

sichtbaren Flavin-Absorption wurde so gewählt, daß die Anfangsabsorption $A_0 = 1.0$ 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.

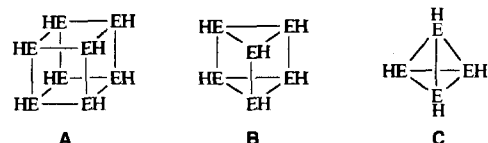
[19] Die Reaktionen liefen während 1 h bei Raumtemperatur; $[Et_3N] = 50 \text{ mM}$, $[Aldehyd] = 50 \text{ mM}$ und $[2] = 5 \text{ mM}$.

[20] Ein eingehend untersuchtes, diese Reaktion katalysierendes Enzym ist die FAD-abhängige Monooxygenase 4-Hydroxybenzoat-Hydroxylase; siehe: B. Entsch. W. J. H. van Berkel, *FASEB J.* **1995**, *9*, 476–483.

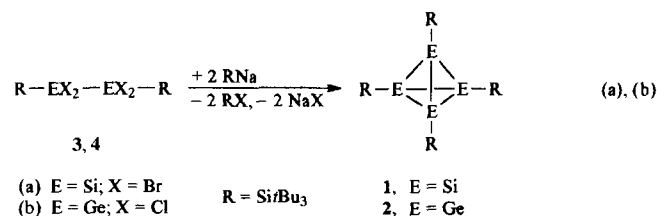
Tetrakis(tri-tert-butylsilyl)-tetrahedro-tetragerman ($t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_4\text{Ge}_4$ – die erste molekulare Germaniumverbindung mit einem Ge_4 -Tetraeder**

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

Nach ab-initio-Rechnungen^[1, 2] wächst die Spannungsenergie von $(\text{EH})_n$ -Polyedern ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) mit der Zahl der dreigliedrigen Ringe, also in der Reihe hexahedro-Octasilan (-german) **A**, triprismo-Hexasilan (-german) **B**, tetrahedro-Tetrasilan (-german) **C**^[3]. Dementsprechend wurden zunächst die Hexa-



hedrane $(\text{ER})_8$ ($\text{E/R} = \text{Si/SiMe}_2t\text{Bu}$ ^[4a], $\text{Si/CMe}_2i\text{Pr}$ ^[4b], $\text{Si}/2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Et}_2$ ^[4c], Ge/CMeEt_2 ^[4c], $\text{Ge}/2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Et}_2$ ^[4c]) und Triprismane $(\text{ER})_6$ ($\text{E/R} = \text{Si}/2,6\text{-C}_6\text{H}_3i\text{Pr}_2$ ^[4e], $\text{Ge/CH(SiMe}_3)_2$ ^[4d], $\text{Ge}/2,6\text{-C}_6\text{H}_3i\text{Pr}_2$ ^[4e]) erhalten. Durch Reaktion von Tetrabrom-1,2-bis(supersilyl)disilan $t\text{Bu}_3\text{Si-SiBr}_2\text{-SiBr}_2\text{-Si}t\text{Bu}_3$ **3** mit Supersilylnatrium $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in Tetrahydrofuran (THF) konnten wir die erste molekulare Siliciumverbindung **1** mit einem Si_4 -Tetraeder synthetisieren^[5, 6] [Gl. (a); Supersilyl = $\text{Si}t\text{Bu}_3$ ^[7]].



[*] 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_4 -Tetraeder zu gelangen, setzten wir das aus GeCl_4 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 $t\text{Bu}_3\text{Si-GeCl}_2\text{-GeCl}_2\text{-Si}t\text{Bu}_3$ **4**^[8] mit $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in THF bei -78°C um und erhielten das tetrahedro-Tetragerman **2** in niedriger Ausbeute [Gl. (b)] neben anderen, auch bei der Reaktion von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ und $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ anfallenden (siehe unten) supersilylhaltigen Verbindungen^[8]. Mit Natrium in C_6D_6 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**^[8].

Mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ reagiert $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in THF über eine Reihe von – zum Teil isolierbaren – Zwischenprodukten^[9] 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_3SnCl in $t\text{Bu}_3\text{Si-SnMe}_3$ 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^[12]. Allerdings enthalten diese neben **2** auch Superdisilan $t\text{Bu}_3\text{Si-Si}t\text{Bu}_3$ ^[11], 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 $t\text{Bu}_3\text{Si-Si}t\text{Bu}_3$ (Abb. 1). Im Kristall **2a** weist **2** annähernd regulär gebaute Ge_4 -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 $\text{H}_3\text{Ge-GeH}_3$ (2.41 Å^[13]) bzw.

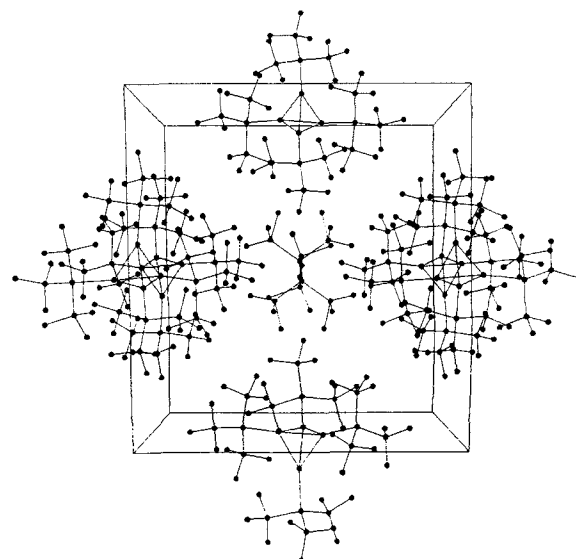


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der monoklinen Elementarzelle von **2a** entlang der c -Achse.

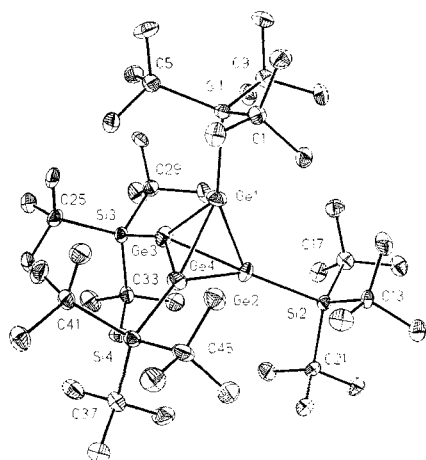


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall **2a** (ORTEP-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-Ge2 2.447(2), Ge2-Ge3 2.446(2), Ge3-Ge4 2.443(3), Ge1-Ge4 2.431(2), Ge1-Ge3 2.447(2), Ge2-Ge4 2.435(2), Ge1-Si1 2.385(4), Ge2-Si2 2.385(4), Ge3-Si3 2.378(4), Ge4-Si4 2.383(4), Si-C (Mittelwert) 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 Å^[13]); zum Vergleich: Si-Si-Abstände in **1**: 2.35 (endo) und 2.37 Å (exo)^[13], in $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$ und $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3$: 2.331 bzw. 2.338 Å^[13]. 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) Å) aufweist als in Superdisilan-Kristallen (2.697(2) Å^[11]), geht wohl auf anziehende van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Superdisilan und **2** in **2a** zurück. Obgleich das Ge_4 -Tetraeder eine symmetrische (radiale) Anordnung der Supersilylgruppen nahelegt, sind sie leicht abgelenkt; 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-Bindungsmittelpunkt 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 öligen Rückstand in 2 mL Pentan auf und filtriert Unlösliches ab. Aus dem Filtrat kristallisieren nach längerem Stehen bei -25°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). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 1.374$ (4Si $t\text{Bu}_3$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 31.87$ (12 CMe_3), 26.17 (12 CMe_3); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , INEPT, TMS, extern): $\delta = 59.0$ (4Si $t\text{Bu}_3$); UV (Heptan): $\lambda_{\text{max}} = 501 \text{ nm}$.

Eingegangen am 16. Februar 1996 [Z 8828]

Stichworte: Germaniumverbindungen · Tetrahedrane

- 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_6) und (GeR_6): 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_6), (SiR_6) und (SiR_6) wurden erstmals 1988 [4a], 1993 [4e] bzw. 1993 [5], (GeR_6), (GeR_6) und (GeR_6) 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 $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{GeCl}_2$ im wesentlichen nur *cis,trans*-1,2,3-Trichlor-1,2,3-tris(supersilyl)cyclotrigerman ($t\text{Bu}_3\text{SiGeCl}$)₃ als blaßgelbes, oxidationsempfindliches, hydrolysestabiles Pulver (Kristalle aus $\text{MeOH}/t\text{BuOMe}$ 85/15) [8] (auszugsweise vorgetragen beim DFG-Kolloquium „Aufbau und Funktionalisierung von Polyedergerüsten aus Hauptgruppenelementen“, Kachel bei München, **1995**): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 1.386$ (s; 2Si $t\text{Bu}_3$), 1.376 (s; Si $t\text{Bu}_3$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS, intern): 31.76/31.86 (6 $\text{CMe}_3/3 \text{ CMe}_3$), 25.62/21.06 (6 $\text{CMe}_3/3 \text{ CMe}_3$); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , TMS, extern): 46.33 (2Si $t\text{Bu}_3$), 48.28 (Si $t\text{Bu}_3$). Im weiteren Reaktionsverlauf entstehen $t\text{Bu}_3\text{SiX}$ (X = H, Cl, Si $t\text{Bu}_3$) und eine Substanz, dessen NMR-Verschiebungen denen eines kürzlich beschriebenen Cyclotrigermans 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 × 0.3 × 0.25 mm) wurde mit einer Schutzschicht aus Perfluorpolyether überzogen, unter Argon in ein Lindemann-Röhrchen überführt und am Siemens-P4-Diffraktometer bei -70°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 $(t\text{Bu}_3\text{SiGe})_4$ problemlos verfeinert werden konnte, wies $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ Rotationsfehlordnung innerhalb der $t\text{Bu}$ -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 Restelektronendichte für drei Atome mit 1.816, 1.39 und $0.96 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ in einem Raum zwischen zwei $(t\text{Bu}_3\text{SiGe})_4$ -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: $\text{C}_{60}\text{H}_{135}\text{Ge}_4\text{Si}_8$, $M_r = 1287.5$, $a = 18.1997(2)$, $b = 16.8809(2)$, $c = 25.0074(4)$ Å, $\beta = 97.949(1)^\circ$, $V = 7609.1(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.124 \text{ Mg m}^{-3}$; $\mu = 1.674 \text{ mm}^{-1}$. 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, 11 463 gemessene Reflexe, davon 8256 symmetrieunabhängig. Verfeinerung mit 8248 Reflexen und 601 Variablen, Gewichtungsschema: $x/y = 0.0753/138.2605$, GOF = 1.193, $R1(4\sigma) = 0.0927$, $wR2 = 0.2676$. 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**.