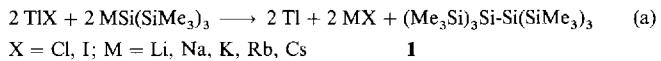


- [1] „Firms units for Aids cure“, *Chem. Br.* **1993**, *29*, 465.
- [2] a) A. G. Tomasselli, W. J. Howe, A. Włodawer, R. L. Heinrikson, *Chim. Oggi* **1991** (May), 6–27; b) D. W. Norbeck, D. J. Kempf, *Annu. Rep. Med. Chem.* **1991**, *26*, 141; c) D. Häbich, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, *25*, 295.
- [3] a) K. H. Budt, A. Peyman (Hoechst AG), EP-A 0435059, **1990**; *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, P163862u; b) D. Enders, U. Jegelka, B. Dücke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 423; c) K.-H. Budt, J. Knolle, C. Meichsner, D. Ruppert, B. Stowasser, I. Winkler, A. Paessens, J. Hansen (Hoechst AG), EP-A 0428849, **1990**; *Chem. Abstr.* **1992**, *116*, P214912m; c) K.-H. Budt, J. Hansen, J. Knolle, C. Meichsner, A. Paessens, D. Ruppert, *Abstr. Pap. IXth Int. Conf. on AIDS-IVth World Congress*, Berlin, June 7–11, **1993**, PO-A25-0613.
- [4] J. Erickson, D. J. Neidhart, J. VanDrie, D. J. Kempf, X. C. Wang, D. W. Norbeck, J. J. Plattner, J. W. Rittenhouse, M. Turon, N. Wideburg, W. E. Kohlbrenner, R. Simmer, R. Helfrich, D. A. Paul, M. Knigge, *Science* **1990**, *249*, 527.
- [5] Zur Aktivitätsabstufung (*S,R,R,S*) > (*S,S,S,S*) siehe Lit. [3] und A. Peyman, K.-H. Budt, J. Spanig, D. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1720.
- [6] D. J. Kempf, D. W. Norbeck, L. M. Codacovi, X. C. Wang, W. E. Kohlbrenner, N. E. Wideburg, D. A. Paul, M. Knigge, S. Vasavanonda, A. Craig-Kennard, A. Saldivar, W. Rosenbrock, J. J. Clement, J. J. Plattner, J. Erickson, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 2687.
- [7] A. W. Konradi, S. F. Pedersen, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 28.
- [8] D. Jacobi, H. Jendralla, B. Kammermeier (Hoechst AG), EP-A 0503561, **1992**.
- [9] a) G. Beck, H. Jendralla, B. Kammermeier, *Tetrahedron*, eingereicht; b) zur Kupplung aktiverter Aminosäuren mit Aminoalkoholen und anschließender Swern-Oxidation siehe auch: M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1626.
- [10] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 135.
- [11] Bezogen auf die vier Stereozentren des neu gebildeten Hexangrundgerüstes wurden für die Rohproduktmischungen bei der Synthese von **1a**, **1b** und **1c** die folgenden Diastereomerenverhältnisse gemessen: **1a**: *SRRS:SSSS* = 5.5:1; **1b**: *SRRS:SSSS* = 6.5:1; **1c**: *SRRS:SSSS* = 8.7:1.
- [12] E. J. Roskamp, S. F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6551.
- [13] D. Jacobi, H. Jendralla, B. Kammermeier (Hoechst AG), EP-A 0541946, **1992**.
- [14] Die spektroskopischen Daten aller neuen Verbindungen sind mit den vorgeschlagenen Strukturen in Einklang; ausführliche Versuchsvorschriften sowie weitere spektroskopische und chromatographische Daten der neuen Verbindungen sind Lit. [8] und [13] zu entnehmen.

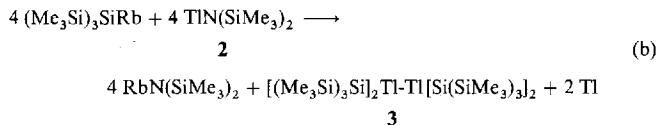
Ein naheliegender Weg zu kinetisch stabilisierten, silylsubstituierten Thallium(I)-Verbindungen bestände in der Reaktion von Thallium(I)-halogeniden mit Metallderivaten eines sterisch sehr anspruchsvollen Silans.

Entsprechende Versuche mit Alkalimetallderivaten von Tris(trimethylsilyl)silan („Hypersilan“)^[5] führten jedoch nicht zu einer Verbindung mit Tl-Si-Bindung, sondern analog den entsprechenden Umsetzungen mit Blei(II)-halogeniden zum Silan **1** und elementarem Thallium [Gl. (a)]^[6].



Setzt man jedoch anstelle eines Thallium(I)-halogenids das aus Thallium(I)-chlorid und LiN(SiMe₃)₂ in Toluol leicht zugängliche, in Kohlenwasserstoffen lösliche Thallium(I)-bis(trimethylsilyl)amid **2** ein, so fällt zunächst kein Metall aus, sondern es entsteht eine klare, blutrote Lösung.

Das erwartete Thallium(I)-Derivat lässt sich jedoch bislang weder isolieren noch spektroskopisch nachweisen, und schon nach wenigen Minuten bildet sich auch hier, jedoch ohne Entfärbung der Lösung, elementares Thallium [Gl. (b)]^[3]. Eine



fraktionierende Kristallisation aus *n*-Pantan liefert neben dem farblosen, schwerlöslichen Rubidiumbis(trimethylsilyl)amid dunkelrote, plättchenförmige Kristalle von Tetrakis(hypersilyl)dithallium(*Tl*–*Tl*) **3**.

Die Thallium(II)-Verbindung **3** löst sich gut in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, jedoch nur mäßig in polaren Solventien wie Diethylether oder Acetonitril. Beim Lagern der Lösungen beobachtet man temperaturabhängig eine schon nach einigen Minuten (+20 °C) bis Stunden (–60 °C) einsetzende und unter stetiger Aufhellung fortschreitende erneute Abscheidung von Thallium. Außerdem kann parallel gebildetes Silan **1** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Aufgrund der Zersetzung von **3** in Lösung konnte dieses bislang spektroskopisch nicht zufriedenstellend charakterisiert werden. Darüber hinaus finden sich in den NMR-Spektren Hinweise auf dynamische Prozesse, die wir zur Zeit näher untersuchen. Bei der Zersetzung der Verbindung scheinen erstaunlicherweise keine längerlebigen Radikale beteiligt zu sein, denn die Lösung in *n*-Pantan ist, selbst nach Bestrahlung mit kurzwellem UV-Licht, ESR-inaktiv.

Raman-Spektren der Verbindung **3** konnten ausschließlich an konzentrierten *n*-Pantan-Lösungen erhalten werden und auch hier nur unter ständigem Drehen des Probenröhrchens, da sich die kristalline Verbindung im Laserlicht sehr schnell unter Ausscheidung von Thallium und Bildung eines farblosen Materials zersetzt. Man findet neben einigen intensitätsschwachen Bändern eine sehr intensive Absorption bei 78 cm^{–1}, die wir der Tl-Tl-Streckschwingung zuordnen. Dementsprechend weist auch das IR-Spektrum in diesem Bereich, bei etwa 82 cm^{–1}, eine mittelstarke, breite Absorptionsbande auf. Da sich die Dithalliumverbindung **3** in kristallinem Zustand ohne sichtbare Zersetzung (auch an Luft!) einige Zeit handhaben lässt, konnte sie röntgenographisch untersucht werden (Abb. 1)^[7]. Zentrales Strukturelement der Verbindung ist eine Hantel aus zwei trigonal-planar koordinierten Thalliumatomen. Der Winkel zwischen den beiden, durch je ein Thalliumatom und die jeweils

Tetrakis(hypersilyl)dithallium(*Tl*–*Tl*) – eine Verbindung des zweiwertigen Thalliums**

Sonja Henkel, Karl Wilhelm Klinkhammer* und Wolfgang Schwarz

Während Molekülverbindungen mit zweiwertigem Bor in Form von Diboranen(4) schon seit langer Zeit bekannt sind, gelang Uhl et al. erstmals vor wenigen Jahren die Darstellung und zweifelsfreie Charakterisierung elementhomologer Dialuminium-, Digallium- und Diindiumverbindungen^[1]. Lediglich vom schwersten Element der dritten Hauptgruppe, dem Thallium, kennt man bislang keine analogen Verbindungen^[2]. Wir berichten hier über die Synthese und strukturelle Charakterisierung einer solchen Dithalliumverbindung.

Organothallium(I)-Verbindungen mit σ-gebundenen Substituenten und entsprechende Derivate mit Tl-Si-Bindung konnten bislang nicht synthetisiert werden^[3], dagegen gelingt die Darstellung verwandter Verbindungen des dreiwertigen Thalliums beispielsweise aus Bis(triorganylsilyl)quecksilber-Derivaten und Trimethylthallium^[4].

[*] Dr. K. W. Klinkhammer, Dr. W. Schwarz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart
Telefax: Int. +711/685-4241

S. Henkel
Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

[**] Zur Bezeichnung „Hypersilyl“ siehe Lit. [5].

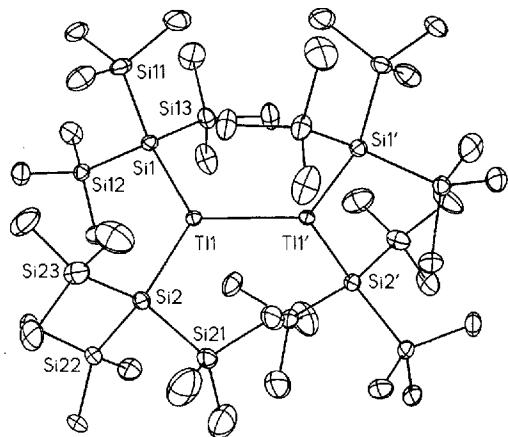


Abb. 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall (thermische Ellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Tl1-Tl1' 291.42(5), Tl1-Si1 266.4(2), Tl1-Si2 268.5(2), Si1-Si11 236.1(3), Si1-Si12 234.2(2), Si1-Si13 235.5(3), Si2-Si21 237.4(4), Si2-Si22 236.0(4), Si2-Si23 235.5(4), Si1-Tl1-Si2 125.07(8), Si1-Tl1-Tl1' 116.85(4), Si2-Tl1-Tl1' 118.06(7), Si11-Si1-Tl1 117.12(8), Si12-Si1-Tl1 111.71(7), Si13-Si1-Tl1 107.95(8), Si21-Si2-Tl1 107.6(1), Si22-Si2-Tl1 119.2(2), Si23-Si2-Tl1 112.1(1), Si1-Tl1-Tl1'-Si1' + 78.1(1).

gebundenen Siliciumatome definierten Ebenen beträgt 78.1° (Abb. 2). Das Molekül hat kristallographisch bedingte C_2 -Symmetrie, sein Tl_2Si_8 -Gerüst sogar in sehr guter Näherung D_2 -Symmetrie. In den kürzlich von Power et al. und Cowley et al. synthetisierten Tetraaryldigallium- bzw. -diindiumverbindungen stehen die Substituenten ebenfalls auf Lücke^[18]. Diese ge-

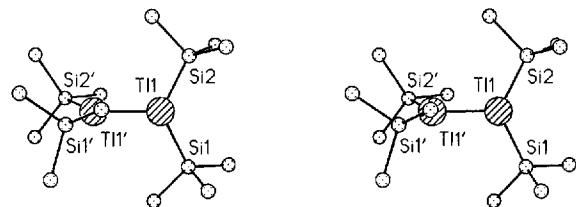


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung des Molekülgerüstes von 3. Es sind lediglich die Thallium- und Siliciumatome als Kugeln willkürlicher Größe dargestellt.

staffelte Anordnung ist nach ab-initio Rechnungen von Treboux und Barthelat auch die energetisch günstigste für die Stammverbindungen M_2H_4 ^[19a]. Lediglich die von Uhl et al. dargestellten Tetraalkyldialuminium-, -digallium- und -diindiumverbindungen weisen vermutlich aufgrund hyperkonjugativer Wechselwirkungen der leeren p-Orbitale der zentralen Metallatome mit den Substituenten ein nahezu ebenes C_4M_2 -Gerüst auf^[11]. Die Tl-Tl-Bindungslänge in 3 beträgt bei -100°C ^[10] 291.4 pm. Dieser Wert unterschreitet den doppelten Kovalenzradius des Elements (310 pm^[11]) um etwa 20 pm^[12]. Der Tl-Tl-Abstand in den vergleichbaren Tl_2 -Hanteln des von Simon und Dronskowski untersuchten Molybdat-Sn_{0.8}Tl_{0.6}Mo₇O₁₁^[13] ist ebenso wie die mit SCF-Rechnungen auf Hartree-Fock- und MP2-Niveau optimierte Bindungslänge für Tl_2H_4 (284 pm) nochmals um etwa 7 pm kürzer als in Verbindung 3^[9d]. Mit 267 pm ebenfalls leicht verkürzt erscheinen die Abstände der Thalliumatome zu den zentralen Siliciumatomen der Hypersilylgruppe ($\Sigma r_{\text{kov.}} = 272$ pm^[11]). Die Si-Si-Bindungslängen liegen mit 236 pm im erwarteten Bereich. Die Si-Si-Si-Winkel sind der größeren Elektronegativität von Thallium entsprechend mit 105 bis 108° gegenüber den Si-Si-Si-Winkel entsprechender Alkalimetallderivate etwas aufgeweitet^[14]. Der mit 125° vergleichsweise kleine

Winkel zwischen den sterisch sehr anspruchsvollen Hypersilylgruppen führt zum Abkippen der Substituenten gegen die Si-Tl-Bindung, was eine Aufweitung je eines Tl-Si-Si-Winkels auf nahezu 120° zur Folge hat. Lediglich in Bis(hypersilyl)blei(II) führen noch kleinere Si-Pb-Si-Winkel von ca. 115° zu noch stärkeren Verzerrungen in der Geometrie des Liganden^[15].

Arbeitsvorschrift

3: Zu einer Lösung von $Rb_2Si(SiMe_3)_3$ [14c] (0.400 g, 1.201 mmol) in Toluol (10 mL) wird eine Lösung von $TlN(SiMe_3)_2$ [16] (0.438 g, 1.201 mmol) in *n*-Pentan (10 mL) bei -30°C unter Röhren schnell zugetropft. Die Lösung färbt sich augenblicklich blutrot. Im Laufe von 14 h bei -60°C scheidet sich der größte Teil des entstandenen $Rb_2Si(SiMe_3)_2$ in Form farbloser Kristalle ab. Nach Umpipettieren der Lösung und Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur im Vakuum wird der Rückstand in *n*-Pentan (10 mL) aufgenommen und die entsprechende Lösung von ungelöstem grauen Feststoff abfiltriert. Nach weiteren 14 h haben sich neben Thallium dunkelrote, quadratische Plättchen von 3 abgeschieden (0.197 g, 0.300 mmol, Ausbeute 47%, bezogen auf eingesetztes $Rb_2Si(SiMe_3)_3$, Schmp. $+130^{\circ}\text{C}$; korrekte Elementaranalyse; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}, 22^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 0.46$ (br); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.324 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}, 27^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 5.9$ (d,br), $^3J(\text{CTl}) = 48.2$ Hz; $^{29}\text{Si-NMR}$ (39.761 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}, 27^{\circ}\text{C}$, Standard Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCT)): $\delta = 2.42$ (d,br), $^2J(\text{SiTl}) = 22.4$ Hz, Si_3Si ; Si_3Si nicht beobachtet; IR (Nujol, FT, 20–500 cm^{-1}): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 465$ (w), 443 (sh), 434 (vs), 386 (m), 286 (s), 260 (w), 232 (sh), 220 (s), 146 (mw, br), 80 (m); Raman (*n*-Pentan, FT): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 380$ (w, br), 280 (mw), 144 (sh), 133 (m), 78 (vs).

eingegangen am 16. Oktober 1993 [Z 6427]

- [1] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113; W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289; W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *ibid.* **1989**, *368*, 139; Übersicht: W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386.
- [2] G. E. Coates und K. Wade zitieren in *Organometallic Compounds Vol. 1* (Hrsg.: G. E. Coates, R. L. H. Green, K. Wade), 3. Aufl., Methuen, London, 1967, S. 372, eine persönliche Mitteilung von C. A. Wilkie und J. P. Oliver, nach der diese durch Reduktion von Trimethylthallium mit Kalium in 1,2-Dimethoxyethan ein Thallium(II)-Salz der Zusammensetzung $K_2Tl_2Me_6$ mit einer Tl-Tl-Bindung dargestellt haben sollen. Jedoch wurden diese Arbeiten unseres Wissens niemals publiziert.
- [3] Bei der Umsetzung von Thallium(I)-halogeniden mit Organolithium- oder Magnesiumverbindungen finden ebenfalls Disproportionierungsreaktionen statt (siehe beispielsweise: H. Gilman, R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 517; G. Bähr, P. Burba, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. 13/4, **1970**, S. 369). Jedoch konnten dort bislang keine Thallium(II)-Derivate nachgewiesen werden. An ihrer Stelle entstehen die entsprechenden, offensichtlich thermodynamisch begünstigten Organothallium(III)-Verbindungen. Im Falle des Hypersilyl-Substituenten dürfte die Bildung eines Thallium(III)-Derivats jedoch wegen einer sterischen Überfrachtung des Thalliumatoms mit diesen sterisch extrem anspruchsvollen Resten kinetisch gehemmt sein. Daß eine Anordnung dreier Hypersilyl-Reste [5] um ein Atom von der Größe des Thalliums prinzipiell möglich ist, zeigt die Reaktion des ebenfalls von uns synthetisierten Bis(hypersilyl)blei [15] mit Hypersilylalkalimetall-Derivaten zu Tris(hypersilyl)plumbaten $MPb[Si(SiMe_3)_3]_3$ ($M = K, Cs$).
- [4] E. A. V. Ebsworth, A. G. Lee, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1052.
- [5] Wir folgen hier einem von N. Wiberg auf dem Xth International Symposium on Organosilicon Chemistry in Poznan (Polen) im August 1993 geäußerten Vorschlag, nach dem zur Unterscheidung der Substituenten (Me_3C) Si - und (Me_3Si) Si -entsprechende Verbindungen als Supersilyl- bzw. Hypersilyl-Derivate bezeichnet werden sollten.
- [6] S. P. Mallela, I. Bernal, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1626.
- [7] Kristalldaten von 3: Dunkelrote quadratische Plättchen, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 28.254(3)$, $b = 12.935(2)$, $c = 23.346(2)$ Å, $\beta = 126.048(7)^{\circ}$, $V = 6898.5(14)$ Å³, $Z = 4$, $\mu = 4.97$ mm⁻¹, $\rho_{\text{ber.}} = 1.347$ g cm⁻³. Vierkreisdiffraktometer P2, der Firma Syntex, Wyckoff-Scan, $T = -100^{\circ}\text{C}$; 7078 unabhängige Reflexe (M_{ok} , $2\theta_{\text{max.}} = 55^{\circ}$); Absorptionskorrektur mit ψ -Scan (Plättchenkorrektur; Glanzwinkel 4°; min./max. Transmission: 0.27/0.78), 328 Parameter, 88 Restraints. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXTL Plus) gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (wir Matrix) basierend auf F^2 -Werten (SHELXL 93) verfeinert. Tl-, Si- und C-Atome wurden anisotrop, Wasserstoffatome isotrop auf idealisierten Positionen reitend in die Verfeinerung einbezogen. Eine Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe weist eine statische Lagefehlordnung auf; der Besetzungs faktor der Vorzugsorientierung wurde zu 0.837(4) bestimmt. $R1$ [$F_0 > 4\sigma(F_0)$] = 0.041, $wR2$ [$F^2 > -3\sigma(F^2)$] = 0.105, GOF = 1.16. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57881 angefordert werden.

- [8] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhland-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 717; R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, M. R. Bond, C. J. Carrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2070.
- [9] a) G. Trebonx, J.-C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4870; b) P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1660; c) C. Janiak, R. Hoffmann in *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente* (Hrsg.: B. Krebs), VCH, Weinheim, **1992**, S. 45; K. W. Klinkhammer, P. Pyykko, unveröffentlicht. Kürzlich führten Trebonx und Barthelat SCF-Rechnungen (HF-Niveau) am gleichen System durch, jedoch ergab ihre mit anderen Pseudopotentialen und Basisätzen durchgeführte Optimierung einen offensichtlich zu kurzen Ti-Ti-Abstand von 277.6 pm [9a].
- [10] Die mit einer weiteren Messung bei +22 °C am gleichen Kristall bestimmten Ti-Ti- und Ti-Si-Bindungslängen sind gegenüber den bei -100 °C ermittelten mit 293.5 bzw. 270 pm geringfügig aufgeweitet, ansonsten treten keine signifikanten Änderungen der Molekülstruktur auf.
- [11] J. Emsley, *The Elements*, 2. Aufl., Clarendon, Oxford, **1991**, S. 2.
- [12] In den letzten Jahren wurden auch in einigen Ti⁴⁺-Verbindungen vergleichsweise kurze Ti-Ti-Abstände (400 pm ≥ d(Ti-Ti) ≥ 316 pm) ermittelt, was zu einer intensiven, zum Teil kontroversen Diskussion über die Bindungsverhältnisse in derartigen Systemen führte [9].
- [13] R. Dronkowski, A. Simon, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 758.
- [14] a) G. Becker, H. M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 29; b) A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694; c) K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1777.
- [15] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, unveröffentlicht.
- [16] K. W. Klinkhammer, S. Henkel, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.

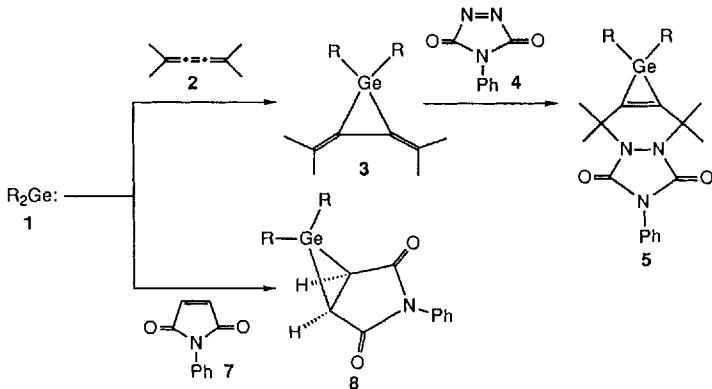
Stabile Germiranderivate **

Wataru Ando*, Harunobu Ohgaki und Yoshio Kabe

1,2-Additionen von Carben-Analoga der schweren Elemente der 14. Gruppe an Alkene und Alkine eignen sich zur Synthese entsprechender dreigliedriger Metallacyclen^[11]. Als Zwischenstufen bei Reaktionen von Germandiylen („Germylenen“) mit Alkenen, Dienen und Enonen wurden Germirane (Germacyclopropane) postuliert, die jedoch nie isoliert werden konnten^[2]. Neumann et al.^[2e] schlugen für die Umsetzung von Dimethylgermylen mit Styrol, die zu einem Germacyclopentan führte, ein Germiran oder einen Germylen-Olefin-Komplex als Zwischenstufe vor. Mehrere andere Versuche zur Herstellung von Germirana, wie die reduktive Eliminierung von Brom aus Di(brommethyl)germanen durch Seyerth et al.^[2d], die CH-Einschubreaktion von Germylecarbenen durch M. Jones, Jr. et al.^[2e] sowie die N₂-Abspaltung aus einem Germapyrazolin durch Nefedov, Krebs et al.^[2f] und Satge et al.^[2g, h], blieben erfolglos. In allen Fällen wurden nur Olefine und Polygermane nachgewiesen. Diese Ergebnisse wurden durch Befunde einer neueren ab-initio-Rechnung gestützt, nach der die Wahrscheinlichkeit einer Cycloeliminierung bei Metallacyclen der 14. Gruppe für Germirane am größten ist^[3]. Wir beschreiben hier die Umsetzungen des stabilen Germylens **1**^[4] mit 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien („Tetramethylbutatrien“) **2** und *N*-Phenylmaleimid **7** zu den ersten isolierbaren Germiranderivaten, dem Bis(alkylienen)germiran **3** und dem bicyclischen Germiran **8** (Schema 1), sowie deren Strukturen im Kristall.

[*] Prof. Dr. W. Ando, H. Ohgaki, Dr. Y. Kabe
Department of Chemistry, University of Tsukuba
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)
Telefax: Int. + 298/53-6503

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert. Wir danken dem Asai-Germanium-Institut, der Shin-Etsu Co. Ltd. und der Tosoh Akzo Corp. für Spenden von Trichlorgerman, Chlorsilanen und Alkylolithiumverbindungen.



Schema 1. R = (Me₃Si)₂CH.

Wir planten zunächst ein Germiran mit zwei Alkylidensubstituenten. Als elektronenreiches Trien zur Einführung der *exo*-Alkylidengruppen in das Germiran wurde Tetramethylbutatrien **2** gewählt, aus dem schon Bis(alkylienen)silirane synthetisiert werden konnten^[1h]. Bei Umsetzung einer gelben 0.04 M Lösung von **1** in Benzol mit Tetramethylbutatrien **2** trat sofort Entfärbung ein, und aus dem Reaktionsgemisch konnte **3** in 33 % Ausbeute isoliert werden. In den ¹H-NMR-Spektren von **3** treten für die Me₃Si-Gruppen ein Signal und für die Alkylidene-CH₃-Gruppen zwei Signale auf (C₂-Symmetrie)^[5]. Den endgültigen Beweis für **3** erbrachte eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[6]. Die [4 + 2]-Cycloaddition von **3** mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-7

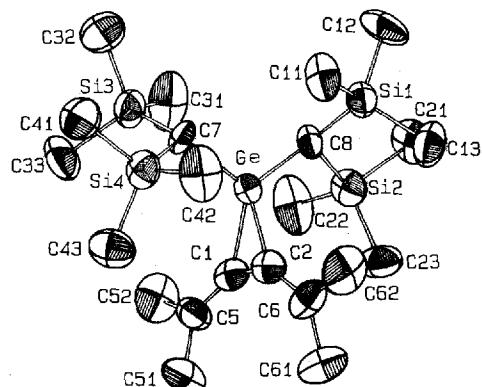


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-C(1) 1.95(1), Ge-C(2) 1.96(1), Ge-C(7) 1.95(9), Ge-C(8) 1.99(1), C(1)-C(2) 1.46(2), C(1)-C(5) 1.34(2), C(2)-C(6) 1.33; C(1)-Ge-C(2) 44.0(5), Ge-C(1)-C(2) 68.3(7), Ge-C(2)-C(1) 67.7(7), Ge-C(1)-C(5) 148(1), Ge-C(2)-C(6) 146(1), C(1)-C(2)-C(6) 140(1), C(2)-C(1)-C(5) 138(1).

3,5-dion (PTAD) **4** ergab in 48 % Ausbeute das tricyclische Germiran **5**^[5], das ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde (Abb. 2)^[6]. Die Hydrolyse von **3** führte unter Spaltung der Ge-C-Bindung quantitativ zum entsprechenden Germanol **6** (Schema 1)^[5].

Mit acyclischen elektronenarmen Enonen gehen Dialkylgermylene wie **1** [4 + 1]-Cycloadditionen ein^[2a]. Da diese Reaktion mit cyclischen Endionen wie *N*-Phenylmaleimid **7** nicht möglich ist, war eine [2 + 1]-Cycloaddition von Germylen an die C-C-Doppelbindung zu erwarten. Tatsächlich wurde nach der Umsetzung von *N*-Phenylmaleimid **7** mit **1** in Benzol das bicyclische Germiran **8** (Schema 1) in 78 % Ausbeute als mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindliche, farblose Kristalle isoliert und