

# Erzeugung und Nachweis des Germaethens

## $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>1)</sup>

Nils Wiberg\* und Chung-Kyun Kim

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

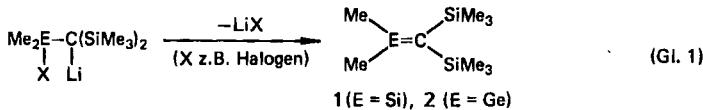
Eingegangen am 6. Mai 1986

Bromgermyldisilylmethane ( $\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}$  (3–13) entstehen durch Reaktion von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{PhGe})\text{CBr}$  (14) mit Brom (X = Br) sowie durch Reaktion von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{BrGe})\text{CBr}$  (3) mit AgX (X = F,  $\text{Ph}_2\text{PO}_n$ ) oder MX (M = H, Li, Na; X = OR, SR, R). Lithiumorganyle RLi verwandeln 3–11 (X = Hal, OR, SR,  $\text{Ph}_2\text{PO}_n$ ) bei tiefen Temperaturen unter Br/Li-Austausch in protolysierbare, thermolabile Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLi}$  und unter X/R-Austausch in  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{RGe})\text{CBr}$ . Der thermische Zerfall von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLi}$  führt in Diethylether bei –110 bis 100°C unter LiX-Eliminierung zum 1,3-Digermacyclobutan [ $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ]<sub>2</sub> (24). Reaktives Zwischenprodukt ist das Germaethen  $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (2), dessen intermediäre Existenz auf chemischem Wege durch Abfangen von 2 mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien wahrscheinlich gemacht werden konnte (Bildung eines [2 + 4]-Cycloaddukts sowie eines En-Reaktionsprodukts).

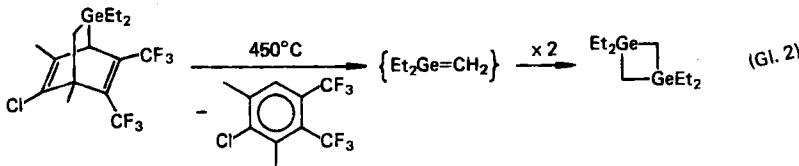
### Generation and Evidence of the Germaethene $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>1)</sup>

Bromogermyldisilylmethanes ( $\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}$  (3–13) are formed as a result of the reaction of  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{PhGe})\text{CBr}$  (14) with bromine (X = Br) and also through the reaction of  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{BrGe})\text{CBr}$  (3) with AgX (X = F,  $\text{Ph}_2\text{PO}_n$ ) or MX (M = H, Li, Na; X = OR, SR, R). Lithium organyls RLi convert 3–11 (X = Hal, OR, SR,  $\text{Ph}_2\text{PO}_n$ ) at low temperatures by Br/Li exchange into protolysable, thermolabile compounds  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLi}$ , and by X/R exchange into  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{RGe})\text{CBr}$ . Thermal decomposition of  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLi}$  in diethyl ether at –110 to 100°C leads under LiX elimination to 1,3-digermacyclobutane [ $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ]<sub>2</sub> (24). The reactive intermediate is the germaethene  $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (2), the intermediate existence of which has been established through chemical means by trapping 2 with 2,3-dimethyl-1,3-butadiene (formation of a [2 + 4] cycloadduct as well as an ene-reaction product).

Der vor einigen Jahren von uns aufgefundene einfache Zugang (Gl. 1) zum thermolabilen Silaethen 1<sup>2–4)</sup> regte dazu an, in entsprechender Weise durch „thermische Salzeliminierung“ das Germaethen 2 in Freiheit zu setzen. Tatsächlich lässt sich 2, wie in dieser und einer nachstehenden Veröffentlichung demonstriert sei<sup>5)</sup>, gemäß Gl. 1 erzeugen<sup>6)</sup>.



Die Bildung eines sich rasch dimerisierenden Germaethens als reaktives Zwischenprodukt der Gasphasenpyrolyse (Gl. 2) konnte erstmals 1973 durch *Barton* et al. wahrscheinlich gemacht werden<sup>7)</sup>.

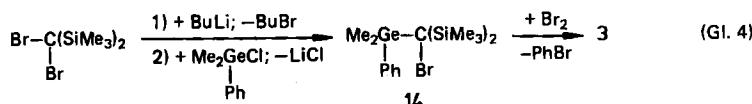
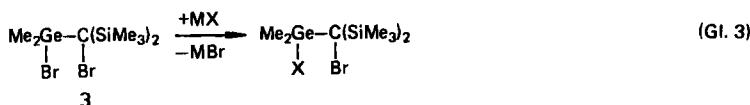


Weitere, inzwischen aufgefundene Möglichkeiten der Erzeugung von Germaethenen umfassen die Thermolyse (400 °C) oder Photolyse von  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$  bzw. die Umsetzung geeigneter Diazomethan-Derivate mit Germylenen  $\text{GeX}_2$ <sup>8)</sup>. Wegen der drastischen Darstellungsbedingungen (hohe Temperatur, Photonen, reaktive Partner) entstehen die kurzlebigen Germaethene, deren intermediäre Existenz aus Reaktionen mit geeigneten Afsangreagienzen (Alkoholen, 1,3-Dienen) gefolgt wurde<sup>8)</sup>, neben unerwünschten Produkten. Die oben diskutierte thermische Salzeliminierung ( $\text{GeX}-\text{CM} \rightarrow \text{Ge}=\text{C} + \text{MX}$ ; vgl. hierzu auch Lit.<sup>2,6,9)</sup>) führt demgegenüber unter sehr milden Bedingungen (s. unten) zu Germaethenen<sup>6)</sup> und ermöglichte inzwischen auch die Erzeugung eines Germabenzols als reaktive Zwischenstufe<sup>10)</sup>.

Die zur Erzeugung von **2** nach Gl. 1 benötigten Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{Cl}$  lassen sich mit Vorteil aus bromierten Vorstufen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}$  durch Reaktion mit Lithiumorganylen gewinnen. Die betreffenden germaniumfunktionellen Germyledisilylbrommethane, über deren Darstellung zunächst berichtet wird, stellen somit wichtige Zwischenprodukte auf dem Wege zum Germaethen **2** dar.

#### Darstellung und Charakterisierung einiger Brommethane $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}$

Verbindungen des Typs  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}$  entstehen gemäß Gl. 3 leicht aus der Dibromverbindung **3** nach der „Silbersalzmethode“<sup>11a,12)</sup> ( $\text{M} = \text{Ag}$ ;  $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Ph}_2\text{PO}_2$ ; vgl. Tab. 1). Darüber hinaus lässt sich das germaniumgebundene Brom in bekannter Weise<sup>11b)</sup> auch durch Reaktion von **3** mit Alkalimetallsalzen ( $\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$  und  $\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}, \text{OtBu}, \text{SPh}, \text{Bu}, \text{Ph}$  in Gl. 3; vgl. Tab. 1) oder mit Säuren ( $\text{M} = \text{H}$  und  $\text{X} = \text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{OC}_6\text{F}_5$  in Gl. 3; vgl. Tab. 1) in Anwesenheit von Triethylamin als Fänger für den entstehenden Bromwasserstoff gegen  $\text{X}$  austauschen. Die Verbindung **3** ist ihrerseits nach Gl. 4 zugänglich.



3 lässt sich nicht direkt aus  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$  durch Reaktion zunächst mit  $\text{RLi} \rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLIBr}$ , dann mit  $\text{Me}_2\text{GeBr}_2$  gewinnen, da gebildetes 3 mit noch nicht umgesetztem  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLIBr}$  unter Li/Br-Austausch reagiert und entstehendes  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{BrGe})\text{CLI}$  unter Li/Br-Eliminierung zerfallen kann (vgl. hierzu Lit.<sup>9)</sup>).

In Tab. 1 sind die von uns synthetisierten Brommethane  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}$  zusammen mit der Darstellung sowie einigen Verbindungskenndaten aufgeführt. Es handelt sich um farblose (3–6, 9–14) oder blaßgelbe (7, 8), kristalline (3, 4, 7, 14) oder flüssige (5, 6, 9–11, 13), in organischen Medien gut lösliche Verbindungen, die unter Normalbedingungen thermisch und gegen Luft stabil sind, aber im Falle von 3–13 mehr oder weniger leicht hydrolysieren.

Tab. 1. Darstellung sowie Kenndaten einiger Verbindungen des Typs  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CY}$

Nr.	Verb.	X	Y	Darst. (Ausb. (%))	Smp. [°C] (Sdp./HV)	$^1\text{H-NMR}^a)$		X	Y
						$\text{Me}_3\text{Si}$	$\text{Me}_2\text{Ge}$		
3	Br	Br	Br	1/4 + $\text{Br}_2$ (88)	191 (120)	E: 0.317 B: 0.271	1.034 0.841	–	–
4	F	Br	Br	3 + $\text{AgF}$ (62)	138 (50)	E: 0.257 <sup>b)</sup> T: 0.257 <sup>c)</sup>	0.700 <sup>b)</sup> 0.708 <sup>c)</sup>	–	–
5	OMe	Br	Br	3 + $\text{NaOMe}$ (78)	< RT (50)	E: 0.232 B: 0.262	0.553 0.471	3.434 3.363	–
6	OPh	Br	Br	3 + $\text{NaOPh}$ (92)	< RT (80)	E: 0.320 B: 0.292	0.674 0.670	m m	–
7	OR <sup>e)</sup>	Br	Br	3 + $\text{HOR}^e)$ (90)	59 (120)	E: 0.352 B: 0.333	0.746 0.664	m m	–
8	$\text{OC}_6\text{F}_5$	Br	Br	3 + $\text{HOC}_6\text{F}_5$ (84)	< RT (95)	E: 0.324 B: 0.271	0.740 <sup>f)</sup> 0.523 <sup>f)</sup>	–	–
9	SPh	Br	Br	3 + $\text{NaSPh}$ (84)	< RT (100)	E: 0.324 B: 0.349	0.520 0.539	m m	–
10	$\text{Ph}_2\text{PO}_4$	Br	Br	3 + $\text{AgO}_4\text{PPh}_2$ (100)	< RT	E: 0.236 T: 0.211	0.857 0.851	m m	–
11	$\text{Ph}_2\text{PO}_2$	Br	Br	3 + $\text{AgO}_2\text{PPh}_2$ (100)	< RT	E: 0.236 T: 0.241	0.802 0.800	m m	–
12	OBu	Br	Br	3 + $\text{NaOBu}$ (60 <sup>d)</sup> )	d)	E: 0.257	0.640	1.212	–
13	Bu	Br	Br	3 + 2 LiBu + $\text{Br}_2$ (80)	< RT (70)	E: 0.217 B: 0.192	0.341 0.311	g) h)	–
14	Ph	Br	Br	siehe Text (86)	< RT (100)	E: 0.092 B: 0.114	0.667 0.610	m m	–
15	OMe	H	Br	2/2 + $\text{HOMe}$ (100)	< RT (50)	E: 0.119 B: 0.162	0.414 0.358	3.339 3.358	-0.330 -0.360
16	OEt	H	Br	2/3 + $\text{HOEt}$ (79)	< RT (50)	E: 0.124 B: 0.171	0.303 0.367	g) i)	-0.347 -0.357

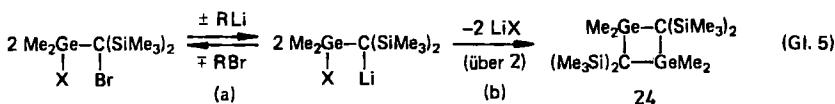
Tab. 1 (Fortsetzung)

Verb.			Darst.	Smp. [°C]	<sup>1</sup> H-NMR <sup>a)</sup>			
	Nr.	X	Y	(Ausb. [%])	(Sdp./HV)	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>2</sub> Ge	X
17	OPh	H	$\frac{2}{3}$ + HOPh (100)	< RT (60)	E: 0.187 B: 0.168	0.559 0.450	m m	-0.158 -0.189
18	Bu	H	$\frac{3}{2}$ + 2 LiBu + HOMe (80)	< RT (50)	E: 0.100 B: 0.136	0.238 0.263	g) h)	-0.654 -0.919
19	tBu	H	$\frac{3}{2}$ + 2 LitBu + HOMe (78)	< RT (40)	E: 0.127 B: 0.154	0.262 0.258	0.960 0.933	-0.550 -0.596
20	Ph	H	$\frac{1}{4}$ + LiBu + HOMe	< RT (60)	E: 0.076 B: 0.116	0.483 0.591	m m	-0.343 -0.343
21	CH <sub>2</sub> CN	H	$\frac{2}{3}$ + CH <sub>3</sub> CN (88)	< RT (90)	E: 0.138 T: 0.124	0.460 0.476	g) 1.592	-0.344 <sup>k)</sup> -0.377
22	OMe	Li	$\frac{5}{2}$ + LiBu	d)	E: -0.011	0.437	g)	-
23	OPh	Li	$\frac{7}{2}$ + LiBu	d)	E: 0.102	0.414	-	-

<sup>a)</sup> Solvenzien: E = Et<sub>2</sub>O, T = CCl<sub>4</sub>, B = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; Singulets, wenn nicht anders vermerkt. Aromatenmultipletts (m) im Bereich  $\delta = 7.0 - 7.7$ . – <sup>b)</sup> Dublett:  $J = 0.7$  und 5.9 Hz. – <sup>c)</sup> Dublett:  $J = 0.8$  und 6.8 Hz. – <sup>d)</sup> Nach 1 Woche noch 40% 3; 12 wurde nicht isoliert. – <sup>e)</sup> R =  $0.0' \text{-} \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ . – <sup>f)</sup> Triplet:  $J = 1.5$  Hz. – <sup>g)</sup> Verdeckt. – <sup>h)</sup> Multipletts um  $\delta = 0.95$  und 1.3. – <sup>i)</sup> 1.178 (t) und 3.457 (q). – <sup>j)</sup> IR (Nujol):  $\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2230 \text{ cm}^{-1}$ .

## Reaktivität der Brommethane $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}$ gegenüber lithiumorganischen Verbindungen

Die Brommethane  $(Me_3Si)_2(Me_2XGe)CBr$  (3–11) reagieren bei tiefen Temperaturen in Diethylether ähnlich wie die Brommethane  $(Me_3Si)_2(Me_2XSi)CBr$ <sup>3</sup> mit n-Butyl- oder Phenyllithium (weniger geeignet ist tBuLi, s. unten) unter *Br/Li-Austausch* [Gl. 5 (a)]. Es bilden sich farblose, leicht protolysierbare, unterschiedlich thermostabile Lithiumverbindungen  $(Me_3Si)_2(Me_2XGe)CLi$  (isoliert mit X = MeO (22), und PhO (23); Tab. 1), die beim Erwärmen der Reaktionslösungen mehr oder weniger rasch gemäß Gl. 5 (b) unter LiX-Eliminierung über das Germaethen 2 (s. unten) in dessen Dimeres 24 übergehen (Tab. 3).

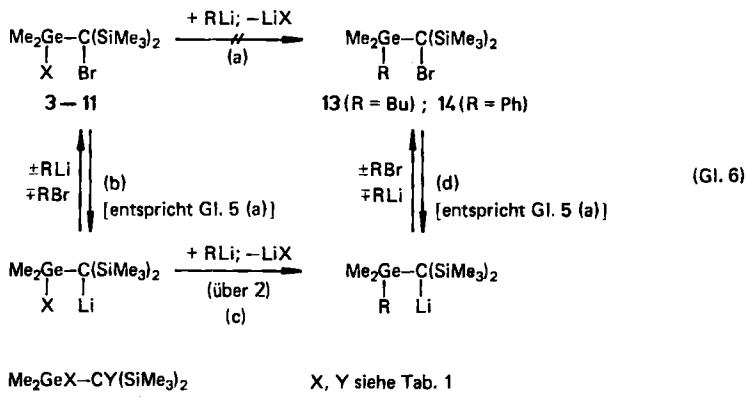


Die Geschwindigkeit des Br/Li-Austauschs ist sehr hoch und hängt u. a. vom eingesetzten Lithiumorganyl ab (vgl. hierzu Lit.<sup>13</sup>). So bildet sich etwa  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{FGe})\text{CLi}$  bei  $-110^\circ\text{C}$  nach einer Reaktionszeit von 30 min aus **4** und BuLi nur teilweise, aus **4** und PhLi vollständig (in letzterem Falle teilweise Lithiierung nach 10 min). Bezüglich der Abhängigkeit der Lithiierungsgeschwindigkeit vom Substituenten X in  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$  sowie vom Reaktionsmedium vgl. Lit.<sup>3</sup>.

Die sperrigen Lithiumverbindungen  $(Me_3Si)_2(Me_2XGe)ClLi$  sind vergleichsweise reaktionsfähig und werden etwa in  $Et_2O$ -Lösung von  $Bu_3B$  bis  $0^\circ C$  nicht butyliert; Abtrennung des

durch Umsetzung von 3–11 mit BuLi gebildeten Butylbromids ist deshalb nur im Falle der thermostabilen Lithiumverbindungen (X = OPh, OMe) notwendig [bezüglich der Bromierung der Lithiumverbindungen mit BuBr – Rückreaktion gemäß Gl. 5 (a) – vgl. weiter unten]. Rasch erfolgt demgegenüber die Protolyse von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLi}$  mit protonenaktiven Substanzen HZ unter Bildung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CH}$  und LiZ bzw. von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{ZGe})\text{CH}$  und LiX. So führt etwa die Methanolysen (HZ = HOMe) von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLi}$  (X = OMe, Bu, tBu, Ph) zu 15, 18, 19, 20 und die Alkoholysis von 23 mit Phenol oder Ethanol (HZ = HOPh, HOEt) zu 17 oder 16. Auch *tert*-Butylbromid und Acetonitril wirken gegenüber den beständigeren Lithiumverbindungen als Protonierungsmittel, z. B. 23 + tBuBr  $\rightarrow$  17 + LiBr +  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ; 23 + CH<sub>3</sub>CN  $\rightarrow$   $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{CN})\text{CH}$  (21) + LiBr.

Außer unter Br/Li-Substitution [Gl. 5 (a)] vermögen lithiumorganische Verbindungen RLi (z. B. BuLi, PhLi) mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}$  (3–11) analog wie mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$ <sup>3)</sup> zusätzlich unter X/R-Austausch (Gl. 6) zu reagieren (z. B. Bildung von 13, 14; Tab. 3). Der eigentliche Substitutionsschritt besteht hierbei allerdings nicht in einer assoziativ-aktivierten Verdrängung von  $\text{X}^\ominus$  durch  $\text{R}^\ominus$  am Germaniumatom der Brommethane 3–11 [S<sub>N</sub>2-Reaktion; vgl. Gl. 6 (a)], sondern in einer Substitution von  $\text{X}^\ominus$  durch  $\text{R}^\ominus$  am Germaniumatom der Lithiumverbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLi}$  [vgl. Gl. 6 (c)], die zudem auf dissoziativ-aktiviertem Wege (S<sub>N</sub>1-Reaktion) verläuft (die Bildung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLi}$  [Gl. 6 (b)] bzw. die Weiterreaktion von dessen Substitutionsprodukt  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{RGe})\text{CLi}$  [Gl. 6 (d)] wickelt sich analog Gl. 5 (a) ab).



Für den postulierten Mechanismus spricht insbesondere der Befund, daß bei der Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}$  mit RLi in Anwesenheit von Silylaziden  $\text{R}_3\text{SiN}_3$  als sehr guten „Fängern“ für das Germaethen 2 – anders als in deren Abwesenheit – keine X/R-Austauschprodukte entstehen, sondern ausschließlich [2 + 3]-Cycloaddukte der Azide mit 2. Somit muß der X/R-Austausch über freies Germaethen 2 verlaufen, das durch LiX-Eliminierung aus  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLi}$  entsteht und RLi unter Bildung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{RGe})\text{CLi}$  addiert (vgl. hierzu weiter unten sowie Lit.<sup>9)</sup>). Die lithiumorganischen Verbindungen RLi wirken hier-

nach — wie viele andere Stoffe<sup>5)</sup> — als Fänger für **2**: sie entziehen das Germaethen der Dimerisierungsreaktion. Gibt man dementsprechend  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}$  zu einer Lösung von  $\text{RLi}$  in doppelt-stöchiometrischer Menge, so bildet sich quantitativ  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{RGe})\text{CLi}$ .

Im Sinne des Besprochenen entsteht kein Substitutionsprodukt  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{RGe})\text{CBr}$ , wenn die Bildung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLi}$  aus  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}$  und einer äquimolaren Menge  $\text{RLi}$  gemäß Gl. 5 (a) bei Temperaturen erfolgt, bei denen die lithiierten Verbindungen noch nicht unter  $\text{LiX}$ -Eliminierung zerfallen (z. B. 5, 7 +  $\text{RLi}$  bei  $-78^\circ\text{C}$ ; Tab. 3); Reaktionsprodukt nach Thermolyse von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLi}$  ist dann gemäß Gl. 5 (b) ausschließlich das Germaethendimere **24**. Verläuft andererseits die Bildung der Lithiumverbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLi}$  bei der gewählten Reaktionstemperatur gleichzeitig mit deren Zerfall, so entsteht neben dimerem **2** (entspricht **24**) auch noch das — seinerseits weiterreagierende — Addukt von  $\text{RLi}$  an **2**, und zwar in um so höheren Ausbeuten, je höher konzentriert  $\text{RLi}$  ist und je additionsfreudiger sich  $\text{RLi}$  hinsichtlich **2** verhält (die Additionstendenz wächst mit steigender Reaktionstemperatur offenbar stark an; Tab. 3, 4). Unter vergleichbaren Darstellungsbedingungen für  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLi}$  muß das Ausbeuteverhältnis von Substitutionsprodukt zu **24** mit steigender Zerfallstendenz der Lithiumverbindungen wachsen. Experimentell wurde gefunden, daß bei Umsetzungen von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}$  mit äquimolaren Mengen  $\text{PhLi}$  bei  $-120^\circ\text{C}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  die Ausbeute an **14** auf Kosten der Ausbeute an **24** für unterschiedliche Substituenten  $\text{X}$  in der Reihe  $\text{F} < \text{Ph}_2\text{PO}_4 < \text{Br}$  anwächst (Tab. 3; jeweils höhere Ausbeute an Substitutionsprodukt bei Verwendung von  $\text{BuLi}$  anstelle  $\text{PhLi}$ ). In gleicher Richtung steigt dann offenbar die Geschwindigkeit der  $\text{LiX}$ -Eliminierung. In analoger Weise wächst beim Zutropfen von  $\text{PhLi}$  zu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  die Ausbeute an **14** in der Reihe  $\text{X} = \text{MeO}, \text{PhO}$  (kein **14**)  $< \text{SPh} < \text{Ph}_2\text{PO}_2$  entsprechend einer Zunahme der  $\text{LiX}$ -Eliminierungs geschwindigkeit in gleicher Richtung (Tab. 3).

Entsprechend Gl. 6 (b), (c), (d) entstehen wohl auch Substitutionsprodukte bei Umsetzung der Silaethenquellen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$  mit  $\text{RLi}$ <sup>3)</sup>. Daß hierbei, wie gefunden wurde<sup>14)</sup>, deren Bildung bei  $\text{RLi}$ -Überschuß rascher als der Zerfall von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$  erfolgt, beruht wohl darauf, daß die besonders aktiven 1-Reaktanden  $\text{RLi}$  das Silaethen **1** aus dem Gleichgewicht  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi} \rightleftharpoons \text{1} + \text{LiX}$  herausfangen.

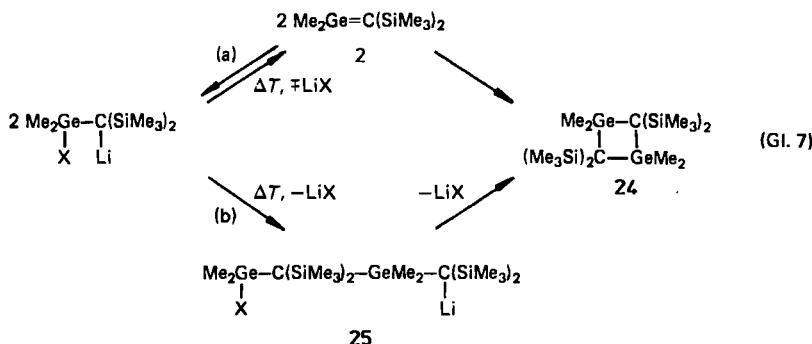
Der im Hinblick auf die  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLi}$ -Synthese unerwünschte  $\text{X/R}$ -Austausch läßt sich — wie Untersuchungen an  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$  lehren<sup>3)</sup> — durch Arbeiten bei niedriger Umsetzungstemperatur, kleiner Reaktandenkonzentration sowie durch Verwendung geeigneter Reagenzien zum Brom/Metall-Austausch zurückdrängen. Z. B. führt Einwirkung von  $\text{PhLi}$  anstelle von  $\text{BuLi}$  auf **3** bzw. **4** bei tiefer Temperatur zu geringeren Anteilen an Substitutionsprodukten (Tab. 3), so daß also Phenyllithium Butyllithium bei Lithiiierungsreaktionen vorzuziehen ist (allerdings hat  $\text{PhLi}$  eine geringere Lithierungstendenz als  $\text{BuLi}$ <sup>13)</sup>). Weniger geeignet als  $\text{n-BuLi}$  und  $\text{PhLi}$  zur Lithierung von **3–11** ist  $\text{tBuLi}$ , weil die im Zuge des  $\text{Br/Li}$ -Austauschs [Gl. 5 (a)] erzeugten Produkte  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLi}$  und  $\text{tBuBr}$  — zumindest teilweise — unter Bildung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CH}_2$ ,  $\text{LiBr}$  und  $\text{Me}_2\text{C} = \text{CH}_2$  weiterreagieren (s. oben), wobei entstandenes Isobuten seinerseits mit dem aus  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLi}$  generierten Germaethen **2** zu En-Reaktionsprodukten reagieren kann<sup>5)</sup>.

Erfreulicherweise reagieren die Lithiumorganyle  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$  ( $\text{R}'\text{Li}$ ) im Lösungsmittel  $\text{Et}_2\text{O}$  nicht mit sich selbst unter  $\text{X/R}'$ -Austausch. Offensichtlich erfolgt also die Ad-

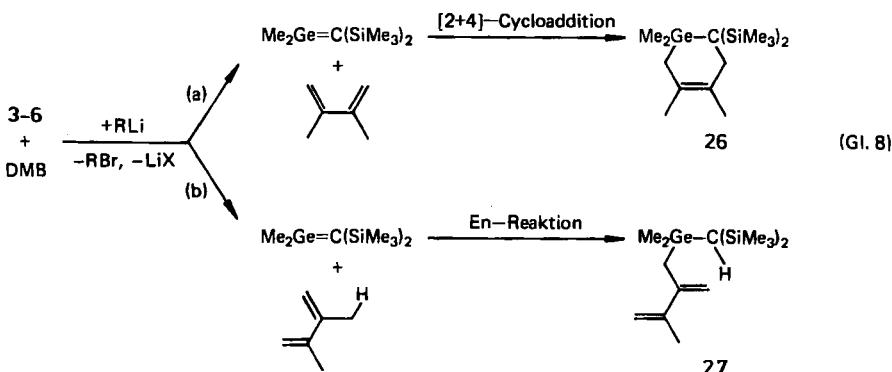
dition von  $R'Li$  an das aus der Lithiumverbindung durch  $LiX$ -Eliminierung erhältliche Germaethen **2** aus sterischen Gründen so langsam, daß ausschließlich die raschere 2-Dimerisierung zum Tragen kommt (vgl. hierzu Lit.<sup>4</sup>).

#### Nachweis des Germaethens $Me_2Ge=C(SiMe_3)_2$

Für die Bildung von **24** durch Thermolyse von  $(Me_3Si)_2(Me_2XGe)CLi$  bieten sich insbesondere zwei Reaktionswege an: Die Lithiumverbindungen könnten im Zuge einer intramolekularen  $LiX$ -Abspaltung nach Gl. 7 (a) über das Germaethen **2** oder im Zuge einer intermolekularen  $LiX$ -Abspaltung auf dem Weg (b) über die Siliciumverbindung **25** in das Digermacyclobutan **24** übergehen.



Für eine zwischenzeitliche Bildung von **2** bei der Thermolyse von  $(Me_3Si)_2(Me_2XGe)CLi$  [Gl. 7 (a)] spricht der Befund, **2** durch geeignete Reaktanden abfangen zu können. Als Beispiel sei die Reaktion mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) besprochen (für zahlreiche weitere, **2** beweisende Afsangreaktionen vgl. Lit.<sup>5</sup>): Zersetzt man die aus  $(Me_3Si)_2(Me_2XGe)CBr$  mit  $BuLi$  bzw.  $PhLi$  in Diethylether erhältlichen Germaethenquellen  $(Me_3Si)_2(Me_2XGe)CLi$  ( $X = Br, F, OMe, OPh$ ) in Anwesenheit von DMB, so entstehen die Verbindungen **26** und **27** (Gl. 8). Die Bildung letzterer Produkte lässt sich zwanglos über eine [2 + 4]-Cycloaddition [Gl. 8 (a)] bzw. eine En-Reaktion (b) des Germaethens **2** mit DMB interpretieren.



Der postulierte Mechanismus in Gl. 8 wird besonders dadurch gestützt, daß die Konkurrenzabfangprodukte **26** und **27** unabhängig von der Germaethenquelle  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CM}$  in gleichem Ausbeuteverhältnis (ca. 11:1) entstehen (vgl. Tab. 4; entsprechendes gilt für 2-Quellen anderer Typs<sup>5)</sup>). Dieses Ergebnis deutet auf die Bildung jeweils der gleichen Reaktionszwischenstufe. Auch steigt die Ausbeute an **26** und **27** mit steigender Reaktionstemperatur auf Kosten der Ausbeute an **24** an, wogegen das Ausbeuteverhältnis von **26** und **27** weniger temperaturabhängig ist (Tab. 4), ein Ergebnis, das für die Bildung von **26** und **27** nach dem Muster organischer Diels-Alder- bzw. En-Reaktionen spricht, die als konzertiert ablaufende Umsetzungen der Ethene<sup>15)</sup> gleichermaßen sehr temperaturbegünstigt sind (Näheres vgl. Lit.<sup>5)</sup>).

Außer **26** und **27** sowie **24** entstehen im Zuge der Umsetzungen von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}$  mit BuLi bzw. PhLi in Anwesenheit von DMB die Substitutionsprodukte **13** bzw. **14** [Tab. 4; die Ausbeute von **13**, **14** steigt offenbar wie die Ausbeute an **26** und **27** mit steigender Temperatur der Umsetzung von RLi mit einem bestimmten Brommethan  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}^4$ ]. Somit konkurrieren BuLi und PhLi mit DMB – anders als mit Silylaziden (s. oben) – um das intermediär gebildete, sich dimerisierende Germaethen **2**.

Die intermediäre Existenz von **2** im Zuge der Reaktion von Gl. 7 lässt sich im Prinzip auch auf kinetischem Wege nachweisen (vgl. hierzu Lit.<sup>4)</sup>). Tatsächlich stößt jedoch die Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstanten des  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLI}$ -Zerfalls in **24** und LiX auf experimentelle Schwierigkeiten, da dieser in einigen Fällen (X = F, Br,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4$ ) selbst bei  $-100^\circ\text{C}$  sehr rasch und zudem im Zuge der Bildung der Lithiumverbindungen erfolgt (Tab. 3), in anderen Fällen (X = OMe, OPh und wohl auch  $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{OC}_6\text{F}_5$ ,  $\text{Ph}_2\text{PO}_2$ ) durch das vorgelagerte Gleichgewicht [Gl. 7(a)] mit fortschreitender Reaktion zunehmend verzögert wird (vgl. Lit.<sup>4)</sup>). Führt man in letzteren Fällen die Zersetzung der Lithiumverbindungen in Anwesenheit guter **2**-Fänger wie DMB durch, welche das Germaethen dem Gleichgewicht Gl. 7(a) entziehen, so erfolgt der  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLI}$ -Zerfall erwartungsgemäß nach 1. Reaktionsordnung. Die auf diese Weise für  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLI}$  (X = OMe, OPh) ermittelten Zerfallskonstanten sowie Halbwertszeiten betragen:  $k(35^\circ\text{C}) = 5.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ;  $\tau_{1/2} = 22.3 \text{ min}$  (X = OMe) und  $k(-40^\circ\text{C}) = 5.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ;  $\tau_{1/2} = 21.6 \text{ min}$  (X = OPh).

Ersichtlicherweise zerfällt die in Abwesenheit von Fängern isolierbare und bei  $0^\circ\text{C}$  haltbare Verbindung  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{GeOPh})\text{CLI}$  in Anwesenheit von Fängern bei  $-40^\circ\text{C}$  rasch unter LiX-Eliminierung; und selbst bei  $-78^\circ\text{C}$  erfolgt noch langsame Zersetzung in Anwesenheit von Fängern wie RLi (z. B. wandelt sich ein Gemisch von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{GeOPh})\text{CLI}$  und BuBr in Tagen in ein Gemisch von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{BuGe})\text{CBr}$  und LiBr um, indem das aus den Edukten nach Li/Br-Rücktausch [Gl. 6(b)] in kleiner Gleichgewichtskonzentration neben  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{GeOPh})\text{CBr}$  vorliegende BuLi sich an das durch LiOPh-Eliminierung entstehende Germaethen **2** unter Bildung der Verbindung  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{BuGe})\text{CLI}$  addiert [Gl. 6(c)], die ihrerseits Lithium mit Brom aus  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{GeOPh})\text{CBr}$  austauscht).

Der Zerfall der Germaethenquellen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLI}$  erfolgt wesentlich rascher als der Zerfall entsprechender Silaethenquellen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLI}^4$ . So

läßt sich etwa  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLI}$  ( $\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}$ ) zum Unterschied von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLI}$  ( $\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}$ ) wegen hoher Thermostabilität nicht unter  $\text{LiX}$ -Eliminierung zersetzen, und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{FSi})\text{CLI}$  zerfällt, anders als das bereits bei  $-100^\circ\text{C}$  zersetzbare  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{FGe})\text{CLI}$ , selbst bei  $10^\circ\text{C}$  noch langsam<sup>4)</sup>. Die Stabilitätsreihenfolge stimmt aber offensichtlich für die Germa- und Silaethenquellen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XE})\text{CLI}$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Si}$ ) näherungsweise überein (zunehmende Stabilität in Richtung der Verbindungen mit  $\text{X} = \text{Br} < \text{Ph}_2\text{PO}_4 < \text{F}, \text{SPh} < \text{Ph}_2\text{PO}_2 < \text{OPh} < \text{OMe}$ ). Bezuglich einer Erklärung des Sachverhalts vgl. die nachstehende Mitteilung<sup>5)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

## Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Nach Literaturvorschriften wurden präpariert:  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}_4, \text{Ph}_2\text{PO}_2$ )<sup>3)</sup>,  $\text{NaX}$  ( $\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}, \text{OtBu}, \text{SPh}$ )<sup>10</sup>,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ <sup>3)</sup>,  $\text{Me}_2\text{PhGeCl}$ <sup>17)</sup>.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Jeol FX 90 Q) sind in  $\delta$ -Werten gegen internes TMS angegeben. Die Molekülmasse sowie die Zusammensetzung der isolierten Verbindungen wurde anhand des  $\text{M}^{\oplus}$ -Peaks sowie dessen Isotopenmuster massenspektrometrisch (Varian CH 7) überprüft.

*Darstellung von 3:* 16.13 g (38.58 mmol) **14** werden mit 7 ml (136 mmol) Brom 2 h bei  $60^\circ\text{C}$  (siedendes Brom) umgesetzt. Fraktionierende Destillation des Reaktionsgemisches liefert bis  $75^\circ\text{C}/1$  mbar Brom und Brombenzol, bei  $120^\circ\text{C}/\text{Hochvak}$ . **3**. Umkristallisation aus Pentan liefert 14.30 g (33.96 mmol; 88%) farbloses, kristallines **3**; Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

*Darstellung von 4, 10, 11:* Man setzt 7.53 g (20 mmol) **3** mit 24 mmol  $\text{AgX}$  unter Lichtausschluß 2 d in siedendem Tetrahydrofuran ( $\text{X} = \text{F}$ ) bzw. 1 d in THF bei Raumtemp. ( $\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}_4, \text{Ph}_2\text{PO}_2$ ) um (jeweils 30 ml Lösungsmittel). Quantitativer Umsatz laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Das Lösungsmittel wird im Hochvak. abkondensiert, der Rückstand in Pentan aufgenommen, entstandenes  $\text{AgBr}$  sowie überschüssiges  $\text{AgX}$  werden abfiltriert. Produktreinigung durch fraktionierende Destillation bei  $50^\circ\text{C}/\text{Hochvak}$ . und Umkristallisation des Destillats aus Pentan (farbloses, kristallines **4**) bzw. durch Abkondensation des Pentans (farbloses, flüssiges **10, 11**); Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

*Darstellung von 5, 6, 9, 12:* Man setzt 7.53 g (20.0 mmol) **3** mit 30 mmol  $\text{NaX}$  ( $\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}, \text{SPh}$ ) 2 d in siedendem THF (jeweils 100 ml) um. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vollständiger Umsatz. Das Solvens wird im Hochvak. abkondensiert, der Rückstand in Pentan aufgenommen und entstehendes  $\text{NaBr}$  sowie überschüssiges  $\text{NaX}$  abfiltriert. Fraktionierende Hochvak.-Destillation des Filtrats liefert bei 50, 80 und  $100^\circ\text{C}$  farbloses, flüssiges **5, 6** bzw. **9**; Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2. — Einwöchige Umsetzung von **3** mit  $\text{NaOtBu}$  in siedendem THF führt laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vgl. Tab. 1) zu 60% Brom(*tert*-Butoxydimethylgermyl)bis(trimethylsilyl)methan  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{GeOtBu})\text{CBr}$  (**12**); es verbleiben 40% **3**.

*Darstellung von 7, 8:* Man setzt 7.53 g (20 mmol) **3** mit 24 mmol  $\text{HOR}$  ( $\text{R} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2, \text{C}_6\text{F}_5$ ) und 60 mmol  $\text{NEtMe}_2$  4 h bei Raumtemp. in 150 ml Pentan um; vollständiger Umsatz laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Gebildetes  $\text{Me}_2\text{EtNHBr}$  wird abfiltriert, Pentan und überschüssiges  $\text{NEtMe}_2$  werden bei Raumtemp. im Hochvak. abgezogen. Fraktionierende Hochvak.-

Tab. 2. Analysenwerte für  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CY}$ 

Nr.	Summenformel	$M_r$	A n a l y s e			
			Ber.	C H	Gef.	C H
3	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{GeSi}_2$	(420.9)	25.69	5.75	25.82	5.60
4	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{BrFGeSi}_2$	(360.0)	30.03	6.66	29.79	6.54
5	$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{BrGeOSi}_2$	(372.0)	32.29	7.32	33.02	7.32
6	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{BrGeOSi}_2$	(434.1)	41.49	6.74	41.56	6.85
7	$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{BrCl}_2\text{GeSi}_2$	(503.0)	35.81	5.41	35.87	5.64
8	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BrF}_5\text{GeOSi}_2$	(524.0)	34.38	4.62	33.63	5.12
9	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{BrGeSSi}_2$	(450.2)	40.02	6.50	39.68	6.41
10	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{BrGeO}_4\text{PSi}_2$	(590.3)	42.74	5.81	43.72	5.70
11	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{BrGeO}_2\text{PSi}_2$	(558.3)	45.18	6.14	44.11	5.94
13	$\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{BrGeSi}_2$	(398.2)	39.21	8.35	40.05	8.51
14	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{BrGeSi}_2$	(418.1)	43.10	6.99	41.85	6.71
15	$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{GeOSi}_2$	(293.1)	40.98	9.63	42.37	9.29
16	$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{GeOSi}_2$	(307.2)	43.01	9.85	46.78	9.25
17	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{GeOSi}_2$	(355.2)	50.73	8.51	51.58	8.09
18	$\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{GeSi}_2$	(319.2)	48.90	10.74	49.91	10.76
19	$\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{GeSi}_2$	(319.2)	48.90	10.74	a)	a)
20	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{GeSi}_2$	(339.2)	53.12	8.92	b)	b)
21	$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{GeNSi}_2$	(302.1)	43.73	9.01	44.07	8.94

a) MS (70 eV; Hauptisotopenpeaks):  $m/z = 320$  ( $\text{M}^\oplus$ ; 0.1%), 305 ( $\text{M}^\oplus - \text{Me}$ ; 14%), 263 ( $\text{M}^\oplus - \text{tBu}$ ; 100%), 249 (13%), 175 (5%), 129 (67%), 119 ( $\text{Me}_3\text{Ge}^\oplus$ , 13%), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}^\oplus$ , 80%). — b) MS (70 eV; Hauptisotopenpeaks):  $m/z = 340$  ( $\text{M}^\oplus$ , 1%), 325 ( $\text{M}^\oplus - \text{Me}$ ; 62%), 248 ( $\text{M}^\oplus - \text{Me} - \text{Ph}$ ; 9%), 262 [ $\text{Me}_2\text{GeC}(\text{SiMe}_3)_2^\oplus$ ; 25%], 181 ( $\text{Me}_2\text{PhGe}$ ; 18%), 119 ( $\text{Me}_3\text{Ge}^\oplus$ ; 21%), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}^\oplus$ ; 100%).

Destillation liefert bei 50°C blaßgelbes, kristallines 7 und bei 95°C blaßgelbes, flüssiges 8; Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

**Darstellung von 13, 18, 19:** Man tropft zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 2.20 mmol BuLi bzw. 4.00 mmol tBuLi in 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  0.420 g (1.00 mmol) 3 in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Anschließend versetzt man das Reaktionsgemisch [3 + BuLi] mit 0.080 g (1.00 mmol)  $\text{Br}_2$  bzw. mit 0.5 ml MeOH und das Reaktionsgemisch [3 + tBuLi] mit 0.5 ml MeOH; vollständige Umsätze laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Fraktionierende Destillation liefert bei 70°C/ Hochvak. farbloses, flüssiges 13, bei 50°C/1 mbar farbloses, flüssiges 18 und bei 40°C/ Hochvak. farbloses, flüssiges 19; Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

**Darstellung von 14:** Zu 20.87 g (65.6 mmol)  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$  in 300 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ /200 ml THF ( $-110^\circ\text{C}$ ) tropft man zunächst 65.6 mmol BuLi in 30 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , dann 14.08 g (65.6 mmol)  $\text{Me}_2\text{PhGeCl}$  in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , lässt aufstauen und filtriert von  $\text{LiCl}$  ab (fällt ab  $-80^\circ\text{C}$  aus). Fraktionierende Hochvak.-Destillation der Reaktionslösung liefert bei 100°C 23.58 g (56.40 mmol; 86%) farbloses, kristallines 14 (Kristalle zerfließen bei Raumtemp.); Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

**Darstellung von 15–17, 20:** Man tropft zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.00 mmol 5, 7 bzw. 14 in 30 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  1.00 mmol BuLi in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und versetzt nach 1 h die

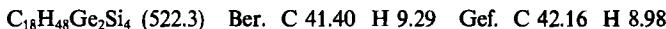
Reaktionslösung [5 + BuLi] mit 5 ml MeOH, [7 + BuLi] mit 5 ml EtOH oder 5 ml PhOH und [14 + BuLi] mit 5 ml MeOH. Quantitative Produktausbeuten laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Fraktionierende Hochvak.-Destillation liefert bei 50°C farbloses, flüssiges 15, bei 50°C farbloses, flüssiges 16, bei 60°C farbloses, flüssiges 17 und bei 60°C farbloses, flüssiges 20; Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

**Darstellung von 21:** Man tropft zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.560 g (1.30 mmol) 7 in 50 ml Et<sub>2</sub>O 1.30 mmol BuLi in 10 ml Et<sub>2</sub>O, erwärmt auf -20°C, setzt 0.5 ml (9.50 mmol) CH<sub>3</sub>CN in 2 ml Et<sub>2</sub>O zu und erwärmt auf Raumtemp.; vollständiger Umsatz laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Nach Ersatz von Et<sub>2</sub>O durch Pentan und Abfiltrieren von unlöslichem PhOLi liefert fraktionierende Destillation bei 90°C im Hochvak. farbloses, flüssiges 21; Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

**/(Methoxydimethylgermyl)J- und /(Dimethylphenoxygermyl)bis(trimethylsilyl)methyl-lithium (22, 23):** Man tropft zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1.00 mmol 5 oder 7 in 30 ml Et<sub>2</sub>O 1.00 mmol BuLi in 5 ml Et<sub>2</sub>O, erwärmt auf 0°C und zieht das Lösungsmittel sowie gebildetes Butylbromid im Hochvak. ab: farbloses, kristallines 22 bzw. 23; Charakterisierung: Tab. 1. Zur weiteren Charakterisierung wird 22 in Et<sub>2</sub>O mit 5 ml MeOH, 23 in Et<sub>2</sub>O mit 5 ml PhOH versetzt. Quantitative Bildung von 15 bzw. 17 (Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben, s. oben).

Elementaranalytisch charakterisiert wurden Brom(bromdimethylgermyl)... (3), Brom(fluordimethylgermyl)... (4), Brom(methoxydimethylgermyl)... (5), Brom(dimethylphenoxygermyl)... (6), Brom[(2,6-dichlorphenoxy)dimethylgermyl]... (7), Brom[dimethyl(pentafluorphenoxy)germyl]... (8), Brom[dimethyl(phenylthio)germyl]... (9), Brom[(diphenoxylphosphoryloxy)dimethylgermyl]... (10), Brom[(diphenylphosphoryloxy)dimethylgermyl]... (11), Brom(butyldimethylgermyl)... (13), Brom(dimethylphenylgermyl)... (14), Brom(methoxydimethylgermyl)... (15), Brom(ethoxydimethylgermyl)... (16), Brom(dimethylphenoxygermyl)... (17), (Butyldimethylgermyl)... (18), (tert-Butyldimethylgermyl)... (19), (Dimethylphenylgermyl)... (20) und [Dimethyl(cyanmethyl)germyl]bis(trimethylsilyl)methan (21).

**1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3-digermacyclobutan (24):** Man löst 22 oder 23 in 5 ml Et<sub>2</sub>O und erwärmt das Reaktionsgemisch 1 h auf 100°C (22) bzw. 50°C (23) (vgl. Tab. 3). Nach Abziehen von Et<sub>2</sub>O liefert Sublimation bei 120°C im Hochvak. in beiden Fällen farbloses, kristallines 24 in ca. 90% Ausb., Schmp. 223°C (aus Pentan; Lit.<sup>9</sup> 225–226°C). – <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O): δ = 0.231 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.691 (s, GeMe<sub>2</sub>); (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 0.254 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.620 (s, GeMe<sub>2</sub>).



**Umsetzung von 3–11 mit RM:** Zu einer Lösung von *n* mmol 3–11 in Et<sub>2</sub>O tropft man bei der Temperatur *T*<sub>1</sub> *n* mmol BuLi, PhLi oder tBu<sub>3</sub>SiNa in Et<sub>2</sub>O (Tab. 3). Hierauf erwärmt man auf die Temperatur *T*<sub>2</sub> (Tab. 3). Nach einer festgelegten Zeit *t* lässt man das Reaktionsgemisch entweder auf Raumtemp. kommen, oder man stoppt die Umsetzung durch Zugabe von 10*n* mmol MeOH in Et<sub>2</sub>O (Tab. 3). In letzterem Falle wird einerseits noch vorliegendes Edukt (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>XGe)CBr in 5, andererseits lithiiertes, noch nicht in 13, 14, 24 übergegangenes (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>XGe)CLi in 15 übergeführt. Art und Menge der Produkte werden nach Einengen der Reaktionsmischungen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt.

**Anmerkung:** 1) Tropft man zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.43 mmol 6 in 25 ml Et<sub>2</sub>O 0.86 mmol tBuLi in 5 ml Pentan, so entstehen gemäß 6 + 2 tBuLi → (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>GeOPh)CLi (23) + LiBr + Me<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> und gemäß 6 + tBuLi → (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>GeOPh)CH (17) + LiBr + Me<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> die Verbindungen 23 bzw. 17 neben

Isobuten in Ausbeuten von 59 und 41%. **23** zerfällt beim Aufwärmen der Reaktionslösung unter PhOLi-Eliminierung in **24** (24%) sowie En-Reaktionsprodukte des Germaethens **2** mit Isobuten (35%; zur Charakterisierung vgl. Lit.<sup>5)</sup>).

Tab. 3. Umsetzungen von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}$  mit RM in  $\text{Et}_2\text{O}$ 

Nr.	X	C [mol/L]	RM <sup>b)</sup>	Reaktionsbedingungen a)			Produkte [%]					
				$T_1$ [°C]	$T_2$ [°C]	t [min]	MeOH	<b>3-11</b>	<b>24</b>	<b>15</b> <sup>d)</sup>	<b>13</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	Br	0.02	BuLi	-120	-78	30	+	0	48	0	52	-
		0.01	PhLi	-120	25	-	-	0	65	-	-	35
		0.01	PhLi	-120	-78	10	+	0	61	0	-	39
		0.01	PhLi	-120	-78	30	+	0	60	0	-	40
<b>4</b>	F	0.01	BuLi	-120	-110	30	+	22	34 <sup>e)</sup>	11	26 <sup>f)</sup>	-
		0.01	BuLi	-120	-90	30	+	0	58 <sup>e)</sup>	0	42	-
		0.01	PhLi	-120	-110	10	+	23	51 <sup>e)</sup>	10	-	16
		0.01	PhLi	-120	-110	30	+	0	76 <sup>e)</sup>	8	-	16
		0.04	tBu <sub>3</sub> SiNa	-78	25	-	-	0	100	-	-	-
<b>5</b>	OMe	0.04	BuLi	-78	100 <sup>g)</sup>	60	-	0	100	-	0	-
<b>6</b>	OPh	0.01	BuLi	-78	10	60	+	0	78	22	0	-
		0.01	BuLi	-78	50 <sup>g)</sup>	60	-	0	100	-	0	-
<b>7</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	0.01	PhLi	-78	-78	60	-	0	64	-	-	36
<b>8</b>	OC <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	0.01	PhLi	-78	-78	60	-	0	71	-	-	29
<b>9</b>	SPn	0.01	PhLi	-78	-78	60	-	0	92 <sup>h)</sup>	-	-	8
<b>10</b>	Ph <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.01	PhLi	-120	-78	60	-	0	73	-	-	24 <sup>i)</sup>
<b>11</b>	Ph <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	0.01	PhLi	-78	-78	60	-	0	90 <sup>h)</sup>	-	-	10

<sup>a)</sup> Da der Br/Li-Austausch bei  $-120^\circ\text{C}$  langsam und bei  $-78^\circ\text{C}$  rasch, verglichen mit der gewählten RLi-Zutropfgeschwindigkeit, erfolgt, liegen in den bei  $T_1 = -120^\circ\text{C}$  bereiteten Reaktionsgemischen die Edukte zunächst im Molverhältnis ca. 1:1 vor, während die RLi-Konzentration in den bei  $T_1 = -78^\circ\text{C}$  bereiteten Gemischen wegen rascher Bildung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLI}$  stets klein bleibt. — <sup>b)</sup> Äquimolare Mengen RM. — <sup>c)</sup>  $T_1 = \text{RLi-Zutropftemp.}; T_2 = (\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLI-Thermolysetemp.}$  — <sup>d)</sup> Entspricht der nach  $t$  min in der Lösung vorliegenden Menge  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLI}$ . — <sup>e)</sup> Die Ausbeute an **24** wächst gegen Ende der Reaktion überproportional an wegen der RLi-Konzentrationsabnahme. — <sup>f)</sup> Darüber hinaus entsteht 7%  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{BuGe})\text{CH}$ . Entspricht der nach  $t$  min in der Lösung vorliegenden Menge  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{BuGe})\text{CLI}$ . — <sup>g)</sup> Gebildetes BuBr wurde vor der Thermolyse abkondensiert. — <sup>h)</sup> Für  $T_1 = -120^\circ\text{C}$  wohl 100% **24**. — <sup>i)</sup> Darüber hinaus entsteht 3% einer unbekannten Substanz [<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.169 +$  verdecktes Signal]; vgl. Lit.<sup>4)</sup>.

2) Tropft man zu einer auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 2.2 mmol tBuLi in 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  1.0 mmol **3** in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , so entstehen neben Isobuten die Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{tBuGe})\text{CLI}$  (Protolyse liefert **19**), das Germaethendimere **24** sowie En-Reaktionsprodukte von **2** mit Isobuten in 78, 17 und 7% Ausbeute.

*Umsetzung von **3-6** mit RM in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) oder Silylaziden  $R_3\text{SiN}_3$ :* Zu einer Lösung von  $n$  mmol **3-6** und  $p$  mmol DMB in  $\text{Et}_2\text{O}$  tropft man bei der Temperatur  $T_1$   $n$  mmol BuLi, PhLi oder tBu<sub>3</sub>SiNa in  $\text{Et}_2\text{O}$  (Tab. 4). Hierauf erwärmt man auf die Temperatur  $T_2$  (Tab. 4) und lässt das Reaktionsgemisch nach 2 h auf

Raumtemp. kommen. Art und Menge der Produkte **24**, **13**, **14**, **26**, **27** werden nach Einengen der Reaktionsmischung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt (Charakterisierung und Analyse von **26** und **27** vgl. Lit.<sup>5)</sup>). Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Man tropft zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.6 mmol **3** oder **4** in 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , die zusätzlich 2.2 mmol  $\text{tBu}_n\text{Me}_3-n\text{SiN}_3$  ( $n = 0-2$ ) enthält, 1.6 mmol BuLi in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Es bilden sich laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektren quantitativ die [2 + 3]-Cycloaddukte des Germaethens **2** mit den eingesetzten Silylaziden. Charakterisierung und Analysen der Produkte siehe Lit.<sup>5)</sup>.

*Anmerkung:* Da die eingesetzten Metallorganyle mit **3**–**6** viel rascher unter Br/Li-Austausch als mit den zugesetzten Fängern reagieren, lassen sich die Germaethenquellen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLI}$  aus **3**–**6** in Anwesenheit der Fänger für das Germaethen **2** durch Zutropfen von RM-Lösungen synthetisieren.

Tab. 4. Umsetzungen von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}$  mit RM in Anwesenheit von DMB in  $\text{Et}_2\text{O}$

Nr.	Edukte Nr.	X	$c$ [mol/l]	RM <sup>a)</sup>	DMB <sup>b)</sup>	$T_1$ <sup>c)</sup>	$T_2$ <sup>c)</sup>	Produkte [%]				
						[°C]	[°C]	24	13	14	26	27
3	Br	0.03	BuLi	10	–40	–40	6	33	–	56	5	
4	F	0.12	PhLi	10	–40	–40	45	–	7	44	4	
		0.02	$\text{tBu}_3\text{SiNa}$	15	–78	25	44	–	–	51	5	
5	OMe	0.11	BuLi	23 <sup>d)</sup>	–78	35	–	–	–	92	8	
6	OPh	0.16		15	–78	–40	12	–	–	81	7	
		0.03		15	–78	–20	4	–	–	88	8	

<sup>a)</sup> Äquimolare Menge RM. – <sup>b)</sup> Molverhältnis DMB zu **3**–**6**. – <sup>c)</sup>  $T_1 = \text{RLi-Zutropftemp.}$ ;  $T_2 = (\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLI-Thermolysetemp.}$  – <sup>d)</sup> Zugabe von DMB in  $\text{Et}_2\text{O}$  erst nach Bildung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{GeOMe})\text{CLI}$  und Abkondensation von gebildetem BuBr.

*Kinetik des  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLI-Zerfalls}$  (X = OMe, OPh):* Man löst 1 mmol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CLI}$  (X = OMe, OPh) ohne oder mit 20 mmol DMB in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^{\circ}\text{C}$ . Die zeitliche Abnahme der Menge an Lithiumverbindung bzw. zeitliche Zunahme der Menge an **24** oder **26**, **27** bei der Thermolysetemp. wird dann direkt <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Wie gefunden wurde, nehmen die Halbwertszeiten der Thermolyse in Abwesenheit von DMB mit wachsendem Thermolyseausmaß zu; Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten von Thermolysen in Anwesenheit von DMB vgl. allgemeiner Teil.

#### CAS-Registry-Nummern

2: 103349-19-5 / 3: 103349-20-8 / 4: 103349-21-9 / 5: 103349-22-0 / 6: 103349-23-1 / 7: 103349-24-2 / 8: 103366-79-6 / 9: 103349-25-3 / 10: 103349-26-4 / 11: 103349-27-5 / 12: 103349-28-6 / 13: 103366-80-9 / 14: 103349-29-7 / 15: 103349-30-0 / 16: 103349-31-1 / 17: 103349-32-2 / 18: 103349-33-3 / 19: 103349-34-4 / 20: 103349-35-5 / 21: 103349-36-6 / 22: 103349-37-7 / 23: 103349-38-8 / 24: 54008-65-0 / 26: 103349-39-9 / 27: 103349-40-2 / DMB: 513-81-5 /  $\text{tBu}_3\text{SiNa}$ : 103349-41-3 /  $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ : 87-65-0 /  $\text{HOC}_6\text{F}_5$ : 771-61-9 /  $\text{AgO}_2\text{PPh}_2$ : 22350-95-4 /  $\text{AgO}_2\text{PPh}_2$ : 62139-60-0 /  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ : 29955-10-0 /  $\text{Me}_2\text{PhGeCl}$ : 22702-76-7

<sup>1)</sup> 14. Mitteilung über ungesättigte Silicium- und Germaniumverbindungen; zugleich 66. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen; 13. (65.) Mitteilung: N. Wiberg und G. Wagner, Chem. Ber. 119, 1467 (1986).

- <sup>2)</sup> *N. Wiberg und G. Preiner*, *Angew. Chem.* **89**, 343 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 328 (1977).
- <sup>3)</sup> *N. Wiberg, G. Preisner und O. Schieda*, *Chem. Ber.* **114**, 2087 (1981).
- <sup>4)</sup> *N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda und G. Fischer*, *Chem. Ber.* **114**, 3505 (1981).
- <sup>5)</sup> *N. Wiberg und Ch.-K. Kim*, *Chem. Ber.* **119**, 2980 (1986), nachstehend.
- <sup>6)</sup> Vorläufige Mitteilung: *N. Wiberg*, *J. Organomet. Chem.* **273**, 141 (1984).
- <sup>7)</sup> *T. J. Barton, E. A. Kline und P. M. Garvey*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3078 (1973).
- <sup>8)</sup> *J. Satgé*, *Adv. Organomet. Chem.* **21**, 241 (1982).
- <sup>9)</sup> *D. Seydel und J. L. Lefferts*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6237 (1974); *J. Organomet. Chem.* **116**, 257 (1976).
- <sup>10)</sup> *G. Märkl und D. Rudnick*, *Tetrahedron Lett.* **21**, 1405 (1980).
- <sup>11)</sup> *C. H. van Dyke und A. G. MacDiarmid*, *Organometallic Compounds of Group IV Elements*, Bd. 2, Marcel Dekker, New York 1972. — <sup>11a)</sup> S. 227. — <sup>11b)</sup> S. 160, 184.
- <sup>12)</sup> *E. Lindner und K. Schardt*, *J. Organomet. Chem.* **81**, 145 (1974).
- <sup>13)</sup> *G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade*, *Organometallic Compounds*, 3. Aufl., Bd. 1, S. 14, Methuen, London 1967; *B. G. Fritz und S. Wartanessian*, *J. Organomet. Chem.* **178**, 11 (1979).
- <sup>14)</sup> *N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda*, *Chem. Ber.* **114**, 3518 (1981).
- <sup>15)</sup> *J. Sauer und R. Sustmann*, *Angew. Chem.* **92**, 773 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 779 (1980); *H. M. R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81**, 597 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 556 (1969).
- <sup>16)</sup> *E. Müller und D. Ludsteck*, *Chem. Ber.* **87**, 1887 (1954).
- <sup>17)</sup> *B. Lepeska und V. Chvalovsky*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **35**, 261 (1970); vgl. auch *Chem. Abstr.* **63**, 83921 (1965).

[94/86]