspektiven, Tabelle 3.5 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

[*t*-Bomx]₂Ge (**63**)[*i*-Ptmx]₂Ge (**65**)**Abb. 3.17:** Molekülstrukturen von **63** und **65** im Festkörper**Tabelle 3.5:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **63** und **65**

Bindung	Länge [Å]	Winkel	Winkel [°]
	63		63
Ge(1)-O(1)	2.189(3)	C(1)-Ge(1)-C(20)	109.13(14)
Ge(1)-C(1)	2.041(4)	C(1)-Ge(1)-O(1)	80.32(12)
Ge(1)-C(20)	2.058(4)	C(20)-Ge(1)-S(1)	91.52(12)
	65		65
Ge(1)-S(1)	2.5113(14)	C(1)-Ge(1)-C(19)	111.17(18)
Ge(1)-C(1)	2.051(4)	C(1)-Ge(1)-S(1)	85.08(13)
Ge(1)-C(19)	2.087(4)	C(19)-Ge(1)-S(1)	94.15(12)

In beiden Verbindungen koordiniert im Festkörper eine der Donor-funktionalisierten Seitenketten an das Germaniumatom. Die zweite bleibt bezüglich einer möglichen Koordination funktionslos, weshalb die Strukturen mit denen der Monohalogengermanium(II)-Spezies $[t\text{-Bomx}]\text{GeCl}$ (**59**) und $[t\text{-Btmx}]\text{GeCl}$ (**60**) verglichen werden können. Betrachtet man die Seitenansichten der Molekülstrukturen, so stellt man fest, daß das Germaniumatom in **63** mit den Kohlenstoffatomen des koordinierenden Arylsubstituenten in einer Ebene liegt, während es bei **65** um 0.64 Å oder 17.6° aus dieser abweicht. Die Gründe für diese bei **65** gefundene Deformation sind vermutlich auf die sterischen Eigenschaften des zweiten Arylsubstituenten zurückzuführen, da eine derartige Abknickung des Germaniumatoms bei der Monochlor-Verbindung **60** nicht beobachtet wird. Die D² Ge-Bindungslängen sind mit 2.189 Å (**63**) und 2.5113 Å (**65**) gegenüber denen in **59** respektive **60** jeweils um ca. 0.1 Å verlängert. Diese Bindungsaufweitung bei Substitution des Chloridions gegen organische Substituenten ist jedoch nicht ungewöhnlich. Sie tritt ebenfalls bei den schon in Kapitel 2 ausführlich diskutierten Stickstoff-funktionalisierten Germanium(II)-Verbindungen auf. Aufgrund des sterischen Anspruchs der zweiten Arylreste sind die C-Ge-C-Bindungswinkel mit 109.13° (**63**) bzw. 111.17° (**65**) weit größer als die C-Ge-Cl-Winkel in **59** und **60**, wo ein nahezu ideal rechter Winkel beobachtet wird. Wie bereits erwähnt, haben die beiden Arylreste inäquivalente Funktionen. Dieser Befund spiegelt sich in den unterschiedlichen C-Ge-Bindungslängen wider. Die Ge-C-Bindungen der koordinierenden Arylreste sind um 0.015 und 0.026 Å kürzer als die der nicht koordinierenden. Die Bindungswinkel an den Donoratomen sind mit denen in den Monochlor-Verbindungen vergleichbar; wie bei den Monochlorspezies **59** und **60** findet man auch bei den Diarylgermanium(II)-Verbindungen die bereits in Kapitel 3.2.3 diskutierten unterschiedlichen Hybridisierungen am Donoratom.

Theoretische Betrachtungen

In einer 1997 erschienenen theoretischen Arbeit von Schoeller et al. wurde die Addukt-Bildung der Carbenanaloge SiH_2 , GeH_2 und SnH_2 mit Lewis-Basen des Typs DH_3 (NH_3 , PH_3 , AsH_3 , BiH_3) und DH_2 (OH_2 , SH_2 , SeH_2 , TeH_2) untersucht.⁷ Die Ergebnisse der

durchgeführten *ab initio* Rechnungen an den Systemen $\text{DH}_3\text{-GeH}_2$ und $\text{DH}_2\text{-GeH}_2$ sind in Tabelle 3.6 zusammengefaßt.ⁱⁱ

Tabelle 3.6: Bindungsenergien (negativ, in kJ/mol) sowie Löwdin-Bindungsordnungen für die Addukt-Bildung an GeH_2 ($^1\text{A}_1$ Grundzustand); ^[a] $\text{M1}=\text{MP2}/\text{CEP-31g}(2\text{d},1\text{p})$; ^[b] $\text{M3}=\text{M1}+\text{zero point vibrational energy (ZEP) correction}$; ^[c] Löwdin Populationen, Bindungsordnung auf M1 level; ^[d] $\text{M2}=\text{MP2}(\text{fc})/6-31++\text{g}(\text{d},\text{p})$; ^[e] Löwdin Populationen, Bindungsordnung auf M2 level;¹⁰

GeH ₂ -Addukt	M1 ^[a]	M3 ^[b]	BO ^[c]	M2 ^[d]	BO ^[e]
H ₃ N-GeH ₂	104.2	87.5	0.310	115.27	0.350
H ₂ O-GeH ₂	62.8	48.1	0.150	66.27	0.205
H ₂ S-GeH ₂	56.9	43.1	0.353	65.25	0.439

Die N-Ge-Bindungsenergie beträgt – je nach Rechenmethode – 87.45, 104.18 oder 115.27 kJ/mol. Die Energie der O-Ge-Bindung ist kleiner, sie beträgt noch 48.11, 62.76 bzw. 66.27 kJ/mol, und die S-Ge-Bindung hat nur noch eine Energie von 43.10 respektive 56.9 oder 62.25 kJ/mol.

Betrachtet man die nach Löwdin berechneten Bindungsordnungen (BO), so stellt man fest, daß die S-Ge-BO am größten und die O-Ge-BO am kleinsten ist.

Beim Vergleich von Bindungsordnungen und Bindungsenergien in Abhängigkeit vom Donoratom liegen also auf den ersten Blick gegenläufige Trends vor. Während die Stärke der Donor-Akzeptor-Bindungen unter Berücksichtigung der Bindungsenergien in der Reihenfolge Stickstoff > Sauerstoff > Schwefel abnimmt, findet man bei Betrachtung der Bindungsordnungen die Reihenfolge Schwefel > Stickstoff > Sauerstoff.

Es stellt sich nun die Frage, wie man die hier vorliegenden Verläufe am besten beschreiben und erklären kann. Ein wichtiges Ergebnis der von Schoeller et al. durchgeführten Arbeiten ist, daß hohe Bindungsenergien nicht unmittelbar mit einer hohen Bindungsordnung korrelieren, bzw. die Größe der Bindungsordnung allein nichts über die Art und Stärke der vorliegenden Donor-Akzeptor-Wechselwirkung aussagt.

Schoeller et al. kommen zu folgender Beschreibung der Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in Basen-stabilisierten Germanium(II)-Systemen:

ⁱⁱ Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Werte für die PH_3^- , AsH_3^- , SbH_3^- , BiH_3^- sowie SeH_2^- und TeH_2^- -Addukte hier nicht aufgeführt.

Stark elektronegative Elemente wie Stickstoff und Sauerstoff transferieren nur wenig Elektronendichte zum Germaniumatom, was mit vergleichsweise kleinen Bindungsordnungen einhergeht; die resultierenden Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen sind elektrostatischer Natur. Daß es sich trotz verhältnismäßig niedriger Bindungsordnungen dennoch um sehr starke Kräfte handelt, zeigen die berechneten hohen Bindungsenergien. Im Fall der weicheren Lewis-Base Schwefel wird mehr Elektronendichte zum niedervalenten Metallzentrum übertragen, die Bindungsordnung steigt.

Diese Beschreibung der Verhältnisse in Donor-stabilisierten Germanium(II)-Verbindungen wird durch die Betrachtung der Ladungsdichte-Verteilung in den entsprechenden Systemen gestützt.¹⁰ Wie Tabelle 3.7 verdeutlicht, wird im Fall der harten Donoren Stickstoff und Sauerstoff die Ladungsdichte am Germaniumatom nur geringfügig herabgesetzt, während im Fall der weichen Donoren wesentlich mehr Elektronendichte zum Germaniumatom transferiert wird.

Tabelle 3.7: Ladungsdichten an GeH_2 sowie für die Adduktbildung an GeH_2

Verbindung	Ladungsdichte am Ge	Ladungsdichte am Donor
GeH_2	0.612	-----
$\text{H}_3\text{N-GeH}_2$	0.329	-1.067
$\text{H}_2\text{O-GeH}_2$	0.452	-0.940
$\text{H}_2\text{S-GeH}_2$	0.265	-0.081

Vor diesem Hintergrund ist es nun interessant zu überprüfen, ob sich die oben beschriebenen auf theoretische Berechnungen zurückgehenden energetischen Verhältnisse durch NMR-spektroskopische Untersuchungen an den synthetisierten Diarylgermanium(II)-Verbindungen **62-65** verifizieren lassen. Um auch Vergleiche mit der Stickstoff-substituierten Spezies $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**) ziehen zu können, wurde diese Verbindung in die Untersuchungen mit einbezogen.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Bei den untersuchten Diarylgermanium(II)-Verbindungen $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**), $[\textit{i}\text{-Pomx}]_2\text{Ge}$ (**62**), $[\textit{t}\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**), $[\text{Mtmx}]_2\text{Ge}$ (**64**) und $[\textit{i}\text{-Ptmx}]_2\text{Ge}$ (**65**) koordiniert in Lösung bei Raumtemperatur eine Seitenkette an das Germaniumatom. Die Koordina-

tion ist im Gegensatz zu den untersuchten Festkörperstrukturen nicht permanent. Bei Raumtemperatur tauschen die koordinierenden und die freien Donor-funktionalisierten Seitenketten ihre Plätze. Abbildung 3.18 verdeutlicht diese als „Flip-Flop“-Mechanismus bezeichnete Moleküldynamik.

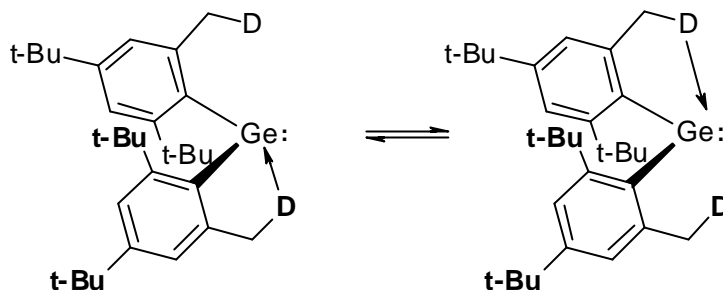


Abb. 3.18: „Flip-Flop“-Mechanismus

$D = N(Me)_2$ (**25**), $O(i-Pr)$ (**62**), $O(t-Bu)$ (**63**), SMe (**64**), $S(i-Pr)$ (**65**)

Im Fall von **62-65** verläuft der Koordinationswechsel bei Raumtemperatur so schnell, daß auf der NMR-Zeitskala nicht mehr zwischen koordinierender und freier Seitenkette unterschieden werden kann. Bei $[Mamx]_2Ge$ (**25**) findet man dagegen bei Raumtemperatur eine eingeschränkte Moleküldynamik und daraus resultierend stark verbreiterte Signale. Erst bei einer Temperaturerhöhung fallen auch hier die Signale für die beiden Arylreste zusammen.

Bei tiefen Temperaturen kann man die Moleküldynamik „einfrieren“, man beobachtet dann die permanente Koordination eines Donoratoms. Die resultierenden NMR-Spektren zeigen getrennte Signale für die beiden an das Germaniumzentrum gebundene Arylreste. Anhand der Koaleszenz-Temperaturen können die Gibbs'schen Freien Enthalpien G^\ddagger für die Dynamik bestimmt werden (Tabelle 3.8).¹¹

Tabelle 3.8: Ergebnis der Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen an **25**, **62-65**

	$D=N(Me)_2$	$D=OR$		$D=SR$	
$[Ar(D)]_2Ge$	$[Mamx]_2Ge$ (25)	$[i-Pomx]_2Ge$ (62)	$[t-Bomx]_2Ge$ (63)	$[Mtmx]_2Ge$ (64)	$[i-Ptmx]_2Ge$ (65)
G^\ddagger (kJ/mol)	53	43	47	37	< 37

Es zeigt sich, daß die berechneten Gibbs-Enthalpien in Analogie zu den von Schoeller berechneten Bindungsenergien in der Reihenfolge Stickstoff > Sauerstoff > Schwefel abnehmen. Es erfordert also mehr Energie, eine Stickstoff-Germanium- als eine Sauerstoff- oder Schwefel-Germanium-Bindung zu lösen. Dieses Resultat wird durch die in

Kapitel 3.2.2 beschriebenen Untersuchungen an den heteroleptischen Diarylen Mamx-Ge[Ar(D)] (**53-58**) gestützt, bei denen ausnahmslos eine Stickstoff-Koordination beobachtet wird.

3.2.5 Fazit

Die Synthese intramolekular Donor-stabilsierter Germanium(II)-Verbindungen mit anderen Donoren als Stickstoff ist prinzipiell möglich. Es können Sauerstoff- und Schwefelfunktionalisierte Spezies mit unterschiedlichem Substitutionsmuster am Donoratom dargestellt werden:

- **MamxGe[Ar(D)]** : Mit sämtlichen Substituenten (**B-G**) lassen sich die gewünschten Verbindungen **53-58** darstellen. Die Eigenschaften der Systeme werden von dem Mamx-Rest dominiert, der jeweils angeknüpfte zweite Donorfunktionalisierte Arylrest bleibt weitgehend funktionslos.
- **$[\text{Ar(D)]GeCl}$** : Die Verwendung der *tert*-Butoxy- bzw. *tert*-Butylthio-substituierten Arylreste **D** und **G** führt zu den stabilen Verbindungen **59** und **60**. In allen anderen Fällen können keine Germanium(II)-Spezies nachgewiesen werden. Die thermodynamische Stabilisierung des Germaniumatoms durch die Donoren Sauerstoff und Schwefel alleine ist offensichtlich nicht ausreichend, um beständige Monochlorgermanium-Verbindungen zu isolieren. Erst die zusätzliche kinetische Stabilisierung durch die *tert*-Butylgruppen (evtl. kombiniert mit einem erhöhten +I-Effekt) führt zu stabilen Systemen.
- **$[\text{Ar(D)}]_2\text{Ge}$** : In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster am Donoratom lassen sich verschiedene homoleptische Germanium(II)-Verbindungen darstellen. So handelt es sich bei den *iso*-propylfunktionalisierten Diaryle **62** und **65** um bei Raumtemperatur stabile Verbindungen. Während es im Fall der Methoxy-substituierten Spezies zu einer intramolekularen oxidativen Addition unter Ausbildung der Ge(IV)-Spezies **61** kommt, ist die analoge Schwefel-Germanium(II)-Verbindung (**64**) stabil. Im Gegensatz dazu läßt sich die *tert*-Butoxy-Spezies **63** darstellen, das Schwefel-Analogon aber nicht.

Die Ursachen für die in diesem Kapitel beschriebenen Phänomene sind sehr komplexer Natur. Es wird klar, daß sowohl das Donoratom selbst wie auch das Substitutionsmuster unterschiedliche Einflüsse auf die Stabilität niedervalenter Germanium-Verbindungen haben.

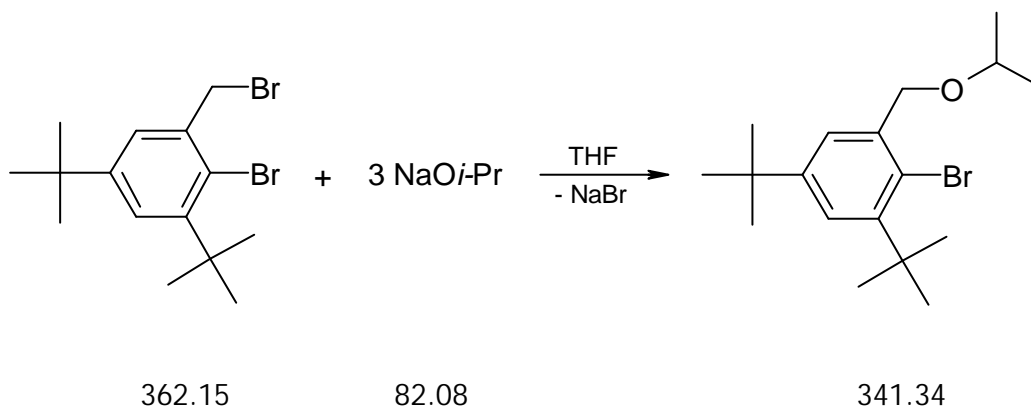
3.3 Experimenteller Teil

2-Brom-3,5-di-*t*-butylbenzylbromid und MomxBr wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.¹² Alle weiteren Chemikalien sind kommerziell erhältlich.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [*i*-Pomx]Br (C) und [*t*-Bomx]Br (D):

Eine Lösung aus 19.29 g (53.3 mmol) 2-Brom-3,5-di-*t*-butylbenzylbromid in 80 ml THF wird langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension aus 160.00 mmol des entsprechenden Alkoxides (NaO*i*Pr, KO*t*-Bu) in 40 ml THF getropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf RT erwärmt und weitere 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird mit 350 ml Wasser hydrolysiert und mit Diethylether (3 x 200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Durch Umkondensation des Rückstandes erhält man **C** und **D** als farblose Öle.

Darstellung von [*i*-Pomx]Br(C):



Ausbeute: 14.74 g (43.17 mmol, 81 %).

Kondensations-Pkt.: 90 °C, 0.01 mbar.

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 1.12 (d, ³J_{HH} = 6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.27, 1.57 (2s, 9H, C(CH₃)₃), 3.48 (sept, ³J_{HH} = 6 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 4.64 (s, 2H, -CH₂-), 7.51, 7.73 (2d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, Aryl-H).

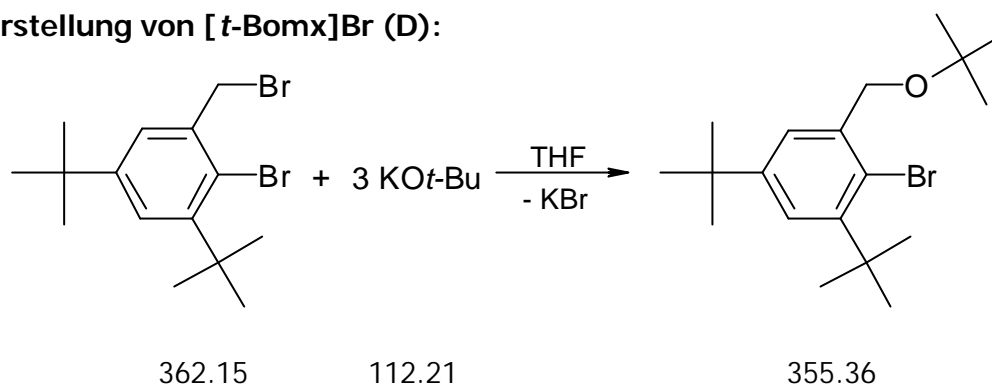
¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 22.3 (CH(CH₃)₂), 30.3, 31.4 (C(CH₃)₃), 34.9, 37.4 (C(CH₃)₃), 71.4 (-CH₂-), 71.8 (CH(CH₃)₂), 124.0, 142.1 (*tert*-Aryl-C), 120.3, 140.6, 147.1, 149.6 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 360 (59, $M+\text{NH}_4^+$), 298 (100, $M^+-(i\text{Pr})$), 283, 42, $M^+-(t\text{-Bu})$).

C₁₈H₂₉OBr (341.34) Ber.: C 63.33 H 8.56

Gef.: C 62.90 H 8.43

Darstellung von [t-Bomx]Br (D):



Ausbeute: 14.96 g (42.11 mmol, 79 %).

Kondensations-Pkt.: 95 °C, 0.01 mbar.

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 1.17, 1.29, 1.58 (3s, 9H, C(CH₃)₃), 4.66 (s, 2H, -CH₂-), 7.51, 7.83 (2d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, ArylH).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 27.7, 30.3, 31.4 (C(CH₃)₃), 34.9, 37.5, 73.4 (C(CH₃)₃), 65.4 (-CH₂-), 120.3 (*quart*-Aryl-C), 123.9, 124.3 (*tert*-Aryl-C), 141.1, 147.1, 149.6 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 372 (15, $M+\text{NH}_4^+$), 356 (14, M^+), 298 (100, $M^+-(t\text{-Bu})$), 219 (54, $M^+-(t\text{-Bu})-\text{Br}$).

C₁₉H₃₁OBr (355.36): Ber.: C 64.21 H 8.79

Gef.: C 64.26 H 8.93

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Mtmx]Br (E), [i-Ptmx]Br (F) und [t-Btmx]Br (G):

Eine Lösung aus 19.29 g (53.3 mmol) 2-Brom-3,5-di-*t*-butylbenzylbromid in 80 ml THF wird langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension aus 160.00 mmol des entsprechenden Thiolates (NaSMe, NaS*i*Pr, NaS*t*-Bu) in 40 ml THF getropft. Das Reaktions-

Durch Umkondensieren des Rückstandes bei 140 °C im Vakuum erhält **F** als farbloses Öl.

Ausbeute: 14.77 g (41.34 mmol, 78 %).

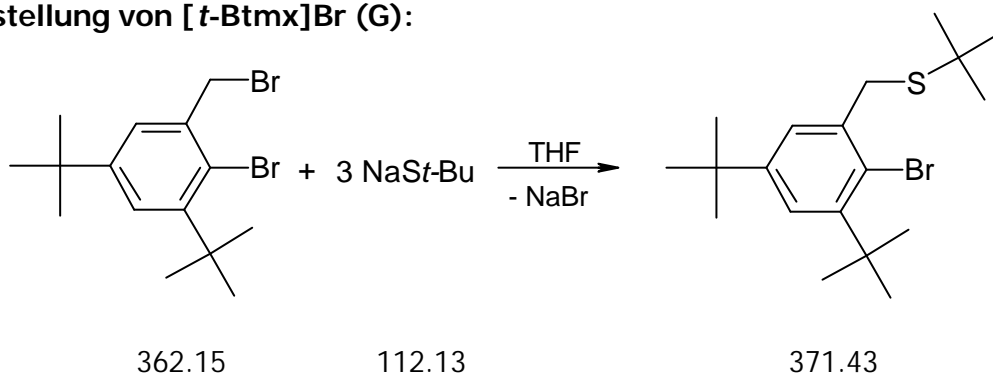
¹H-NMR (C₆D₆): delta = 1.14 (d, ³J_{HH} = 7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.23, 1.53 (2s, 9H, C(CH₃)₃), 2.75 (sept, ³J_{HH} = 7 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 3.93 (s, 2H, -CH₂-), 7.39, 7.45 (2d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, Aryl-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 23.5 (CH(CH₃)₂), 30.3, 31.1 (C(CH₃)₃), 34.7, 37.6 (C(CH₃)₃), 35.4 (CH(CH₃)₂), 38.1 (-CH₂-), 124.2, 126.4 (*tert*-Aryl-C), 122.7, 140.2, 148.2, 149.4 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI; *m/z* (I_{rel})): 358 (25, M⁺), 277 (100, M⁺-HBr).

C₁₈H₂₉SBr (357.39)	Ber.: C 60.49	H 8.18	S 8.97
	Gef.: C 60.44	H 8.28	S 8.59

Darstellung von [*t*-Btmx]Br (**G**):



Durch Umkondensieren des Rückstandes bei 140 °C im Vakuum erhält **G** als farbloses Öl.

Ausbeute: 14.76 g (39.75 mmol, 75 %).

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 1.22, 1.27, 1.54 (3s, 9H, C(CH₃)₃), 4.00 (s, 2H, -CH₂-), 7.45, 7.50 (2d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, Aryl-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 30.3, 31.3, 31.7 (C(CH₃)₃), 30.9, 37.6, 42.7 (C(CH₃)₃), 36.1 (-CH₂-), 124.2, 126.8 (*tert*-Aryl-C), 122.7, 133.9, 148.1, 149.6 (*quart*-Aryl-C).

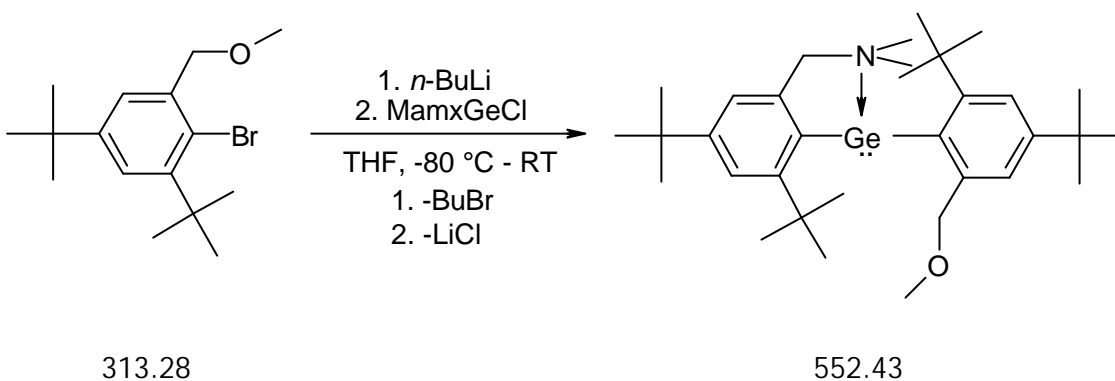
MS (CI; *m/z* (I_{rel})): 371 (100, M⁺-H), 316 (7, M⁺-(*t*-Bu)+H).

C₁₉H₃₁SBr (371.43)	Ber.: C 61.44	H 8.41
	Gef.: C 61.55	H 8.32

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Germanium(II)-Verbindungen des Typs MamxGe[Ar(D)] (D=OMe (53), Oi-Pr (54), Ot-Bu (55), SMe (56), Si-Pr (57), St-Bu (58)):

Eine Lösung des entsprechenden Arylbromids [Ar(D)]Br (**B-G**) in THF wird bei -80 °C mit einem Äquivalent *n*-BuLi versetzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von 1 Äquiv. MamxGeCl (**25**) in THF getropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert mit Hexan. Kühlen des Filtrates auf -30 °C liefert **53-58** als hellgelbe Feststoffe.

Darstellung von [Mamx]Ge[Momx] (53):



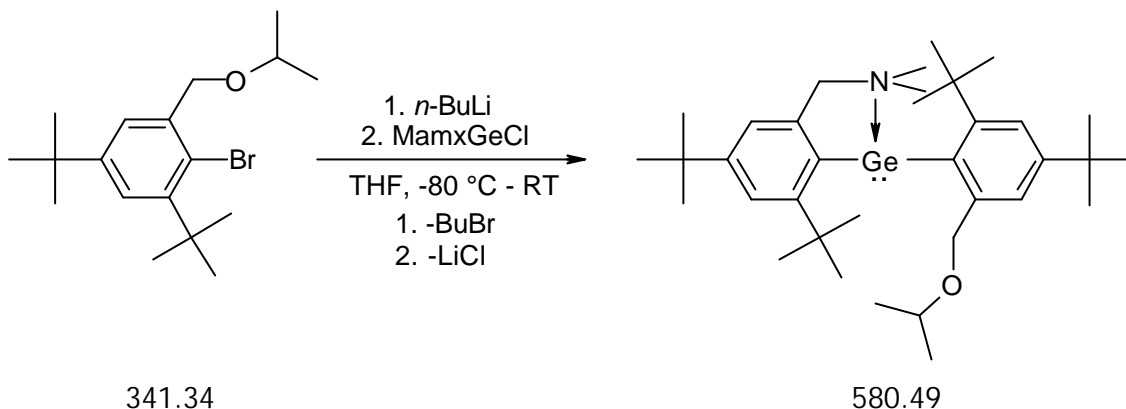
Die Umsetzung erfolgt mit 0.91 g (2.90 mmol) **B** in 10 ml THF und 1.03 g (2.90 mmol) **24** in 10 ml THF.

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 1.35, 1.37, 1.66, 2.00 (4s, 9H, C(CH₃)₃), 1.42, 1.94 (2s, 3H, N(CH₃)₂), 2.75 (s, 3H, OCH₃), 2.91, 4.56 (2d, ²J_{HH} = 14 Hz, 1H, -CH₂-N), 3.95, 4.68 (2d, ²J_{HH} = 10 Hz, 1H, -CH₂-O), 7.03, 7.52, 7.63, 7.77 (4s, 1H, ArylH).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 31.6, 31.7, 32.3, 35.0 (C(CH₃)₃), 34.8, 34.9, 37.6, 39.6 (C(CH₃)₃), 46.7, 48.8 (N(CH₃)₂), 57.8 (OCH₃), 70.2 (-CH₂-N), 76.3 (-CH₂-O), 118.7, 121.6, 123.2, 123.6 (*tert*-Aryl-C), 138.5, 142.2, 149.3, 149.6, 151.4, 155.3, 157.9, 159.2 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI; *m/z* (I_{rel})): 553 (67, M⁺), 522 (13, M⁺-(OCH₃)), 320 (100, MamxGe⁺), 307 (7, MomxGe⁺).

C₃₃H₅₃NOGe (552.43)¹³

Darstellung von [Mamx]Ge[*i*-Pomx] (54):

Die Umsetzung von 1.11 g (3.25 mmol) **C** in 12 ml THF mit 1.15 g (3.25 mmol) **24** in 10 ml THF liefert 1.17 g (2.01 mmol, 62 %) **54** als gelben Feststoff.

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 0.89, 0.99 (2d, ³J_{HH} = 6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.38, 1.39, 1.65, 2.01 (4s, 9H, C(CH₃)₃), 1.45, 1.94 (2s, 3H, N(CH₃)₂), 2.99 (sept, ³J_{HH} = 6 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 2.91, 4.43 (2d, ²J_{HH} = 14 Hz, 1H, -CH₂-N), 4.18, 4.71 (2d, ²J_{HH} = 11 Hz, 1H, -CH₂-O), 7.01, 7.51 (2s, 1H, Aryl-H), 7.73, 7.77 (2d, ⁴J_{HH} = 1 Hz, 1H, Aryl-H).

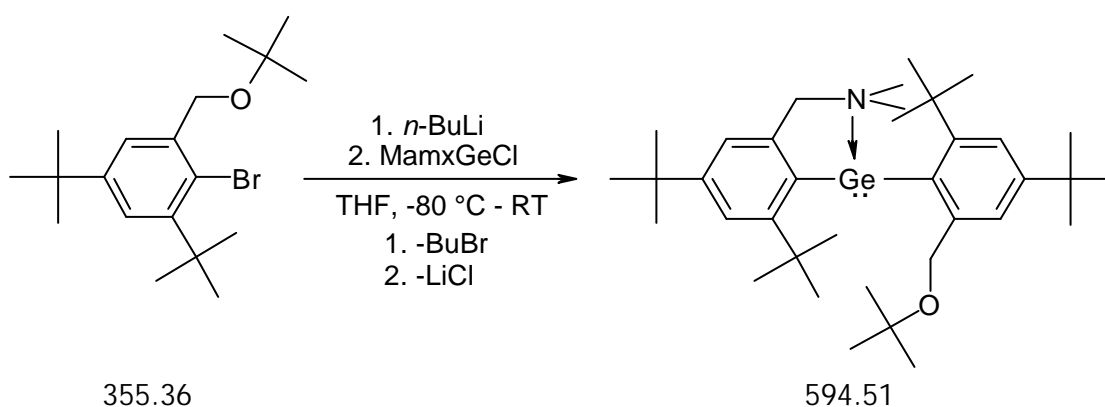
¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 22.1, 22.7 (CH(CH₃)₂), 31.6, 31.7, 32.3, 35.1 (C(CH₃)₃), 34.7, 34.8, 37.6, 39.6 (C(CH₃)₃), 46.9, 48.9 (N(CH₃)₂), 70.3, 72.0 (-CH₂-), 71.2 (OCH(CH₃)₂), 118.9, 121.9, 122.4, 122.9 (*tert*-Aryl-C), 141.6, 147.0, 149.0, 149.5, 150.6, 155.2, 158.6, 158.9 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI; *m/z* (I_{rel})): 581 (74, M⁺), 538 (14, M⁺-(CH(CH₃)₂)), 320 (66, MamxGe⁺).

C₃₅H₅₇NOGe (580.49)

Ber.: C 72.41 H 9.89 N 2.41

Gef.: C 72.10 H 9.81 N 2.46

Darstellung von [Mamx]Ge[*t*-Bomx] (55):

Die Umsetzung von 1.20 g (3.37 mmol) **D** in 10 ml THF mit 1.20 g (3.37 mmol) **24** in 10 ml THF liefert 1.17 g (2.01 mmol, 62 %) **55** als gelben Feststoff.

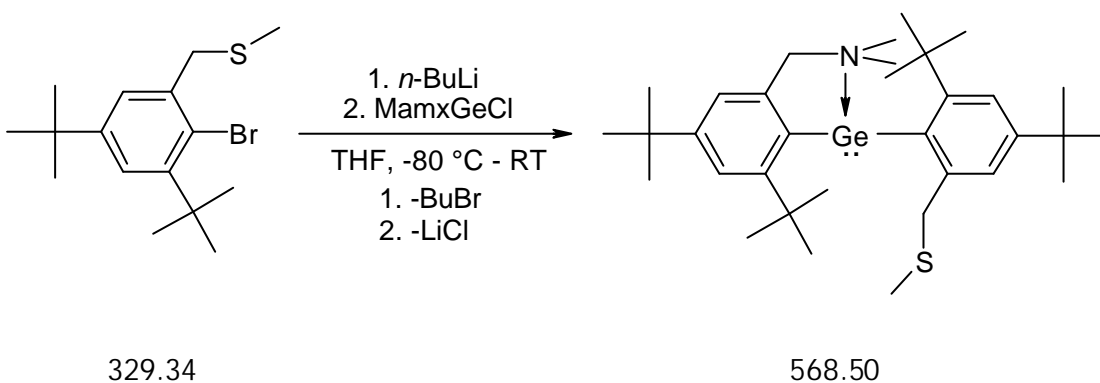
¹H-NMR (C₆D₆): delta = 0.93, 1.38, 1.41, 1.63, 2.01 (5s, 9H, C(CH₃)₃), 1.46, 1.93 (2s, 3H, N(CH₃)₂), 2.92, 4.42 (2d, ²J_{HH} = 14 Hz, 1H, -CH₂-N), 4.15, 4.61 (2d, ²J_{HH} = 11 Hz, 1H, -CH₂-O), 7.01, 7.51 (2d, ⁴J_{HH} = 1 Hz, 1H, Aryl-H), 7.73, 7.75 (2d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, Aryl-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 27.7, 31.6, 31.7, 32.3, 35.1 (C(CH₃)₃), 34.7, 34.9, 37.6, 39.6 (C(CH₃)₃), 47.0, 49.0 (N(CH₃)₂), 70.3, 72.0 (-CH₂-), 72.3 (C(CH₃)₃), 119.0, 121.9, 122.0, 122.6 (tert-Aryl-C), 141.5, 147.5, 148.7, 149.4, 150.5, 155.2, 158.7, 158.8 (quart-Aryl-C).

MS (Cl; *m/z* (I_{rel})): 596 (24, M⁺ + H), 538 (7, M⁺ - (C(CH₃)₃)), 320 (100, MamxGe⁺).

C₃₆H₅₉NOGe (594.51)	Ber.: C 72.73	H 10.00	N 2.35
	Gef.: C 72.06	H 9.81	N 2.36

Darstellung von [Mamx]Ge[Mtmx] (**56**):



Die Umsetzung von 1.30 g (3.95 mmol) **E** in 15 ml THF mit 1.40 g (3.95 mmol) **24** in 15 ml THF liefert 1.08 g (1.90 mmol, 48 %) **56** als gelben Feststoff.

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 1.35, 1.36, 1.65, 1.99 (4s, 9H, C(CH₃)₃), 1.49 (s, 3H, SCH₃), 1.53, 1.96 (2s, 3H, N(CH₃)₂), 2.99, 4.54 (2d, ²J_{HH} = 14 Hz, 1H, -CH₂-N), 3.81, 4.02 (2d, ²J_{HH} = 11 Hz, 1H, -CH₂-S), 7.03, 7.51 (2d, ⁴J_{HH} = 1 Hz, 1H, Aryl-H), 7.64, 7.72 (2d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, Aryl-H).

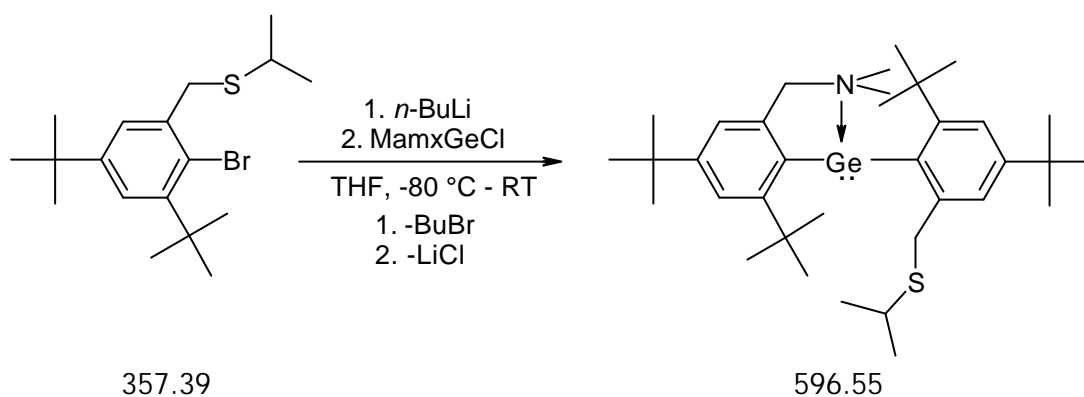
¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 16.0 (SCH₃), 31.5, 31.8, 32.4, 35.0 (C(CH₃)₃), 34.6, 34.7, 37.6, 39.7 (C(CH₃)₃), 41.4 (-CH₂-S), 47.2, 49.0 (N(CH₃)₂), 70.9 (-CH₂-N), 118.8, 122.0,

122.8, 123.7 (*tert*-Aryl-C), 141.9, 145.4, 149.5, 149.8, 152.1, 155.6, 158.3, 159.5 (*quart*-Aryl-C).

MS (Cl; m/z (I_{rel})): 612 (11, $M^+ + H + \text{Propen}$), 570 (10, $M^+ + H$), 554 (100, $M^+ + H - \text{CH}_4$), 538 (16, $M^+ + H - 2\text{CH}_4$), 522 (11, $M^+ + H - \text{SCH}_3$), 320 (100, MamxGe^+).

C₃₃H₅₃NSGe (568.50)	Ber.: C 69.72	H 9.39	N 2.46
	Gef.: C 69.83	H 9.46	N 2.43

Darstellung von [Mamx]Ge[*i*-Ptmx] (57):



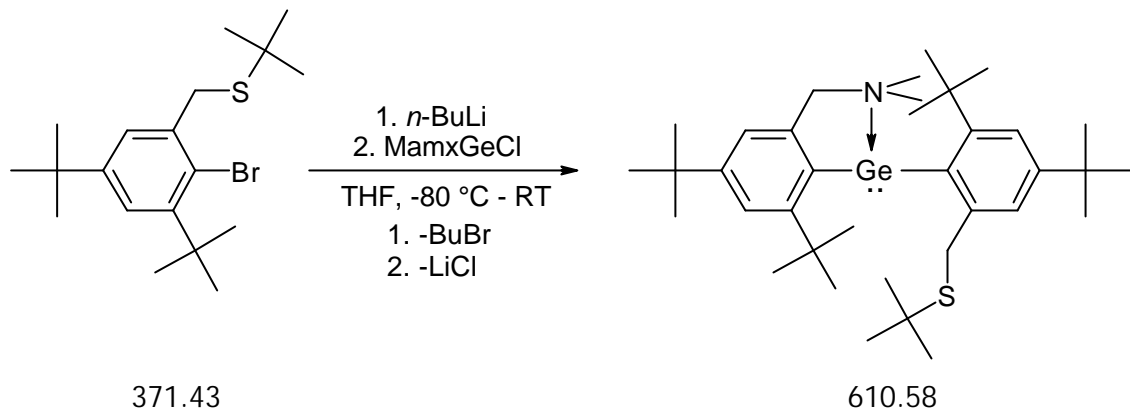
Die Umsetzung von 0.95 g (2.66 mmol) **F** in 10 ml THF mit 0.94 g (2.66 mmol) **24** in 10 ml THF liefert 0.90 g (1.52 mmol, 57 %) **57** als gelben Feststoff.

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 0.96, 0.98 (2d, ³J_{HH} = 4 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.36 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.66, 1.99, (2s, 9H, C(CH₃)₃), 1.51, 1.94 (2s, 3H, N(CH₃)₂), 2.28 (sept, ³J_{HH} = 6 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 2.96, 4.49 (2d, ²J_{HH} = 14 Hz, 1H, -CH₂-N), 3.98, 4.18 (2d, ²J_{HH} = 11 Hz, 1H, -CH₂-S), 7.02, 7.50 (2d, ⁴J_{HH} = 1 Hz, 1H, Aryl-H), 7.72, 7.75 (2d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, Aryl-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 23.5, 23.7 (CH(CH₃)₂), 31.5, 31.7, 32.3, 35.0 (C(CH₃)₃), 37.5, 39.6 (C(CH₃)₃), 36.4 (SCH(CH₃)₂), 38.2 (-CH₂S), 47.2, 49.0 (N(CH₃)₂), 70.9 (-CH₂-), 118.9, 122.2, 122.7, 123.8 (*tert*-Aryl-C), 141.5, 145.3, 149.2, 149.8, 152.2, 155.5, 158.6, 159.4 (*quart*-Aryl-C).

MS (Cl; m/z (I_{rel})): 614 (100, $M^+ + \text{NH}_3$), 554 (39, $M^+ - (\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 320 (31, MamxGe^+).

C₃₅H₅₇NSGe (596.55)	Ber.: C 70.46	H 9.63	N 2.34	S 5.37
	Gef.: C 68.81	H 9.52	N 2.40	S 5.22

Darstellung von [Mamx]Ge[*t*-Btmx] (**58**):

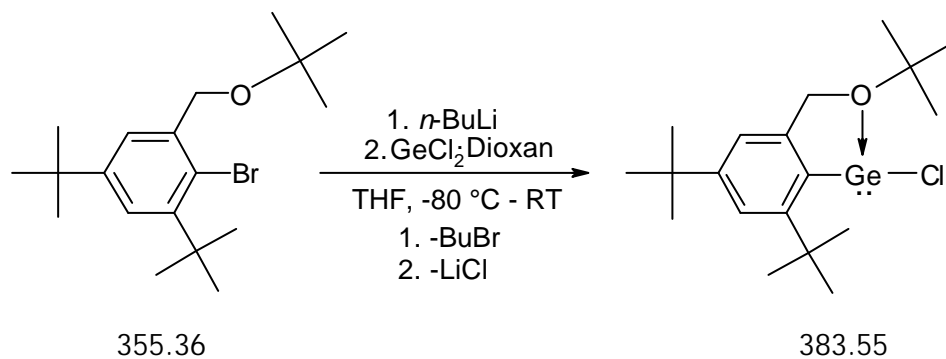
Die Umsetzung von 1.01 g (2.72 mmol) **G** in 10 ml THF mit 0.96 g (2.72 mmol) **24** in 10 ml THF liefert 1.05 g (1.71 mmol, 63 %) **58** als gelben Feststoff.

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 1.03, 1.67, 1.98 (3s, 9H, C(CH₃)₃), 1.37 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.47, 1.92 (2s, 3H, N(CH₃)₂), 2.94, 4.36 (2d, ²J_{HH} = 14 Hz, 1H, -CH₂-N), 4.03, 4.13 (2d, ²J_{HH} = 11 Hz, 1H, -CH₂-S), 7.02, 7.50 (2d, ⁴J_{HH} = 1 Hz, 1H, Aryl-H), 7.71, 7.86 (2d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, Aryl-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 31.1, 31.6, 31.7, 32.3, 35.0 (C(CH₃)₃), 35.6 (-CH₂-S), 34.7, 34.8, 37.5, 39.6, 41.9 (C(CH₃)₃), 47.0, 49.0 (N(CH₃)₂), 70.9 (-CH₂-N), 119.1, 122.2, 122.7, 124.2 (*tert*-Aryl-C), 141.4, 144.8, 148.8, 149.6, 152.7, 155.6, 158.7, 159.5 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI; *m/z* (I_{rel})): 610 (1, M⁺-H), 554 (4, M⁺-(C(CH₃)₃)), 538 (1, M⁺-C(CH₃)₃-CH₄), 320 (11, MamxGe⁺).

C₃₆H₅₉NSGe (610.58)	Ber.: C 70.81	H 9.74	N 2.29	S 5.25
	Gef.: C 70.40	H 9.66	N 2.26	S 5.15

Darstellung von [*t*-Bomx]GeCl (**59**):

Eine Lösung von 1.31 g (3.69 mmol) **D** in 15 ml THF wird auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und binnen 3 min mit 2.30 ml (3.69 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan versetzt. Die Lösung wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt und dann innerhalb von 5 min über eine Kanüle zu einer Lösung von 0.85 g (3.69 mmol) GeCl_2 -dioxan in 20 ml THF gegeben. Man läßt das Reaktionsgemisch innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmen. Die flüchtigen Komponenten werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Kühlen der Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ liefert 0.64 g (1.66 mmol, 45 %) **59** als farblose Kristalle.

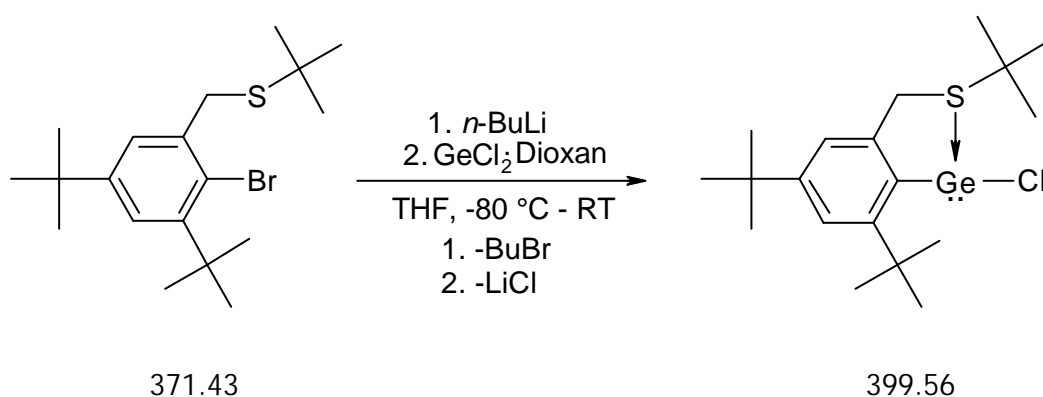
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.18, 1.33, 1.51$ (3s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.41, 5.11 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 11$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 6.97, 7.47 (s, 2H, Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 28.2, 31.5, 33.8$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.9, 38.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 71.6 ($-\text{CH}_2-$), 85.3 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 116.8, 121.7 (*tert*-Aryl-C), 143.0, 150.6, 154.5, 155.9 (*quart*-Aryl-C).

MS (Cl; m/z (I_{rel})): 383 (7, $\text{M}^+ - \text{H}$), 347 (2, $[\text{t-BomxGe}]^+ - 2\text{H}$), 203 (100, $[\text{t-Bomx}]^+ - (\text{Ot-Bu})$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{OCIGe}$ (383.55)	Ber.: C 59.49	H 8.14
	Gef.: C 59.12	H 8.46

Darstellung von $[\text{t-Btmx}]\text{GeCl}$ (**60**):



Eine Lösung von 0.81 g (2.18 mmol) **G** in 8 ml THF wird auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und binnen 3 min mit 1.36 ml (2.18 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi versetzt. Die Lösung wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt und dann innerhalb von 5 min über eine Kanüle zu einer Lösung von 0.51 g (2.18 mmol) GeCl_2 -dioxan in 20 ml THF gegeben. Man läßt das Reaktionsgemisch innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmen. Die flüchtigen

gen Komponenten werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Kühlen der Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ liefert 0.43 g (1.07 mmol, 49 %) **60** als farblose Kristalle.

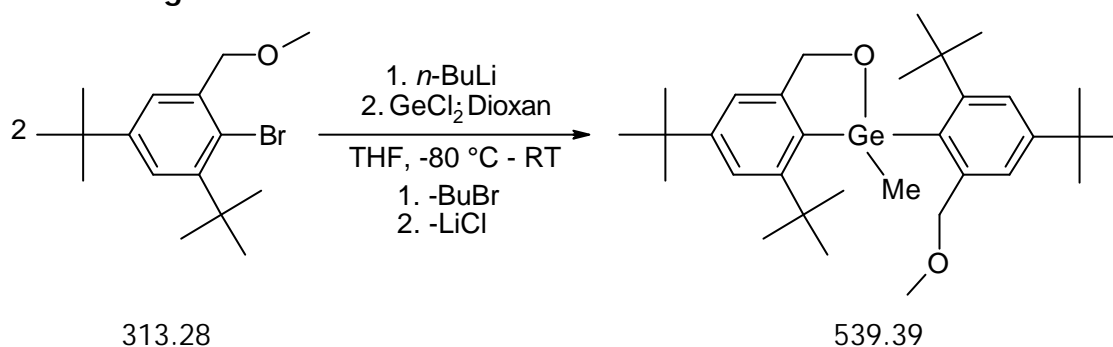
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.81$ (br s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.29, 1.61 (2s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.75, 4.77 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 16$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 7.06, 7.46 (2s, 1H, ArylH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 29.6, 31.5, 33.8$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.8, 41.9, 49.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.9 ($-\text{CH}_2-$), 119.6, 121.6 (*tert*-Aryl-C), 146.9, 151.2, 156.7, 157.5 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 401 (100, $\text{M}^+ - \text{H}$).

C₁₉H₃₁SCIGe (399.56)	Ber.: C 56.82	H 8.28	S 7.98
	Gef.: C 56.62	H 8.37	S 7.23

Darstellung von **61**:



Zu einer Lösung von 1.88 g (6.00 mmol) **B** in 20 ml THF werden bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3.75 ml (6.00 mmol, 1.6 M in Hexan) *n*-BuLi getropft. Die Lösung wird 2h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von 0.69 g (3.00 mmol) $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in 20 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 1.5 h auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird mit Hexan extrahiert. Kühlen des Filtrates auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ liefert 0.87 g (1.62 mmol, 54 %) **61** als farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.22$ (s, 3H, GeCH_3), 1.26, 1.27, 1.28, 1.55 (4s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.67 (s, 3H, OCH_3), 4.33, 4.51 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 12$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 5.44, 5.51 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 7.11, 7.50, 7.66, 7.72 (4s, 1H, ArylH).

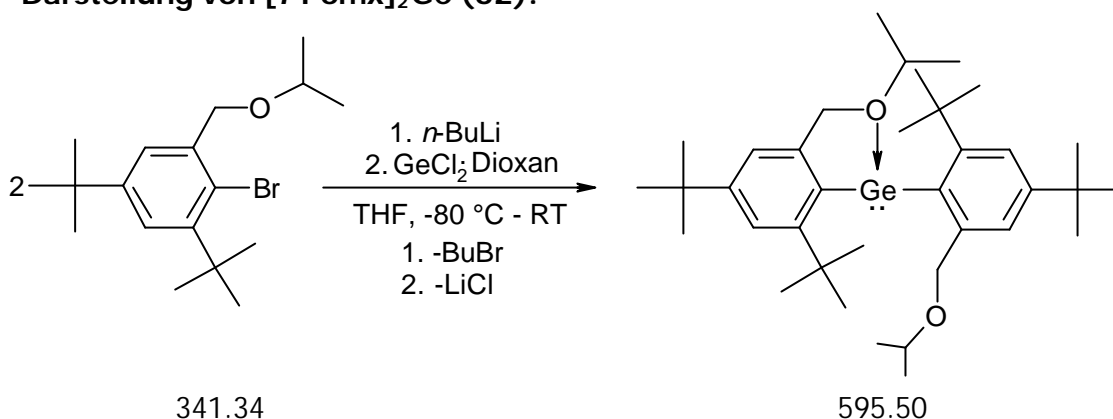
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 15.1$ (GeCH_3), 31.2, 31.5, 32.6, 33.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.8, 34.9, 36.8, 37.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 57.4 (OCH_3), 71.9, 74.6 ($-\text{CH}_2-$), 122.6, 123.0, 125.4, 133.3 (*tert*-Aryl-C), 135.8, 146.4, 148.5, 151.9, 153.3, 155.4, 158.0 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 541 (30, $M^+ + H$), 525 (37, $M^+ - CH_3$), 509 (33, $M^+ + H - OCH_3$), 307 (100, $M^+ + H - Momx$).

C₃₂H₅₀O₂Ge (539.39) Ber.: C 71.60 H 9.34

Gef.: C 71.31 H 9.46

Darstellung von [*i*-Pomx]₂Ge (**62**):



Zu einer Lösung von 2.05 g (6.00 mmol) **C** in 20 ml THF werden bei -80 °C 3.75 ml (6.00 mmol, 1.6 M in Hexan) *n*-BuLi getropft. Die Lösung wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von 0.69 g (3.00 mmol) $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in 20 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 1.5 h auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird mit Hexan extrahiert. Kühlen des Filtrates auf -30 °C liefert 0.73 g (1.23 mmol, 41 %) **62** als gelben Feststoff.

¹H-NMR (C_6D_6): δ = 0.83, 0.88 (2d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.38, 1.72 (2s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.48 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.48, 4.52 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 12$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 7.44 (br s, 2H, ar.), 7.60 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 2H, Aryl-H).

¹³C-NMR (C_6D_6): δ = 21.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.6, 33.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.8, 38.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 71.3 ($-\text{CH}_2-$), 73.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 119.2, 122.0 (*tert*-Aryl-C), 142.6, 149.4, 154.6, 155.9 (*quart*-Aryl-C).

¹H-NMR (Toluol- d_8 , -80 °C): δ = 0.61, 0.79, 0.92, 1.12 (4m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.40, 1.42, 1.49, 2.19 (4s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.42, 3.58 (2m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.15 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 4.58, 4.81 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 6.94, 7.52, 7.84, 8.18 (4s, 1H, Aryl-H).

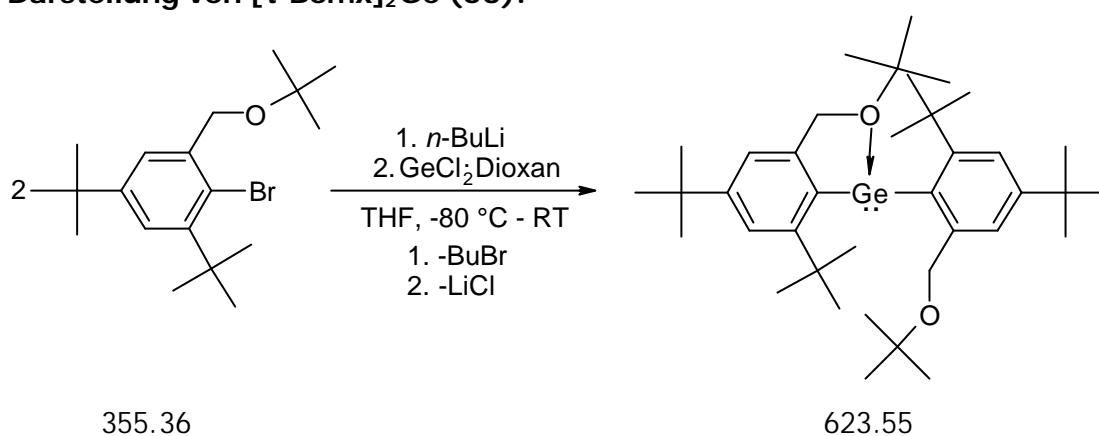
¹³C-NMR (Toluol- d_8 , -80 °C): δ = 19.3, 20.6, 20.7, 22.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.4, 31.5, 31.7, 34.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.5, 35.0, 37.2, 40.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.0, 70.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 70.3,

75.3 (-CH₂-), 117.2, 120.1, 121.5, 121.8 (*tert*-Aryl-C), 137.6, 147.2, 147.8, 149.5, 151.0, 154.0, 156.2, 153.3 (*quart*-Aryl-C).

MS (Cl; *m/z* (*I*_{rel})): 613 (16, M⁺+NH₃), 597 (77, M⁺+H), 555 (46, M⁺-CH(CH₃)₂+2H), 335 (66, *i*PomxGe⁺+H).

C₃₆H₅₈O₂Ge (595.50) Ber.: C 72.61 H 9.81
Gef.: C 72.45 H 9.71

Darstellung von [*t*-Bomx]₂Ge (**63**):



Zu einer Lösung von 1.15 g (3.24 mmol) 2,4-Di-*t*-butyl-6-(*t*-butoxymethyl)-phenylbromid in 10 ml THF werden bei -80 °C 2.03 ml (3.24 mmol, 1.6 M in Hexan) *n*-BuLi getropft. Die Lösung wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von 0.37 g (1.62 mmol) GeCl₂·Dioxan in 5 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 1.5 h auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird mit Hexan extrahiert. Kühlen des Filtrates auf -30 °C liefert 0.62 g (1.00 mmol, 62 %) **63** als gelbe Kristalle.

¹**H-NMR** (C₆D₆): delta = 0.95, 1.39 (2s, 18H, C(CH₃)₃), 1.71 (br s, 18H, OC(CH₃)₃), 4.50, 4.57 (2d, ²J_{HH} = 12 Hz, 2H, -CH₂-), 7.35-7.55 (Integral, 2H, Aryl-H), 7.58 (s, 2H, Aryl-H).

¹³**C-NMR** (C₆D₆): delta = 27.6, 31.6, 33.8 (C(CH₃)₃), 34.8, 38.3 (C(CH₃)₃), 68.0 (-CH₂-), 77.7 (OC(CH₃)₃), 119.1, 121.9 (*tert*-Aryl-C), 142.9, 149.2, 155.3, 155.4 (*quart*-Aryl-C).

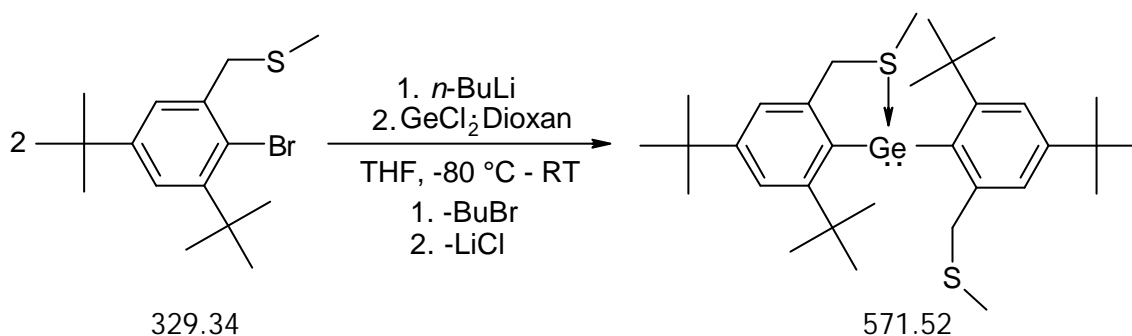
$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , $-80\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 0.83, 1.05, 1.38, 1.44, 1.48, 2.09$ (6s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.38, 4.51 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 11\text{ Hz}$, 1H, $-\text{CH}_2-$ (keine Koordination)), 4.43, 4.56 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 14\text{ Hz}$, 1H, $-\text{CH}_2-$ (Koordination)), 7.02, 7.50, 7.50, 8.11 (4s, 1H, ArylH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- d_8 , $-80\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 26.6, 27.7, 31.3, 35.0, 37.3, 39.0$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 24.2, 27.2, 31.0, 34.6, 65.9, 69.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 72.1, 82.2 ($-\text{CH}_2-$), 111.3, 117.6, 119.7, 121.0 (*tert*-Aryl-C), 138.5, 146.5, 147.6, 149.4, 152.4, 154.3, 154.9, 157.5 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 625 (1, $\text{M}^+ + \text{H}$), 569 (21, $\text{M}^+ - \text{HC}(\text{CH}_3)_3$), 511 (82, $\text{M}^+ - 2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 495 (13, $\text{M}^+ - 2\text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_3$).

$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{O}_2\text{Ge}$ (623.55) Ber.: C 73.19 H 10.02
 Gef.: C 73.13 H 10.06

Darstellung von $[\text{Mtmx}]_2\text{Ge}$ (64):



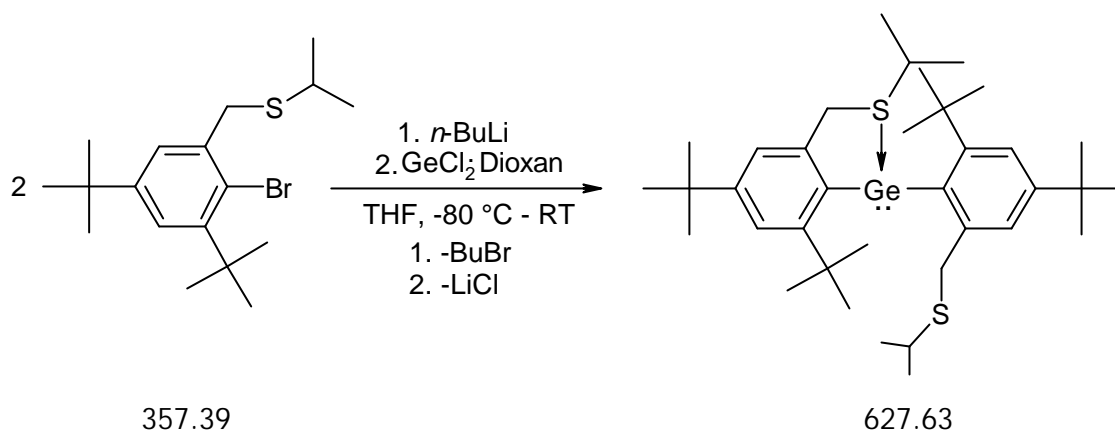
Zu einer Lösung von 1.95 g (5.92 mmol) **E** in 15 ml THF werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 3.70 ml (5.92 mmol, 1.6 M in Hexan) *n*-BuLi getropft. Die Lösung wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von 0.69 g (2.96 mmol) $\text{GeCl}_2\text{·Dioxan}$ in 10 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 1.5 h auf RT erwärmt, alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und der Rückstand mit Hexan extrahiert.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.31, 1.78$ (2s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.45 (2s, 6H, SCH_3), 3.77, 4.27 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 13\text{ Hz}$, 1H, $-\text{CH}_2-$), 7.31, 7.60 (2d, $^4J_{\text{HH}} = 2\text{ Hz}$, 2H, ArylH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 15.3$ (SCH_3), 31.6, 33.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.8, 38.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 44.9 ($-\text{CH}_2-$), 122.3, 123.3 (*tert*-Aryl-C), 143.8 149.6, 154.1, 157.0 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 589 (12, $\text{M}^+ + \text{H} + \text{CH}_4$), 573 (28, $\text{M}^+ + \text{H}$), 557 (21, $\text{M}^+ + \text{H} - \text{CH}_4$), 525 (19, $\text{M}^+ + \text{H} - \text{SCH}_3$), 323 (6, MtmxGe^+).

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{S}_2\text{Ge}$ (571.52)¹⁴

Darstellung von [*i*-Ptmx]₂Ge (65):

Zu einer Lösung von 2.89 g (8.09 mmol) **F** in 15 ml THF werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 5.06 ml (8.09 mmol, 1.6 M in Hexan) *n*-BuLi getropft. Die Lösung wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von 0.94 g (4.05 mmol) $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in 10 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 1.5 h auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird mit Hexan extrahiert. Kühlen des Filtrates auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ liefert 1.34 g (2.14 mmol, 53 %) **65** als gelbe Kristalle.

¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.84, 0.98$ (2d, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33, 1.84 (2s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.25 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.97, 4.34 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 13\text{ Hz}$, 1H, $-\text{CH}_2-$), 7.41, 7.61 (2d, $^4J_{\text{HH}} = 2\text{ Hz}$, 2H, Aryl-H).

¹³C-NMR (C_6D_6): $\delta = 22.0, 22.2$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.6, 33.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.7, 38.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 41.2 ($-\text{CH}_2-$), 122.5, 123.0 (*tert*-Aryl-C), 144.6 149.4, 153.8, 157.1 (*quart*-Aryl-C).

¹H-NMR (Toluol- d_8 , $-80\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 0.93$ (br s, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4\text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.96 (br s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.50-4.80 (Integral, 6H, $2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $2-\text{CH}_2-$), 7.67 (br s, 4H, Aryl-H).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 645 (100, $\text{M}^+ + \text{NH}_3$), 629 (12, $\text{M}^+ + \text{H}$), 585 (66, $\text{M}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 368 (6, $i\text{PtmxGe} + \text{NH}_4^+$).

C₃₆H₅₈S₂Ge (627.63)	Ber.: C 68.89	H 9.31	S 10.22
	Gef.: C 68.78	H 9.25	S 10.05

3.4 Literatur und Anmerkungen

- ¹ U.-H. Berlekamp, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, W.W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2071.
- ² a) H.H. Karsch, B. Deubelly, G. Hanika, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 153.
b) H.H. Karsch, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1937.
- ³ K. Hübler, U. Hübler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1224.
- ⁴ M. Yoshifuji, K. Kamijo, K. Toyota, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3971.
- ⁵ P. Jutzi, A. Becker, C. Leue, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, *10*, 3838.
- ⁶ H. Schmidt, S. Keitemeyer, B. Neumann, H.-G. Stammler, W.W. Schoeller, P. Jutzi, *Organometallics* **1998**, *17*, 2149.
- ⁷ W.W. Schoeller, R. Schneider, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1013.
- ⁸ a) J. Klosin, G.R. Roof, E.Y.-X. Chen, K.A. Abboud, *Organometallics* **2000**, *19*, 4684.
- ⁹ S.G. Murray, F.R. Hartley, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 365.
- ¹⁰ W.W. Schoeller, persönliche Mitteilung.
- ¹¹ M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der Org. Chemie*, Thieme Verlag Stuttgart **1987**, 94.
- ¹² a) N. Risch, B. Meyer-Roscher, M. Langhals, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 141.
b) M. Baudler, J. Simon, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 281.
c) M. Yoshifuji, K. Kamijo, K. Toyota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3440.
- ¹³ Es konnte von dieser Verbindung keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden, da die Isolierung als Reinstoff nicht gelingt.

4. Kapitel:

Reaktionen von Donor-funktionalisierten Diarylgermanium(II)-Verbindungen

Für die im folgenden vorgestellten Umsetzungen dienen einige der in Kapitel 3 beschriebenen Diarylgermanium(II)-Verbindungen als Ausgangsverbindungen. Die Betrachtung der Reaktivität und Stabilität dieser Spezies soll dazu beitragen, das im vorangehenden Kapitel erhaltene Verständnis für die Substituenten-Effekte in der Germanium(II)-Chemie zu vertiefen.

4.1 Die Diarylgermanium(II)-Verbindungen

Um das Reaktionsverhalten der Donor-stabilisierten Diarylgermanium(II)-Verbindungen systematisch untersuchen zu können, sind die Stickstoff-stabilisierte Germanium(II)-Verbindung $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**),¹ die Schwefel-substituierte Spezies $[\dot{i}\text{Ptmx}]_2\text{Ge}$ (**63**) sowie die Sauerstoff-substituierten Verbindungen $[\dot{i}\text{Pomx}]_2\text{Ge}$ (**62**) und $[\dot{t}\text{Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) als Edukte für die durchgeführten Reaktionen ausgewählt worden. Mit der Auswahl dieser Systeme ist zum einen eine Betrachtung des Reaktionsverhaltens in Abhängigkeit vom Donoratom (N, S, O) und zum anderen die Untersuchung des Einflusses des Substitutionsmusters bei gleichem Donoratom (*Oi*Pr, *Ot*-Bu) möglich. Darüber hinaus wird bei den gemischt-substituierten Verbindungen des Typs $\text{MamxGe}[\text{Ar}(\text{D})]$ der Einfluß des Systems „Mamx“ auf das Reaktionsverhalten an einer exemplarisch durchgeführten Reaktion untersucht (Kap. 4.2.3).

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Umsetzungen mit 1,3-Dienen

Eine charakteristische Reaktion niedervalenter Germanium-Verbindungen ist die Umsetzung mit konjugierten 1,3-Dienen.^{2,3} Es handelt sich hierbei um eine der Diels-Alder-Reaktion verwandte $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition mit „inversem“ Elektronenbedarf.⁴

Wie in Abbildung 4.1 verdeutlicht, reagieren die Verbindungen **25**, **62**, **63** und **65** nicht mit den eingesetzten 1,3-Dienen.

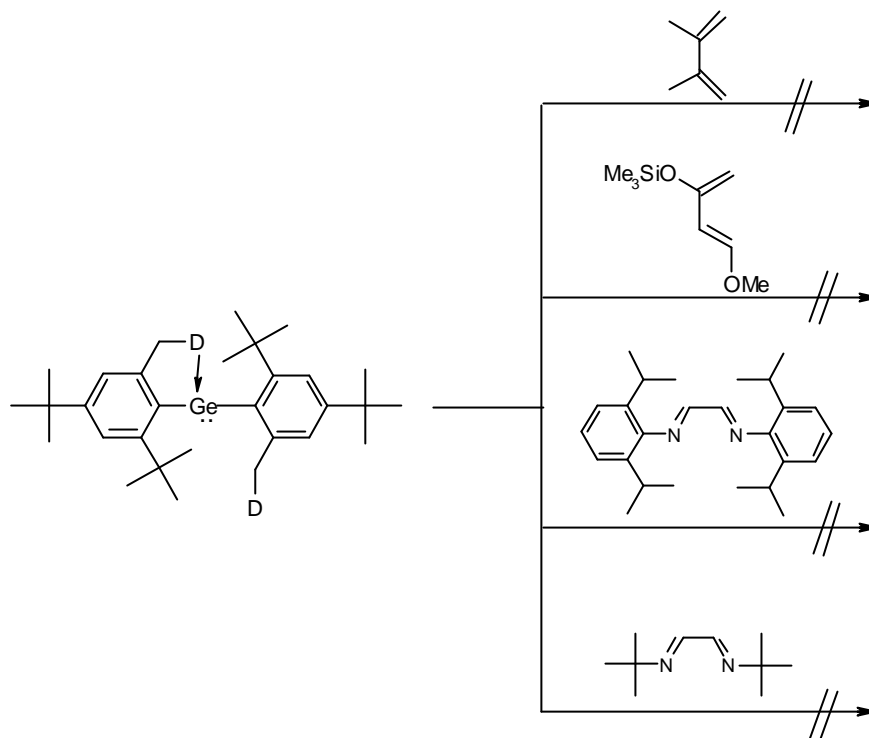


Abb. 4.1: Versuch der Umsetzung von $[\text{Ar}(\text{D})]_2\text{Ge}$ mit Dienen

$\text{D} = \text{NMe}_2$ (**25**), $\text{S}(i\text{-Pr})$ (**65**), $\text{O}(i\text{-Pr})$ (**62**), $\text{O}(t\text{-Bu})$ (**63**)

Die Ursache für die Reaktionsträgheit der Germanium(II)-Verbindungen gegenüber den verwendeten Reagentien ist vermutlich die sperrige Substitution am Germaniumatom, welches durch die *tert*-Butylgruppen in ortho-Position sowie durch die funktionalisierten Seitenketten sehr gut abgeschirmt ist. Hierdurch kann es nicht zu einer Orbitalüberlappung zwischen dem Dien und dem HOMO am Germaniumatom kommen.

4.2.2 Verhalten bei thermischer Belastung

Über das Verhalten metallorganischer Germanium(II)-Verbindungen bei thermischer Belastung ist sehr wenig bekannt. So sind von vielen literaturbekannten Systemen zwar Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte angegeben, über eventuell auftretende Reaktionen bzw. Reaktionsprodukte bei thermischer Behandlung wird jedoch nichts berichtet.

Erhitzt man die Verbindungen **25**, **62**, **63** und **65**, so beobachtet man in Abhängigkeit vom Donoratom am Arylrest bzw. dessen Substitutionsmuster unterschiedliche Reaktionsverläufe.

Thermisches Verhalten von $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**) und $[\text{i-Pomx}]_2\text{Ge}$ (**62**)

Im Fall von $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**) und $[\text{i-Pomx}]_2\text{Ge}$ (**62**) findet unabhängig vom Lösungsmittel und auch bei Erhitzen als Feststoff keine thermisch induzierte Reaktion statt.

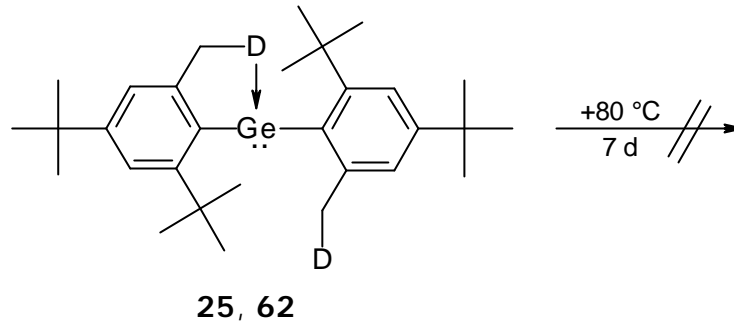


Abb. 4.2: Thermische Behandlung von $[\text{Ar}(\text{D})]_2\text{Ge}$ ($\text{D} = \text{NMe}_2$ (**25**), $\text{O}(\text{i-Pr})$ (**62**))

Thermisches Verhalten von $[\text{t-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**)

Dagegen führt die thermische Behandlung von $[\text{t-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) unter Eliminierung eines Äquivalentes Isobuten quantitativ zu der Germanium(IV)-Verbindung **66**.

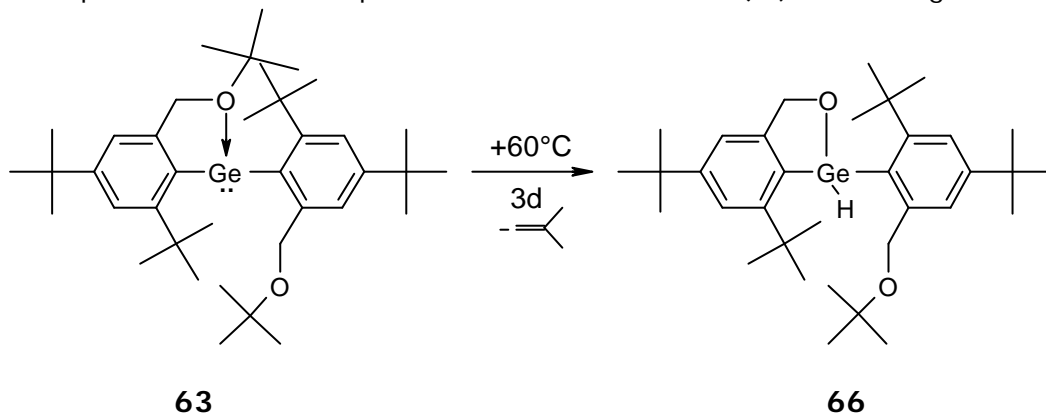


Abb. 4.3: Darstellung von **66**ⁱ

Bei **66** handelt es sich um einen farblosen Feststoff. Durch Kristallisation aus Hexan konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **66** erhalten werden. Abbildung 4.4 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung im Festkörper, Tabelle 4.1 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

ⁱ Es sei darauf hingewiesen, daß es sich bei dem koordinierenden Sauerstoffatom in **63** und dem bindenden Sauerstoffatom in **66** nicht um dasselbe Atom handeln muß. Nähere Ausführungen diesbezüglich finden sich im Anschluß an die Strukturbeschreibung bei der Diskussion des möglichen Reaktionsmechanismus.

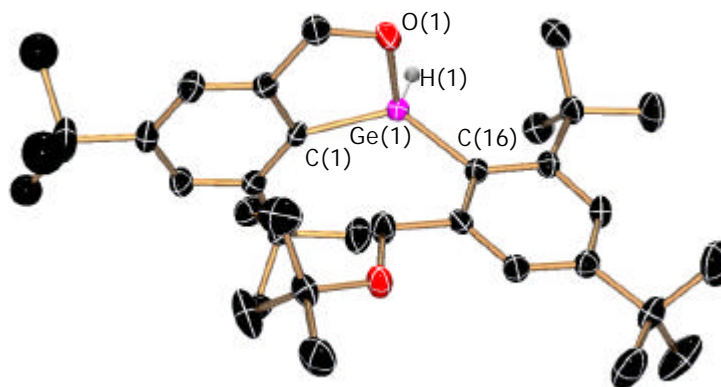


Abb. 4.4: Molekülstruktur von **66** im Festkörper

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **66**

Bindung/Winkel	66	Winkel	66
Ge(1)-O(1)	1.801(2) Å	O(1)-Ge(1)-C(16)	106.10(12)°
Ge(1)-C(1)	1.945(3) Å	C(1)-Ge(1)-C(16)	123.(97)°
Ge(1)-C(16)	1.967(3) Å	O(1)-Ge(1)-H(1)	105.2(12)°
Ge(1)-H(1)	1.50(3) Å	C(1)-Ge(1)-H(1)	110.3(12)°
O(1)-Ge(1)-C(1)	91.79(12)°	C(16)-Ge(1)-H(1)	114.9(12)°

In **66** ist das Germaniumatom von den beiden Arylresten, dem Sauerstoffatom O(1) und dem Wasserstoffatom H(1) verzerrt tetraedrisch umgeben. Der C(1)-Ge(1)-O(1)-Bindungswinkel ist mit 91.79° infolge der Ringspannung gegenüber dem theoretisch zu erwartenden Tetraederwinkel verkleinert; die anderen Winkel am Germaniumzentrum sind entsprechend vergrößert. Die gemessenen Bindungslängen liegen in dem für Germanium(IV)-Verbindungen typischen Bereich.

Im IR-Spektrum von **66** findet man die Absorptionsbande für die Ge-H-Schwingung bei einer Wellenzahl von 2088 cm⁻¹, was im Einklang mit literaturbekannten Werten steht.⁵ Ungewöhnlich dagegen ist die gemessene chemische Verschiebung des an das Germaniumatom gebundenen Wasserstoffatoms im ¹H-NMR-Spektrum. Das Signal ist mit 7.05 ppm außerordentlich weit zu tiefem Feld verschoben. Normalerweise werden an Germaniumatome gebundene Wasserstoffatome bei 56 ppm detektiert,⁶ im Einzelfall wurde auch schon ein Wert von 6.24 ppm gemessen.⁵ Der für **66** gefundene Wert könnte durch einen der Arylreste verursacht werden, dessen Ringstromeffekt sich auf das Magnetfeld des betreffenden Wasserstoffatoms auswirkt.

Versucht man, den Reaktionsverlauf für die Bildung von **66** mittels NMR-Spektroskopie zu verfolgen, so lassen sich neben den kleiner werdenden Signalen für das Edukt alle-

nig größer werdende Signale für das Produkt sowie Signale für Isobuten detektieren. Eventuell auftretende Zwischenprodukte können nicht nachgewiesen werden. Auf dieser Grundlage ist es schwierig, einen Mechanismus für die Bildung von **66** vorzuschlagen, da prinzipiell mehrere Reaktionswege möglich sind. Es sei daran erinnert, daß sich das Edukt $[t\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) in Lösung durch eine ausgeprägte Moleküldynamik auszeichnet (vgl. Kap. 3.2.4.3), die bei der folgenden Mechanismus-Diskussion berücksichtigt werden muß.

Wie Abbildung 4.5 zeigt, lassen sich für die Bildung von **66** zunächst drei verschiedene Reaktionswege (**A-C**) formulieren, die über unterschiedliche Zwischenprodukte⁷ verlaufen, die dann in einem zweiten, sehr schnellen Reaktionsschritt zu **66** reagieren:

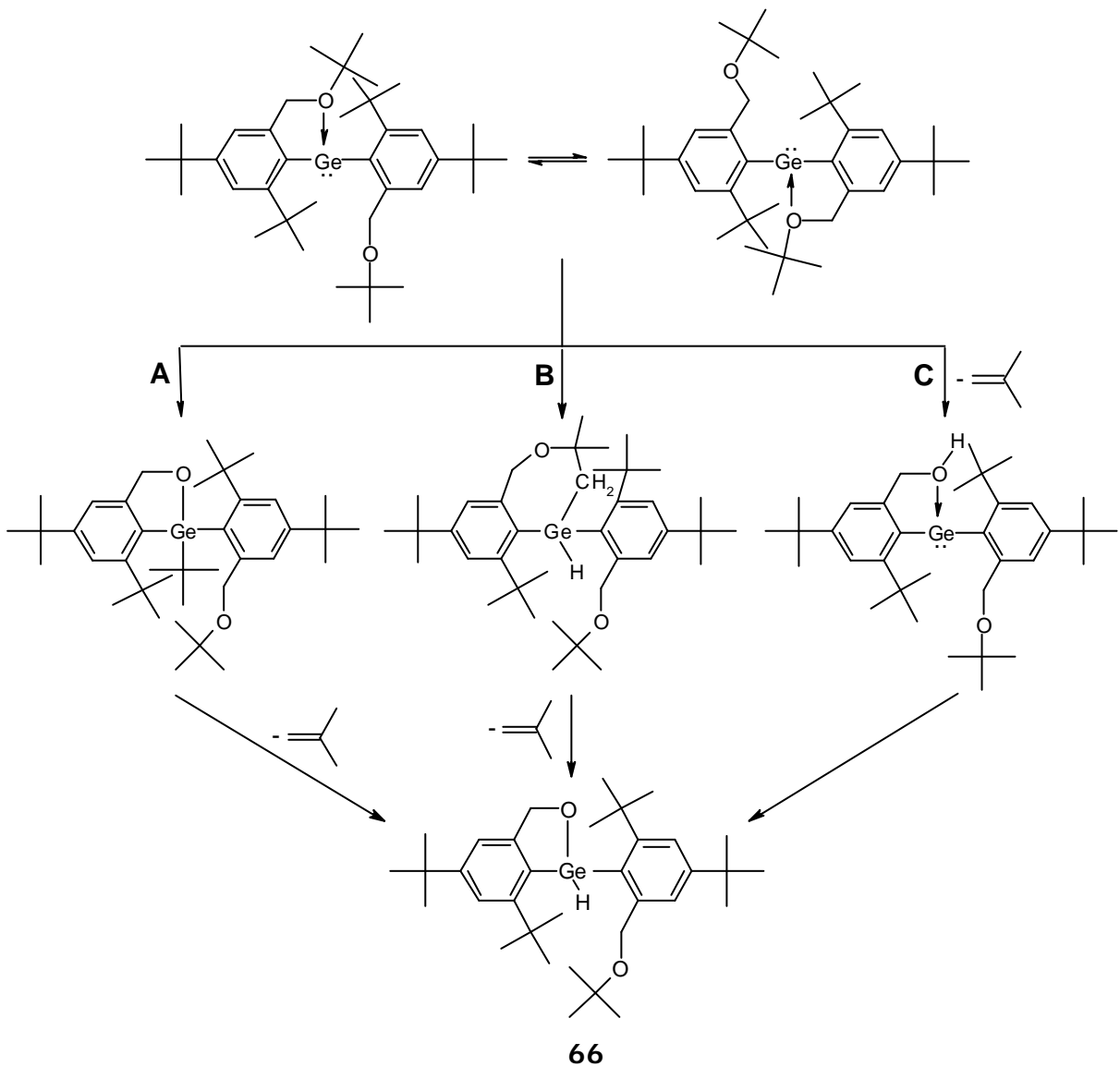


Abb. 4.5: Mögliche Mechanismen für die Bildung von **66**

Bei Mechanismus **A** findet zunächst eine Insertion des Germaniumatoms in die quartäre Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung statt, anschließend erfolgt β -Eliminierung unter Bildung von **66** und Isobuten. Für diesen Reaktionsweg spricht, daß germanium-induzierte C-O-Aktivierungen bei verwandten Systemen bekannt sind. So wurde in Kapitel 3.2.4.1 über die Bildung der Germanium(IV)-Spezies **61** berichtet, bei der es sich um das Produkt einer intramolekular stattfindenden oxidativen Addition handelt. Unter sterischen Gesichtspunkten erscheint dieser Reaktionsweg jedoch eher unwahrscheinlich zu sein. Aus den vorher besprochenen Reaktionen ist anzunehmen, daß der Raumanspruch einer *tert*-Butylgruppe zu groß ist, um an das Germaniumatom gebunden werden zu können. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.1 haben gezeigt, daß die Germanium(II)-Verbindungen aus demselben Grund nicht mit Dienen reagieren.

Mechanismus **B** stellt eine weitere mögliche Reaktionsfolge für die Bildung von **66** dar. Hier kommt es zunächst zu einer C-H-Insertion und Ausbildung einer siebengliedrigen Ge(IV)-Spezies; anschließend wird in dem zweiten Reaktionsschritt Isobuten eliminiert. In der Literatur sind bislang drei Beispiele für die Insertion einer Germanium(II)-Spezies in eine C-H-Bindung beschrieben worden. So konnten Jutzi und Mitarbeiter nachweisen, daß Bissupermesitylgermylen (**3**) Lewis-Säure-katalysiert zu einem Germaindan reagiert.⁵ Lappert et al. fanden die aus sterischen Gründen induzierte Insertion eines Silylgermylens in eine C-H-Bindung einer Bistrimethylsilylgruppe.⁸ Kürzlich konnten Banaszak Holl und Mitarbeiter zeigen, daß das Lappert'sche Germylen $\text{Ge}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**1**) bei Salzzugabe in polaren Lösungsmitteln in die C-H-Bindung von Nitrilen insertiert.⁹

In verschiedenen theoretischen Arbeiten haben sich Su und Chu mit der Insertion einfach aufgebauter Germylene in die C-H-Bindung von Methan beschäftigt.¹⁰ Demnach kann die konzertiert verlaufende Reaktion einer Ge(II)-Verbindung mit Methan – wie in Abbildung 4.6 dargestellt – in vier Phasen unterteilt werden: a) das freie Germylen und Methan, b) der Germylen-Methan-Komplex, c) der dreigliedrige Übergangszustand und schließlich d) das Insertionsprodukt.

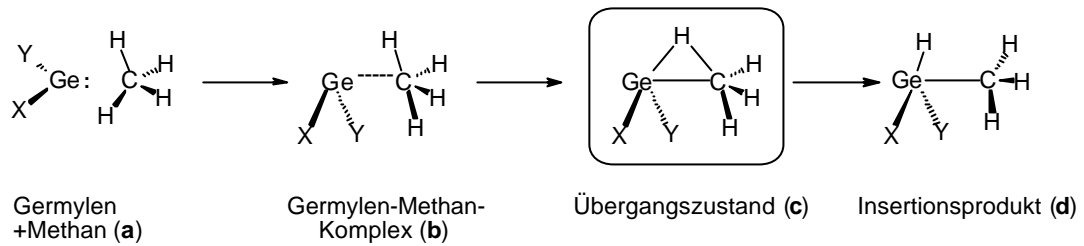


Abb. 4.6: Mechanismus für die C-H-Insertion nach *Su* und *Chu*

Überträgt man diese Ergebnisse auf die thermisch induzierte Reaktion von $[t\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**), so entspricht das Insertionsprodukt dem siebengliedrigen Germanium(IV)-System. Betrachtet man diesen Mechanismus genauer, so lassen sich zwei unterschiedliche Reaktionspfade **B'** und **B''** formulieren. Die C-H-Insertion kann entweder an der zum Zeitpunkt der Reaktion koordinierenden (**B'**) oder an der nicht koordinierenden Seitenkette stattfinden (**B''**) Abbildung 4.7 verdeutlicht die möglichen Reaktionsabfolgen. Die Atome der koordinierenden Seitenkette sind rot gekennzeichnet, die nicht koordinierenden Atome grün; die blauen Pfeile symbolisieren das „Umklappen“ der Elektronenpaare. Die *ortho-tert*-Butylgruppen werden in den Zwischenprodukten aus Gründen der Übersicht weggelassen. Man erkennt, daß man unabhängig vom eingeschlagenen Reaktionspfad das gleiche Ergebnis erhält.

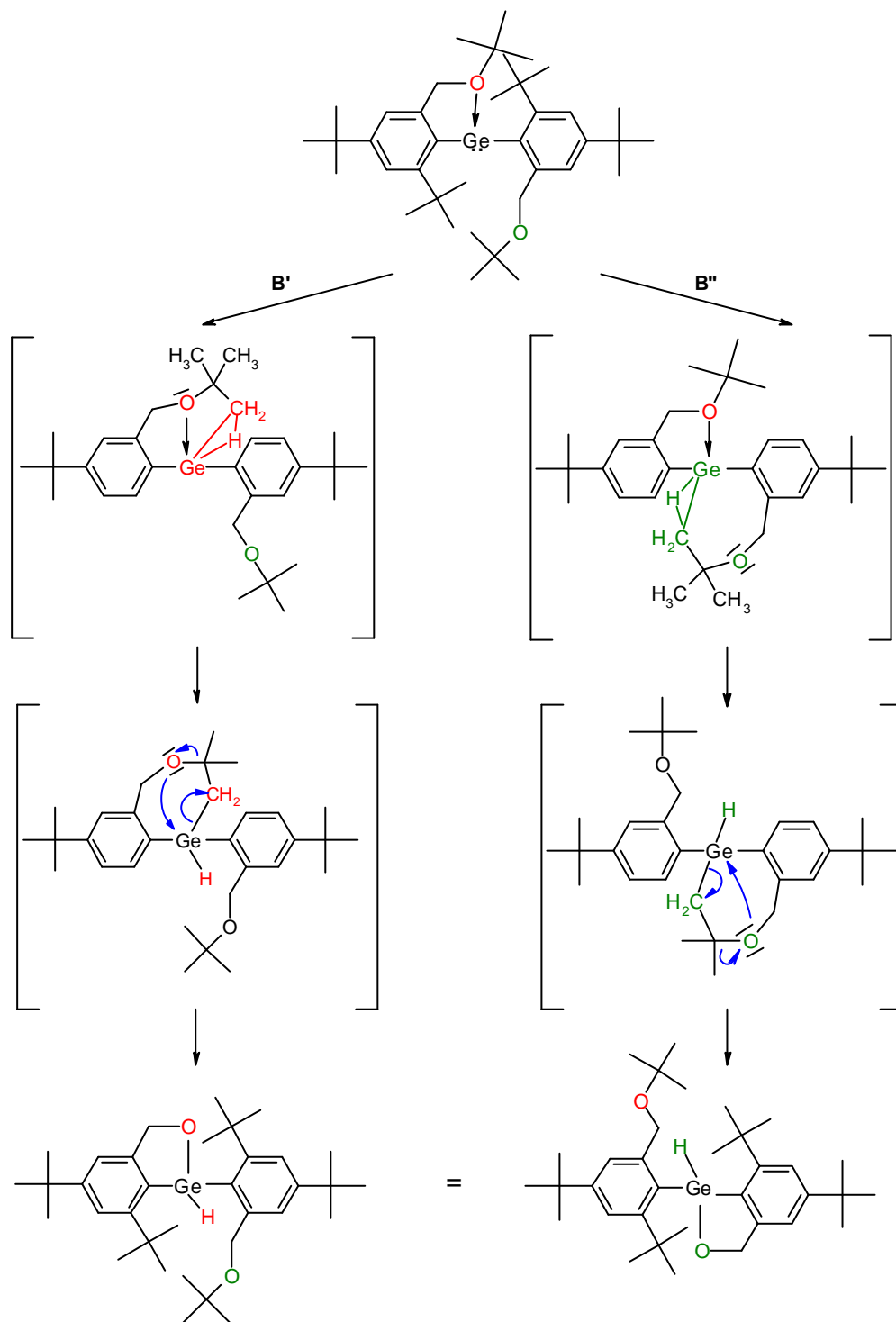


Abb. 4.7: Insertion und Bildung von **66** nach Mechanismus **B**
 (Darstellung ohne ortho-tert-Butyl-Gruppen in den Zwischenstufen)

Obwohl die Reaktion prinzipiell über beide der genannten Pfade ablaufen kann, sprechen sowohl elektronische als auch sterische Argumente eher für den Mechanismus **B'**. Durch die Koordination des rot gekennzeichneten Sauerstoffatoms an das Germanium(II)-Atom wird – wenn auch nur in geringem Ausmaß – Elektronendichte auf das Zentralatom übertragen. Infolgedessen sind die Methylgruppen der koordinierenden

Seitenkette acider als die der nicht koordinierenden; ein Angriff des Germaniumatoms auf die acidere Methylgruppe erscheint bevorzugt. Die unterschiedliche Acidität der Seitenketten konnte durch zweidimensionale $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (HMBC, HMQC) bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ manifestiert werden. Bei dieser Temperatur ist die Dynamik von $[\textit{t}\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) eingefroren (vgl. Kap. 3). Die Signale für die Protonen der koordinierenden Seitenkette sind im Vergleich zu denen der nicht koordinierenden zu tieferem Feld verschoben.

Darüber hinaus sprechen aber auch sterische Argumente für die in **B'** skizzierte Reaktionsfolge. So befindet sich die *tert*-Butylgruppe der koordinierenden Seitenkette bereits am aktiven Reaktionszentrum, also in räumlicher Nähe zum Germaniumatom. Der kürzeste Abstand zwischen dem Germaniumatom und einer der Methylgruppen der koordinierenden Seitenkette beträgt 3.087 \AA (Ge--H) bzw. 3.406 \AA (Ge--C). Die Summe der Van-der Waals-Radien von Germanium und einer Methylgruppe liegt bei $\sim 4\text{ \AA}$,¹¹ so daß es hier durchaus zu Kontakten kommen kann. Dagegen ist der nicht koordinierende Rest vom Germaniumzentrum abgewandt und steht nur bei erneuter Annäherung für eine eventuell stattfindende Insertion zur Verfügung. Der kürzeste Abstand beträgt in diesem Fall 5.027 \AA (Ge--H) bzw. 5.748 \AA (Ge--C), was über die Summe der Van-der-Waals-Radien hinausgeht.

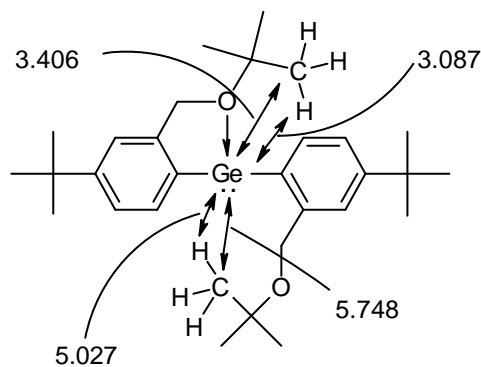


Abb. 4.8: Abstände zwischen dem Germaniumatom und den *tert*-Butylgruppen von **63** im Festkörper (ohne *ortho-tert*-Butylgruppen, Zahlen in \AA)

In dem sich anschließenden, dem abschließenden, Reaktionsschritt wird Isobuten eliminiert. Dieser Prozeß scheint thermodynamisch aber eher ungünstig zu sein, da hierzu sowohl eine Ge-C- sowie eine O-C-? -Bindung gelöst werden muß.

Zusammenfassend läßt sich daraus für den Reaktionsweg **B** folgendes Resümee ziehen: Bei dem ersten Reaktionsschritt, der C-H-Insertion, handelt es sich um eine durchaus wahrscheinliche Reaktionsabfolge, wie vergleichbare Beispiele aus der Litera-

tur belegen. Die entstehende Germanium(IV)-Spezies sollte dann allerdings so stabil sein, daß keine spontan auftretende Isobuten-Eliminierung stattfindet. Da bei der durchgeführten Reaktion aber kein Zwischenprodukt beobachtet werden kann, erscheint der hier diskutierte Mechanismus **B** keine entscheidende Rolle zu spielen.

Einen weitaus wahrscheinlicheren Mechanismus stellt die Variante **C** in Abbildung 4.6 bzw. Abbildung 4.9 dar.

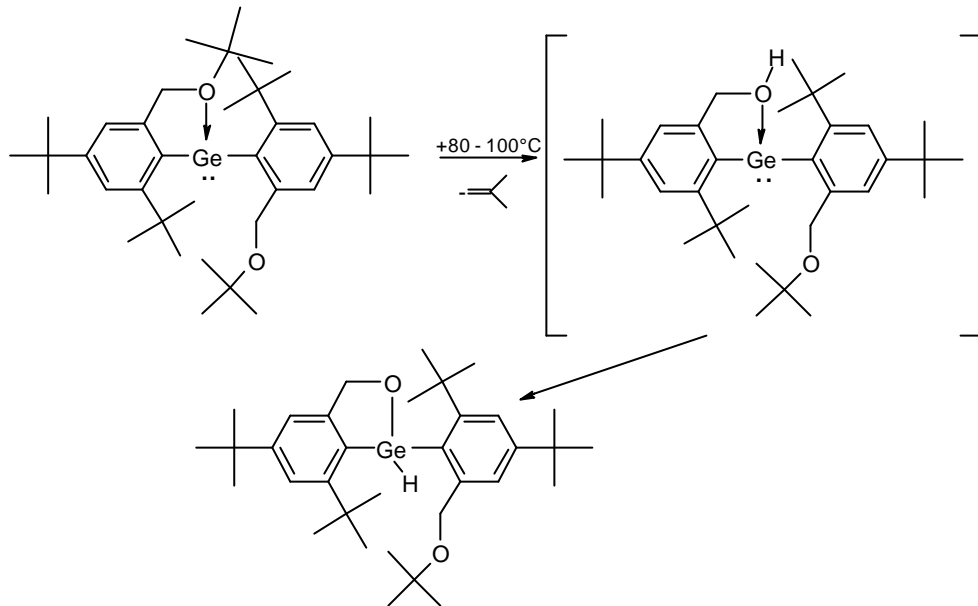
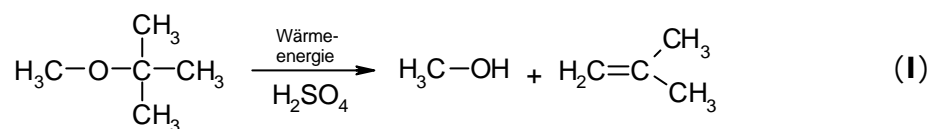


Abb. 4.9: Mechanismus-Variante **C** für die Bildung von **66**

Hier erfolgt zunächst eine Etherspaltung, bei der Isobuten eliminiert wird. Anschließend reagiert der intermediär gebildete Alkohol in einer intramolekularen oxidativen Addition mit dem Germanium(II)-Zentrum.

Die Verbindung $[t\text{-Bomx}]\text{Br}$ (**D**) selbst ist, wie Dialkylether im allgemeinen,¹² gegenüber der in obiger Umsetzung zugeführten thermischen Energie (+80 °C) stabil und kann bei 95 °C im Ölpumpenvakuum unzersetzt umkondensiert werden (vgl. Kapitel 3, Darstellung von **D**). Es ist jedoch bekannt, daß Ether bei Erhitzen in Anwesenheit von Säuren leicht gespalten werden können. Der erste Schritt dieser klassischen Etherspaltung ist die Bildung eines Dialkyloxonium-Salzes, welches anschließend ein Molekül Alkohol abspaltet. Bei Ethern mit tertiären Alkylgruppen findet man normalerweise als Hauptreaktion die Eliminierung. Das Erhitzen von *tert*-Butylmethylether in Gegenwart von Schwefelsäure führt beispielsweise quantitativ zur Bildung von Isobuten und Methanol (Gleichung **I**).¹³



Im Fall von $[\text{t-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) kommt es durch die Koordination des Ethers an das Lewis-saure Germaniumatom vergleichbar mit der säureinduzierten Etherspaltung ebenfalls zur Bildung eines Moleküls mit Oxoniumionen-Charakter. Diese, wenn auch nur schwache Polarisierung könnte ausreichen, um die Etherspaltung und als Folge die Bildung von Isobuten bei $+80\text{ }^\circ\text{C}$ zu ermöglichen. Der entstehende Alkohol ist dann aufgrund des benachbarten Germanium(II)-Zentrums instabil und die Verbindung reagiert unter oxidativer Addition zu der Germanium(IV)-Spezies **66**.

Daß derartige Eliminierungen prinzipiell stattfinden können, belegen Beispiele aus der Übergangsmetall-Chemie. So konnten Bergman, Merola und Werner zeigen, daß die Umsetzung von Rhodium und Iridium-Komplexen mit $\text{KO}(\text{t-Bu})/\text{t-BuOH}$ anstatt zu den erwarteten *tert*-Butoxy-Verbindungen zu den entsprechenden Hydroxy-Komplexen führt.¹⁴ Insertionen von Germanium(II)-Verbindungen in O-H-Bindungen sind ebenfalls literaturbekannt,² so daß es sich bei Variante **C** also um einen sehr wahrscheinlichen Reaktionsweg handelt.

Neben den besprochenen zweistufigen Mechanismen **A-C** ist es aber auch denkbar, daß die Bildung von **66** in einer konzertiert verlaufenden Reaktion erfolgt. Hierbei findet eine Insertion des Germaniumatoms in die C-H-Bindung einer *tert*-Butoxy-Gruppe gekoppelt mit der Eliminierung von Isobuten und Bildung der Ge-O-?-Bindung statt. Ähnlich wie bei Mechanismus **B** auch kann diese Insertion theoretisch sowohl an der koordinierenden als auch der nicht koordinierenden Seitenkette stattfinden. Da die Reaktion aus den oben genannten Gründen am koordinierenden *tert*-Butoxy-Rest wahrscheinlicher erscheint, wird in Abbildung 4.10 nur diese als Variante **D** bezeichnet Reaktionsfolge dargestellt.

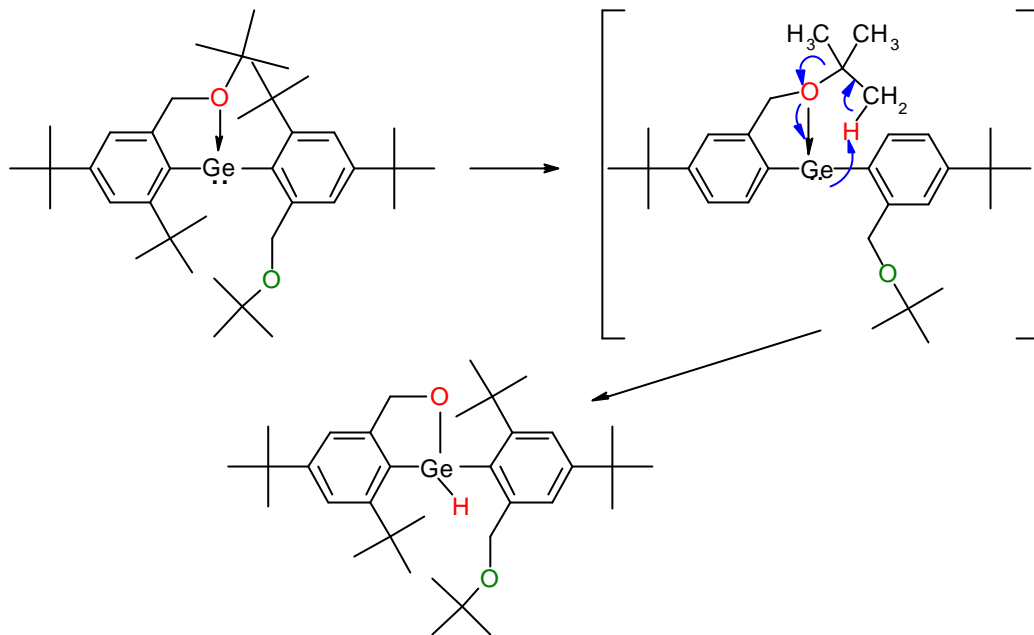


Abb. 4.10: Mechanismus-Vorschlag **D** für die Bildung von **66**
(Darstellung ohne ortho-tert-Butyl-Gruppen in den Zwischenstufen)

Abschließend kann für die Bildung von **66** festgestellt werden, daß keine eindeutigen Aussagen über den Mechanismus zur Bildung der Germanium(IV)-Spezies getroffen werden können. Mechanismus **A** erscheint aufgrund sterischer Faktoren eher ungünstig, Mechanismus **B** aufgrund der hohen Energiebarrieren im zweiten Reaktionsschritt. Die Reaktionswege **C** und **D** dagegen stellen durchaus realisierbare Reaktionsabfolgen dar, deren weitere Untersuchungen das Ziel zukünftiger Forschungsarbeiten sein könnten.

Thermisches Verhalten von [*i*-Ptmx]₂Ge (**65**)

Erwärmt man die Schwefel-substituierte Verbindung [*i*-Ptmx]₂Ge (**65**) in Toluol für eine Woche auf +80 °C, erhält man die Spiro-Verbindung **67** in quantitativer Ausbeute.

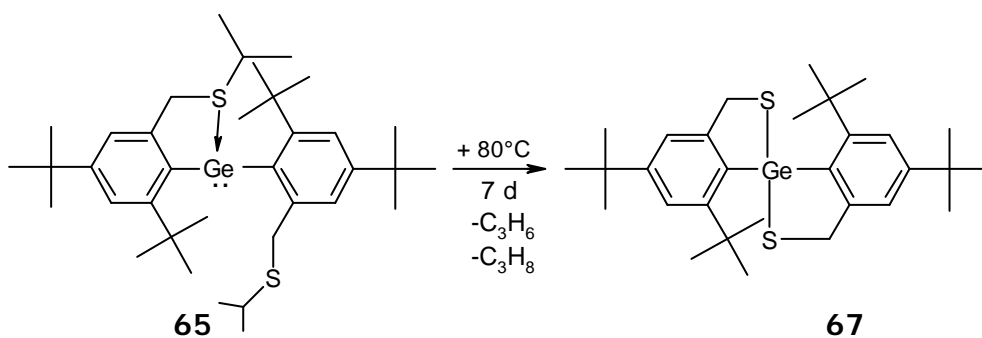


Abb. 4.11: Darstellung von **67**

Versucht man die Bildung von **67** mittels NMR-Spektroskopie zu verfolgen, können lediglich kleiner werdende Edukt- und größer werdende Produkt-Signale detektiert werden; Zwischenstufen können nicht nachgewiesen werden.

Aus diesem Grund wurde eine kleine Menge von $[i\text{-Ptmx}]_2\text{Ge}$ (**65**) im Vakuum erhitzt. Man beobachtet, daß sich **65** zunächst verflüssigt, dann eine starke Gasentwicklung einsetzt und nach Abkühlen des Reaktionsgefäßes **67** als farbloser Feststoff zurückbleibt. Das bei der Reaktion entstehende Gas wurde zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus untersucht:

- Durch Einfrieren der entstehenden Gase mit flüssigem Stickstoff und Differenz-Druckbestimmung kann eindeutig ausgeschlossen werden, daß bei der Reaktion Wasserstoff entsteht.
- Durch Gasphasen-IR-Spektroskopie können die Gase Propen und Propan eindeutig nachgewiesen werden.

Auf der Basis dieser Ergebnisse und unter Berücksichtigung der bei der thermisch induzierten Umsetzung von $[t\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) diskutierten Aspekte kann folgender Mechanismus für die Bildung von **67** formuliert werden (Abb. 4.12): In zwei aufeinander folgenden konzertiert ablaufenden Reaktionen kommt es nach Eliminierung von Propen und Propan zur Bildung von **67**. Der erste Reaktionsschritt, bei dem es nach Eliminierung von Propen zur Ausbildung einer Germanium(IV)-Verbindung mit einer S-Ge- sowie einer Ge-H-Bindung kommt, ist im wesentlichen zu der bereits diskutierten Isobuten-Eliminierung aus $[t\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**), wie sie im Mechanismus **D** beschrieben wird, analog. Während es sich bei dem Sauerstoff-substituierten System dann jedoch um das Endprodukt der Reaktion handelt, schließt sich im Fall der Schwefel-substituierten Spezies ein zweiter Reaktionsschritt an, und es kommt zur Bildung von **67**.

Auch bei dem hier beschriebenen Mechanismus ist es theoretisch denkbar, daß die Reaktionsabfolge sowohl durch die koordinierende als auch die nicht koordinierende Seitenkette eingeleitet wird. In Analogie zu den bei der thermischen Reaktion von $[t\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) diskutierten Argumenten ist auch hier der Angriff über die koordinierende Seitenkette als wahrscheinlicher anzusehen. Aus diesem Grund ist in Abbildung 4.12 nur diese Variante gezeigt; die beiden Seitenketten sind der Übersichtlichkeit halber unterschiedlich farbig gekennzeichnet.

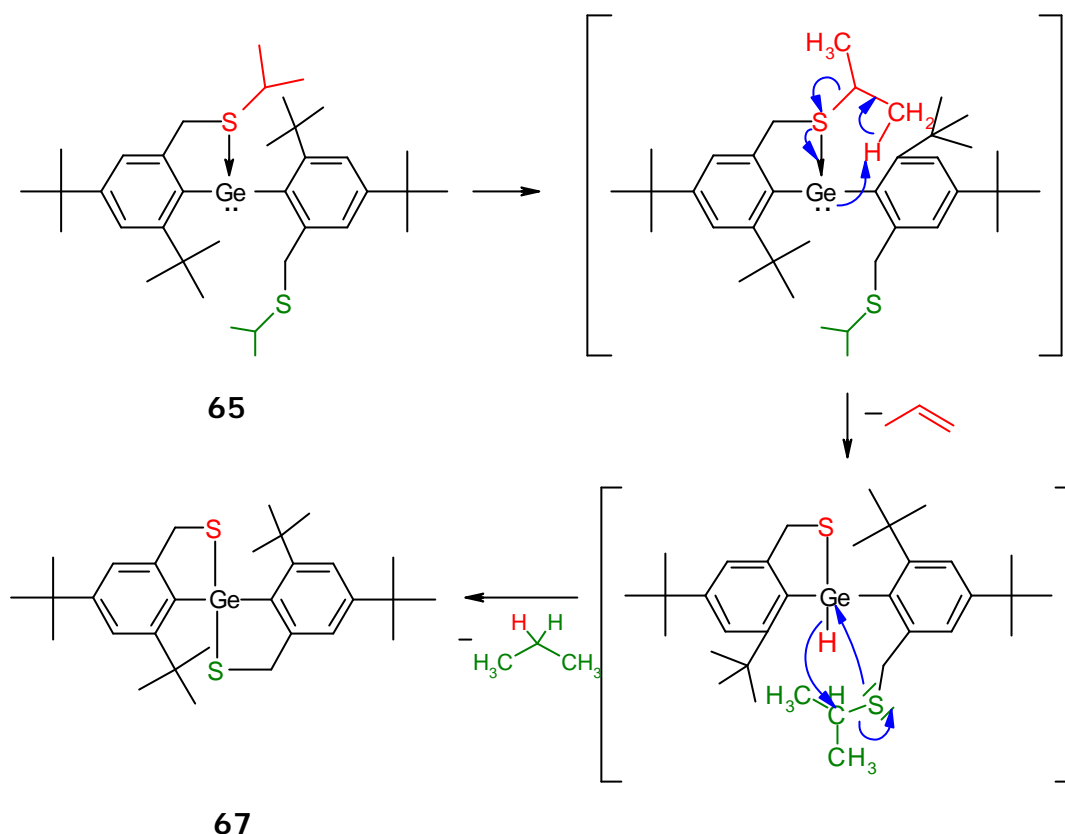


Abb. 4.12: Möglicher Mechanismus für die Bildung von **67**

4.2.3 Reaktionen mit Methyljodid

Bei der Umsetzung einer Germanium(II)-Verbindung mit einem reaktiven Alkylhalogenid findet in den meisten Fällen eine oxidative Addition unter Bildung eines Germanium(IV)-Alkylhalogenids statt. Diese Reaktion wird sowohl bei thermodynamisch stabilisierten Germanium(II)-Verbindungen wie beispielsweise Cp*GeCl¹⁵ als auch bei der von Okazaki synthetisierten kinetisch stabilisierten Verbindung TbtGeTip (**5**) beobachtet.¹⁶

Umsetzung von [Mamx]₂Ge (**25**) und [Mamx]Ge[Ar(D)] (**53-58**) mit Methyljodid

Über Reaktionen von Germanium(II)-Verbindungen des Typs MamxGeR (R = *t*-Bu (**40**), *n*-Bu (**41**), Me (**42**)) mit Methyljodid wurde bereits in Kapitel 2.2.2 berichtet. Anstelle der erwarteten oxidativen Addition wird hier die Bildung von Gernyl-Kationen beobachtet. Auch die Umsetzung der homoleptischen Spezies [Mamx]₂Ge (**25**) mit Methyljodid

führt zur Bildung eines Germyl-Kations (Abb. 4.13).¹ Bemerkenswert ist, daß auch bei großem Überschuß an Methyljodid das Stickstoffatom der nicht koordinierenden Seitenkette nicht quaternisiert wird.

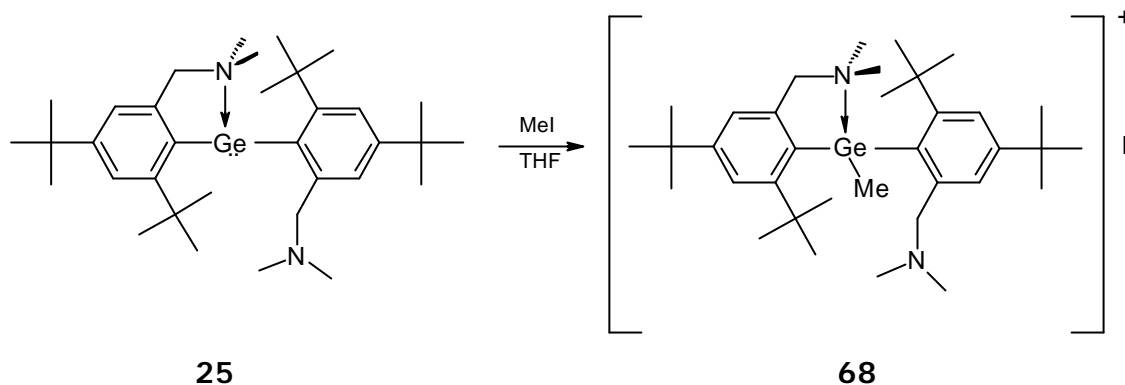


Abb. 4.13: Darstellung von $[\text{Mam}_x\text{Ge}(\text{Me})]^+ \text{I}^-$ (**68**)

In Kapitel 3.2.2 wurde erläutert, daß die Eigenschaften der gemischt-substituierten Diarylgermanium(II)-Verbindungen des Typs $\text{Mam}_x\text{Ge}[\text{Ar}(\text{D})]$ von dem „Mam $_x$ “-Fragment dominiert werden. Um diese Dominanz auch im Hinblick auf die Reaktivität näher zu untersuchen, wurden die Sauerstoff-funktionalisierte Verbindung $\text{Mam}_x\text{Ge}[\text{t-Bomx}]$ (**57**) und die Schwefel-substituierte Verbindung $\text{Mam}_x\text{Ge}[\text{Mtmx}]$ (**58**) exemplarisch ausgewählt und mit Methyljodid umgesetzt (Abb. 4.14).

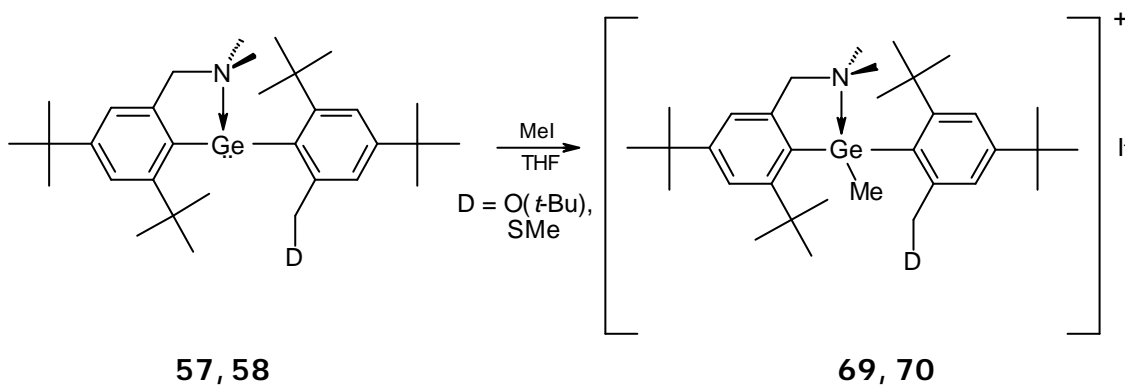


Abb. 4.14: Darstellung von $\{\text{Mam}_x\text{Ge}(\text{Me})[\text{t-Bomx}]\}^+ \text{I}^-$ (**69**) und $\{\text{Mam}_x\text{Ge}(\text{Me})[\text{Mtmx}]\}^+ \text{I}^-$ (**70**)

In beiden Fällen erhält man die zu **68** analogen Verbindungen als farblose Feststoffe. Es bestätigt sich also, daß die Reaktivität der Systeme eindeutig von dem Mam $_x$ -Substituenten geprägt wird.

Umsetzung von [*i*-Pomx]₂Ge (**62**) und [*i*-Ptmx]₂Ge (**65**) mit Methyljodid

Ein anderes Bild zeigt sich bei der Umsetzung von [*i*-Pomx]₂Ge (**62**) und [*i*-Ptmx]₂Ge (**65**) mit Methyljodid. Hier führt die Reaktion unter Abspaltung von Isopropyljodid quantitativ zu den Methyl-substituierten Germanium(IV)-Verbindungen **71** (D* = O) und **72** (D* = S).

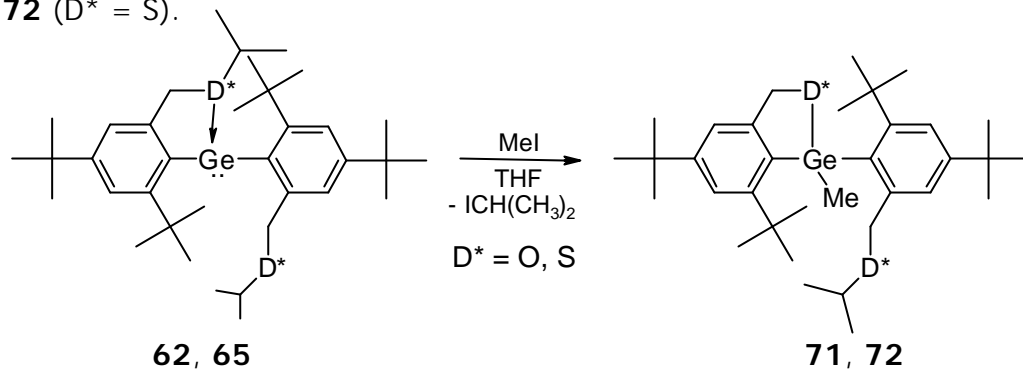


Abb. 4.15: Umsetzung von **62** und **65** mit MeI (D* = O, S)

Bei den Verbindungen handelt es sich um mäßig luftempfindliche, farblose Feststoffe. Im Fall der Sauerstoff-funktionalisierten Spezies **71** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Abbildung 4.16 zeigt die Molekülstruktur von **71** im Festkörper, Tabelle 4.2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

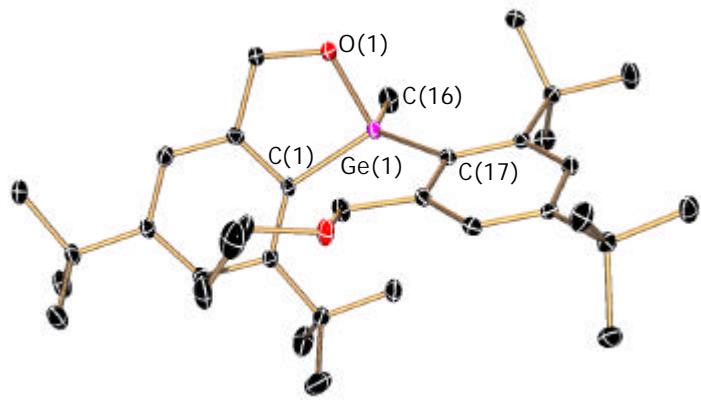


Abb. 4.16: Molekülstruktur von **71** im Festkörper

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **71**

Bindung/Winkel	71	Winkel	71
Ge(1)-O(1)	1.8050(12) Å	O(1)-Ge(1)-C(16)	103.97(7)°
Ge(1)-C(16)	1.9502(18) Å	C(1)-Ge(1)-C(16)	103.39(7)°
Ge(1)-C(1)	1.9646(16) Å	O(1)-Ge(1)-C(17)	103.49(6)°
Ge(1)-C(17)	1.9878(17) Å	C(1)-Ge(1)-C(17)	119.88(7)°
? O(1)-Ge(1)-C(1)	91.22(6)°	C(16)-Ge(1)-C(17)	127.42(7)°

71 ist isostrukturell zu der in Kapitel 3.2.4.1 vorgestellten Germanium(IV)-Verbindung **63** sowie zu der in Kapitel 4.2.2 diskutierten Wasserstoff-substituierten Ge(IV)-Spezies **66**. Das Germaniumzentrum in **71** ist von den beiden Arylresten, dem Sauerstoffatom und der Methylgruppe verzerrt tetraedrisch umgeben. Alle Bindungslängen und -winkel liegen in dem erwarteten Bereich.

Die Bildung von **71** und **72** könnte zunächst – in Analogie zu den Stickstoff-funktionalisierten Systemen – durch die Addition des Methyl-Kations eingeleitet werden. Die entstehenden Gernylkationen sind dann aber wahrscheinlich aufgrund des Bestrebens zur Ausbildung einer Sauerstoff- bzw. Schwefel-Germanium-?-Bindung und des guten Fluchtgruppen-Charakters der Isopropyl-Gruppe instabil, und es kommt zur Ausbildung der neutralen Germanium(IV)-Spezies (Abb. 4.17).

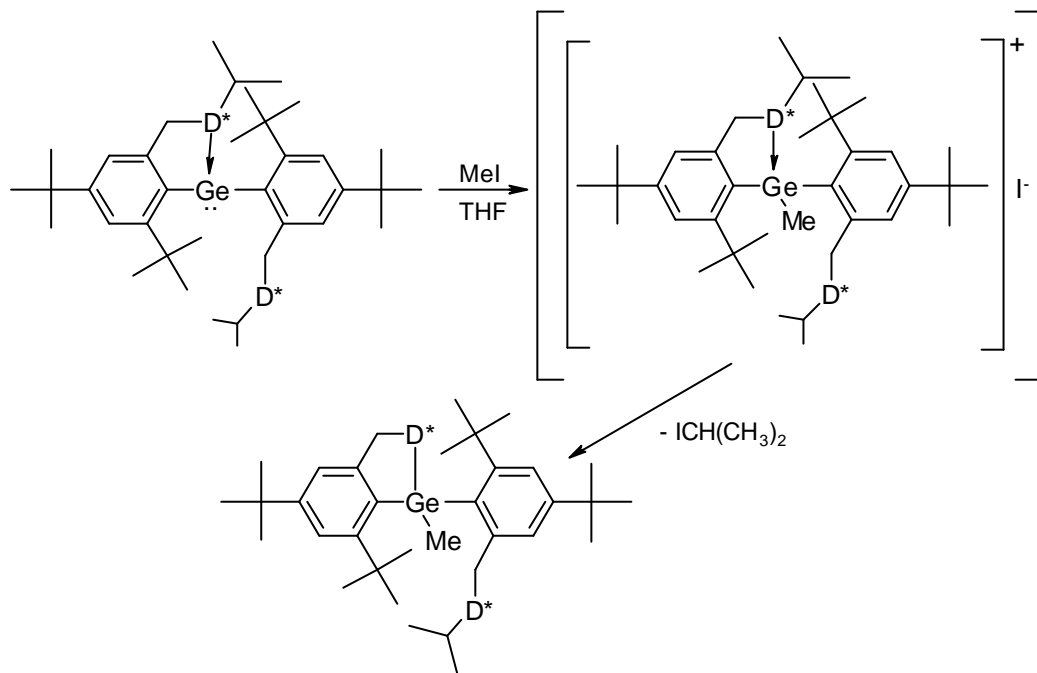


Abb. 4.17: Mögliche Reaktionsabfolge für die Bildung von **71** ($D^* = O$) und **72** ($D^* = S$)

Umsetzung von [*t*-Bomx]₂Ge (**63**) mit Methyljodid

Ein sehr überraschendes Ergebnis liefert die bei -20°C in THF durchgeführte Umsetzung von [*t*-Bomx]₂Ge (**63**) mit Methyljodid. Statt den bislang beobachteten Reaktionen zu Gernyl-Kationen oder Methyl-substituierten Germanium(IV)-Spezies erhält man Verbindung **66** in quantitativer Ausbeute.

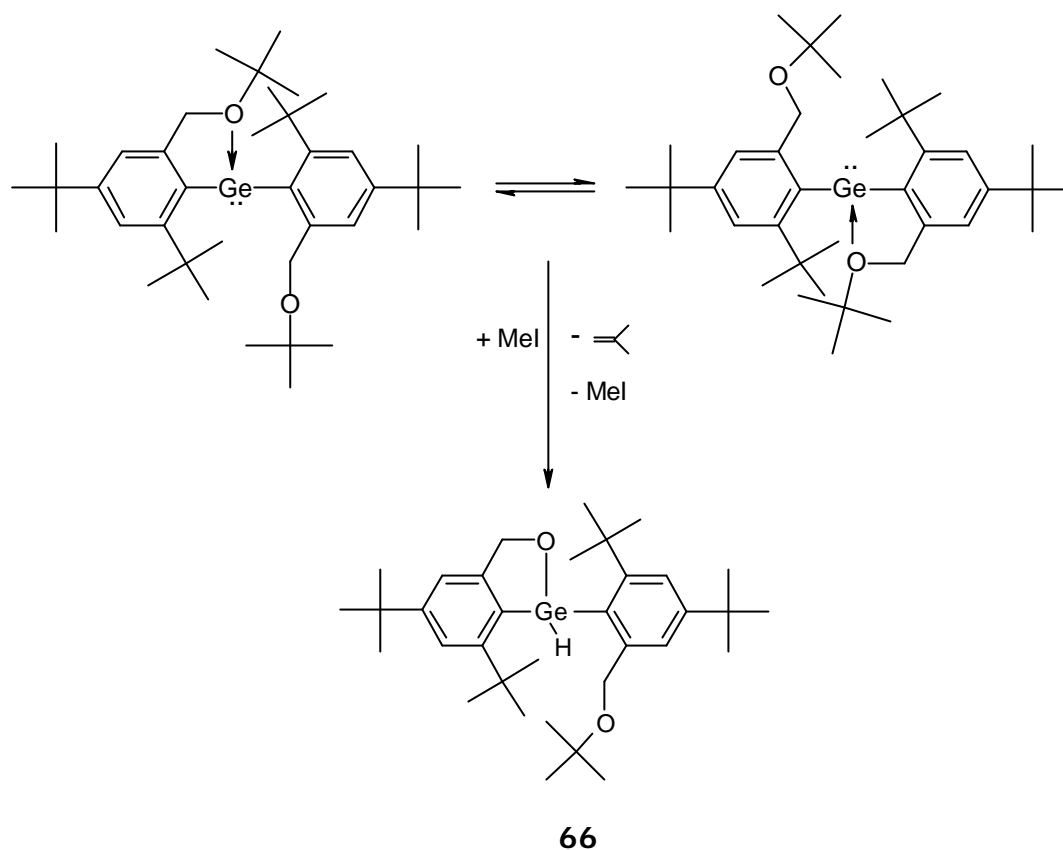


Abb. 4.18: Umsetzung von **63** mit MeI unter Bildung von **66**ⁱⁱ

Die Reaktion von $[t\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) mit Methyljodid und die thermische Belastung der Verbindung führen also zu dem gleichen Produkt (vgl. Kap. 4.2.2). Während letztere Reaktion jedoch erst nach 3 d vollständig abgeschlossen ist, ist die Reaktion von **63** mit Methyljodid bereits ca. 10 min beendet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung kann nach beendeter Reaktion neben dem Produkt Methyljodid detektiert werden.

Das bedeutet, daß das Methyljodid zwar für die Bildung von **66** unerlässlich ist, es aber nicht direkt mit **63** zu reagieren scheint. Das läßt den Schluß zu, daß es sich bei der Bildung von **66** auf dem oben gezeigten Weg um eine katalysierte Reaktion handelt, bei der das Methylkation des Methyljodids als Lewis-Säure fungiert. Auf der Grundlage dieser Überlegungen wurde **66** zum einen unterstöchiometrisch (0.1 Äquivalent) mit Methyljodid, zum anderen mit weiteren Lewis-aciden Spezies wie AlCl_3 und TiCl_4 umgesetzt. Bei der Reaktion mit 0.1 Äquivalent CH_3I erhält man wie bei der äquimolaren Umsetzung **66** in quantitativer Ausbeute als einziges Reaktionsprodukt; bei Verwen-

ⁱⁱ Es sei darauf hingewiesen, daß es in obiger Zeichnung aus Gründen der Übersicht notwendig ist, das „lone pair“ in **63** an unterschiedlichen Stellen zu zeichnen, dieses ist aber nicht in die Dynamik involviert.

dung der anderen Lewis-Säuren werden NMR-spektroskopisch neben Signalen für **66** auch Zerfallsprodukte detektiert.

Für eine Lewis-Säure-katalysierte C-H-Insertion einer Germanium(II)-Verbindung gibt es in der Literatur bislang nur ein Beispiel. So konnten Jutzi und Mitarbeiter zeigen, daß das Germaniumatom des von Du Mont¹⁷ synthetisierten Bissupermesitylgermylens (**3**) keineswegs bei Erwärmung auf über +20 °C spontan in die C-H-Bindung der ortho-*tert*-Butylgruppe insertiert; stattdessen findet die Reaktion nur bei Anwesenheit einer Lewis-Säure statt (Abb. 4.19).⁵

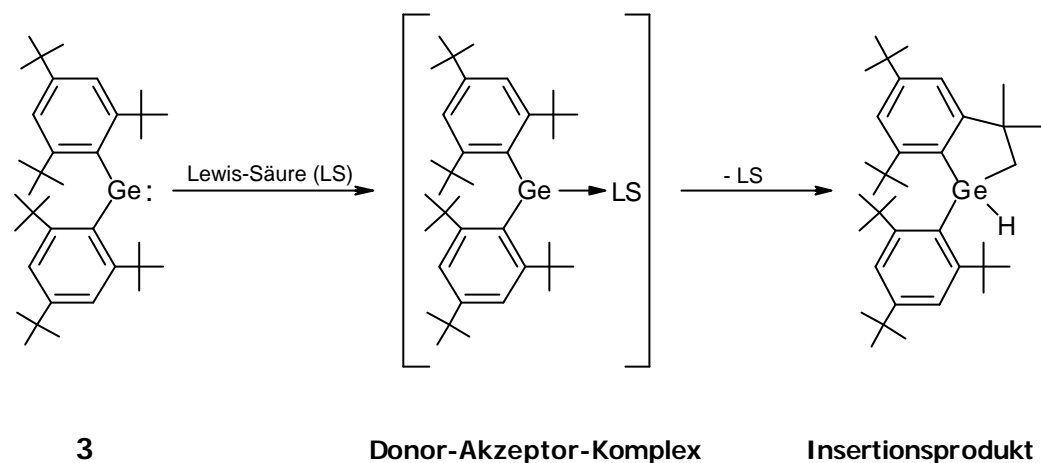


Abb. 4.19: C-H-Insertion von Bissupermesitylgermylen (**3**)

Wie in Abbildung 4.19 skizziert, wird bei dieser Reaktion intermediär die Bildung eines Donor-Akzeptor-Komplexes zwischen dem Germylen und der Lewis-Säure postuliert, aus dem die Insertion unter Freisetzung der Säure stattfindet. Nach diesem Modell ist der katalytische Effekt in erster Linie auf den induktiven Effekt der Lewis-Säure zurückzuführen.^{1a} Daneben wird durch die Addukt-Bildung sterischer Druck auf das Germaniumzentrum ausgeübt, der die Insertion zusätzlich beschleunigen könnte.

Versucht man die bei der Insertion des Bissupermesitylgermylens greifenden Argumente auf die Reaktion von [*t*-Bomx]₂Ge (**63**) mit einer Lewis-Säure zu übertragen, gelangt man hier zu einigen Widersprüchen:

So erscheint es verwunderlich, daß es bei der Umsetzung von [*t*-Bomx]₂Ge (**63**) mit Methyljodid zu keiner Addition der Methylgruppe an das Germaniumatom kommt, wie sie bei der Umsetzung von **62** und **65** mit Methyljodid beobachtet wird. Berücksichtigt man aber die sterische Situation am zweifach [*t*-Bomx]-substituierten Germaniumzentrum, kann es aus Platzgründen wahrscheinlich nicht zur Ausbildung einer sigma(Ge-CH₃)-Bindung kommen. Dennoch erscheint es nicht unmöglich, daß es zu einer schwa-

chen elektrostatischen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Germaniumatom und der Lewis-Säure kommt, die ausreicht, um die Reaktion zu katalysieren. Die sich anschließende Insertion kann dann sowohl an der koordinierenden als auch an der nicht koordinierenden Seitenkette stattfinden.

Alles in allem erscheint der oben beschriebene Mechanismus in dem hier vorliegenden Fall fraglich, wenn man das schon in Kapitel 4.2.2 diskutierte Argument berücksichtigt, nachdem die Isobuten-Eliminierung im sich anschließenden zweiten Reaktionsschritt energetisch ungünstig ist.

Ein für diese Reaktion wohl wahrscheinlicherer, aber ebenfalls spekulativer Mechanismus, ist in Abbildung 4.20 dargestellt.

Ausgangspunkt der gezeigten Reaktionsfolgen ist eine Addukt-Bildung der Lewis-Säure mit dem Sauerstoffatom einer Seitenkette. Als Folge des stattfindenden Ladungstransfers vom Sauerstoffatom zur Lewis-Säure wird die Acidität der Wasserstoffatome der betroffenen *tert*-Butoxy-Gruppe erhöht. In einem zu dem in Kapitel 4.2.2 diskutierten Reaktionsweg **D** analogen Mechanismus kommt es in einem konzertiert ablaufenden Prozeß zur Bildung **65**. In diesem Fall scheint die Reaktionsfolge über die koordinierende Seitenkette eindeutig bevorzugt zu sein (**A**). Zum einen ist das betreffende Wasserstoffatom durch die Koordination des Sauerstoffatoms – wie in Kapitel 4.2.2 bereits diskutiert – deutlich acider. Diese Acidität wird durch die Bildung eines Lewis-Säure-Base-Komplexes noch erhöht, die Insertion erleichtert und die Reaktionszeit im Vergleich zur thermischen Behandlung (Kap.4.2.2) von 3 d bei +80 °C auf 10 min bei -20 °C verkürzt. Zum anderen kommen auch hier sterische Gründe für die Reaktion über die koordinierende Seitenkette zum Tragen. Die entsprechende *tert*-Butoxygruppe und das Germaniumatom befinden sich in räumlicher Nähe, während die nicht koordinierende Seitenkette vom Germaniumzentrum abgewandt vorliegt.

Durch die Addukt-Bildung der Lewis-Säure mit dem Sauerstoffatom und der daraus resultierenden erhöhten Acidität der Wasserstoffatome ist es auch erklärbar, daß die Insertion lediglich an der *tert*-Butoxy-Gruppe und nicht an den *tert*-Butylgruppen der Arylreste stattfindet. Letztere befinden sich zwar ebenfalls in räumlicher Nähe des Germaniumatoms, sind aber nicht für eine Ge-Insertion aktiviert.

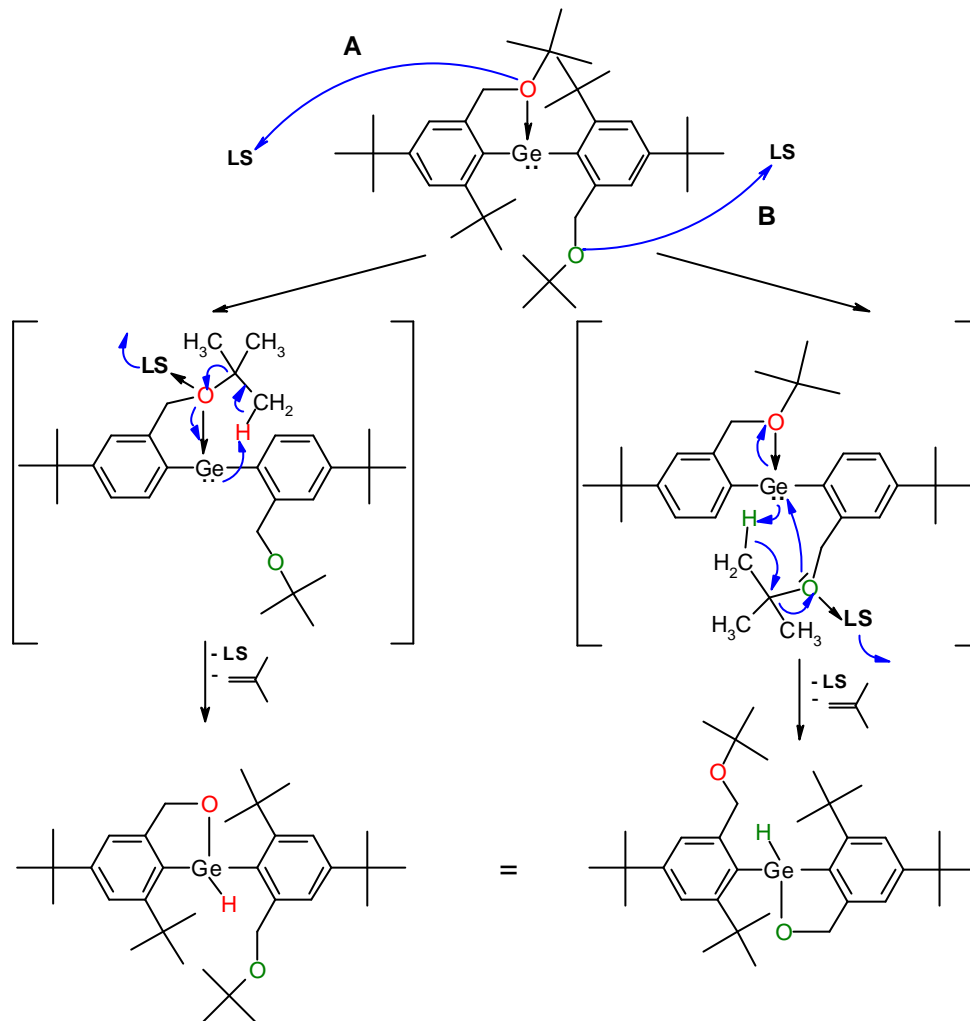


Abb. 4.20: Mechanismus-Vorschlag für die Bildung von **66**
(Darstellung ohne ortho-tert-Butyl-Gruppen in den Zwischenstufen)

Der oben beschriebene Mechanismus erscheint sehr wahrscheinlich, wenn man folgende Fakten berücksichtigt: Bei der Mechanismen-Diskussion für die thermische Behandlung von **63** wurde bereits erläutert, daß die protoneninduzierte Etherspaltung von *tert*-Butylethern als Hauptprodukt Isobuten liefert (Abb. 4.9). Daneben können aber auch andere Lewis-Säuren wie FeCl_3 als Katalysatoren für die Etherspaltung eingesetzt werden.¹⁸ Kommt es also, wie in diesem Fall, zu einer zusätzlichen Aktivierung des *tert*-Butylethers durch Methyljodid bzw. durch die anderen eingesetzten Lewis-Säuren, so findet die Reaktion bereits bei -20°C statt.

4.2.4 Reaktionen mit Schwefel, Selen und Tellur

Verbindungen mit Doppelbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen galten lange Zeit aufgrund der schwachen $p(\pi)$ - $p(\pi)$ -Bindung als kinetisch instabil und

folglich als nicht isolierbar. Dieses als die „klassische Doppelbindungsregel“ in der Literatur beschriebene Prinzip¹⁹ gilt in der Germanium-Chemie für das Basissystem $\text{H}_2\text{Ge}=\text{GeH}_2$ zwar auch heute noch, stabile Verbindungen mit einer Germanium-Chalcogen-Doppelbindung sind mit Ausnahme einer $\text{Ge}=\text{O}$ -Spezies aber bereits seit Ende der 80er Jahre bekannt.²⁰ In Analogie zu den organisch substituierten Germanium(II)-Verbindungen R_2Ge erfolgt die Stabilisierung der Germathione ($\text{R}_2\text{Ge}=\text{S}$), -selenone ($\text{R}_2\text{Ge}=\text{Se}$) bzw. -tellurone ($\text{R}_2\text{Ge}=\text{Te}$) thermodynamisch oder kinetisch.

Die bislang einzigen kinetisch stabilisierten Spezies stammen aus der Arbeitsgruppe um Okazaki.²¹ Bei den in Abbildung 4.21 dargestellten Verbindungen erfolgt die Stabilisierung neben dem 2,4,6-Tris-[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl-Rest durch einen weiteren sterisch anspruchsvollen Aryl- (**73a-c**) bzw. Alkylrest (**74a-c**). Das Germaniumatom liegt trigonal planar koordiniert vor, und die Germanium-Chalcogen-Bindungslängen liegen in dem für diskrete Doppelbindungen typischen Bereich.¹⁹

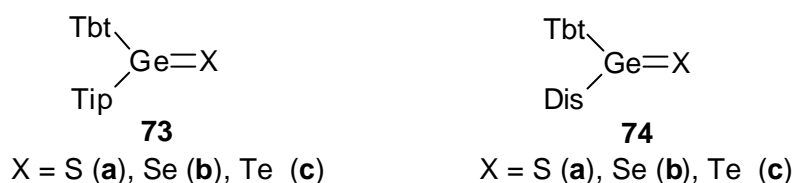


Abb. 4.21: Kinetisch stabilisierte Germathione, -selenone und -tellurone
(Tip = 2,4,6-Tri-(iso-propyl)phenyl, Dis = Di(trimethylsilyl)methyl)

Ausgehend von den in Kapitel 2.1 beschriebenen Stickstoff-stabilisierten Germanium(II)-Verbindungen sind einige Donor-stabilisierte Spezies mit Gruppe-16-Doppelbindungen dargestellt worden, die in Abbildung 4.22 zusammengefasst sind.²²

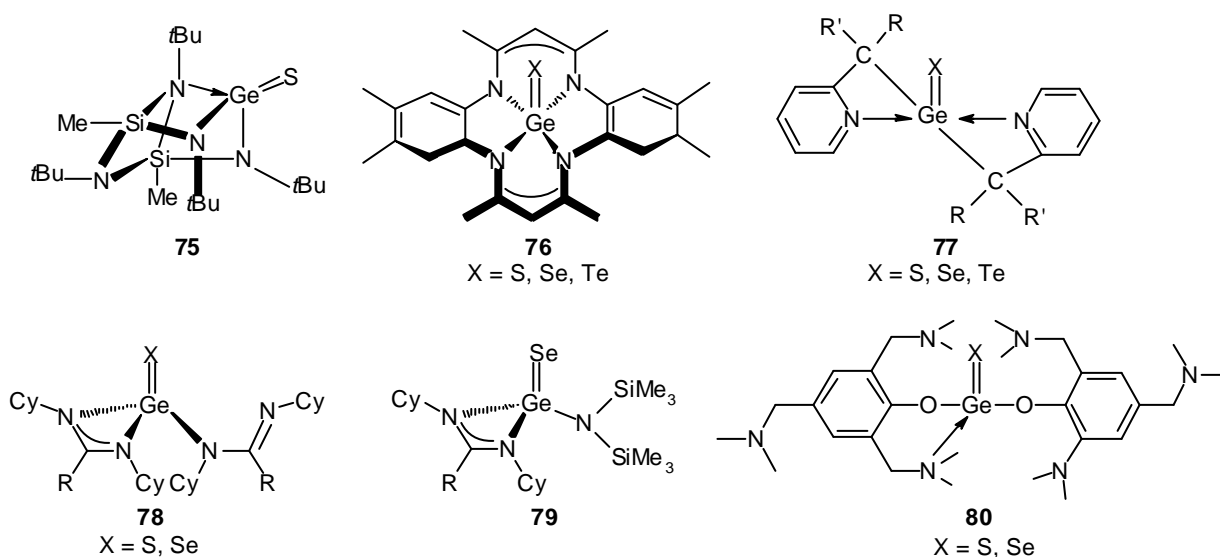


Abb. 4.22: Basen-stabilisierte Germathione, -selenone, -tellurone

In **75-80** hat die Koordination der Lewis-Basen erhebliche Auswirkungen auf den Charakter der vorliegenden Doppelbindungen. Im Gegensatz zu den kinetisch stabilisierten Systemen findet man bei den Basen-stabilisierten Verbindungen aufgrund des Elektronentransfers vom Donoratom zum Germaniumatom eine verlängerte Germanium-Chalcogen-Bindung, die jedoch nicht die Länge einer Einfachbindung erreicht.²⁰ Das bedeutet, daß es sich bei den Verbindungen **75-80** nicht um Germanthione, -selenone und -tellurone mit echten Doppelbindungen handelt. Stattdessen müssen hier ionische Anteile, wie sie in der in Abbildung 4.23 skizzierten mesomeren Grenzstruktur **B** dargestellt sind, berücksichtigt werden.

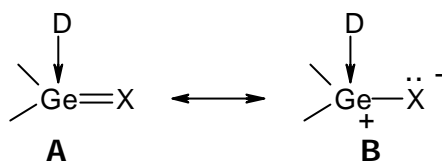


Abb. 4.23: Mesomere Grenzstrukturen von Germanium-Chalcogeniden ($X = S, Se, Te$; $D = \text{Donor}$)

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Donor-stabilisierten Systeme in der Literatur durchgängig als Germathione etc. bezeichnet und in den Lewis-Formeln Doppelbindungen zwischen dem Germaniumatom und dem Chalcogen gezeichnet werden. Diese etablierte Nomenklatur wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die dargestellten Germanium-Chalcogenide übernommen.

Umsetzung von $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**), $[\text{i-Pomx}]_2\text{Ge}$ (**62**) und $[\text{i-Ptmx}]_2\text{Ge}$ (**65**) mit elementarem Schwefel, Selen und Tellur

Bei der Umsetzung von $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**), $[\text{i-Pomx}]_2\text{Ge}$ (**62**) und $[\text{i-Ptmx}]_2\text{Ge}$ (**65**) mit elementarem Schwefel, Selen und Tellur erhält man die gewünschten Thione, Selenone und Tellurone **81-89** in hohen Ausbeuten (Abb. 4.24).

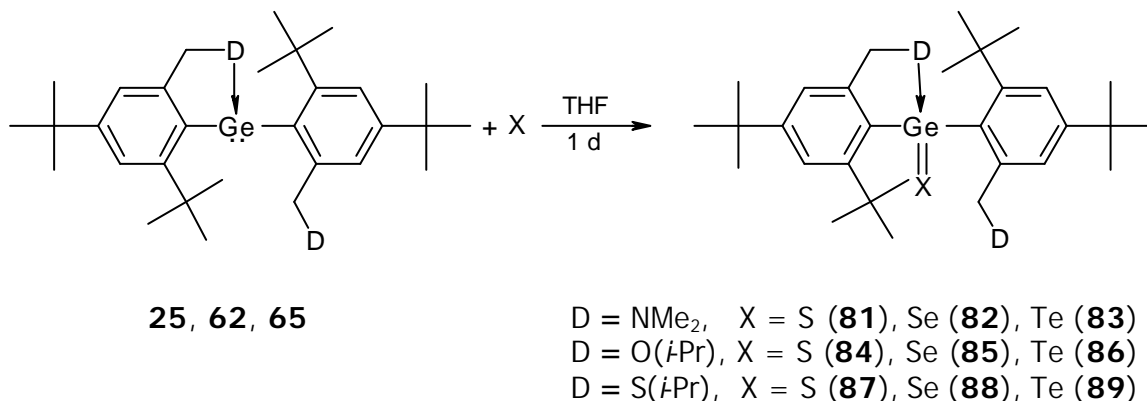


Abb. 4.24: Synthese von **81-89**

Bei den Germathionen (**81**, **84**, **87**) handelt es sich um farblose, bei den -selenonen (**82**, **85**, **88**) um hellgelbe und den -telluronen (**83**, **86**, **89**) um orangefarbene Feststoffe. Die Tellurverbindungen sind sehr lichtempfindlich und zersetzen sich bei Lichteinfluß binnen weniger Stunden unter Abscheidung von elementarem Tellur und nicht näher identifizierbaren Produkten.

Im Fall der Germathione $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}(\text{S})$ (**81**) und $[\text{i-Pomx}]_2\text{Ge}(\text{S})$ (**84**) sowie des Germaselenons $[\text{i-Ptmx}]_2\text{Ge}(\text{Se})$ (**88**) gelang es, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Abbildungen 4.25 zeigt die Molekülstrukturen der Verbindungen im Festkörper, Tabelle 4.3 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}(\text{S})$ (**81**), $[\text{i-Pomx}]_2\text{Ge}(\text{S})$ (**84**) und $[\text{i-Ptmx}]_2\text{Ge}(\text{Se})$ (**88**)

Bindung/Winkel		Winkel	
	81		81
Ge(1)-S(1)	2.1156(3) Å	N(1)-Ge(1)-C(18)	96.83(4)°
Ge(1)-N(1)	2.1228(10) Å	C(1)-Ge(1)-S(1)	110.93(3)°
Ge(1)-C(1)	1.9652(11) Å	C(18)-Ge(1)-S(1)	129.45(3)°
Ge(1)-C(18)	2.0157(11) Å	N(1)-Ge(1)-S(1)	105.44(3)°
N(1)-Ge(1)-C(1)	86.30(4)°	C(1)-Ge(1)-C(18)	115.35(5)°
	84		84
Ge(1)-S(1)	2.0876(3) Å	O(1)-Ge(1)-C(19)	90.60(4)°
Ge(1)-O(1)	2.0448(8) Å	C(1)-Ge(1)-S(1)	110.52(3)°
Ge(1)-C(1)	1.9715(11) Å	C(19)-Ge(1)-S(1)	128.24(3)°
Ge(1)-C(19)	1.9999(11) Å	O(1)-Ge(1)-S(1)	104.79(3)°
O(1)-Ge(1)-C(1)	83.59(4)°	C(1)-Ge(1)-C(19)	120.27(5)°
	88		88
Ge(1)-Se(1)	2.2292(7) Å	S(1)-Ge(1)-C(19)	92.25(16)°
Ge(1)-S(1)	2.4492(12) Å	C(1)-Ge(1)-Se(1)	105.69(13)°
Ge(1)-C(1)	1.995(5) Å	C(19)-Ge(1)-Se(1)	129.20(15)°
Ge(1)-C(19)	2.019(5) Å	S(1)-Ge(1)-Se(1)	104.66(3)°
S(1)-Ge(1)-C(1)	86.49(14)°	C(1)-Ge(1)-C(19)	123.14(19)°

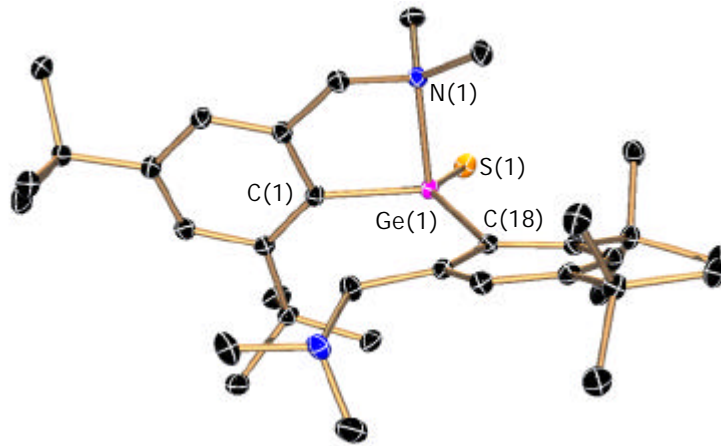
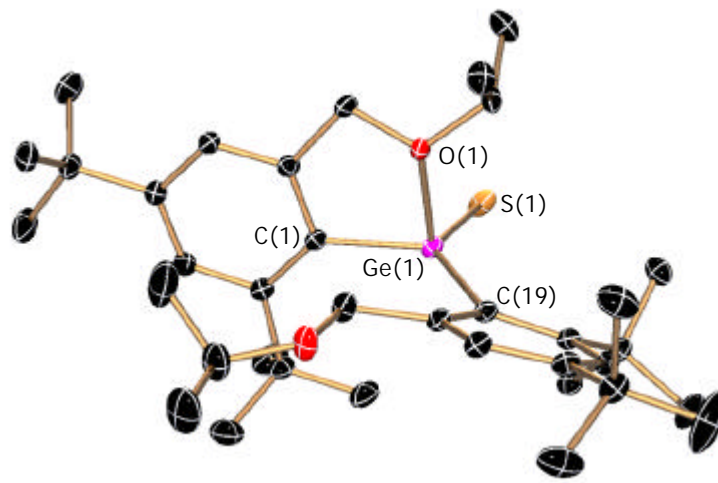
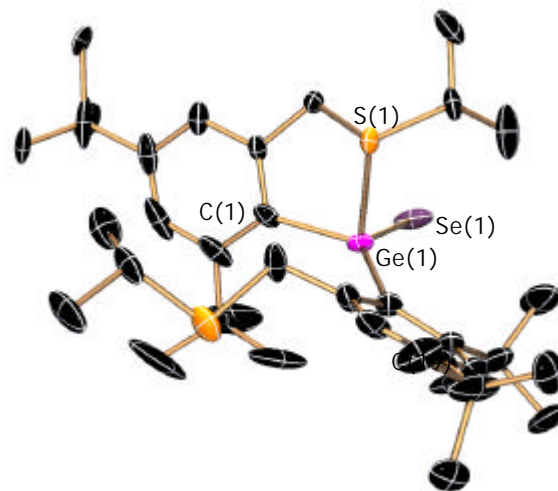
 $[Mamx]_2Ge(S)$ (**81**) $[i-Pomx]_2Ge(S)$ (**84**) $[i-Ptmx]_2Ge(Se)$ (**88**)

Abb. 4.25: Molekülstrukturen von $[Mamx]_2Ge(S)$ (**81**), $[i-Pomx]_2Ge(S)$ (**84**) und $[i-Ptmx]_2Ge(Se)$ (**88**) im Festkörper

Wie in Abbildung 4.25 zu erkennen ist, sind die Germathione **81** bzw. **84** und das Germaselenon **88** isostrukturell.²³ Die Ge-C-Bindungslängen variieren nur wenig und liegen in dem erwarteten Bereich. Ein hervorzuhebendes Merkmal der Verbindungen ist die Geometrie am Zentralatom. In allen Fällen ist das Germaniumatom von den beiden Aryl-Kohlenstoffatomen C(1) und C(18/19) sowie dem terminal gebundenen Schwefel bzw. Selen nahezu perfekt trigonal planar koordiniert; die Winkelsummen betragen 355.73° (**81**), 359.73° (**84**) und 358.03° (**88**) und weichen damit nur minimal vom Idealwert von 360° ab. Folglich können die Germaniumatome als sp²-hybridisiert beschrieben werden. Eine derartige Bindungssituation findet man auch bei dem von der Arbeitsgruppe um Veith synthetisierten Germathion **75**.²⁰ Im Gegensatz dazu wird die Geometrie am Germaniumzentrum in den von Leung und Mitarbeitern publizierten Verbindungen **78** und **79** als verzerrt tetraedrisch beschrieben (Abb.4.22).²²

In den Festkörperstrukturen der Verbindungen koordiniert jeweils nur eine der Donorfunktionalisierten Seitenketten an das Germaniumatom. Die Donor-Germanium-Bindungen sind gegenüber den entsprechenden Germanium(II)-Verbindungen leicht verkürzt (~0.1 Å). Sie schneiden die Bindungsebenen C(1)-C(18/19)-X (X = S, Se) nahezu senkrecht, koordinieren also nach dem Modell des sp²-hybridisierten Zentralatoms in das senkrecht zur Bindungsebene stehende p-Orbital.

Der zentrale Aspekt der vorliegenden Festkörperstrukturen sind die Germanium-Chalcogen-Bindungslängen. Bei allen dargestellten Verbindungen handelt es sich um Donor-stabilisierte Systeme, bei deren Beschreibung die bereits erläuterten möglichen mesomeren Grenzstrukturen **A** und **B** in Abbildung 4.23 berücksichtigt werden müssen. Um beurteilen zu können, ob es sich bei den synthetisierten Systemen um Verbindungen mit diskreten Doppelbindungen (**A**) oder um Spezies mit ionischer Grenzstruktur (**B**) handelt, bietet sich ein Vergleich der gemessenen Ge-Chalcogen-Bindungslängen in **81**, **84** und **88** mit literaturbekannten Systemen an.

In den von Okazaki et al. dargestellten kinetisch stabilisierten Germanium-Chalcogeniden (Abb. 4.21) ist die Ge-S-Bindung in **73a** 2.049 Å lang, die Ge-Se-Bindungslängen betragen in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster am Germaniumatom 2.180 Å (**73b**) bzw. 2.173 Å (**74b**).¹⁶ Damit sind sie mit den berechneten Bindungslängen in den Stammsystemen H₂Ge=S (2.042 Å)²⁴ und H₂Ge=Se (2.174 Å)²⁰ nahezu identisch.

Im Gegensatz dazu findet man in den literaturbekannten Donor-funktionalisierten Germanium-Chalcogeniden (Abb. 4.24) längere Bindungen. Die Ge-S-Bindungen liegen in

einem Bereich von 2.063 Å für **75** und 2.110 Å für **76**, Ge-Se-Bindungslängen findet man von 2.196 Å (**78**) bis 2.247 Å (**76, 77**).²²

Die in **81**, **84** und **88** gefundenen Ge-X-Bindungslängen sind mit denen der oben genannten Donor-stabilisierten Systeme vergleichbar und liegen mit 2.1156 Å bzw. 2.0876 Å im Fall der Ge-S-Systeme **81** und **84** sowie mit 2.2292 Å für das Germaselenon (**88**) in etwa der gleichen Größenordnung.

Es kann folgendes Resümee gezogen werden:

Die Ge-X-Bindungen in allen Donor-funktionalisierten Germanium-Chalcogeniden sind auch hier gegenüber den reinen Doppelbindungen verlängert. Das bedeutet, daß in all diesen Systemen die Grenzstruktur mit ionischem Anteil nicht vernachlässigt werden darf. Es handelt sich aber nicht um Einfachbindungen, da die gemessenen Bindungslängen gegenüber diesen (Ge-S: 2.26 Å, Ge-Se: 2.39)^{22b} deutlich verkürzt sind.

Theoretische Betrachtungen

In quantenmechanischen Berechnungen von W.W. Schoeller wurde die Addukt-Bildung der Verbindungen $H_2Ge=X$ mit den Lewis-Basen NH_3 , OH_2 und SH_2 untersucht.²⁵ Tabelle 4.4 faßt die erhaltenen Bindungsenergien und Bindungsordnungen zusammen. Tabelle 4.5 enthält die berechneten Bindungslängen D-Ge und Ge-X in den Donor-stabilisierten Systemen sowie die Ge-X-Bindungslängen in den Donor-freien Systemen (rechte Spalte). In beiden Tabellen sind zum besseren Vergleich die Daten für das Germanium(II)-Stammsystem D- GeH_2 beigefügt.

Tabelle 4.4: Bindungsenergien (negativ, in kJ/mol) sowie Löwdin-Bindungsordnungen für die Addukt-Bildung an $H_2Ge=X$; ^[a] M2=MP2(fc)/6-31++(d,p); ^[c] Wiberg Bond Index auf M2 level

X	$H_3N-H_2Ge(X)$		$H_2O-H_2Ge(X)$		$H_2S-H_2Ge(X)$	
	M2 ^[a]	BO ^[b]	M2 ^[a]	BO ^[b]	M2 ^[a]	BO ^[b]
S	100.43	0.316	58.74	0.186	36.93	0.290
Se	108.18	0.329	63.54	0.205	42.26	0.311
-----	115.27	0.350	66.27	0.205	65.25	0.439

Tabelle 4.5: Berechnete Bindungslängen [Å] für $D\text{-GeH}_2(X)$ und $\text{GeH}_2(X)$ auf MP2-Level

X	$\text{H}_3\text{N-H}_2\text{Ge(X)}$		$\text{H}_2\text{O-H}_2\text{Ge(X)}$		$\text{H}_2\text{S-H}_2\text{Ge(X)}$		$\text{H}_2\text{Ge(X)}$
	N-Ge	Ge-X	O-Ge	Ge-X	S-Ge	Ge-X	
S	2.120 Å	2.065 Å	2.200 Å	2.051 Å	2.694 Å	2.048 Å	2.025 Å
Se	2.105 Å	2.207 Å	2.166 Å	2.193 Å	2.670 Å	2.187 Å	2.125 Å
-----	2.161 Å	---	2.229 Å	---	2.557 Å	---	

Auf der Grundlage der erhaltenen Daten kommt Schoeller zu folgender Beschreibung der Bindungsverhältnisse in den Donor-stabilisierten Germaniumchalcogeniden:

Wie bei den in Kapitel 3 diskutierten Germanium(II)-Verbindungen gibt es auch bei den Addukten der Germaniumchalcogenide zwischen harten (NH_3) und weichen Donoren Unterschiede in der Art der vorliegenden Donor-Akzeptor-Wechselwirkung. Im Fall der harten Donoren wird die Donor-Akzeptor-Bindung extrem stark polar, wobei gleichzeitig der kovalente Bindungsanteil (gemessen mittels Wiberg Bond Index, Tabelle 4.4) stark abnimmt. Eine resultierende S-Ge-Bindung ist somit mehr kovalent als eine O-Ge-Bindung.

Darüber hinaus wird deutlich, daß die resultierenden Bindungsenergien für die Donor-Akzeptor-Bindungen durch die Addition des Chalcogens an das Germaniumatom nicht essentiell beeinflußt werden (Tabelle 4.4).

Ein weiteres Ergebnis der theoretischen Berechnungen ist, daß sich die Länge der Donor-Akzeptor-Bindung bei der Addition des Chalcogens an das Germaniumatom in Abhängigkeit vom Donoratom unterschiedlich verändert (Tabelle 4.5). So verkürzt sich die Bindung im Fall der harten Donoren (NH_3 , OH_2) gegenüber den Germanium(II)-Systemen etwas, bei weichen Donoren (SH_2) wird sie verlängert. Es ergibt sich allerdings kein Zusammenhang zwischen der Länge der Donor-Akzeptor-Bindung und der berechneten Bindungsenergie. Die Ge-X-Bindungslängen werden, wie erwartet, durch die Addition des Donors an das Germaniumatom aufgeweitet.

Im folgenden werden diese, auf theoretische Berechnungen zurückgehenden, Ergebnisse mit den im Rahmen von NMR-spektroskopisch erhaltenen Daten verglichen.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

In Lösung koordiniert bei den Germanium-Chalcogeniden **81-89** bei Raumtemperatur eine Seitenkette an das Germaniumatom. Die Koordination ist (in Analogie zu den entsprechenden Germanium(II)-Verbindungen **25**, **62** und **65**) in Lösung nicht permanent, die Verbindungen zeigen eine Moleküldynamik („Flip-Flop“-Mechanismus).

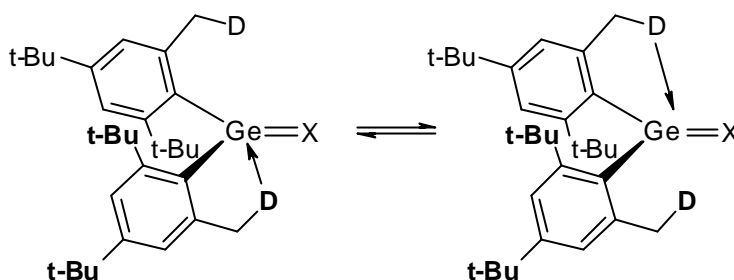


Abb. 4.26: „Flip-Flop“-Mechanismus

($X = S, Se, Te$; $D = NMe_2, O(i-Pr), S(i-Pr)$)

Im Fall der *iso*-Propoxy- und *iso*-Propylthio-substituierten Spezies **84-86** bzw. **87-89** ist die Moleküldynamik bei Raumtemperatur so ausgeprägt, daß im NMR-Spektrum nicht mehr zwischen koordinierender und freier Seitenkette unterschieden werden kann. Im Gegensatz dazu findet man bei den Stickstoff-stabilisierten Verbindungen $[Mamx]_2Ge(S)$ (**81**) und $[Mamx]_2Ge(Se)$ (**82**) eine eingeschränkte Moleküldynamik, die sich in stark verbreiterten Signalen widerspiegelt. Bei dem Telluron $[Mamx]_2Ge(Te)$ (**83**) ist die Moleküldynamik bereits bei Raumtemperatur „eingefroren“, man beobachtet die permanente Koordination einer Seitenkette. Bei allen anderen Verbindungen kann die Moleküldynamik erst bei tieferen Temperaturen unterdrückt werden. Anhand der Koaleszenz-Temperaturen können die Gibbs'schen Freien Enthalpien G^\ddagger für die Dynamik bestimmt werden. Tabelle 4.6 zeigt das Ergebnis der Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen. Zum Vergleich sind die Werte für die Germanium(II)-Verbindungen **25**, **62** und **65** ebenfalls angegeben.

Tabelle 4.6: Ergebnis der Tieftemperatur-Untersuchungen an **81-89**

$[Mamx]_2Ge(X)$		$[i-Pomx]_2Ge(X)$		$[i-Ptmx]_2Ge(X)$	
X	G^\ddagger (kJ/mol)	X	G^\ddagger (kJ/mol)	X	G^\ddagger (kJ/mol)
S (82)	53	S (83)	48	S (86)	41
Se (81)	54	Se (84)	48	Se (87)	44-45
Te (82)	63	Te (85)	51	Te (88)	48
$[Mamx]_2Ge$ (25)	53	$[i-Pomx]_2Ge$ (62)	43	$[i-Ptmx]_2Ge$ (65)	< 37

Auf der Grundlage der in Tabelle 4.6 zusammengetragenen Ergebnisse können folgende Trends abgeleitet und mit den oben diskutierten, theoretisch erhaltenen, Daten verglichen werden:

- Betrachtet man den Einfluß des Donoratoms unabhängig vom Chalcogen X, sinken die Gibbs-Enthalpien der Donor-Germanium-Bindung, wie theoretisch vorausgesagt, in der Reihenfolge Stickstoff > Sauerstoff > Schwefel. In Analogie zu den Germanium(II)-Verbindungen (vgl. Kap. 3.2.4.3) erfordert es also auch hier mehr Energie, eine Stickstoff- als eine Sauerstoff- oder Schwefel-Germanium-Bindung zu lösen.
- Die berechneten Gibbs-Enthalpien sind, ebenfalls unabhängig vom Chalcogen, bei den Verbindungen **81-89** größer bzw. gleich denen der entsprechenden Germanium(II)-Verbindungen. Im Gegensatz dazu liefern die theoretischen Berechnungen nach der Addition des Chalcogenids aber niedrigere Bindungsenergien für die Donor-Germanium-Bindung (Tabelle 4.4). Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß diese, auf Berechnungen zurückgehenden, Verhältnisse noch nicht vollständig aufgeklärt sind.
- In Abhängigkeit vom Chalcogen X steigen die G^\ddagger -Werte in Einklang mit den berechneten Werten in der Reihenfolge Schwefel < Selen < Tellur an. Das bedeutet, daß unabhängig vom Seitenketten-funktionalisierten Arylrest beim Telluron die meiste Energie erforderlich ist, um die Donor-Germanium-Bindung zu lösen. Die Ge=X-Doppelbindung hat also im Fall des Tellurs den größten ionischen Character, während die Ge=S-Bindungen dem beschriebenen Modell einer Doppelbindung am nächsten kommen.

Umsetzung von [*t*-Bomx]₂Ge (**63**) mit elementarem Schwefel, Selen und Tellur

Die Umsetzung der *tert*-Butoxy-substituierten Spezies **63** mit Schwefel, Selen und Tellur bei Raumtemperatur liefert nicht das erwartete Thion, Selenon bzw. Telluron. Stattdessen führt die Reaktion in quantitativer Ausbeute zu dem Germathiol **90**, dem -selenol **91** und dem -tellurol **92** (Abb. 4.27).

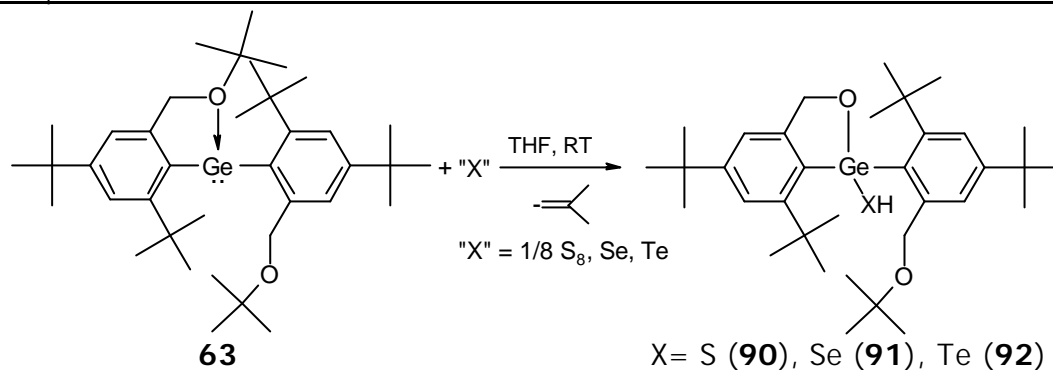


Abb. 4.27: Umsetzung von **63** mit S, Se, Te bei RT

Bei den Verbindungen handelt es sich um farblose (**90**) bis hellgelbe (**91**, **92**), thermolabile Feststoffe. Erhitzt man **90-92** in THF auf +60 °C, erhält man unter Abspaltung von Isobuten und einem Äquivalent Chalcogenwasserstoff in allen Fällen die Spiro-Verbindung **93** (Abb. 4.28).

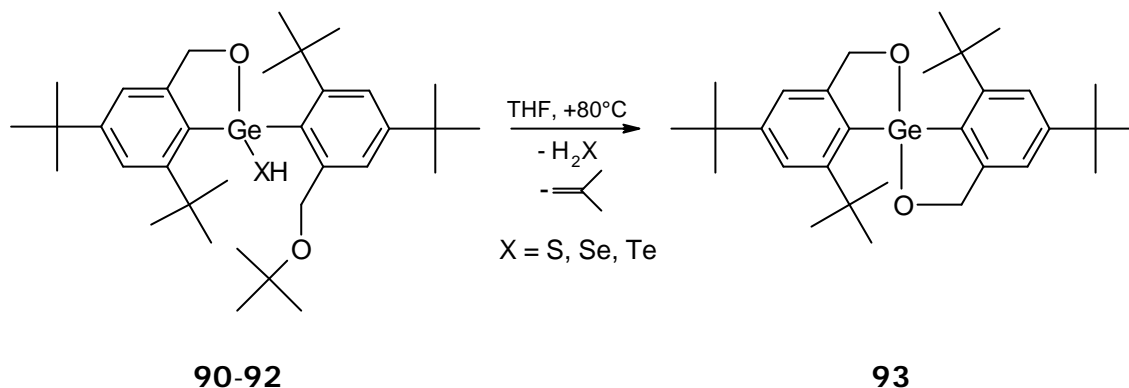


Abb. 4.28: Darstellung von **93**

In Abbildung 4.29 und 4.30 ist ein möglicher Reaktionspfad für die Bildung des Thiols, Selenols und Tellurols sowie der Spiro-Verbindung dargestellt: Der erste Reaktionsschritt ist die Addition des Chalcogens an das Germaniumatom. Das entstehende Keton-Analogon ist nicht stabil und es kommt zur Bildung von **90-92**. Es ist zu beachten, daß die Reaktion sowohl an der koordinierenden als auch der nicht koordinierenden Seitenkette stattfinden kann. Abbildung 4.29 faßt diese Sequenz zusammen:

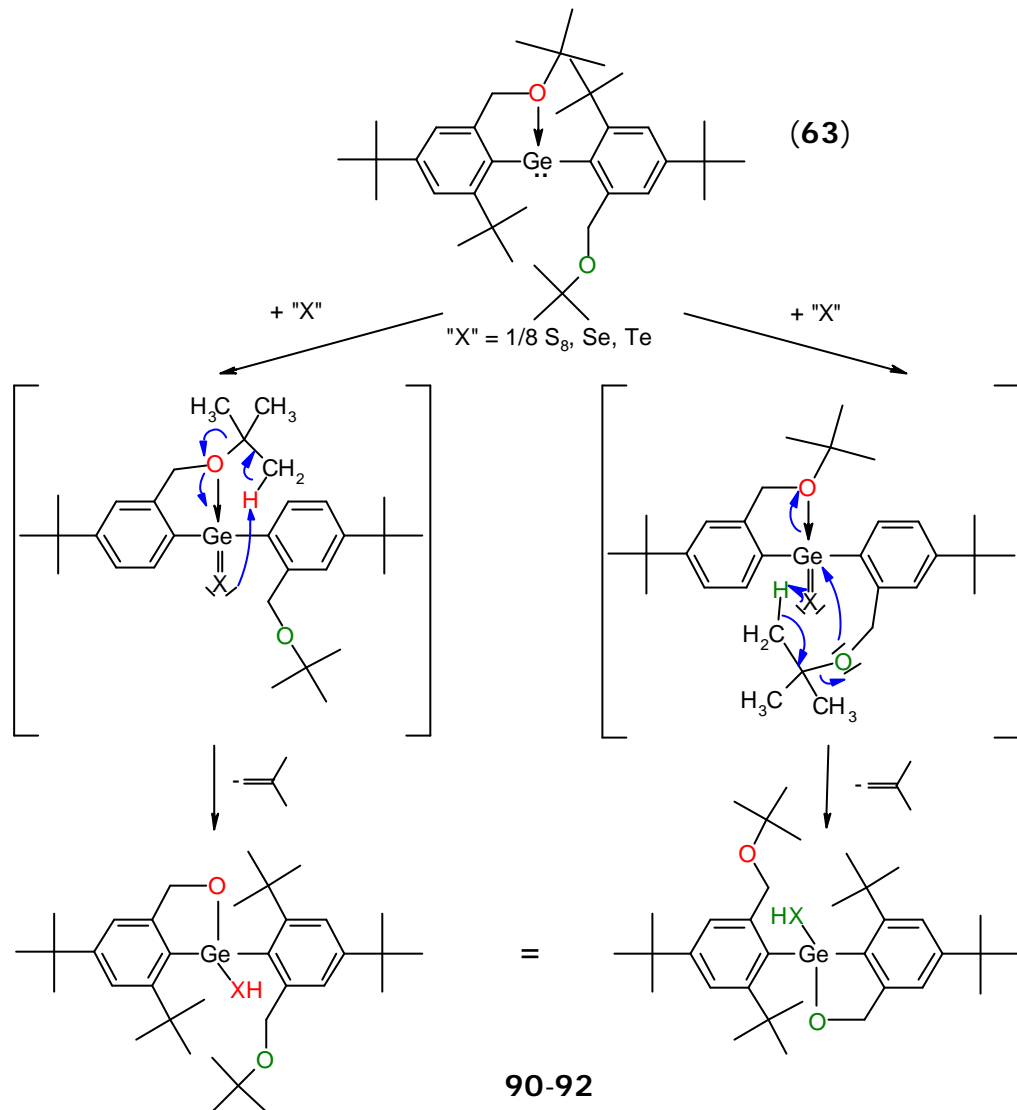


Abb. 4.29: Mechanismus-Vorschlag für die Bildung von **90-92**
(Darstellung ohne ortho-tert-Butyl-Gruppen in den Zwischenstufen)

Eine derartige Umlagerung ist beispielsweise auch bei der Reaktion des Bissupermethylgermylens mit Schwefel beobachtet worden, wo der Schwefel unter Bildung eines Thiols in die C-H-Bindung einer der ortho-tert-Butylgruppen insertiert.¹⁴

Thermisch können dann zwei verschiedene Reaktionsabfolgen zur Bildung von **93** führen (Abb. 4.30). Zum einen könnte eine thermisch induzierte Isobuten-Eliminierung unter Bildung eines Alkohols zur Abspaltung eines Äquivalents Chalcogenwasserstoff und Generierung von **93** führen (**A**). (Eine derartige Isobuten-Eliminierung wurde bereits bei der thermischen Belastung von **63** als Reaktionsweg diskutiert (Mechanismus C)). Zum anderen ist es denkbar, daß es in einer zu Abbildung 4.29 ähnlichen Sequenz zur Bildung der Spiro-Verbindung kommt (**B**).

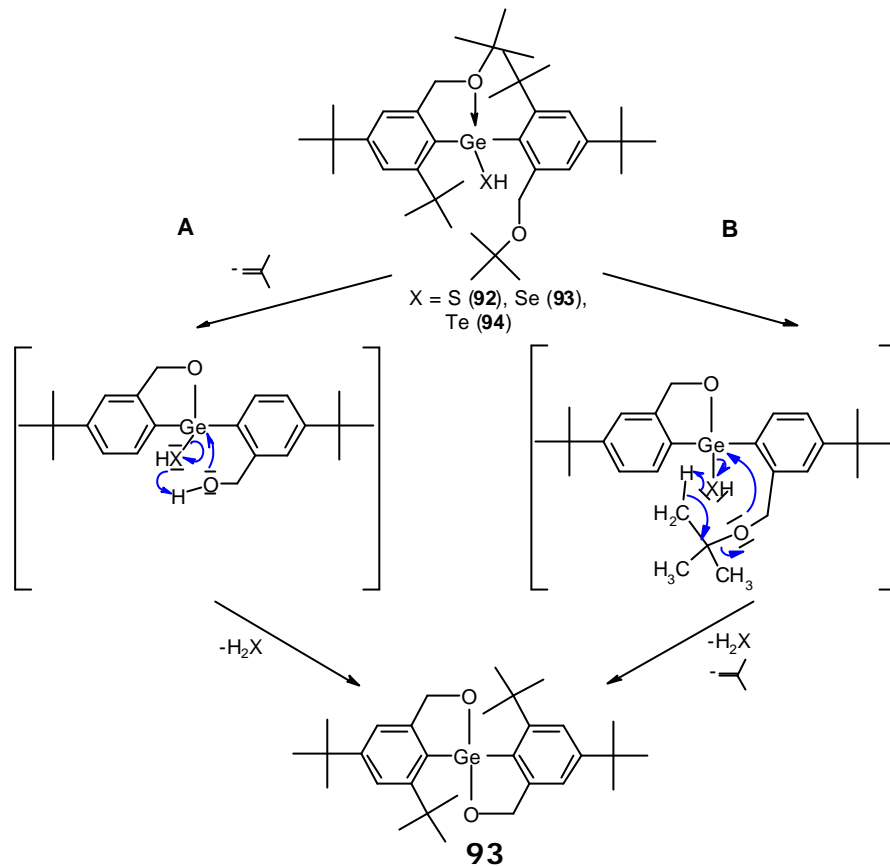


Abb. 4.30: Mechanismus-Vorschläge für die Bildung von **93**
(Darstellung ohne ortho-tert-Butyl-Gruppen in den Zwischenstufen)

4.2.5 Versuche zur Darstellung von Germanonen

Die Synthese eines bei Raumtemperatur stabilen Germanons stellt eine große Herausforderung in der Germanium-Chemie dar. Obwohl bis heute eine gewisse Anzahl an Germathionen, -selenonen bzw. -telluronen in der Literatur beschrieben wurde (vgl. Kap.4.2.4), sind analoge stabile Germanium-Sauerstoff-Verbindungen unbekannt. Zwar konnten in einigen Fällen Germanone synthetisiert werden, diese sind aber über einen längeren Zeitraum nicht stabil. Stattdessen finden Oligomerisationen^{16,26,27} oder Umlagerungen statt.^{5, 28} Schmidbaur et al. publizierten kürzlich ein Diarylgermanon, dessen Existenz aber aufgrund einer fehlenden Festkörperstruktur noch nicht einwandfrei bewiesen ist.²⁹

Umsetzung von $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**) mit Distickstoffmonoxid

Im Fall der Stickstoff-stabilisierten Verbindung $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**) wurde bereits versucht, durch Umsetzung mit Distickstoffmonoxid ein Germanon zu synthetisieren.^{1a}

Wie in Abbildung 4.31 verdeutlicht, können anstelle des Germanons jedoch nur das Hydrolyse-Produkt **96** sowie das in einer ungeklärten Reaktionsfolge entstandene Derivat **97** isoliert werden.

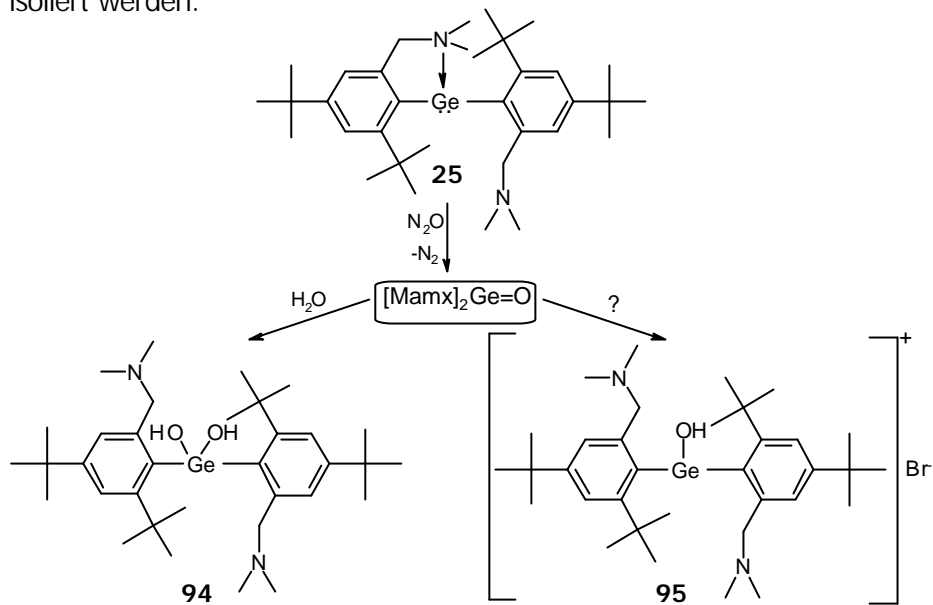


Abb. 4.31: Umsetzung von $[Mamx]_2Ge$ (**25**) mit N_2O

Umsetzung von $[i\text{-Ptmx}]_2Ge$ (**65**) mit Distickstoffmonoxid

Die Reaktion von $[i\text{-Ptmx}]_2Ge$ (**65**) mit Distickstoffmonoxid führt nicht zur Bildung eines stabilen Germanions. Stattdessen erhält man das Dimer $\{[i\text{-Ptmx}]_2GeO\}_2$ (**96**).

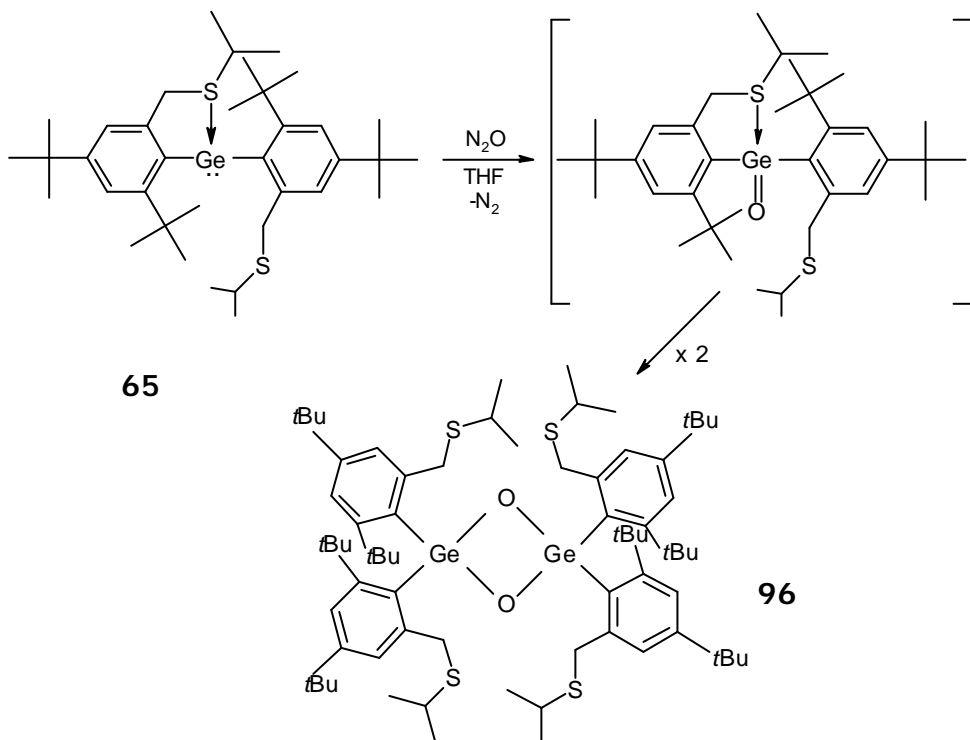


Abb. 4.32: Darstellung von $\{[i\text{-Ptmx}]_2GeO\}_2$ (**96**)

Bei **96** handelt es sich um einen farblosen Feststoff, der in aprotischen Lösungsmitteln wie z.B. Hexan, Toluol und THF gut löslich ist. Durch Kristallisation aus Hexan konnten von **96** farblose, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Abbildung 4.33 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung im Festkörper (**A**) sowie getrennt herausgestellt den zentralen Ge_2O_2 -Vierring inklusive der vier *ipso*-Kohlenstoffatome (**B**). Tabelle 4.7 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

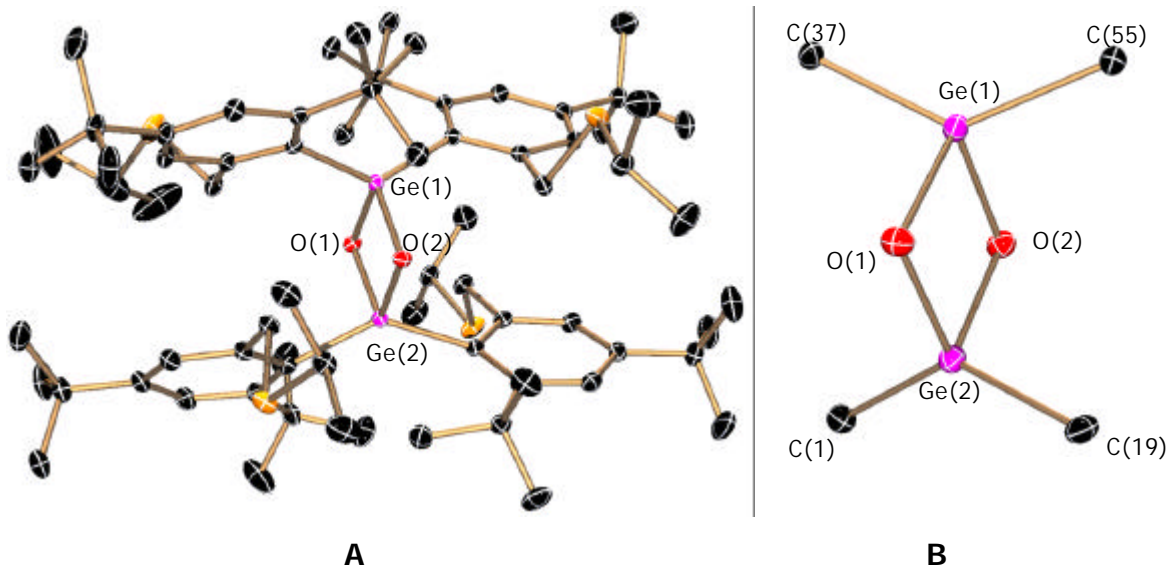


Abb. 4.33: Molekülstruktur von **96** im Festkörper

Tabelle 4.7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **96**

Bindung/Winkel	96
Ge(1)-O(1/2)	1.8235(11) Å / 1.8218(11) Å
Ge(2)-O(1/2)	1.8203(11) Å / 1.8149(11) Å
Ge(1)-C(1/19)	2.0017(17) Å / 1.9953(17) Å
Ge(2)-C(37/55)	2.0070(16) Å / 1.9953(16) Å
O(1)-Ge(1/2)-O(2)	85.98(5)° / 86.27(5)°
Ge(1)-O(1/2)-Ge(2)	93.73 (5)° / 93.97 (5)°
C(1/37)-Ge(1/2)-C(19/57)	136.25(7)° / 132.47(7)°
C(1)-Ge(1)-O(1/2)	115.90(6)° / 97.18(6)°
C(19)-Ge(1)-O(1/2)	97.56(6)° / 113.27(6)°
C(37)-Ge(2)-O(1/2)	100.76 (6)° / 114.71(6)°
C(55)-Ge(2)-O(1/2)	113.93(6)° / 99.54(6)°

Der unter **B** in Abbildung 4.33 herausgestellte, von den beiden Germanium- und Sauerstoffatomen gebildete, Vierring stellt das zentrale Strukturmotiv der Verbindung dar. Die Germaniumatome sind von den beiden Sauerstoff- sowie den Aryl-Kohlenstoffatomen verzerrt tetraedrisch umgeben, zu den Donor-funktionalisierten Seitenketten der Arylsubstituenten besteht keine Koordination. Die O-Ge-O-Bindungswinkel sind aufgrund der Ringspannung verkleinert, die C-Ge-C-Winkel entsprechend vergrößert.

Die NMR-Spektren von **96** zeigen zwei unterschiedliche Signalsätze für die Arylsubstituenten. Das bedeutet, daß in Lösung jeweils zwei der vier [*i*-Ptmx]-Gruppen äquivalent sind. Dieser Befund läßt sich durch eine eingeschränkte Moleküldynamik erklären, bei der die freie Rotation der Arylsubstituenten nicht gegeben ist.

Verbindung **96** gehört zur Klasse der 1,3-Cyclodigermoxane, von denen bislang zwei Verbindungen strukturell charakterisiert sind. Masamune und Mitarbeiter publizierten 1989 die Festkörperstruktur eines Diaryl-substituierten Germoxans;³⁰ Lappert et al. beschrieben 1992 die Festkörperstruktur des Oxidationsproduktes des Lappert'schen Germylens **8**.³¹ Verbindung **96** ist das erste bislang vollständig charakterisierte Seitenketten-funktionalisierte Cyclodigermoxan.

Umsetzung von [*i*-Pomx]₂Ge (62**) und [*t*-Bomx]₂Ge (**63**) mit Distickstoffmonoxid**

Setzt man die Sauerstoff-funktionalisierten Germanium(II)-Verbindungen [*i*-Pomx]₂Ge (**62**) und [*t*-Bomx]₂Ge (**63**) in THF bei Raumtemperatur mit Distickstoffmonoxid um, so erhält man nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum in beiden Fällen einen farblosen Feststoff (Abb. 4.34). Nach dem derzeitigen Stand des Wissens können keine absoluten Aussagen darüber getroffen werden, ob es sich hierbei um die entsprechenden Germanone handelt. Alle durchgeführten spektroskopischen und analytischen Untersuchungen (NMR, MS, CHN-Analyse) deuten jedoch auf die Existenz der gewünschten Verbindungen [*i*-Pomx]₂GeO (**97**) und [*t*-Bomx]₂GeO (**98**) hin.

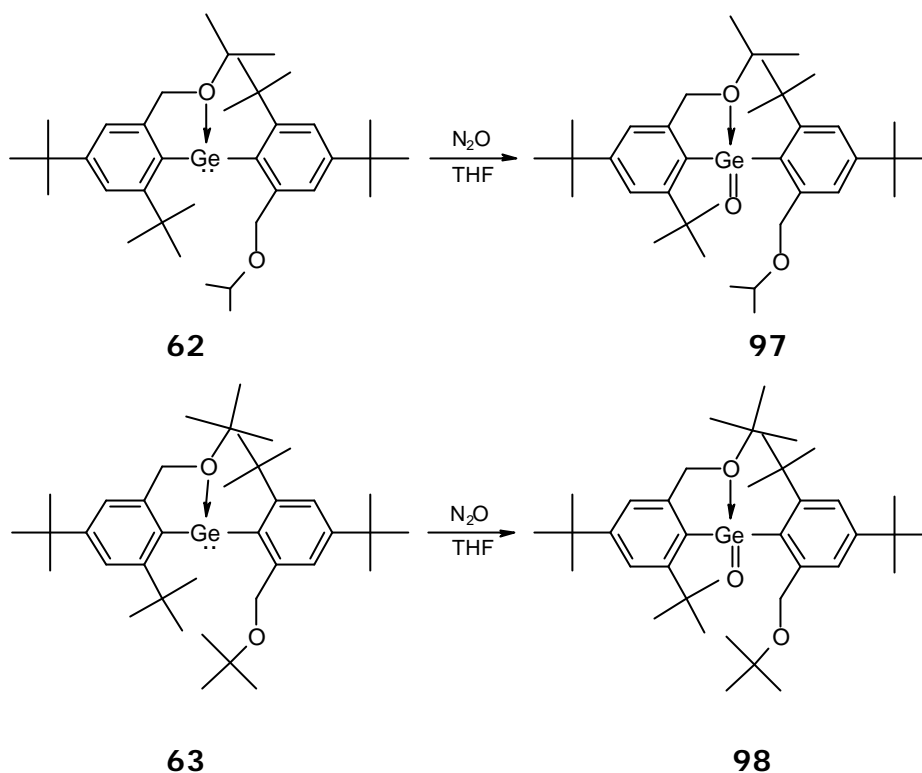


Abb. 4.34: Umsetzung von **62** und **63** mit N_2O

Die Massenspektren von **97** und **98** zeigen die jeweiligen Molekülionen-Peaks als größte Fragmente, Dimere oder oligomere Produkte werden nicht beobachtet. Die NMR-Spektren der Verbindungen zeigen in beiden Fällen die Signale für zwei identische Aryl-Substituenten. Das bedeutet, daß bei den vorliegenden Spezies bei Raumtemperatur eine der zu den Germanionen, -selenonen und -telluronen analoge Moleküldynamik vorliegen muß. In Lösung koordiniert jeweils nur eine der beiden Seitenketten an das Germaniumatom, wobei die koordinierenden und die freien Seitenketten so schnell ihre Plätze tauschen, daß sie bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala äquivalent erscheinen. Signale für Neben- oder Umlagerungsprodukte können nicht detektiert werden. Die durchgeführten Elementaranalysen ergeben für **98** eine den Germanonen entsprechende Zusammensetzung. Ob es sich bei den Verbindungen allerdings wirklich um die bislang ersten Donor-stabilisierten Germanone handelt, müssen Röntgenstrukturanalysen zeigen.

4.3 Zusammenfassung

Die unterschiedlich Donor-stabilisierten Germanium(II)-Verbindungen $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**), $[\text{i-Pomx}]_2\text{Ge}$ (**62**), $[\text{t-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) und $[\text{i-Ptmx}]_2\text{Ge}$ (**65**) zeigen in Abhängigkeit des vorhandenen Donoratoms bzw. seines Substitutionsmusters ein nur zum Teil differierendes Reaktionsverhalten.

So sind alle vier eingesetzten Germanium(II)-Verbindungen gegenüber 1,3-Dienen inert. Die Germaniumzentren sind durch die an den Arylrest gebundenen Substituenten so gut abgeschirmt, daß mit den eingesetzten Dienen keine Reaktion stattfinden kann.

Dagegen erhält man bei der thermischen Behandlung der Systeme sowie bei den Umsetzungen mit Methyljodid und elementarem Chalcogen unterschiedliche Reaktionsprodukte:

Der markanteste Reaktivitätsunterschied wird hierbei bei der *tert*-Butoxy-substituierten Verbindung $[\text{t-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) beobachtet. Das Reaktionsverhalten von **63** wird eindeutig von der Neigung, Isobuten zu eliminieren, dominiert. Wie in Abbildung 4.35 schematisiert, erhält man bei den oben genannten Umsetzungen in allen Fällen eine Germanium(IV)-Spezies mit einer Ge-O-?-Bindung.

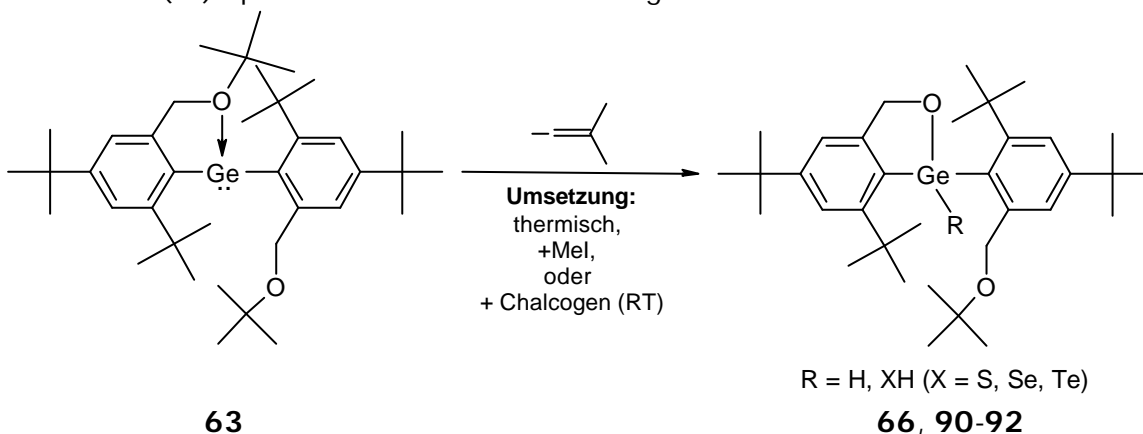


Abb. 4.35: Reaktivität von $[\text{t-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**)

Ein Reaktivitätsunterschied zwischen den Verbindungen **25**, **62** und **65** zeigt sich bei der thermischen Belastung. Während sich die Stickstoff- und die *iso*-Propoxy-substituierten Germanium(II)-Verbindungen **25** und **65** als thermostabil erweisen, reagiert die *iso*-Propylthio-substituierte Spezies **65** unter Freisetzung von Propen und Propan quantitativ zu der Spiro-Verbindung **69**.

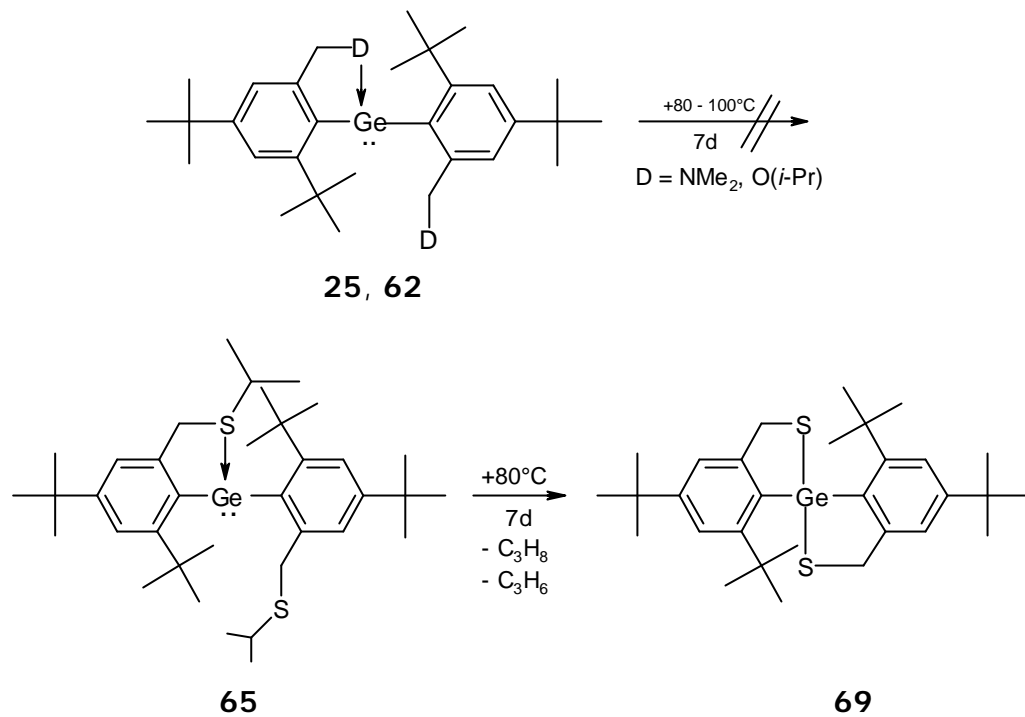


Abb. 4.36: Thermische Behandlung von $[\text{Ar}(\text{D})]_2\text{Ge}$ (**25**, **62**, **63**)

Abgesehen von diesem Reaktivitäts- bzw. Stabilitätsunterschied zeigen die *iso*-Propylsubstituierten Germanium(II)-Verbindungen **62** und **65** sowie die Stickstoff-funktionalisierte Verbindung $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**) aber ein vergleichbares Reaktionsverhalten.

Bei der Reaktion mit Methyljodid kommt es in allen drei Fällen zunächst zur Addition der Methylgruppe an das Germaniumatom. Bei **62** und **63** wird der weitere Reaktionsverlauf dann aber von dem guten Fluchtgruppen-Charakter des Isopropyl-Restes bestimmt. Im Gegensatz dazu ist bei der Stickstoff-substituierten Spezies **25** das gebildete Germyl-Kation aufgrund einer fehlenden Abgangsgruppe stabil.

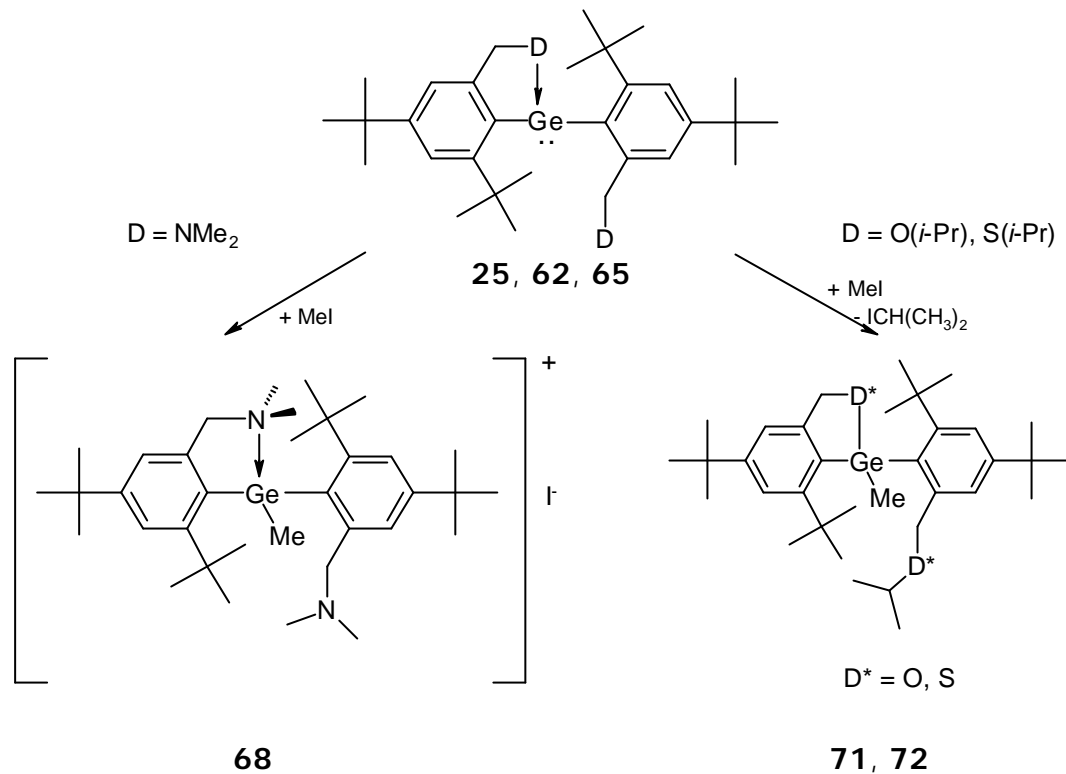


Abb. 4.37: Umsetzung von $[\text{Ar}(\text{D})]_2\text{Ge}$ ($\text{D} = \text{NMe}_2$ (**25**), $\text{O}(i\text{-Pr})$ (**62**), $\text{S}(i\text{-Pr})$ (**63**)) mit Methyljodid

Die Synthese von Germathionen, Selenonen und Telluronen ist mit **25**, **62** und **65** als Ausgangsstoffen möglich. Bei allen Verbindungen liegen anstelle der klassischen Doppelbindungen zwischen dem Germaniumatom und dem jeweiligen Chalcogen ylidische Strukturen vor. Bei der spektroskopischen Untersuchung der Verbindungen zeigt sich das unterschiedliche Koordinationsverhalten der Donoren Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel anhand unterschiedlich großer freier Gibbs'scher Enthalpien.

Die Umsetzung von $[\textit{i}\text{Ptmx}]_2\text{Ge}$ (**65**) mit Distickstoffmonoxid führt in quantitativer Ausbeute zur Bildung eines Dimeren eines Germanons. Die Reaktion von $[\textit{i}\text{Pomx}]_2\text{Ge}$ (**62**) und $[\textit{t}\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) mit N_2O liefert farblose Feststoffe. Die erhaltenen analytischen Daten der Verbindungen weisen auf die Existenz der ersten Basen-stabilisierten Germanone hin.

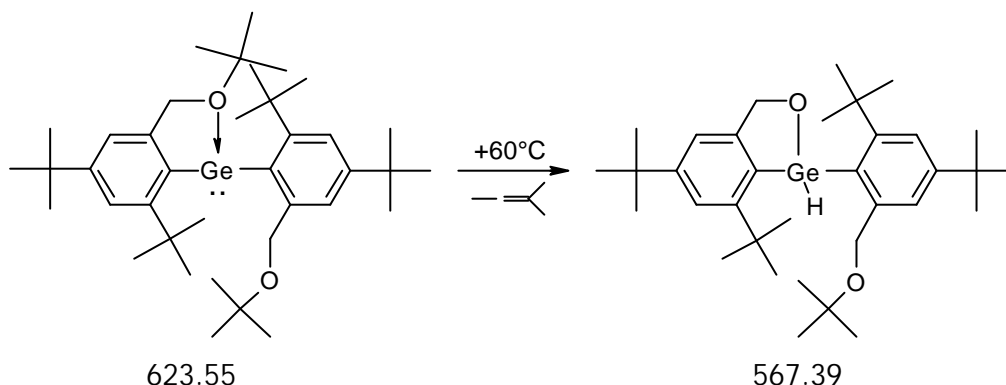
In den exemplarisch durchgeführten Umsetzungen der gemischt-substituierten Diarylgermanium(II)-Verbindungen $[\text{Mamx}]\text{Ge}[\textit{t}\text{-Bomx}]$ (**57**) und $[\text{Mamx}]\text{Ge}[\text{Mtmx}]$ (**58**) mit Methyljodid wird gezeigt, daß das Reaktionsverhalten der Systeme vom Mamx-Fragment dominiert wird. In Analogie zur Umsetzung von $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**) mit Methyljodid kommt es zur Bildung von Germyl-Kationen.

Abschließend läßt sich folgendes Fazit ziehen:

Bei den an den Germanium(II)-Verbindungen durchgeführten Umsetzungen kann in Abhängigkeit vom Donoratom kein genereller Reaktivitätsunterschied beobachtet werden. Es zeigt sich jedoch am Beispiel der *tert*-Butoxy-funktionalisierten Spezies **63**, daß das Substitutionsmuster einen entscheidenden Einfluß auf das Reaktionsverhalten haben kann. Darüber hinaus spiegelt sich die in Kapitel 3 beschriebene und durch NMR-Spektroskopie belegte unterschiedliche Koordination der Donoratome an die Germanium(II)-Zentren in **25**, **62** und **65** aber nicht in gravierenden unterschiedlichen Reaktivitäten wider.

4.4 Experimenteller Teil

Darstellung von 66 durch thermische Behandlung von [*t*-Bomx]₂Ge (63):



Eine Lösung von 0.30 g (0.48 mmol) **63** in 5 ml THF wird 2 d auf +60 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird in Hexan gelöst. Kühlen der Lösung auf -30 °C liefert 0.22 g (0.39 mmol, 81 %) **66** als farblosen Feststoff.

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 0.87, 1.24, 1.26, 1.31, 1.68 (5s, 9H, C(CH₃)₃), 4.39, 4.40 (2d, ²J_{HH} = 13 Hz, 1H, -CH₂-), 5.36, 5.41 (2d, ²J_{HH} = 15 Hz, 1H, -CH₂-), 7.05 (s, 1H, GeH), 7.46, 7.65, 7.71, 8.01 (4d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, Aryl-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 27.5, 31.3, 31.4, 32.1, 34.0 (C(CH₃)₃), 27.6, 34.1, 34.8, 37.8, 72.8 (C(CH₃)₃), 64.3, 72.7 (-CH₂-), 117.7, 121.6, 121.9, 122.7 (*tert*-Aryl-C), 129.6, 131.3, 148.4, 149.3, 152.4, 152.5, 154.1, 155.5 (*quart*-Aryl-C).

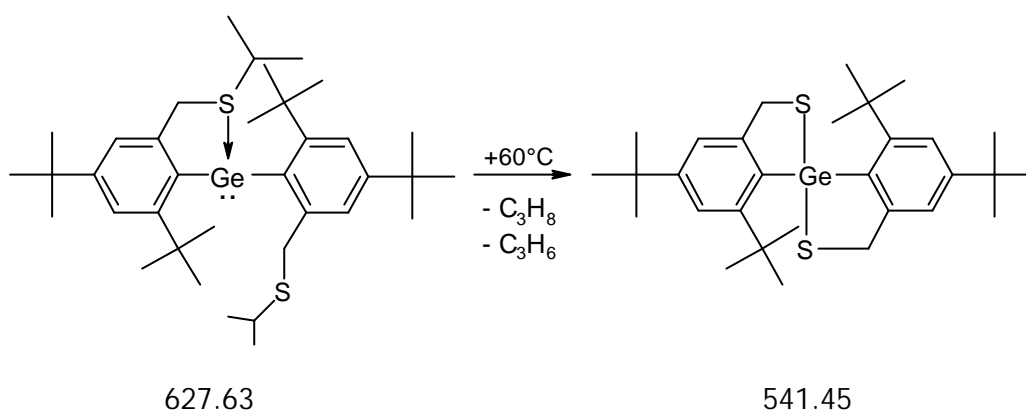
MS (Cl; m/z (I_{rel})): 569 (30, $M^+ + H$), 511 (100, $M^+ - C(CH_3)_3$), 495 (66, $M^+ - OC(CH_3)_3$), 291 (75, $t\text{-Bomx} + NH_4^+$).

IR (THF-Lsg., cm^{-1}): 2008 s (Ge-H).

C₃₄H₅₄O₂Ge (567.39) Ber.: C 71.97 H 9.59

Gef.: C 71.92 H 9.50

Darstellung von 67 durch thermische Behandlung von [*i*-Ptmx]₂Ge (65):



Eine Lösung von 0.25 g (0.40 mmol) **65** in 5 ml THF wird 6 d auf +60 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird in Hexan gelöst. Die sich anschließende Kristallisation bei -30 °C liefert 0.16 g (0.30 mmol, 75 %) **67** als farblosen Feststoff.

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 1.22, 1.42 (2s, 18H, C(CH₃)₃), 4.25, 5.27 (2d, ²J_{HH} = 15 Hz, 2H, -CH₂-), 7.05, 7.59 (2d, ⁴J_{HH} = 1 Hz, 2H, Aryl-H).

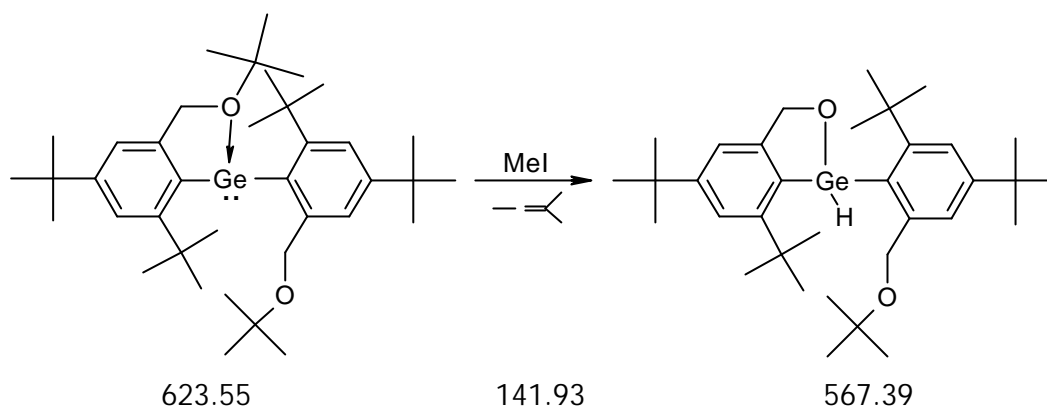
¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 31.2, 33.0 (C(CH₃)₃), 34.7, 38.3 (C(CH₃)₃), 37.8 (-CH₂-), 122.2, 124.8 (*tert*-Aryl-C), 133.8, 146.4, 152.4, 154.8 (*quart*-Aryl-C).

MS (Cl; m/z (I_{rel})): 542 (100, $M^+ + H$), 509 (18, $M^+ - SH$), 485 (9, $M^+ - C(CH_3)_3$), 308 (14, $M^+ - 1\text{Substituent}$).

C₃₀H₄₄S₂Ge (541.45) Ber.: C 66.55 H 8.19

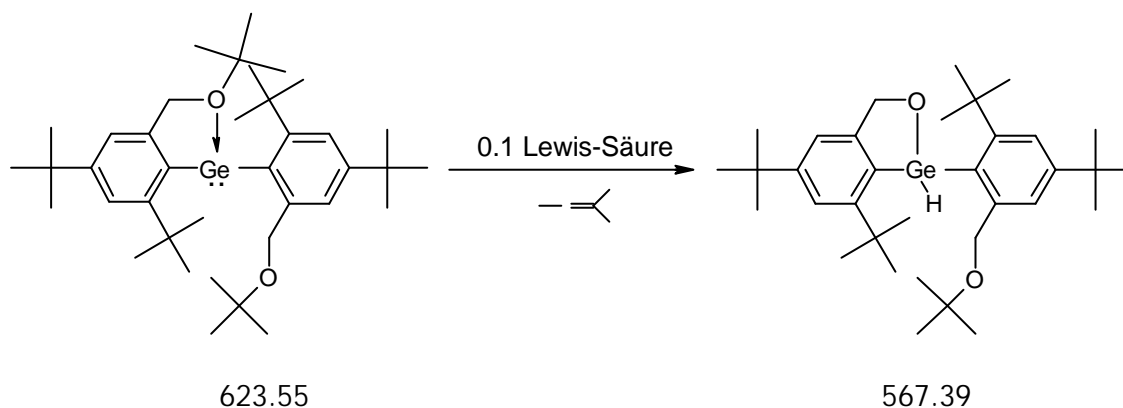
Gef.: C 66.15 H 8.19

Darstellung von **66** durch Umsetzung von [*t*-Bomx]₂Ge (**63**) mit Methyljodid:



Eine Lösung von 0.20 g (0.32 mmol) **63** in 5 ml THF wird bei -20 °C mit 0.05 g (0.32 mmol) Methyljodid versetzt. Man läßt auf RT erwärmen, rührt 24 h und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Lösen in Hexan und Kühlen der Lösung für mehrere Tage auf -30 °C liefert 0.14 g (0.25 mmol, 78 %) **66** als farblosen Feststoff. Die analytischen Daten entsprechen denen der thermische Belastung von **63**.

Umsetzung von [*t*-Bomx]₂Ge (**63**) mit Lewis-Säuren (Beispiel):

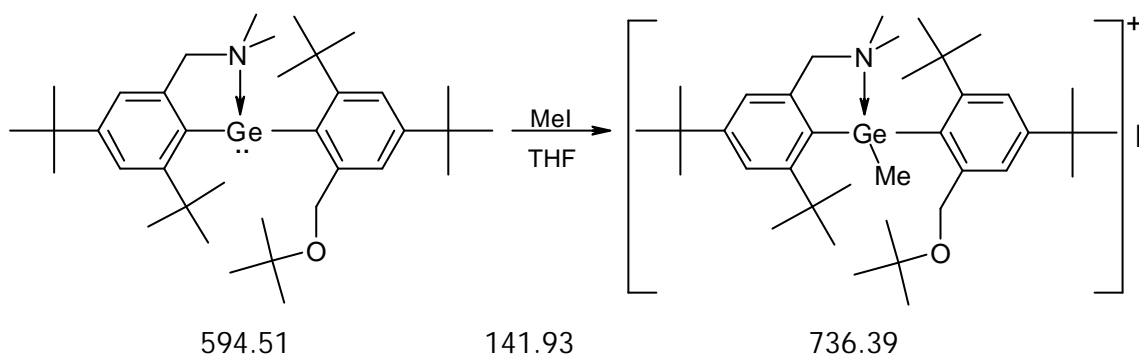


Zu einer auf -20 °C gekühlten Lösung von 0.35 g (0.56 mmol) **63** in 10 ml THF werden 0.1 Äquivalente einer Lewis-Säure (TiCl₄, AlCl₃) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt, alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht. Die analytischen Daten entsprechen neben Signalen für Zersetzungsprodukte denen der thermische Belastung von **63**.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung der Diarylgermanium(II)-Verbindungen $[\text{Ar}(\text{D})]_2\text{Ge}$ ($\text{D}=\text{O}i\text{-Pr}$ (62), Si-Pr (65)) und $\text{MamxGe}[\text{Ar}(\text{D})]$ ($\text{D}=\text{O}t\text{-Bu}$ (55), SMe (56)) mit Methyljodid:

Die Germanium(II)-Verbindung wird in THF gelöst und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit Methyljodid umgesetzt. Die Reaktionslösung wird langsam auf RT erwärmt und weitere 12 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.

Umsetzung von $[\text{Mamx}]\text{Ge}[t\text{-Bomx}]$ (55) mit Methyljodid:



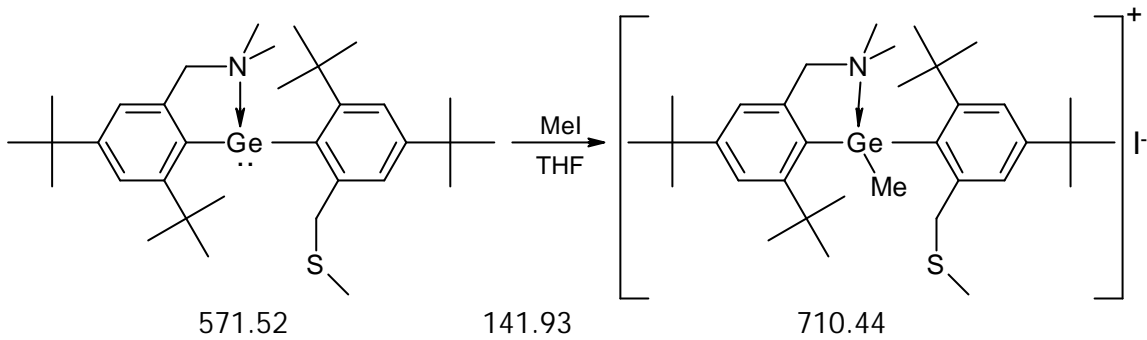
Die Umsetzung von 0.19 g (0.32 mmol) **55** in 5 ml THF mit 0.05 g (0.32 mmol) Methyljodid liefert nach Kristallisation aus THF 0.15 g (0.20 mmol, 62%) **69** als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.79, 1.12, 1.23, 1.27, 1.38 (5s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.51 (s, 3H, GeCH_3), 2.77, 3.54 (2s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.07, 4.46 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 11\text{ Hz}$, 1H, $-\text{CH}_2\text{-O}$), 5.00, 6.03 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 16\text{ Hz}$, 1H, $-\text{CH}_2\text{-N}$), 7.48, 7.63, 7.67, 7.83 (4d, $^4J_{\text{HH}} = 1\text{ Hz}$, 1H, Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 16.7 (GeCH_3), 27.3, 31.0, 31.3, 32.6, 34.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.5, 34.5, 36.7, 37.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50.1, 52.2 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 64.4, 68.6 ($-\text{CH}_2\text{-}$), 73.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 123.0, 124.4, 125.8, 126.9 (*tert*-Aryl-C), 125.9, 133.8, 139.8, 148.3, 152.7, 154.0, 154.1, 156.7 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI; $\text{M}^+ = \text{MamxGe}(\text{Me})(t\text{-Bomx})$ m/z (I_{rel}): 608 (1, $\text{M}^+ - 2\text{H}$), 554 (23, $\text{M}^+ - (\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2)$), 508 (4, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$), 248 (100, $\text{Mamx}^+ + 2\text{H}$).

$\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{NOGeI}$ (736.39)³²

Umsetzung von [Mamx]Ge[Mtmx] (56) mit Methyliodid:


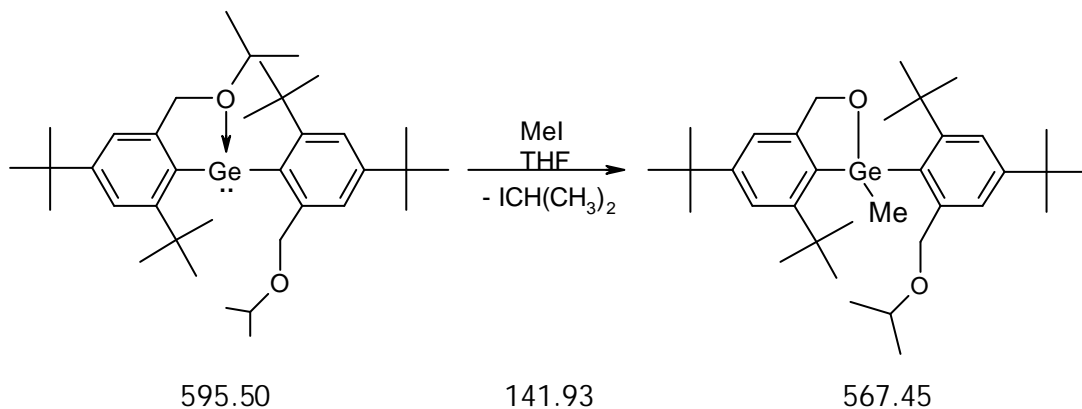
Die Umsetzung von 0.20 g (0.35 mmol) **58** in 5 ml THF mit 0.05 g (0.35 mmol) Methyliodid liefert nach Kristallisation aus THF 0.16 g (0.22 mmol, 64 %) **70** als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.20, 1.22, 1.28, 1.34$ (4s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.28 (s, 3H, GeCH_3), 1.41 (s, 3H, SCH_3), 2.88, 3.43 (2s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.64, 4.03 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 11$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-\text{S}$), 5.01, 6.10 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 16$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-\text{N}$), 7.52, 7.85 (2d, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 1H, ArylH), 7.58, 7.62 (2d, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 1H, ArylH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 15.9$ (SCH_3), 18.4 (GeCH_3), 25.7, 37.4, 39.2, 41.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.3, 31.2, 31.6, 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.6 ($-\text{CH}_2-\text{S}$), 33.3, 33.6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 68.1 ($-\text{CH}_2-\text{N}$), 122.0, 124.1, 124.2, 126.4 (*tert*-ArylC), 136.9, 138.6, 144.7, 145.2, 151.4, 151.5, 154.1, 154.3 (*quart*-ArylC).

MS (CI; $\text{M}^+ = \text{MamxGe}(\text{Me})(\text{Mtmx})$ m/z (I_{rel}): 584 (2, M^+), 569 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 554 (16, $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$), 509 (6, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{SCH}_3, -\text{CH}_4$).

$\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{NSGeI}$ (710.44)	Ber.: C 57.48	H 7.95	N 1.97
	Gef.: C 57.46	H 7.76	N 1.80

Umsetzung von [*i*-Pomx] $_2$ Ge (62) mit Methyliodid:


Die Umsetzung von 0.29 g (0.49 mmol) **62** in 5 ml THF mit 0.07 g (0.49 mmol) Methyljodid liefert nach Kristallisation aus Hexan 0.14 g (0.24 mmol, 49 %) **71** als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.81, 0.92 (2d, $^3J_{\text{HH}}=6\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (s, 3H, $\text{Ge}(\text{CH}_3)$), 1.23, 1.27, 1.31, 1.55 (4s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.24 (sept, $^3J_{\text{HH}}=6\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.59, 4.64 (2d, $^2J_{\text{HH}}=13\text{Hz}$, 1H, $-\text{CH}_2-$), 5.42, 5.46 (2d, $^2J_{\text{HH}}=15\text{Hz}$, 1H, $-\text{CH}_2-$), 7.12, 7.48, 7.68, 8.04 (4d, $^4J_{\text{HH}}=1\text{Hz}$, 1H, Aryl-H).

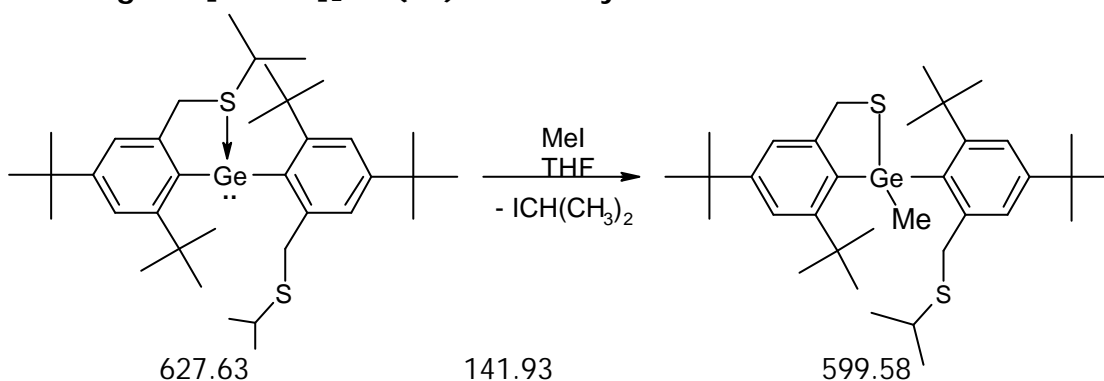
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 15.1 (Ge-CH_3), 21.9, 22.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.3, 31.4, 32.6, 34.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.8, 35.1, 36.8, 37.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 71.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 70.1, 72.0 ($-\text{CH}_2-$), 117.8, 121.9, 122.4, 122.9 (*tert.* Aryl-C), 131.2, 136.2, 147.9, 148.4, 151.7, 151.9, 152.8, 154.9 (*quart.* Aryl-C).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 612 (2, $\text{M}^+ + \text{C}_3\text{H}_8$), 569 (100, $\text{M}^+ + \text{H}$), 525 (38, $\text{M}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 509 (57, $\text{M}^+ - \text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 553 (6, $\text{M}^+ - \text{CH}_4$), 307 (88, $\text{M}^+ - i\text{Pomx}$).

$\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{Ge}$ (567.45) Ber.: C 71.97 H 9.59

Gef.: C 70.28 H 9.64

Umsetzung von [*i*-Ptmx] $_2\text{Ge}$ (**65**) mit Methyljodid:



Die Umsetzung von 0.24 g (0.38 mmol) **65** in 5 ml THF mit 0.05 g (0.38 mmol) Methyljodid liefert nach Kristallisation aus Hexan 0.13 g (0.22 mmol, 57 %) **72** als farblosen Feststoff.

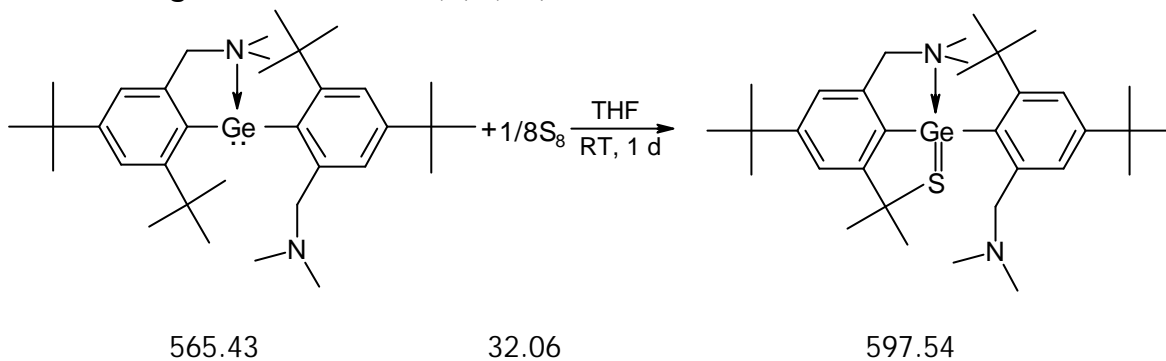
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.93, 0.97 (2d, $^3J_{\text{HH}}=7\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24, 1.27, 1.28, 1.51 (4s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.42 (s, 3H, $\text{Ge}(\text{CH}_3)$), 2.45 (sept, $^3J_{\text{HH}}=7\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.91, 4.39 (2d, $^2J_{\text{HH}}=13\text{Hz}$, 1H, $-\text{CH}_2-$), 4.32, 4.38 (2d, $^2J_{\text{HH}}=16\text{Hz}$, 1H, $-\text{CH}_2-$), 7.10, 7.49, 7.58, 7.85 (4d, $^4J_{\text{HH}}=2\text{Hz}$, 1H, Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 18.4$ (Ge- CH_3), 22.4, 22.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.2, 31.4, 32.7, 33.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.4, 34.6, 34.9, 36.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 37.5, 37.8 ($-\text{CH}_2-$), 122.1, 122.2, 124.3, 126.3 (*tert.* Aryl-C), 136.7, 138.9, 144.9, 145.1, 151.3, 151.5, 153.9, 154.3 (*quart.* Aryl-C).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 599 (5, $\text{M}^+ - \text{H}$), 585 (3, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 557 (26, $\text{M}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 525 (11, $\text{M}^+ - \text{SCH}(\text{CH}_3)_2$), 323 (100, $\text{M}^+ - i\text{Ptmx}$).

$\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{S}_2\text{Ge}$ (599.58) Ber.: C 68.11 H 9.08
 Gef.: C 67.86 H 9.35

Darstellung von $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}(\text{S})$ (**81**):



Eine Lösung von 0.42 g (0.72 mmol) **25** in 10 ml THF wird bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.02 g (0.72 mmol) Schwefel versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan gewaschen. Man erhält 0.28 g (0.47 mmol, 63 %) **81** als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8): $\delta = 1.31$ (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.63 (br s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.00 (br s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.06 (br s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.40-3.60 (Integral, 2H, $-\text{CH}_2-$), 7.20-7.30 (Integral, 2H, Aryl-H), 7.67 (s, 2H, Aryl-H).

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , $+80\text{ }^\circ\text{C}$.): $\delta = 1.28$, 1.93 (2s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.86 (br s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.15, 3.44 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 14\text{ Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2-$), 7.14 (br s, 2H, Aryl-H), 7.64 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2\text{ Hz}$, 2H, Aryl-H).

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , $-40\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 1.33$, 1.34, 1.95 (3s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.35 (s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.73 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.26 (br s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.75, 3.45 (2d,

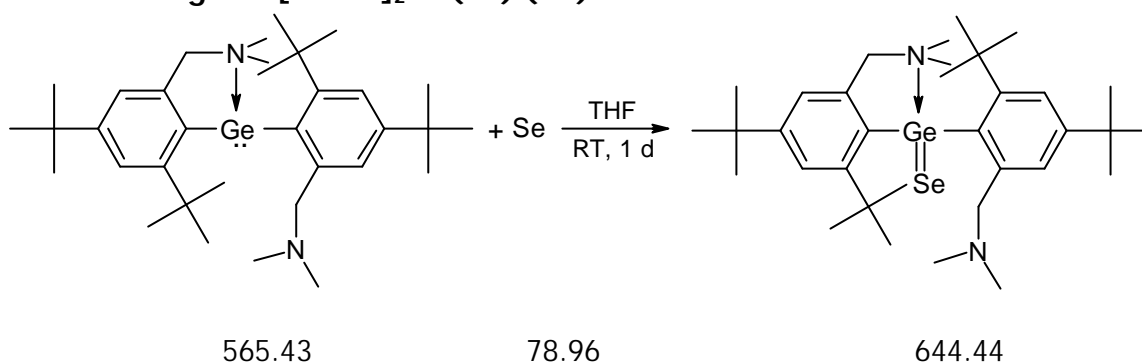
$^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 3.09, 3.14 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 6.70, 7.63, 7.77, 7.78 (4s, 1H, Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- d_8 , -80°C): delta = 31.0, 31.2, 32.6, 34.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.6, 37.0, 38.4, 39.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 45.9, 49.1 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 64.9, 65.4 ($-\text{CH}_2-$), 123.7, 135.7, 142.8, 145.9, 151.4, 151.6, 153.6, 159.7, 161.7 (Aryl-C).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 599 (4, $\text{M}^+ + \text{H}$), 352 (3, MamxGeS^+), 320 (7, MamxGe^+).

$\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{SGe}$ (597.54)³²

Darstellung von $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}(\text{Se})$ (**82**):



Eine Lösung von 0.39 g (0.69 mmol) **25** in 10 ml THF wird bei -20°C mit 0.05 g (0.69 mmol) Selen versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan gewaschen. Man erhält 0.29 g (0.45 mmol, 66 %) **82** als hellgelben Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8): delta = 1.30 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.30-1.70 (Integral, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 1.95 (br s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.10 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.20-3.60 (Integral, 2H, $-\text{CH}_2-$), 6.90-7.0 (Integral, 2H, Aryl-H), 7.65 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 2H, Aryl-H).

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , $+80^\circ\text{C}$): delta = 1.28 (s, 18H), 1.93 (br s, 2x9H, 2x6H, $2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.19, 3.36 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 7.14 (br s, 2H, Aryl-H), 7.63 (d, $4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 2H, Aryl-H).

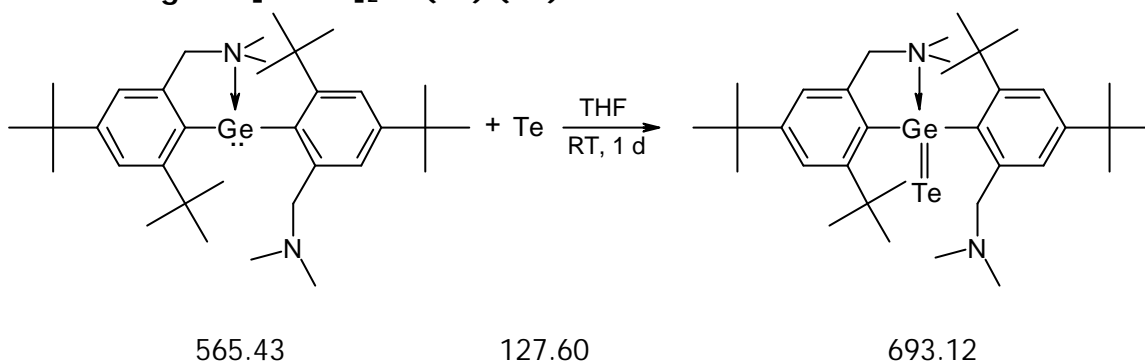
$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , -20°C): delta = 1.33 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.40, 2.29 (2s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.72 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.92, 2.20 (2s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.86, 3.55 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 3.09, 3.15 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 12$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-$), 6.72, 7.63, 7.72, 7.75 (4s, 1H, Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- d_8 , $-80\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 31.0, 31.2, 34.6, 34.7$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $32.7, 38.4, 39.2$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $44.8, 46.0, 49.0$ ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), $64.9, 65.5$ ($-\text{CH}_2-$), $119.4, 123.7, 135.7, 142.8, 145.9, 151.4, 151.6, 153.5, 159.6$ (Aryl-C).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 645 (4, $\text{M}^+ + \text{H}$), 600 (2, $\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$), 565 (4, Mamx_2Ge^+), 399 (10, $\text{MamxGeSe}^+ + \text{H}$), 320 (18, MamxGe^+).

$\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{SeGe}$ (654.44)³²

Darstellung von $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}(\text{Te})$ (83**):**

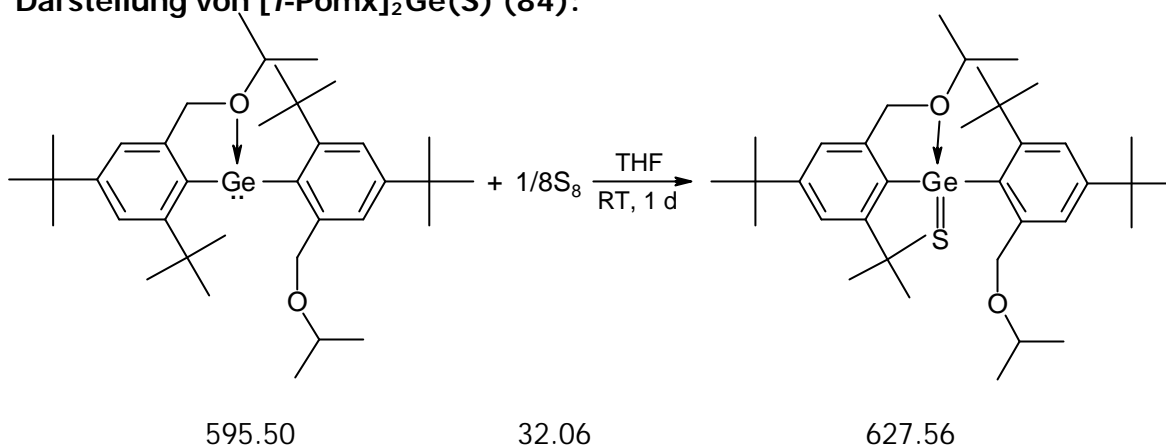


Unter Lichtausschluß wird eine Lösung von 0.27 g (0.45 mmol) **25** in 10 ml THF bei RT mit 0.06 g (0.45 mmol) Tellur versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan extrahiert. Das Produkt wird bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Man erhält 0.10 g (0.14 mmol , 31%) **83** als extrem lichtempfindlichen orangefarbenen Feststoff, der sich in Lösung bei RT innerhalb weniger Stunden unter Abscheidung von Tellur zersetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.28$ (s, 18H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $1.63, 1.76$ (2 br s, 6H , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), $1.82, 2.14$ (2br s, 9H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $2.54, 3.05, 3.13, 3.14$ (4 br s, 1H , $-\text{CH}_2-$), $6.73, 7.58, 7.68, 7.71$ (4s, 1H , Aryl-H).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $+80\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 1.28$ (s, 18H), 1.93 (br s, 30H , $2\text{C}(\text{CH}_3)_3, 2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.20 , (d, $^2J_{\text{HH}} = 14\text{ Hz}$, 2H , $-\text{CH}_2-$), 3.40 (br s, 1H , $-\text{CH}_2-$), $6.90-7.20$ (Integral, 2H , Aryl-H), 7.62 (d, $4J_{\text{HH}} = 2\text{ Hz}$, 2H , Aryl-H).

$\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{TeGe}$ (654.44)³³

Darstellung von [*i*-Pomx]₂Ge(S) (**84**):

Eine Lösung von 0.38 g (0.64 mmol) **62** in 10 ml THF wird bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.02 g (0.64 mmol) Schwefel versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan extrahiert und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Man erhält 0.17 g (0.27 mmol, 42 %) **84** als farblosen Feststoff.

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 0.75, 0.94 (2d, ³J_{HH} = 6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.28 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.88 (brs, 18H, C(CH₃)₃), 3.6-3.85 (Integral, 2H, CH(CH₃)₂), 4.29 (d, ²J_{HH} = 12 Hz, 2H, -CH₂-), 4.71 (m, 2H, -CH₂-), 7.30-7.45 (Integral, 2H, Aryl-H), 7.66 (d, ⁴J_{HH} = 1 Hz, 2H, Aryl-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 21.2, 21.4 (CH(CH₃)₂), 31.3, 33.9 (C(CH₃)₃), 33.1, 34.9 (C(CH₃)₃), 69.07 (-CH₂-), 73.3 (CH(CH₃)₂), 123.7, 124.4 (*tert*-Aryl-C), 139.2, 151.9, 154.4, 155.1 (*quart*-Aryl-C).

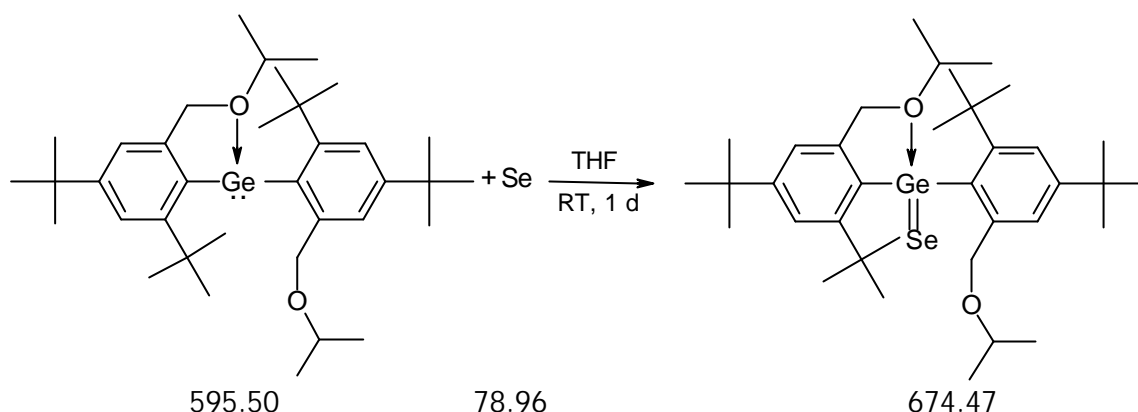
¹H-NMR, (Toluol-d₈, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$): delta = 0.61, 0.79, 0.84, 1.03 (4d, ³J_{HH} = 6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.28, 1.35, 1.47, 2.38 (4s, 9H, C(CH₃)₃), 3.18, 3.46 (2m, 1H, CH(CH₃)₂), 4.18, 4.89 (2d, ²J_{HH} = 11 Hz, 1H, -CH₂-), 4.43, 4.50 (2d, ²J_{HH} = 14 Hz, 1H, -CH₂-), 6.94, 7.49, 7.89, 8.14 (4s, 1H, Aryl-H).

¹³C-NMR (Toluol-d₈, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$): delta = 19.5, 21.8, 22.2, 25.3 (CH(CH₃)₂), 30.9, 31.1, 32.6, 33.2 (C(CH₃)₃), 34.7, 34.9, 37.2, 38.9 (C(CH₃)₃), 67.02, 70.0 (CH(CH₃)₂), 71.1, 76.5 (-CH₂-), 119.6, 122.2, 124.0, 124.1 (*tert*-Aryl-C), 136.4, 137.1, 142.7, 145.6, 150.3, 151.2, 152.2, 157.2 (*quart*-Aryl-C).

MS (Cl; *m/z* (I_{rel})): 629 (12, M⁺+H), 569 (6, M⁺-OCH(CH₃)₂), 553 (100, M⁺-SCH(CH₃)₂), 511 (58, S(CH(CH₃)₂)₂).

C₃₆H₅₈O₂SGe (627.56)	Ber.: C 68.90	H 9.32
	Gef.: C 66.99	H 8.85

Darstellung von [*i*-Pomx]₂Ge(Se) (**85**):



Eine Lösung von 0.24 g (0.40 mmol) **62** in 10 ml THF wird bei -20 °C mit 0.03 g (0.40 mmol) Selen versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan extrahiert und bei -30 °C zur Kristallisation gebracht. Man erhält 0.13 g (0.19 mmol, 48 %) **85** als hellgelben Feststoff.

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 0.74, 0.95 (2d, ³J_{HH} = 6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.27 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.86 (brs, 18H, C(CH₃)₃), 3.76 (br m, 2H, CH(CH₃)₂), 4.29 (d, ²J_{HH} = 12 Hz, 2H, -CH₂-), 4.74 (br m, 2H, -CH₂-), 7.39 (br s, 2H, Aryl-H), 7.62 (s, 2H, Aryl-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 21.4, 22.3 (CH(CH₃)₂), 31.3, 34.9 (C(CH₃)₃), 34.2, 38.3 (C(CH₃)₃), 68.8 (-CH₂-), 74.2 (CH(CH₃)₂), 121.2, 124.4, 128.9, 140.5, 151.8, 154.9 (Aryl-C).

¹H-NMR (C₆D₆, +80 °C): delta = 0.79, 0.98 (2d, ³J_{HH} = 6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.28, 1.83 (2s, 18H, C(CH₃)₃), 3.76 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 4.32, 4.78 (2d, ²J_{HH} = 12 Hz, 2H, -CH₂-), 7.35, 7.61 (2s, 2H, Aryl-H).

¹H-NMR (Toluol-d₈, -60 °C): delta = 0.59, 0.78, 0.84, 1.01 (4d, ³J_{HH} = 6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.28, 1.34, 1.48 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.38 (br s, 9H, C(CH₃)₃), 3.15, 3.48 (2m, 1H, CH(CH₃)₂), 4.08, 4.89 (2d, ²J_{HH} = 11 Hz, 1H, -CH₂-), 4.40 (m, 2H, -CH₂-), 6.88, 7.48, 7.84, 8.05 (4s, 1H, Aryl-H).

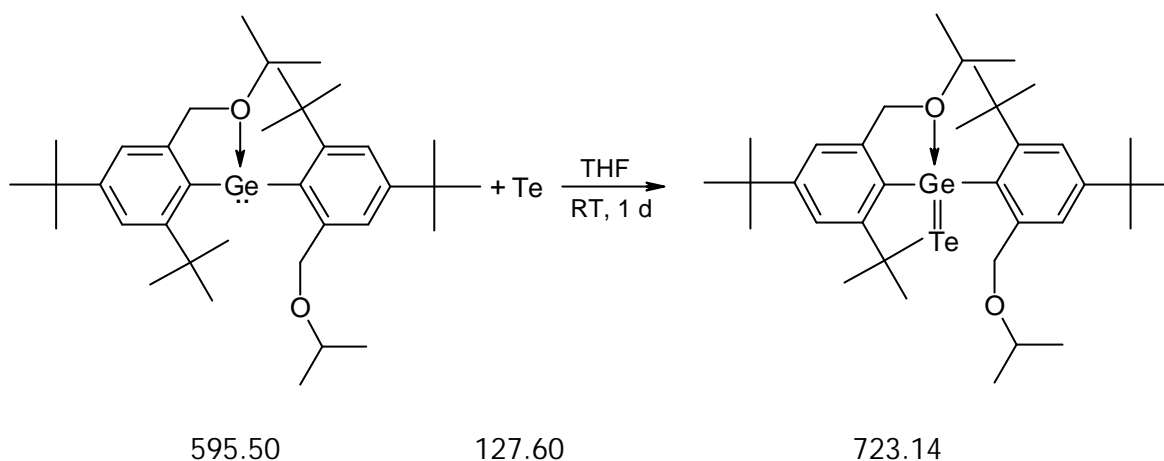
¹³C-NMR (Toluol-d₈, -80 °C): delta = 19.5, 21.8, 22.2 (CH(CH₃)₂), 30.9, 31.1, 32.5, 35.0 (C(CH₃)₃), 34.6, 34.9, 37.2, 39.0 (C(CH₃)₃), 66.7, 70.0 (CH(CH₃)₂), 71.2, 76.6 (-CH₂-), 119.4, 122.1, 124.1, 135.8, 144.5, 145.5, 150.2, 150.9, 152.2, 157.1 (Aryl-C).

MS (CI; *m/z* (I_{rel})): 675 (3, M⁺+H), 553 (11, M⁺-CH(CH₃)₂-Se), 511 (100, M⁺-2 CH(CH₃)₂-Se+H).

C₃₆H₅₈O₂SeGe (674.47) Ber.: C 64.11 H 8.67

Gef.: C 63.70 H 8.24

Darstellung von [*i*-Pomx]₂Ge(Te) (86**):**



Unter Lichtausschluß wird eine Lösung von 0.27 g (0.45 mmol) **62** in 10 ml THF bei -20°C mit 0.06 g (0.45 mmol) Tellur versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan extrahiert und bei -30 °C zur Kristallisation gebracht. Man erhält 0.13 g (0.18 mmol, 39 %) **86** als orangefarbenen Feststoff.

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 0.72, 0.96 (2d, ³J_{HH} = 5 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.27, 1.85 (2s, 18H, C(CH₃)₃), 2.40-3.30 (Integral, 2H, CH(CH₃)₂), 4.16 (d, ²J_{HH} = 12 Hz, 2H, -CH₂-), 5.50-5.90 (Integral, 2H, -CH₂-), 7.20-7.50 (Integral, 2H, Aryl-H), 7.60 (s, 2H, Aryl-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 21.4, 21.8 (CH(CH₃)₂), 31.3, 34.8 (C(CH₃)₃), 33.5, 38.4 (C(CH₃)₃), 68.3, 70.9 (-CH₂-), 71.8, 72.4 (CH(CH₃)₂), 120.8, 123.0, 123.5, 124.4, 126.3, 151.8 (Aryl-C).

¹H-NMR (Toluol-d₈, -60°C): delta = 0.56, 0.78, 0.84, 1.09 (4d, ³J_{HH} = 6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.27, 1.32, 1.46, 2.33 (4s, 9H, C(CH₃)₃), 3.13, 4.48 (2 sept, ³J_{HH} = 6 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 4.04, 5.02 (2d, ²J_{HH} = 11 Hz, 1H, -CH₂-), 4.30, 4.33 (2d, ²J_{HH} = 14 Hz, 1H, -CH₂-), 6.93, 7.44, 7.78, 8.00 (4s, 1H, Aryl-H).

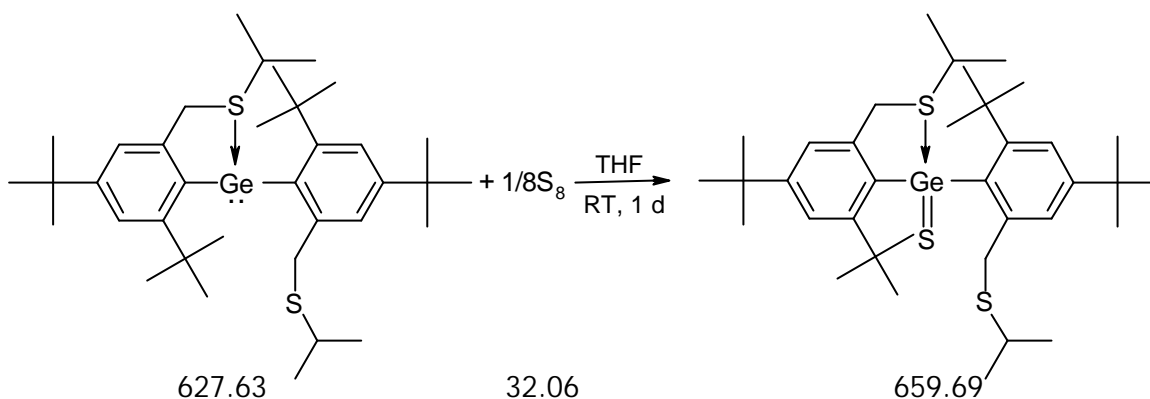
¹³C-NMR (Toluol-d₈, -80°C): delta = 19.5, 21.9, 22.2 (CH(CH₃)₂), 30.9, 31.2, 32.4, 37.0 (C(CH₃)₃), 34.6, 34.9, 37.0, 39.2 (C(CH₃)₃), 65.4, 69.6 (CH(CH₃)₂), 71.3, 77.2 (-

CH₂-), 119.3, 121.8, 123.8, 124.1, 128.9, 129.1, 145.4, 147.7, 150.1, 152.2, 156.9 (Aryl-C).

MS (CI; *m/z* (I_{rel})): 723 (1, M⁺+H), 511 (100, M⁺-2CH(CH₃)₂-Te).

C₃₆H₅₈O₂TeGe (723.14)³³

Darstellung von [*i*-Ptmx]₂Ge(S) (**87**):



Eine Lösung von 0.31 g (0.49 mmol) **65** in 10 ml THF wird bei -20 °C mit 0.02 g (0.49 mmol) Schwefel versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan extrahiert und bei -30 °C zur Kristallisation gebracht. Man erhält 0.20 g (0.30 mmol, 61 %) **87** als farblosen Feststoff.

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 0.79, 0.86 (2d, ³J_{HH} = 6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.24, 1.90 (2s, 18H, C(CH₃)₃), 3.65, 4.27 (2d, ²J_{HH} = 11 Hz, 2H, -CH₂-), 3.12 (br m, 2H, CH(CH₃)₂), 7.28 (m, 2H, ar.), 7.63 (d, ⁴J_{HH} = 1 Hz, 2H, Aryl-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 21.8, 22.0 (CH(CH₃)₂), 31.2, 34.2 (C(CH₃)₃), 34.7, 38.7 (C(CH₃)₃), 38.9 (CH(CH₃)₂), 40.1 (-CH₂-), 125.1, 125.3 (*tert*-Aryl-C), 139.5, 143.6, 151.6, 155.5 (*quart*-Aryl-C).

¹H-NMR (Toluol-d₈, -80 °C): delta = 0.62, 0.75, 0.80, 0.94 (4s, 3H, CH(CH₃)₂), 1.21, 1.31, 1.65 (3s, 9H, C(CH₃)₃), 2.43 (br s, 9H, C(CH₃)₃), 1.98 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 3.22, 4.40 (2d, ²J_{HH} = 9 Hz, 1H, -CH₂-), 4.03 (s, 2H, -CH₂-), 6.77, 7.54, 7.81, 7.85 (4s, 1H, Aryl-H).

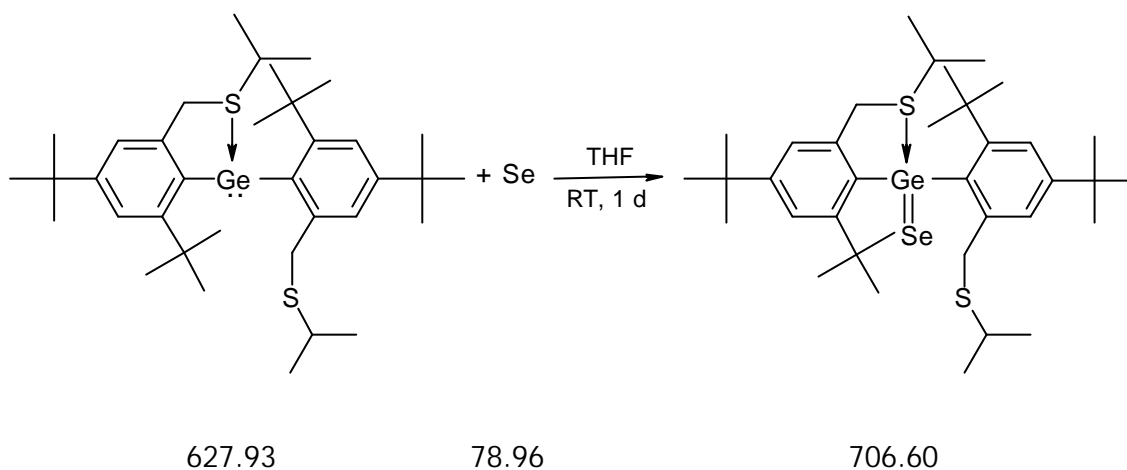
$^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- d_8 , $-80\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 22.6, 23.0$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $30.7, 31.1, 33.4$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $34.5, 36.6, 37.9, 39.1$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $40.0, 41.5$ ($-\text{CH}_2-$), $123.7, 126.9, 135.5, 137.3, 141.0, 142.4, 145.3, 150.4, 151.5, 152.7, 156.8$ (Aryl-C).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 679 (22, $\text{M}^+ + 2\text{H} + \text{CH}_4$), 663 (4, $\text{M}^+ + 2\text{H}$), 383 (18, $\text{M}^+ - \text{Ptmx}$).

$\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{S}_3\text{Ge}$ (659.69) Ber.: C 65.55 H 8.86

Gef.: C 65.19 H 8.98

Darstellung von $[\textit{i}\text{-Ptmx}]_2\text{Ge}(\text{Se})$ (**88**):



Eine Lösung von 0.27 g (0.43 mmol) **65** in 10 ml THF wird bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.04 g (0.43 mmol) Selen versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan extrahiert und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Man erhält 0.17 g (0.25 mmol , 57%) **88** als hellgelben Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.78, 0.86$ (2d, $^3J_{\text{HH}} = 6\text{ Hz}$, 6H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $1.24, 1.90$ (2s, 18H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $3.60, 4.30$ (2d, $^2J_{\text{HH}} = 11\text{ Hz}$, 2H , $-\text{CH}_2-$), 3.12 (br m, 2H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $7.26, 7.63$ (2s, 2H , Aryl-H).

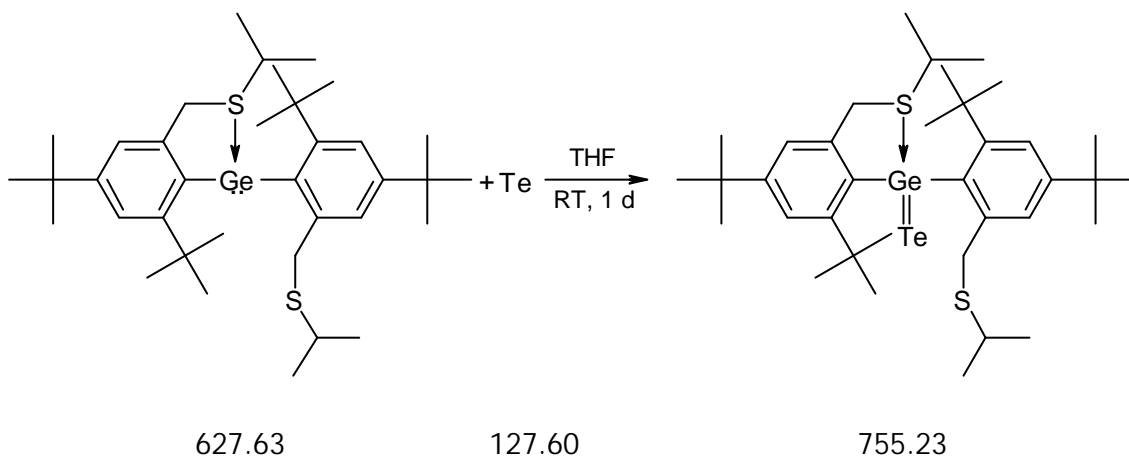
$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , $-80\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 0.59, 0.75, 0.82, 0.95$ (4d, $^3J_{\text{HH}} = 5\text{ Hz}$, 3H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $1.21, 1.30, 1.67$ (3s, 9H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.95 (m, 2H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.50 (br s, 9H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $3.10, 4.46$ (2d, $^2J_{\text{HH}} = 10\text{ Hz}$, 1H , $-\text{CH}_2-$), $4.00, 4.06$ (2d, $^2J_{\text{HH}} = 10\text{ Hz}$, 1H , $-\text{CH}_2-$), $6.75, 7.53, 7.78, 7.83$ (4s, 1H , Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- d_8 , $-80\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 19.6, 22.6, 23.1$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $30.7, 31.1, 33.3, 43.5$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $34.6, 36.6, 37.9$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $39.6, 42.2$ ($-\text{CH}_2-$), $123.7, 126.9, 134.8, 137.1, 137.3, 140.0, 142.4, 146.1, 150.3, 151.5, 152.4, 156.6$ (Aryl-C).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 707 (100, $\text{M}^+ + \text{H}$), 663 (24, $\text{M}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 585 (31, $\text{M}^+ - 2 \text{CH}(\text{CH}_3)_2 - \text{Se} + \text{H}$), 543 (85, $\text{M}^+ - 2 \text{CH}(\text{CH}_3)_2 - \text{Se} + \text{H}$).

$\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{S}_2\text{SeGe}$ (706.60) Ber.: C 61.19 H 8.27 S 9.08 Se 11.18
 Gef.: C 61.20 H 8.17 S 9.10 Se 11.08

Darstellung von $[\textit{i}\text{-Ptmx}]_2\text{Ge}(\text{Te})$ (**89**):



Unter Lichtausschluß wird eine Lösung von 0.27 g (0.45 mmol) **65** in 10 ml THF bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.06 g (0.45 mmol) Tellur versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan extrahiert. Man erhält 0.18 g (0.23 mmol , 52%) **89** als hellgelben Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.77, 0.88$ (2d, $^3J_{\text{HH}} = 5\text{ Hz}$, 6H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (s, 18H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.88 (br s, 18H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $2.70\text{--}3.10$ (Integral, 2H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $3.50, 4.32$ (2s, 2H , $-\text{CH}_2-$), 7.20 (Integral, 2H , Aryl-H), 7.59 (s, 2H , Aryl-H).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $+80\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 0.82, 0.94$ (2d, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{ Hz}$, 6H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $1.25, 1.83$ (2s, 18H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.11 (m, 2H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $3.57, 4.32$ (2d, $^2J_{\text{HH}} = 12\text{ Hz}$, 2H , $-\text{CH}_2-$), 7.22 (s, 2H , Aryl-H), 7.58 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2\text{ Hz}$, 2H , Aryl-H).

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , $-60\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 0.57, 0.95, 0.81, 0.84$ (4d, $^3J_{\text{HH}} = 6\text{ Hz}$, 3H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $1.20, 1.27, 1.64$ (3s, 9H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.93 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6\text{ Hz}$, 1H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),

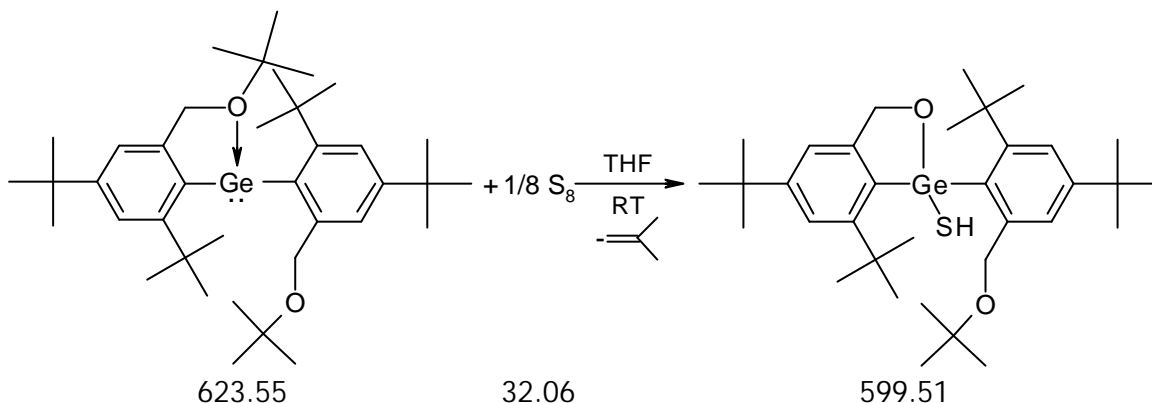
2.07 (br s, 9H, $C(CH_3)_3$), 3.09, 4.56 (2d, $^2J_{HH} = 11$ Hz, 1H, $-CH_2-$), 3.97 (m, 5H, $-CH_2-$, $CH(CH_3)_2$), 6.79, 7.51 (2s, 1H, Aryl-H), 7.70 (s, 2H, Aryl-H).

^{13}C -NMR (Toluol- d_8 , $-80^\circ C$): $\delta = 19.6, 22.5, 23.1, 23.4$ ($CH(CH_3)_2$), 30.7, 31.2, 33.3, 34.5 ($C(CH_3)_3$), 32.3, 34.4, 36.3, 36.4 ($C(CH_3)_3$), 37.8, 39.4 ($CH(CH_3)_2$), 39.5, 43.9 ($-CH_2-$), 123.7, 124.1, 125.8, 127.0, 128.9, 142.6, 148.0, 150.3, 151.4, 151.8, 156.1 (Aryl-C).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 543 (1, $M^+ - 2CH(CH_3)_2 - Te$).

$C_{36}H_{58}S_2TeGe$ (755.27)³³

Umsetzung von [*t*-Bomx]₂Ge (63) mit Schwefel bei Raumtemperatur:



Eine Lösung von 0.50 g (0.80 mmol) **63** in 10 ml THF wird bei $-20^\circ C$ mit 0.03 g (0.80 mmol) Schwefel versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 0.37 g (0.62 mmol, 78 %) **90** als farblosen Feststoff.

1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.84, 1.25, 1.28, 1.36, 1.72$ (5s, 9H, $C(CH_3)_3$), 4.50 (m, 2H, $-CH_2-$), 5.28, 5.37 (2d, $^2J_{HH} = 15$ Hz, 1H, $-CH_2-$), 7.04, 7.48, 7.65, 8.04 (4d, $^4J_{HH} = 2$ Hz, 1H, Aryl-H).

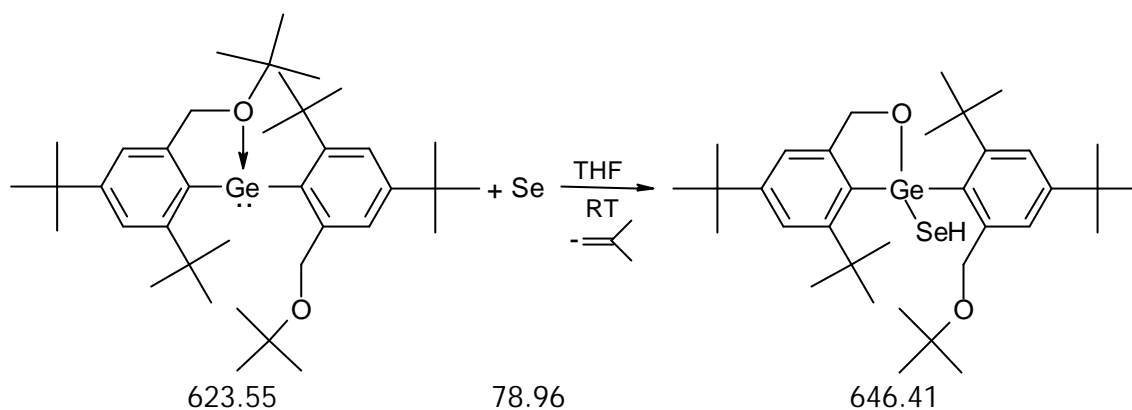
^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 27.7, 31.4, 31.5, 32.7, 34.6$ ($C(CH_3)_3$), 24.1, 35.0, 35.3, 37.3, 72.8 ($C(CH_3)_3$), 64.5, 70.8 ($-CH_2-$), 118.4, 122.1, 122.7, 124.1 (*tert*-Aryl-C), 111.0, 130.2, 137.8, 146.7, 147.3, 152.0, 152.8, 155.3 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 601 (17, $M^+ + H$), 567 (8, $M^+ - SH$), 511 (100, $M^+ - H_2S - C_4H_8$).

C₃₄H₅₄O₂SGe (599.51) Ber.: C 66.56 H 8.19

Gef.: C 66.88 H 8.71

Umsetzung von [t-Bomx]₂Ge (63) mit Selen bei Raumtemperatur:



Eine Lösung von 0.50 g (0.80 mmol) **63** in 10 ml THF wird bei -20 °C mit 0.06 g (0.80 mmol) Selen versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 0.33 g (0.50 mmol, 63 %) **91** als hellgelben Feststoff.

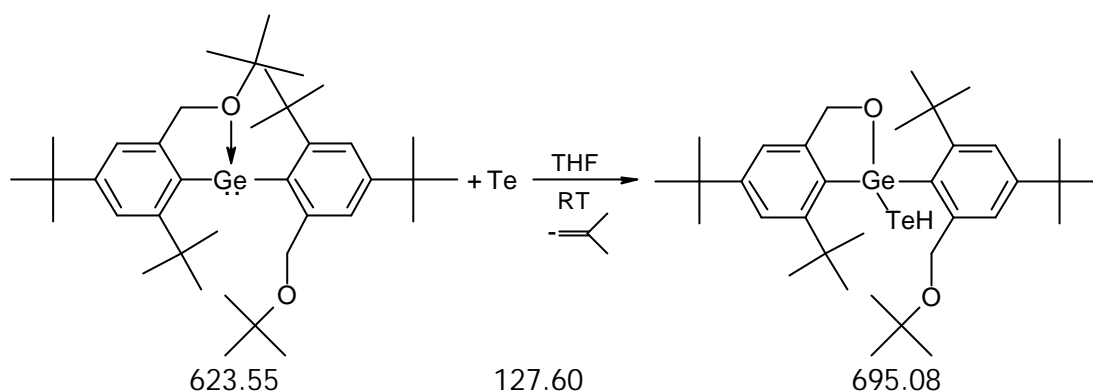
¹H-NMR (C₆D₆): delta = 0.84, 1.25, 1.28, 1.38, 1.70 (5s, 9H, C(CH₃)₃), 4.41, 4.50 (2d, ²J_{HH} = 12 Hz, 2H, -CH₂-), 5.26, 5.38 (2d, ²J_{HH} = 15 Hz, 1H, -CH₂-), 7.05, 7.48, 7.63, 8.05 (4s, 1H, Aryl-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 27.5, 31.7, 32.1, 32.6, 34.8 (C(CH₃)₃), 24.2, 34.9, 35.1, 37.3, 73.0 (C(CH₃)₃), 64.3, 70.0 (-CH₂-), 118.3, 122.0, 123.5, 124.0 (tert-Aryl-C), 130.1, 140.0, 147.1, 151.4, 151.5, 152.4, 153.9, 155.1 (quart-Aryl-C).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 511 (85, M⁺-H₂Se-C₄H₈).

C₃₄H₅₄O₂SeGe (656.41)³³

Umsetzung von $[t\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) mit Tellur bei Raumtemperatur:



Unter Lichtausschluß wird eine Lösung von 0.50 g (0.80 mmol) **63** in 10 ml THF bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.10 g (0.80 mmol) Tellur versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 0.28 g (0.41 mmol, 51 %) **92** als hellgelben Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.87, 1.24, 1.26, 1.31, 1.68$ (5s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.41 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 5.38, 5.40 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 15\text{ Hz}$, 1H, $-\text{CH}_2-$), 7.04, 7.47, 7.66, 8.02 (4d, $^4J_{\text{HH}} = 2\text{ Hz}$, 1H, Aryl-H).

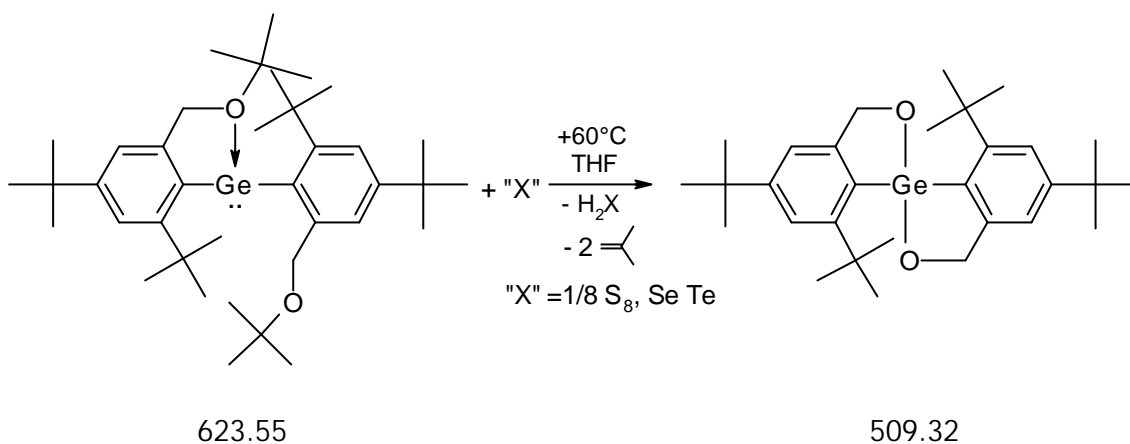
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 27.5, 31.3, 31.4, 32.1, 34.0$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 24.2, 35.1, 35.6, 37.8, 72.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 64.5, 72.7 ($-\text{CH}_2-$), 117.6, 121.5, 121.9, 122.7 (*tert*-Aryl-C), 129.6, 131.3, 148.3, 149.9, 152.4, 152.5, 154.1, 155.5 (*quart*-Aryl-C).

MS (CI; m/z (I_{rel})): 511 (100, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{Te} - \text{C}_4\text{H}_8$).

$\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{TeGe}$ (695.08)³³

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von $[t\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) mit Schwefel, Selen oder Tellur bei $+60\text{ }^\circ\text{C}$:

Eine Lösung von 0.35 g (0.56 mmol) **63** in 10 ml THF wird bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Äquivalent Chalcogen versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und anschließend bei $+60\text{ }^\circ\text{C}$ 2 d erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält **93** als farblosen Feststoff. Die Ausbeute beträgt in Abhängigkeit des Chalcogens X = S 0.25 g (0.50 mmol, 89 %), X = Se 0.17 g (0.34 mmol, 60.5 %), X = Te 0.11 g (0.22 mmol, 39.2 %).



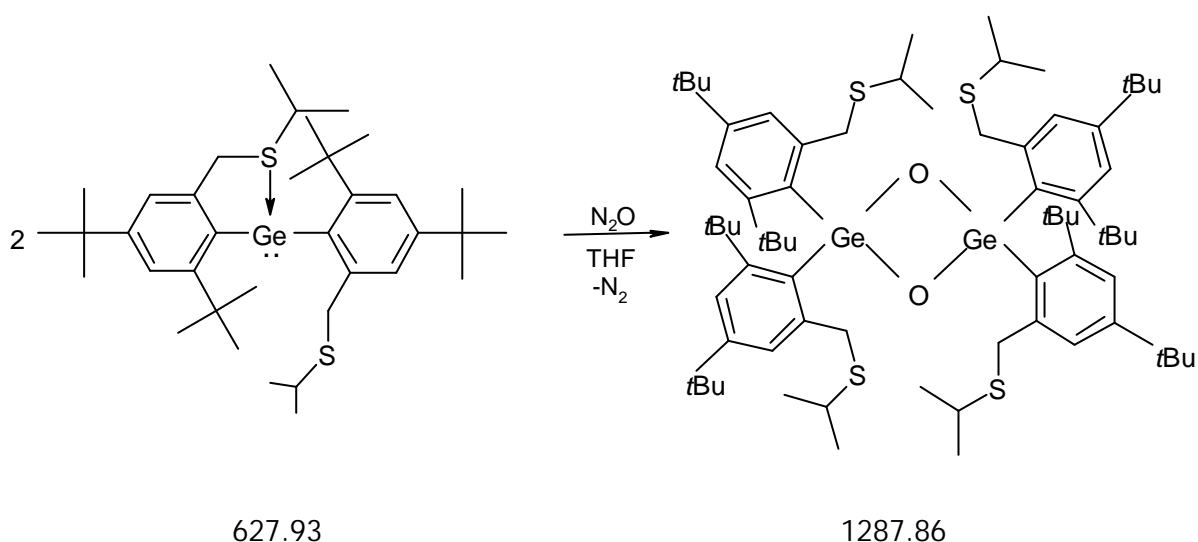
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.22, 1.32 (2s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.27, 5.34 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 15$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 7.02, 7.56 (2d, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 2H, Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 31.3, 32.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.0, 37.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.0 ($-\text{CH}_2-$), 118.0, 123.5 (*tert*-Aryl-C), 123.9, 151.5, 153.9, 155.1 (*quart*-Aryl-C).

MS (Cl; m/z (I_{rel})): 509 (100, $\text{M}^+ - \text{H}$), 495 (19, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 453 (21, $\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{Ge}$ (509.32) Ber.: C 70.75 H 8.71
 Gef.: C 70.40 H 8.78

Darstellung von $\{[i\text{-Ptmx}]_2\text{GeO}\}_2$ (96):



Man löst 0.16 g (0.25 mmol) **65** in 5 ml THF und rührt die Lösung 1 h unter einer Atmosphäre von N_2O . Dabei entfärbt sich die Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Kristallisation aus Hexan bei -30°C erhält man 0.13 g (0.10 mmol, 41 %) **96** als farblosen Feststoff.

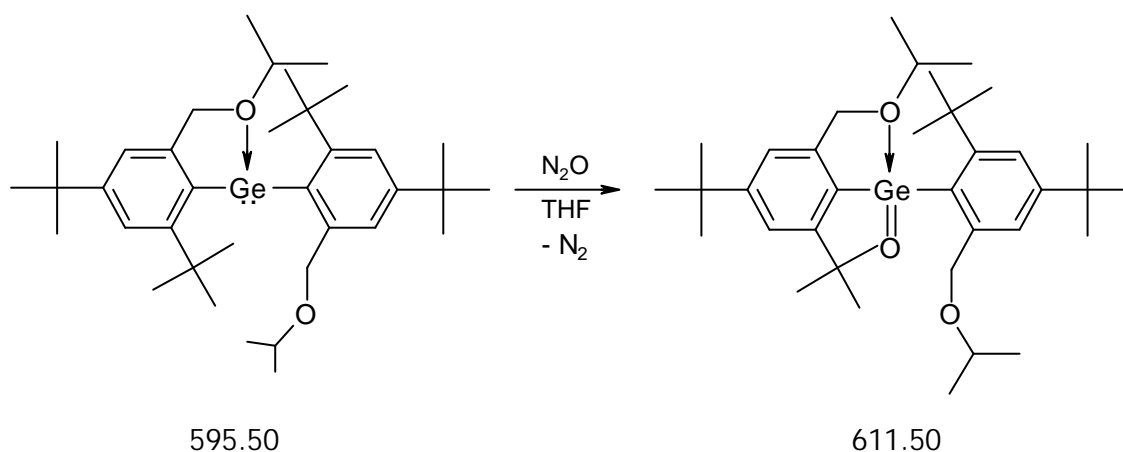
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.96, 1.00, 1.19, 1.22$ (4d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24, 1.38, 1.58, 1.64 (4s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.60, 2.82 (2sept., $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.22, 4.28, 3.57, 5.28 (4d, $^2J_{\text{HH}} = 13$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 7.38, 7.58, 7.63, 7.85 (4d, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 2H, ArylH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 23.2, 23.3, 24.1, 24.2$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.1, 31.3, 33.0, 34.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.1, 34.7, 35.8, 36.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.6, 36.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 38.4 ($-\text{CH}_2-$), 120.8, 124.1, 124.4, 126.2 (*tert*-ArylC), 136.9, 139.0, 143.1, 144.4, 151.7, 152.0, 154.5, 156.7 (*quart*-ArylC).

MS (ESI): 645 (100, $\frac{1}{2} \text{M}^+ + \text{H}$).

$\text{C}_{72}\text{H}_{116}\text{S}_4\text{O}_2\text{Ge}_2$ (1287.86)³²

Umsetzung von **62** mit N_2O :



Man löst 0.13 g (0.21 mmol) **62** in 5 ml THF und rührt die Lösung 1 h unter einer Atmosphäre von N_2O . Dabei entfärbt sich die Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man **99** in quantitativer Ausbeute als farblosen Feststoff.

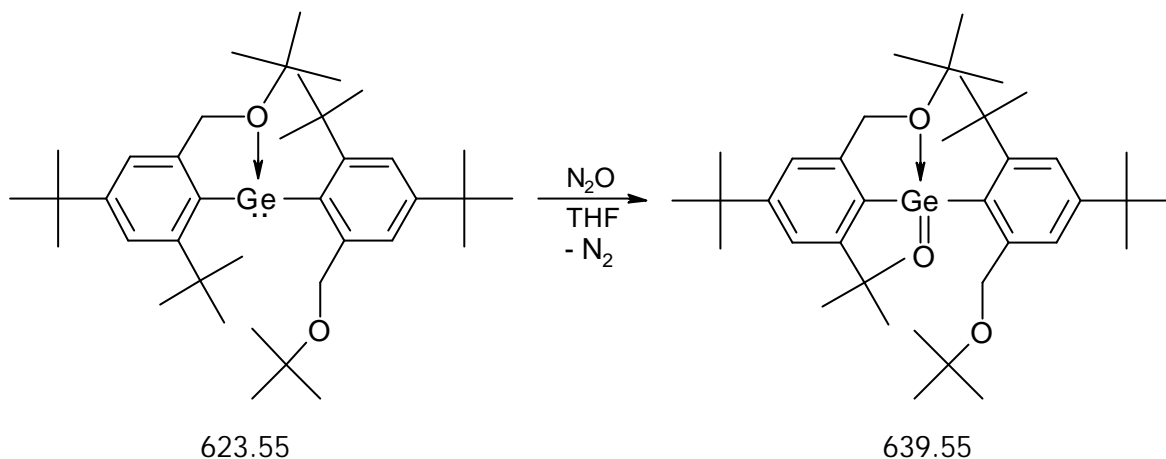
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.89, 0.98$ (2d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28, 1.68 (2s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.30 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.18, 4.70 (2d, $^2J_{\text{HH}} = 12$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 7.46, 7.70 (2d, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 2H, ArylH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 21.9, 22.3$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.2, 33.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.8, 38.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 71.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 71.6 ($-\text{CH}_2-$), 124.4, 124.6 (*tert*-ArylC), 136.6, 144.3, 151.7, 155.7 (*quart*-ArylC).

MS (Cl; m/z (I_{rel})): 614 (79, $M^+ + 2H$), 570 (12, $M^+ + H - CH(CH_3)_2$), 554 (46, $M^+ + H, -O, -CH(CH_3)_2$).

C₃₆H₅₈O₃Ge (611.50)³²

Umsetzung von **63** mit N₂O:



Man löst 0.16 g (0.26 mmol) **63** in 5 ml THF und rührt die Lösung 1 h unter einer Atmosphäre von N₂O. Dabei entfärbt sich die Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Kristallisation aus Hexan bei -30 °C erhält man 0.08 g (0.12 mmol, 47 %) **100** in quantitativer Ausbeute als farblosen Feststoff.

¹H-NMR (C₆D₆): delta = 1.06, 1.33, 1.34 (3s, 18H, C(CH₃)₃), 4.73, 6.04 (2d, ²J_{HH} = 14 Hz, 2H, -CH₂-), 7.55, 8.09 (2d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 2H, Aryl-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): delta = 28.1, 31.2, 33.7 (C(CH₃)₃), 37.9, 72.7 (C(CH₃)₃), 64.3 (-CH₂-), 123.6, 125.2 (tert-Aryl-C), 135.2, 147.4, 151.6, 155.6 (quart-Aryl-C).

MS (Cl; m/z (I_{rel})): 642 (1, $M^+ + 2H$), 584 (3, $M^+ + H - C_4H_8$).

C₃₈H₆₂O₃Ge (639.55) Ber.: C 71.37 H 9.77

Gef.: C 71.29 H 9.75

4.5 Literatur und Anmerkungen

- ¹ a) H. Schmidt, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1998**.
b) H. Schmidt, S. Keitemeyer, B. Neumann, H.-G. Stammler, W.W. Schoeller, P. Jutzi, *Organometallics* **1998**, *17*, 2149.
- ² J. Köcher, W.P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3861.
- ³ N. Tokitoh, K. Manmaru, R. Okazaki, *Organometallics* **1994**, *13*, 167.
- ⁴ W.P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311.
- ⁵ P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 741.
- ⁶ Kersten Dittmar, persönliche Mitteilung.
- ⁷ Die postulierten, zwischenzeitlich gebildeten Verbindungen werden im Rahmen der vorliegenden Arbeiten als Zwischenprodukte und nicht als Übergangszustände bezeichnet, obwohl sie nicht isoliert werden können.
- ⁸ B. Gerhus, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2624.
- ⁹ K.A. Miller, T.W. Watson, J.E. Bender, M.M. Banaszak Holl, J.W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 982.
- ¹⁰ a) M.-D. Su, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3829.
b) M.-D. Su, S.-Y. Chu, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4371.
c) M.-D. Su, S.-Y. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4229.
- ¹¹ a) $r_{\text{vdw}}(\text{CH}_3)$: L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1964**, 245.
b) $r_{\text{vdw}}(\text{Ge})$: A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- ¹² Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Hrsg. E. Müller, Thieme Verlag Stuttgart **1965**, 4. Aufl., Band VI/3, 143.
- ¹³ a) A. Streitwieser, C.H. Heathcock, *Organische Chemie*, Verlag Chemie **1980**, 1. Aufl., 291.
b) E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie 1*, Thieme Verlag Stuttgart **1994**, 3. Aufl., 231.
c) H. Masada, H. Gotoh, M. Ohkubo, *Chem. Lett.* **1991**, 1739.
- ¹⁴ a) K.A. Woerpel, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7888.
b) F.T. Lapido, M. Kooti, J.S. Merola, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1681.
c) O. Gevert, J. Wolf, H. Werner, *Organometallics* **1996**, *15*, 2806.
- ¹⁵ P. Jutzi, B. Hampel, *Organometallics* **1986**, *5*, 730.

- ¹⁶ N. Tokitoh, K. Manmaru, R. Okazaki, *Organometallics* **1994**, *13*, 167.
- ¹⁷ L. Lange, B. Meyer, W.W. Du Mont, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, C17.
- ¹⁸ J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl. **1985**, Wiley-Verlag New York, S. 354.
- ¹⁹ a) K.S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2140.
b) *Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 22. und 23. Aufl. **1943**, S.207, 291, 292, 346.
- ²⁰ M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1287.
- ²¹ R. Okazaki, N. Tokitoh, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 625 (und darin zitierte Literatur).
- ²² a) siehe Lit. 16
b) M.C. Kuchta, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1351.
c) G. Ossig, A. Meller, C. Brönneke, O. Müller, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1997**, *16*, 2116.
W.-P. Leung, W.-H. Kwok, Z.-Y. Zhou, T.C.W. Mak, *Organometallics* **2000**, *19*, 296.
d) S.R. Foley, C. Bensimon, D.S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10359.
e) J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *241*, 9.
J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui, *Organometallics* **1998**, *17*, 607.
- ²³ Bei **88** liegt an beiden para-ständigen *tert*-Butylgruppen sowie an der nicht koordinierenden *iso*-Propylthio-Seitenkette eine Fehlordnung vor, die jedoch keinen Einfluß auf die charakteristischen strukturellen Eigenschaften der Verbindung hat.
- ²⁴ a) T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8811.
b) H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11096.
- ²⁵ W.W. Schoeller, persönliche Mitteilung.
- ²⁶ M. Veith, M. Nötzel, L. Stahl, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1264.
- ²⁷ a) J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavayssière, G. Doisse, J. Satgé, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 152.
b) J. Barrau, M. Boichaut, A. Castel, A. Cazes, G. Doisse, H. Lavayssière, P. Rivière, J. Satgé, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1979**, *9*, 273.

- c) P. Rivière, J. Satgé, A. Castel, A. Cazes, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 177, 171.
- ²⁸ a) T. Matsumoto, K. Kishikawa, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Phosp. Sulf.* **1994**, 93-94, 177.
b) N. Tokitoh, R. Matsumoto, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **1995**, 1087.
c) T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1553.
- ²⁹ G.L. Wegner, R.J.F. Berger, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2001**, 20, 418.
- ³⁰ S. Masamune, S.A. Batcheller, J. Park, W.M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1888.
- ³¹ D. Ellis, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3397.
- ³² Es konnte von dieser Verbindung keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden, obwohl in den entsprechenden NMR-Spektren keine Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten.
- ³³ Von der Verbindung kann aufgrund der hohen Empfindlichkeit keine befriedigende Elementaranalyse angefertigt werden.

5. Kapitel:

5.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese, Struktur und Reaktivität Donor-stabilsierter Germanium(II)-Verbindungen. Im Zentrum des Interesses steht dabei die Entwicklung eines Verständnisses für die Substituenten-Effekte in der Germanium(II)-Chemie.

Das **erste Kapitel** gibt einen Überblick über die Bindungsverhältnisse in Germanium(II)-Verbindungen. Darüber hinaus werden die verschiedenen Konzepte zur Stabilisierung niedervalenter Germanium-Spezies erläutert.

Im **zweiten Kapitel** werden Germanium(II)-Verbindungen mit dem 2,4-Di-*tert*-butyl-6-(*N,N*-dimethylaminomethyl)phenyl-Substituenten vorgestellt. Der auch als „Mamx“ bezeichnete Arylrest stabilisiert das niedervalente Germaniumzentrum kinetisch durch die ortho-ständige *tert*-Butyl-Gruppe, thermodynamisch durch die Koordination der Dimethylaminomethyl-Seitenkette. So konnten Jutzi et al. in früheren Arbeiten zeigen, daß, ausgehend von der Monochlor-Verbindung MamxGeCl (**24**), die Synthese verschiedener Germanium(II)-Spezies möglich ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde besonderer Wert auf die Substitution des Chloridions gegen sterisch möglichst anspruchslose Substituenten gelegt. So gelingt neben der Darstellung der Alkoxy- und Alkylgermanium(II)-Verbindungen **33-36** und **40-42** auch die Synthese von bislang unbekannten Ethinyl-substituierten Germanium(II)-Spezies (**37-39**) sowie der Diazomethylgermanium(II)-Verbindung **48**. Abbildung 5.2 gibt einen Gesamtüberblick über die an MamxGeCl (**24**) durchgeführte Substitutionschemie:

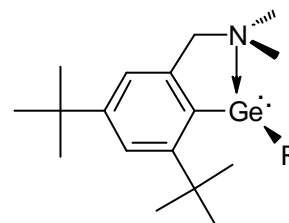


Abb. 5.1: MamxGeR

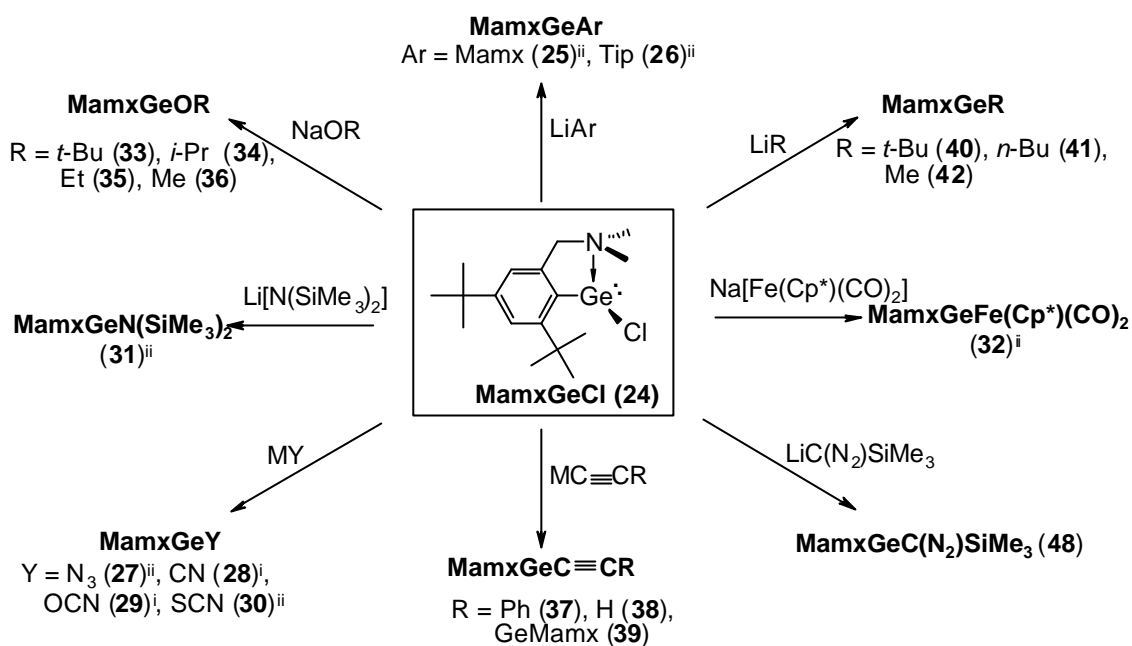


Abb. 5.2: Substitutionschemie an MamxGeCl (24)^{i, ii}

Ein Vergleich der Festkörperstrukturen zeigt, daß die vorliegenden Verbindungen in Bezug auf die MamxGe-Einheit isostrukturell sind. Die Bindungswinkel am Germaniumatom sind in allen Fällen nahezu rechtwinklig, dementsprechend liegt das Zentralatom unhybridisiert vor. In sämtlichen Verbindungen beobachtet man ferner eine feste Koordination der Dimethylaminomethyl-Seitenkette, die auch bei hoher Temperatur nicht gelöst werden kann.

Insgesamt zeichnen sich die dargestellten Germanium(II)-Spezies durch eine bemerkenswerte Stabilität aus, die durch das Zusammenwirken folgender Eigenschaften des Mamx-Fragmentes hervorgerufen wird: Günstige Bindungsgeometrie, kinetische Stabilisierung und starke Koordination der Aminogruppe.

Das **dritte Kapitel** beschäftigt sich mit Sauerstoff- und Schwefel-stabilisierten Germanium(II)-Verbindungen. Im Mittelpunkt des Interesses steht hierbei die Fragestellung, ob sich mit modifizierten Substituenten, bei denen zum einen das Donoratom (N durch O und S) und zum anderen das Substitutionsmuster am Donoratom (Methyl, *iso*-Propyl, *tert*-Butyl) variiert wird, ebenfalls niedervalente Germanium-Verbindungen darstellen lassen (Abb. 5.3).

ⁱ Die Spezies wurden im Rahmen meiner Diplomarbeit dargestellt und charakterisiert.

ⁱⁱ Diese Verbindungen wurden von Jutzi et al. in früheren Arbeiten synthetisiert.

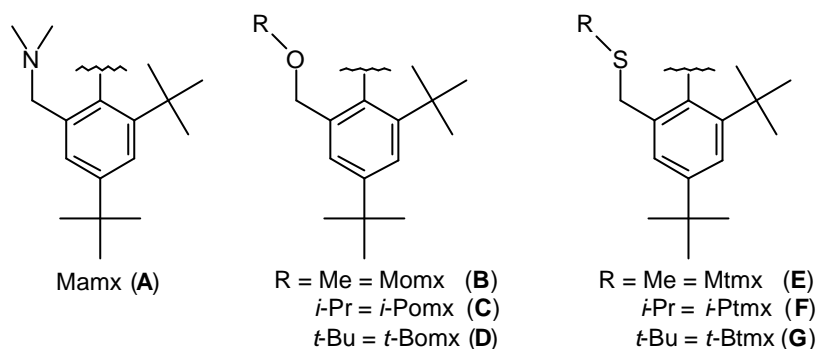


Abb. 5.3: Seitenketten-funktionalisierte Arylsubstituenten

Bei den heteroleptischen Diarylgermanium(II)-Spezies des Typs $[Mamx]Ge[Ar(D)]$ (53-

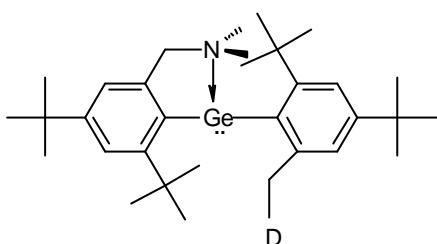


Abb. 5.4: $[Mamx]Ge[Ar(D)]$ (53-58)
D = OMe, O(i-Pr), O(t-Bu),
SMe, S(i-Pr), S(t-Bu)

58) ist die Darstellung aller möglichen Kombinationen mit dem Mamx-Substituenten als zweitem Arylrest möglich. Die Eigenschaften der Verbindungen werden ausnahmslos von dem Mamx-Fragment dominiert; sowohl in Lösung als auch im Feststoff findet man ausschließlich eine Koordination des Stickstoffatoms.

Im Gegensatz dazu ist die Synthese bei Raumtemperatur stabiler Monochlorgermanium(II)-Verbindungen nicht mehr mit allen in Abbildung 5.3 vorgestellten Arylresten möglich. Mit den Aryl-Substituenten des oben genannten Typs **A-G** gelingt neben der bereits bekannten Verbindung $MamxGeCl$ (24) die Darstellung von Germanium(II)-Verbindungen nur bei Verwendung der sterisch sehr anspruchsvollen *tert*-Butylsubstituierten-Arylreste **D** und **G** (Abb.5.5).

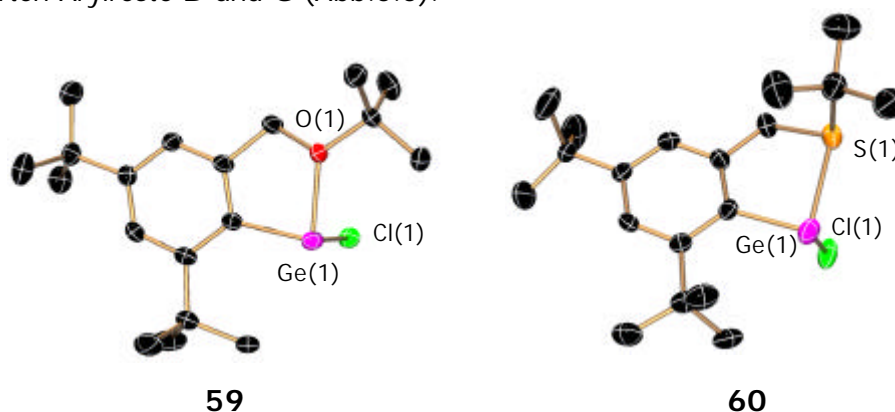


Abb. 5.5: Molekülstrukturen von $[t-Bomx]GeCl$ (59) und $[t-Btmx]GeCl$ (60)

Bei den homoleptischen Verbindungen $[Ar(D)]_2Ge$ gelingt die Synthese stabiler Germanium(II)-Verbindungen ebenfalls nicht mit allen oben vorgestellten Substituenten:

Die Umsetzung des Methoxy-substituierten Aryl-Restes (**B**) mit GeCl_2 -Dioxan im Verhältnis 2:1 liefert anstelle der erwarteten Diarylgermanium(II)-Verbindung das Produkt der intramolekularen oxidativen Addition, Verbindung **61**.

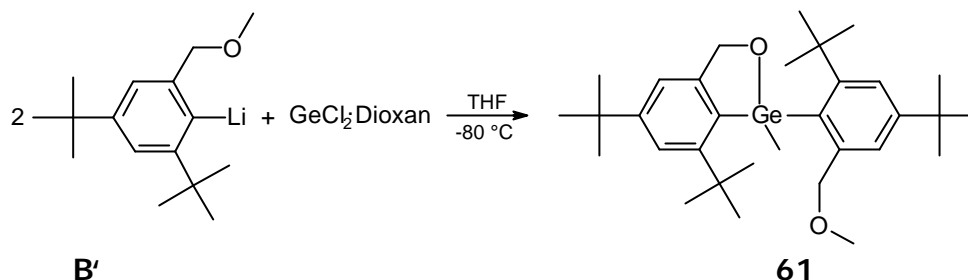


Abb. 5.6: Darstellung von **61**

Durch Umsetzung der lithiierten Aryle **C-F** mit GeCl_2 -Dioxan im Verhältnis 2:1 bei tiefer Temperatur erhält man die gewünschten homoleptische Diarylgermanium(II)-Verbindungen $[\textit{i}\text{-Pomx}]_2\text{Ge}$ (**62**) und $[\textit{t}\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) sowie $[\text{Mtmx}]_2\text{Ge}$ (**64**) respektive $[\textit{i}\text{-Ptmx}]_2\text{Ge}$ (**65**) in guten Ausbeuten. Abbildung 5.7 faßt synthetisierten Diarylgermanium(II)-Verbindungen inklusive der bereits bekannten Stickstoff-funktionalisierten Spezies $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**) zusammen.

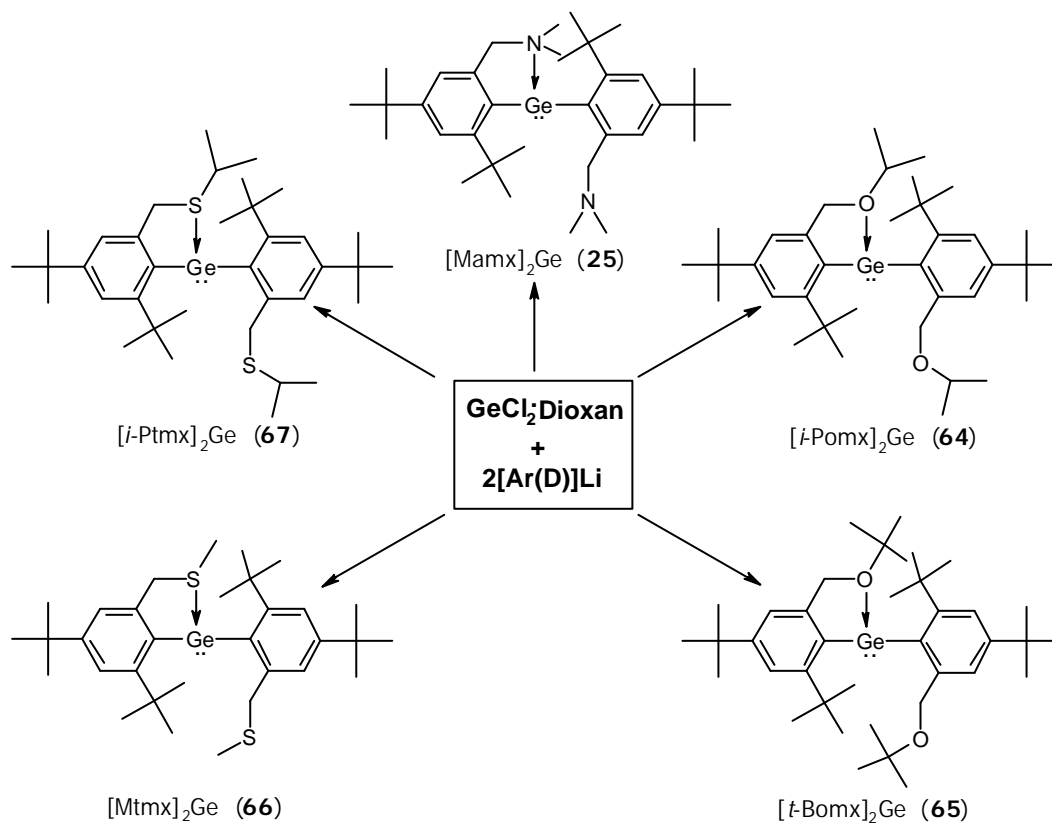


Abb. 5.7: Diarylgermanium(II)-Verbindungen des Typs $[\text{Ar(D)}]_2\text{Ge}$

$D = \text{N}(\text{Me})_2$ (**25**), $\text{O}(\textit{i}\text{-Pr})$ (**62**), $\text{O}(\textit{t}\text{-Bu})$ (**63**), SMe (**64**), $\text{S}(\textit{i}\text{-Pr})$ (**65**)

Es kann somit demonstriert werden, daß die Darstellung bei Raumtemperatur unter Inertgas stabiler Germanium(II)-Verbindungen von der Kombination aus Donoratom und Substitutionsmuster abhängt.

Im **vierten Kapitel** wird neben der thermischen Stabilität die Reaktivität der Donorstabilisierten Diarylgermanium(II)-Verbindungen untersucht. Als Ausgangsverbindungen dienen hierbei $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**), $[\textit{i}\text{-Pomx}]_2\text{Ge}$ (**62**), $[\textit{t}\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) und $[\textit{i}\text{-Ptmx}]_2\text{Ge}$ (**65**), die eine Analyse der Reaktivität sowohl in Abhängigkeit des Donoratoms als auch des Substitutionsmusters erlauben.

Gegenüber thermischer Belastung erweisen sich die Stickstoff-substituierte Germanium(II)-Verbindung $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**) sowie die *iso*-Propoxy-substituierte Spezies $[\textit{i}\text{-Pomx}]_2\text{Ge}$ (**62**) als stabil. Dagegen reagieren die *iso*-Propylthio-substituierte Verbindung $[\textit{i}\text{-Ptmx}]_2\text{Ge}$ (**65**) innerhalb von 7d bei $+80^\circ\text{C}$ unter Freisetzung von Propen und Propan quantitativ zu der Spiro-Verbindung **67** und die *tert*-Butoxy-substituierte Spezies $[\textit{t}\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) zu der Germanium(IV)-Verbindung **66** und einem Äquivalent Isobuten (Abb. 5.8).

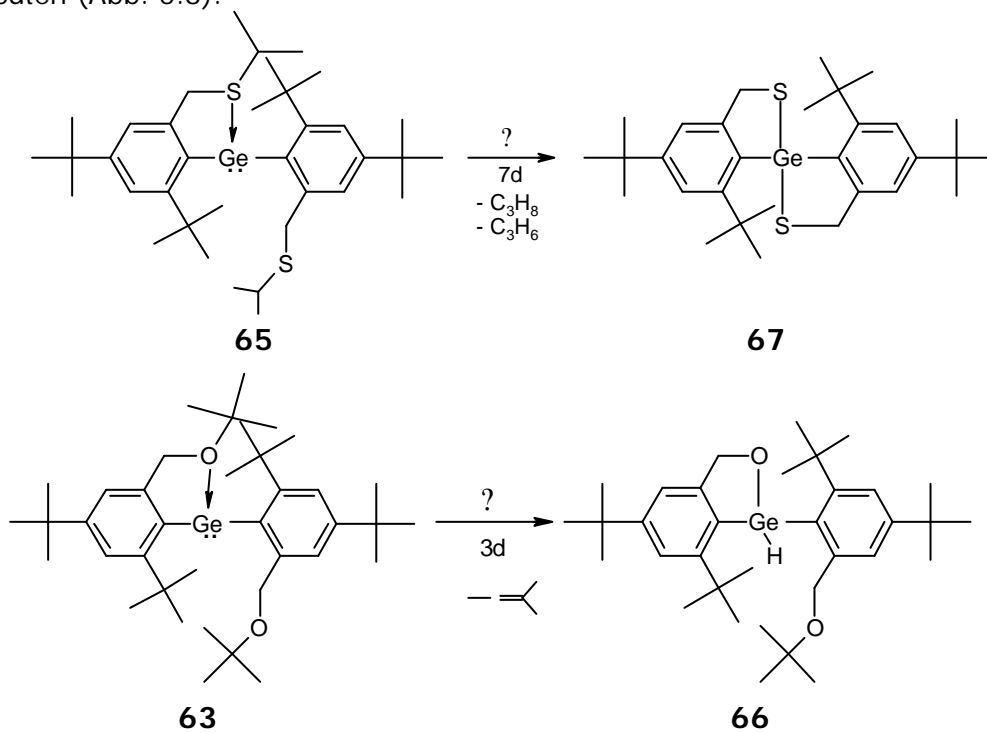


Abb. 5.8: Darstellung von **67** und **66**

Die Reaktivitäten der untersuchten Diarylgermanium(II)-Verbindungen lassen sich nicht nur aufgrund des jeweils vorhandenen Donoratoms unterscheiden. Vielmehr spielt das Substitutionsmuster am Donoratom eine entscheidende Rolle:

Das Reaktionsverhalten von $[t\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**) wird im wesentlichen von der leichten Eliminierung von Isobuten aus der *tert*-Butoxy-Gruppe verbunden mit der Bildung einer Ge-O-?-Bindung bestimmt. Wie in Abbildung 5.9 verdeutlicht ist, erhält man sowohl bei Erhitzen (siehe oben) als auch bei Behandlung von **63** mit Methyljodid oder einer katalytischen Menge einer Lewis-Säure Verbindung **66**. Die Umsetzung von **63** mit einem Äquivalent Schwefel, Selen oder Tellur führt bei Raumtemperatur zur Bildung eines Thiols, Selenols respektive Tellurols. Bei anschließendem Erhitzen wird ein weiteres Molekül Isobuten sowie ein Äquivalent Chalcogenwasserstoff abgespalten, und es kommt zur Bildung von **93**.

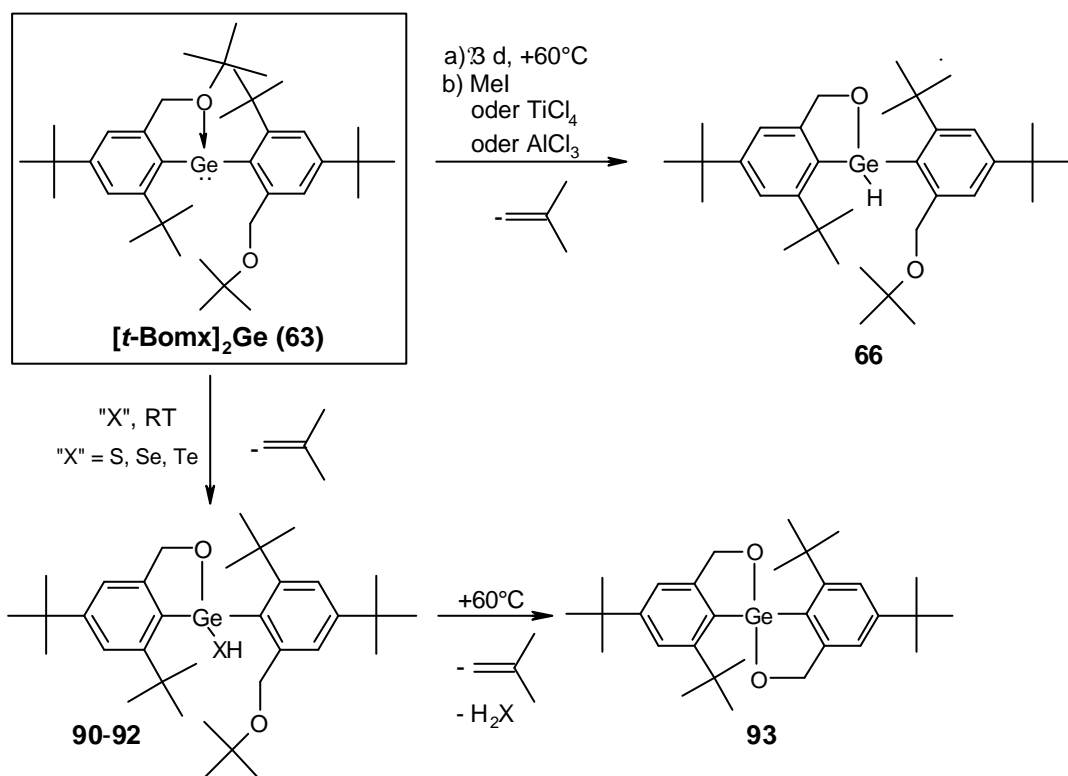


Abb. 5.9: Reaktivität von $[t\text{-Bomx}]_2\text{Ge}$ (**63**)

Die Verbindungen $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**), $[i\text{-Pomx}]_2\text{Ge}$ (**62**) und $[i\text{-Ptmx}]_2\text{Ge}$ (**65**) zeigen eine im wesentlichen vergleichbare Reaktivität, die sich von der bei Verbindung **63** beobachteten aufgrund der hier vorhandenen Substitutionsmuster unterscheidet.

Mit Methyljodid reagiert die Stickstoff-substituierte Spezies $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$ (**25**) unter Ausbildung eines Salzes mit trigonal-planar koordiniertem Germyl-Kation und Iodid als Ge-

genion (**68**). Die freie Aminogruppe wird nicht methyliert, was den ausgesprochen nukleophilen Charakter des Germaniumzentrums in dem Donor-stabilisierten Germanium(II)-System unterstreicht. Bei der Reaktion von **62** und **65** mit Methyljodid wird ebenfalls zunächst das Germaniumzentrum methyliert, dann wird das chemische Verhalten jedoch von der Eigenschaft der *iso*-Propyl-Gruppe als guter Abgangsgruppe dominiert, und es kommt zur Bildung der Germanium(IV)-Verbindungen **71** und **72**. Die gemischt-substituierten Germanium(II)-Spezies $[\text{Mamx}]\text{Ge}[\textit{t}\text{-Bomx}]$ (**55**) und $[\text{Mamx}]\text{Ge}[\text{Mtmx}]$ (**56**), die in diesem Zusammenhang ebenfalls näher untersucht wurden, liefern zu Verbindung **68** vergleichbare Reaktionsprodukte. Das Mamx-Fragment dominiert das Reaktionsverhalten der Systeme, es kommt gleichermaßen zur Bildung von Germyl-Kationen (**69**, **70**). Abbildung 5.10 faßt die Ergebnisse zusammen.

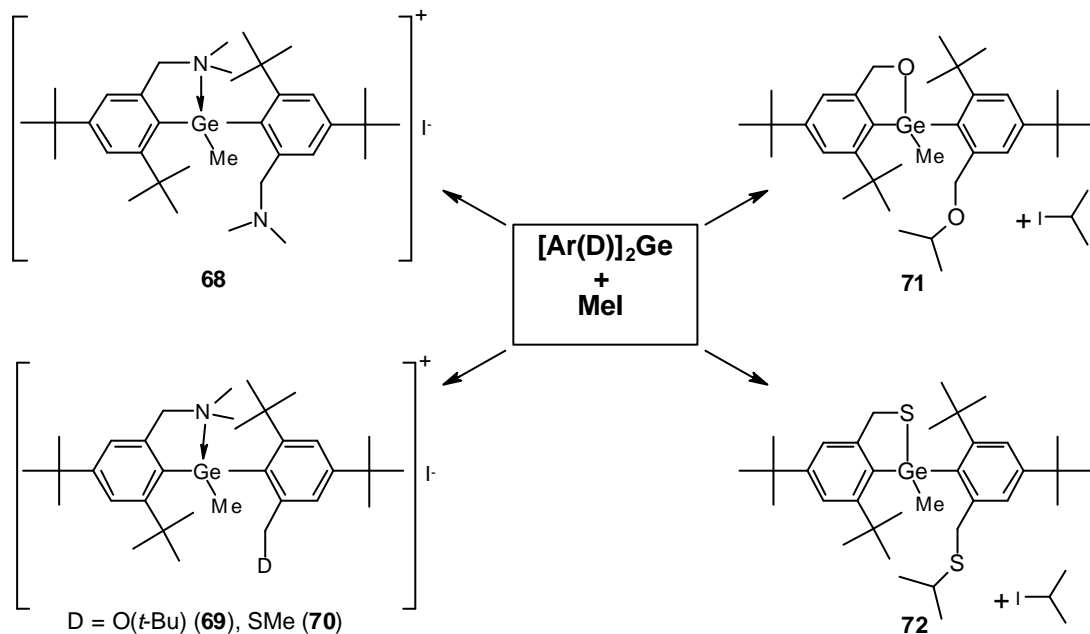


Abb. 5.10: Reaktionsprodukte der Umsetzung von $[\text{Ar(D)}]_2\text{Ge}$ mit MeI

Bei der Umsetzung von **25**, **62** und **65** mit elementarem Schwefel, Selen und Tellur erhält man die entsprechenden Germathione, -selenone bzw. -tellurone. Die Umsetzung mit Distickstoffmonoxid mit $[\textit{t}\text{Ptmx}]_2\text{Ge}$ (**67**) liefert das bislang einzige vollständig charakterisierte Germoxan, bei dem eine durch intramolekulare Basen-Koordination stabilisierte Germanium(II)-Spezies als Ausgangssubstanz dient.

Durch Verwendung Seitenketten-funktionalisierter, sterisch anspruchsvoller Arysubstituenten gelingt somit die Synthese einer Vielzahl neuer Donor-stabilsierter Germanium(II)-Verbindungen. So ist neben der Darstellung Stickstoff-stabilsierter Germanium(II)-Systeme des Typs $MamxGeR$ mit in der Germanium-Chemie ungewöhnlichen Zweitsubstituenten auch die Synthese von bislang nicht beschriebenen Sauerstoff- und Schwefelfunktionalisierten Germanium(II)-Spezies möglich. Hier zeigt sich, daß in Abhängigkeit vom Donoratom als auch vom Substitutionsmuster Unterschiede sowohl in Stabilität als auch in der Reaktivität der Verbindungen auftreten. Diese erweisen sich jedoch als nicht so klar, als daß eine eindeutige Unterscheidung anhand des Donoratoms vorgenommen werden kann. Vielmehr wird deutlich, daß das Substitutionsmuster am Donoratom einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktivität und Stabilität der Spezies hat.

5.2 Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit hat sich gezeigt, daß die Variation des Donoratoms sowie des Substitutionsmusters zu einer Vielzahl neuer Germanium(II)-Verbindungen geführt hat, die Ansatzpunkte für zukünftige Forschungsarbeiten bieten:

Zunächst einmal ist es sicherlich interessant zu überprüfen, ob sich an den dargestellten Monochlorgermanium(II)-Verbindungen $[t\text{-Bomx}]GeCl$ (**59**) und $[t\text{-Btmx}]GeCl$ (**60**) eine dem Stickstoff-System vergleichbare Substitutionschemie durchführen läßt.

Daneben bieten aber auch die Diarylgermanium(II)-Systeme weiteres Potential. Von zentraler Bedeutung ist hierbei sicherlich die weitere Erforschung der Reaktivität der *tert*-Butoxy-substituierten Spezies $[t\text{-Bomx}]_2Ge$ (**63**) bezüglich der in Kapitel 4 diskutierten Reaktionsmechanismen.

Darüber hinaus könnte sich aber auch die Darstellung Phosphor-stabilsierter Germanium(II)-Systeme als ein perspektivenreiches Projekt erweisen. Durch die Untersuchung von Systemen mit diesen, im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigten Donoren könnte das bislang erlangte Verständnis für die Substituenten-Phänomene in der Germanium-Chemie noch vertieft werden.

Anhang:

A) Verzeichnis der Verbindungen

Die mit grauer Schrift gekennzeichneten Verbindungen wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation dargestellt.

(1) $\text{Ge}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	(23) $[\text{2,4,6-CH}_2\text{NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-O}]\text{GeR}'$
(2) $\text{Ge}[\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{C}_2\text{H}_4]$	(24) MamxGeCl
(3) $\text{Ge}[\text{2,4,6-}t\text{Bu-C}_6\text{H}_2]_2$	(25) $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}$
(4) $\text{Ge}[\text{2,6-Mes}_2\text{-C}_6\text{H}_3]_2$	(26) MamxGeTip
(5) $(\text{Tbt})\text{Ge}(\text{Tip})$	(27) MamxGeN_3
(6) Cp^*_2Ge	(28) MamxGeCN
(7) $[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2t\text{Bu})]_2\text{Ge}$	(29) MamxGeNCO
(8) $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	(30) MamxGeNCS
(9) $\text{Ge}[\text{N}(t\text{Bu})\text{C}_2\text{H}_2\text{N}(t\text{Bu})]$	(31) $\text{MamxGeN}(\text{SiMe}_3)_2$
(10) $[\text{N}(t\text{Bu})\text{SiMe}_3\text{N}(t\text{Bu})\text{H}]\text{GeCl}$	(32) $\text{MamxGeFe}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2$
(11) $[\{\text{N}(t\text{Bu})\}_4(\text{SiMe}_3)_2]\text{Ge}$	(33) $\text{MamxGeO}t\text{Bu}$
(12) $\text{Ge}(\text{Me}_4\text{taa})$	(34) $\text{MamxGeO}Pr$
(13) $\text{Ge}[\text{N}(\text{Cy})\text{-}(\text{CR})\text{-N}(\text{Cy})]_2$	(35) MamxGeOEt
(14) $[(\text{Me})_2\text{ATI}]\text{GeCl}$	(36) MamxGeOMe
(15) $[(\text{2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{DAP}]\text{GeCl}$	(37) MamxGeCCPh
(16) $\text{Tp}'\text{GeN}_3$	(38) MamxGeCCH
(17) $\text{Ge}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{Py}]_2$	(39) MamxGeCCGeMamx
(18) $\text{Ge}[\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Ph})\text{Py}]_2$	(40) $\text{MamxGe}t\text{Bu}$
(19) $[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{Py}]\text{GeCl}$	(41) $\text{MamxGe}n\text{Bu}$
(20) Cp^*GeCl	(42) MamxGeMe
(21) $[\text{2,6-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_3]_2\text{Ge}$	(43) $[\text{MamxGe}(\text{Me})(t\text{Bu})]^+\text{I}^-$
(22) $[\text{2,4,6-CH}_2\text{NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-O}]_2\text{Ge}$	(44) $[\text{MamxGe}(\text{Me})(n\text{Bu})]^+\text{I}^-$

- (45) $[\text{MamxGe}(\text{Me})_2]^+ \text{I}^-$
- (46) $[\{(\text{Pr})_2\text{N}\}_2\text{P-C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3]$
- (47) $[\{(\text{Pr})_2\text{N}\}_2\text{P-C-SiMe}_3]$
- (48) $\text{MamxGeC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$
- (49) $[2,6\text{-CH}_2\text{-N}(\text{Pr})_2\text{-C}_6\text{H}_3]_2\text{GeCN}_2\text{SiMe}_3$
- (50) $[\text{PMe}_2\text{C}(\text{PMe}_2)\text{PMe}_2]_2\text{Ge}$
- (51) $[(\text{PMe}_2)_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]_2\text{Ge}_2$
- (52) $\text{Ge}[\text{NC}_4\text{H}_3\text{-2-C}(\text{O})\text{R}]_2$
- (53) $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}[\text{Momx}]$
- (54) $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}[\text{i-Pomx}]$
- (55) $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}[\text{t-Bomx}]$
- (56) $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}[\text{Mtmx}]$
- (57) $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}[\text{i-Ptmx}]$
- (58) $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}[\text{t-Btmx}]$
- (59) $[\text{t-Bomx}]_2\text{GeCl}$
- (60) $[\text{t-Btmx}]_2\text{GeCl}$
- (61) $[\text{Momx}]_2\text{Ge}(\text{Me})[\text{Omx}]$
- (62) $[\text{i-Pomx}]_2\text{Ge}$
- (63) $[\text{t-Bomx}]_2\text{Ge}$
- (64) $[\text{Mtmx}]_2\text{Ge}$
- (65) $[\text{i-Ptmx}]_2\text{Ge}$
- (66) $[\text{t-Bomx}]_2\text{Ge}(\text{H})[\text{Omx}]$
- (67) $[\text{Tmx}]_2\text{Ge}$
- (68) $\{[\text{Mamx}]_2\text{Ge}(\text{Me})\}^+ \text{I}^-$
- (69) $\{[\text{Mamx}]_2\text{Ge}(\text{Me})(\text{t-Bomx})\}^+ \text{I}^-$
- (70) $\{[\text{Mamx}]_2\text{Ge}(\text{Me})[\text{Mtmx}]\}^+ \text{I}^-$
- (71) $[\text{i-Pomx}]_2\text{Ge}(\text{Me})[\text{Omx}]$
- (72) $[\text{i-Ptmx}]_2\text{Ge}(\text{Me})[\text{Tmx}]$
- (73) $(\text{Tip})(\text{Tbt})\text{Ge}=\text{X}$ (X = S, Se, Te)
- (74) $(\text{Tbt})(\text{Dis})\text{Ge}=\text{X}$ (X = S, Se, Te)
- (75) $[\{\text{N}(\text{tBu})\}_4(\text{SiMe}_3)_2]\text{Ge}=\text{S}$
- (76) $(\text{Me}_8\text{taa})\text{Ge}=\text{X}$ (X = S, Se, Te)
- (77) $[\text{CRR}'(\text{Py})]_2\text{Ge}=\text{X}$ (X = S, Se, Te)
- (78) $[\text{N}(\text{Cy})\text{-}(\text{CR})\text{-N}(\text{Cy})]_2\text{Ge}=\text{X}$
(X = S, Se)
- (79) $[\text{N}(\text{Cy})_2(\text{CR})]\text{Ge}[(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]_2=\text{X}$
(X = S, Se)
- (80) $[2,4,6\text{-CH}_2\text{NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-O}]_2\text{Ge}=\text{X}$
- (81) $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}(\text{S})$
- (82) $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}(\text{Se})$
- (83) $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}(\text{Te})$
- (84) $[\text{i-Pomx}]_2\text{Ge}(\text{S})$
- (85) $[\text{i-Pomx}]_2\text{Ge}(\text{Se})$
- (86) $[\text{i-Pomx}]_2\text{Ge}(\text{Te})$
- (87) $[\text{i-Ptmx}]_2\text{Ge}(\text{S})$
- (88) $[\text{i-Ptmx}]_2\text{Ge}(\text{Se})$
- (89) $[\text{i-Ptmx}]_2\text{Ge}(\text{Te})$
- (90) $[\text{t-Bomx}]_2\text{Ge}(\text{SH})[\text{Omx}]$
- (91) $[\text{t-Bomx}]_2\text{Ge}(\text{SeH})[\text{Omx}]$
- (92) $[\text{t-Bomx}]_2\text{Ge}(\text{TeH})[\text{Omx}]$
- (93) $[\text{Omx}]_2\text{Ge}$
- (94) $[\text{Mamx}]_2\text{Ge}(\text{OH})_2$
- (95) $\{[\text{Mamx}]_2\text{Ge}(\text{OH})\}^+ \text{Br}^-$
- (96) $\{[\text{i-Ptmx}]_2\text{GeO}\}_2$

- (97) $[\textit{i}\text{-Pomx}]_2\text{GeO}$ (D) $[\textit{t}\text{-Bomx}]\text{Br}$
- (98) $[\textit{t}\text{-Bomx}]_2\text{GeO}$ (E) MtmxBr
- (A) MamxBr (F) $[\textit{i}\text{-Ptmx}]\text{Br}$
- (B) MomxBr (G) $[\textit{t}\text{-Bomx}]\text{Br}$
- (C) $[\textit{i}\text{-Pomx}]\text{Br}$

B) Kristallstrukturdaten

Die Kristallstrukturen der Verbindungen $MamxGeO(iPr)$ (**34**), $MamxGeOEt$ (**35**), $MamxGe(CCPH)$ (**37**), $MamxGe(CCH)$ (**38**) und $[MamxGe(t-Bu)(Me)]^+I^-$ (**43**) sind publiziert in:

„Novel Heteroleptic Germanium(II) Compounds from [2,4-Di-*tert*-butyl-6-((dimethylamino)methyl)phenyl]germanium Chloride: Synthesis, Structure and Derivatization“

P. Jutzi, S. Keitemeyer, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1999**, *18*, 4778.

Die Kristallstrukturen der Verbindungen $[t-Bomx]GeCl$ (**59**), $[Momx]Ge(Me)[Omx]$ (**61**) und $[t-Bomx]_2Ge$ (**63**) sind publiziert in:

„Synthesis and Structure of the First Oxygen-Donor-Stabilized Organogermanium(II) Compounds“

P. Jutzi, S. Keitemeyer, B. Neumann, A. Stammer, H.-G. Stammer, *Organometallics* **2001**, *20*, 42.

Die kristallographischen Daten und Atomkoordinaten der anderen hier vorgestellten Verbindungen sind auf den folgenden Seiten aufgelistet. Die übrigen Strukturdaten können unter Angabe der Verbindungsnamen, der Summenformel und der Zellparameter bei Dr. H.-G. Stammer angefordert werden:

Dr. H.-G. Stammer
Universität Bielefeld
Fakultät für Chemie
Anorganische Chemie III
Universitätsstr. 25
33615 Bielefeld
Tel.: 0521/106 6165
Fax: 0521/106 6026

Kristallstrukturdaten von MamxGeCCGeMamx (39)

Table 1: Crystal data and structure refinement for **39**.

Identification code	sik13
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₄₈ H ₆₈ Ge ₂ N ₂
Formula weight	818.22
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 14.878(4) Å alpha = 90° b = 15.920(4) Å beta = 95.02(2)° c = 9.705(3) Å gamma = 90°
Volume	2289.9(11) Å ³
Z	2
Calculated density	1.187 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.344 mm ⁻¹
F(000)	868
Crystal size, colour and habit	0.8 x 0.4 x 0.2 mm ³ , colourless plates
Theta range for data collection	2.46 to 27.50°.
Index ranges	-19 <= h <= 19, -20 <= k <= 0, 0 <= l <= 12
Reflections collected / unique	5573 / 5263 [R(int) = 0.0416]
Absorption correction	Empirical from psi scans
Max. and min. transmission	0.557 and 0.381
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5263 / 0 / 235
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0577, wR2 = 0.1106 [3464]
R indices (all data)	R1 = 0.1064, wR2 = 0.1277
Largest diff. peak and hole	0.649 and -1.069 e. Å ⁻³
remarks	

Table 2: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **39**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	1329(1)	871(1)	4231(1)	19(1)
N(1)	1601(2)	-5(2)	2668(3)	20(1)
C(1)	2357(2)	259(2)	5316(3)	16(1)
C(2)	2878(2)	493(2)	6535(4)	17(1)
C(3)	3615(2)	-14(2)	6998(4)	21(1)
C(4)	3852(2)	-747(2)	6325(4)	21(1)
C(5)	3318(3)	-972(2)	5124(4)	22(1)
C(6)	2589(3)	-484(2)	4647(4)	20(1)
C(7)	1980(3)	-757(2)	3403(4)	22(1)
C(8)	2292(3)	381(3)	1854(4)	31(1)
C(9)	796(3)	-230(3)	1717(4)	29(1)
C(10)	342(2)	163(2)	4835(4)	21(1)
C(11)	2648(3)	1276(2)	7363(4)	20(1)
C(12)	2784(3)	2075(2)	6537(4)	30(1)
C(13)	1655(3)	1223(3)	7716(4)	30(1)
C(14)	3249(3)	1354(3)	8736(4)	30(1)
C(15)	4663(3)	-1293(3)	6858(4)	26(1)
C(16)	5118(3)	-987(3)	8239(5)	47(1)
C(17)	4347(3)	-2205(3)	7051(6)	46(1)
C(18)	5376(3)	-1284(3)	5807(5)	40(1)
C(19)	-1690(3)	2305(3)	-283(5)	37(1)
C(20)	-2235(3)	1768(3)	392(5)	37(1)
C(21)	-1866(3)	1307(3)	1516(5)	37(1)
C(22)	-972(3)	1391(3)	1972(5)	38(1)
C(23)	-432(3)	1934(3)	1304(5)	39(1)
C(24)	-791(3)	2389(3)	185(5)	39(1)

Kristallstrukturdaten von $\text{MamxGeC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$ (48)

Table 3: Crystal data and structure refinement for **48**

Identification code	sik11
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	$\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{GeN}_3\text{Si}$
Formula weight	432.22
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P-1
Unit cell dimensions	a = 9.918(5) Å alpha = 81.85(5)° b = 10.824(8) Å beta = 79.52(4)° c = 11.941(7) Å gamma = 69.66(5)°
Volume	1177.6(13) Å ³
Z	2
Calculated density	1.219 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.361 mm ⁻¹
F(000)	460
Crystal size, colour and habit	1.2 x 1.0 x 0.8 mm ³ , yellow irregular
Theta range for data collection	1.74 to 30.00°
Index ranges	0 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	7135 / 6773 [R(int) = 0.0516]
Absorption correction	Empirical
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6773 / 0 / 257
Goodness-of-fit on F ²	1.104
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0606, wR2 = 0.1438 [6049]
R indices (all data)	R1 = 0.0687, wR2 = 0.1478
Extinction coefficient	0.040(3)
Largest diff. peak and hole	1.679 and -0.893 e. Å ⁻³
remarks	Fehlordnung einer t-Butylgruppe (65:35) Wegen hoher Restelektronendichte nicht veröffentlichbar!

Table 4: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **48**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ge(1)	4295(1)	6124(1)	1526(1)	20(1)
Si(1)	7624(1)	5022(1)	2253(1)	25(1)
N(1)	3383(3)	4606(3)	2292(3)	24(1)
N(2)	5154(3)	6218(3)	3683(3)	27(1)
N(3)	4674(5)	6622(5)	4554(4)	45(1)
C(1)	2452(3)	7303(3)	2366(3)	18(1)
C(2)	1769(4)	8681(3)	2171(3)	21(1)
C(3)	361(4)	9254(3)	2736(3)	24(1)
C(4)	-393(4)	8540(3)	3502(3)	21(1)
C(5)	307(4)	7180(3)	3709(3)	21(1)
C(6)	1692(4)	6569(4)	3148(3)	22(1)
C(7)	2478(4)	5120(3)	3367(3)	23(1)
C(8)	2463(5)	4499(4)	1491(4)	33(1)
C(9)	4466(5)	3282(4)	2527(4)	33(1)
C(10)	2520(4)	9545(4)	1338(4)	30(1)
C(11)	4055(5)	9257(5)	1596(5)	42(1)
C(12)	2557(6)	9262(5)	105(4)	44(1)
C(13)	1719(6)	11026(4)	1431(5)	53(2)
C(14)	-1936(4)	9227(4)	4088(3)	28(1)
C(15)	-1956(9)	10432(9)	4661(9)	60(3)
C(16)	-2930(8)	9798(10)	3152(7)	54(2)
C(17)	-2535(9)	8352(8)	4934(9)	60(3)
C(15#)	-1946(16)	8999(15)	5399(13)	43(3)
C(16#)	-2568(18)	10657(16)	3741(14)	48(4)
C(17#)	-2961(19)	8510(17)	3838(15)	53(4)
C(18)	5644(4)	5776(4)	2693(3)	25(1)
C(19)	8347(5)	6273(5)	1340(4)	37(1)
C(20)	8559(5)	4390(5)	3540(4)	40(1)
C(21)	7937(5)	3619(4)	1379(4)	35(1)

Kristallstrukturdaten von [Mamx]Ge[*i*-Ptmx] (57)

Table 5: Crystal data and structure refinement for **57**.

Identification code	sik22
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₃₅ H ₅₇ GeNS
Formula weight	596.47
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 12.765(5) Å alpha = 90° b = 18.786(10) Å beta = 93.12(3)° c = 14.092(4) Å gamma = 90°
Volume	3374(2) Å ³
Z	4
Calculated density	1.174 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.992 mm ⁻¹
F(000)	1288
Crystal size, colour and habit	0.6 x 0.3 x 0.1 mm ³ , colourless plates
Theta range for data collection	1.81 to 27.04°
Index ranges	-2 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 23, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	7713 / 7387 [R(int) = 0.0561]
Max. and min. transmission	0.505 and 0.362
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7387 / 0 / 359
Goodness-of-fit on F ²	1.007
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0762, wR2 = 0.1381 [3955]
R indices (all data)	R1 = 0.1644, wR2 = 0.1714
Largest diff. peak and hole	0.683 and -0.555 e. Å ⁻³
remarks	

Table 6: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **57**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ge(1)	1122(1)	1307(1)	8660(1)	21(1)
S(1)	-101(1)	3766(1)	8412(1)	38(1)
N(1)	1478(3)	1272(3)	10188(3)	26(1)
C(1)	-366(4)	1475(3)	9076(4)	20(1)
C(2)	-1316(4)	1394(3)	8525(3)	17(1)
C(3)	-2242(4)	1357(3)	8998(3)	20(1)
C(4)	-2293(4)	1389(3)	9976(4)	21(1)
C(5)	-1352(5)	1463(3)	10509(4)	23(1)
C(6)	-416(4)	1515(3)	10057(4)	21(1)
C(7)	-1341(4)	1333(3)	7435(3)	22(1)
C(8)	-615(5)	1894(3)	7015(4)	30(1)
C(9)	-2455(5)	1457(3)	6979(4)	34(2)
C(10)	-979(5)	587(3)	7151(4)	31(2)
C(11)	-3374(4)	1360(3)	10423(4)	28(1)
C(12)	-4029(5)	2009(4)	10081(5)	47(2)
C(13)	-3956(5)	683(3)	10120(4)	35(2)
C(14)	-3263(5)	1370(5)	11507(4)	55(2)
C(15)	598(4)	1648(3)	10635(4)	26(1)
C(16)	1447(5)	508(3)	10453(4)	37(2)
C(17)	2499(5)	1577(3)	10518(4)	34(2)
C(18)	1903(4)	2265(3)	8444(3)	18(1)
C(19)	2901(4)	2254(3)	8023(4)	20(1)
C(20)	3545(4)	2849(3)	8086(4)	22(1)
C(21)	3275(4)	3487(3)	8525(3)	20(1)
C(22)	2289(4)	3521(3)	8857(4)	23(1)
C(23)	1607(4)	2932(3)	8800(3)	17(1)
C(24)	3310(5)	1608(3)	7462(4)	27(1)
C(25)	2470(5)	1385(3)	6686(4)	36(2)
C(26)	3608(5)	969(3)	8110(5)	39(2)
C(27)	4303(5)	1778(4)	6925(5)	49(2)
C(28)	4046(5)	4117(3)	8555(4)	23(1)

C(29)	5147(4)	3884(3)	8895(4)	33(2)
C(30)	3699(5)	4710(3)	9228(4)	26(1)
C(31)	4066(5)	4432(3)	7549(4)	33(2)
C(32)	530(4)	3085(3)	9152(4)	27(1)
C(33)	-1208(5)	3958(4)	9135(6)	48(2)
C(34)	-1650(7)	4655(4)	8871(7)	87(3)
C(35)	-2005(5)	3370(4)	9112(4)	40(2)

Kristallstrukturdaten von [*t*-Btmx]GeCl (**60**)

Table 7: Crystal data and structure refinement for **60**

Identification code	sik21	
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer	
Empirical formula	C ₁₉ H ₃₁ ClGeS	
Formula weight	399.54	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 11.722(4) Å	alpha = 90°
	b = 14.861(6) Å	beta = 96.23(4)°
	c = 12.098(8) Å	gamma = 90°
Volume	2095.0(18) Å ³	
Z	4	
Calculated density	1.267 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.685 mm ⁻¹	
F(000)	840	
Crystal size, colour and habit	0.6 x 0.4 x 0.1 mm ³ , colourless plates	
Theta range for data collection	2.18 to 30.00°	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 16, 0 ≤ k ≤ 20, -17 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected / unique	6365 / 6102 [R(int) = 0.0539]	
Absorption correction	Semi-empirical from psi-scans	
Max. and min. transmission	0.539 and 0.362	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6102 / 0 / 208
Goodness-of-fit on F^2	1.000
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0721, wR2 = 0.1298 [3068]
R indices (all data)	R1 = 0.1652, wR2 = 0.1629
Largest diff. peak and hole	0.638 and -0.812 e. \AA^{-3}
remarks	

Table 8: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **60**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ge(1)	1138(1)	8483(1)	2740(1)	38(1)
Cl(1)	3015(1)	9024(1)	2895(1)	49(1)
S(1)	1718(1)	7467(1)	1310(1)	35(1)
C(1)	1486(4)	7446(3)	3813(4)	27(1)
C(2)	1201(4)	7431(3)	4917(4)	27(1)
C(3)	1481(4)	6664(3)	5561(4)	30(1)
C(4)	2015(4)	5908(3)	5174(4)	28(1)
C(5)	2276(4)	5937(3)	4079(4)	29(1)
C(6)	2026(4)	6693(3)	3425(4)	27(1)
C(7)	590(4)	8222(3)	5429(4)	35(1)
C(8)	-653(4)	8289(3)	4863(5)	44(1)
C(9)	1226(5)	9114(3)	5284(5)	42(1)
C(10)	530(5)	8106(4)	6669(4)	47(1)
C(11)	2296(5)	5079(3)	5894(4)	35(1)
C(12)	2192(7)	5248(4)	7112(5)	71(2)
C(13)	3521(6)	4770(4)	5786(6)	70(2)
C(14)	1480(6)	4325(4)	5480(5)	66(2)
C(15)	2434(4)	6676(3)	2281(4)	33(1)
C(16)	426(5)	6869(3)	655(4)	41(1)
C(17)	-233(5)	6423(5)	1511(5)	63(2)
C(18)	854(6)	6164(4)	-133(6)	66(2)
C(19)	-274(5)	7585(4)	1(5)	54(2)

Kristallstrukturdaten von [*i*-Ptmx]₂Ge (65)

Table 9: Crystal data and structure refinement for **65**

Identification code	sik20
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₃₆ H ₅₈ GeS ₂
Formula weight	627.53
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 18.261(5) Å alpha = 90 deg. b = 9.779(2) Å beta = 97.90(2) deg. c = 19.856(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	3512.1(14) Å ³
Z	4
Calculated density	1.187 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.013 mm ⁻¹
F(000)	1352
Crystal size, colour and habit	0.7 x 0.2 x 0.1 mm ³ , colourless needles
Theta range for data collection	2.07 to 25.00°
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 0, 0 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected / unique	6392 / 6185 [R(int) = 0.0489]
Absorption correction	Empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.482 and 0.442
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6185 / 0 / 352
Goodness-of-fit on F ²	1.017
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0595, wR2 = 0.1025 [3901]
R indices (all data)	R1 = 0.1167, wR2 = 0.1206
Largest diff. peak and hole	0.513 and -0.416 e. Å ⁻³
remarks	

Table 10: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **65**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ge(1)	-5448(1)	-4709(1)	2862(1)	17(1)
S(1)	-4702(1)	-6824(1)	2725(1)	21(1)
S(2)	-5199(1)	-1866(1)	995(1)	35(1)
C(1)	-6009(2)	-5218(5)	1930(2)	16(1)
C(2)	-6723(2)	-4745(5)	1682(2)	17(1)
C(3)	-7157(3)	-5478(5)	1165(2)	22(1)
C(4)	-6911(3)	-6653(5)	874(2)	21(1)
C(5)	-6192(3)	-7097(5)	1108(2)	22(1)
C(6)	-5755(3)	-6388(5)	1616(2)	19(1)
C(7)	-4965(3)	-6863(5)	1816(2)	22(1)
C(8)	-7077(3)	-3461(5)	1954(2)	21(1)
C(9)	-6509(3)	-2471(5)	2322(3)	41(2)
C(10)	-7518(4)	-2631(6)	1378(3)	51(2)
C(11)	-7602(3)	-3893(5)	2451(3)	43(2)
C(12)	-7383(3)	-7472(5)	314(2)	24(1)
C(13)	-8134(3)	-6802(6)	90(3)	43(2)
C(14)	-7512(4)	-8923(6)	571(3)	49(2)
C(15)	-6972(3)	-7568(6)	-309(3)	43(2)
C(16)	-5325(3)	-8115(5)	3005(2)	23(1)
C(17)	-5245(3)	-9491(5)	2673(3)	37(1)
C(18)	-5143(4)	-8214(6)	3772(3)	48(2)
C(19)	-4576(2)	-3376(5)	2764(2)	14(1)
C(20)	-4155(2)	-2843(5)	3378(2)	16(1)
C(21)	-3587(2)	-1920(5)	3325(2)	18(1)
C(22)	-3380(2)	-1465(4)	2712(2)	16(1)
C(23)	-3789(2)	-1959(5)	2127(2)	18(1)
C(24)	-4374(2)	-2891(4)	2154(2)	18(1)
C(25)	-4299(3)	-3192(5)	4115(2)	22(1)
C(26)	-5059(3)	-2650(5)	4239(3)	29(1)
C(27)	-4240(3)	-4740(5)	4247(2)	29(1)
C(28)	-3731(3)	-2535(6)	4662(2)	39(2)

C(29)	-2751(2)	-430(5)	2727(2)	18(1)
C(30)	-2048(3)	-953(5)	3171(3)	26(1)
C(31)	-2988(3)	911(5)	3040(3)	30(1)
C(32)	-2553(3)	-109(5)	2014(2)	29(1)
C(33)	-4750(3)	-3320(5)	1446(2)	21(1)
C(34)	-5462(3)	-2551(6)	146(3)	41(2)
C(35)	-5881(4)	-1424(6)	-273(3)	60(2)
C(36)	-5883(4)	-3841(7)	100(3)	63(2)

Kristallstrukturdaten von 66

Table 11: Crystal data and structure refinement for **66**

Identification code	sik23
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₃₄ H ₅₄ GeO ₂
Formula weight	567.36
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic C2/c
Unit cell dimensions	a = 25.619(14) Å alpha = 90° b = 17.206(9) Å beta = 99.22(5)° c = 15.176(12) Å gamma = 90°
Volume	6603(7) Å ³
Z	8
Calculated density	1.141 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.953 mm ⁻¹
F(000)	2448
Crystal size, colour and habit	0.8 x 0.5 x 0.4 mm ³ , column colourless
Theta range for data collection	2.06 to 28.50°
Index ranges	-34 ≤ h ≤ 0, 0 ≤ k ≤ 23, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	8532 / 8355 [R(int) = 0.0524]
Absorption correction	Empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.440 and 0.324

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8355 / 1 / 362
Goodness-of-fit on F^2	1.011
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0549, wR2 = 0.1079 [5515]
R indices (all data)	R1 = 0.1017, wR2 = 0.1256
Largest diff. peak and hole	0.521 and -0.426 e. \AA^{-3}
remarks	Fehlordnung von C(12), C(13), C(14) auf jeweils drei Positionen 31:43:26

Table 12: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **66**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ge(1)	3402(1)	400(1)	5278(1)	23(1)
O(2)	2633(1)	2186(1)	3309(2)	32(1)
O(1)	3397(1)	1080(1)	6179(1)	33(1)
C(1)	3974(1)	954(2)	4851(2)	22(1)
C(2)	4277(1)	825(2)	4167(2)	26(1)
C(3)	4682(1)	1353(2)	4097(2)	30(1)
C(4)	4801(1)	1995(2)	4651(2)	32(1)
C(5)	4496(1)	2103(2)	5326(2)	31(1)
C(6)	4093(1)	1590(2)	5429(2)	26(1)
C(7)	4204(1)	138(2)	3509(2)	29(1)
C(8)	3713(1)	-347(2)	3570(3)	45(1)
C(9)	4149(1)	447(2)	2548(2)	41(1)
C(10)	4694(1)	-384(2)	3694(2)	40(1)
C(11)	5240(2)	2563(2)	4520(3)	53(1)
C(12)	5071(7)	3301(9)	4383(13)	64(4)
C(13)	5561(5)	2342(8)	3819(9)	37(3)
C(14)	5642(6)	2540(9)	5555(9)	54(4)
C(12A)	4917(4)	3281(6)	3917(7)	47(3)
C(13A)	5673(4)	2203(5)	4089(7)	30(2)
C(14A)	5474(4)	2952(6)	5375(6)	42(2)
C(12B)	5123(8)	2867(12)	3493(13)	70(6)

C(13B)	5777(7)	2070(10)	4569(14)	55(5)
C(14B)	5311(6)	3260(8)	5054(10)	36(4)
C(15)	3763(1)	1696(2)	6164(2)	33(1)
C(16)	2672(1)	361(2)	4636(2)	23(1)
C(17)	2293(1)	-206(2)	4785(2)	24(1)
C(18)	1785(1)	-147(2)	4294(2)	28(1)
C(19)	1625(1)	450(2)	3685(2)	26(1)
C(20)	1996(1)	1007(2)	3570(2)	27(1)
C(21)	2510(1)	970(2)	4032(2)	24(1)
C(22)	2405(1)	-876(2)	5476(2)	29(1)
C(23)	2800(1)	-1460(2)	5185(2)	36(1)
C(24)	2594(1)	-545(2)	6422(2)	36(1)
C(25)	1906(1)	-1348(2)	5558(3)	46(1)
C(26)	1051(1)	470(2)	3202(2)	33(1)
C(27)	680(1)	494(3)	3901(3)	57(1)
C(28)	938(2)	1187(2)	2613(3)	52(1)
C(29)	937(2)	-261(2)	2637(3)	64(1)
C(30)	2891(1)	1612(2)	3889(2)	32(1)
C(31)	2949(1)	2853(2)	3160(2)	31(1)
C(32)	3113(2)	3305(2)	4018(3)	51(1)
C(33)	3431(2)	2605(2)	2751(3)	51(1)
C(34)	2573(2)	3335(2)	2495(3)	48(1)

Kristallstrukturdaten von 71

Table 13: Crystal data and structure refinement for **71**

Identification code	sik24
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₃₄ H ₅₄ GeO ₂
Formula weight	567.36
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1

Unit cell dimensions	a = 10.5230(14) Å alpha = 91.109(5)° b = 11.6930(7) Å beta = 103.207(8)° c = 13.7410(10) Å gamma = 106.147(7)°
Volume	1574.9(3) Å ³
Z	2
Calculated density	1.196 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.999 mm ⁻¹
F(000)	612
Crystal size, colour and habit	0.37 x 0.20 x 0.20 mm ³ , Colourless Irregular
Theta range for data collection	2.08 to 30.00°
Index ranges	-14 <= h <= 14, -16 <= k <= 16, -19 <= l <= 19
Reflections collected / unique	36811 / 9110 [R(int) = 0.0566]
Completeness to theta = 30.00	99.0%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8251 and 0.7087
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9110 / 0 / 334
Goodness-of-fit on F ²	1.062
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0717 [7167]
R indices (all data)	R1 = 0.0635, wR2 = 0.0812
Largest diff. peak and hole remarks	0.511 and -0.449 e. Å ⁻³

Table 14: Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for **71**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	7766(1)	2241(1)	5723(1)	11(1)
O(1)	6838(1)	3300(1)	5308(1)	15(1)
O(2)	9268(1)	4902(1)	8432(1)	15(1)
C(1)	6634(2)	1672(2)	6670(1)	11(1)
C(2)	6646(2)	907(2)	7446(1)	12(1)
C(3)	5608(2)	733(2)	7951(1)	13(1)
C(4)	4546(2)	1255(2)	7719(1)	12(1)

C(5)	4534(2)	1983(2)	6932(1)	13(1)
C(6)	5566(2)	2186(2)	6422(1)	12(1)
C(7)	7734(2)	259(2)	7796(1)	15(1)
C(8)	8761(2)	430(2)	7156(2)	21(1)
C(9)	8516(2)	712(2)	8884(2)	28(1)
C(10)	7035(2)	-1085(2)	7742(2)	27(1)
C(11)	3473(2)	1030(2)	8337(1)	14(1)
C(12)	4172(2)	1540(2)	9425(1)	20(1)
C(13)	2802(2)	-320(2)	8320(2)	21(1)
C(14)	2356(2)	1619(2)	7939(2)	20(1)
C(15)	5557(2)	2973(2)	5557(1)	16(1)
C(16)	7075(2)	964(2)	4635(1)	20(1)
C(17)	9678(2)	3263(1)	6230(1)	10(1)
C(18)	10763(2)	3431(1)	5749(1)	10(1)
C(19)	12045(2)	4187(2)	6235(1)	11(1)
C(20)	12333(2)	4772(1)	7181(1)	10(1)
C(21)	11253(2)	4622(2)	7637(1)	12(1)
C(22)	9952(2)	3920(2)	7171(1)	11(1)
C(23)	10591(2)	2859(2)	4695(1)	12(1)
C(24)	10328(2)	1505(2)	4736(1)	18(1)
C(25)	9464(2)	3212(2)	3952(1)	15(1)
C(26)	11868(2)	3309(2)	4282(1)	20(1)
C(27)	13744(2)	5588(2)	7704(1)	13(1)
C(28)	14746(2)	5779(2)	7033(1)	17(1)
C(29)	13631(2)	6812(2)	8024(2)	18(1)
C(30)	14327(2)	5031(2)	8640(1)	18(1)
C(31)	8826(2)	3932(2)	7682(1)	14(1)
C(32)	8155(2)	5081(2)	8792(1)	18(1)
C(33)	7567(2)	4058(2)	9371(2)	24(1)
C(34)	8707(2)	6257(2)	9433(2)	27(1)

Kristallstrukturdaten von [Mamx]₂Ge(S) (81)

Table 15: Crystal data and structure refinement for **81**

Identification code	sik30	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₃₄ H ₅₆ GeN ₂ S	
Formula weight	597.46	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 12.18900(10) Å	alpha = 90°
	b = 14.61200(10) Å	beta = 96.5500(4)°
	c = 18.6230(2) Å	gamma = 90°
Volume	3295.21(5) Å ³	
Z	4	
Calculated density	1.204 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.017 mm ⁻¹	
F(000)	1288	
Crystal size, colour and habit	0.23 x 0.16 x 0.05 mm ³ , Colourless plate	
Theta range for data collection	2.11 to 30.00°	
Index ranges	-17 <= h <= 17, -20 <= k <= 20, -26 <= l <= 26	
Reflections collected / unique	18756 / 9593 [R(int) = 0.0197]	
Completeness to theta = 30.00	99.8%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.9509 and 0.7998	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9593 / 0 / 359	
Goodness-of-fit on F ²	1.050	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0660 [8186]	
R indices (all data)	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0703	
Largest diff. peak and hole	0.450 and -0.572 e. Å ⁻³	
remarks		

Table 16: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **81**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ge(1)	7803(1)	2069(1)	8445(1)	11(1)
S(1)	7647(1)	1276(1)	7489(1)	15(1)
N(1)	7263(1)	3402(1)	8119(1)	13(1)
N(2)	8971(1)	2867(1)	10887(1)	17(1)
C(1)	9289(1)	2603(1)	8630(1)	13(1)
C(2)	10331(1)	2180(1)	8756(1)	13(1)
C(3)	11268(1)	2742(1)	8764(1)	15(1)
C(4)	11227(1)	3688(1)	8680(1)	15(1)
C(5)	10183(1)	4094(1)	8571(1)	15(1)
C(6)	9242(1)	3559(1)	8548(1)	14(1)
C(7)	10551(1)	1152(1)	8900(1)	14(1)
C(8)	9530(1)	599(1)	9039(1)	19(1)
C(9)	11396(1)	1035(1)	9578(1)	19(1)
C(10)	11021(1)	735(1)	8239(1)	21(1)
C(11)	12271(1)	4282(1)	8752(1)	16(1)
C(12)	12367(1)	4738(1)	9506(1)	21(1)
C(13)	13319(1)	3725(1)	8683(1)	24(1)
C(14)	12178(1)	5032(1)	8170(1)	23(1)
C(15)	8120(1)	4016(1)	8497(1)	14(1)
C(16)	7288(1)	3503(1)	7322(1)	18(1)
C(17)	6155(1)	3679(1)	8299(1)	18(1)
C(18)	6961(1)	1981(1)	9314(1)	12(1)
C(19)	5863(1)	1634(1)	9297(1)	13(1)
C(20)	5216(1)	1918(1)	9834(1)	14(1)
C(21)	5592(1)	2502(1)	10396(1)	13(1)
C(22)	6701(1)	2745(1)	10456(1)	14(1)
C(23)	7391(1)	2481(1)	9943(1)	13(1)
C(24)	5341(1)	924(1)	8744(1)	14(1)
C(25)	6149(1)	123(1)	8699(1)	18(1)
C(26)	5004(1)	1374(1)	8006(1)	19(1)
C(27)	4278(1)	491(1)	8970(1)	21(1)

C(28)	4852(1)	2828(1)	10960(1)	14(1)
C(29)	3653(1)	2502(1)	10795(1)	17(1)
C(30)	4843(1)	3882(1)	10973(1)	20(1)
C(31)	5318(1)	2468(1)	11710(1)	20(1)
C(32)	8613(1)	2723(1)	10115(1)	15(1)
C(33)	8965(1)	2012(1)	11290(1)	26(1)
C(34)	10094(1)	3242(1)	10959(1)	23(1)

Kristallstrukturdaten von [*i*-Pomx]₂Ge(S) (84)

Table 17: Crystal data and structure refinement for **84**

Identification code	sik28	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₃₆ H ₅₈ GeO ₂ S	
Formula weight	627.47	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic P -1	
Unit cell dimensions	a = 11.36100(10) Å	alpha= 83.2890(6)°
	b = 11.78400(10) Å	beta = 83.6620(6)°
	c = 14.9800(2) Å	gamma= 63.8780(6)°
Volume	1784.40(3) Å ³	
Z	2	
Calculated density	1.168 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.945 mm ⁻¹	
F(000)	676	
Crystal size, colour and habit	0.24 x 0.17 x 0.10 mm ³ , Colourless rhomb	
Theta range for data collection	2.09 to 30.00°	
Index ranges	-15 <= h <= 15, -16 <= k <= 16, -21 <= l <= 20	
Reflections collected / unique	20505 / 10360 [R(int) = 0.0181]	
Completeness to theta = 30.00	99.5%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.9115 and 0.8050	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	10360 / 0 / 377
Goodness-of-fit on F^2	1.021
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0280, wR2 = 0.0691 [9098]
R indices (all data)	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0725
Largest diff. peak and hole	0.766 and -0.427 e. \AA^{-3}
remarks	

Table 18: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **84**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	2065(1)	462(1)	3432(1)	14(1)
S(1)	2417(1)	248(1)	4795(1)	23(1)
O(1)	1316(1)	-796(1)	3298(1)	15(1)
O(2)	1176(1)	812(1)	472(1)	22(1)
C(1)	257(1)	1738(1)	3227(1)	14(1)
C(2)	-284(1)	3068(1)	3108(1)	16(1)
C(3)	-1655(1)	3745(1)	3087(1)	18(1)
C(4)	-2508(1)	3174(1)	3169(1)	16(1)
C(5)	-1952(1)	1853(1)	3282(1)	16(1)
C(6)	-605(1)	1159(1)	3321(1)	15(1)
C(7)	498(1)	3866(1)	3006(1)	20(1)
C(8)	1978(1)	3075(1)	2969(1)	30(1)
C(9)	170(2)	4743(2)	2128(1)	35(1)
C(10)	115(2)	4681(2)	3811(1)	34(1)
C(11)	-4000(1)	3924(1)	3128(1)	20(1)
C(12)	-4425(1)	5356(1)	3042(1)	36(1)
C(13)	-4696(1)	3592(1)	3986(1)	27(1)
C(14)	-4421(1)	3570(1)	2300(1)	24(1)
C(15)	-85(1)	-256(1)	3506(1)	20(1)
C(16)	2061(1)	-2175(1)	3496(1)	17(1)
C(17)	1695(2)	-2619(1)	4428(1)	27(1)
C(18)	1873(1)	-2832(1)	2749(1)	24(1)

C(19)	3364(1)	-205(1)	2388(1)	14(1)
C(20)	2804(1)	-182(1)	1576(1)	16(1)
C(21)	3557(1)	-928(1)	884(1)	17(1)
C(22)	4889(1)	-1701(1)	944(1)	17(1)
C(23)	5457(1)	-1625(1)	1697(1)	16(1)
C(24)	4753(1)	-882(1)	2417(1)	15(1)
C(25)	1381(1)	693(1)	1404(1)	20(1)
C(26)	45(1)	1928(2)	213(1)	29(1)
C(27)	-1223(2)	1987(2)	665(1)	44(1)
C(28)	61(2)	1963(2)	-802(1)	40(1)
C(29)	5668(1)	-2567(1)	190(1)	20(1)
C(30)	5200(2)	-3610(1)	205(1)	30(1)
C(31)	5406(2)	-1809(1)	-731(1)	32(1)
C(32)	7143(2)	-3186(2)	295(1)	51(1)
C(33)	5584(1)	-831(1)	3154(1)	16(1)
C(34)	5624(1)	-1770(1)	3968(1)	22(1)
C(35)	7022(1)	-1185(2)	2804(1)	27(1)
C(36)	5061(1)	524(1)	3445(1)	18(1)

Kristallstrukturdaten von [*i*-Ptmx]₂Ge(Se) (88)

Table 19: Crystal data and structure refinement for **88**

Identification code	sik26	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₃₆ H ₅₆ GeS ₂ Se	
Formula weight	704.48	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 13.49500(10) Å ?	alpha = 90°
	b = 17.63900(10) Å	beta = 94.6710(4)°
	c = 15.47900(10) Å	gamma = 90°
Volume	3672.36(4) Å ³	

Z	4
Calculated density	1.274 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.961 mm ⁻¹
F(000)	1480
Crystal size, colour and habit	0.40 x 0.30 x 0.10 mm ³ , Colourless irregular
Theta range for data collection	3.01 to 25.00 deg.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -20 ≤ k ≤ 20, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	12646 / 6439 [R(int) = 0.0160]
Completeness to theta = 25.00	99.6%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6439 / 21 / 453
Goodness-of-fit on F ²	1.061
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0546, wR2 = 0.1349 [6145]
R indices (all data)	R1 = 0.0571, wR2 = 0.1368
Largest diff. peak and hole	0.738 and -0.884 e. Å ⁻³
remarks	disordering of: C(13)-C(15)(Ratio 54:46), C(30)-C(32)(52:48),S(2)-C(36)(55:24:21)

Table 20: Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for **88**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	3927(1)	1476(1)	3655(1)	24(1)
Se(1)	3648(1)	239(1)	3468(1)	40(1)
S(1)	3814(1)	1687(1)	5208(1)	21(1)
C(1)	5395(3)	1581(2)	3901(3)	26(1)
C(2)	6147(4)	1687(3)	3326(4)	42(1)
C(3)	7136(4)	1650(3)	3655(5)	48(2)
C(4)	7440(4)	1527(3)	4519(5)	41(1)
C(5)	6694(3)	1400(3)	5076(4)	30(1)
C(6)	5701(3)	1415(2)	4773(3)	21(1)
C(7)	4971(3)	1179(3)	5406(3)	22(1)
C(8)	5963(6)	1764(5)	2335(5)	72(2)

C(9)	6237(8)	1001(6)	1937(5)	110(4)
C(10)	4893(7)	1934(5)	2026(4)	84(3)
C(11)	6599(9)	2426(7)	2007(8)	146(6)
C(12)	8546(4)	1498(4)	4843(5)	57(2)
C(13)	9132(7)	2176(5)	4719(9)	37(3)
C(14)	8719(7)	1355(7)	5947(7)	40(3)
C(15)	9011(17)	742(16)	4500(14)	41(5)
C(13A)	9080(9)	1935(13)	3963(14)	80(8)
C(14A)	8638(12)	2040(2)	5454(18)	150(19)
C(15A)	8880(2)	805(18)	4820(2)	55(8)
C(16)	2907(3)	998(3)	5539(3)	32(1)
C(17)	3180(5)	719(4)	6458(4)	59(2)
C(18)	1904(4)	1396(4)	5435(5)	59(2)
C(19)	3021(4)	2360(3)	3334(4)	35(1)
C(20)	2044(4)	2331(3)	2909(4)	44(2)
C(21)	1425(4)	2960(4)	2983(4)	53(2)
C(22)	1695(4)	3616(4)	3436(4)	52(2)
C(23)	2661(4)	3656(3)	3783(4)	40(1)
C(24)	3323(3)	3050(3)	3739(4)	33(1)
C(25)	1582(5)	1664(4)	2383(5)	63(2)
C(26)	1235(6)	1049(4)	3001(5)	81(3)
C(27)	2299(7)	1350(4)	1764(5)	80(3)
C(28)	635(6)	1894(5)	1804(6)	94(4)
C(29)	946(5)	4253(5)	3540(4)	69(2)
C(30)	38(8)	4117(6)	3816(8)	44(3)
C(31)	952(9)	4802(6)	2710(8)	39(3)
C(32)	1445(8)	4972(6)	4275(7)	41(3)
C(30A)	608(11)	4042(8)	4440(9)	52(4)
C(31A)	-128(8)	3992(7)	2907(10)	49(4)
C(32A)	1230(9)	4898(7)	3316(11)	43(3)
C(33)	4359(4)	3223(3)	4159(4)	40(1)
S(2)	4959(2)	3951(2)	3595(3)	39(1)
C(34)	6007(7)	4203(6)	4361(7)	40(3)
C(35)	6416(11)	4960(6)	4062(7)	59(4)
C(36)	6775(9)	3592(6)	4469(11)	48(3)
S(2A)	4921(5)	3763(4)	3135(6)	22(2)

C(34A)	6029(12)	4169(10)	3705(12)	25(5)
C(35A)	5782(17)	4811(11)	4303(14)	31(6)
C(36A)	6730(2)	3599(16)	4130(19)	40(10)
S(2B)	5104(6)	3667(6)	3385(8)	27(2)
C(34B)	6240(13)	3843(13)	4074(12)	22(5)
C(35B)	6160(2)	4557(15)	4618(16)	38(7)
C(36B)	7122(12)	3869(11)	3539(12)	20(5)

Kristallstrukturdaten von $\{[i\text{-Ptmx}]_2\text{GeO}\}_2$ (96)

Table 21: Crystal data and structure refinement for **96**

Identification code	sik27	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	$\text{C}_{72}\text{H}_{116}\text{Ge}_2\text{O}_2\text{S}_4$	
Formula weight	1287.07	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Orthorhombic P b c a	
Unit cell dimensions	a = 25.98800(10) Å	alpha = 90°
	b = 20.4810(2) Å	beta = 90°
	c = 26.6110(2) Å	gamma = 90°
Volume	14163.98(18) Å ³	
Z	8	
Calculated density	1.207 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.008 mm ⁻¹	
F(000)	5536	
Crystal size, colour and habit	0.32 x 0.21 x 0.17 mm ³ , Colourless Plates	
Theta range for data collection	2.13 to 30.00°	
Index ranges	-36 ≤ h ≤ 36, -28 ≤ k ≤ 28, -37 ≤ l ≤ 37	
Reflections collected / unique	39616 / 20640 [R(int) = 0.0433]	
Completeness to theta = 30.00	99.9%	
Absorption correction	multi-scan	

Max. and min. transmission	0.8473 and 0.7385
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	20640 / 0 / 721
Goodness-of-fit on F^2	1.011
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0776 [14534]
R indices (all data)	R1 = 0.0710, wR2 = 0.0880
Largest diff. peak and hole	1.016 and -0.566 e. \AA^{-3}
remarks	

Table 22: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **96**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ge(1)	3339(1)	1930(1)	1309(1)	11(1)
Ge(2)	3545(1)	715(1)	1596(1)	11(1)
S(4)	1979(1)	-377(1)	1590(1)	20(1)
S(3)	5361(1)	786(1)	1895(1)	27(1)
S(1)	3211(1)	2915(1)	2845(1)	18(1)
S(2)	3427(1)	1739(1)	-464(1)	21(1)
O(1)	3074(1)	1341(1)	1752(1)	13(1)
O(2)	3821(1)	1310(1)	1169(1)	12(1)
C(1)	3819(1)	2596(1)	1599(1)	13(1)
C(2)	4178(1)	2951(1)	1304(1)	16(1)
C(3)	4619(1)	3197(1)	1537(1)	19(1)
C(4)	4729(1)	3139(1)	2046(1)	16(1)
C(5)	4353(1)	2837(1)	2334(1)	17(1)
C(6)	3908(1)	2568(1)	2124(1)	14(1)
C(7)	4150(1)	3080(1)	732(1)	18(1)
C(8)	3609(1)	3038(1)	522(1)	29(1)
C(9)	4492(1)	2582(1)	462(1)	33(1)
C(10)	4336(1)	3779(1)	611(1)	45(1)
C(11)	5222(1)	3424(1)	2271(1)	20(1)
C(12)	5661(1)	3432(1)	1884(1)	36(1)
C(13)	5115(1)	4129(1)	2436(1)	31(1)

C(14)	5401(1)	3028(1)	2727(1)	31(1)
C(15)	3547(1)	2266(1)	2507(1)	15(1)
C(16)	2702(1)	2428(1)	3130(1)	18(1)
C(17)	2910(1)	1960(1)	3521(1)	23(1)
C(18)	2309(1)	2896(1)	3356(1)	31(1)
C(19)	2752(1)	1933(1)	825(1)	13(1)
C(20)	2247(1)	2126(1)	968(1)	15(1)
C(21)	1834(1)	1932(1)	670(1)	16(1)
C(22)	1882(1)	1584(1)	222(1)	16(1)
C(23)	2378(1)	1430(1)	75(1)	16(1)
C(24)	2808(1)	1592(1)	366(1)	14(1)
C(25)	2099(1)	2536(1)	1435(1)	16(1)
C(26)	2556(1)	2855(1)	1692(1)	23(1)
C(27)	1826(1)	2097(1)	1821(1)	27(1)
C(28)	1735(1)	3092(1)	1280(1)	28(1)
C(29)	1401(1)	1388(1)	-77(1)	20(1)
C(30)	1115(1)	849(1)	216(1)	33(1)
C(31)	1040(1)	1974(1)	-140(1)	43(1)
C(32)	1533(1)	1125(1)	-596(1)	30(1)
C(33)	3318(1)	1361(1)	150(1)	17(1)
C(34)	4029(1)	1344(1)	-647(1)	19(1)
C(35)	3948(1)	645(1)	-813(1)	30(1)
C(36)	4270(1)	1754(1)	-1063(1)	31(1)
C(37)	3916(1)	627(1)	2254(1)	12(1)
C(38)	3679(1)	396(1)	2707(1)	13(1)
C(39)	3920(1)	536(1)	3163(1)	15(1)
C(40)	4375(1)	891(1)	3208(1)	15(1)
C(41)	4610(1)	1074(1)	2766(1)	16(1)
C(42)	4396(1)	938(1)	2293(1)	13(1)
C(43)	3172(1)	3(1)	2736(1)	15(1)
C(44)	3161(1)	-535(1)	2333(1)	18(1)
C(45)	2707(1)	465(1)	2687(1)	19(1)
C(46)	3102(1)	-350(1)	3242(1)	20(1)
C(47)	4593(1)	1042(1)	3731(1)	19(1)
C(48)	4170(1)	1344(1)	4059(1)	32(1)
C(49)	4773(1)	404(1)	3976(1)	30(1)

C(50)	5044(1)	1524(1)	3708(1)	23(1)
C(51)	4724(1)	1154(1)	1850(1)	17(1)
C(52)	5752(1)	1413(1)	1616(1)	45(1)
C(53)	6312(1)	1263(2)	1769(1)	65(1)
C(54)	5678(1)	1437(2)	1049(1)	77(1)
C(55)	3294(1)	59(1)	1099(1)	12(1)
C(56)	3623(1)	-275(1)	753(1)	13(1)
C(57)	3401(1)	-558(1)	328(1)	16(1)
C(58)	2876(1)	-550(1)	222(1)	15(1)
C(59)	2564(1)	-251(1)	571(1)	15(1)
C(60)	2759(1)	46(1)	1005(1)	14(1)
C(61)	4217(1)	-351(1)	805(1)	14(1)
C(62)	4372(1)	-457(1)	1353(1)	18(1)
C(63)	4491(1)	246(1)	582(1)	20(1)
C(64)	4418(1)	-960(1)	519(1)	21(1)
C(65)	2673(1)	-883(1)	-252(1)	18(1)
C(66)	2942(1)	-596(1)	-714(1)	26(1)
C(67)	2783(1)	-1620(1)	-209(1)	33(1)
C(68)	2096(1)	-783(1)	-322(1)	26(1)
C(69)	2347(1)	315(1)	1349(1)	16(1)
C(70)	1516(1)	31(1)	2000(1)	19(1)
C(71)	1333(1)	-468(1)	2386(1)	32(1)
C(72)	1075(1)	329(1)	1709(1)	33(1)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Silke Keitemeyer
Geburtsdatum: 30.01.1973
Geburtsort: Oelde
Adresse: Nordring 19
59302 Oelde

Schulbildung

1979 – 1983 Overberggrundschule Oelde
1983 – 1989 Städtische Realschule in Oelde
1989 – 1992 Kopernikus-Gymnasium Neubeckum

Hochschulausbildung

1992 – 1998 Chemiestudium an der Universität Bielefeld
1994 Diplom-Vorprüfung in Chemie
1996 Forschungspraktikum am Queen Mary and Westfield
College der University of London, Great Britain,
1997 – 1998 Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis von
Prof. Dr. P. Jutzi an der Universität Bielefeld,
Thema: Neue heteroleptische Germylene mit dem 2,4-Di-
tert-butyl-6-(dimethylaminomethyl)phenyl-Liganden
1998 Diplom
1998 – 2001 Experimentelle Arbeiten im Rahmen des
Dissertationsvorhabens zum Thema: Donor-stabilisierte
Germanium(II)-Verbindungen, Substituenten-Effekte,
Struktur, Reaktivität