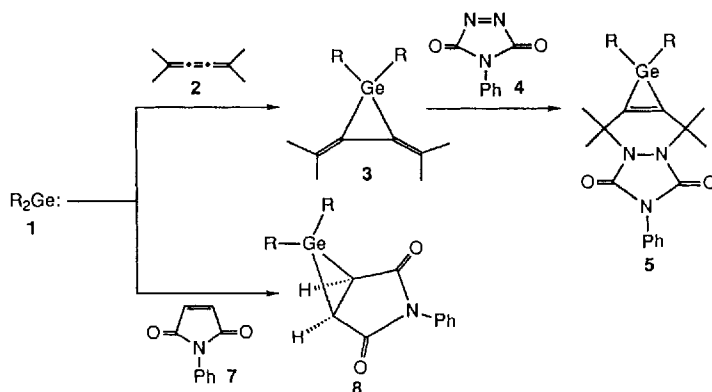


- [8] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhland-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 717; R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, M. R. Bond, C. J. Carrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2070.
- [9] a) G. Treboux, 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. Pyykkö, unveröffentlicht. Kürzlich führten Treboux und Barthelat SCF-Rechnungen (HF-Niveau) am gleichen System durch, jedoch ergab ihre mit anderen Pseudopotentialen und Basissätzen 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 Ti^{II}-Verbindungen vergleichsweise kurze Ti-Ti-Abstände (400 pm \geq d(Ti-Ti) \geq 316 pm) ermittelt, was zu einer intensiven, zum Teil kontroversen Diskussion über die Bindungsverhältnisse in derartigen Systemen führte [9].
- [13] R. Dronskowski, 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**

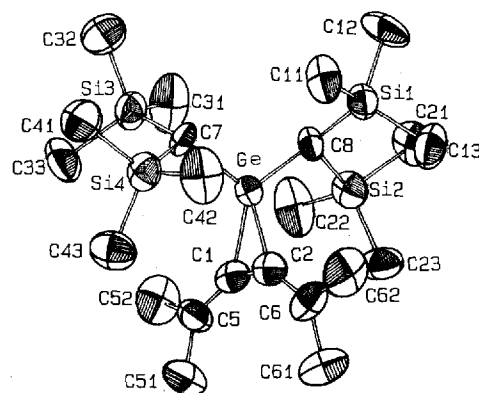
Wataru Ando*, Harunobu Ohgaki und Yoshio Kabe

1,2-Additionen von Carben-Analoga der schweren Elemente der 14. Gruppe an Alkene und Alkine eignen sich zur Synthese entsprechender dreigliedriger Metallacyklen^[1]. Als Zwischenstufen bei Reaktionen von Germadiylen („Germylene“) mit Alkenen, Dienen und Enonen wurden Germirane (Germacyclopropane) postuliert, die jedoch nie isoliert werden konnten^[2]. Neumann et al.^[2c] schlugen für die Umsetzung von Dimethylgermylen mit Styrol, die zu einem Germacyclopentan führte, ein Germiran oder einen Germilen-Olefin-Komplex als Zwischenstufe vor. Mehrere andere Versuche zur Herstellung von Germirane, wie die reduktive Eliminierung von Brom aus Di(brommethyl)germanen durch Seyferth et al.^[2d], die CH-Einschubreaktion von Germylcarbenen 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 Metallacyklen 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*-Phenylmaleinimid **7** zu den ersten isolierbaren Germiranderivaten, dem Bis(alkylen)germiran **3** und dem bicyclischen Germiran **8** (Schema 1), sowie deren Strukturen im Kristall.



Schema 1. R = (Me₃Si)₂CH.

Wir planten zunächst ein Germiran mit zwei Alkyldensubstituenten. Als elektronenreiches Trien zur Einführung der *exo*-Alkyldengruppen in das Germiran wurde Tetramethylbutatrien **2** gewählt, aus dem schon Bis(alkylen)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 Alkylen-CH₃-Gruppen zwei Signale auf (C_{2v}-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-



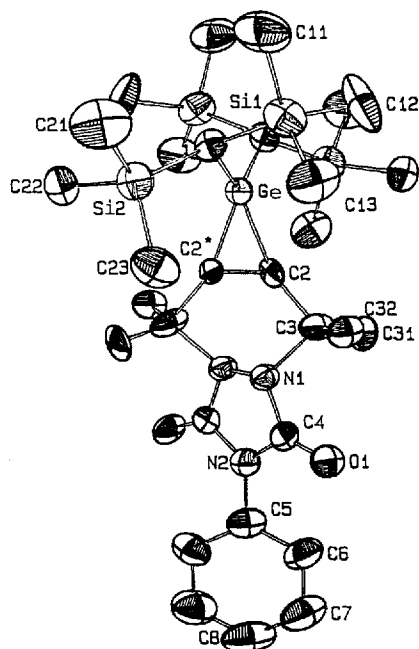
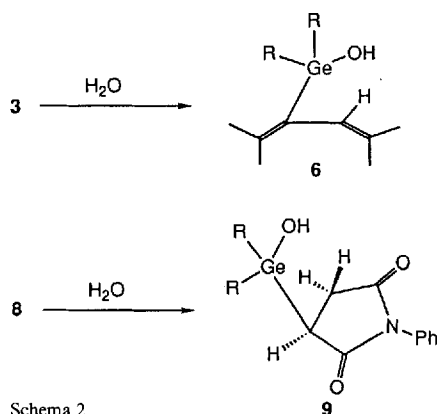


Abb. 2. Struktur von **5** im Kristall. Das Molekül hat C_2 -Symmetrie; die zweizählige Achse verläuft durch die Atome Ge, N(2), C(5) und C(8). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-C(1) 1.93(1), Ge-C(2) 1.88(1), C(2)-C(2)* 1.39(1), C(2)-C(3) 1.55(1); C(2)-Ge-C(2)* 43.2(2), Ge-C(2)-C(2)*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

durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Hexan gereinigt. Die sehr charakteristischen ^1H - und ^{13}C -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 Me_3Si -Gruppen der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -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 Me_3Si -Gruppen und drei Doppel-Dubletts für die CH- und CH_2 -Protonen des Fünfrings zeigte^[5].



Schema 2.

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.

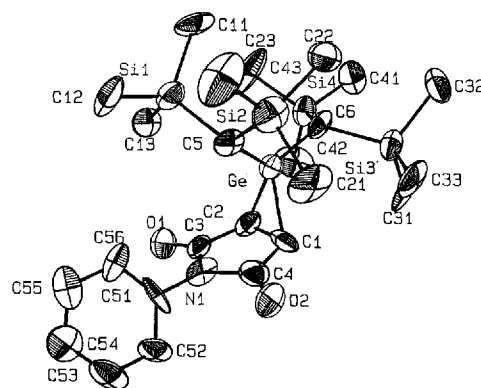


Abb. 3. Struktur von **8** im Kristall. Da in der asymmetrischen Einheit zwei unabhängige Moleküle vorliegen, sind die folgenden Bindungslängen [Å] und -winkel [°] paarweise angegeben: Ge-C(1) $1.92(2)/1.97(2)$, Ge-C(2) $1.98(2)/2.07(2)$, Ge-C(5) $1.90(2)/1.99(2)$, Ge-C(6) $1.90(2)/1.93(2)$, C(1)-C(2) $1.51(3)/1.62(3)$, 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 (Stannacyclopropane), 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. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1779; c) D. Seyferth, 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. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1281; g) Alkylidensilirane: H. Saso, W. Ando, K. Ueno, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1929; h) Bis(alkyliden)silirane: T. Yamamoto, Y. Kabe, W. Ando, *Organometallics* **1993**, *12*, 1996; i) Silirene: R. T. Conlin, P. P. Gaspar, *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. Seyferth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 123; m) Germirane: 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. Seyferth, 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**, *373*, C5; g) M. Lazraq, J. Escudie, C. Couret, J. Satge, M. Soufianoui, *ibid.* **1990**, *397*, 1; h) M. Lazraq, C. Couret, 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. Goldbeg, 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; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.10 (s, 2H), 0.32 (s, 36H), 2.04 (s, 6H), 2.16 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): 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 ($M^+ - \text{Me}$). – **5**: farblose Kristalle, Schmp. 189.3–189.5 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ = –0.01 (s, 2H), 0.24 (s, 36H), 1.97 (s, 12H), 7.04 (t, 1H), 7.18 (t, 2H), 7.80 (d, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): 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 ($M^+ - \text{Me}$). – **6**: farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.30 (s, 2H), 0.35 (s, 18H), 0.41 (s, 18H), 0.60 (s, 1H), 1.55 (d, 3H), 1.64 (d, 3H), 1.79 (d, 3H), 1.98 (d, 3H), 6.00 (d, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): 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 ($M^+ - \text{Me}$); HRMS: Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{OSi}_4^{74}\text{Ge}$ 518.2307, gef. 518.2308. In den COLOC-Spektren von **6** traten für das olefinische CH- und das benachbarte quartäre C-Atom (δ = 126.9 bzw. δ = 134.0) Kreuzsignale zu zwei CH_3 -Protonen (δ = 1.55, 1.79) auf, während die beiden anderen olefinischen quartären C-Atome (δ = 138.1, 141.7) mit zwei weiteren CH_3 -Protonen (δ = 1.64, 1.98) korrelieren. – **8**: farblose Kristalle; Zers. bei 108.7 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ = –0.03 (s, 1H), 0.07 (s, 1H), 0.15 (s, 18H), 0.24 (s, 18H), 2.70 (d, 2H), 7.05 (t, 1H), 7.27 (t, 2H), 7.8 (d, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): 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 ($M^+ - \text{Me}$). – **9**: farbloses Pulver; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.02 (s, 1H), 0.14 (s, 9H), 0.22 (s, 9H), 0.26 (s, 9H), 0.36 (s, 9H), 0.45 (s, 1H), 2.32 (s, 1H), 2.72 (dd, 1H, J_{AB} = 10.1 Hz, J_{BC} = 17.7 Hz), 2.81 (dd, 1H, J_{AB} = 10.1 Hz, J_{AC} = 4.90 Hz), 2.93 (dd, 1H, J_{AC} = 4.90 Hz, J_{BC} = 17.7 Hz), 7.05 (t, 1H), 7.22 (t, 2H), 7.53 (d, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): 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 ($M^+ - \text{Me}$); HRMS: Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{NSi}_4^{74}\text{Ge}$ 583.1844, gef. 583.1844. Die C-H-COSY-Spektren von **9** zeigten für das CH_2 -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 Me_3Si -Signale, die in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **9** auftreten, stammen von zwei diastereotopen (Me_3Si) CH -Gruppen, die darauf zurückzuführen sind, daß das mit dem Germysubstituenten verknüpfte C-Atom chiral ist, und daß jede Me_3Si -Gruppe aufgrund des unsymmetrisch substituierten Germaniums ebenfalls diastereotop ist.
- [6] Kristallstrukturanalysen: **3**: $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{GeSi}_4$, 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, $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ = 11.4 cm^{–1}, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.15 g cm^{–3}. – **5**: $\text{C}_{30}\text{H}_{55}\text{GeSi}_4\text{N}_3\text{O}_2$, 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, $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ = 9.5 cm^{–1}, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.18 cm^{–3}. – **8**: $\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{Si}_4\text{Ge}$, 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, $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ = 11.5 cm^{–1}, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.33 g cm^{–3}. – Mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden unter Verwendung von MoK_α -Strahlung und ω -2 θ -Abstastung 2175 (**3**), 1411 (**5**) und 2637 (**8**) unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 50^\circ$; $|F_o| > 3\sigma(F_o)$] 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.