

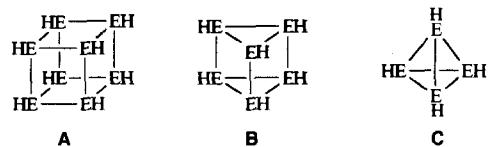
sichtbaren Flavin-Absorption wurde so gewählt, daß die Anfangsabsorption  $A_\infty = 1.0$  betrug:  $[2] = 0.5 \text{ mM}$ ,  $\lambda = 455.0 \text{ nm}$ ;  $[3] = 2 \text{ mM}$ ,  $\lambda = 505.2 \text{ nm}$ ;  $[4] = 10 \text{ mM}$  und  $[5] = 2 \text{ mM}$ ,  $\lambda = 510.4 \text{ nm}$ . Für die Reaktion mit  $[4 + 5]$  wurde gefunden, daß  $k_2$  nullter Ordnung in bezug auf  $[5]$  ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit für das katalytische System  $\{1 + 26\}$  wurde unter ähnlichen Bedingungen bei  $T = 303 \text{ K}$  gemessen; L. S. Jimenez, *Dissertation*, University of California, Los Angeles, 1989 [1].

- [16] A. Fersht, *Enzyme Structure and Mechanism*, 2. Aufl., Freeman, New York, 1985.  
 [17] H. Dugas, *Bioorganic Chemistry*, 3. Aufl., Springer, New York, 1995, zit. Lit.  
 [18] T. C. Bruice, N. G. Kundu, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4087–4098.  
 [19] Die Reaktionen liefern während 1 h bei Raumtemperatur:  $[\text{Et}_3\text{N}] = 50 \text{ mM}$ ,  $[\text{Aldehyd}] = 50 \text{ mM}$  und  $[2] = 5 \text{ mM}$ .  
 [20] Ein eingehend untersuchtes, diese Reaktion katalysierendes Enzym ist die FAD-abhängige Monooxygenase 4-Hydroxybenzoat-Hydroxylase; siehe: B. Entsch. W. J. H. van Berk, *FASEB J.* **1995**, 9, 476–483.

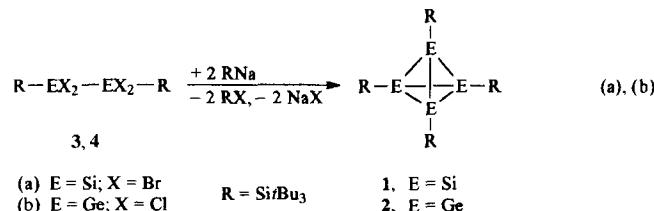
## Tetrakis(tri-*tert*-butylsilyl)-tetrahedro-tetragerman ( $t\text{Bu}_3\text{Si}$ )<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub> – die erste molekulare Germaniumverbindung mit einem Ge<sub>4</sub>-Tetraeder\*\*

Nils Wiberg\*, Walter Hochmuth, Heinrich Nöth,  
 Andrea Appel und Martin Schmidt-Amelunxen

Nach ab-initio-Rechnungen<sup>[1, 2]</sup> wächst die Spannungsenergie von (EH)<sub>n</sub>-Polyedern (E = Si, Ge) mit der Zahl der dreigliedrigen Ringe, also in der Reihe hexahedro-Octasilan (-german) A, *triprismo*-Hexasilan (-german) B, *tetrahedro*-Tetrasilan (-german) C<sup>[3]</sup>. Dementsprechend wurden zunächst die Hexa-



hedrane (ER)<sub>8</sub> (E/R = Si/SiMe<sub>2</sub>*t*Bu<sup>[4a]</sup>, Si/CMe<sub>2</sub>*i*Pr<sup>[4b]</sup>, Si/2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Et<sub>2</sub><sup>[4c]</sup>, Ge/CMeEt<sub>2</sub><sup>[4c]</sup>, Ge/2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Et<sub>2</sub><sup>[4c]</sup>) und *Triprismane* (ER)<sub>6</sub> (E/R = Si/2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>*i*Pr<sub>2</sub><sup>[4e]</sup>, Ge/CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[4d]</sup>, Ge/2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub><sup>[4e]</sup>) erhalten. Durch Reaktion von Tetrabrom-1,2-bis(supersilyl)disilan  $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{SiBr}_2-\text{SiBr}_2-\text{Si}t\text{Bu}_3$  3 mit Supersilylnatrium  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  in Tetrahydrofuran (THF) konnten wir die erste molekulare Siliciumverbindung 1 mit einem Si<sub>4</sub>-Tetraeder synthetisieren<sup>[5, 6]</sup> [Gl. (a); Supersilyl = Si/*t*Bu<sub>3</sub><sup>[7]</sup>].



[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. W. Hochmuth, Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. A. Appel, Dr. M. Schmidt-Amelunxen  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Meiserstraße 1, D-80333 München  
 Telefax: Int. + 89/5902-578

[\*\*] Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen, 108. Mitteilung; sterisch überladene Supersilyl-Verbindungen, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 107. bzw. 9. Mitteilung: Lit. [3].

Um analog zu einer molekularen Germaniumverbindung mit einem Ge<sub>4</sub>-Tetraeder zu gelangen, setzten wir das aus GeCl<sub>4</sub> und  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  in THF bei Raumtemperatur neben anderen Produkten ( $t\text{Bu}_3\text{SiGeCl}_3$ ,  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{GeCl}_2$ ,  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2$ ,  $t\text{Bu}_3\text{SiCl}$ ) erhältliche, kristallstrukturanalytisch aufgeklärte Tetrachlor-1,2-bis(supersilyl)digerman  $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{GeCl}_2-\text{GeCl}_2-\text{Si}t\text{Bu}_3$  4<sup>[8]</sup> mit  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  um und erhielten das *tetrahedro*-Tetragerman **2** in niedriger Ausbeute [Gl. (b)] neben anderen, auch bei der Reaktion von GeCl<sub>2</sub> · C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> und  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  anfallenden (siehe unten) supersilylhaltigen Verbindungen<sup>[8]</sup>. Mit Natrium in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> reagiert **4** bei Raumtemperatur zunächst zu **2**, das aber durch Natrium angegriffen wird; das dabei entstehende  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  reagiert – wie beschrieben – mit nicht umgesetztem **4**<sup>[8]</sup>.

Mit GeCl<sub>2</sub> · C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> reagiert  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  in THF über eine Reihe von – zum Teil isolierbaren – Zwischenprodukten<sup>[9]</sup> ebenfalls zu **2** und weiteren Verbindungen [Gl. (c)].



Das Tetragerman **2** bildet intensiv rote Kristalle, die von Wasser langsam hydrolysiert und von Luft rasch oxidiert werden. Auch läßt sich **2** mit Natrium reduzieren, wobei unter anderem  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  entsteht, das durch Überführen mit Me<sub>3</sub>SnCl in  $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{SnMe}_3$  identifiziert werden kann.

Bisher erhielten wir nur aus den gemäß Gleichung (c) hergestellten Lösungen – nach Ersatz von THF durch Pentan – Kristalle, die sich röntgenographisch vermessen ließen<sup>[12]</sup>. Allerdings enthalten diese neben **2** auch Superdisilan  $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ <sup>[11]</sup>, das im Kristall die großen Lücken zwischen den nahezu kugelförmigen Molekülen **2** füllt und hierdurch das Kristallgefüge stabilisiert. Die monokline Elementarzelle der Kristalle mit der Zusammensetzung  $2(t\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{Ge}_4 \cdot (t\text{Bu}_3\text{Si})_2$  **2a** enthält vier Moleküle **2** und – in den Zwischenräumen – zwei Moleküle  $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{Si}t\text{Bu}_3$  (Abb. 1). Im Kristall **2a** weist **2** angehängt regulär gebaute Ge<sub>4</sub>-Tetraeder auf (Abb. 2). Die Ge-Ge- und Ge-Si-Abstände sind mit durchschnittlich 2.44 bzw. 2.38 Å geringfügig größer als die in H<sub>3</sub>Ge–GeH<sub>3</sub> (2.41 Å<sup>[13]</sup>) bzw.

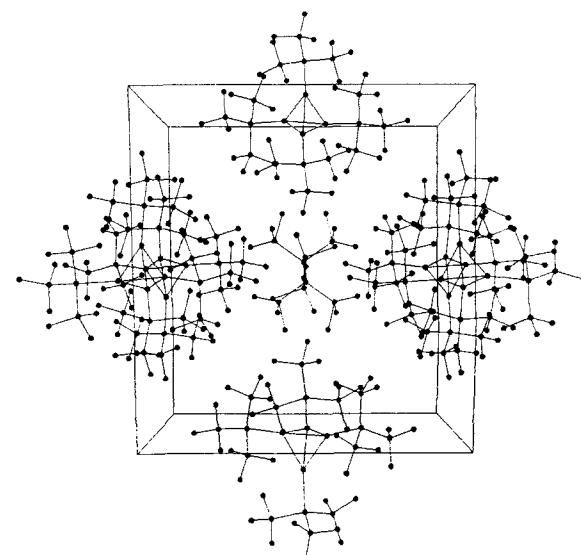


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der monoklinen Elementarzelle von **2a** entlang der *c*-Achse.

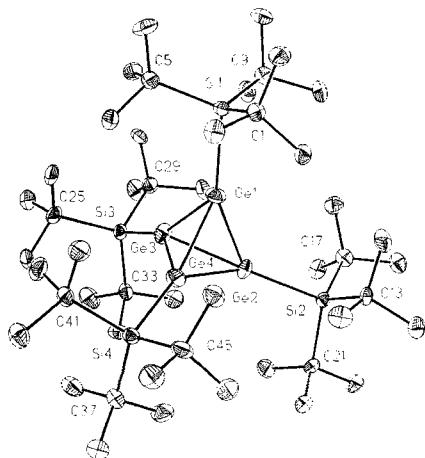


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall **2a** (ORTEP-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ge1-Ge2 2.447(2), Ge2-Ge3 2.446(2), Ge3-Ge4 2.443(3), Ge1-Ge4 2.431(2), Ge1-Ge3 2.447(2), Ge2-Ge4 2.435(2), Ge1-Si1 2.385(4), Ge2-Si2 2.385(4), Ge3-Si3 2.378(4), Ge4-Si4 2.383(4), Si-C (Mittelwert) 1.94; Ge-Ge-Ge 59.62(7)–60.10(7), Si1-Ge1-Ge4 142.3(1), Si2-Ge2-Ge4 141.4(1), Si1-Ge1-Ge2 155.8(1), Si1-Ge1-Ge3 132.9(1), Si2-Ge2-Ge3 156.7(1), Si2-Ge2-Ge1 132.5(1), Si3-Ge3-Ge4 145.6(1), Si4-Ge4-Ge1 144.9(1), Si3-Ge3-Ge2 131.0(1), Si3-Ge3-Ge1 153.7(1), Si4-Ge4-Ge2 146.1(1), Si4-Ge4-Ge3 142.7(1), C-Si-C (Mittelwert) 112.8.

$\text{H}_3\text{Ge}-\text{SiH}_3$  (2.36  $\text{\AA}$ <sup>[13]</sup>; zum Vergleich: Si-Si-Abstände in **1**: 2.35 (*endo*) und 2.37  $\text{\AA}$  (*exo*)<sup>[3]</sup>, in  $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$  und  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3$ : 2.331 bzw. 2.338  $\text{\AA}$ <sup>[13]</sup>). Daß  $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$  in Kristallen von **2a** einen etwas größeren Si-Si-Abstand (2.719(8)  $\text{\AA}$ ) aufweist als in Superdisilan-Kristallen (2.697(2)  $\text{\AA}$ <sup>[11]</sup>), geht wohl auf anziehende van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Superdisilan und **2** in **2a** zurück. Obgleich das  $\text{Ge}_4$ -Tetraeder eine symmetrische (radiale) Anordnung der Supersilylgruppen nahelegt, sind sie leicht abgeknickt; die Si-Ge4-Ge-Bindungswinkel unterscheiden sich nur um maximal 3.4°, die Si-Ge2-Ge-Winkel um bis zu 24.2. Der Grund hierfür dürfte die Nähe zu  $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$  sein, dessen Si-Si-Bindungsmitte auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt.

## Experimentelles

Zu einer Lösung von 0.050 g (0.22 mmol)  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  in 1 mL THF werden bei Raumtemperatur 0.69 mmol  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  [11] in 1.3 mL THF getropft. Nach 12 h entfernt man das THF von der erhaltenen rotbraunen Suspension im Vakuum, nimmt den ölichen Rückstand in 2 mL Pentan auf und filtriert Unlösliches ab. Aus dem Filtrat kristallisieren nach längerem Stehen bei  $-25^\circ\text{C}$  0.008 g (11%) intensiv rote Kristalle der Zusammensetzung  $2(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Ge}_4 \cdot (t\text{Bu}_3\text{Si})_2$  **2a** aus. Schmp.  $> 360^\circ\text{C}$  (ab 280°C langsame Zersetzung).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 1.37$  (12  $\text{CMe}_3$ ), 26.17 (12  $\text{CMe}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 31.87$  (12  $\text{CMe}_3$ ), 59.0 (4  $\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ); UV (Heptan):  $\lambda_{\text{max}} = 501$  nm.

Eingegangen am 16. Februar 1996 [Z 8828]

## Stichworte: Germaniumverbindungen · Tetrahydrene

- [1] S. Nagase, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 329; *Polyhedron* **1991**, *10*, 1299.
- [2] *vríprismo*-Hexasilan und -Hexagerman (EH)<sub>6</sub> sind nach Berechnungen (N. Matsunaga, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11407) deutlich stabiler als ihre Isomere, Hexasila- und Hexagermabenzol. *tetrahedro*-Tetrasilan und -Tetragerman [1] (EH)<sub>4</sub> sind stabiler als ihre Isomere, planares Tetrasila- und Tetragermacylobutadien, aber etwas instabiler als (EH)<sub>4</sub>-Verbindungen mit gefalteten E<sub>4</sub>-Ringen. Sterisch anspruchsvolle Substituenten tragen naturgemäß zur Stabilisierung der Tetrahedran-Struktur bei.
- [3] N. Wiberg, C. M. M. Finger, H. Auer, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **1996**, im Druck.
- [4] Hexahedrane (SiR)<sub>6</sub> und (GeR)<sub>6</sub>: a) H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1083; b) H. Matsumoto, K. Higuchi, S. Kyushin, M. Goto, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1354; c) A. Sekiguchi, T. Yatabe, H. Kamatani, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6260; Triprismane (SiR)<sub>6</sub> und (GeR)<sub>6</sub>: d) A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 55; e) A. Sekiguchi, T. Yatabe, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5853.
- [5] N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1054.
- [6] (SiR)<sub>6</sub>, (SiR)<sub>4</sub> und (SiR)<sub>2</sub> wurden erstmals 1988 [4a], 1993 [4e] bzw. 1993 [5], (GeR)<sub>6</sub>, (GeR)<sub>4</sub> und (GeR)<sub>2</sub> erstmals 1992 [4c], 1989 [4d] bzw. 1996 (diese Publikation) synthetisiert.
- [7] N. Wiberg in *Frontiers of Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. R. Bassindale, P. P. Gaspar), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 263.
- [8] N. Wiberg, W. Hochmuth, K. Polborn, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Zunächst bildet sich neben (*t*Bu<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> im wesentlichen nur *cis,trans*-1,2,3-Trichlor-1,2,3-tris(supersilyl)cyclotrigerman (*t*Bu<sub>3</sub>SiGeCl), als blaßgelbes, oxidationsempfindliches, hydrolysestables Pulver (Kristalle aus MeOH/*t*BuOMe 85/15) [8] (auszugsweise vorgetragen beim DFG-Kolloquium „Aufbau und Funktionalisierung von Polyedergerüsten aus Hauptgruppenelementen“, Kochel bei München, **1995**):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 1.386$  (s; 2Si<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>), 1.376 (s; Si<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern): 31.76/31.86 (6  $\text{CMe}_3$ /3  $\text{CMe}_3$ ), 25.62/21.06 (6  $\text{CMe}_3$ /3  $\text{CMe}_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, extern): 46.33 (2 Si<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>), 48.28 (Si<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>). Im weiteren Reaktionsverlauf entstehen *t*Bu<sub>3</sub>SiX (X = H, Cl, Si<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>) und eine Substanz, dessen NMR-Verschiebungen denen eines kürzlich beschriebenen Cyclotrigermens gleichen [10], sowie eine nicht identifizierte Verbindung und das *tetrahedro*-Tetragerman **2**.
- [10] A. Sekiguchi, H. Yamazaki, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8025.
- [11] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 79.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **2a**: Ein Einkristall (0.4  $\times$  0.3  $\times$  0.25 mm) wurde mit einer Schutzschicht aus Perfluorpolyether überzogen, unter Argon in ein Lindemann-Röhrchen überführt und am Siemens-P4-Diffraktometer bei  $-70^\circ\text{C}$  optisch und über eine Rotationsaufnahme zentriert. Die Datensammlung erfolgte mit einem Siemens-SMART-Flächendetektor, die Berechnung der monoklinen Elementarzelle mit Reflexen  $\geq 10 I/\sigma(I)$ . Nach Datenreduktion wurde die Struktur mit Direkten Methoden (SHELXTL) gelöst. Während die Molekülstruktur von (*t*Bu<sub>3</sub>SiGe)<sub>4</sub> problemlos verfeinert werden konnte, wies (*t*Bu<sub>3</sub>Si-*t*Bu<sub>3</sub>) Rotationsfehlordnung innerhalb der *t*Bu-Gruppen auf. Demzufolge sind einige der anisotropen Temperaturparameter dieser C-Atome noch sehr groß und die Bindungslängen nicht sinnvoll. Alle Nichtwasserstoffatome sind mit anisotropen Temperaturparametern in die Verfeinerung einbezogen und die H-Atome in berechneten Positionen nach einem Reitermodell. Dennoch blieb eine vergleichsweise hohe Restelektromendicthe für drei Atome mit 1.816, 1.39 und 0.96 e  $\text{\AA}^{-3}$  in einem Raum zwischen zwei (*t*Bu<sub>3</sub>SiGe)<sub>4</sub>-Molekülen. Das verwendete Wichtungsschema wird durch  $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  wiedergegeben. Kristallographische Daten:  $C_{60}\text{H}_{135}\text{Ge}_4\text{Si}_4$ ,  $M_r = 1287.5$ ,  $a = 18.1997(2)$ ,  $b = 16.8809(2)$ ,  $c = 25.0074(4)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 97.949(1)^\circ$ ,  $V = 7609.1(2)$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.124 \text{ Mgm}^{-3}$ ;  $\mu = 1.674 \text{ mm}^{-1}$ . Datensammlung:  $2\theta \leq 46.6^\circ$ ,  $-18 \leq h \leq 17$ ;  $-18 \leq k \leq 18$ ,  $-12 \leq l \leq 27$ ; Meßgeschwindigkeit: 10 s pro Rahmen, 11463 gemessene Reflexe, davon 8256 symmetriuneabhängig, Verfeinerung mit 8248 Reflexen und 601 Variablen, Gewichtungsschema:  $x/y = 0.0753/138.2605$ , GOF = 1.193,  $R(4\sigma) = 0.0927$ ,  $wR2 = 0.2676$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405 202 angefordert werden.
- [13] Daten aus *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**.