

Stabil und kristallin: Struktur und ESR-Spektren eines Triarylgermylradikals**

Christian Drost,* Jan Griebel, Reinhard Kirmse, Peter Lönnecke und Joachim Reinhold

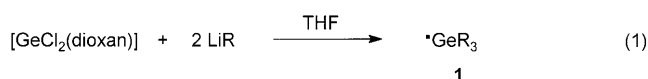
Professor Michael F. Lappert zum 80. Geburtstag gewidmet

Das Interesse an der Chemie stabiler und in Substanz isolierbarer Radikale der schwereren Elemente der Gruppe 14 Germanium, Zinn und Blei ist nach wie vor ungebrochen.^[1] Seit der Entdeckung persistenter Vertreter dieser Verbindungsklasse vor gut 30 Jahren^[2] wurde eine Reihe von Germanium- und Zinnradikalen mit Aryl-,^[3] Alkyl-^[4] oder Amidliganden^[5] mit Halbwertszeiten von einigen Minuten bis zu Jahren nachgewiesen und ESR-spektroskopisch untersucht. Derartige Verbindungen wurden sowohl durch UV-Bestrahlung von Lösungen stabiler niedervalenter Edukte als auch durch die Abspaltung von Wasserstoff aus Metallanen oder die Reduktion geeigneter Halogenderivate erzeugt. Obgleich diese persistenten Radikale in Lösung unzweifelhaft nachgewiesen werden konnten, ist es über Jahrzehnte nicht gelungen, sie auch in Substanz zu isolieren.

Erst in den letzten Jahren wurden die ersten bemerkenswert stabilen Germanium-, Zinn- und Bleiradikale synthetisiert, darunter das mehrkernige cyclische Trigermylradikal $[\text{Ge}(\text{2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3$,^[6a] die Radikalspezies $\text{MAr}^*\text{GeGeAr}^*$ und $\text{M}_2\text{Ar}^*\text{GeGeAr}^*$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$; $\text{Ar}^* = \text{Terphenyl}$),^[6b] die einkernigen Trisilylgermyl- und -stannyllradikale $\cdot\text{M}(\text{SiMe}_t\text{Bu}_2)_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$)^[7a,b] sowie das einkernige Plumbylradikal $\cdot\text{Pb}[(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et})_3]$.^[7c] Während die ersten Radikale durch Reduktion der entsprechenden heteroleptischen Terphenylgermanium(II)-chloride gewonnen werden konnten, gelang die Synthese der persilylierten Germanium- und Zinnradikale durch Oxidation der in situ erzeugten Natrium(trisilylmetallate) $\text{NaM}(\text{SiMe}_t\text{Bu}_2)_3$ mit $[\text{MCl}_2(\text{dioxan})]$; letztere Verbindung fungiert hierbei sowohl als Oxidationsreagens als auch als Edukt für die Metallatbildung mit $\text{Na-SiMe}_t\text{Bu}_2$. Das Plumbylradikal wurde auf ähnliche Art – jedoch mit $\text{Pb}(\text{2,6-}t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2$ zur effizienten Oxidation von Kalium(trisilylplumbanid) – erhalten.^[7c] Während die Ergebnisse der ESR-Untersuchungen bisher beschriebener persistenter Germyl- und Stannyllradikale auf eine mehr oder weniger ausgeprägte pyramidale Anordnung der Liganden

am Metallatom hinweisen,^[1] belegen die strukturanalytischen und ESR-spektroskopischen Untersuchungen der persilylierten Radikalspezies $\cdot\text{M}(\text{SiMe}_t\text{Bu}_2)_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) eine sowohl in Lösung als auch im Festkörper planare Geometrie um das Zentralatom M.^[7a,b]

Wir berichten nun über die Isolierung, die Charakterisierung und die Optimierung der Synthese des ersten stabilen Triarylgermylradikals, das zudem im Festkörper eine nahezu planare Geometrie um das Germaniumatom aufweist. Im Zuge unserer Untersuchungen zu gemischtvalenten Verbindungen von schweren Elementen der Gruppe 14^[8] erhielten wir in der Reaktion der Aryllithiumverbindung $\text{Li}\{3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{-2,6-(EtO)}_2\text{C}_6\text{H}\}$ (LiR) mit $[\text{GeCl}_2(\text{dioxan})]$ im Verhältnis 2:1 in geringer Ausbeute (9%) als einzige kristalline Verbindung das Germylradikal $\cdot\text{GeR}_3$ (**1**) [GI (1)]. Leuchtend orangefar-



bene Kristalle des thermisch bemerkenswert stabilen und thermochromen Radikals **1** wurden aus *n*-Hexan erhalten; **1** zersetzt sich in einer Stickstoffatmosphäre spontan ab 200 °C unter rascher Entfärbung nach vorausgehender Farbtintensivierung zu Dunkelrot.

Die Molekülstruktur des Radikals **1** ist in Abbildung 1 wiedergegeben.^[9] Sie ähnelt den Strukturen der schon länger charakterisierten Triarylmethylanaloge mit einer propellerartigen Anordnung der Arylsubstituenten.^[10] Die drei Arylsubstituenten sind mit nur geringer Abweichung der $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ge1-C}_{\text{ipso}}$ -Winkel von 120° strahlenförmig um das Germaniumatom angeordnet. Die Torsionswinkel zwischen der Ebene jedes Arylrings und der $(\text{C}_{\text{ipso}})_3$ -Referenzebene betragen 30.23(13)° für C1, 27.19(17)° für C19 und 26.81(18)° für C37. Die Geometrie am Germaniumatom ist nahezu planar (Winkelsumme: 359.47°): Seine Entfernung von der $(\text{C}_{\text{ipso}})_3$ -Referenzebene beträgt nur 0.082(2) Å. Die $\text{Ge-C}_{\text{ipso}}$ -Abstände [C1: 1.943(3); C19: 1.946(4); C37: 1.927(4) Å] sind nur geringfügig kürzer als die entsprechenden Abstände im Hexaphenyldigerman [Mittelwert: 1.96(1) Å].^[11]

Weiterhin wurde **1** bei 295 und 130 K ESR-spektroskopisch untersucht. Im Raumtemperatur-X-Band-ESR-Spektrum in *n*-Hexan tritt eine zentrale Linie (durch Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den $I = 0$ -Ge-Isotopen verursacht) auf, die von einem nicht symmetrisch angeordneten Hyperfeinstruktur(hfs)-Dezett geringer Intensität flankiert ist (Wechselwirkung mit dem $I = 9/2$ -⁷³Ge-Kern,

[*] Dr. C. Drost, J. Griebel, Prof. Dr. R. Kirmse, Dr. P. Lönnecke
Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig
Johannisallee 29, 04103 Leipzig (Deutschland)
Fax: (+49) 341-973-6199
E-Mail: cdrost@rz.uni-leipzig.de

Prof. Dr. J. Reinhold
Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische
Chemie der Universität Leipzig
Linnestraße 2, 04103 Leipzig (Deutschland)
Fax: (+49) 341-973-6399

[**] C.D. dankt der Sogem Deutschland GmbH für Germaniumtetrachlorid und Prof. E. Hey-Hawkins für Unterstützung.

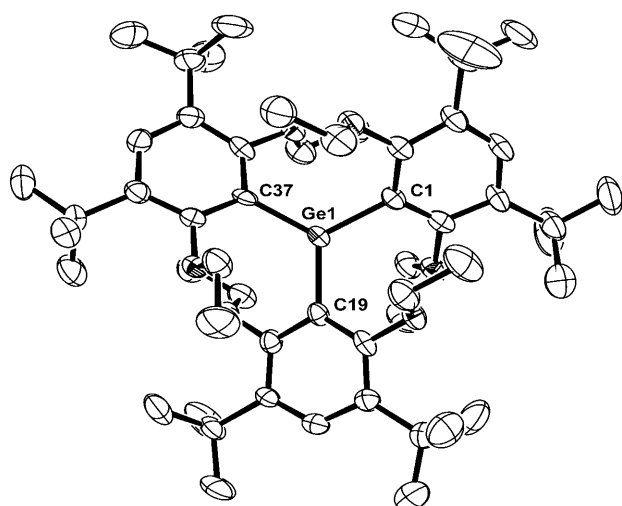


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (thermische Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit, ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-C1 1.943(3), Ge1-C19 1.946(4), Ge1-C37 1.927(4), C1-Ge1-C19 119.36(15), C1-Ge1-C37 119.69(14), C19-Ge1-C37 120.42(13).

natürliche Häufigkeit 7.8%). Wegen der geringen natürlichen Häufigkeit hat eine ^{73}Ge -hfs-Linie nur etwa 0.8% der Intensität der zentralen Linie. Durch Spektrensimulation wurden die Werte $g_0 = (2.0095 \pm 0.0010)$ und $a_0^{\text{Ge}} = (6.13 \pm 0.10)$ mT bestimmt. Auch in sehr verdünnten Lösungen (ca. 10^{-5} M) konnten weder Hyperfeinstrukturen durch die an das Ge-Atom direkt gebundenen $^{13}\text{C}_{\text{ipso}}$ -Atome noch ^1H -hfs-Kopplungen mit den H_{para} -Atomen der Arylgruppen beobachtet werden; die beobachtete minimale Linienbreite betrug $\Delta B_{\text{pp}} \approx 0.38$ mT. Das experimentelle und das simulierte X-Band-Spektrum einer gefrorenen Lösung von **1** bei 130 K ist in Abbildung 2 gezeigt. Es ist axialsymmetrisch mit $g_{\parallel} = 2.004$, $g_{\perp} = 2.012$ ($g_i = \pm 0.001$), $A_{\parallel}^{\text{Ge}} = 8.07$ und $A_{\perp}^{\text{Ge}} = 4.39$ mT ($A_i = \pm 0.10$ mT).

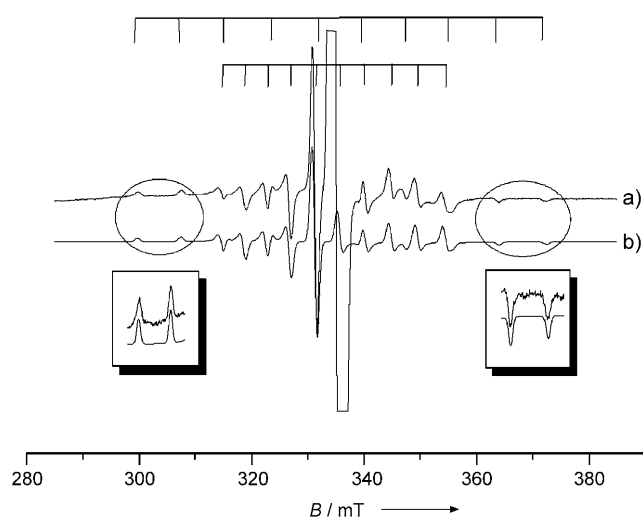


Abbildung 2. Experimentelles (a) und simuliertes (b) X-Band-ESR-Spektrum von **1** in *n*-Hexan, $T = 130$ K.

Die für **1** in Lösung erhaltenen ESR-Parameter zeigen eine gute Übereinstimmung mit entsprechenden Daten für weitere, nur in Lösung untersuchte Triarylgermylradikale^[1,12] und stützen das Vorliegen einer pyramidalen Struktur von **1**. Um diese Annahme sowie die Spindichteverteilung in Verbindung **1** zu untersuchen, wurden DFT-MO-Rechnungen unter Geometrieoptimierung mit der 2,6-Dimethoxyphenylgruppe als Modells substituent durchgeführt.

Die experimentell erhaltenen und berechneten ^{73}Ge -hfs-Kopplungen – für eine planare und eine pyramidale $\text{Ge}(\text{C}_{\text{aryl}})_3$ -Einheit (Energiminimum durch Geometrieoptimierung) – sind in Tabelle 1 aufgeführt. Weiterhin sind die aus

Tabelle 1: Experimentelle^[a] und berechnete^[b] ^{73}Ge -Hyperfeinkopplungen (in mT) für **1** und Spindichten der Ge-s-, -p- und -d-Orbitale.

	Experiment	Rechnung	
		planar	pyramidal
A_{\parallel}	8.07	4.23	8.75
A_{\perp}	4.39	1.06	5.75
$2A_{\text{dip}}$	2.45	2.11	2.00
$\langle A_{\text{av}} \rangle$	5.62	2.12	6.75
$a_0^{\text{[c]}}$	6.13	–	–
s-Dichte	0.068	0.009	0.057
p-Dichte	0.718	0.760	0.673
d-Dichte	–	0.033	0.044
Gesamtdichte	0.786	0.802	0.774

[a] Gemessen in *n*-Hexan; ± 0.10 mT. [b] Berechnet für den 2,6-Dimethoxyphenylsubstituenten. [c] Erhalten aus dem ESR-Spektrum in Lösung.

den experimentellen Daten mit dem MORTON/PRESTON-Formalismus^[13] berechneten s- und p-Spindichten des Germaniumatoms angegeben. Aus diesen Daten lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

- Die isotrope ^{73}Ge -hfs-Kopplung ist offensichtlich der Schlüsselfaktor für die Bestimmung der Struktur von **1** in Lösung, und hier besteht eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten und den berechneten Werten nur für die pyramidale $\text{Ge}(\text{C}_{\text{aryl}})_3$ -Struktur.
- Der DFT-optimierte $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ge-C}_{\text{ipso}}$ -Winkel der pyramidalen Struktur beträgt 116.5° , die Abweichung von der $\text{Ge}(\text{C}_{\text{aryl}})_3$ -Ebene und der berechnete Torsionswinkel belaufen sich auf ca. 11 bzw. ca. 34° (Röntgenkristallstrukturanalyse: 28.1°). Die Bildung der pyramidalen Struktur ist gegenüber der der planaren Struktur mit 8.5 kJ mol^{-1} energetisch bevorzugt.
- Der berechnete dipolare Anteil des ^{73}Ge -hfs-Tensors ($2A_{\text{dip}}$) wird durch die Geometrie der $\text{Ge}(\text{C}_{\text{aryl}})_3$ -Einheit nicht signifikant beeinflusst, weshalb er als Kriterium wenig geeignet erscheint.

Die Bildung des Radikals **1** bei der Umsetzung von $\text{Li}\{3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{-2,6-(EtO)}_2\text{C}_6\text{H}\}$ mit $[\text{GeCl}_2(\text{dioxan})]$ [Gl. (1)] war unerwartet.^[14] Im Gegensatz zu dieser Reaktion, bei der kein Ge^{II} -Derivat isoliert wurde, führt die Reaktion der Grignard-Verbindung $\text{BrMg}\{3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{-2,6-(EtO)}_2\text{C}_6\text{H}\}$ mit $[\text{GeCl}_2(\text{dioxan})]$ in 85% Ausbeute zu einem kristallinen Digermen, $[\text{Ge}\{3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{-2,6-(EtO)}_2\text{C}_6\text{H}\}_2]$ (**2**).^[15] Eine In-situ-Bildung des Lithiumgermanats $[\text{LiGe}\{3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{-2,6-(EtO)}_2\text{C}_6\text{H}\}_3]$ als

Schlüsselverbindung in der Synthese von **1** – in Analogie zum Mechanismus der $\text{Ge}(\text{SiMe}_2\text{Bu}_2)_3$ -Bildung^[7a] – scheint unwahrscheinlich, da das Lithiumgermanat aus dem Digermen **2** und $\text{Li}\{3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}2,6\text{-(EtO)}_2\text{C}_6\text{H}\}$ nicht erhalten werden konnte und auch entsprechende Reaktionslösungen keine ESR-Signale lieferten. Dagegen gelang es, das Radikal **1** in 62% Ausbeute durch Umsetzung des Digermens **2** zunächst mit $[\text{GeCl}_2(\text{dioxan})]$ und anschließend mit $\text{Li}\{3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}2,6\text{-(EtO)}_2\text{C}_6\text{H}\}$ zu gewinnen (siehe *Experimentelles*). Das in der Reaktion von **2** mit $[\text{GeCl}_2(\text{dioxan})]$ auftretende Zwischenprodukt konnte jedoch bisher auch durch Abfangreaktionen nicht identifiziert werden und ist – wie die Aufklärung des Mechanismus der Bildung von **1** – Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Uns gelang die Synthese und Isolierung des ersten kristallinen Triarylgermylradikals **1**. Die Verbindung konnte durch Röntgenkristallstrukturanalyse und temperaturabhängige ESR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die dabei erhaltenen Befunde sprechen für eine planare Struktur von **1** im Festkörper und für eine pyramidale Struktur in Lösung. Darüber hinaus belegen die DFT-Rechnungen, dass die pyramidale Struktur energetisch leicht begünstigt ist.

Experimentelles

Optimierte Synthese von **1**: $[\text{GeCl}_2(\text{dioxan})]$ (0.07 g, 0.30 mmol) wurde bei 0°C in kleinen Portionen zu einer Lösung von **2** (0.190 g, 0.15 mmol) in THF (20 mL) gegeben. Die schwachgelbe Reaktionsmischung wurde etwa 2 min bei 0°C gerührt und anschließend mit einer Lösung von $\text{Li}\{3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}2,6\text{-(EtO)}_2\text{C}_6\text{H}\}$ (0.176 g, 0.62 mmol) [aus 1-Br-3,5-*t*Bu₂-2,6-(EtO)₂C₆H und *n*BuLi (2.5 M in *n*-Hexan) bei –20°C in Et₂O; Abkondensieren des Lösungsmittels und Waschen des Rückstands mit *n*-Hexan] in 10 mL THF versetzt. Die Lösung wurde 10 h gerührt, und nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile wurde der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Nach Filtration und Konzentration dieser *n*-Hexan-Lösung wurden nach 12 h bei Raumtemperatur und zusätzlichen 12 h bei –30°C 0.17 g leuchtend orangefarbene Kristalle von **1** isoliert (62%). Charakterisierung: Zers. (N₂, Kapillare): 201°C; Elementaranalyse (%) ber. für C₅₄H₈₇O₆Ge: C 71.70, H 9.70, O 10.60; exp.: C 72.2, H 9.8, O 11.3. EI-MS: *m/z* (%): 905 (53) $[M]^+$, 876 (100) $[M-\text{Et}]^+$, 627 (100) $[M-\text{R}]^+$. UV-Vis (*n*-Hexan): λ_{max} (ε): 274 (24430), 353 (43200), 464 nm (9500).

Synthese von **2**: Eine Lösung von $[\text{GeCl}_2(\text{dioxan})]$ (0.70 g, 3.02 mmol) in THF (5 mL) wurde tropfenweise zu einer gekühlten (–78°C) Lösung der Grignard-Verbindung $\text{BrMg}\{3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}2,6\text{-(EtO)}_2\text{C}_6\text{H}\}$ [aus 1-Br-3,5-*t*Bu₂-2,6-(EtO)₂C₆H (2.2 g, 6.16 mmol) und Mg-Späne (0.5 g, 20.75 mmol)] in 40 mL THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile wurde der Rückstand in heißem *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Konzentration des Filtrats bis zur beginnenden Kristallisation und anschließende Lagerung bei Raumtemperatur ergaben 1.61 g gelbes **2** (85%). Charakterisierung: Schmp. (N₂, Kapillare): 171°C; Elementaranalyse (%) ber. für C₃₆H₅₈O₄Ge: C 68.91, H 9.32, O 10.20; exp.: C 68.78, H 9.13, O 10.33; NMR (C₆D₆, TMS, 300 K): ¹H (400 MHz): δ = 1.31 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H, OCH₂Me), 1.41 (s, 18H, *t*Bu), 4.14 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H, OCH₂Me), 7.23 ppm (s, 1H, Aryl); ¹³C{¹H} (100.6 MHz): δ = 15.03 (CH₂Me), 31.0 (CMe₃), 34.6 (CMe₃), 71.9 (CH₂Me₃), 125.7, 134.2, 143.8, 160.0 ppm (Aryl); EI-MS: *m/z* (%): 628 (100) $[M]^+$, 613 $[M-\text{Me}]^+$.

Die ESR-Spektren von **1** wurden in *n*-Hexan (Konzentration < 10^{–3} M) bei *T* = 295 und 130 K mit einem BRUKER-ESP-300-E-Spektrometer aufgenommen. Die Simulationen der erhaltenen Spektren wurden mit dem Programmpaket XSophe durchgeführt.^[16]

Für die DFT-Rechnungen wurde das Gaussian03-Programmpaket^[17] mit dem B3LYP-Funktional^[18,19] und dem Standard-6-31g(d)-Basissatz verwendet.^[20]

Eingegangen am 31. Oktober 2008,
veränderte Fassung am 3. Januar 2009
Online veröffentlicht am 4. Februar 2009

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · EPR-Spektroskopie · Germanium · Radikale · Strukturaufklärung

- [1] Übersichtsartikel: a) V. Ya Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 128; b) J. Iley in *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1995**; Kap. 5; c) P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 789.
- [2] a) P. J. Davidson, A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 829; b) J. D. Cotton, C. S. Cundy, D. H. Harris, A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 651; c) H. Sakurai, K. Mochida, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 925.
- [3] a) M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, P. Riley, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 202, 5; b) H. Sakurai, H. Umino, H. Sugiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6837; c) A. F. El-Faragy, M. Lehnig, W. P. Neumann, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2783; d) M. A. Della Bona, M. C. Cassani, J. M. Keates, G. A. Lawless, M. F. Lappert, M. Stürmann, M. Weidenbruch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1187.
- [4] a) A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *Dalton Trans.* **1976**, 2369; b) M. Lehnig, H. U. Buschhaus, W. P. Neumann, T. Apoussidis, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1980**, 89, 907; c) K. Mochida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 796; d) M. Lehnig, W. P. Neumann, E. Wallis, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333, 17.
- [5] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2004.
- [6] a) M. M. Olmstead, L. Pu, R. S. Simons, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1997**, 1595; b) L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11626.
- [7] a) A. Sekiguchi, T. Fukawa, M. Nakamoto, V. Ya Lee, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9865; b) A. Sekiguchi, T. Fukawa, V. Ya Lee, M. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9250; c) C. Förster, K. W. Klinkhammer, B. Tumanskii, H.-J. Krüger, H. Kelm, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1156.
- [8] C. Drost, M. Hildebrand, P. Lönnecke, *Main Group Met. Chem.* **2002**, 25, 93.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **1**: C₅₄H₈₇GeO₆, *M_r* = 904.83, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*: *a* = 14.9264(10), *b* = 16.7882(11), *c* = 43.273(5) Å, α = β = γ = 90°, *V* = 10843.7(15) Å³, *Z* = 8, μ(*M_oKα*) = 0.71073 Å^{–1}, μ = 0.609 mm^{–1}. Datensammlung bei 213(2) K, Stoe-IPDS-Imaging-Plate-Diffraktometer; 30458 gemessene Reflexe, davon 6937 unabhängig (*R_{int}* = 0.1201). Strukturlösung mit Direkten Methoden; alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen. *R₁* [*I* > 2σ(*I*)] = 0.0472, *wR₂* = 0.0900; *R* (alle Daten): *R₁* = 0.0900, *wR₂* = 0.0969. CCDC 264413 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [10] a) B. Kahr, D. Van Engen, P. Gopalan, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 729; b) B. Kahr, J. E. Jackson, D. L. Ward, S.-H. Jang, J. F. Blount, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1992**, 48, 324; c) O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles,

- S. Olivella, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5608; d) M. Ballester, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 380; e) V. M. Domingo, X. Burdons, E. Brillas, J. Carilla, J. Rius, X. Torrelles, L. Juliá, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6847.
- [11] M. Dräger, L. Ross, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *460*, 207.
- [12] a) M. Geoffroy, L. Ginet, E. A. C. Lucken, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *38*, 321; b) H. Sakurai, K. Mochida, M. Kira, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *124*, 235; c) V. Ya Lee, A. Sekiguchi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1209.
- [13] J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Magn. Reson.* **1978**, *30*, 577.
- [14] Die Bildung von Ge-Radikalen bei der Umsetzung von Organolithiumverbindungen mit Germanium(II)-halogeniden wurde bereits beschrieben: Ein Trialkylgermaniumradikal wurde von Lappert et al. aus $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ und GeI_2 erhalten und in Lösung nachgewiesen; siehe Lit. [4a].
- [15] Die Diskussion der Molekülstruktur von **2** ist Teil einer weiteren Veröffentlichung.
- [16] BRUKER Analytik GmbH, XSophe Computer Simulation Software, Version 1.0, **1999**.
- [17] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [18] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [19] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [20] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. Pople, *Ab-initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.