

ändern. Die 100-Netzebenen parallel zur *c*-Achse bestehen abwechselnd aus Zn- und O-Atomen. Daher sollte die Hydroxylierung und Adsorption von Gegenionen dort anders sein. Unterschiedliche Anteile an Gegenionen oder unterschiedliche Oberflächenladungen können die orientierte Anlagerung behindern oder begünstigen, da letztere einen engen Kontakt der entsprechenden Netzebenen voraussetzt. Die Acetationen der Ausgangsverbindung könnten auch auf diese Weise wirken. Eine ähnliche Wirkungsweise wird auch für die Adsorption von Gegenionen während des Kristallwachstums bei der Biomineralisierung diskutiert.^[22]

Wir sind der Meinung, dass sich oxidische Nanopartikel besonders gut für die orientierte Anlagerung eignen: Zum einen werden organische Liganden, die den engen Kontakt zwischen den Kristallflächen verhindern, für die Stabilisierung nicht benötigt. Zum anderen wird durch den Zusammenschluss von exakt angeordneten Partikeln sowohl Freie Gitterenthalpie als auch Freie Enthalpie durch die Polykondensation gewonnen.

Der vorgestellte Wachstumsmechanismus bietet Möglichkeiten zur Entwicklung von Materialien mit anisotropen Materialeigenschaften. Eine Anwendung ist der Einsatz von Nanopartikeln bei einer größeren Zahl reaktiver Oberflächen, was zum Teil schon beim Wachstum der ZnO-Nanopartikel realisiert wurde (Abbildung 3E). Dies würde die Synthese von komplexen dreidimensionalen Strukturen ermöglichen, in die Nanopartikel als Verzweigungspunkte eingefügt werden könnten.

Experimentelles

Für die Herstellung sphärischer ZnO-Nanopartikel wurden 0.01 mol Zinkacetat-Dihydrat unter Röhren bei ca. 60 °C in 125 mL Methanol gelöst. Anschließend wurden 65 mL einer 0.03 M Lösung von KOH in Methanol unter Röhren bei 60 °C tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden bei 60 °C gerührt (Details siehe Lit. [16]). Die erhaltene Lösung (Ausgangssol) wurde durch Entfernen des Lösungsmittels eingeengt und unterschiedlich lang unter Rückfluss erhitzt, um Stäbchenförmige Partikel zu erhalten.

Eingegangen am 10. Januar 2002 [Z18502]

- [1] J. F. Banfield, S. A. Welch, H. Zhang, T. T. Ebert, R. L. Penn, *Science* **2000**, *289*, 751–754.
- [2] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Science* **1998**, *281*, 969–971.
- [3] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 1549–1557.
- [4] A. Chemseddine, T. Moritz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 235–245.
- [5] M. A. Verges, A. Mifsud, C. J. Serna, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 959–963.
- [6] J. Park, V. Privman, E. Matijevic, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11630–11635.
- [7] C. P. Collier, T. Vossmeyer, J. R. Heath, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 371–404.
- [8] W. Han, S. Fan, Q. Li, Y. Hu, *Science* **1997**, *277*, 1287–1289.
- [9] A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science* **1998**, *279*, 208–211.
- [10] Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, F. Philipp, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2011–2013.
- [11] S. Link, Z. L. Wang, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7867–7870.
- [12] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, *404*, 59–61.
- [13] L. Guo, S. Yang, C. Yang, P. Yu, J. Wang, W. Ge, G. K. L. Wong, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2268–2274.

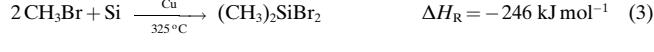
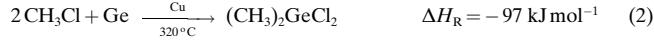
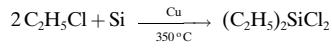
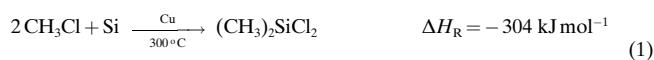
- [14] K. Kamata, H. Hosono, Y. Maeda, K. Miyokawa, *Chem. Lett.* **1984**, 2021–2022.
- [15] V. F. Puntes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, *291*, 2115–2117.
- [16] H. Womelsdorf, W. Hoheisel, G. Passing, DE-A 199 07 704 A 1, **2000**.
- [17] M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 482–487.
- [18] E. A. Meulenkamp, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 5566–5572.
- [19] L. Spanhel, M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2826–2833.
- [20] Die Länge der Nanostäbchen kann durch Erhitzen der Lösung über mehrere Tage weiter erhöht werden. Es können Längen bis zu 500 nm erreicht werden.
- [21] Um eine statistische Signifikanz zu gewährleisten, haben wir 2000 Nanoteilchen untersucht. Die Form des Histogramms hängt nicht von der Zahl der Balken ab.
- [22] S. Rajam, S. Mann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1789.

Selektive Direktsynthese funktionalisierter Dialkylgermane aus lösungsschemisch aktiviertem Germanium**

Sabine Schlecht

Seit den ersten Direktsynthesen zur Herstellung von Silicium- und Germaniumorganylen durch Rochow und Müller in den Jahren 1942–47^[1, 2] hat sich ein ganzer Industriezweig zur Produktion und Verarbeitung von Alkylchlorsilanen entwickelt. Der Direktsynthese von Alkylgermanen wurde wesentlich weniger Aufmerksamkeit zuteil, obwohl in den letzten Jahren alkylierte Polygermylene^[3] und gemischte Polygermansilylene^[4] als photoleitende Polymere und als Photoresists Bedeutung erlangt haben. Beide werden aus Germaniumdiorganylen hergestellt. Sowohl die Oberflächeneigenschaften als auch das Absorptionsmaximum des Polymers sind von der Art der Polymerkette und besonders von den organischen Resten der Germaniumdiorganyle abhängig.^[3, 4]

Wie die Direktsynthese der Alkylchlorsilane ist auch die oxidative Addition von Alkylhalogeniden an Germanium deutlich exotherm [Gl. (1)–(3)].^[5]



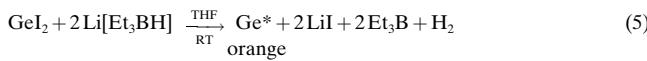
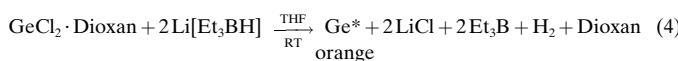
Dass die direkte Umsetzung von Alkylhalogeniden mit den Elementen Si und Ge bei drastischen Bedingungen und unter Zusatz eines Kupfer-Katalysators durchgeführt werden muss

[*] Dr. S. Schlecht
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1502
E-mail: s.schlecht@fkf.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom BMBF unterstützt (Liebig-Stipendium).

[Gl. (1)–(3)], ist der kinetischen Reaktionsträgheit der elementar vorliegenden Teträte zuzuschreiben. Die Reaktionstemperaturen von etwa 300 °C^[5] verhindern dabei den Einsatz funktionalisierter organischer Halogenide in Direktsynthesen, weil diese bei weitem nicht die notwendige thermische Stabilität aufweisen. Im Folgenden wird über den Einsatz von lösungsschemisch aktiviertem Germanium bei der Direktsynthese berichtet. Die Verwendung dieser reaktiven Form des Germaniums ermöglicht die oxidative Addition unter milden Bedingungen, sodass nun die Direktsynthese organisch funktionalisierter Germane ohne Zusatz eines Kupfer-Katalysators durchgeführt werden kann.

Die lösungsschemische Aktivierung des Germaniums erfolgt durch Reduktion seines Dichlorids mit Li[Et₃BH] in THF^[6] bei Raumtemperatur [Gl. (4), (5)]. Man erhält vollständig röntgenamorphes, orangefarbenes Germanium.



Dieses aktivierte Germanium wurde durch Differenzthermoanalyse, Elementaranalyse, IR- und Raman-Spektroskopie sowie UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Das UV/Vis-Spektrum zeigt ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 415 \text{ nm}$. Die Elementaranalyse belegt die Gegenwart von Chlor und Wasserstoff in dem orangefarbenen Feststoff,^[7] sodass von einer Oberflächenterminierung durch Chlorid und Hydrid ausgegangen werden kann. Diese Annahme wird durch die schwingungsspektroskopischen Daten gestützt. Das Raman-Spektrum zeigt neben einer starken Bande bei 292 cm⁻¹ für die Ge-Ge-Streckschwingung des amorphen Netzwerks zwei weitere Banden bei 545 ($\nu(\text{Ge}-\text{Cl})$) und 2011 cm⁻¹ ($\nu(\text{Ge}-\text{H})$). Im IR-Spektrum sind dazu korrespondierende Banden bei 550 für $\nu(\text{Ge}-\text{Cl})$ und 2002 cm⁻¹ für $\nu(\text{Ge}-\text{H})$ sichtbar. Die thermoanalytische Untersuchung des amphen Germaniums liefert zwei deutliche Signale: Bei 490 °C wird ein Signal erhalten, das einer exothermen Umwandlung entspricht, und bei 909 °C erhält man ein Signal, das dem endothermen Schmelzvorgang entspricht. Der Schmelzpunkt des aktivierten Germaniums ist damit deutlich niedriger als der des reinen elementaren Germaniums ($T_m = 937 \text{ °C}$).^[8] Da für Filme aus vollständig hydriertem amorphem Germanium (a-Ge:H) Kristallisationstemperaturen von etwa 430 °C bestimmt wurden^[9] und die Kristallisationstemperatur von kompaktem Material über der von Filmen anzusiedeln ist, schreiben wir den exothermen Vorgang bei 490 °C der Kristallisation des amphen Materials zu.^[10]

Die Umsetzung des aktivierten Germaniums mit funktionalisierten Alkylbromiden gelingt je nach Substrat bei 130–150 °C [Gl. (6)]. Längerkettige, weniger polare Substrate erfordern etwas höhere Reaktionstemperaturen als kurzkettige, stark polare Substrate. Die Reaktionsdauer beträgt in Abhängigkeit von der Ansatzgröße 2–9 Stunden.



X = CN, COOCH₃, Cl
n = 2–4

Die Ausbeuten an Organylen liegen bei 82–94 %. Im Unterschied zur industriellen Direktsynthese liefern diese Umsetzungen keine Gemische der Organobromgermane R_{4-n}GeBr_n, sondern die Dialkylprodukte R₂GeBr₂ (Tabelle 1) mit hoher Selektivität. Diese Selektivität für die Dialkylprodukte bleibt auch bei geringeren Reaktionstemperaturen erhalten (Tabelle 2). Es erfolgt dann jedoch auch bei langen Reaktionszeiten keine vollständige Umsetzung des Germaniums. Die Ausbeuten und Produktverteilungen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen sind in Tabelle 2 für die Umsetzung von aktiviertem Germanium mit BrC₂H₄COOCH₃ gezeigt.

Tabelle 1. Direktsynthesen organisch funktionalisierter Germane aus dem aktivierten Element.

Substrat	Produkt ^[a]	t [h] ^[b]	T [°C]	Ausb. [%] ^[b]
H ₃ COOCC ₂ H ₄ Br	(H ₃ COOCC ₂ H ₄) ₂ GeBr ₂	2	130	82
H ₃ COOCC ₄ H ₈ Br	(H ₃ COOCC ₄ H ₈) ₂ GeBr ₂	2	150	84
NCC ₂ H ₄ Br	(NCC ₂ H ₄) ₂ GeBr ₂	2	130	94
NCC ₃ H ₆ Br	(NCC ₃ H ₆) ₂ GeBr ₂	2	130	85
ClC ₄ H ₈ Br ^[c]	(ClC ₄ H ₈) ₂ GeBr ₂	5	150	84

[a] Das jeweilige Monoalkylprodukt wird entweder gar nicht oder in Ausbeuten < 2 % gefunden. [b] Reaktionszeiten und Ausbeuten beziehen sich auf eine Ansatzgröße von 1 mmol GeCl₂ · Dioxan. [c] Das Substrat wird mit Diethyenglykoldimethylether im Verhältnis 50/50 (v/v) eingesetzt.

Tabelle 2. Die Abhängigkeit der Ausbeute und der Produktverteilung von der Reaktionstemperatur bei der Umsetzung von aktiviertem Germanium mit BrC₂H₄COOCH₃.

Substrat	Produkte	T [°C]	t [h] ^[a]	Ausb. [%] ^[a]
H ₃ COOCC ₂ H ₄ Br	(H ₃ COOCC ₂ H ₄) ₂ GeBr ₂	130	2	82
	(H ₃ COOCC ₂ H ₄)GeBr ₃			1–2
H ₃ COOCC ₂ H ₄ Br	(H ₃ COOCC ₂ H ₄) ₂ GeBr ₂	120	2	74
	(H ₃ COOCC ₂ H ₄)GeBr ₃			1–2
H ₃ COOCC ₂ H ₄ Br	(H ₃ COOCC ₂ H ₄) ₂ GeBr ₂	100	2	34
	(H ₃ COOCC ₂ H ₄)GeBr ₃			0–1

[a] Reaktionszeiten und Ausbeuten beziehen sich auf eine Ansatzgröße von 1 mmol GeCl₂ · Dioxan.

Bei Variation der Ansatzgröße von 1–20 mmol bei einem Testsystem blieb die Selektivität erhalten (Tabelle 3). Als Testsystem wurde die Umsetzung von aktiviertem Germanium mit BrC₂H₄COOCH₃ gewählt. Dieses System liefert die geringsten Ausbeuten, weshalb seine Empfindlichkeit bezogen auf eine Veränderung der Reaktionsbedingungen vermutlich am größten ist. Für das Testsystem wurde eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 9 h, aber keine Verringerung der Selektivität und der Ausbeute festgestellt.

Tabelle 3. Abhängigkeit der Reaktionszeit von der eingesetzten Menge Ge*.

Ansatzgröße	Substrat	Produkt	T [°C]	t [h]	Ausb. [%]
1 mmol Ge*	H ₃ COOCC ₂ H ₄ Br	(H ₃ COOCC ₂ H ₄) ₂ GeBr ₂	130	2	82
		(H ₃ COOCC ₂ H ₄)GeBr ₃			1–2
7 mmol Ge*	H ₃ COOCC ₂ H ₄ Br	(H ₃ COOCC ₂ H ₄) ₂ GeBr ₂	130	6	81
		(H ₃ COOCC ₂ H ₄)GeBr ₃			2
20 mmol Ge*	H ₃ COOCC ₂ H ₄ Br	(H ₃ COOCC ₂ H ₄) ₂ GeBr ₂	130	9	83
		(H ₃ COOCC ₂ H ₄)GeBr ₃			1–2

Bei allen Reaktionen zeigte sich, dass das gründliche und vollständige Entfernen des am Germanium anhaftenden Lithiumchlorids vor der Umsetzung mit dem Alkylbromid entscheidend für die Selektivität der Direktsynthese ist. Die Bildung der Bromgermane $R_{(4-(n+m))}GeBr_nH_m$ wurde bei keiner der hier beschriebenen Direktsynthesen beobachtet. Organodigermane oder andere höhere Germane, die wie $R_{(4-(n+m))}GeBr_nH_m$ bei der klassischen Rochow-Synthese als Nebenprodukte anfallen, wurden ebenfalls nicht nachgewiesen. Die Alkylbromide wurden so gewählt, dass sowohl die Kettenlänge als auch die endständige funktionelle Gruppe am Alkylrest variiert. Präparativ wertvoll ist dies vor allem bei Gruppen, die eine Carbonylfunktion enthalten und daher nicht durch ein Grignard-Reagens oder Lithiumorganyl am Germanium eingeführt werden können. Der hier grundsätzlich mögliche Einsatz von relativ einfach zugänglichen Zinkorganylen^[11] wie $BrZn(CH_2)_nCOOR$ ist jedoch nicht empfehlenswert, weil die nachfolgende Metathesereaktion mit einem Germanium(IV)-halogenid GeX_4 ($X = Cl, Br$) nie ausschließlich das Dialkylprodukt liefert. Darüber hinaus ist eine selektive Direktsynthese durch die gezielte Knüpfung aller vier im Zielmolekül enthaltenen Ge-E-Bindungen (E = Halogen, C) in einem Syntheseschritt auch der elegantere Zugang.

Die Variation der Kettenlänge ist ein Fortschritt gegenüber der bisherigen Synthese von funktionalisierten Organo-germanen,^[12] da nur bei der Verwendung von Vinyl- oder Allylverbindungen in der Hydrogermylierung befriedigende Ausbeuten erhalten werden. Die derzeit kommerziell erhältlichen organisch funktionalisierten Halogengermane weisen daher alle eine C_3 -Kette zwischen dem Tetrel und der Funktionalität auf.

Die hier beschriebenen Reaktionen erfordern die Verwendung des orangefarbenen amorphen Germaniums, wie es bei der Reduktion von $GeCl_2 \cdot$ Dioxan (oder auch von GeI_2) mit $Li[Et_3BH]$ entsteht. Das bereits beschriebene schwarze, aktivierte Germanium, das bei der Umsetzung von GeI_2 mit elementarem Kalium entsteht, zeigt unter den in Tabelle 1 genannten Bedingungen keine Reaktion mit den Alkylbromiden, obwohl es mit α -Halogenestern und anderen Reformatsky-Substraten schon bei Raumtemperatur reagiert.^[13] Auch das durch Reduktion von $GeCl_4$ mit Lithiumnaphthalid entstehende braune, amorphe Germanium verhält sich nicht wie das orangefarbene Produkt. Die Direktsynthese aus dem geeigneten aktivierte Germanium ermöglicht somit eine schnelle, milde und selektive Herstellung von organisch funktionalisierten Dialkylgermanen in einem Schritt. Unter geeigneten Bedingungen wird die kinetische Hemmung der Reaktion aufgehoben, und die Exothermie der Direktsynthese kann kontrolliert genutzt werden.

Experimentelles

Die Synthesen werden unter einer Argonatmosphäre durchgeführt. Im Folgenden ist eine Direktsynthese mit dem aktivierte Element beschrieben: 232 mg $GeCl_2 \cdot$ Dioxan (1.0 mmol) wurden in 50 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit $Li[Et_3BH]$ (2.0 mL einer 1M Lösung in THF) zum Element reduziert. Das ausgefallene Element wurde mit 3 × je 50 mL THF gewaschen und mit 5 Äquivalenten des Alkylbromids versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h auf 130 °C erhitzt, wobei sich die orangefarbene

Suspension in eine farblose Lösung umwandelte. Das überschüssige Alkylbromid wurde durch Vakuumdestillation entfernt.

$(H_3COOC_2H_4)_2GeBr_2$: 1H -NMR (CD₃CN): $\delta = 2.08$ (t, $^3J(^1H, ^1H) = 7.2$ Hz, 4H), 2.64 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 7.2$ Hz, 4H), 3.58 (s, 6H); ^{13}C -NMR (CD₃CN): $\delta = 26.2, 30.3, 52.9, 175.5$; MS(EI): m/z (%): 377 (9) [$M^+ - (MeO)$], 327 (85) [$M^+ - Br$], 321 (100) [MeOOCC₂H₄GeBr₂⁺]; Ausbeute: 82 %, farbloses Öl.

$(H_3COOC_4H_8)_2GeBr_2$: 1H -NMR (CD₃CN): $\delta = 1.65$ (m, 8H), 1.83 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 6.9$ Hz, 4H), 2.34 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 6.9$ Hz, 4H), 3.61 (s, 6H); ^{13}C -NMR (CD₃CN): $\delta = 24.5, 27.4, 28.2, 33.9, 52.0, 174.5$; MS(EI): m/z (%): 431 (7) [$M^+ - (MeO)$], 383 (16) [$M^+ - Br$], 349 (56) [MeOOCC₄H₈GeBr₂⁺], 115 (100) [MeOOCC₄H₈⁺]; Ausbeute: 84 %, farbloses Öl.

$(NCC_2H_4)_2GeBr_2$: 1H -NMR (CD₃CN): $\delta = 2.20$ (t, $^3J(^1H, ^1H) = 8.1$ Hz, 4H), 2.73 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 8.1$ Hz, 4H); ^{13}C -NMR (CD₃CN): $\delta = 13.7, 23.2, 120.4$; MS(EI): m/z (%): 342 (3) [M^+], 288 (100) [NCC₂H₄GeBr₂⁺], 153 (49) [GeBr⁺]; Ausbeute: 94 %, farbloser Feststoff.

$(NCC_3H_6)_2GeBr_2$: 1H -NMR (CD₃CN): $\delta = 1.86$ (m, 8H), 2.45 (m, 4H); ^{13}C -NMR (CD₃CN): $\delta = 19.1, 21.4, 26.6, 120.2$; MS(EI): m/z (%): 369 (1) [M^+], 342 (3) [$M^+ - (CN)$], 302 (100) [NCC₃H₆GeBr₂⁺], 289 (52) [NCC₃H₆⁺GeBr⁺]; Ausbeute: 85 %, farbloser Feststoff.

$(ClC_4H_8)_2GeBr_2$: 1H -NMR (CD₃CN): $\delta = 1.92 - 2.04$ (m, 8H), 2.05 – 2.11 (m, 4H), 3.64 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 6.7$ Hz, 4H); ^{13}C -NMR (CD₃CN): $\delta = 26.4, 36.9, 40.8, 45.2$; MS(EI): m/z (%): 381 (3) [$M^+ - Cl$], 325 (25) [ClC₄H₈GeBr₂⁺], 289 (23) [C₄H₈GeBr₂⁺], 243 (10) [ClC₄H₈GeBr⁺], 55 (100) [C₄H₇⁺]; Ausbeute: 84 %, farbloses Öl.

In eingegangen am 20. Juli 2001,
veränderte Fassung am 15. November 2001 [Z17547]

- [1] E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 963; E. G. Rochow, US Patent 2380995, **1945**; E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1729.
- [2] R. Müller, DE-B C57411, **1942**.
- [3] K. Mochida, S. Nagano, H. Kawata, M. Wakasa, H. Hayashi, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 75; K. Mochida, S. Nagano, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 289; N. Ryoichi, K. Shinichi, M. Hiroaki (Osaka Gas Co.), JP 07316305-A, **1995** (*Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 233487H); M. Kunio, S. Masakatsu (Ricoh KK), JP 04164924-A, **1992** (*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 192585Y).
- [4] M. Okano, K. Takeda, T. Toriumi, H. Hamano, *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 659; M. Okano, T. Toriumi, H. Hamano, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 3475; S. Kashimura, M. Ishifune, N. Yamashita, H.-B. Bu, M. Takebayashi, S. Kitajima, D. Yoshiwara, Y. Kataoka, R. Nishida, S. Kawasaki, H. Murase, T. Shono, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6615.
- [5] J. J. Zuckerman, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1964**, *6*, 383; E. G. Rochow, *J. Chem. Educ.* **1966**, *43*, 58; H. Schmidbauer, J. Rott, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 285.
- [6] H. Bönnemann, W. Brijoux, T. Joussen, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 273; H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, R. Fretzen, T. Joussen, R. Koppler, B. Korall, P. Neiteler, J. Richter, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 129; H. Bönnemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. S. Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 143; H. Bönnemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455.
- [7] Elementaranalyse (%): Ge*: Ge 89.69, Cl 5.19, H 2.28, C 2.84.
- [8] *Handbook of Chemistry and Physics*, 64. Auflage, CRC, Boca Raton, **1983**, S. B-94.
- [9] C. F. O. Graeff, M. Stutzmann, K. Eberhardt, *Philos. Mag. B* **1994**, *69*, 387.
- [10] Temperversuche zeigen für aktiviertes Germanium, das bei 400 °C getempert wurde, einsetzende Keimbildung bei einem hohen Grad an Amorphie. Aktiviertes Germanium, das bei 550 °C getempert wurde, zeigt eine vollständige Kristallisation.
- [11] P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2390; P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2117.
- [12] U. Deschler, P. Kleinschmitt, P. Panster, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 236; B. C. Abele (Wacker Chemie GmbH), DE 10014444-C1, **2001** (*Chem. Abstr.* **2001**, *134*, 207969D).
- [13] H. Kagoshima, Y. Hashimoto, D. Ogura, K. Saigo, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 691.