

Reaktivität des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁾

Nils Wiberg* und Chung-Kyun Kim

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

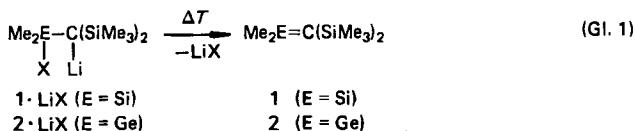
Eingegangen am 6. Mai 1986

Das Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (2), erzeugt als Reaktionszwischenstufe durch thermische LiX -Eliminierung aus $\text{Me}_2\text{XGe}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($2 \cdot \text{LiX}$) oder durch thermische Cycloreversion aus dem Addukt $2 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$, reagiert mit Reaktanden $a-b$ (z.B. $\text{MeO}-\text{H}$) unter *Insertion* in die $a-b$ -Bindung (Bildung von 4), mit $a=b-c-\text{H}$ (z.B. $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}_2-\text{H}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{CMe}=\text{CH}_2$) unter *En-Reaktion* (Bildung von 19–21) und mit $a\cdots b$ [z.B. $\text{CH}_2=\text{CHOMe}$, $\text{O}=\text{CPh}_2$ oder $\text{RN}=\text{N}=\text{N}$ ($\text{R} = \text{tBu}, \text{tBu}_{3-n}\text{Me}_n\text{Si}$), $\text{O}=\text{N}=\text{N}$ oder $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CR}=\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$)] unter [2 + 2]-, [2 + 3]- sowie [2 + 4]-*Cycloaddition* (Bildung von 6, 7 bzw. 9–14 bzw. 17, 18). Verglichen mit dem Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1), ist 2 weniger Lewis-sauer und seine Doppelbindung unpolärer.

Reactivity of the Germaethene $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁾

Geraethene $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (2), generated as a reaction intermediate by thermal elimination of LiX from $\text{Me}_2\text{XGe}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ or by thermal cycloreversion from the adduct $2 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$, combines with reactants $a-b$ (e.g. $\text{MeO}-\text{H}$) under *insertion* into the $a-b$ bond (formation of 4), with $a=b-c-\text{H}$ (e.g. $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}_2-\text{H}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{CMe}=\text{CH}_2$) under *ene reaction* (formation of 19–21), and with $a\cdots b$ [e.g. $\text{CH}_2=\text{CHOMe}$, $\text{O}=\text{CPh}_2$ or $\text{RN}=\text{N}=\text{N}$ ($\text{R} = \text{tBu}, \text{tBu}_{3-n}\text{Me}_n\text{Si}$), $\text{O}=\text{N}=\text{N}$ or $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CR}=\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$)] under [2 + 2], [2 + 3], and [2 + 4] *cycloaddition* (formation of 6, 7 or 9–14 or 17, 18). By comparison with the silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1), 2 is less Lewis acidic and its double bond is less polar.

Mit der thermischen LiX -Eliminierung aus Verbindungen des Typs $1 \cdot \text{LiX}$ und $2 \cdot \text{LiX}$ (X z.B. Halogen) wurden einfache Möglichkeiten zur Darstellung des Silaethens 1 und des Germaethens 2 unter sehr milden Bedingungen aufgefunden^{2,3)}.

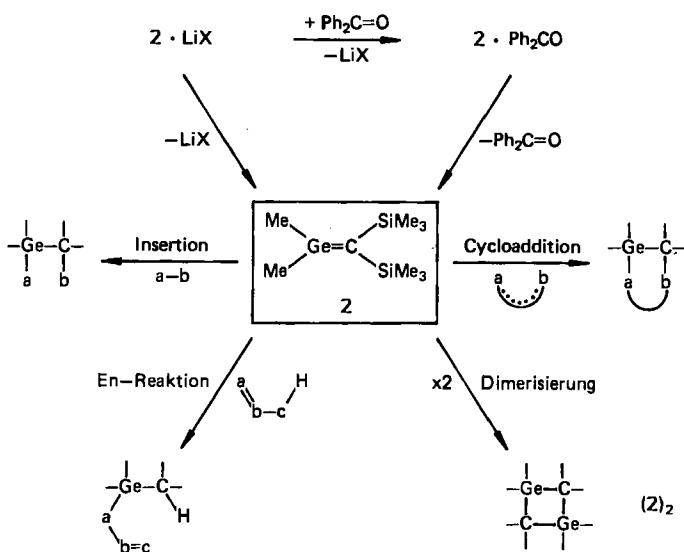


1 und 2 entstehen allerdings nur als reaktive Zwischenstufen, die selbst bei tiefen Temperaturen dimerisieren^{2,3)}. Erzeugt man jedoch die ungesättigten Systeme in Anwesenheit von Reaktanden (Fängern), so setzen sie sich mit diesen häufig rascher zu Folgeprodukten als mit sich selbst zum Dimeren um. Damit bietet sich die Gelegenheit, die Reaktivität von 1 (vgl. Lit.⁴⁾) und 2 (s. unten) zu studieren⁵⁾.

Die Dimerisierung von 1 und 2 bei der Thermolyse von $1 \cdot \text{LiX}$ und $2 \cdot \text{LiX}$ fällt in Anwesenheit von Fängern mehr oder weniger ins Gewicht neben der Afsangreaktion. Durch einen ausreichenden Überschuß an Fängern läßt sich die unerwünschte Dimerisierung im allgemeinen stark zurückdrängen. Als günstig erweist sich in der Regel auch eine Erzeugung von 1 und 2 bei höheren Temperaturen. Hierbei kann man bei zersetlichen Sila- und Germaethenquellen $1 \cdot \text{LiX}$ und $2 \cdot \text{LiX}$ (X z. B. Br)^{2,3} in der Weise verfahren, daß man die in Et_2O gelösten Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XE})\text{CBr}$ ($\text{E} = \text{Si, Ge}$) in Anwesenheit von Fängern für 1 und 2 durch Zutropfen von BuLi oder PhLi in Et_2O bei ausreichend hohen Temperaturen in $1 \cdot \text{LiX}$ und $2 \cdot \text{LiX}$ überführt; letztere Verbindungen zerfallen dann unter den Darstellungsbedingungen gegebenenfalls augenblicklich unter LiX -Eliminierung in die ungesättigten Systeme 1 und 2, die mit den Fängern weiterreagieren. Wegen der hohen Geschwindigkeit des bei Lithiumorganyleinwirkung auf $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XE})\text{CBr}$ erfolgenden Br/Li -Austauschs beobachtet man unter diesen Bedingungen in der Regel keine Reaktionen von RLi mit den Fängern und nur untergeordnete Reaktionen von RLi mit 1 und 2.

Unsere bisherigen Studien zur Reaktivität des Germaethens 2 lieferten die in Schema 1 zusammengefaßten Ergebnisse⁷. Ersichtlicherweise handelt es sich um Insertionen, En-Reaktionen und Cycloadditionen von 2, für die nachfolgend charakteristische Beispiele besprochen werden. Als 2-Quelle diente vielfach die leicht zugängliche, in Abwesenheit von 2-Fängern isolierbare Lithiumverbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{GeOPh})\text{CLi}$ ($2 \cdot \text{LiOPh}$), die in Lösung in Anwesenheit von Fängern für 2 bei -40°C mit einer Halbwertszeit von ca. 20 min zerfällt². Darüber hinaus fanden die bereits unterhalb -100°C zersetlichen 2-Quellen $2 \cdot \text{LiF}$ und $2 \cdot \text{LiBr}$ ² sowie ein aus $2 \cdot \text{LiOPh}$ und Benzophenon zugängliches, thermisch leicht in 2 und Ph_2CO zerfallendes Cycloaddukt $2 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ von 2 und Benzophenon Verwendung (vgl. Schema 1 sowie Abschnitt über [2 + 2]-Cycloadditionen).

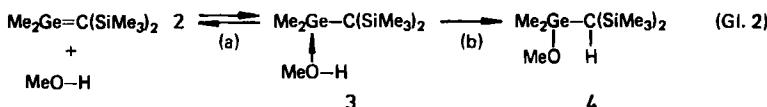
Schema 1. Reaktionen des Germaethens 2



Daß sich die Afsangprodukte im Zuge einer Reaktion der nachstehend behandelten Fänger mit dem Germäthen **2** und nicht mit den **2**-Quellen **2** · LiX und **2** · Ph₂CO bilden, wurde u.a. daraus geschlossen, daß 1. bei Verwendung einer bestimmten **2**-Quelle die Produkte unabhängig von der Art des Fängers mit vergleichbarer Geschwindigkeit entstehen [z.B. **2** · Ph₂CO + MeOH, + tBu₂MeSiN₃, + 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB)], 2. die Produkte konkurrierender Afsangreaktionen sich unabhängig von der **2**-Quelle in gleichem Ausbeuteverhältnis bilden (vgl. Lit.²⁾), 3. die Reaktion des zu untersuchenden Fängers in Konkurrenz zu einer nachgewiesenermaßen über **2** verlaufenden Reaktion eines anderen Fängers (z.B. Dimerisierung von **2**, Reaktion von **2** mit DMB) treten kann.

Insertionen

Das Germathen **2** (aus $2 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ bei Raumtemperatur) vermag sich in die OH-Bindung von *Methanol* einzuschieben (Gl. 2), d.h., Methanol addiert sich an die Doppelbindung von **2**. Die Insertion verläuft wohl – wie im Falle der Addition von MeOH an **1**⁴⁾ – auf dem Wege über ein Addukt der Lewis-Base Methanol an die Lewis-Säure **2** [Gl. 2(a)] mit nachfolgender Umlagerung des Säure-Base-Komplexes **3** in das Insertionsprodukt **4** [Gl. 2(b)], wobei allerdings das postulierte Zwischenprodukt **3** wegen seines raschen Zerfalls [Gl. 2(a)] und seiner raschen Umlagerung [Gl. 2(b)] nur in verschwindend geringer, bisher nicht erfasster Stationärkonzentration vorliegt.

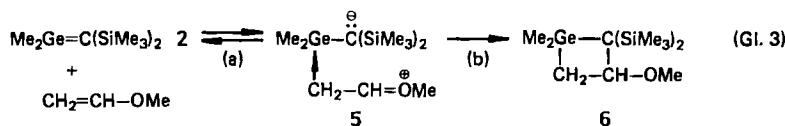


Die Tendenz von 2 zur Bildung von Donoraddukten $2 \cdot D$ des Typs 3 ist offensichtlich kleiner als die von 1 zur Bildung entsprechender Addukte $1 \cdot D$. So lässt sich zum Unterschied von dem bei Raumtemperatur metastabilen Addukt $1 \cdot NMe_3^8$ kein unter Normalbedingungen haltbares Addukt von 2 mit Trimethylamin gewinnen: Eine auf $-78^\circ C$ gekühlte Lösung von $2 \cdot LiOPh$ und NMe_3 in Diethylether enthält nach Erwärmen auf Raumtemperatur ausschließlich das Germaethendimere (2_2^9). Ganz im Sinne des Besprochenen zersetzen sich die 2-Quellen $2 \cdot LiX$, die formal Addukte von 2 und X^\ominus darstellen, bei weit tieferen Temperaturen als entsprechende 1-Quellen $1 \cdot LiX^{21}$; auch bilden sich Insertionsprodukte von 2 in Einfachbindungssysteme a-b auf dem Wege über Addukte $2 \cdot a-b$ in schlechteren Ausbeuten als im Falle der Reaktion von 1 mit a-b neben dem Dimeren des ungesättigten Systems. Z.B. führt die Umsetzung von 1 mit Pyridin bei Raumtemperatur quantitativ zum 1-Insertionsprodukt in eine CH-Bindung des Fängers⁸, wogegen die Zersetzung von $2 \cdot LiOPh$ in Anwesenheit von Pyridin ausschließlich das Germaethendimere (2_2) liefert. Verwendet man andererseits Fänger wie MeOH oder RL^{22} mit hoher Additionstendenz, so entstehen auch im Falle von 2 die Insertionsprodukte in quantitativer Ausbeute.

[2 + 2]-Cycloadditionen

Das Germaethen 2 (aus $2 \cdot \text{LiOPh}$ bei 10°C oder $2 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ bei 60°C) bildet mit *Methylvinylether* ein $[2 + 2]$ -Cycloaddukt. Die Addition verläuft wohl analog

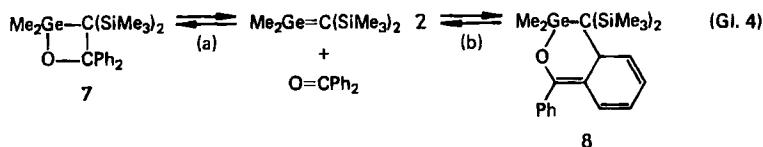
entsprechender [2 + 2]-Cycloadditionen von **1**^{3,7)} an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen¹⁰⁾ nach Gl. 3(a) über ein Addukt **5**, das sich in das Endprodukt **6** umlagert [Gl. 3(b)].



Ganz im Sinne einer zwischenzeitlichen Adduktbildung entsteht wegen der unterschiedlichen Stabilität von Additionsverbindungen **1** · D und **2** · D (s. oben) das [2 + 2]-Cycloaddukt aus **1** und CH₂CHOMe in quantitativer und aus **2** und CH₂CHOMe nur in bescheidener Ausbeute (in letzterem Falle bildet sich neben **6** noch das [2 + 2]-Cycloaddukt (**2**), des Germaethens **2** mit sich selbst)^{9).}

Wohl aus den gleichen Gründen verläuft auch die Zersetzung von $1 \cdot \text{LiX}$ ($\text{X} = \text{F}$) und $2 \cdot \text{LiX}$ ($\text{X} = \text{OPh}$) bei -20°C in Anwesenheit von *N*-(Trimethylsilyl)benzophenonimin $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$, unterschiedlich: In ersterem Falle beobachtet man Cycloadduktbildung des ungesättigten Systems mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$,⁴⁾ in letzterem Falle nur Bildung des Dimeren (2).¹¹⁾

Mit **Benzophenon** $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, dem höhere Fängerqualitäten als dessen sperrigerem Iminoderivat $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ zukommen⁴⁾, setzt sich die Germaethenquelle $2 \cdot \text{LiOPh}$ bei -40°C demgegenüber zu einem [2 + 2]-Cycloaddukt **7** (83%) [Gl. 4(a)] neben einem [2 + 4]-Cycloaddukt **8** (17%) [Gl. 4(b)] um. Beim Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wandelt sich **7** teilweise weiter in **8** um, so daß das Molverhältnis **7**:**8** schließlich ca. 1 beträgt.



Die Umlagerung verläuft im Zuge einer [2 + 2]- bzw. [2 + 4]-Cycloreversion der Isomeren **7** und **8** über **2** und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$. Demgemäß enthält eine Lösung von **7** und **8** auch geringe, mit steigender Reaktionstemperatur zunehmende Mengen an $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ sowie durch zugesetzte Reaktanden abfangbares **2**. Benzophenon wirkt somit als Speicher für **2**.

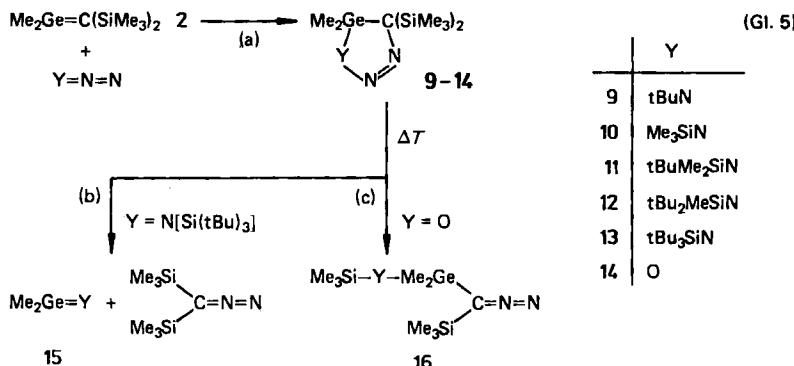
Das gelbe Isomerengemisch 7/8 (= 2 · Ph₂CO in Schema 1) stellt eine willkommene 2-Quelle dar, die in Anwesenheit ausreichender 2-Fänger Mengen [z.B. Methanol, Silylazide oder 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB); s. oben, unten] nach 1. Reaktionsordnung zerfällt [$k(20^\circ\text{C})$ ca. $7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $\tau_{1/2}$ ca. 16 min]. In Abwesenheit eines Fängers zersetzt sich 2 · Ph₂CO bei Raumtemperatur nur langsam in Benzophenon und (2)₂ (60% Zerfall in 3 d), weil gebildetes Benzophenon das Gleichgewicht 2 + Ph₂CO \rightleftharpoons 2 · Ph₂CO auf die Adduktseite verschiebt, entsprechend einer Verringerung der 2-Konzentration (2-Dimerisierungsgeschwindigkeit).

mit wachsendem Reaktionsausmaß (bei 60°C ist die $2 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ -Thermolyse in C_6H_6 oder Et_2O nach 3 h abgeschlossen).

Daß die Umlagerung $7 \rightleftharpoons 8$ über **2** abläuft, folgt nicht nur aus der Afsangbarkeit von intermedier gebildetem Germaethen, sondern auch aus dem Befund, daß die Zerfalls geschwindigkeit von $2 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ in Anwesenheit unterschiedlicher, aber guter Fänger für **2** im Überschuß unabhängig von der Art dieser Fänger (z. B. MeOH , $\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$, DMB) ist. Auch bildet sich beim Zerfall von $2 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ in Anwesenheit von DMB das $[2 + 4]$ -Cycloaddukt und En-Reaktionsprodukt im geforderten Ausbeuteverhältnis ca. 11:1 (s. unten sowie Lit.²⁾). Demgegenüber ist noch unsicher, ob die Bildung von **7** aus $2 \cdot \text{LiOPh}$ über freies Germaethen verläuft. Auf die grundsätzliche Möglichkeit einer $[2 + 2]$ - oder $[2 + 4]$ -Cycloaddition von **2** und Benzophenon weist aber die besprochene gegenseitige Umwandlung von **7** in **8**: $7 \rightleftharpoons 2 + \text{Ph}_2\text{CO} \rightleftharpoons 8$.

[2 + 3]-Cycloadditionen

Das *2-Azido-2-methylpropan* Me_3CN_3 sowie die *Azidosilane* Me_3SiN_3 , $\text{tBuMe}_2\text{SiN}_3$ und $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$ setzen sich mit **2** (aus $2 \cdot \text{LiBr}$ bei -78°C) gemäß Gl. 5(a) unter quantitativer Bildung von $[2 + 3]$ -Cycloaddukten **9–12** um; **(2)** entsteht nicht. Schlechtere Afsangqualitäten als den erwähnten Aziden kommt dem besonders sperrigen *Azido-tri-tert-butylsilan* tBu_3SiN_3 zu: Unter gleichen Reaktionsbedingungen entsteht ausschließlich **(2)**. Generiert man jedoch **2** nicht bei -78°C , sondern -10°C in Anwesenheit von tBu_3SiN_3 , so entsteht das gewünschte $[2 + 3]$ -Cycloaddukt **13** in guter Ausbeute (statt $2 \cdot \text{LiBr}$ können auch andere **2**-Quellen wie $2 \cdot \text{LiOR}$ verwendet werden). Allerdings zerfällt **13** unter den Darstellungsbedingungen bereits langsam (bei Raumtemp. rasch) nach Gl. 5(b) unter $[2 + 3]$ -Cycloreversion in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C} = \text{N} = \text{N}$ sowie das instabile Germaket-imin (Iminogerman, Germanimin) **15** [$\text{Y} = \text{NSi}(\text{tBu})_3$], dessen intermedieräre Existenz durch Afsangreaktionen (z. B. mit tBu_3SiN_3) wahrscheinlich gemacht werden konnte¹³⁾.



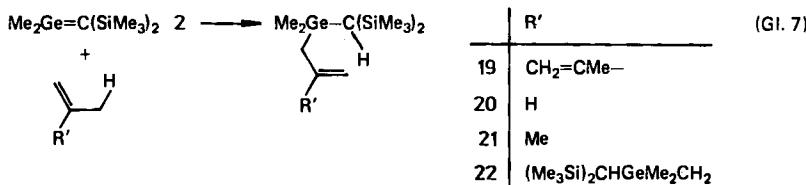
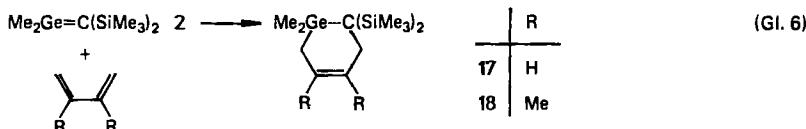
Gl. 5(a) mit zwischenzeitlicher Bildung des Germaethens **2** spricht – abgesehen davon, daß auch die 2-Quelle $2 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ in Anwesenheit von Aziden [2 + 3]-Cycloaddukte des erwähnten Typs liefert –, daß die 2-Quelle $2 \cdot \text{LiOMe}$ in Anwesenheit von $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$ oder DMB bei Raumtemp. vergleichbar rasch zerfällt [$k(25^\circ\text{C})$ ca. $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $\tau_{1/2}$ ca. 30 min]. Somit unterbleibt selbst bei 25°C die angesprochene Adduktbildung. Dieser Befund wird dadurch gestützt, daß tBu_3SiN_3 bei Raumtemp. noch kein Addukt mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{FSi})\text{CNa}$, einer hinsichtlich NaF -Eliminierung vergleichsweise stabilen Verbindung, bildet¹⁴⁾. Folglich ist es ausgeschlossen, daß sich die kurzlebige, bei -100°C zersetzbare 2-Quelle $2 \cdot \text{LiBr}$ an Azide addiert. Andererseits addieren sich Azide wie gezeigt werden konnte⁷⁾ sehr leicht an **1** (Me_3SiN_3 ist gegenüber **1** ca. 1000mal reaktiver als DMB), so daß diese als Fänger von kurzlebigem **2** selbst bei -78°C durchaus in Frage kommen ($\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$ reagiert mit **2** rascher als DMB; vgl. Versuchsteil).

Ähnlich wie die 2-Quellen $2 \cdot \text{LiX}$ reagieren auch die 1-Quellen $1 \cdot \text{LiX}$ mit Aziden – entgegen früheren Vorstellungen⁷⁾ – über $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{Si, Ge}$) zu [2 + 3]-Cycloaddukten. Der Befund, daß sich $1 \cdot \text{LiF}$ in Anwesenheit von Me_3SiN_3 rascher als in Abwesenheit des Azids zersetzt⁷⁾, beruht wohl darauf, daß der besonders gute Fänger Me_3SiN_3 das Silaethen **1** aus dem Gleichgewicht $1 \cdot \text{LiF} \rightleftharpoons 1 + \text{LiF}$ herausfängt (vgl. Lit.²⁾).

Entsprechend Aziden setzt sich *Distickstoffoxid* N_2O mit dem Germaethen **2** (aus $2 \cdot \text{LiOPh}$ bei -20°C) zu einem [2 + 3]-Cycloaddukt **14** um, das jedoch unter den Darstellungsbedingungen sehr instabil ist, so daß sich seine zwischenzeitliche Bildung bei -20°C NMR-spektroskopisch nicht nachweisen läßt. Es zerfällt zu 81% nach Gl. 5(c) in ein Umlagerungsprodukt **16** ($\text{Y} = \text{O}$) und darüber hinaus nach Gl. 5(b) unter [2 + 3]-Cycloreversion.

[2 + 4]-Cycloadditionen und En-Reaktionen

Mit überschüssigem 1,3-Butadien oder 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) reagiert das Germaethen **2** (aus $2 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ bei 60°C) unter [2 + 4]-Cycloaddition (Gl. 6) zu den Diels-Alder-Produkten **17** (100%) und **18** (92%). In letzterem Falle entsteht nach Gl. 7 zusätzlich das En-Reaktionsprodukt **19** (8%). Entsprechend DMB bilden Propen oder Isobuten mit **2** (aus $2 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ bei 60°C) ein En-Reaktionsprodukt **20** (100%) bzw. **21**, wobei **21** seinerseits mit **2** zum En-Reaktionsprodukt **22** weiterreagiert (weitere Reaktionen analog Gl. 6 und 7 vgl. Lit.¹⁵⁾, bezüglich der [2 + 4]-Cycloaddition von **2** und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ oder Anthracen vgl. Gl. 4 sowie experimentellen Teil).



Wie bei einem Reaktionsverlauf über freies Germaethen **2** als reaktive Zwischenstufe zu fordern, ist das Ausbeuteverhältnis an **18** und **19** im Falle der DMB-Umsetzung (11:1) unabhängig davon, ob als **2**-Quelle wie erwähnt **2** · Ph₂CO bei 60°C oder aber **2** · LiX bei tieferen Temperaturen verwendet wird²⁾. In letzteren Fällen bildet sich jedoch – wegen der niedrigeren Umsetzungstemperatur²⁾ – zusätzlich das Germaethendimere (**2**)₂, dessen Bildung seinerseits auf **2** als Reaktionszwischenstufe deutet (s. oben). Analog entsteht (**2**)₂ auch im Falle der Thermolyse von **2** · LiX in Anwesenheit von 1,3-Butadien oder Propen¹⁶⁾.

Thermische [2 + 4]-Cycloadditionen des Typs von Gl. 6 und En-Reaktionen nach Gl. 7 sind wie auch [2 + 3]-Cycloadditionen (Gl. 5) nach den Regeln von *Woodward* und *Hoffmann*¹⁷⁾ orbitalsymmetrie-erlaubt und können infolgedessen konzertiert verlaufen. Sie unterscheiden sich in dieser Beziehung von den thermischen Insertionen und [2 + 2]-Cycloadditionen, für die ein konzertierter Ablauf nach den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie verboten ist. In der Tat liegt den oben beschriebenen [2 + 4]-Cycloadditionen und En-Reaktionen in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Umsetzungen organischer ungesättigter Systeme^{18,19)} offenbar ein Synchronmechanismus zugrunde, wie etwa daraus folgt, daß in keinem Falle [2 + 2]-Cycloaddukte des Germaethens **2** mit den angegebenen Fängern (1,3-Butadien, DMB, Propen, Isobuten) aufgefunden wurden¹⁹⁾.

Abschließende Bemerkungen

Die chemische Reaktivität des Germaethens **2** ist nicht grundsätzlich, sondern nur graduell verschieden von der chemischen Reaktivität des Silaethens **1** (Lit.⁴⁾). Die Reaktionsunterschiede gehen wohl insbesondere auf Unterschiede der Elektronegativitäten der ungesättigten Verbindungsatome zurück. Tatsächlich weist der Gang der Elementelektronegativitäten der 4. Hauptgruppe eine Unstetigkeit beim Germanium auf: Germanium (EN = 2.02) ist elektronegativer als seine Gruppennachbarn, Silicium (EN = 1.74) und Zinn (EN = 1.72), aber weniger elektronegativ als Kohlenstoff (EN = 2.50). Als Folge hiervon liegen polare Doppelbindungen im Sinne von $\text{E}^{\delta+}=\text{C}^{\delta-}$ (E = Si, Ge) vor; die Polarität der Ge=C-Bindung ist aber kleiner als die der Si=C-Bindung, der positive Ladungsanteil von Ge in Ge=C geringer als der von Si in Si=C²⁰⁾.

Chemisch sichtbar zum Ausdruck kommt die Verringerung der positiven Ladung von E in E=C beim Übergang vom Silaethen **1** zum Germaethen **2** in der Abnahme der Lewis-Acidität der ungesättigten Systeme in gleicher Richtung (vgl. Abschnitt über Insertionen). Chemische Hinweise auf Bindungspolaritäten ungesättigter Silicium- und Germaniumverbindungen kann andererseits die Verbindung DMB liefern, die sich mit den betreffenden ungesättigten Systemen sowohl zu [2 + 4]-Cycloaddukten als auch En-Reaktionsprodukten umsetzt, wobei nach bisherigen Untersuchungen²¹⁾ die Tendenz zur Cycloaddition mit abnehmender Polarität, die Tendenz zur En-Reaktion mit zunehmender Polarität ungesättigter Silicium- und Germaniumverbindungen wächst. Tatsächlich ist das gefundene Ausbeuteverhältnis von Cycloaddukt und En-Reaktionsprodukt im Falle der Umsetzung von **2** + DMB viel größer (11:1, s. oben) als im Falle der Umsetzung von **1** + DMB (4:1, s. Lit.⁴⁾), ein Ergebnis, das für eine Polaritätsminderung der E=C-Bindung beim Übergang von **1** nach **2** spricht.

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

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren (Jeol FX 90 Q) sind in δ -Werten gegen internes TMS angegeben. — Molekülmassen sowie Zusammensetzungen aller isolierten Verbindungen wurden anhand des M^{\oplus} -Peaks sowie dessen Isotopenmuster massenspektroskopisch (Varian CH 7) überprüft. — IR-Spektren: Infrarot-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325. — UV-Spektren: UV-Spektrometer Zeiss DMR 10. — Die Trennungen erfolgten mit einem HPLC-830-Gerät der Firma DuPont (UV- und Brechungsindexdetektor).

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Nach Literaturvorschriften wurden präpariert: $2 \cdot \text{LiX}^2$, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3^{22}$, tBuN_3^{23} , $\text{Me}_3\text{SiN}_3^{24}$, $\text{tBuMe}_2\text{SiN}_3^{25}$, $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3^{26}$ (s. auch unten), $\text{tBu}_3\text{SiN}_3^{27}$, $\text{tBu}_2\text{MeSiH}^{28}$.

Die Umsetzungen mit $2 \cdot \text{LiX}$ wurden jeweils wie folgt durchgeführt (vgl. Lit.²): 1) $\text{X} = \text{OPh, OMe}$: Man tropft zu x mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}^2$, gelöst in Et_2O bei -78°C zunächst langsam x mmol RLi (R = Bu, Ph) in Et_2O und gibt dann den betreffenden 2-Fänger zur Lösung, die anschließend auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht wird (für $\text{X} = \text{OMe}$ und R = Bu zieht man vor Fängerzugabe gebildetes BuBr im Hochvak. ab und löst den Rückstand wieder in Et_2O). 2) $\text{X} = \text{Br, F}$: Zu einer Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XGe})\text{CBr}^2$ und 2-Fänger in Et_2O tropft man bei der gewünschten Reaktionstemperatur RLi (R = Bu, Ph).

Darstellung von Brom- und Azido-di-tert-butylmethyldisilan, $\text{tBu}_2\text{MeSiBr}$ und $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3^{26}$: Man tropft zu einer Lösung von 10.73 g (67.70 mmol) tBu_2MeSiH in 40 ml CH_2Cl_2 bei 0°C 3.5 ml (68.10 mmol) Br_2 in 10 ml CH_2Cl_2 ; 15.2 g (64.0 mmol, 95%) farbloses, kristallisiertes $\text{tBu}_2\text{MeSiBr}$ durch fraktionierende Destillation bei $83^{\circ}\text{C}/10$ Torr, Schmp. $57-60^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (Tetrahydrofuran): $\delta = 0.463$ (s, Me), 1.084 (s, 2 tBu); (CCl_4): $\delta = 0.448$ (s, Me), 1.084 (s, 2 tBu). $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BrSi}$ (237.2) Ber. C 45.56 H 8.92 Gef. C 44.80 H 8.62

14.6 g (62.0 mmol) $\text{tBu}_2\text{MeSiBr}$ werden in 12.0 g (185 mmol) NaN_3 18 h in siedendem Tetrahydrofuran umgesetzt. Man filtriert Unlösliches ab. Fraktionierende Destillation des Filtrats liefert bei $68^{\circ}\text{C}/7$ Torr 10.6 g (53.2 mmol, 86%) farbloses, flüssiges $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$. — $^1\text{H-NMR}$ (Tetrahydrofuran): $\delta = 0.233$ (s, Me), 1.041 (s, 2 tBu); (Benzol): $\delta = 0.036$ (s, Me), 0.919 (s, 2 tBu). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2140 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{as}\text{N}_3$).

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Si}$ (199.4) Ber. C 54.22 H 10.62 N 21.07 Gef. C 53.90 H 10.38 N 21.45

Thermolyse von $2 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ in Anwesenheit von MeOH: Man erhitzt eine Lösung von 0.076 g (0.17 mmol) $2 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ und 0.5 mmol MeOH in 1 ml Benzol 1 h auf 60°C . Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum quantitative Bildung von *(Methoxydimethylgermyl)bis(trimethylsilyl)methan* (**4**); Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Probe².

Thermolyse von $2 \cdot \text{LiOPh}$ in Anwesenheit von Trimethylamin oder Pyridin: Nach Erwärmen einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1.82 mmol $2 \cdot \text{LiOPh}$ und 7 mmol NMe_3 oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ in 15 ml Et_2O auf Raumtemp. enthält die Reaktionslösung — laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum — *1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3-digermacyclobutan* (**2**)₂ in quantitativer Ausbeute (Charakterisierung: Lit.²).

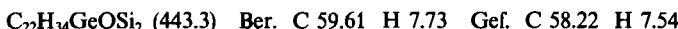
Anmerkung: Die Zugabe von Pyridin zur etherischen auf -78°C gekühlten Lösung von $2 \cdot \text{LiOPh}$ ist mit dem Auftreten einer orangegelben Farbe verbunden (Bildung von $2 \cdot \text{py}^?$).

*Thermolyse von **2** · LiOPh und **2** · Ph₂CO in Anwesenheit von Methylvinylether:* 1) Nach Erwärmen einer auf -78°C gekühlten Lösung von 7.28 mmol **2** · LiOPh und 220 mmol CH₂=CHOMe in 60 ml Et₂O auf 10°C enthält die Lösung nach 4 h — laut ¹H-NMR-Spektrum — 13% **6** neben 87% (**2**)₂ (vgl. Lit.²⁾). Fraktionierende Destillation bei 65°C im Ölpumpenvak. ergibt 0.15 g (0.15 mmol; 7%) **6**.

2) **6** bildet sich auch aus 0.388 g (0.880 mmol) **2** · Ph₂CO und 13.3 mmol CH₂=CHOMe in 10 ml Benzol nach 2ständigem Erhitzen auf 60°C in 6% Ausbeute neben 94% (**2**)₂.

1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-3-methoxy-1-germacyclobutan (6): Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (C₆H₆): δ = 0.143 (s, SiMe₃), 0.171 (s, SiMe₃), 0.374 (s, GeMe), 0.450 (s, GeMe), 1.701 (d, J = 6 Hz, GeCH), 1.788 (d, J = 6 Hz, GeCH), 2.956 (OMe), 3.922 (t, J = 6 Hz, CCHC). — (CDCl₃): δ = 0.139 (s, SiMe₃), 0.146 (s, SiMe₃), 0.342 (s, GeMe), 0.471 (s, GeMe), 1.626 (d, J = 6 Hz, GeCH), 1.689 (d, J = 6 Hz, GeCH), 3.344 (OMe), verdeckt (CCHC). — MS (70 eV): m/z = 320 (0.1%, M[⊕]), 305 (5%, M[⊕] — Me), 289 (3%, M[⊕] — OMe), 263 [45%, Me₂GeCH(SiMe₃)₂[⊕]], 247 (2%), 174 (11%), 129 (32%), 119 (6%, GeMe[⊕]), 85 (2%), 73 (100%, Me₃Si[⊕]).

*Thermolyse von **2** · LiOPh in Anwesenheit von Benzophenon:* Man erwärmt eine auf -78°C gekühlte Lösung von 9.70 mmol **2** · LiOPh und 11.0 mmol Ph₂CO in 20 ml Et₂O auf Raumtemp., setzt zur Lösung 2 ml (16 mmol) Me₃SiCl (zur Umwandlung von gebildetem LiOPh in Me₃SiOPh), zieht anschließend alle im Hochvak. flüchtigen Anteile ab (Solvans, Me₃SiCl, Me₃SiOPh), nimmt den Rückstand in Pentan/Diethylether (3:1) auf und filtriert unlösliches LiCl ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rückstandes aus Pentan/Diethylether (1:1) erhält man 2.49 g (5.63 mmol; 58%) **2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1-oxa-2-germacyclobutan (7)** und **4,4a-Dihydro-3,3-dimethyl-1-phenyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-3H-2-oxa-3-germanaphthalin (8)** als gelbes, kristallines Gemenge (Molverhältnis ca. 1:1). — ¹H-NMR von **7** (C₆H₆): δ = 0.254 (s, 2 SiMe₃), 0.594 (s, GeMe₂), verdeckt (m, 2 Ph); (Et₂O): δ = 0.198 (s, 2 SiMe₃), 0.557 (s, GeMe₂), 6.78 (m, 2 Ph); **8** (C₆H₆): δ = 0.130 (breit, 2 SiMe₃), 0.448 (breit, GeMe₂), 4.21 (m, CH), 5.71 (m, 4 CH =), verdeckt (m, 2 Ph); (Et₂O): δ = 0.136 (breit, 2 SiMe₃), 0.450 (breit, GeMe₂), verdeckt (m, 5 CH), 7.11 (m, 2 Ph); [Zuordnung vgl. ¹H-NMR-Spektren der Cycloaddukte aus **1** + Ph₂CO (Lit.⁴⁾ sowie Anmerkung 2]. — MS (70 eV): m/z = 444 (0.1%, M[⊕]), 371 (1%, M[⊕] — 2 Me — Ph), 262 [44%, Me₂GeC(SiMe₃)₂[⊕]], 247 (8%), 182 (81%, Ph₂CO[⊕]), 119 (4%, GeMe[⊕]), 105 (100%, PhCO), 77 (73%, Ph[⊕]), 73 (23%, SiMe₃).



Anmerkung: 1) Die Zugabe von Benzophenon zur etherischen, auf -78°C gekühlten Lösung von **2** · LiOPh ist mit dem Auftreten einer intensiv roten Farbe verbunden.

2) Nach Erwärmen einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.71 mmol **2** · LiOPh und 0.83 mmol Ph₂CO in 5 ml Et₂O auf -40°C enthält die Lösung — laut ¹H-NMR-Spektrum — 83% **7** und 17% **8**. Nach weiteren 10 min bei -20°C, 60 min bei Raumtemp. und 12 h bei Raumtemp. betragen die Ausbeuten an **7** und **8** 80 und 20% bzw. 59 und 41% bzw. 56 und 44%.

3) nach 3 h Erwärmen von 0.10 mmol **2** · Ph₂CO in 1 ml C₆H₆ oder Et₂O auf 60°C enthält die Reaktionslösung — laut ¹H-NMR-Spektrum — ausschließlich das Germaethendimere (**2**)₂²⁾ neben Ph₂CO. Dreitägiges Stehenlassen von 0.10 mmol **2** · Ph₂CO in 1 ml C₆H₆ bei Raumtemp. führt zu 63proz. Zersetzung in (**2**)₂ und Ph₂CO.

*Kinetik der Thermolyse von **2** · Ph₂CO in Anwesenheit von MeOH, DMB oder tBu₂MeSiN₃:* Nach 3stdg. Stehenlassen einer Lösung von 0.10 mmol **2** · Ph₂CO und 3.0 mmol MeOH,

$\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{CMe}=\text{CH}_2$ (DMB) oder $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$ in 1 ml Benzol bei 20°C bilden sich ausschließlich das MeOH-Fängerprodukt **4** (s. oben) bzw. die DMB-Fängerprodukte **18** und **19** (s. unten) bzw. das $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$ -Fängerprodukt **12** (s. unten). Zur Bestimmung der Umsetzungsgeschwindigkeit wurde die zeitliche Abnahme der Menge an $2 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ sowie die zeitliche Zunahme der Menge an **4** oder **18/19** oder **12** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. In jedem Falle wurde 1. Reaktionsordnung aufgefunden mit vergleichbaren Geschwindigkeitskonstanten: $k(20^\circ\text{C}, \text{MeOH}) = 6.85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($\tau_{1/2} = 16.8 \text{ min}$); $k(20^\circ\text{C}, \text{DMB}) = 7.57 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($\tau_{1/2} = 15.2 \text{ min}$); $k(20^\circ\text{C}, \text{tBu}_2\text{MeSiN}_3) = 8.81 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($\tau_{1/2} = 13.1 \text{ min}$).

Anmerkung: 1) Die Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten (Abnahme der Halbwertszeiten) für die $2 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ -Thermolysen in Anwesenheit von Fängern in der Reihenfolge MeOH, DMB, $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$, geht wohl auf die zunehmend raschere Addition der Fänger **2** in gleicher Reihenfolge zurück.

2) Bei Thermolysen von $2 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ in Ab- und Anwesenheit von Fängern entsteht häufig spurenweise eine Verbindung, bei der es sich um das doppelte Insertionsprodukt von **2** in die OH-Bindungen von Wasser handeln könnte [$^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.171$ (s, 2 SiMe_3), 0.453 (s, GeMe_2)].

*Thermolyse von **2** · LiOPh und **2** · Ph_2CO in Anwesenheit von *N*-(Trimethylsilyl)benzophenonimin:* 1) Nach Erwärmen einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1.73 mmol **2** · LiOPh und 3.3 mmol $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in 45 ml Et_2O auf Raumtemp. enthält die Reaktionslösung – laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – das Germaethendimere (**2**)₂ in quantitativer Ausbeute (Charakterisierung: Lit.²⁾).

2) Nach 1stdg. Erhitzen einer Lösung von 0.070 g (0.16 mmol) **2** · Ph_2CO und 0.048 g (0.19 mmol) $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in 2 ml Benzol auf 60°C bildet sich – laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – hauptsächlich das Germaethendimere (**2**)₂ (Charakterisierung: Lit.²⁾) neben neuen Verbindungen, bei denen es sich um Cycloaddukte von **2** und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ handeln könnte [$^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): δ (unter anderen) = -0.083 , 0.136, 0.198, 0.282, 0.314; vgl. hierzu Cycloaddukte von **1** und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ ⁴⁾]. Die neuen Verbindungen, deren Ausbeuten durch Thermolyse von **2** · Ph_2CO in Anwesenheit großer Mengen an $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ erhöht werden können, thermolysieren bei 60°C unter Bildung von (**2**)₂ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$.

*Thermolyse von **2** · LiBr in Anwesenheit der Azide tBuN_3 , Me_2SiN_3 , $\text{tBuMe}_2\text{SiN}_3$ sowie $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$:* Man tropft zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 2.0 mmol ($\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{BrGe})\text{CBr}$ und 2.2 mmol tBuN_3 , Me_2SiN_3 , $\text{tBuMe}_2\text{SiN}_3$ oder $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$ in 25 ml Et_2O 2.0 mmol BuLi in 10 ml Et_2O und erwärmt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemp. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erfolgt quantitative Bildung von **9**–**12**. Nach Abziehen flüchtiger Anteile im Ölumpenvakuum, Lösen des Rückstands in 20 ml Pentan, Abfiltrieren von LiBr und Einengen auf 10 ml erhält man beim Abkühlen auf -78°C farbloses, kristallines **9**–**12** in 80–90% Ausbeute. Bezuglich der Thermolyse von **2** · Ph_2CO in Anwesenheit von $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$ vgl. oben, bezüglich der Thermolyse von **2** · LiOMe in Anwesenheit des gleichen Azids vgl. unten.

3-tert-Butyl-4,4-dimethyl-5,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,3-triaza-4-germa-1-cyclopenten (9): Schmp. 86°C, Sdp. 50°C/Hochvak. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.092$ (s, 2 SiMe_3), 0.640 (s, GeMe_2), 1.367 (s, tBu); (C_6H_6): $\delta = 0.152$ (s, 2 SiMe_3), 0.443 (s, GeMe_2), 1.333 (s, tBu). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$ ($\epsilon = 38800$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{GeN}_3\text{Si}_2$ (360.2) Ber. C 43.35 H 9.24 N 12.85 Gef. C 42.82 H 8.90 N 11.67

4,4-Dimethyl-3,5,5-tris(trimethylsilyl)-1,2,3-triaza-4-germa-1-cyclopenten (10): Schmp. 126°C, Sdp. 65°C/Hochvak. — $^1\text{H-NMR}$ (Et₂O): δ = 0.087 (s, 2 SiMe₃), 0.269 (s, SiMe₃), 0.564 (s, GeMe₂); (C₆H₆): δ = 0.121 (s, 2 SiMe₃), 0.298 (s, SiMe₃), 0.403 (s, GeMe₂). — UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 251$ nm ($\epsilon = 39800$).

C₁₂H₃₃GeN₃Si₃ (376.3) Ber. C 38.31 H 8.84 N 11.16 Gef. C 38.91 H 8.41 N 11.05

3-(tert-Butyldimethylsilyl)-4,4-dimethyl-5,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,3-triaza-4-germa-1-cyclopenten (11): Schmp. 74°C. — $^1\text{H-NMR}$ (Et₂O): δ = 0.120 (s, 2 SiMe₃), 0.191 (s, SiMe₃), 0.472 (s, GeMe₂), 1.036 (s, tBu); (C₆H₆): δ = 0.043 (s, SiMe₂), 0.117 (s, 2 SiMe₃), 0.418 (s, GeMe₂), 1.066 (s, tBu). — UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 283$ nm ($\epsilon = 39500$).

C₁₅H₃₉GeN₃Si₃ (418.4) Ber. C 43.06 H 9.40 N 10.04 Gef. C 42.56 H 9.42 N 9.66

3-(Di-tert-butylmethylsilyl)-4,4-dimethyl-5,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,3-triaza-4-germa-1-cyclopenten (12): Schmp. 115°C. — $^1\text{H-NMR}$ (Et₂O): δ = 0.083 (s, 2 SiMe₃), 0.113 (s, SiMe), 0.593 (s, GeMe₂), 1.047 (s, 2 tBu); (C₆H₆): δ = 0.084 (s, SiMe), 0.136 (s, 2 SiMe₃), 0.450 (s, GeMe₂), 1.133 (s, 2 tBu). — UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 253$ nm ($\epsilon = 39500$).

Kinetik der Thermolyse von 2 · LiOMe in Anwesenheit von tBu₂MeSiN₃: Nach 5stdg. Stehenlassen einer Lösung von 0.23 mmol 2 · LiOMe und 0.30 mmol tBu₂MeSiN₃ in 5 ml Et₂O bei Raumtemp. bildet sich quantitativ das [2 + 3]-Cycloaddukt 12 neben LiOMe. Zur Bestimmung der Umsetzungsgeschwindigkeit wird die zeitliche Abnahme der Menge an 2 · LiOMe sowie zeitliche Zunahme der Menge an 12 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Es wurde 1. Reaktionsordnung gefunden: $k(25^\circ\text{C}, \text{tBu}_2\text{MeSiN}_3) = 3.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($\tau_{1/2} = 31$ min).

Anmerkung: Für den Zerfall von 2 · LiOMe in Anwesenheit von DMB findet man eine vergleichbare Geschwindigkeitskonstante²⁾.

Thermolyse von 2 · LiX (X = OPh, Br) in Anwesenheit von tBu₃SiN₃ im Molverhältnis 1:1 und 1:2:1 Man erwärmt eine auf -78°C gekühlte Lösung von 0.40 mmol 2 · LiOPh und 0.41 mmol tBu₃SiN₃ in 25 ml Et₂O auf -15°C . Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bildet sich hierbei neben LiOPh **4,4-Dimethyl-3-(tri-tert-butylsilyl)-5,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,3-triaza-4-germa-1-cyclopenten** (13), das sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus wenig Et₂O bei -78°C spurenweise in Form farbloser Nadeln isolieren lässt. Die Verbindung zersetzt sich bereits bei -15°C langsam nach 1. Reaktionsordnung; $k(0^\circ\text{C}) = 3.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($\tau_{1/2} = 31$ min). Thermolyseprodukte sind (Me₃Si)₂C=N=N²⁹) (Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Probe⁴⁾) und wohl — seinerseits weiterreagierendes⁷⁾ — Me₂Ge=N-Si-(tBu)₃ (s. unten). Beim Stehenlassen einer 13- und LiOPh-haltigen Reaktionslösung entsteht bei Raumtemp. ein farbiger Niederschlag [LiOPh-Addukt an Me₂Ge=N Si(tBu)₃?], der bei 100°C unter Bildung des Dimeren von Me₂Ge=N Si(tBu)₃ (Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Probe²¹⁾) zerfällt.

2) Man tropft zu einer auf -15°C gekühlten Lösung von 1.43 g (3.40 mmol) (Me₃Si)₂(Me₂BrGe)CBr und 1.82 g (7.45 mmol) tBu₃SiN₃ in 75 ml Et₂O 3.40 mmol BuLi in 10 ml Et₂O. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bilden sich (Me₃Si)₂(Me₂BuGe)CBr²⁾ (57%) und 13 (43%; Charakterisierung s. oben). Bei Raumtemp. zerfällt 13 rasch unter Bildung von (Me₃Si)₂CN₂⁴⁾ und einem [2 + 3]-Cycloaddukt aus Me₂Ge=N-Si(tBu)₃ und tBu₃SiN₃⁷⁾. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile bei 50°C im Ölumpenvakuum, Lösen des Rückstandes in 20 ml Pentan, Abfiltrieren von LiBr und Einengen auf 10 ml erhält man beim Abkühlen auf -78°C 0.65 g (1.2 mmol, 34%) farbloses, kristallisiertes **5,5-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,2,3,4-tetraaza-5-germa-2-cyclopenten** mit Schmp. 132°C. — ^1H

NMR (Et_2O): $\delta = 0.838$ (s, GeMe_2), 1.188 (s, 6 tBu); (C_6H_6): $\delta = 0.708$ (s, GeMe_2), 1.233 (s, 6 tBu). — UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 255$ nm ($\epsilon = 39200$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{GeN}_4\text{Si}_2$ (557.6) Ber. C 56.01 H 10.58 N 10.05 Gef. C 53.96 H 10.41 N 9.32

Thermolyse von $\mathbf{2} \cdot \text{LiOPh}$ in Anwesenheit von Distickstoffoxid: Man erwärmt eine auf -78°C gekühlte Lösung von 2.23 mmol $\mathbf{2} \cdot \text{LiOPh}$ und 27 mmol N_2O in 60 ml Et_2O auf -20°C (2 h Reaktionszeit). Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hat sich [*Dimethyl(trimethylsiloxy)-germyl(trimethylsilyl)diazomethan*] ($\mathbf{16}$, Y = O) in 81% Ausbeute neben 19% $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ ⁴⁾ und wohl — seinerseits weiterreagierendes⁷⁾ — $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{O}$ gebildet. Nach Abkondensieren der flüchtigen Anteile im Hochvak., Aufnahme des Rückstands in 20 ml Pentan und Abfiltrieren von LiOPh liefert fraktionierende Destillation bei 45°C /Hochvak. 0.34 g (1.1 mmol, 49%) orange-rotes, flüssiges $\mathbf{16}$ (Y = O). — $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.059$ (s, CSiMe_3), 0.189 (s, OSiMe_3), 0.520 (s, GeMe_2); (C_6H_6): $\delta = 0.119$ (s, CSiMe_3), 0.177 (s, OSiMe_3), 0.369 (s, GeMe_2). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2040$ cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$).

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{GeN}_2\text{OSi}_2$ (305.1) Ber. C 35.43 H 7.93 Gef. C 35.34 H 8.25

Thermolyse von $\mathbf{2} \cdot \text{LiOPh}$ und $\mathbf{2} \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ in Anwesenheit von 1,3-Butadien: 1) Man erwärmt eine auf -78°C gekühlte Lösung von 1.04 mmol $\mathbf{2} \cdot \text{LiOPh}$ und 27 mmol 1,3-Butadien in 60 ml Et_2O auf Raumtemp. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum haben sich 56% $\mathbf{17}$ und 34% $\mathbf{2}_2$ ²⁾ gebildet. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Ölvak., Lösen des Rückstands in 20 ml Pentan, Abfiltrieren von LiOPh führt fraktionierende Destillation des Filtrats bei 45°C im Hochvak. zu 0.95 g (0.30 mmol, 28%) $\mathbf{17}$.

2) Nach 2stdg. Erhitzen einer Lösung von 0.06 g (0.14 mmol) $\mathbf{2} \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ und 2.03 mmol 1,3-Butadien in 1 ml Benzol bei 60°C bildet sich — laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum — quantitativ das [2 + 4]-Cycloaddukt $\mathbf{17}$.

1,1-Dimethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-germa-3-cyclohexen ($\mathbf{17}$): Farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.106$ (s, 2 SiMe_3), 0.341 (s, GeMe_2), verdeckt (CH_2Ge), 2.21 (m, CCH_2C), 5.58 (m, $2\text{ CH} =$); (CCl_4): $\delta = 0.076$ (s, 2 SiMe_3), 0.324 (s, GeMe_2), 1.30 (m, CH_2Ge), 2.28 (m, CCH_2C), 5.62 (m, $2\text{ CH} =$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.08$ (s, GeMe_2), 1.56 (s, 2 SiMe_3), 3.10 (s, CSi_2), 16.50 (s, CH_2Ge), 26.88 (s, $-\text{CH}_2-$), 129.2 (s, $\text{CH} =$), 129.8 (s, $\text{CH} =$). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1643$ cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{GeSi}_2$ (315.1) Ber. C 49.54 H 9.59 Gef. C 50.42 H 8.89

Anmerkung: Beim 2stdg. Erwärmen einer etherischen Lösung (20 ml) von 0.476 g (1.32 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{FGe})\text{CBr}$, 20 mmol 1,3-Butadien und 5 Tropfen 1,2-Dibromethan auf 60°C in Anwesenheit von 0.164 g (6.74 mmol) Mg-Pulver bildet sich $\mathbf{17}$ quantitativ.

Thermolyse von $\mathbf{2} \cdot \text{LiF}$ und $\mathbf{2} \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB): 1) Man tropft zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 2.270 g (6.30 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{FGe})\text{CBr}$ und 5.31 g (64.65 mmol) DMB in 50 ml Et_2O 6.30 mmol PhLi in 10 ml Et_2O . Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält das auf Raumtemp. erwärmte Gemisch 44% $\mathbf{18}$, 4% $\mathbf{19}$, 45% $(\mathbf{2})_2$ sowie 7% $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{PhGe})\text{CBr}$ ²⁾. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Ölumpenvak., Lösen des Rückstandes in 40 ml Pentan, Abfiltrieren von LiF führt fraktionierende Destillation des Filtrats bei 80°C im Hochvak. zu 1.27 g eines farblosen Verbindungsgemisches [enthält kein $(\mathbf{2})_2$], dessen weitere Trennung durch préparative HPLC erfolgte (Säule C8 von DuPont, 250 mm \times 21.2 mm; mobile Phase $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (98:2), Fluß: 20 ml/min, Detektion: UV bei 230 nm; Kapazitätsfaktoren $k' = 2.03$ [$(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{PhGe})\text{CBr}$], 2.53 ($\mathbf{19}$), 3.50 ($\mathbf{18}$)].

2) Nach 2stdg. Erhitzen einer Lösung von 0.03 g (0.07 mmol) **2** · Ph₂CO und 1.05 mmol DMB in 1 ml Benzol bei 60°C bildet sich – laut ¹H-NMR-Spektrum – das [2 + 4]-Cycloaddukt **18** und En-Reaktionsprodukt **19** in 92 und 8% Ausbeute.

1,1,3,4-Tetramethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-germa-3-cyclohexen (18): Schmp. ca. 30°C, Sdp. 70°C/Hochvak. – ¹H-NMR (Et₂O): δ = 0.087 (s, 2 SiMe₃), 0.309 (s, GeMe₂), 1.437 (m, CH₂Ge), 1.687 (m, 2 Me), 2.267 (m, CCH₂C), (C₆H₆): δ = 0.121 (s, 2 SiMe₃), 0.300 (s, GeMe₂), 1.223 (m, CH₂Ge), 1.668 (m, 2 Me), 2.180 (m, CCH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.80 (s, GeMe₂), 1.44 (s, 2 SiMe₃), 4.68 (s, CSi₂), 24.04 (s, CH₂Ge), 29.74 (s, 2 CH₃), 35.06 (s, –CH₂–), 127.04 + 128.04 (s, 2 C=).

C₁₅H₃₄GeSi₂ (343.2) Ber. C 52.50 H 9.99 Gef. C 53.78 H 10.04

2,2,5-Trimethyl-4-methylen-1,1-bis(trimethylsilyl)-2-germa-5-hexen (19): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = –0.612 (s, CH), 0.097 (s, 2 SiMe₃), 0.187 (s, GeMe₂), 1.968 (m, CH₂Ge), 2.022 (m, CH₃), 5.444 (m, 2 CH₂=); (C₆H₆): δ = –0.612 (s, CH), 0.145 (s, 2 SiMe₃), 0.300 (s, GeMe₂), 1.836 (m, CH₂Ge), 2.100 (m, CH₃), 5.333 (m, 2 CH₂=). – IR (Film): ν = 1645, 1585 cm^{–1} (CC). – MS (70 eV): m/z = 344 (1%, M[⊕]), 329 (10%, M[⊕] – Me), 263 [85%, Me₂GeCH(SiMe₃)[⊕]], 247 (3%), 175 (3%), 145 (4%), 129 (54%), 119 (13%, GeMe₂[⊕]), 85 (11%), 73 (100%, SiMe₃[⊕]); Isotopenmuster des Molekülpeaks (in Klammern ber./gef. Häufigkeiten): 340 (49.4/50.0), 341 (13.5/14.0), 342 (71.1/72.0), 343 (37.7/38.0), 344 (100/100), 345 (27.2/28.0), 346 (28.1/29.5), 347 (6.7/6.0), 348 (2.1/2.0).

Anmerkung: Bezuglich der Thermolysen von **2** · LiBr, **2** · NaF, **2** · LiOMe und **2** · LiOPh in Anwesenheit von DMB vgl. Lit.²⁾.

*Thermolyse von **2** · LiOPh und **2** · Ph₂CO in Anwesenheit von Propen:* 1) Man erwärmt eine auf –78°C gekühlte Lösung von 1.90 mmol **2** · LiOPh und 27 mmol Propen in 60 ml Et₂O auf Raumtemp. Laut ¹H-NMR-Spektrum haben sich 85% **20** und 15% (**2**)₂²⁾ gebildet. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im Ölumpenvak., Lösen des Rückstandes in 20 ml Pentan, Abfiltrieren von LiOPh führt fraktionierende Destillation des Filtrats bei 40°C im Hochvak. zu 0.27 g (0.90 mmol, 47%) **20**.

2) Nach 2stdg. Erhitzen einer Lösung von 0.06 g (0.14 mmol) **2** · Ph₂CO und 2.0 mmol Propen in 1 ml Benzol bei 60°C bildet sich – laut ¹H-NMR-Spektrum – quantitativ das En-Reaktionsprodukt **20**.

2,2-Dimethyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-2-germa-4-penten (20): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (Et₂O): δ = –0.520 (s, CHSi₂), 0.114 (s, 2 SiMe₃), 0.260 (s, GeMe₂), 1.733 (m, CH₂Ge), 4.667 (m, CH₂=), ? (m, CH=); (CDCl₃): δ = –0.610 (s, CHSi₂), 0.092 (s, 2 SiMe₃), 0.260 (s, GeMe₂), 1.744 (m, CH₂Ge), 4.867, 5.722 (m, CH₂=, CH=). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.28 (s, GeMe₂), 2.52 (s, CHSi₂), 3.12 (s, 2 SiMe₃), 26.52 (s, CH₂Ge), 112.40 (s, CH₂=), 135.69 (s, CH=). – IR (Film): ν = 1628 cm^{–1} (C=C).

*Thermolyse von **2** · LiOPh und **2** · Ph₂CO in Anwesenheit von Isobuten:* 1) Man erwärmt eine auf –78°C gekühlte Lösung von 2.72 mmol **2** · LiOPh und 16 mmol Isobuten in 60 ml Et₂O auf Raumtemp. Laut ¹H-NMR-Spektrum haben sich 55% **21** und 28% **22** neben 17% (**2**)₂²⁾ gebildet. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im Ölumpenvak., Lösen des Rückstandes in 20 ml Pentan, Abfiltrieren von LiOPh führt fraktionierende Destillation des Filtrats im Hochvak. bei 40°C zu **21** und bei 130°C zu **22**.

2) Nach 2stdg. Erhitzen einer Lösung von 0.06 g (0.14 mmol) **2** · Ph₂CO und 4 mmol Isobuten in 1 ml Benzol bei 60°C bildet sich – laut ¹H-NMR-Spektrum – hauptsächlich **21**.

2,2,4-Trimethyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-2-germa-4-penten (21): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 40°C/Hochvak. – ¹H-NMR (Et₂O): δ = –0.558 (s, CHSi₂), 0.121 (s, 2 SiMe₃), 0.300 (s, GeMe₂), verdeckt (CH₂Ge, CH₃); (CDCl₃): δ = –0.607 (s, CHSi₂), 0.100 (s, 2 SiMe₃), 0.277

(s, GeMe_3), 1.687 (m, CH_2Ge), 1.779 (m, CH_3), 4.533 (m, $\text{CH}_2=$). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.02$ (s, CHSi_2), 1.14 (s, GeMe_2), 3.15 (s, 2 SiMe_3), 24.97 (s, CH_3), 30.65 (s, CH_2Ge), 108.3 (s, $\text{CH}_2=$), 144.4 (s, $\text{C}=\text{}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{GeSi}_2$ (318.2) Ber. C 49.25 H 9.32 Gef. C 49.83 H 10.25

2,2,6,6-Tetramethyl-4-methylen-1,1,7,7-tetrakis(trimethylsilyl)-2,6-digermahheptan (22): Farblose Kristalle, Schmp. 35°C, Sdp. 130°C/Hochvak. – ^1H -NMR (Et_2O): $\delta = -0.563$ (s, 2 CHSi_2), 0.124 (s, 4 SiMe_3), 0.32 (s, 2 GeMe_2), 1.402 (s, 2 CH_2Ge), 4.423 (s, $\text{CH}_2=$). (C_6H_6): $\delta = -0.584$ (s, 2 CHSi_2), 0.158 (s, 4 SiMe_3), 0.404 (s, 2 GeMe_2), 1.814 (s, 2 CH_2Ge), 4.549 (s, $\text{CH}_2=$). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.14$ (s, 2 CHSi_2), 1.14 (s, 2 GeMe_2), 3.21 (s, 4 SiMe_3), 30.89 (s, 2 CH_2Ge), 105.48 (s, $\text{CH}_2=$), 146.14 ($\text{C}=\text{}$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{56}\text{Ge}_2\text{Si}_4$ (578.2) Ber. C 45.69 H 9.77 Gef. C 44.32 H 8.98

Thermolyse von 2 · Ph_2CO in Anwesenheit von Anthracen: Nach 1stdg. Erhitzen einer Lösung von 0.834 g (1.88 mmol) 2 · Ph_2CO und 0.390 g (2.18 mmol) Anthracen in 15 ml Benzol auf 60°C enthält die Reaktionslösung – laut ^1H -NMR-Spektrum – eine neue Substanz (2 · Anthracen), bei der es sich um das [2 + 4]-Cycloaddukt von 2 an Anthracen, **9,10-Dihydro-11,11-dimethyl-12,12-bis(trimethylsilyl)-11-germa-9,10-ethanoanthracen**, handeln könnte. Es bleibt ein farbloser, mit Anthracen und Benzophenon verunreinigter Festkörper nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvak. zurück. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.196$ (s, 2 SiMe_3), 0.247 (s, GeMe_2), 3.833 (s, CHGe), 5.000 (s, CHCSi_2), 7.7 (m, 8 $\text{CH}=$); (C_6H_6): $\delta = -0.102$ (s, 2 SiMe_3), 0.230 (s, GeMe_2), 3.786 (s, CHGe), 4.984 (s, CHCSi_2), verdeckt (m, 8 $\text{CH}=$). – (Charakterisierung: vgl. auch Anmerkung).

Anmerkungen: 1) 2 · Anthracen wird in Benzol bei 130°C langsam thermolysiert unter Bildung des Germaethendimeren (2)₂²⁾ (60 proz. Thermolyse nach 4 h, 100 proz. Thermolyse bei 200°C in 12 h).

2) Nach 3stdg. Erhitzen einer Lösung von 0.1 mmol 2 · Anthracen und 0.5 mmol 1,3-Butadien in 1 ml Benzol auf 130°C (abgeschmolzenes Glasrohr) bildet sich – laut ^1H -NMR-Spektrum – quantitativ das [2 + 4]-Cycloaddukt **17**. 2 · Anthracen wirkt somit als 2-Quelle. Ähnlich wie im Falle von 2 · Ph_2CO enthält hiernach eine Lösung von 2 · Anthracen geringe, mit steigender Temp. zunehmende Mengen an freiem, durch zugesetzte Reaktanden absangbarem (vgl. auch Lit.¹⁵⁾) 2. Anthracen ist wie Ph_2CO ein 2-Speicher.

3) Die Methylgruppen von 1 wandern gemäß: $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}-\text{SiMe}_3 \rightleftharpoons \text{Me}_3\text{Si}-\text{C}=\text{SiMe}_2$ ⁷⁾. Da die Thermolyse von 2 · Anthracen in Abwesenheit eines Fängers ausschließlich zu (2)₂ führt, ist eine Wanderung $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}-\text{SiMe}_3 \rightleftharpoons \text{Me}_3\text{Ge}-\text{C}=\text{SiMe}_2$ offensichtlich nicht begünstigt, d.h. das Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ist energetisch stabiler als das isomere Silaethen $\text{Me}_3\text{Si}=\text{C}(\text{GeMe}_3)(\text{SiMe}_3)$. Der Grund hierfür ist wohl in der, verglichen mit der Energie einer GeC-Einfachbindung, viel höheren Energie einer SiC-Bindung zu suchen.

CAS-Registry-Nummern

(2)₂: 54008-65-0 / 2 · LiOPh : 103349-38-8 / 2 · LiOMe : 103349-37-7 / 2 · LiBr : 103457-92-7 / 2 · LiF : 103458-07-7 / 2 · Anthracen: 103458-12-4 / 4: 103349-30-0 / 6: 103457-90-5 / 7: 103457-89-2 / 8: 103457-91-6 / 9: 103457-93-8 / 10: 103457-94-9 / 11: 103457-95-0 / 12: 103457-96-1 / 13: 103457-97-2 / 14: 103458-04-4 / 15 (Y = Me_3SiN): 103457-99-4 / 15 (Y = $t\text{BuMe}_2\text{SiN}$): 103458-00-0 / 15 (Y = $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}$): 103458-01-1 / 15 (Y = $t\text{Bu}_2\text{SiN}$): 103458-02-2 / 15 (Y = O): 5061-27-8 / 16 (Y = $t\text{BuN}$): 103457-98-3 / 16 (Y = O): 103458-05-5 / 17: 103458-06-6 / 18: 103458-08-8 / 19: 103349-40-2 / 20: 103458-09-9 / 21: 103458-10-2 / 22: 103458-11-3 / $\text{DMB} \cdot \text{Si}(=\text{C}(\text{Me}_3)_2\text{CN}_2)_2 \cdot 30006-66-7 / (\text{Me}_3\text{Si})_2 \cdot (\text{Me}_2\text{GeOPh})\text{CBr}$: 103349-23-1 / $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{GeOMe})\text{CBr}$: 103349-22-0 / $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{BrGe})\text{CBr}$: 103349-20-8 / $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{BuGe})\text{CBr}$: 103366-80-9 / $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{FGe})\text{CBr}$: 103349-21-9 / $t\text{Bu}_2\text{MeSiH}$: 56310-20-4 / $t\text{Bu}_2\text{MeSiBr}$: 103457-87-0 / $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$: 103457-88-1 /

$\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$: 17599-59-6 / $\text{tBuMe}_2\text{SiN}_3$: 58434-70-1 / tBu_2SiN_3 : 69322-38-9 / tBuN_3 : 13686-33-4 / Me_3SiN_3 : 4648-54-8 / N_2O : 10024-97-2 / Methylvinylether: 107-25-5 / 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-1,2,3,4-tetraaza-5-germa-2-cyclopenten: 103458-03-3 / 1,3-Butadien: 106-99-0 / Propen: 115-07-1 / Isobuten: 115-11-7 / Anthracen: 120-12-7

- 1) 15. Mitteilung über ungesättigte Silicium- und Germaniumverbindungen; zugleich 67. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. — 14. (66.) Mitteilung siehe Lit.²⁾.
- 2) N. Wiberg und Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **119**, 2966 (1986), vorstehend.
- 3) N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda und G. Fischer, *Chem. Ber.* **114**, 3505 (1981).
- 4) N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, *Chem. Ber.* **114**, 3518 (1981).
- 5) Die Reaktionsweisen anderer Germaethene wurden bisher nur wenig systematisch untersucht⁶⁾. Im wesentlichen sind nur einige Reaktionen mit Alkoholen (MeOH, PhOH), Benzaldehyd, Nitrosobenzol sowie 1,3-Dienen (2-Methyl- bzw. 2,3-Dimethylbutadien) bekannt geworden.
- 6) Vgl. J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.* **21**, 241 (1982) und dort zit. Lit.
- 7) Vorläufige Mitteilung: N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **273**, 141 (1984).
- 8) N. Wiberg und H. Köpf, *J. Organomet. Chem.*, 1986.
- 9) Daß **2** · D rascher in **(2)**₂ und D zerfällt als **1** · D in **(1)**₂ und D, muß nicht ausschließlich auf die geringere Dissoziationsstabilität des Komplexes **2** · D zurückgehen; zusätzlich könnte die 2-Dimerisierung rascher als die 1-Dimerisierung erfolgen, so daß bereits kleinere 2-Konzentrationen für eine schnelle 2-Dimerisierung genügen.
- 10) [2 + 2]-Cycloadditionen in der organischen Chemie siehe: R. Huisgen, *Pure Appl. Chem.* **53**, 171 (1981); *Acc. Chem. Res.* **10**, 117 (1977).
- 11) Bei höheren Temperaturen (Zersetzung von **2** · Ph₂CO bei 60°C in Anwesenheit von Ph₂C=N-SiMe₃) bilden sich — insbesondere bei Ph₂C=N-SiMe₃ — Überschuß — zwischenzzeitlich offensichtlich Addukte von **2** und Ph₂C=N-SiMe₃ (vgl. **7** und **8**, NSiMe₃ anstelle O) neben **(2)**₂, die sich unter den Reaktionsbedingungen in **(2)**₂ und Ph₂C=N-SiMe₃ zersetzen und somit thermolabiler als die — bei 80°C langsam zerfallenden — Addukte von **1** und Ph₂C=N-SiMe₃ sind⁴⁾.
- 12) Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), S. 700, 4. Aufl. Bd. 10/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.
- 13) Analog Gl. 5 (b) thermolysieren — jedoch bei höheren Temperaturen — auch die Cycloaddukte **10** — **12** [Y = NSiMe₃, NSi(tBu)Me₂, NSi(tBu)₂Me], während **9** nach Gl. 5 (c) in das Umlagerungsprodukt **16** (Y = NtBu) übergeht⁷⁾.
- 14) N. Wiberg, P. Karampates und E. Kühnel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 15) N. Wiberg, H. Köpf und Ch.-K. Kim, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- 16) Für die intermediäre Existenz von **2** spricht auch der Befund, daß 1,3-Butadien, DMB, Isobuten und Propen miteinander um **2** in Konkurrenz treten können¹⁵⁾.
- 17) R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
- 18) [2 + 4]-Cycloadditionen siehe: J. Sauer und R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92**, 773 (1980); *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **19**, 779 (1980).
- 19) En-Reaktionen siehe: H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 597 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 556 (1969).
- 20) Nach ab-initio-Kalkulationen tragen Si und C in H₂Si=CH₂ die Ladungen +0,54 und -0,71 |e| und Ge und C in H₂Ge=CH₂ die Ladungen +0,35 und -0,61 |e|. Vgl. Lit.⁶⁾ und dort zit. Lit.
- 21) N. Wiberg, P. Karampates, K. Schurz und Ch.-K. Kim, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 22) L. Chan und E. G. Rochow, *J. Organomet. Chem.* **9**, 231 (1966).
- 23) L. W. Breed und R. L. Elliot, *J. Organomet. Chem.* **11**, 447 (1968).
- 24) N. Wiberg und B. Neruda, *Chem. Ber.* **99**, 740 (1966).
- 25) D. R. Parker und L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 618 (1976).
- 26) P. Karampates, Dissertation, Univ München, 1985.
- 27) M. Weidenbruch und H. Pesel, *Z. Naturforsch.*, Teil B, **33**, 1465 (1978); P. M. Nowakowski und L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **178**, 95 (1979).
- 28) T. J. Barton und C. R. Tully, *J. Org. Chem.* **43**, 3649 (1978).
- 29) D. Seyferth und T. J. Flood, *J. Organomet. Chem.* **29**, C25 (1971).