

- [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.

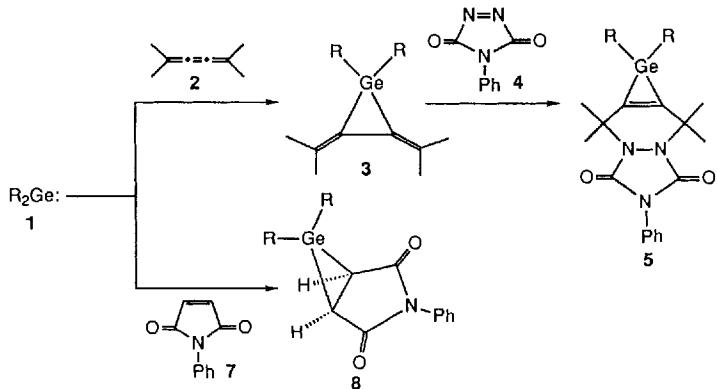
Stabile Germiranderivate **

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^[1]. 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 Germirananen, 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 Alkyliensubstituenten. Als elektronenreiches Trien zur Einführung der *exo*-Alkyliengruppen 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 Alkylienen-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

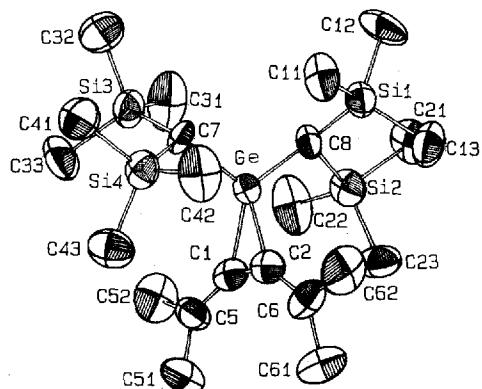


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-C(1) 1.95(1), Ge-C(2) 1.96(1), Ge-C(7) 1.95(9), Ge-C(8) 1.99(1), C(1)-C(2) 1.46(2), C(1)-C(5) 1.34(2), C(2)-C(6) 1.33; C(1)-Ge-C(2) 44.0(5), Ge-C(1)-C(2) 68.3(7), Ge-C(2)-C(1) 67.7(7), Ge-C(1)-C(5) 148(1), Ge-C(2)-C(6)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

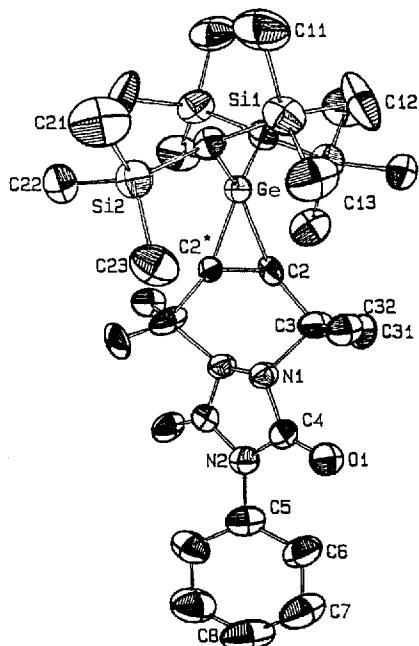
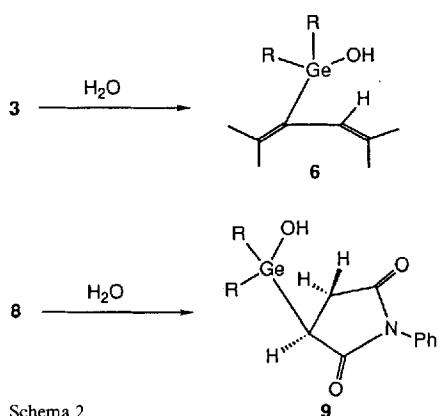


Abb. 2. Struktur von 5 im Kristall. Das Molekül hat C_2 -Symmetrie; die zweizählige Achse verläuft durch die Atome Ge, N(2), C(5) und C(8). Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Ge-C(1) 1.93(1), Ge-C(2) 1.88(1), C(2)-C(2)* 1.39(1), C(2)-C(3) 1.55(1); C(2)-Ge-C(2)* 43.2(2), Ge-C(2)-C(2)* 68.4(2), Ge-C(2)-C(3) 161.4(7).

durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Hexan gereinigt. Die sehr charakteristischen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 8 bestehen aus je einem Satz von Signalen für die Germiranprotonen bzw. -C-Atome bei $\delta = 2.70$ bzw. 29.4^[5]. Je zwei Signale für die CH- und die Me₃Si-Gruppen der (Me₃Si)₂CH-Substituenten sprechen für die molekulare Symmetrie C_s von 8^[5]. Die Hydrolyse von 8 ergab quantitativ das Germanol 9 (Schema 2), dessen ¹H-NMR-Spektrum vier Signale für die Me₃Si-Gruppen und drei Doppel-Dubletts für die CH- und CH₂-Protonen des Fünfrings zeigte^[5].



Eine Röntgenstrukturanalyse von 8 (Abb. 3)^[6] war durch den kleinen Datensatz, verursacht durch eine Zersetzung der Substanz im Röntgenstrahl und das Vorliegen von zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, erschwert. Klar ist aber, daß die durchschnittliche Ge-C- und C-C-Bindungslängen von 1.99 Å bzw. 1.56 Å im Bereich normaler Ge-C- (1.96–2.01 Å)

bzw. C-C-Abstände (1.44–1.54 Å) liegen. Ferner werden bei den Germiran- und Germirenderivaten 3, 5 und 8 die C-Ge-C-Bindungswinkel sowie die C-C-Bindungslängen in der Reihenfolge 8 (durchschnittliche Werte für zwei Moleküle 46.3°, 1.46 Å) 3 (44.0°, 1.46 Å) und 5 (43.2°, 1.387 Å) kleiner. Die geringsten Werte (40.5°, 1.33 Å) wurden für ein von Krebs et al. und Nefedov et al. isoliertes Germiren beobachtet^[1m, n]. Von besonderem Interesse ist, daß die Ring-Ge-C-Bindungslängen von 3 (1.95 Å) und 5 (1.88 Å) – wie vorhergesagt – kürzer sind als die von 8 (Mittelwert für zwei Moleküle 1.99 Å). Diese Beobachtung läßt vermuten, daß in den ungesättigten Ringsystemen eine Stabilisierung durch Delokalisation vorliegt.

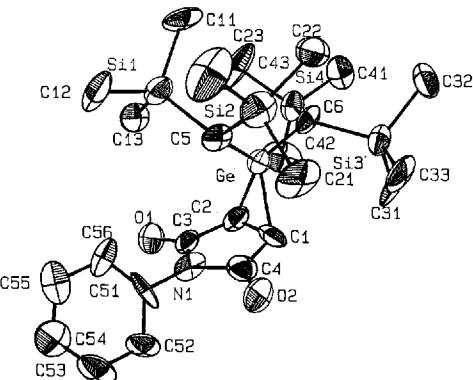


Abb. 3. Struktur von 8 im Kristall. Da in der asymmetrischen Einheit zwei unabhängige Moleküle vorliegen, sind die folgenden Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$] paarweise angegeben: Ge-C(1) 1.92(2)/1.97(2), Ge-C(2) 1.98(2)/2.07(2), Ge-C(5) 1.90(2)/1.99(2), Ge-C(6) 1.90(2)/1.93(2), C(1)-C(2) 1.51(3)/1.62(3), C(1)-C(4) 1.42(3)/1.46(3), C(2)-C(3) 1.46(3)/1.55(3); C(1)-Ge-C(2) 45.0(8)/47.7(8), Ge-C(1)-C(2) 68(1)/71(1), C(5)-Ge-C(6) 126.5(8)/123.5(7), Ge-C(2)-C(1) 61.4(9)/67(1), Ge-C(1)-C(4) 115(1)/118(1), Ge-C2-C3 111(2)/113(1), C(1)-C(2)-C(3) 102(1)/104(2), C(2)-C(1)-C(4) 104(1)/107(2).

Nach Isolierung und Charakterisierung der ersten Germirane 3 und 8 sind nun die höheren Homologen, die Stannirane (Stannacyclop propane), die nächste Herausforderung.

Eingegangen am 21. September 1993 [Z 6370]

- [1] a) Übersicht: W. Ando, Y. Kabe, *Small-Ring Organo-Silicon, Germanium and Tin Compounds* (*Adv. Strain Org. Chem.* 1993, 3 im Druck); b) Silirane: G. L. Delker, Yu. Wang, G. D. Stucky, R. L. Lambert, Jr., C. K. Hass, D. Seyerth, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 1779; c) D. Seyerth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, P. Duncan, *J. Organomet. Chem.* 1980, 201, 179; d) W. Ando, M. Fujita, H. Yoshida, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3310; e) P. Boujouk, E. Black, R. Kumarathasan, *Organometallics* 1991, 10, 2095; f) D. H. Pae, M. Xiao, M. Y. Chiang, P. P. Gasper, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 1281; g) Alkylidensilirane: H. Saso, W. Ando, K. Ueno, *Tetrahedron* 1989, 45, 1929; h) Bis(alkyldien)silirane: T. Yamamoto, Y. Kabe, W. Ando, *Organometallics* 1993, 12, 1996; i) Silirene: R. T. Conlin, P. P. Gasper, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 3715; j) H. Sakurai, Y. Kamiyama, Y. Nakadaira, *ibid.* 1977, 99, 3879; k) K. Hirotsu, T. Higuchi, M. Ishikawa, H. Sugisawa, M. Kumada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 726; l) D. Seyerth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.* 1984, 272, 123; m) Germirene: A. Krebs, J. Berndt, *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 4083; n) M. P. Egorov, S. P. Kolesnikov, Y. T. Struchkov, M. Y. Antipin, S. V. Sereda, O. M. Nefedov, *J. Organomet. Chem.* 1985, 290, C27; o) Stannirene: L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 5208.
- [2] Übersichten: a) W. P. Neumann, *Chem. Rev.* 1991, 91, 311; b) J. Barrau, J. Escudie, J. Satge, *ibid.* 1990, 90, 283. Germiran-Zwischenstufen wurden in folgenden Arbeiten postuliert: c) E. B. Norsoph, B. Coleman, M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 994; d) D. Seyerth, M. Massol, J. Barrau, S. Monteverdi, *J. Organomet. Chem.* 1980, 185, 307; e) J. Köcher, W. P. Neumann, *Organometallics* 1985, 4, 400; f) M. P. Egorov, S. P. Kolesnikov, O. M. Nefedov, A. Krebs, *J. Organomet. Chem.* 1989, 375, C5; g) M. Lazraq, J. Escudie, C. Courret, J. Satge, M. Soufianou, *ibid.* 1990, 397, 1; h) M. Lazraq, C. Courret, J. P. Declercq, A. Dubourg, J. Escudie, M. Riviere-Baudet, *Organometallics* 1990, 9, 845; i) K. L. Bobbitt, V. M. Maloney, P. P. Gaspar, *ibid.* 1991, 10, 2772.

- [3] D. A. Horner, R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2093.
 [4] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387.
 [5] **3:** farblose Kristalle, Schmp. 118.5 °C; ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.10 (s, 2 H), 0.32 (s, 36 H), 2.04 (s, 6 H), 2.16 (s, 6 H); ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ = 3.1 (q), 7.7 (d), 24.9 (q), 28.9 (q), 129.0 (s), 135.7 (s); MS: *m/z*: 500 (*M*⁺), 485 (*M*⁺ - Me). - **5:** farblose Kristalle, Schmp. 189.3–189.5 °C; ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = -0.01 (s, 2 H), 0.24 (s, 36 H), 1.97 (s, 12 H), 7.04 (t, 1 H), 7.18 (t, 2 H), 7.80 (d, 2 H); ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 3.4 (q), 14.1 (d), 25.3 (q), 63.9 (s), 125.9 (d), 127.5 (d), 128.8 (d), 132.7 (s), 135.3 (s), 157.5 (s); MS: *m/z*: 675 (*M*⁺), 660 (*M*⁺ - Me). - **6:** farbloses Öl; ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.30 (s, 2 H), 0.35 (s, 18 H), 0.41 (s, 18 H), 0.60 (s, 1 H), 1.55 (d, 3 H), 1.64 (d, 3 H), 1.79 (d, 3 H), 1.98 (d, 3 H), 6.00 (d, 1 H); ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ = 3.8 (q), 4.3 (q), 11.6 (d), 20.7 (q), 23.7 (q), 25.7 (q), 26.4 (q), 126.9 (d), 134.0 (s), 138.1 (s), 141.7 (s); MS: *m/z*: 518 (*M*⁺), 503 (*M*⁺ - Me); HRMS: Ber. für C₂₂H₅₂Osi₄⁷⁴Ge 518.2307, gef. 518.2308. In den COLOC-Spektren von **6** traten für das olefinische CH- und das benachbarte quartären C-Atom (δ = 126.9 bzw. δ = 134.0) Kreuzsignale zu zwei CH₃-Protonen (δ = 1.55, 1.79) auf, während die beiden anderen olefinischen quartären C-Atome (δ = 138.1, 141.7) mit zwei weiteren CH₃-Protonen (δ = 1.64, 1.98) korrelierten. - **8:** farblose Kristalle; Zers. bei 108.7 °C; ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = -0.03 (s, 1 H), 0.07 (s, 1 H), 0.15 (s, 18 H), 0.24 (s, 18 H), 2.70 (d, 2 H), 7.05 (t, 1 H), 7.27 (t, 2 H), 7.8 (d, 2 H); ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 3.1 (q), 3.5 (q), 3.7 (d), 7.1 (d), 29.4 (d), 126.3 (d), 127.3 (d), 128.3 (s), 128.8 (d), 173.9 (s); MS: *m/z*: 565 (*M*⁺), 550 (*M*⁺ - Me). - **9:** farbloses Pulver; ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.02 (s, 1 H), 0.14 (s, 9 H), 0.22 (s, 9 H), 0.26 (s, 9 H), 0.36 (s, 9 H), 0.45 (s, 1 H), 2.32 (s, 1 H), 2.72 (dd, 1 H, *J*_{AB} = 10.1 Hz, *J*_{BC} = 17.7 Hz), 2.81 (dd, 1 H, *J*_{AB} = 10.1 Hz, *J*_{AC} = 4.90 Hz), 2.93 (dd, 1 H, *J*_{AC} = 4.90 Hz, *J*_{BC} = 17.7 Hz), 7.05 (t, 1 H), 7.22 (t, 2 H), 7.53 (d, 2 H); ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 3.3 (q), 3.5 (q), 3.6 (q), 3.8 (q), 9.5 (d), 11.6 (d), 32.3 (t), 34.9 (d), 126.5 (d), 128.2 (d), 128.9 (d), 133.0 (s), 175.0 (s), 178.6 (s); MS: *m/z*: 583 (*M*⁺), 568 (*M*⁺ - Me); HRMS: Ber. für C₂₄H₄₇O₃NSi₄⁷⁴Ge 583.1844, gef. 583.1844. Die C-H-COSY-Spektren von **9** zeigten für das CH₂-Kohlenstoffatom (δ = 32.3) das Kreuzsignal zu H^B (δ = 2.72) und H^C (δ = 2.93). Die *J*-Werte von H^A (2.81 Hz), H^B und H^C bestätigten die Protonenkonnektivitäten und die trans-Beziehungen zwischen H^A und H^C. Die vier Me₃Si-Signale, die in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **9** auftreten, stammen von zwei diastereotopen (Me₃Si)₂CH-Gruppen, die darauf zurückzuführen sind, daß das mit dem Germethylsubstituenten verknüpfte C-Atom chiral ist, und daß jede Me₃Si-Gruppe aufgrund des unsymmetrisch substituierten Germaniums ebenfalls diastereotop ist.
- [6] Kristallstrukturanalysen: **3:** C₂₂H₅₀GeSi₄, *M*_r = 499.6; triklin mit *a* = 9.217(6), *b* = 11.384(8), *c* = 15.861(9) Å, α = 76.60(4), β = 87.33(4), γ = 72.78(5)°, *V* = 1545.9 Å³, Raumgruppe *P*-1, *Z* = 2, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}})$ = 11.4 cm⁻¹, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.15 g cm⁻³. - **5:** C₃₀H₅₈GeSi₄N₂O₂, *M*_r = 674.73; orthorhombisch mit *a* = 15.157(1), *b* = 15.546(1), *c* = 16.059(1) Å, *V* = 3784.1 Å³, Raumgruppe *Pbcn*, *Z* = 4, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}})$ = 9.5 cm⁻¹, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.18 cm⁻³. - **8:** C₂₉H₄₅NO₂Si₄Ge, *M*_r = 624.62; triklin mit *a* = 9.454(1), *b* = 15.905(3), *c* = 21.086(4) Å, α = 87.50(2), β = 79.04(1), γ = 88.90(1)°, *V* = 3109.8 Å³, Raumgruppe *P*-1, *Z* = 4, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}})$ = 11.5 cm⁻¹, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.33 g cm⁻³. - Mit einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer wurden unter Verwendung von Mo₂K-Strahlung und ω -2θ-Abtastung 2175 (3), 1411 (5) und 2637 (8) unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 50^\circ$; $|F_0| > 3|F_{\text{c}}|$] gemessen. Die Daten wurden einer empirischen Absorptionskorrektur, basierend auf einer Reihe von ψ -Scans, unterworfen (0.82/1.00 3; 0.92/1.00 5; 0.863/0.999 8). Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden, alle Nicht-H-Atome wurden **3**, **5** bzw. **8** anisotrop bis *R* = 0.065 (*R*_w = 0.076), *R* = 0.066 (*R*_w = 0.077) bzw. *R* = 0.066 (*R*_w = 0.081) verfeinert. - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57793 angefordert werden.