

Auf dem Wege zu einem stabilen Germaethen $> \text{Ge}=\text{C} < ^1$: Sterisch überladene Digermysilylmethane $^t\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{GeMe}_3)_2$ und Struktur der Germaethenquelle $^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot 2\text{THF}$

Nils Wiberg^{a,*}, Hae-Sook Hwang-Park^a, Patrizia Mikulcik^b, Gerhard Müller^c

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-80333 München, Germany

^b Anorganischen-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching, Germany

^c Fakultät für Chemie der Universität Konstanz, Universitätsstraße 10, D-78464 Konstanz, Germany

Eingegangen den 9. August 1995; in revidierter Form den 15. September 1995

Abstract

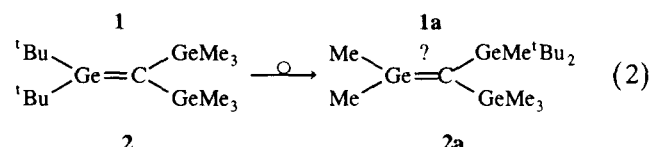
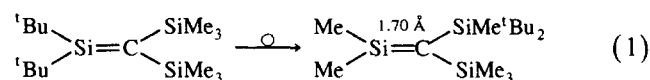
Sterically overloaded digermysilylmethanes $^t\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{GeMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{F}, \text{Br}$; $\text{Y} = \text{H}, \text{Br}, \text{Li}$) **7–16** are accessible via $^t\text{Bu}_2\text{SiH}-\text{CH}(\text{GeMe}_3)_2$ **7** (from $^t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ and $\text{LiCH}(\text{GeMe}_3)_2$). The compounds are distinguished by hindered rotation about the SiC single bond shown. **7–16** enter into many reactions: (i) electrophilic substitution of $\text{Y} = \text{H}$ by Li started with MeLi/THF , or of $\text{Y} = \text{Li}$ by Br , EMe_3 , R started with Br_2 , Me_3SnCl , Me_3GeCl , $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$, or of $\text{X} = \text{H}$ by Br started with Br_2 ; (ii) homophilic substitution of $\text{Y} = \text{Br}$ by H started with $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$; (iii) nucleophilic substitution of $\text{X} = \text{F}, \text{Br}$ by R started with MeLi , $^n\text{BuLi}$. The latter reactions are possible only when $\text{Y} = \text{Li}$, and probably proceed over the silaethen $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{C}(\text{GeMe}_3)_2$ as reaction intermediate. $^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{GeMe}_3)_2$, a potential precursor of the hitherto unknown germaethene $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{GeMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$, forms an adduct $\text{Li}(\text{THF})_4^+ [^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{GeMe}_3)_2]^-$ in THF and an adduct $^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot 2\text{THF}$ after evaporation of THF. The structure of the latter compound shows a distorted tetrahedral geometry of the central Si and C atom with the Li atom being bonded to the latter. In addition, Li is coordinated by two molecules of THF in a slightly distorted trigonal-planar geometry. A short $\text{F} \cdots \text{Li}$ contact is not observed. (Crystals of $^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot 2\text{THF}$ are orthorhombic, space group $Pca2_1$, with $a = 20.739(3)$, $b = 16.185(5)$, $c = 17.642(4)$ Å, $V = 5921.4$ Å³, $Z = 8$, $D_{\text{calc}} = 1.256$ g cm⁻³. $R = 0.057$ for 527 refined parameters and 4144 observed data.) $^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot \text{TMEDA}$ is supposed to have a similar structure. $^t\text{Bu}_2\text{SiH}-\text{CLi}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ and $^t\text{Bu}_2\text{SiMe}-\text{CLi}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot \text{OEt}_2$ have different structures.

Keywords: Synthesis; Silicon; Germanium; Digermysilylmethanes; Digermysilylmethanides; Bulky ligands; Crystal structure

1. Einleitung

Vor einigen Jahren konnten wir mit dem aus **1** durch Methylgruppenwanderung (Gl. 1) hervorgehenden Silaethen **1a** erstmals eine bei Raumtemperatur isolierbare Siliciumverbindung mit einer normal polarisierten $\text{Si}=\text{C}$ -Doppelbindung erzeugen [2]. Dem ungesättigten Molekül kommt nach der Röntgenstrukturanalyse ein planares $\text{C}_2\text{Si}=\text{CSi}_2$ -Zentralgerüst mit einer kurzen, für das Vorliegen einer Doppelbindung sprechenden SiC -Bindung zu [3]. Die Synthese von **1a** regte dazu an, ein entsprechendes Germaethen **2a** mit einer $\text{Ge}=\text{C}$ -Dop-

pelbindung [4] auf dem Wege über **2** zu gewinnen (Gl. 2):

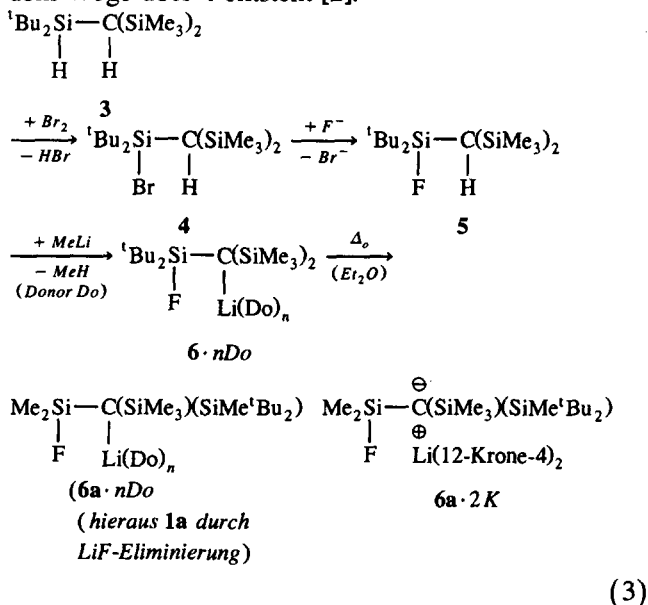


Die Darstellung von **1a** erfolgte gemäß Gl. (3) aus der Vorstufe **6** (als THF-Addukt), die sich in Diethylether bereits bei Raumtemperatur langsam (in Wochen) unter Methylgruppenwanderung in die als Quelle für **1a** wirkende Lithiumverbindung **6a** (als THF-Addukt) umlagert (in Tetrahydrofuran ist **6** bei Raumtemperatur und

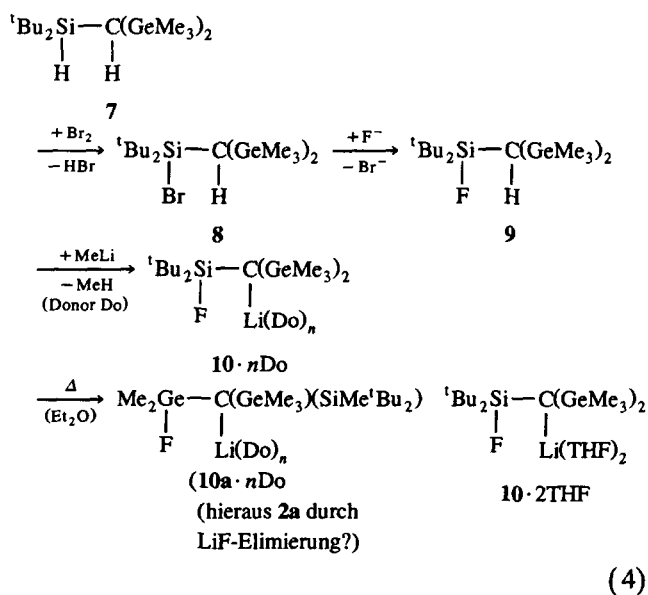
* Corresponding author. Structure: P. Mikulcik, G. Müller.

¹ See Ref. [1].

darüber metastabil). Die Verbindung **6** läßt sich durch "Lithiierung" von **5** mit MeLi in Tetrahydrofuran (THF) darstellen, wobei **5** aus einem nach $\text{Bu}_2\text{SiHF} + \text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2 \rightarrow \text{LiF} + \text{Bu}_2\text{SiH}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ zugänglichen Trisilylmethan **3** in zwei Teilschritten auf dem Wege über **4** entsteht [2]:



Zur Erzeugung von **2a** mußte somit zunächst die Synthese des Digermysilylmethans **7** und seine Umwandlung in **10** auf dem Wege über **8** und **9** bewerkstelligt werden (G. 4). Die Verbindung **10** (als THF-Addukt) lagert sich nach unseren Ergebnissen in Diethylether allerdings auch bei höheren Temperaturen so langsam gemäß Gl. (4) in **10a** (als THF-Addukt) um, daß beim Erwärmen nur Zersetzungsprodukte des aus letzterer Verbindung hervorgehenden Germaethens **2a** entstehen [5]. Die intermediäre Existenz von **2a** ließ sich aber durch Abfangreaktionen eindeutig nachweisen [5].

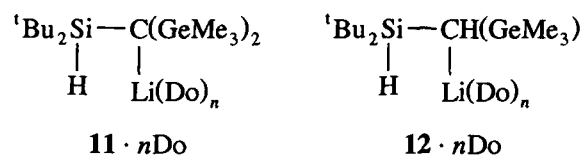


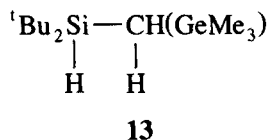
Nachfolgend soll nunmehr zur Darstellung und Eigenschaftscharakterisierung einiger sterisch überladener Digermysilylmethane $\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{C}(\text{GeMe}_3)_2$ sowie einiger Donoraddukte von Lithiumverbindungen des Typus $\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot n\text{Do}$ Stellung genommen werden. Auch wird die Struktur von $\text{10} \cdot 2\text{THF}$ vorgestellt und mit der schon länger bekannten Struktur der aus $\text{6a} \cdot n\text{THF}$ in Anwesenheit von 12-Krone-4 $\equiv$ K hervorgehenden Verbindung $\text{6a} \cdot 2\text{K}$ verglichen. Eine weitere Veröffentlichung [5] hat dann Erzeugung und Nachweis von **2a** durch Thermolyse von $\text{10} \cdot 2\text{THF}$ in An- und Abwesenheit von Germaethenfängern zum Gegenstand.

2. Darstellung einiger Digermysilylmethane $\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{GeMe}_3)_2$ und -methanide $\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot n\text{Do}$

Das als Vorstufe von **8–10** benötigte Digermysilylmethan **7** läßt sich analog dem erwähnten Trisilylmethan **3** durch Umsetzung von Bu_2SiHF mit $\text{LiCH}(\text{GeMe}_3)_2$ ohne Lösungsmittel bei 130°C gewinnen: $\text{Bu}_2\text{SiHF} + \text{LiCH}(\text{GeMe}_3)_2 \rightarrow \text{LiF} + \text{7}$. Seine Halogenierung mit Brom führt bei 0°C in CCl_4 glatt zur Verbindung **8**, die sich mit KHF_2 in siedendem Methanol quantitativ in die Verbindung **9** umwandeln läßt. Die Überführung von **9** in **10** kann wie die von **5** in **6** durch etherfreies MeLi in THF bei 45°C erfolgen, wobei aber MeLi in beiden Fällen zugleich THF nach $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{MeLi} \rightarrow \text{MeH} + \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CHOLi}$ zersetzt [2]. Vollständige Reaktion von **9** zu **10** (als THF-Addukt) ist mit der fünffachen stöchiometrischen Menge an MeLi in 3 Tagen erreichbar. Viel rascher (1 Tag bei 45°C) verwandelt sich **5** mit MeLi/THF in **6** (als THF-Addukt [2]). Offensichtlich ist also der Si_3CH -Wasserstoff in **5** saurer als der Ge_2SiCH -Wasserstoff in **9** (s.u.).

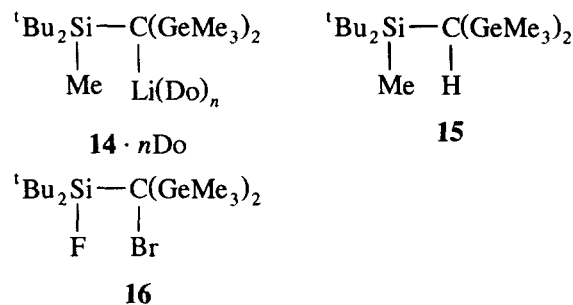
Analog **9**—aber deutlich langsamer—läßt sich **7** mit MeLi/THF lithiieren. Die Bildung der Lithiumverbindung **11** (als THF-Addukt) ist demgemäß von einer sehr starken THF-Zersetzung begleitet; auch vermag MeLi zudem eine GeMe_3 -Gruppe unter Bildung einer weiteren Lithiumverbindung (**12**) abzuspalten; letztere läßt sich zu **13** protonieren (die Ausbeuten an **11** und **12** sind etwa gleich groß). Wiederum reagiert die der Verbindung **7** entsprechende Verbindung **3** viel rascher mit MeLi/THF [2], was die angedeutete Vorstellung einer $-\text{CH}(\text{EMe}_3)_2$ -Aciditätsminderung nach Ersatz von E = Si durch E = Ge stützt.





Etwa vergleichbar rasch wie mit **9** setzt sich MeLi/THF mit **8** unter Lithiierung um (vollständiger Umsatz nach 10 Tagen bei Raumtemperatur, ca. 2/3 Umsatz nach 1 Tag). Allerdings ist hier der H/Li-Austausch mit einem Br/Me-Austausch verbunden, so daß letztendlich die Lithiumverbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiMe}-\text{CLi}(\text{GeMe}_3)_2$ (**14**) und nicht ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{GeMe}_3)_2$ in der Reaktionslösung nachgewiesen wird (bezüglich des Bildungsmechanismus von **14** vgl. Unterabschnitt Reaktivität). **14** entsteht mit Sicherheit nicht durch nucleophilen Br/Me-Austausch am sterisch überladenen Si-Atom von **8** mit sich anschließender Lithiierung der hierbei gebildeten Verbindung **15**; ansonsten sollte, da **15** von MeLi/THF sehr langsam lithiiert wird (vgl. Umsetzung von **7** mit MeLi/THF), zunächst nur das Digermysilylmethan **15** entstehen. Da man bereits zu Beginn der Umsetzung die Bildung von **14** (Hauptprodukt) neben **15** beobachtet, muß die Verbindung **15** auf einem anderen Wege entstanden sein. Möglich erscheint eine durch Li^+ (aus MeLi) katalysierte Umlagerung von **8** in die Substanz ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}-\text{CH}(\text{GeMe}_3)(\text{GeMe}_2\text{Br})$, welche von MeLi am sterisch wenig behinderten Ge-Atom rasch unter nucleophilem Br/Me-Austausch und Bildung von **15** angegriffen werden kann [6,7] (im Prinzip könnte sich zudem ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{GeMe}_3)_2$ vor einem Br/Me-Austausch in die Substanz ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}-\text{CLi}(\text{GeMe}_3)(\text{GeMe}_2\text{Br})$ umlagern, deren Br/Me-Austausch dann zu **14** führt [7]).

Die gebildeten Lithiumverbindungen **10**, **11** und **14** lassen sich ihrerseits in weitere Digermysilylmethane umwandeln. Erwähnt sei etwa die Umsetzung von **10** (als THF-Addukt) mit Br_2 in Et_2O , die quantitativ zur Verbindung **16** führt (vgl. hierzu Unterkapitel Reaktivität).



3. Charakterisierung der Digermysilylmethane und -methanide 7–16

Die Digermysilylmethane und -methanide **7–16** stellen farblose, kristalline, in organischen Medien gut

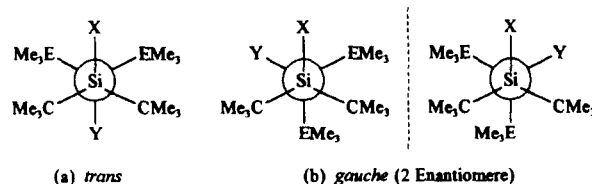


Abb. 1. Konformationen von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{GeMe}_3)_2$ (E = Si, Ge; Newman-Projektion entlang der zentralen SiC-Bindung).

bis mäßig lösliche Substanzen dar ($10 \cdot 2\text{THF}$ ist in Pentan schwerlöslich), die unter Normalbedingungen thermisch und—abgesehen von den Lithiumverbindungen **10**, **11**, **12**, **14**—auch luft- und hydrolysestabil sind.

Die sterische Überladung der Digermysilylmethane **7**, **8**, **9**, **13**, **15**, **16** bewirkt—wie im Falle der entsprechenden Trisilylmethane [2]—eine NMR-spektroskopisch erkennbare Rotationsbehinderung um die ${}^t\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{GeMe}_3)_2$ -Bindung. Die Newman-Projektion entlang dieser Bindung läßt die Möglichkeit von *trans*- und *gauche*-Konformeren erkennen (Abb. 1(a), 1(b)), wobei das *trans*-Rotamere ein einziges ${}^1\text{H}$ - bzw. ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signal, das *gauche*-Rotamere jeweils zwei derartige Signale für die beiden Trimethylsilyl- und Trimethylgermylgruppen liefern sollte.

Tatsächlich beobachtet man im Falle der Verbindung **7** (X = Y = H, E = Ge in Abb. 1) verbreiterte ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für die CMe_3 - und GeMe_3 -Methylkohlenstoffatome (Linienbreiten 2.28 und 5.71 Hz bei 52°C), die mit steigender Meßtemperatur schmaler werden. Dies spricht in Übereinstimmung mit NMR-Studien an **3** (X = Y = H, E = Si in Abb. 1) für eine gewisse Rotationsbehinderung um die ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH}-\text{CH}(\text{GeMe}_3)_2$ -Bindung mit energetischer Bevorzugung der *gauche*-Konformation (Abb. 1(b)). Nur ist die Rotation im Falle von **7**—wohl aus sterischen Gründen—weit weniger behindert als im Falle von **3**; denn **3** liefert selbst im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum jeweils 2 Protonensignale für die CMe_3 - und SiMe_3 -Gruppen, die mit steigender Temperatur aufeinander zulaufen und bei 100°C jeweils in ein scharfes Signal übergehen [2]. Demgegenüber weist **7** auch bei Raumtemperatur nur jeweils ein einziges Signal für die CMe_3 - bzw. GeMe_3 -Protonen auf. Innerhalb der ${}^1\text{H}$ -NMR-Zeitskala erfolgt also die zur Diskussion stehende Rotation im Falle von **3** langsam, im Falle von **7** rasch.

Analoge Verhältnisse wie für **3** und **7** beobachtet man für das Verbindungspaar **5** und **9** (X = F, Y = H, E = Si und Ge in Abb. 1; vgl. [2] und Versuchsteil). Anders als **7** und **9** nehmen **8** und **15** (X = Br und Me, Y = H, E = Ge in Abb. 1) mit etwas sperrigeren Si-gebundenen Substituenten offensichtlich die *trans*-Konformation ein (Abb. 1(a)), da jeweils scharfe ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für die CMe_3 - und GeMe_3 -Methylkohlenstoffatome aufgefunden werden (Entsprechendes gilt wohl auch für **16**; vgl. hierzu [2]).

Unter den Lithiumverbindungen (**10**, **11**, **14**) konnte **10** als Ditetrahydrofuran-Addukt $10 \cdot 2\text{THF}$ kristallin isoliert werden (in analoger Weise ließ sich **6** als Ditetrahydrofuran-Addukt ${}^1\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2\text{THF} \rightleftharpoons 6 \cdot 2\text{THF}$ kristallin isolieren). Der Verbindung kommt laut Röntgenstrukturanalyse (s.u.) *gauche*-Konformation zu ($\text{X} = \text{F}$, $\text{Y} = \text{Li}(\text{THF})_2$, $\text{E} = \text{Ge}$ in Abb. 1). In Et_2O - bzw. C_6D_6 -Lösung liegt $10 \cdot 2\text{THF}$ (analog $6 \cdot 2\text{THF}$) möglicherweise in der *trans*-Konformation vor, da die Verbindung jeweils ein scharfes ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signal für die GeMe_3 - bzw. CMe_3 -Methylgruppen liefert. Das im Medium THF von ihr aufgenommene ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum deutet aufgrund der kleinen Linienbreite des Lithiumsignals von nur 0.427 Hz auf eine symmetrische Koordination des Lithiums mit 4 THF-Molekülen hin (Linienbreite des ${}^7\text{Li}$ -NMR-Signals von $10 \cdot 2\text{THF}$ in C_6D_6 : 9.03 Hz, von $6 \cdot 2\text{THF}$ in C_6D_6 : 13.34 Hz). Der Verbindung kommt hiernach in THF wohl ein ionischer Bau $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+ [{}^1\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{GeMe}_3)_2]^-$ wie der Substanz **6** $\cdot 2\text{K}$ zu. Eine entsprechende Struktur hat auch ${}^1\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (**6**) in THF. Während aber die SiMe_3 -Gruppen in letzterer Substanz zwei ${}^1\text{H}$ -NMR-Signale liefern, beobachtet man für erstere Substanz nur ein einziges GeMe_3 -Protonensignal (beide Verbindungen weisen nur ein ${}^1\text{H}$ -NMR-Signal für die CMe_3 -Protonen auf). Geht man somit davon aus, daß der negativ geladene Kohlenstoff in $[{}^1\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{EMe}_3)_2]^-$ trigonal-planar von Silyl- bzw. Germyl- und Silylgruppen umgeben ist, so deuten die NMR-Ergebnisse auf die in Abb. 2(a) bzw. 2(b) ($\text{X} = \text{F}$) wiedergegebene Konformation des Anions mit $\text{E} = \text{Si}$ bzw. $\text{E} = \text{Ge}$. Allerdings lassen sich die ${}^1\text{H}$ -NMR-Ergebnisse im Falle von $[{}^1\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{GeMe}_3)_2]^-$ sinnvoller durch rasche Rotation der ${}^1\text{Bu}_2\text{SiF-}$ und $\text{C}(\text{GeMe}_3)_2$ -Gruppen um die gemeinsame SiC -Bindung deuten [8].

Eine ähnliche Struktur wie $10 \cdot 2\text{THF}$ (Einzelheiten unten) besitzt wohl auch das aus **10** in Anwesenheit von Tetramethylethylendiamin (TMEDA) hervorgehende Addukt $10 \cdot \text{TMEDA}$. Die Anzahl n der Ethermoleküle der Verbindung $10 \cdot n\text{OEt}_2$, die als Folge der Einwirkung von MeLi auf ${}^1\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{GeMe}_3)_2(\text{SnMe}_3)$ im Medium Diethylether entsteht, konnte noch nicht sicher bestimmt werden. Bei der Einwirkung von überschüssigem MeLi auf $10 \cdot n\text{OEt}_2$ in Et_2O bei Raumtemperatur erhält man das Addukt **14** $\cdot \text{OEt}_2$. Ihm kommt wohl wie dem durch Einwirkung von MeLi und

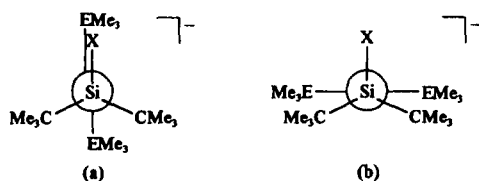


Abb. 2. Konformationen von $[{}^1\text{Bu}_2\text{SiX-C}(\text{EMe}_3)_2]^-$ ($\text{E} = \text{Si}$, Ge ; Newman-Projektion entlang der SiC -Bindungsachse).

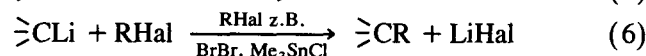
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ auf ${}^1\text{Bu}_2\text{SiH-CH}(\text{GeMe}_3)_2$ in $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ bei Raumtemperatur zugänglichen Addukt **11** $\cdot \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ eine oligomere Struktur zu (vgl. Lit. [9]).

4. Reaktivität der Digermysilylmethane und -methanide 7–16

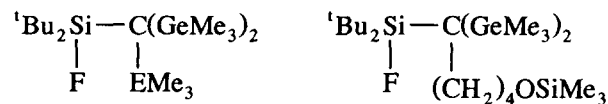
Chemisch aktive Zentren der Digermysilylmethane und -methanide **7–16** bilden die Si-X- und C-Y- Gruppen. Sie setzen sich mit geeigneten Reaktanden u.a. unter elektrophiler, radikalischer (homophiler) und/oder nucleophiler Substitution von X bzw. Y um.

4.1. Elektrophile Y-Substitution

Elektrophile Y-Substitutionen stellen etwa die oben behandelten Lithierungen von ${}^1\text{Bu}_2\text{SiX-CH}(\text{GeMe}_3)_2$ (**7**, **8**, **9**, **15**) mit MeLi in THF dar (elektrophiler H/Li -Austausch gemäß Gl. 5). Zum gleichen Substitutionstypus sind des weiteren die zu **16** bzw. **17a** führenden Umsetzungen von $10 \cdot 2\text{THF}$ mit Br_2 bzw. Me_3SnCl zu zählen (elektrophiler Li/Br- bzw. Li/SnMe_3 -Austausch gemäß Gl. 6).



Während Me_3SnCl hinsichtlich $10 \cdot 2\text{THF}$ in Et_2O bei Raumtemperatur als sehr gutes Stannylierungsreagens wirkt (quantitative Ausbeute an **17a**), kommen den Verbindungen Me_3GeCl bzw. Me_3SiCl —sterisch bedingt—nur mäßige Germylierungs- bzw. schlechte Silylierungsqualität unter gleichen Bedingungen zu (ca. 20% **17b**, 0% **17c**). Im Falle der Me_3GeCl -Einwirkung auf $10 \cdot 2\text{THF}$ in Et_2O bildet sich—neben anderen Produkten—zudem GeMe_4 , was damit erklärt werden kann, daß $10 \cdot 2\text{THF}$ hinsichtlich Me_3GeCl eine Quelle für MeLi darstellt (schematisch: $10 \rightarrow \text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{GeMe}_3)_2(\text{SiF}^1\text{Bu}_2) + \text{MeLi}$; $\text{Me}_3\text{GeCl} + \text{MeLi} \rightarrow \text{GeMe}_4 + \text{LiCl}$ [10]). Im Falle der Einwirkung von Me_3SiCl auf $10 \cdot 2\text{THF}$ in Et_2O kommt es zu einer THF-Spaltung gemäß $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{Me}_3\text{SiCl} \rightarrow \text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, wobei das gebildete Chloralkan mit $10 \cdot 2\text{THF}$ unter Bildung von **18** abreagiert (elektrophiler Li/R- Austausch).



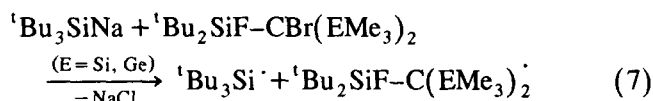
17a, b, c ($\text{E} = \text{Sn}$, Ge , Si)

18

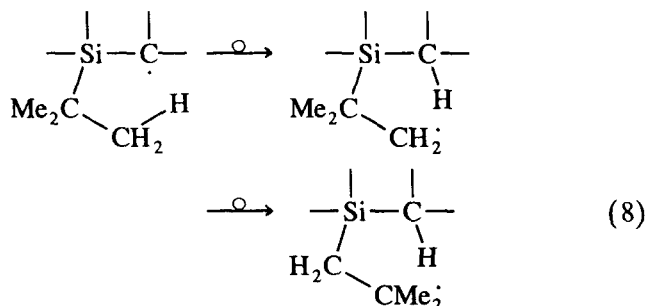
4.2. Radikalische Y-Substitution

Radikalische Y-Substitution beobachtet man als Folge der Einwirkung von ${}^1\text{Bu}_3\text{SiNa}$ auf ${}^1\text{Bu}_2\text{SiF-CBr-}$

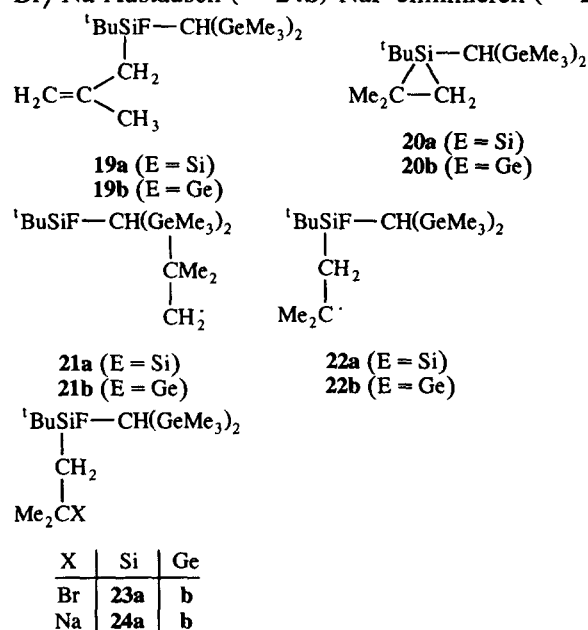
(GeMe₃)₂ (**16**) in Et₂O bei Raumtemperatur. Hier unterbleibt der ebenfalls denkbare elektrophile Br/Na-Austausch aus sterischen Gründen. Statt dessen bilden sich offensichtlich nach Gl. (7; E = Ge) einerseits "Supersilylradikale" ^tBu₃Si[•], die sich durch



H-Abstraktion aus der chemischen Umgebung, durch Dimerisierung und durch Br-Abstraktion aus **16** in Form von ^tBu₃SiH, ^tBu₃Si-Si^tBu₃ und ^tBu₃SiBr stabilisieren, andererseits Radikale ^tBu₂SiF-C(GeMe₃)₂[•], die sich ihrerseits durch H-Abstraktion bzw. im Zuge komplexer Reaktionen unter Bildung von ^tBu₂SiF-CH(GeMe₃)₂ (**9**) bzw. **19b** und **20b** absättigen. Die Bildung letzterer beiden Produkte geht wohl gemäß Gl. (8) auf einen intramolekularen H-Übergang und eine Alkylgruppenumlagerung des hierbei erhaltenen Produkts **21b** in **22b** zurück:



Für die weiteren Reaktionen von **22b** sind mehrere Möglichkeiten denkbar. Z.B. könnte das Radikal unter H-Abgabe an ^tBu₃Si[•] in **19b** oder aber unter Br-Aufnahme aus **16** in **23b** übergehen. Die Verbindung **23b** sollte dann nach Reaktion mit ^tBu₃SiNa unter Br/Na-Austausch (→ **24b**) NaF eliminieren (→ **20b**).



Die Verbindung ^tBu₂SiF-CBr(SiMe₃)₂ reagiert mit ^tBu₃SiNa erwartungsgemäß zu analogen Produkten wie ^tBu₂SiF-CBr(GeMe₃)₂ (**16**) mit ^tBu₃SiNa. Da aber das zunächst gebildete Radikal ^tBu₂SiF-C(SiMe₃)₂[•] offensichtlich leichter (rascher) durch Einwirkung von ^tBu₃SiNa auf ^tBu₂SiF-CBr(SiMe₃)₂ gemäß Gl. (7; E = Si) entsteht und auch stabiler ist, erhält man mehr ^tBu₃SiBr auf Kosten von ^tBu₃SiH und ^tBu₃Si-Si^tBu₃ und mehr **19a** + **20a** auf Kosten von ^tBu₂SiF-CH(SiMe₃)₂ (**4**). Die geringere Ausbeute an ^tBu₃Si-Si^tBu₃ spiegelt die kleinere Stationärkonzentration an ^tBu₃Si[•]-Radikalen wieder, die höhere Ausbeute an **20a** die raschere Br-Abstraktion seitens des Radikals **22a** aus ^tBu₂SiF-CBr(SiMe₃)₂.

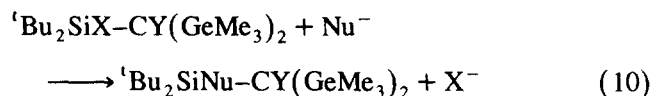
4.3. Elektrophile X-Substitution

Elektrophile X-Substitution beobachtet man z.B. als Folge der Halogenierung von ^tBu₂SiH-CH(GeMe₃)₂ (**7**) mit Brom (s. oben):

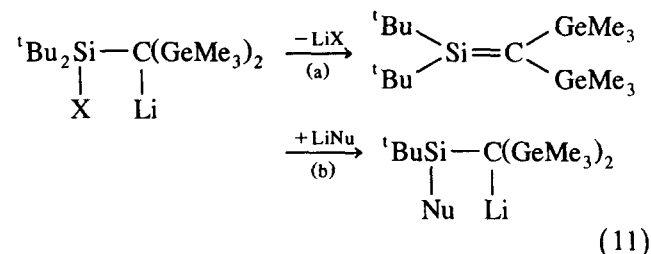


4.4. Nucleophile X-Substitution

Nucleophile X-Substitutionen des Typus



erfolgen im Zuge einer S_N2-Reaktion wegen der hohen Sperrigkeit der Substrate nur äußerst langsam (selbst weniger sperriges ^tBu₃SiCl reagiert etwa mit NaNH₂ in siedendem Toluol nicht [11]). Dementsprechend führt auch die 3.5tägige Umsetzung von ^tBu₂SiF-CH(GeMe₃)₂ mit MeLi in THF bei 45°C nur zu einem elektrophilen H/Li-, doch zu keinem nucleophilen F/Me-Austausch. Besteht andererseits die in Gl. (11) aufgezeigte Möglichkeit einer nucleophilen X-Substitution, die näherungsweise als S_N1-Reaktion beschrieben werden kann, so lassen sich Umsetzungen des Typus (10) beobachten:



Da die Tendenz zur LiX-Eliminierung aus >SiX-CLi < (z.B. Gl. 11a) mit abnehmender Basizität des Reaktionsmediums also in Richtung THF, OEt₂, C₆H₆, Alkane wächst [12], verwundert es nicht, daß sich ^tBu₂SiF-CLi(GeMe₃)₂ (als Et₂O- bzw. TMEDA-Ad-

dukt) bei der Einwirkung von RLi (R = Me, ⁿBu) in Benzol in die Lithiumverbindungen ^tBu₂SiR–CLi–(GeMe₃)₂ umwandelt [13]. Die Geschwindigkeit der LiX-Eliminierung aus >SiX–CLi< erhöht sich zudem beim Übergang von Verbindungen mit X = F zu solchen mit X = Br [12]. Demgemäß führt die Umsetzung von ^tBu₂SiBr–CH(GeMe₃)₂ (8) mit MeLi selbst in THF als Lösungsmittel auf dem Wege über ^tBu₂SiBr–CLi(GeMe₃)₂ direkt zu ^tBu₂SiMe–CLi–(GeMe₃)₂ (vgl. Unterkapitel Darstellung).

5. Struktur von 10 · 2THF im Kristall

In den Kristallen von 10 · 2THF liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor, die sich nur geringfügig in konformativen Details unterscheiden. Tabelle 1 enthält wichtige Bindungsabstände und Winkel für beide Moleküle. Abb. 3 zeigt Ansichten der beiden Moleküle. Herausragendstes Merkmal der Molekülstruktur von 10 · 2THF ist die Koordination des Li⁺-Gegenions an das carbanionische C-Atom C1/C16. Damit unterscheidet sich 10 · 2THF drastisch von der ansonsten ähnlichen Verbindung 6a · 2K [14], bei der es zu einer vollständigen Trennung von Carbanion und Li⁺-Gegenion durch die gute Li⁺-Komplexierung durch je zwei Moleküle 12-Krone-4 kommt. Als Konsequenz ist das carbanionische C-Atom C1/C16 in 10 · 2THF

Tabelle 1

Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°) in der Molekülstruktur von 10 · 2THF mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern. Chemisch äquivalente Werte der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle sind jeweils gegenübergestellt

Si1–C1	1.83(1)	Si2–C16	1.82(1)
Si1–F1	1.653(7)	Si2–F2	1.647(7)
Si1–C8	1.93(1)	Si2–C23	1.93(1)
Si1–C12	1.93(1)	Si2–C27	1.962(8)
C1–Li1	2.21(2)	C16–Li2	2.16(2)
C1–Ge1	1.93(1)	C16–Ge4	1.95(1)
C1–Ge2	1.92(1)	C16–Ge3	1.92(1)
Li1–O1	1.98(2)	Li2–O4	2.02(2)
Li1–O3	1.95(2)	Li2–O2	1.95(2)
C1–Si1–F1	105.5(4)	C16–Si2–F2	107.0(4)
C1–Si1–C8	115.8(5)	C16–Si2–C23	113.8(5)
C1–Si1–C12	120.4(5)	C16–Si2–C27	121.3(4)
C8–Si1–C12	112.0(5)	C23–Si2–C27	110.6(4)
F1–Si1–C8	98.5(4)	F2–Si2–C23	99.9(4)
F1–Si1–C12	100.4(5)	F2–Si2–C27	101.0(3)
Si1–C1–Ge1	116.3(5)	Si2–C16–Ge4	116.0(5)
Si1–C1–Ge2	121.1(5)	Si2–C16–Ge3	121.3(1)
Si1–C1–Li1	104.0(7)	Si2–C16–Li2	100.4(7)
Ge1–C1–Ge2	111.9(5)	Ge3–C16–Ge4	111.0(5)
Li1–C1–Ge1	94.8(6)	Li2–C16–Ge4	95.6(6)
Li1–C1–Ge2	103.4(7)	Li2–C16–Ge3	108.2(7)
C1–Li1–O1	130(1)	C16–Li2–O4	128(1)
C1–Li1–O3	132(1)	C16–Li2–O2	133(1)
O1–Li1–O3	98.1(8)	O2–Li2–O4	97.4(8)

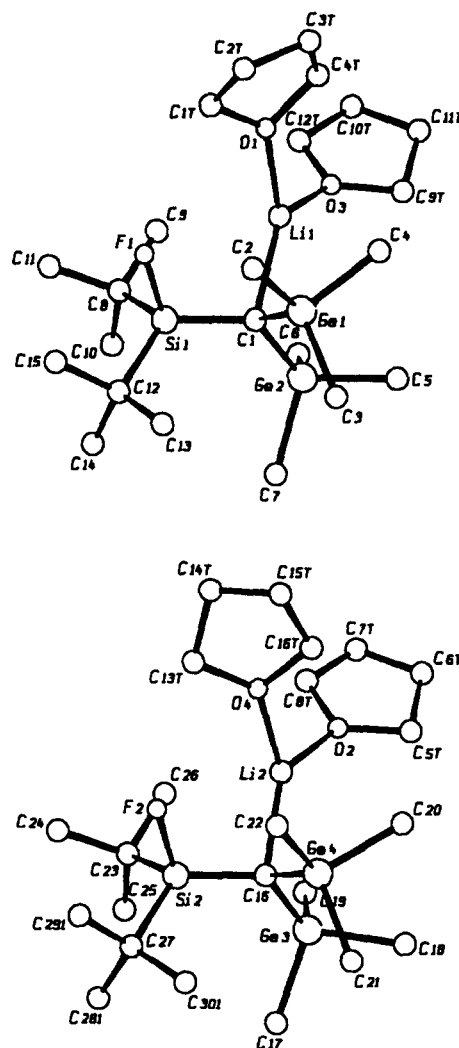


Abb. 3. Strukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von 10 · 2THF im Kristall und verwendete Atomnummerierung (Schakal-Plot; Atome mit willkürlichen Radien; ohne H-Atome).

deutlich pyramidalisiert (Winkelsumme SiCGe₂ 349.4/348.3°), wogegen es in 6a · 2K praktisch planar koordiniert ist. Das Lithium-Atom in 10 · 2THF ist insgesamt dreifach koordiniert. Seine Koordinationssphäre wird dabei durch die O-Atome zweier Moleküle Tetrahydrofuran (THF) ergänzt. Die Koordinationsgeometrie ist in sehr guter Näherung trigonal planar, wie die Winkelsumme nahe 360° (359.5/358.7°) unmittelbar belegt. Als Ursache der ungewöhnlich niedrigen Koordinationszahl des Lithiums in 10 · 2THF muß sicher die sterische Überfrachtung der Moleküle gelten. So ist insbesondere die Orientierung der CLiO₂-Dreiecke in Bezug auf den Rest der Moleküle durch die Konformation der beiden GeMe₃-Substituenten und einer der ^tBu-Substituenten am Silicium gegeben, wie Abb. 4 deutlich zeigt. Auch kommt es insbesondere auf den “Vorder-” und “Rückseiten” der CLiO₂-Dreiecke zu mehreren relativ kurzen, nichtbindenden intramoleku-

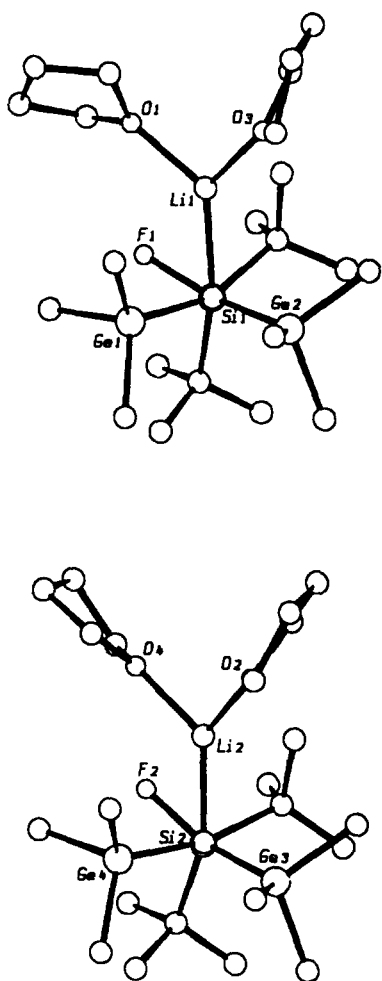


Abb. 4. Newman-Projektionen der Molekülstruktur von $10 \cdot 2\text{THF}$ entlang der C1/C16–Si-Bindungen.

laren Li-Kontakten mit H-Atomen der benachbarten Methylreste C4, C9 bzw. C20, C26, von denen die kürzesten LiH-Abstände bei 2.4 Å liegen. Somit wird klar, daß das Li-Atom zusätzlich zu den drei koordinierenden C- bzw. O-Atomen sehr effektiv durch van-der-Waals-Kontakte abgeschirmt wird. $10 \cdot 2\text{THF}$ gehört nach diesen Ergebnissen zu den wenigen monomeren Lithiumorganylanen [15].

Besondere Bedeutung für die angestrebte LiF-Eliminierung aus $10 \cdot 2\text{THF}$ kommt der relativen Orientierung des Si-ständigen F-Atoms zum Lithium-Atom und dem intramolekularen Li–F-Abstand zu. Wie Abb. 4 zeigt, liegen die Vektoren C–Li und Si–F zwar nicht auf Deckung, die Torsionswinkel F–Si–C–Li betragen aber nur $-55.1/-46.1^\circ$, wobei auch hier die Gründe sicherlich zuerst in sterischen Wechselwirkungen zu suchen sind. Für eine (intramolekulare) Li–F-Eliminierung liegen somit aufgrund der Molekülkonformation bereits relativ günstige Voraussetzungen vor. Die intramolekularen Li $\cdots$ F-Abstände (3.33(2)/3.10(2) Å) schließen allerdings in $10 \cdot 2\text{THF}$ eine wie

auch immer bindende Wechselwirkung der beiden Atome eindeutig noch aus.

Einer detaillierten Diskussion der Bindungslängen und -winkel in $10 \cdot 2\text{THF}$ stehen sicherlich die relativ großen Standardabweichungen im Wege. Dennoch verdienen einige Bindungslängen kurze Erwähnung. Insbesondere fällt auf, daß die Abstände Si1–C1/Si2–C16 mit 1.83(1)/1.82(1) Å geringfügig länger als die entsprechenden Abstände in $6a \cdot 2K$ sind (1.782(6)/1.777(6) Å für die beiden unabhängigen Moleküle in $6a \cdot 2K$ [14]). In $6a \cdot 2K$ ließ sich die Bindungssituation als Lewis-Base-Addukt (F^-) an ein Silaethen beschreiben, wobei die SiC-Bindung wegen des hohen Donorvermögens von Fluorid nur noch geringen Doppelbindungscharakter aufweist, aber—wegen ihrer Polarität—immer noch kürzer als eine Einfachbindung ist [14]. Im Gegensatz zu $6a \cdot 2K$ ist in $10 \cdot 2\text{THF}$ das carbanionide Zentrum an Lithium koordiniert, was den SiC-Doppelbindungscharakter und die SiC-Bindungspolarität zusätzlich verringern muß. Damit im Einklang sind die SiC-Bindungen in $10 \cdot 2\text{THF}$ länger als in $6a \cdot 2K$ und nähern sich klassischen SiC-Einfachbindungsabständen. Die SiF-Bindungslänge in $10 \cdot 2\text{THF}$ unterscheidet sich dagegen praktisch nicht von der in $6a \cdot 2K$. Die LiC-Bindung in $10 \cdot 2\text{THF}$ (2.21(2)/2.16(2) Å) liegt am oberen Ende für dreifachkoordiniertes Lithium. Hier spiegelt sich ebenfalls die große sterische Überfrachtung von $10 \cdot 2\text{THF}$ unmittelbar wider.

6. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Die Synthese von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa} \cdot 2\text{THF}$ [16] bzw. ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ [2] erfolgte nach Literaturvorschrift. ${}^t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ wurde—in Abwandlung der Literaturvorschrift [17]—durch dreistündiges Erwärmen von 5.50 g (70.5 mmol) KHF_2 , 2.04 g (35.2 mmol) KF und 12.60 g (70.5 mmol) ${}^t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$ [17] auf 70°C in quantitativer Ausbeute dargestellt. Nach Abkondensation aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile und Destillation des Kondensats bei Normaldruck erhält man bei 129°C 10.32 g (90%) ${}^t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ als farblose Flüssigkeit [${}^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 0.975$ (d; $J = 1.22$ Hz; Si^tBu_2), 4.308 (d; $J = 48.4$ Hz; SiH); (CCl_4 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.039$ (d; $J = 1.22$; Si^tBu_2), 4.143 (d; $J = 48.1$ Hz; SiH). ${}^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 19.36$ (d, $J = 11.23$ Hz; 2CMe_3), 26.47 (d, $J = 1.47$ Hz; 2CMe_3). ${}^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6H_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 23.66$ (d; $J = 305.7$ Hz; ${}^t\text{Bu}_2\text{SiHF}$). ${}^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , $e\text{CFCl}_3$ in $[\text{D}_6]-\text{Aceton}$): $\delta = -188.2$ (d; $J = 41.6$ Hz; SiF)]. Zur Verfügung standen Me_3SiCl , Me_3GeCl , Me_3SnCl , Lithiumorganyle, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-NMe}_2$ (TMEDA), Br_2 , 18-Krone-6, $(\text{Me}_3\text{N})_3\text{PO}$.

Die NMR-Spektren wurden mit Multikerninstrumenten Jeol FX 90 Q, Jeol GSX 270, Jeol EX 400 aufgenommen. Die Bestimmung der Zahl n der Donoren in $^1\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CH}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot n\text{Do}$ erfolgte durch Flächenintegration der ^1H -NMR-Signale der Verbindungen, in einem Falle ($10 \cdot 2\text{THF}$) zudem durch Röntgenstrukturanalyse (s.u.). Zur weiteren Identifizierung der Lithiumverbindungen wurden diese mit H_2O oder MeOH in $^1\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CH}(\text{GeMe}_3)_2$ überführt. Die Produkttrennungen erfolgten in einigen Fällen durch HPLC mit einem Gerät 600 der Firma Waters (Säule $21.2 \times 250 \text{ mm}^2$; Füllung Zorbax C18; Fluß 20 ml min^{-1} ; Detektion: UV bei 230 nm , Refraktometrie). Die Molmassen sowie Zusammensetzungen der isolierten Verbindungen wurden anhand der Masse und des Isotopenmusters der M^+ - und Bruchstück-Peaks massenspektrometrisch (Varian CH 7) überprüft.

6.1. Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CHBr}$ und $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CHLi}$

(a) Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 7.4 ml (60 mmol) Me_3GeCl und 2.2 ml (25 mmol) CHBr_3 in 500 ml THF werden unter kräftigem Rühren 50 mmol $^n\text{BuLi}$ in 60 ml THF/ 20 ml Hexan getropft. Nach 48 h erwärmt man auf Raumtemperatur, kondensiert alle bei 10 mbar flüchtigen Anteile ab und destilliert anschließend den Rückstand. Bei $97\text{--}98^\circ\text{C}/20 \text{ mbar}$ 7.0 g (21.3 mmol , 85%) farbloses, flüssiges Brom-bis(trimethylgermyl)methan $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CHBr}$. ^1H -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 0.207$ (s; 2GeMe_3), 2.353 (s; CH); (THF, $i\text{TMS}$): $\delta = 0.279$ (s; 2GeMe_3), 2.672 (s; CH). $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{BrGe}_2$ (328.3): Ber. C 25.60 , H 5.83 ; gef. C 27.10 , H 5.94 ; Molmasse 328 (MS). Anmerkung: Erwärmt man die oben erwähnte Lösung nach 14 h von -78°C auf -60°C , so liegen—laut ^1H -NMR—folgende Produkte vor: 8% Me_3GeCl , 20% $\text{Me}_3\text{Ge}(^n\text{Bu})$, 45% $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CHBr}$, 11% $(\text{Me}_3\text{Ge})\text{CHBr}_2$ [18], 16% $(\text{Me}_3\text{Ge})\text{CHBr}(^n\text{Bu})$. Demnach reagiert bei -60°C das nach $> \text{CHBr} + ^n\text{BuLi} \rightarrow > \text{CHLi} + ^n\text{BuBr}$ gebildete Lithiumorganyl nicht nur mit Me_3GeCl , sondern auch mit entstandenem $^n\text{BuBr}$; zudem setzt sich $^n\text{BuLi}$ und Me_3GeCl um.

(b) Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 7.10 g (21.7 mmol) $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CHBr}$ in 20 ml Et_2O tropft man unter Rühren zügig 21.70 mmol $^n\text{BuLi}$ in 10 ml $\text{Et}_2\text{O}/14 \text{ ml}$ Hexan. Man kondensiert im Zuge des Erwärmens auf Raumtemperatur alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab. Es verbleibt $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CHLi} \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ als gelbe Flüssigkeit, die beim Erhitzen auf 60°C in farbloses, festes Bis(trimethylgermyl)methylolithium $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CHLi}$ übergeht. ^1H -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$) des Etherats: $\delta = 0.292$ (s; 2GeMe_3), -2.265 (s; CH), $0.956/3.281$ (q/t; CH_2CH_3); (Et_2O , $i\text{TMS}$): $\delta = 0.169$ (s; 2GeMe_3), -1.952 (s; CH), verdeckt (CH_2CH_3). Anmerkung Methanol führt $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CHLi}$ in $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CH}_2$ über [Identifizierung durch Vergleich

mit authentischer Probe [18]. ^1H -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 0.178/-0.136$ ($2\text{GeMe}_3/\text{CH}$); (Et_2O , $i\text{TMS}$): $0.157/-0.050$ ($2\text{GeMe}_3/\text{CH}$).

6.2. Darstellung von 7, 11, 12, 13

(a) Etherfreies $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CHLi}$ (aus 17.9 mmol $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CHBr}$ und $^n\text{BuLi}$; s.o.) und 3.74 g (17.9 mmol) $^1\text{Bu}_2\text{SiHF}$ werden im Bombenrohr 12 h auf 130°C erhitzt. Man nimmt das auf Raumtemperatur abgekühlte Gemisch in Pentan auf, filtriert LiF ab, zieht alles im Hochvakuum Flüchtige ab und destilliert anschließend den Rückstand. Bei $80\text{--}100^\circ\text{C}/\text{Hochvakuum}$ 6.4 g (13.7 mmol ; 77%) farbloses, festes (Di-tert-butylsilyl)bis(trimethylgermyl)methan (7), Schmp. $36\text{--}37^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 0.330$ (s; 2GeMe_3), 1.080 (s; 2^tBu), -0.455 (s; CH), 3.847 (s; SiH); (Et_2O , $i\text{TMS}$): $\delta = 0.296$ (s; 2GeMe_3), 1.057 (s; 2^tBu), -0.472 (s; CH), 3.742 (s; SiH); (CCl_4 , $i\text{TMS}$): $\delta = 0.270$ (s; 2GeMe_3), 1.033 (s; 2^tBu), -0.526 (s; CH), 3.659 (s; SiH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$, 52°C): $\delta = 3.70$ (Linienbreite = 5.71 Hz ; 2GeMe_3), -2.57 (CH), 19.54 (CMe_3), 30.26 (Linienbreite = 2.28 Hz ; CMe_3). $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{Ge}_2\text{Si}$ (391.6): Ber. C 46.00 , H 9.78 ; gef. C 46.51 , H 10.14 ; Molmasse 392 (MS).

(b) Erwärmen von 0.39 g (1.00 mmol) 7 und 2.00 mmol MeLi in 0.7 ml THF/ 1.2 ml Et_2O auf 60°C führt—laut ^1H -NMR—hauptsächlich zur Zersetzung von THF in $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2=\text{CHOLi}$ (für Identifizierung vgl. Darstellung von 10) und nur untergeordnet zu 11 [$\delta = 0.068/0.044$ (s/s; 2GeMe_3), 0.983 (s; 2^tBu)] und 12 [$\delta = 0.054$ (s; GeMe_3), 1.002 (s; 2^tBu), -0.560 (s; CH)]. Nach 5 Tagen bei 60°C 9% 11 und 11% 12 (vollständiger Verbrauch an MeLi nach 10 Tagen). Auf Zusatz von MeOH bildet sich aus letzteren Produkten 7 (Identifizierung oben) und $^1\text{Bu}_2\text{SiH}-\text{CH}_2(\text{GeMe}_3)$. Trennung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionen 9.5 min (13), 14.0 min (7). (Di-tert-butylsilyl)(trimethylgermyl)methan (13), farblose Flüssigkeit. ^1H -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 0.245$ (s; GeMe_3), 1.00 (s; 2^tBu), -0.285 (d; $J = 2.93 \text{ Hz}$; CH_2), 3.59 (t; SiH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 0.282$ (GeMe_3), -7.25 (CH_2), 18.63 (2 CMe_3), 28.82 (2 CMe_3). ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 10.49$ (Si^tBu_2).

6.3. Darstellung und Lithierung von 8, 14, 15

(a) Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 1.28 g (3.26 mmol) 7 in 20 ml CCl_4 tropft man unter kräftigem Rühren 0.20 ml (3.88 mmol) Br_2 in 10 ml CCl_4 , kondensiert nach 30 min alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab und sublimiert den Rückstand. Bei $120^\circ\text{C}/\text{Hochvakuum}$ farbloses Brom(di-tert-butylsilyl)-bis(trimethylgermyl)methan (8) in quantitativer Ausbeute; 1.45 g (3.08 mmol , 94.5%) farblose Kristalle aus Pentan bei -78°C , Schmp. 152°C . ^1H -NMR (C_6D_6 ,

iTMS): $\delta = 1.132$ (s; 2^tBu), 0.420 (s; 2GeMe_3), 0.093 (s; CH); (Et_2O , iTMS): $\delta = 1.147$ (s; 2^tBu), 0.413 (s; 2GeMe_3), 0.083 (s; CH); (CCl_4 , iTMS): $\delta = 1.129$ (s; 2^tBu), 0.387 (s; 2GeMe_3), 0.040 (s; CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 6.01$ (2GeMe_3), 1.52 (CH), 23.49 (2CMe_3), 29.51 (2CMe_3). ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 46.89$ (Si^tBu_2). $\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{BrGe}_2\text{Si}$ (470.5): Ber. C 38.29, H 7.92; gef. C 39.10, H 7.94; Molmasse 470 (MS).

(b) Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.50 g (1.06 mmol) **8** in 1.4 ml THF tropft man 2.12 mmol MeLi in 1.3 ml Et_2O , erwärmt auf Raumtemperatur und belässt die Reaktionsmischung 10 Tage bei dieser Temperatur. Laut ^1H -NMR (Et_2O , iTMS) 80% (Di-tert-butylmethylsilyl)bis(trimethylgermyl)methylolithium-Tetrahydrofuran ($1/n$) (**14** · $n\text{THF}$) [$\delta = 0.225$ (s; 2GeMe_3), 1.000 (s; 2^tBu), 0.002 (s; SiMe), $3.76/1.82$ (m/m; OCH_2CH_2 von THF), [14]], 20% **15** (s.u.) neben $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2=\text{CHOLi}$ (Identifizierung vgl. Darstellung von **10**). Man fügt zur Lösung 0.5 ml MeOH, zieht alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab und sublimiert den Rückstand. Bei 80 – 100°C /Hochvakuum 0.41 g (1.01 mmol; 95%) farblores kristallines (Di-tert-butylmethylsilyl)bis(trimethylgermyl)methan (**15**). ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.355$ (s; 2GeMe_3), 1.023 (s; 2^tBu), 0.148 (s; SiMe), -0.332 (s; CH); (Et_2O , iTMS): $\delta = 0.344$ (s; 2GeMe_3), 1.021 (s; 2^tBu), 0.150 (s; 2SiMe), -0.323 (s; CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 5.70$ (2GeMe_3), -0.99 (CH), 20.36 (2CMe_3), 29.92 (2CMe_3), 2.09 (SiMe). ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 14.54$ (Si^tBu_2). $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{Ge}_2\text{Si}$ (405.7): Ber. C 47.37, H 9.94; gef. C 49.61, H 10.35; MS: m/z 405 (M^+-H). Anmerkung: Nach 24 h bei Raumtemperatur enthält eine Lösung von 1.00 mmol **8** und 1.85 mol MeLi in 10 ml THF/ 3 ml Et_2O 42% **14**, 23% **15** und 35% unumgesetztes **8**.

6.4. Darstellung von **9**, **10**, **16**

(a) Man setzt 2.69 g (5.71 mmol) **8** mit 0.45 g (5.76 mmol) KHF_2 3 h in 35 ml siedendem MeOH oder mit 6.23 g (107 mmol) KF 3 Tage in 150 ml C_6H_6 / 0.27 mmol 18-Krone-6 bei Raumtemperatur um, kondensiert alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab, löst den Rückstand in Pentan, filtriert ungelöste Anteile ab und zieht Pentan ab. Es verbleibt (Di-tert-butylfluorsilyl)bis(trimethylgermyl)methan (**9**) in quantitativer Ausbeute; 2.20 g (5.37 mmol; 94%) farblose Kristalle aus Pentan bei -78°C , Schmp. 50°C . ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.07$ (d; $J = 1.22$ Hz; 2^tBu), 0.352 (d; $J = 0.49$ Hz; 2GeMe_3), 0.005 (s; Linienbreite 1.5 Hz; CH); (Et_2O , iTMS): $\delta = 1.07$ (d; $J = 1.22$ Hz; 2^tBu), 0.325 (d; $J = 0.73$ Hz; 2GeMe_3), -0.001 (s; Linienbreite 1.5 Hz; CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 4.31$ (breit, 2GeMe_3), 0.75 (d; $J = 13.6$ Hz; CH), 21.2 (d; $J = 14.6$ Hz, 2CMe_3), 28.58 (breit; 2CMe_3). ^{29}Si -

NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 31.33$ (d; $J = 301.7$ Hz; Si^tBu_2). ^{19}F -NMR (C_6D_6 , eCFCl_3 in $[\text{D}_6]$ -Aceton): -157.9 (SiF). $\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{FGe}_2\text{Si}$ (409.7): Ber. C 43.97, H 9.10, gef. C 44.35, H 9.20; MS: m/z 395 (M^+-CH_3).

(b) Man gibt zu 4.05 g (9.90 mmol) **9** 50 mmol MeLi in 30 ml Et_2O , kondensiert Et_2O im Ölpumpenvakuum ab, fügt zum Rückstand 30 ml THF und erwärmt die Lösung 66 h auf 45°C . Laut ^1H -NMR vollständiger Umsatz von **9** in **10** (nach 14 h halber Umsatz) sowie Bildung von MeH ($\delta = 0.157$), $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ($\delta = 5.340$) und $\text{CH}_2=\text{CHOLi}$ [$\delta = 3.13/3.51$ (jeweils d von d; $^2J_{\text{HH}} = 1.46$; $^3J_{\text{cis}}/^3J_{\text{trans}} = 5.12/\text{verdeckt}$; CH_2), 6.89 (d von d; $^3J_{\text{cis/trans}} = 5.12/13.42$ Hz; CH)] [19], ferner ca. 10 mmol unumgesetztes MeLi ($\delta = -2.17$). Das dunkelorange-farbene Reaktionsgemisch wird auf 0°C gekühlt und mit 5.7 ml (45 mmol) Me_3SiCl versetzt (zur Silylierung von $\text{CH}_2=\text{CHOLi}$ und MeLi; Aufhellung der Farbe nach Gelb). Anschließend erwärmt man auf Raumtemperatur, kondensiert im Laufe von 2.5 h alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab, nimmt den Rückstand in 25 ml Et_2O auf, fritt LiCl ab, zieht Et_2O ab, nimmt den Rückstand in 20 ml Pentan/ 10 ml Et_2O auf, filtriert erneut LiCl ab und engt die Lösung auf ca. 20 ml ein. Aus der Lösung fallen bei langsamem Abkühlen auf -23°C im Laufe von 18 h 4.2 g (7.5 mmol, 76%) farbloses kristallines (Di-tert-butylfluorsilyl)bis(trimethylgermyl)methylolithium-Tetrahydrofuran ($1/2$) (**10** · 2THF), Schmp. 100°C . ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.537$ (d; $J = 0.49$ Hz; 2GeMe_3), 1.317 (d; $J = 1.22$ Hz; 2^tBu), $3.43/\text{verdeckt}$ (m/m; OCH_2CH_2 von 2THF); (Et_2O , iTMS): $\delta = 0.216$ (d; $J = 0.48$ Hz; 2GeMe_3), 1.06 (d; $J = 1.22$ Hz; 2^tBu), $3.81/1.89$ (m/m; OCH_2CH_2 von 2THF); (THF, iTMS): $\delta = -0.026$ (d; $J = 0.73$ Hz; 2GeMe_3), 0.919 (d; $J = 1.22$ Hz; 2^tBu), verdeckt (2THF). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 8.20$ (d; $J = 1.96$ Hz; 2GeMe_3), 23.15 (d; $J = 17.57$ Hz; 2CMe_3), 30.36 (d; $J = 1.47$ Hz; 2CMe_3), $25.32/68.55$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ von 2THF). ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 26.99$ (d; $J = 285.6$ Hz; Si^tBu_2). ^{19}F -NMR (C_6D_6 , eCFCl_3 in $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = -151.6$ (SiF). ^7Li -NMR (C_6D_6 , eLiCl in THF): $\delta = -0.26$ (Linienbreite 9.03 Hz; $\text{CLi}(\text{THF})_2$); (THF, eLiCl in THF): $\delta = -1.05$ (Linienbreite 0.427 Hz; $\text{Li}(\text{THF})_4^+$). $\text{C}_{23}\text{H}_{52}\text{FGe}_2\text{LiO}_2\text{Si}$ (559.9): Vgl. Röntgenstrukturanalyse unten. Anmerkung: (i) Setzt man **9** (1.16 mmol) nicht mit MeLi/THF bei 45°C , sondern mit MeLi (4.77 mmol) in Et_2O in Anwesenheit von TMEDA (6.62 mmol) bei 60°C um, so bilden sich in Tagen $\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot \text{TMEDA}$ (Identifizierung s.u.) und $\text{Bu}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{GeMe}_3)_2$ im Molverhältnis ca. $1:2$ neben den Zersetzungsprodukten von THF. Die Produkttrennung erfolgte nach Methanolzugabe, Abziehen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnehmen des Rests in Pentan, Abfiltration ungelöster Produkte, Aufnahme des Rückstands in 1 ml $^t\text{BuOMe}$ durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten 12.0

min (9), 17.6 min ($^1\text{Bu}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{GeMe}_3)_2$). (Di-tert-butyl)bis(trimethylgermylmethyl)silan, farblose Kristalle, Sdp. $80^\circ\text{C}/\text{Hochvakuum}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.300$ (s; 2GeMe_3), 1.03 (s; 2^tBu), -0.070 (s; 2CH_2); (Et_2O , iTMS): $\delta = 0.250$ (s; 2GeMe_3), 1.00 (s; 2^tBu), -0.070 (s; 2CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 2.23$ (q; 2GeMe_3), -2.60 (t; 2CH_2), 20.23 (s; 2CMe_3), 29.37 (q; 2CMe_3). (ii) Setzt man 2.504 g (7.82 mmol) $^1\text{Bu}_2\text{SiF-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (5) und 14 mmol MeLi in 20 ml THF/10 ml Et_2O 3 Tage bei Raumtemperatur um, zieht alle flüchtigen Bestandteile ab, löst den Rückstand nach Waschen mit 10 ml Pentan in 50 ml Heptan und kühlt die Lösung auf -20°C , so kristallisiert farbloser $6 \cdot 2\text{THF}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.509$ (s; 2SiMe_3), 1.349 (d; $J = 1.22$ Hz; 2^tBu), 1.254/3.506 (m/m; 2THF). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.09$ (d; $J = 18.59$ Hz; CLi), 8.47 (2SiMe_3), 23.40 (d; $J = 17.95$; 2CMe_3), 30.36 (d; $J = 1.93$ Hz; 2CMe_3), 25.23/68.65 (2THF). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 5.544$ (s; 2SiMe_3), 31.47 (d; $J = 281.4$ Hz; $^1\text{Bu}_2\text{Si}$); $^7\text{Li-NMR}$ (C_6D_6 , eLiCl in THF): $\delta = 0.813$ (Linienbreite 13.34 Hz).

(c) Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.619 g (2.25 mmol) $10 \cdot 2\text{THF}$ in 20 ml Et_2O werden 0.13 ml (2.52 mmol) Br_2 getropft. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur (Lösung enthält 16 in quantitativer Ausbeute), zieht alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab, nimmt den Rest in 5 ml Pentan auf, frittet LiBr ab, kondensiert Pentan ab und destilliert den Rückstand. Bei $85\text{--}95^\circ\text{C}$ 0.65 g (1.33 mmol, 59%) farbloser kristallines Brom(di-tert-butylfluorsilyl)bis(trimethylgermyl)methan (16), Schmp. 80°C . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.483$ (d; $J = 0.98$ Hz; 2GeMe_3), 1.200 (d; $J = 1.22$ Hz; 2^tBu). MS: m/z 473 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$).

6.5. Darstellung von $^1\text{Bu}_2\text{SiX-CLi}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot n\text{Do}$

(a) Versetzt man 0.545 g (0.95 mmol) $10 \cdot 2\text{THF}$ in 10 ml Et_2O mit 1 ml (6.6 mmol) TMEDA und kühlt das Reaktionsgemisch nach 1 h auf -78°C , so erhält man (Di-tert-butylfluorsilyl)bis(trimethylgermyl)methyl-lithium-TMEDA (1/1) ($10 \cdot \text{TMEDA}$) in Form farblos Kristalle. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.483$ (breit, 2GeMe_3), 1.293 (d; $J = 1.22$ Hz; 2^tBu), 1.888 (s; 2NMe_2), 1.619 (s; 2CH_2); (Et_2O , iTMS): $\delta = 0.163$ (breit, 2GeMe_3), verdeckt (2^tBu), 2.302 (s; 2NMe_2), 2.430 (s; 2CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 8.98$ (d; $J = 1.71$ Hz; 2GeMe_3), 2.51 (d; $J = 32.1$ Hz; CGe_2Si), 23.23 (d; $J = 17.1$ Hz; 2CMe_3), 30.60 (d; $J = 1.29$ Hz; 2CMe_3), 40.59 (s; 2NMe_2), 57.06 (s; 2CH_2). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 27.02$ (d; $J = 285.6$ Hz; SiF). $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , eLiCl in $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): $\delta = -148.0$ (SiF). $^7\text{Li-NMR}$ (C_6D_6 , eLiCl in THF): $\delta = 1.41$ (Linienbreite 10.6 Hz; Li(TMEDA)). $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{FGe}_2\text{LiNSi}$ (531.8): Vgl. Röntgenstrukturanalyse von $10 \cdot 2\text{THF}$.

(b) Eine Lösung von 0.10 g (0.13 mmol) $^1\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{GeMe}_3)_2(\text{SnMe}_3)$ in 1 ml Et_2O und 0.77 mmol MeLi in 0.5 ml Et_2O enthält nach 2.5 Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur neben MeLi und SnMe_4 (Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben) ausschließlich (Di-tert-butylfluorsilyl)bis(trimethylgermyl)methyl-lithium-Diethylether(1/n) ($10 \cdot n\text{THF}$) [$^1\text{H-NMR}$ (iTMS): $\delta = 0.226$ (d; $J = 0.49$ Hz; 2GeMe_3), 1.071 (d; $J = 1.22$ Hz; 2^tBu), verdeckt (Et_2O)]. Nach Ersatz von Et_2O durch C_6D_6 liegt in der Lösung 12 h später—laut $^1\text{H-NMR}$ —anstelle $^1\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot n\text{OEt}_2$ die Verbindung $^1\text{Bu}_2\text{SiMe-CLi}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot n\text{OEt}_2$ vor. Man versetzt die Lösung mit 0.06 ml Me_3SiCl (Entfernung von überschüssigem MeLi als SiMe_4 und LiCl), zieht alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab, löst den Rückstand in C_6D_6 und filtriert unlösliche Bestandteile ab. Es verbleibt hauptsächlich (Di-tert-butylmethylsilyl)bis(trimethylgermyl)methyl-lithium-Diethylether (1/1) ($14 \cdot \text{OEt}_2$): $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O , iTMS): $\delta = 0.002$ (s, SiMe), 0.234 (s; 2GeMe_3), 1.00 (s; 2^tBu), verdeckt (Et_2O); (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.253$ (s; SiMe), 0.499 (s; 2GeMe_3), 1.22 (s; 2^tBu), 0.717/2.98 (t/q; $2\text{CH}_3\text{CH}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 9.16$ (2GeMe_3), -6.74 (CGe_2Si), 22.07 (2CMe_3), 31.39 (2CMe_3), 0.43 (SiMe), 14.27/65.52 ($2\text{CH}_3\text{CH}_2$).

(c) Zu einer Lösung von 1.96 g (5.00 mmol) 13 in 6 ml THF/3.0 ml $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ werden langsam 10 mmol MeLi in 6 ml Et_2O gegeben. Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von $^1\text{Bu}_2\text{SiH-CLi}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$. Man fügt nach 1 h 1.2 ml Me_3SiCl zur orangefarbenen Reaktionslösung (Entfernung von überschüssigem MeLi), kondensiert alle im Hochvakuum flüchtigen Anteile ab, nimmt den Rest mit Et_2O auf und filtriert unlösliches LiCl ab. $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O , iTMS) der verbleibenden Et_2O -Lösung von (Di-tert-butylsilyl)bis(trimethylgermyl)methyl-lithium-Hexamethylphosphorsäuretriamid (1/1) ($11 \cdot \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$): $\delta = -0.014/0.022$ (s/s; 2GeMe_3), 0.954 (s; 2^tBu), 2.40 (d; $J = 9.5$ Hz; koordiniertes $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$), 2.60 (d; $J = 9.5$ Hz; freies $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$), 3.82 (s; SiH). Anmerkung: Zusatz von 0.51 ml Brom zur Lösung von 5 mmol des Addukts in Et_2O bei -78°C führt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung nach Ersatz von Et_2O durch C_6D_6 zu ca. 60% $^1\text{Bu}_2\text{SiH-CH}(\text{GeMe}_3)_2$ (Identifizierung oben) 20% $^1\text{Bu}_2\text{SiH-CH}_2\text{GeMe}_3$ (Identifizierung oben) und 20% einer nicht charakterisierten Substanz ($\delta = 0.447$, 1.178; Signalflächenverhältnis 1:1), ferner zu einem $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ -haltigen Produkt [$\delta = 2.48$ (d; $J = 9.5$ Hz; LiBr-Addukt?)], aber nicht zu $^1\text{Bu}_2\text{SiBr-CBr}(\text{GeMe}_3)_2$.

6.6. Umsetzung von $10 \cdot 2\text{THF}$ mit Me_3SnCl , Me_3GeCl , Me_3SiCl

(a) Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 4.56 g (1.65 mmol) $10 \cdot 2\text{THF}$ in 10 ml Et_2O werden 1.5 ml

(2.64 mmol) Me_3SnCl getropft. Man erwärmt auf Raumtemperatur (Lösung enthält **17a** in quantitativer Ausbeute), zieht alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab, nimmt den Rest in 10 ml Et_2O auf, filtriert LiCl ab, kondensiert Et_2O ab und sublimiert den Rückstand. Bei 100–105°C 0.45 g (0.85 mmol, 51.8%) farbloses kristallines (Di-tert-butylfluorsilyl)bis(trimethylgermyl)(trimethylstannyl)methan (**17a**), Schmp. 221–227°C. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.428$ (d; $J = 0.48$ Hz; SnMe_3), 0.474 (d; $J = 0.49$ Hz; 2GeMe_3), 1.185 (d; $J = 1.46$ Hz; 2^tBu); (Et_2O , iTMS): $\delta = 0.375$ (d; $J = 0.49$ Hz; SnMe_3), 0.476 (d; $J = 0.49$ Hz; 2GeMe_3), verdeckt (2^tBu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 9.15$ (d; $J = 1.47$ Hz; 2GeMe_3), 2.95 (d; $J = 13.68$ Hz; CGe_2SiSn), 24.11 (d; $J = 13.67$ Hz; 2CMe_3), 30.83 (d; $J = 1.96$ Hz; 2CMe_3), 3.55 (d; $J = 1.95$ Hz; SnMe_3). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 30.44$ (d; $J = 308.1$ Hz; SiF^tBu_2). $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , eCFCl_3 in $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): $\delta = -152.7$ (d von d; $J_{\text{SiF}} = 307.6$ Hz; $J_{\text{SnF}} = 36.62$ Hz; SiF). $\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{FGe}_2\text{SiSn}$ (572.5): Ber. C 37.76, H 7.92; gef. C 38.24, H 8.21; MS: m/z 557 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$).

(b) Zu einer Lösung von 0.10 g (0.18 mmol) **10** · 2THF in 1 ml Et_2O werden 0.044 ml (0.35 mmol) Me_3GeCl gespritzt, wonach sich langsam LiCl ausscheidet. Laut $^1\text{H-NMR}$ enthält die Lösung nach 1.5 h neben ca. 0.11 mmol Me_3GeCl , 0.07 mmol GeMe_4 ($\delta = 0.136$; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe). Ferner sprechen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Et_2O bzw. C_6D_6 (jeweils iTMS) für die Bildung von ca. 20% **17b** (s.u.) sowie von mindestens zwei weiteren Produkten (nicht charakterisiert). Nach Abkondensation aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Lösen des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen des Lösungsmittels, Lösen des Rückstands in 0.5 ml $\text{MeOH}/0.5$ ml $^t\text{BuOMe}$ erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeit u.a. 23.83 min (**17b**). (Di-tert-butylfluorsilyl)tris(trimethylgermyl)methan (**17b**), farbloser Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.488$ (d; $J = 0.49$ Hz; 3GeMe_3), 1.211 (d; $J = 1.46$ Hz; 2^tBu); (Et_2O , iTMS): $\delta = 0.447$ (d; $J = 0.49$ Hz; 3GeMe_3), 1.15 (d; $J = 0.46$ Hz; 2^tBu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 9.88$ (3GeMe_3), nicht bestimmt (CGe_3 , 2CMe_3), 31.33 (d; $J = 1.95$ Hz; 2CMe_3). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 30.73$ (d; $J = 310.5$ Hz; SiF). $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , eCFCl_3 in $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): $\delta = -154.4$ (SiF). MS: m/z 511 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$).

(c) Zu einer Lösung von 0.42 g (0.75 mmol) **10** · 2THF in 1 ml Et_2O werden 0.20 ml (1.50 mmol) Me_3SiCl gespritzt. Laut $^1\text{H-NMR}$ ist nach 17 h **10** · 2THF vollständig verschwunden, und es haben sich neben ca. 10% $^t\text{Bu}_2\text{SiF-CH}(\text{GeMe}_3)_2$ (**9**; möglicherweise durch Protolyse von **10** · 2THF durch HCl aus Me_3SiCl)—90% **19** gebildet, ferner 0.75 mmol $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ (Identifizierung durch Vergleich mit

authentischer Probe [20]). Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in 10 ml Et_2O , Abfiltrieren ungelöster Anteile, Abziehen von Et_2O , Sublimieren des Rückstands bei 130°C, Lösen des Sublimats in 1 ml $\text{MeOH}/1$ ml $^t\text{BuOMe}$ erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten 8.6 min (23% $^t\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{GeMe}_3)_2(\text{CH}_2)_4\text{OH}$, Identifizierung unten) 12.0 min (12% **9**, Identifizierung oben), 20.4 min (65% **18**). 5-(Di-tert-butylfluorsilyl)-5,5-bis(trimethylgermyl)-pentanoltrimethylsilylester (**18**), farblose Kristalle. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.120$ (s; OSiMe_3), 0.428 (d; $J = 0.48$ Hz; 2GeMe_3), 1.18 (d; $J = 1.22$ Hz; 2^tBu); 1.42/2.01/2.01/3.53 (m/m/m/t; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); (CDCl_3 , iTMS): $\delta = 0.082$ (s; OSiMe_3), 0.343 (d; $J = 0.48$ Hz; 2GeMe_3); 1.11 (d; $J = 1.46$ Hz; 2^tBu), 1.49/1.88/1.88/3.53 (m/m/m/t; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 4.98$ (d; $J = 1.47$ Hz; 2GeMe_3), 17.37 (d; $J = 10.75$ Hz; CGe_2Si), 23.87 (d; $J = 13.60$ Hz; 2CMe_3), 30.48 (d; $J = 1.96$ Hz; 2CMe_3), 28.14/34.21/34.03/62.23 (d/d/breit/s; $J = 3.91$ Hz/1.95 Hz/klein/-; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), -0.30 (s; OSiMe_3). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 15.83$ (s; OSiMe_3), 31.17 (d; $J = 315.4$ Hz; SiF). $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , eCFCl_3 in $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): $\delta = -150.7$ (SiF). MS: m/z 539 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$). Anmerkung: Aufgefundenes farbloses 5-(Di-tert-butylfluorsilyl)-5,5-bis(trimethylgermyl)pentanol ($^t\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{GeMe}_3)_2(\text{CH}_2)_4\text{OH}$; Schmp. 72–74°C) entsteht durch Methanolyse von **18**, wie unabhängig überprüft wurde. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): 0.412 (d; $J = 0.49$ Hz; 2GeMe_3), 1.173 (d; $J = 1.22$ Hz; 2^tBu), 1.334/1.961/1.961/3.324 (m/m/m/t; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 4.85$ (d; $J = 1.46$ Hz; 2GeMe_3), 17.37 (d; $J = 10.75$ Hz; CGe_2Si), 23.82 (d; $J = 13.60$ Hz; 2CMe_3), 30.41 (d; $J = 2.00$ Hz; 2CMe_3), 27.85/34.40/33.99/62.40 (d/d/breit/s; $J = 3.91$ Hz/1.95 Hz/klein/-; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 31.30$ (d; $J = 316.4$ Hz; SiF). $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , eCFCl_3 in $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): $\delta = -150.7$ (SiF). $\text{C}_{19}\text{H}_{45}\text{FGe}_2\text{OSi}$ (481.8): Ber. C 47.36, H. 9.41; gef. C 48.85, H 9.56; MS: m/z 467 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$).

6.7. Umsetzung von **16** bzw. $^t\text{Bu}_2\text{SiF-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$

(a) Zu einer Lösung von 0.92 g (1.87 mmol) **16** in 10 ml Et_2O werden unter Rühren 1.87 mmol $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ · 2THF in 3 ml Et_2O getropft. Nach 18 h bei Raumtemperatur haben sich laut $^1\text{H-NMR}$ 21% $^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$, 10% $^t\text{Bu}_3\text{SiH}$ und 70% $^t\text{Bu}_3\text{Si-Si}^t\text{Bu}_3$ (bezogen auf eingesetztes $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$), ferner 55% **9**, 30% **19b** und 15% **20b** (bezogen auf eingesetztes **16**) gebildet. Nach Abziehen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnehmen des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher

Anteile, Abkondensieren von Pentan, Lösen des Rückstands in 0.5 ml MeOH/0.5 ml ¹BuOMe erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH/¹BuOMe = 90:10 als mobiler Phase: Retentionszeiten 7.18 min (**19b**; s.u.), 11.81 min [**9**, **20b**; Nachtrennung mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten 12.00 min (**9**, Identifizierung oben), 13.60 min (**20b**, s.u.)], 26.87 min (¹Bu₃Si–Si¹Bu₃, Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [21]). 4-tert-Butyl-4-fluor-2-methyl-5,5-bis(trimethylgermyl)-4-sila-1-penten (**19b**), farblose Flüssigkeit. ¹H-NMR (C₆D₆; iTMS): δ = –0.103 (s; SiCH), 0.245 (d; J = klein; GeMe₃), 0.369 (d; J = 1.22 Hz; GeMe₃), 1.05 (d; J = 0.98 Hz; Si¹Bu), 1.85 (m; SiCH₂), 1.88 (d; J = 0.98 Hz; CCH₃), 4.79 (d; J = 0.73 Hz; =CH₂). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 2.86 (d; J = 2.44 Hz; GeMe₃), 3.35 (d; J = 0.96 Hz; GeMe₃), 0.900 (d; J = 11.60 Hz; SiCH), 20.39 (d; J = 14.04 Hz; CMe₃), 26.86 (d; J = 1.22 Hz; CMe₃), 27.91 (d; J = 14.65 Hz; SiCH₂), 25.24 (d; J = 3.05 Hz; CCH₃), 142.8 (d; J = 1.22 Hz; =C <), 111.2 (d; J = 1.23 Hz; =CH₂). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 28.15 (d; J = 301.8 Hz; SiF). ¹⁹F-NMR (C₆D₆, eCFCl₃ in [D₆]-Aceton); δ = –160.6 (SiF). C₁₅H₃₅FG₂Si (407.7): Ber. C 44.19 H 8.65; gef. C 42.81, H 8.42; MS: m/z 393 (M⁺–CH₃). 1-tert-Butyl-2,2-dimethyl-1-bis(trimethylgermyl)methyl-1-silacyclopropan (**20b**), farbloser Feststoff. ¹H-NMR (C₆D₆; iTMS): δ = –0.568 (s; SiCH), 0.300/0.327 (s/s; GeMe₃/GeMe₃), 0.467/0.468 (s/s; H/H von CH₂), 1.02 (s; ¹Bu), 1.23/1.44 (s/s; Me/Me von CMe₂). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 2.19/2.54 (GeMe₃/GeMe₃), –0.766 (SiCH), 19.07 (CMe₃), 29.87 (CMe₃), 14.65 (CH₂), 15.34 (CMe₂), 24.04/26.60 (Me/Me von CMe₂). Vgl. Anmerkung bei Verbindung **20a**.

(b) Zu einer Lösung von 0.20 g (0.50 mmol) ¹Bu₂SiF–CBr(SiMe₃)₂ in 7 ml Et₂O werden unter Rühren 0.50 mmol ¹Bu₃SiNa·2THF in 3 ml Et₂O getropft. Nach 18 h bei Raumtemperatur haben sich laut ¹H-NMR 52% ¹Bu₃SiBr, 28% ¹Bu₃SiH und 20% ¹Bu₃Si–Si¹Bu₃ [21] (bezogen auf eingesetztes ¹Bu₃SiNa), ferner 26% **5**, 37% **19a** und 37% **20a** (bezogen auf eingesetztes ¹Bu₂SiF–CBr(SiMe₃)₂) gebildet. Nach Abziehen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abkondensieren von Pentan, Lösen des Rückstands in 0.5 ml MeOH/0.5 ml ¹BuOMe erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase; Retentionszeiten 8.4 min (¹Bu₃SiBr), 9.6 min (**19a**, s.u.), 11.6 min (**5**; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [2]), 12.8 min (**20a**; s.u.), 47.20 min ¹Bu₃SiH. 4-tert-Butyl-4-fluor-2-methyl-5,5-bis(trimethylsilyl)-4-sila-1-penten (**19a**), farblose Flüssigkeit. ¹H-NMR (C₆D₆; iTMS): δ = –0.190 (s; CH), 0.117 (breit; SiMe₃), 0.249 (d; J = 1.22 Hz; SiMe₃), 0.990 (d; J = 0.98 Hz; Si¹Bu), 1.88 (m; SiCH₂, CCH₃), 4.79 (m; =CH₂). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 3.314 (d;

J = 3.00 Hz; SiMe₃), 3.713 (d; J = 0.96 Hz; SiMe₃), 2.88 (d; J = 11.11 Hz; Si₃CH), 20.70 (d; J = 14.10 Hz; CMe₃), 27.00 (d; J = 1.28 Hz; CMe₃), 27.48 (d; J = 14.53 Hz; SiCH₂), 25.24 (d; J = 3.42 Hz; CCH₃), 142.8 (d; J = 0.85 Hz; =C <), 111.4 (d; J = 0.85 Hz; =CH₂). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 1.34 (d; J = 47.84 Hz; SiMe₃), 1.77 (d; J = 62.98 Hz; SiMe₃), 21.75 (d; J = 300.8 Hz; SiF). ¹⁹F-NMR (C₆D₆, eCFCl₃ in [D₆]-Aceton); δ = –160.6 (d; J = 8.54 Hz; SiF). 1-tert-Butyl-2,2-dimethyl-1-bis(trimethylsilyl)methyl-1-silacyclopropan (**20a**), farbloses Öl. ¹H-NMR (C₆D₆; iTMS): δ = –0.723 (s; CH), 0.181/0.211 (s/s; SiMe₃/SiMe₃), 0.49/0.50 (s/s; H/H von CH₂), 1.00 (s; ¹Bu), 1.25/1.42 (s/s; Me/Me von CMe₂); (CDCl₃, iTMS): δ = –0.737 (s; CH), 0.104/0.142 (s/s; SiMe₃/SiMe₃), 0.264/0.264 (s/s; H/H von CH₂), 1.003 (s; ¹Bu), 1.08/1.26 (s/s; Me/Me von CMe₂). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 2.82/3.10 (SiMe₃/SiMe₃), –7.02 (Si₃CH), 18.56 (CMe₃), 30.03 (CMe₃), 14.61 (CH₂), 15.30 (CMe₂), 26.65/28.42 (Me/Me von CMe₂). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.553/1.518 (SiMe₃/SiMe₃), –40.31 (Si¹Bu). Molmasse 300 (MS). Anmerkung: Die Zuordnung der Kohlenstoffsignale von **20a** erfolgte über ein ¹³C-DEPT-Spektrum (Pulswinkel 135°). Für das Vorliegen eines dreigliedrigen SiC₂-Rings (Siliran) im Falle von **20a,b** spricht die vergleichsweise hochfeldige Lage der C- und Si-Signale für die Ringgerüstatome, die man auch in anderen Silirane sowie Cyclopropanen findet [22]. Aufgrund des asymmetrischen C-Ringatoms liefern die EMe₃- bzw. CH₂-Gruppen in **20a,b** jeweils zwei Kohlenstoff bzw. Protonensignale. Offensichtlich liegen im Falle von **20a** zwei Rotamere im Verhältnis 9:1 vor, da zusätzlich zum erwähnten Satz von ¹H-NMR-Signalen ein entsprechender zweiter Satz aufgefunden wird [δ = –0.939 (s; CH), 0.406 (CH₂), 1.107 (s; ¹Bu), 1.223/1.391 (s/s; Me/Me von CMe₂)].

6.8. Umsetzung von **10** · TMEDA mit RLi

Zu 8.3 mmol ⁿBuLi ohne Lösungsmittel bei –196°C tropft man 0.371 g (0.663 mmol) **10** · TMEDA in 10 ml C₆H₆. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die Lösung laut ¹H-NMR (iTMS) außer ⁿBuLi (δ = 1.000/1.407/1.407/–0.855 (t/m/m/t; CH₃CH₂–CH₂CH₂Li) nur ¹Bu₂(ⁿBu)Si–CLi(GeMe₃)₂ [δ = 0.488 (s; 2GeMe₃), 1.241 (s; 2¹Bu)]. Zur Identifizierung wird mit Methanol versetzt und alles im Ölpumpenvakuum flüchtige abgezogen. Die Destillation des Rückstands bei 80°C/Hochvakuum liefert farbloses, flüssiges (ⁿButyl-di-tert-butyl)bis(trimethylgermyl)-methan (¹Bu₂(ⁿBu)Si–CH(GeMe₃)₂). ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = –0.261 (s; CH), 0.395 (s; 2GeMe₃), 1.087 (s; 2¹Bu), 0.940 (m; SiCH₂), 1.343 (m; CH₂CH₂CH₃); (CDCl₃, iTMS): δ = –0.353 (s; CH), 0.308 (s; 2GeMe₃), 1.003 (s; 2¹Bu), 0.858 (m; SiCH₂), 1.237 (m;

CH₂CH₂CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 6.06 (2GeMe₃), –0.99 (CH), 20.76 (2CMe₃), 30.21 (2CMe₃), 14.91/27.35/27.94/13.89 (SiCH₂CH₂CH₂-CH₃). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 14.05 (Si^tBu₂).

Tabelle 2

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von 10·2THF mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern. ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ge1	0.88289(5)	0.90140(7)	1.00000	0.024
Ge2	0.92841(5)	1.08931(7)	1.01359(9)	0.028
Ge3	0.68473(5)	0.64454(7)	0.9978(1)	0.030
Ge4	0.59453(6)	0.49080(9)	1.03872(9)	0.036
Si1	1.0173(1)	0.9531(2)	0.9255(2)	0.021
Si2	0.7330(1)	0.4559(2)	0.9652(2)	0.025
F1	1.0029(3)	0.8720(4)	0.8711(4)	0.045
F2	0.7010(3)	0.3720(4)	0.9280(3)	0.034
Li1	0.8814(9)	1.005(1)	0.855(1)	0.037
Li2	0.6196(8)	0.520(1)	0.870(1)	0.032
C1	0.9385(5)	0.9865(6)	0.9600(6)	0.024
C2	0.8987(5)	0.7904(7)	0.9653(7)	0.045
C3	0.8808(6)	0.8915(9)	1.1125(6)	0.054
C4	0.7926(5)	0.9199(8)	0.9680(7)	0.045
C5	0.8441(6)	1.1035(7)	1.057(1)	0.073
C6	0.9361(6)	1.1919(8)	0.9548(7)	0.052
C7	0.9891(7)	1.1064(9)	1.0988(7)	0.069
C8	1.0571(5)	1.0236(7)	0.8504(6)	0.029
C9	1.0050(5)	1.0537(7)	0.7958(7)	0.037
C10	1.0921(5)	1.0986(9)	0.8810(7)	0.058
C11	1.1073(6)	0.9764(9)	0.8043(7)	0.067
C12	1.0798(5)	0.9068(8)	0.9945(7)	0.045
C13	1.0464(5)	0.8689(7)	1.0626(6)	0.041
C14	1.1291(7)	0.9665(9)	1.0191(9)	0.089 ^a
C15	1.1189(8)	0.838(1)	0.9522(9)	0.121
C16	0.6676(4)	0.5295(6)	0.9786(6)	0.024 ^a
C17	0.7537(6)	0.6694(7)	1.0735(7)	0.046
C18	0.6108(5)	0.7073(7)	1.0404(8)	0.052
C19	0.7064(6)	0.7105(8)	0.9057(7)	0.049
C20	0.5124(5)	0.5404(8)	1.0037(8)	0.069
C21	0.5939(7)	0.521(1)	1.1488(7)	0.070
C22	0.5759(6)	0.3716(8)	1.0326(7)	0.060
C23	0.7923(5)	0.4860(7)	0.8853(5)	0.029
C24	0.8301(6)	0.4107(8)	0.8582(8)	0.065
C25	0.8388(5)	0.5539(8)	0.9051(6)	0.038
C26	0.7494(6)	0.5154(7)	0.8184(6)	0.040
C27	0.7796(3)	0.4090(4)	1.0519(4)	0.032
C28 ¹	0.8460(5)	0.4494(9)	1.0656(9)	0.054 ^b
C29 ¹	0.7877(7)	0.3143(6)	1.0413(9)	0.049 ^b
C30 ¹	0.7367(6)	0.4228(9)	1.1249(7)	0.038 ^b
C28 ²	0.8351(8)	0.352(1)	1.020(1)	0.026 ^c
C29 ²	0.814(1)	0.479(1)	1.098(1)	0.025 ^c
C30 ²	0.738(1)	0.357(1)	1.107(1)	0.059 ^c
O1	0.8523(3)	0.9240(4)	0.7789(4)	0.038
O2	0.5825(4)	0.6012(5)	0.8020(4)	0.046
O3	0.8348(3)	1.1013(5)	0.8170(4)	0.035
O4	0.5810(3)	0.4183(4)	0.8214(4)	0.036
C1T	0.8859(5)	0.8518(7)	0.7494(7)	0.040
C2T	0.8344(6)	0.7850(8)	0.7466(8)	0.053
C3T	0.7702(5)	0.8335(8)	0.7340(9)	0.074
C4T	0.7860(6)	0.9246(8)	0.7466(8)	0.065
C5T	0.5312(7)	0.6637(9)	0.8148(9)	0.075
C6T	0.5177(9)	0.695(1)	0.732(1)	0.086
C7T	0.5681(8)	0.662(1)	0.6793(9)	0.095

Tabelle 2 (continued)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C8T	0.6050(8)	0.604(1)	0.7211(7)	0.092
C9T	0.7762(5)	1.1415(8)	0.8470(7)	0.051
C10T	0.7976(7)	1.187(1)	0.7164(9)	0.105
C11T	0.7438(7)	1.1797(8)	0.7775(8)	0.066
C12T	0.8514(6)	1.1330(9)	0.7438(7)	0.071
C13T	0.6103(5)	0.3406(7)	0.7965(6)	0.044
C14T	0.5560(7)	0.2989(9)	0.7486(7)	0.063
C15T	0.4944(8)	0.328(1)	0.782(1)	0.082
C16T	0.5098(6)	0.411(1)	0.814(1)	0.096

^a Atom isotrop verfeinert. ^b Atom isotrop verfeinert; Besetzung 0.65.

^c Atom isotrop verfeinert; Besetzung 0.35.

6.9. Kristallstrukturanalyse von 10·2THF:

Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, Mo K α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, $T = -173^\circ\text{C}$. C₂₃H₅₂FGe₂LiO₂Si, $M_r = 559.873$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pca2_1$ (Nr. 29), $a = 20.739(3)$, $b = 16.184(5)$, $c = 17.642(4)$ Å, $V = 5921.4$ Å³, $Z = 8$, $D_{\text{ber}} = 1.256$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 20.6$ cm⁻¹, $F(000) = 2368$ e. 7559 gemessene Reflexe, davon 6994 unabhängig und 4144 "beobachtet" mit $F_o \geq 4.0 \sigma(F_o)$, die für alle weiteren Berechnungen verwendet wurden ($\vartheta/2\vartheta$ -Scans, $\Delta\omega = 0.6 + 0.36 \tan \vartheta$, Scan-Geschwindigkeit $1-10^\circ \text{ min}^{-1}$, hkl -Bereich: +26, +20, +22, $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{max}} = 0.645$ Å⁻¹; nichtlineare Korrektur für Intensitätsabfall während der Datensammlung (–1.7%), Lp-Korrektur und analytische Absorptionskorrektur). Die genauen Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung an den Bragg-Winkeln von 87 auf dem Diffraktometer zentrierten Reflexen erhalten. Reduzierte-Zellen-Berechnungen deuteten keine höhere metrische Zellsymmetrie an (DELOS [23], LePage [24]). Die Struktur wurde mit direkten Methoden in der Raumgruppe $Pca2_1$ gelöst (SHELXS-86 [25]) und mit Fouriersynthesen vervollständigt. 14 H-Atome konnten in Differenz-Synthesen lokalisiert werden, 49 wurden in idealisierten Positionen berechnet. Die H-Atome an allen vier unabhängigen Molekülen THF sowie an der fehlgeordneten ^tBu-Gruppe (C27) wurden vernachlässigt. Bei der Verfeinerung wurden die fehlgeordneten Methylgruppen an C27 isotrop in zwei Alternativen im Besetzungsverhältnis 65/35 mit vorgegebenen C–C- (1.55(1) Å) und C···C-Abständen (2.53(1) Å) verfeinert (restraints). Die C-Atome C14 und C16 konnten lediglich isotrop verfeinert werden, alle anderen Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die H-Atome wurden als konstant in die Strukturfaktoren-Einsolub auf 5.15 berechnung miteinbezogen. Eine Verfeinerung der Struktur in der alternativen nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $Pbcm$ (Nr. 57) war nicht möglich. Ausserdem wurden keine Symme-

triebeziehungen zwischen den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen in $Pca2_1$ gefunden [26]. R (wR) = 0.057 (0.046), $w = 1/\sigma^2(F_o)$, für 527 verfeinerte Parameter in 2 großen Blöcken (SHELX-76 [27]). $\Delta\rho_{fin}$ (max/min) = 0.85/–0.65 eÅ^{–3}. Tabelle 2 enthält die Atomparameter, Tabelle 1 wichtige interatomare Abstände und Winkel [28].

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr, für die Messung des kristallographischen Datensatzes. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt (Main), sei für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten gedankt.

Literatur und Bemerkungen

- [1] 101. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 100. Mitteilung: N. Wiberg, in B. Marciniec und J. Chojnowski (Hrsg.), *Progress in Organosilicon Chemistry*, Gordon and Breach, Amsterdam, 1995, pp. S. 19–39. 99. Mitteilung: N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt und H. Schwenk, *Angew. Chem.*, 108 (1996) 110; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35 (1996). Zugleich 43. Mitteilung über ungesättigte Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 42. Mitteilung: [10].
- [2] N. Wiberg und G. Wagner, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1455, 1467.
- [3] N. Wiberg, G. Wagner und G. Müller, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 220; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 229; N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede und G. Müller, *Organometallics*, 6 (1987) 32.
- [4] In den vergangenen Jahren sind einige stabile Germaethene $[R_2Ge=CR'_2 \leftrightarrow R_2Ge-CR'_2]$ u.a. durch A. Berndt et al., sowie J. Escudié et al. isoliert worden [z.B. $R = (Me_3Si)_2N$, $R'_2 = ^iBuB-CR'_2-B^iBu$, mit $R'' = SiMe_3$ (GeC-Abstand = 1.827 Å) bzw. $R = Mes$, $CR'_2 = Fluorenyl$ (GeC-Abstand = 1.80 Å)] bzw. $R = Mes$, $CR'_2 = CH(CH_2^iBu)$ deren Stabilität anders als von **2a** nicht nur sterisch, sondern zum Teil auch elektronisch bedingt ist (Stabilisierung der Grenzformel $R_2Ge-CR'_2$ durch Einbeziehen des freien Elektronenpaares in das π -System von R' mit der Folge einer GeC-Abstandsverlängerung). Vgl. hierzu C. Couret, J. Escudié, G. Delphon-Lacaze und J. Satgé, *Organometallics*, 11 (1992) 3176 und dort zit. Lit.
- [5] N. Wiberg und H.-S. Hwang-Park, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [6] Die Verbindung $^iBu_2SiBr-CH(SiMe_3)_2$ (**4**) lagert sich in Anwesenheit der Lewis-Säure $AlBr_3$ —wie überprüft wurde [2]—in $^iBu_2SiMe-CH(SiMe_3)(SiMe_2Br)$ um (vgl. hierzu [7]). Für die Umlagerung im Falle von **8** spricht, daß wachsende THF-Anteile im Reaktionsmedium neben Et_2O die Ausbeute an **15** erhöhen (THF bewirkt eine Depolymerisation von $(MeLi)_4$ mit Freilegung der Lewis-Säure Li^+).
- [7] Im Falle der Umsetzung von **4** mit MeLi/THF bildet sich ausschließlich $^iBu_2MeSi-Cl(SiMe_3)_2$. Setzt man hierbei CD_3Li/THF ein, so bildet sich $^iBu_2MeSi-CH(SiMe_3)(SiMe_2CD_3)$. Dies deutet darauf, daß auch $^iBu_2SiBr-$
 $Cl(EMe_3)_2$ zur Umlagerung in $^iBu_2MeSi-Cl(EMe_3)-$
 (EMe_2Br) befähigt ist.
- [8] Die Verbindung $^iBu_2SiH-Cl(SiMe_3)_2 \cdot 4THF$ liefert im 1H -NMR ebenfalls zwei Protonensignale, die Verbindung $^iBu_2SiMe-Cl(SiMe_3)_2 \cdot nTHF$ ein sehr breites Protonensignal für die $SiMe_3$ -Gruppen, so daß wohl die in Abb. 1(a) wiedergegebene Konformation ($X = H$ bzw. Me ; $E = Si$) vorliegt [2]. Die aus $^iBu_2SiX-CH(GeMe_3)_2$ ($X = H, Me$) mit MeLi in THF erhältlichen Verbindungen $^iBu_2SiX-Cl(GeMe_3)_2 \cdot nTHF$ [4] weisen demgegenüber nur jeweils ein 1H -NMR-Protonensignal für die $GeMe_3$ -Gruppen auf.
- [9] Vgl. z.B. U. Klingebiel, D. Stalke und S. Vollbrecht, *Z. Naturforsch. B*, 47 (1992) 27; K. Dippel, U. Klingebiel und D. Schmidt-Bäse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 836 und dort zit. Lit.
- [10] Wie kürzlich nachgewiesen (N. Wiberg und M. Link, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 1241), wirkt $Ph_2SiF-Cl(SiMe_3)_2$ als MeLi-Quelle hinsichtlich $Ph_2Si=C(SiMe_3)_2$. Ferner bildet sich bei der Einwirkung des stabilen Silanimins $^iBu_2Si=N(Si^iBu_3)$ auf $10 \cdot 2THF$ durch MeLi-Übertragung $^iBu_2MeSi=NL(Si^iBu_3)$ in großer Ausbeute (N. Wiberg und H.-S. Hwang-Park, unveröffentlicht, 1991).
- [11] P.M. Nowakowski und L.H. Sommer, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) 95.
- [12] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda und G. Fischer, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3505, 3518; N. Wiberg und M. Link, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 1231.
- [13] Da Lithiumverbindungen $^iBu_2SiX-Cl(GeMe_3)_2$ aus geeigneten Vorstufen durch Einwirkung von MeLi darstellbar sind, bilden sich hierbei gegebenenfalls zugleich oder ausschließlich X-Substitutionsprodukte. Z.B. führt die Umsetzung von $^iBu_2SiF-CH(GeMe_3)_2$ (**9**) mit überschüssigem MeLi in Et_2O und in Anwesenheit von TMEDA langsam (in Tagen) unter Deprotonierung zu **10** (als TMEDA-Addukt [5]), zudem aber in 70% Ausbeute unter F/Me-Substitution zum Produkt $^iBu_2SiMe-CH(GeMe_3)_2$ (**15**), das sich unter den Reaktionsbedingungen allerdings in $^iBu_2Si(CH_2GeMe_3)_2$ umlagert.
- [14] N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede und G. Müller, *Organometallics*, 6 (1987) 35.
- [15] Vgl. z.B. D.J. Brauer, S. Hietkamp und O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 137; G.S. Girolami, M.E. Riehl, K.S. Suslick und S.R. Wilson, *Organometallics* 11 (1992) 3907 und dort zit. Lit.; T. Kottke, K. Sung und R.J. Lagow, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 1612; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 1517.
- [16] N. Wiberg und K. Schurz, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) 145.
- [17] M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter und R. Streichen, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1977) 141.
- [18] W. Stanczyk, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 15; T.J. Barton und S.K. Hoekman, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1584.
- [19] R.B. Bates, L.M. Kroposki und D.E. Potter, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 560.
- [20] J. Schraml, V. Chvalovský, M. Mägi und E. Lippmaa, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 46 (1981) 377.
- [21] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon und K. Peters, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 100; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 79.
- [22] D. Seyferth und D.C. Annarelli, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2273; P. Boudjouk und U. Samaraweera, *Angew. Chem.*, 27 (1988) 1406; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1355; H.-O. Kalinowski, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, 1984; D. Seyferth, D.P. Duncan und C.K. Haars, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) 305.
- [23] H. Zimmermann und H. Burzlaff, *Z. Krist.*, 170 (1985) 241.
- [24] Y. LePage, *J. Appl. Cryst.*, 15 (1982) 255.

- [25] G.M. Sheldrick, in G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Godard (Hrsg.), *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, 1985, S. 175.
- [26] Y. LePage, MISSYM, *J. Appl. Crystallogr.*, 20 (1987) 264, wie im Programm PLATON enthalten: A.L. Spek, *Acta Crystallogr.*, A46 (1990) C34.
- [27] G.M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, 1976.
- [28] Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59136 angefordert werden.