JOM 23143

Über gemischte Gruppe 14–Gruppe 14-Bindungen

V *. Sechs Perphenylierte Propan-Analoga $Ph_3M–M'Ph_2–M''Ph_3$ (M, M', M'' = Si/Ge): ein Beitrag zum Elektronegativitätsunterschied zwischen Silicium und Germanium

Michael Charissé **, Manfred Mathes, Dietolf Simon und Martin Dräger

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität, Johann Joachim Becher-Weg 24, W-6500 Mainz (Deutschland)

(Eingegangen den 11. August 1992)

Abstract

The six title compounds have been synthesized from Li/K–Si/$GePh_3$ and chloride precursors in THF, DME or diethyl ether at low temperature. The six compounds crystallize isomorphously in the space group *Pbca* with ordered arrangement for the four symmetrical cases (Si–Si 2.394, Si–Ge 2.412, Ge–Ge 2.440 Å) and statistical alignment for the two asymmetrical chains; angle range 116.5–123.3°. Replacement of Si by Ge atoms leads to low field NMR chemical shifts for $^{13}C_{ipso}$ atoms and for directly bonded ^{29}Si atoms. This is in accordance with an enhanced electronegativity of germanium in comparison with silicon. UV/Vis and IR/Raman data are given.

Zusammenfassung

Die sechs Titelverbindungen wurden erhalten durch Reaktion von Li/K–Si/$GePh_3$ mit chlorierten Ausgangsstufen in THF, DME oder Diethylether bei niedriger Temperatur. Die sechs Verbindungen kristallisieren isomorph in der Raumgruppe *Pbca* mit geordneter Struktur bei den vier symmetrischen Ketten (Si–Si 2.394, Si–Ge 2.412, Ge–Ge 2.440 Å) und statistischer Verteilung bei den zwei asymmetrischen Ketten; Winkelbereich 116.5° bis 123.3°. Ersatz eines Si durch ein Ge-Atom führt zu einem NMR-Tieffeldshift für $^{13}C_{ipso}$-Atome und für direkt gebundene ^{29}Si-Atome. Dies ist in Übereinstimmung mit einer erhöhten Elektronegativität von Germanium im Vergleich zum Silicium. UV/Vis- und IR/Raman-Daten werden mitgeteilt.

1. Einleitung

Perphenylierte Oligosilane $Ph_3Si(SiPh_2)_nSiPh_3$ und Oligogermane $Ph_3Ge(GePh_2)_nGePh_3$ werden schon lange auf systematische Zusammenhänge struktureller und spektroskopischer Eigenschaften untersucht [2,3]. Unser besonderes Augenmerk gilt in dieser Arbeit gemischten Si/Ge-Oligomeren als Bindegliedern solcher homonuclearer Ketten. Es gelang uns, alle Propan-Analoga des Siliciums und Germaniums darzustellen, die den Übergang vom Trisilan $Ph_3SiSiPh_2SiPh_3$ zum Trigerman $Ph_3GeGePh_2GePh_3$ bilden, und alle sechs Verbindungen $Ph_3M–M'Ph_2–M''Ph_3$ (M, M', M'' = Si/Ge) strukturell und spektroskopisch zu untersuchen. Diese Untersuchungen sind ein Beitrag zur Klärung des unterschiedlichen Einflusses von Gruppe 14-Elementen auf Eigenschaften perphenylierter Verbindungen.

2. Synthesen

$LiSiPh_3$ entsteht nach [4] durch Spaltung von Si_2Ph_6 mit Li in THF. Zur Darstellung der Kaliumverbindun-

Correspondence to: Prof. Dr. M. Dräger.

* IV. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Mit Teilen der geplanten Dissertation von M. Charissé.

0022-328X/93/$6.00

© 1993 – Elsevier Sequoia S.A. All rights reserved

gen $KSiPh_3$ und $KGePh_3$ (Gl. (1)) wurde nach [5] bzw. [6] verfahren, jedoch statt einer Amalgamierung der überschüssigen Na/K-Legierung die Suspension abdekantiert. Voraussetzung dafür ist die Entstehung eines einzigen Na/K-Klumpens bis Reaktionsende. Dies gelang durch Verwendung einer Na/K-Legierung mit einem Na/K-Verhältnis von etwa 1:1 (die in der Literatur häufig erwähnte Zusammensetzung von 1:5 ist hierfür ungeeignet) und einer nicht zu hohen Rührgeschwindigkeit des Magnetrührkerns (maximal 200 Umdrehungen pro Minute).

$$Ph_3M-MPh_3 + 2\,K^* \xrightarrow[20°C,\ 24\ h]{\text{Diethylether}} 2\,KMPh_3$$

$^*(Na/K = 1:1)$ (1)

Da $KSiPh_3$ und $KGePh_3$ in Diethylether als Feststoff vorliegen, wird der Metall-Halogen Austausch selbst bei Raumtemperatur weitestgehend unterdrückt und ermöglicht so die selektive Synthese von $ClPh_2SiGePh_3$ (Gl. (2)) sowie $Ph_3SiGePh_2Cl$ (Gl. (3)), die funktionelle Ausgangsverbindungen mit Si–Ge Bindung darstellen.

$$ClPh_2SiCl + KGePh_3 \xrightarrow[-78°C,\ 5\ h]{\text{Diethylether}} ClPh_2SiGePh_3 + KCl \quad (2)$$

$$ClPh_2GeCl + KSiPh_3 \xrightarrow[20°C,\ 15\ min]{\text{Diethylether}} ClPh_2GeSiPh_3 + KCl \quad (3)$$

$Ph_3SiSiPh_2SiPh_3$ wurde gemäß Gleichung (4) [7] erhalten, die analogen Verbindungen $Ph_3SiGePh_2SiPh_3$ und $Ph_3GeSiPh_2GePh_3$ nach den Gleichungen (5) bzw. (6). Die Reaktion von $ClPh_2SiGePh_3$ mit $KSiPh_3$ (Gl. (7)) und von $Ph_3SiGePh_2Cl$ mit $KGePh_3$ (Gl. (8)) ergab die asymmetrischen Propan-Analoga in reiner Form. Die Darstellung und Charakterisierung des Trigermans $Ph_3GeGePh_2GePh_3$ ist von uns bereits beschrieben [8].

$$ClPh_2SiCl + 2\,LiSiPh_3 \xrightarrow[-78°C,\ 12\ h]{THF} Ph_3SiSiPh_2SiPh_3 + 2\,LiCl \quad (4)$$

$$ClPh_2GeCl + 2\,LiSiPh_3 \xrightarrow[-78°C,\ 20\ h]{THF} Ph_3SiGePh_2SiPh_3 + 2\,LiCl \quad (5)$$

$$ClPh_2SiCl + 2\,LiGePh_3 \xrightarrow[-78°C,\ 4\ h]{DME} Ph_3GeSiPh_2GePh_3 + 2\,LiCl \quad (6)$$

$$ClPh_2SiGePh_3 + KSiPh_3 \xrightarrow[-78°C,\ 23\ h]{\text{Diethylether}} Ph_3SiSiPh_2GePh_3 + KCl \quad (7)$$

$$Ph_3SiGePh_2Cl + KGePh_3 \xrightarrow[-78°C,\ 15\ h]{\text{Diethylether}} Ph_3SiGePh_2GePh_3 + KCl \quad (8)$$

3. Röntgenstrukturanalysen

Die sechs isostrukturellen Propan-Analoga $Ph_3M-M'Ph_2-M''Ph_3$ (M, M', M'' = Si/Ge) kristallisieren

TABELLE 1. Schweratomlagen der sechs Propan-Analoga

		$SiSiSiPh_8$		$SiSiGePh_8$		%	$GeSiGePh_8$		$SiGeSiPh_8$		$SiGeGePh_8$		%	$GeGeGePh_8$	
x	(1)	Si	−0.0265(1)	Si	−0.01291 [b]	55	Ge	−0.02736(7)	Si	−0.0281(3)	Si	−0.00971 [b]	60	Ge	−0.0308(1)
				Ge	−0.03346 [b]	45					Ge	−0.03781 [b]	40		
	(2)	Si	0.02009(9)	Si	0.0186(3)		Si	0.0183(1)	Ge	0.0194(1)	Ge	0.0177(1)		Ge	0.0169(1)
	(3)	Si	0.12536(9)	Si	0.12520 [b]	45	Ge	0.12406(6)	Si	0.1258(3)	Si	0.12920 [b]	40	Ge	0.1251(1)
				Ge	0.12321 [b]	55					Ge	0.12335 [b]	60		
y	(1)	Si	0.57875(5)	Si	0.57627 [b]	55	Ge	0.57794(3)	Si	0.5800(1)	Si	0.57607 [b]	60	Ge	0.57794(5)
				Ge	0.57847 [b]	45					Ge	0.57902 [b]	40		
	(2)	Si	0.48717(5)	Si	0.4877(1)		Si	0.48703(8)	Ge	0.48636(6)	Ge	0.48603(7)		Ge	0.48508(5)
	(3)	Si	0.39218(5)	Si	0.40510 [b]	45	Ge	0.39374(3)	Si	0.3901(1)	Si	0.39862 [b]	40	Ge	0.39010(5)
				Ge	0.39057 [b]	55					Ge	0.38848 [b]	60		
z	(1)	Si	0.38935(3)	Si	0.39185 [b]	55	Ge	0.38892(2)	Si	0.39032(8)	Si	0.39317 [b]	60	Ge	0.38995(3)
				Ge	0.38792 [b]	45					Ge	0.38890 [b]	40		
	(2)	Si	0.35347(3)	Si	0.35264(7)		Si	0.35213(4)	Ge	0.35471(3)	Ge	0.35416(3)		Ge	0.35338(3)
	(3)	Si	0.37706(3)	Si	0.37600 [b]	45	Ge	0.37674	Si	0.37755(8)	Si	0.37680 [b]	40	Ge	0.37739(3)
				Ge	0.37719 [b]	55					Ge	0.37802 [b]	60		
U_{eq} [a]	(1)	Si	0.0459(5)	Si	0.036(3)		Ge	0.0453(3)	Si	0.048(2)	Si	0.044(4)		Ge	0.0484(6)
				Ge	0.039(1)						Ge	0.035(1)			
	(2)	Si	0.0411(4)	Si	0.046(1)		Si	0.0403(8)	Ge	0.0398(7)	Ge	0.0438(7)		Ge	0.0424(5)
	(3)	Si	0.0451(5)	Si	0.028(3)		Ge	0.0429(3)	Si	0.034(2)	Si	0.033(4)		Ge	0.0448(5)
				Ge	0.035(1)						Ge	0.058(2)			

[a] $U_{eq} = 1/3$ der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. [b] Fixierung der "optimalen" Lageparameter bei Verfeinerung anisotroper Temperaturfaktoren (siehe Experimentelles).

isomorph in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61). Abbildung 1 zeigt exemplarisch das Molekül $Ph_3SiGePh_2SiPh_3$ in Projektion in die *yz*-Ebene, Lageparameter der Schweratome sind für die sechs Verbindungen in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Geometrische Daten der Kettenatome aller sechs Propan-Analoga enthält Tabelle 2 (für die Lagen und geometrischen Daten der Kohlenstoffatome vergleiche die des Trigermans [8]).

Die Kristalldaten der vermessenen Kristalle sind Tabelle 3 zu entnehmen, Daten zur Lösung und Verfeinerung der Strukturen der fünf Verbindungen (für das Trigerman siehe [8]) sind in Tabelle 4 einander gegenübergestellt.

Während die Lösung der Strukturen der symmetrischen Propan-Analoga problemlos verlief, zeigte sich bei den Verbindungen $SiSiGePh_8$ und $SiGeGePh_8$, dass an den Endpositionen M(1) und M(3) (nicht aber an der Mittelposition M(2)) die Strukturen durch je zwei eng benachbarte Si- und Ge-Lagen zu beschreiben sind. Dabei kommen jeweils die Si- und Ge-Atome bei beiden Verbindungen auf etwa gleichen Lagen zu liegen. Die Besetzungsfaktoren dieser aufgespaltenen Lagen wurden unter Berücksichtigung sinnvoller Temperaturfaktoren solange variiert, bis der R-Wert minimal und andere Größen wie Bindungsabstände und Restelektronendichten maximal optimiert waren. Die Abstände M(1)–M(2) und M(2)–M(3) können zwar nicht als ganz befriedigend angesehen werden, befinden sich aber noch in akzeptablen Grenzen.

Andere Versuche die Strukturen zu optimieren (Annahme von Verunreinigungen durch z.B. $GeSiGePh_8$ oder $SiGeSiPh_8$, Fixierung der Si–Si-, Si–Ge- und Ge–Ge-Abstände, genaue Analyse der Restelektronendichteverteilungen unter Ausschluß der Si- und Ge-Atome) führten nur zu Verschlechterungen oder keinen zusätzlichen Informationen.

Somit müssen diese beiden Strukturen durch zwei gegeneinander verdreht liegende Moleküle beschrieben werden, wobei jeweils die Endlagen mit Si(1)/Ge(1) = 55:45, Si(3)/Ge(3) = 45:55 ($SiSiGePh_8$) und Si(1)/Ge(1) = 60:40, Si(3)/Ge(3) = 40:60 ($SiGeGePh_8$) besetzt sind. Die Temperaturfaktoren und Lagen der Kohlenstoffatome in beiden Strukturen werden durch diese Aufspaltung nicht beeinflußt.

4. NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C-NMR chemischen Verschiebungen aller Phenylkohlenstoffatome zeigt Tabelle 5. Die C_{ortho}-, C_{meta}- und C_{para}-Signale werden durch die unterschiedliche Substitution innerhalb der Kette kaum beeinflusst und zeigen geringere Veränderungen (C_{ortho}: Ph_3Si ±0.3 ppm, Ph_3Ge ±0.3 ppm, Ph_2Si ±0.6 ppm, Ph_2Ge ±0.6 ppm; C_{meta}: Ph_3Si ±0.1 ppm, Ph_3Ge ±0.2 ppm, Ph_2Si ±0.2 ppm, Ph_2Ge ±0.4 ppm; C_{para}: Ph_3Si ±0.3 ppm, Ph_3Ge ±0.3 ppm, Ph_2Si ±0.4 ppm, Ph_2Ge ±0.4 ppm) als die Signale der C_{ipso}-Atome (±1 ppm), da diese direkt an ein Kettenatom gebunden sind.

An Phenylgruppen gebundene Atome unterschiedlicher Elektronegativität beeinflussen die Elektronendichte der C_{ipso}- und C_{meta}-Atome anders, als die der C_{ortho}- und C_{para}-Atome. Beim Ersatz eines

TABELLE 2. Bindungsgeometrien der Kettenatome der sechs Propan-Analoga

	$SiSiSiPh_8$	$SiSiGePh_8$	$GeSiGePh_8$	$SiGeSiPh_8$	$SiGeGePh_8$	$GeGeGePh_8$ [8]
Bindungslängen (Å)						
Si(1)–Si(2)–	2.382(1)	2.393(3)				
–Si(2)–Si(3)	2.406(1)	2.210(3)				
Si(1)–Ge(2)–		2.377(3)		2.418(4)	2.402(1)	
–Ge(2)–Si(3)		2.462(3)		2.425(4)	2.298(1)	
Ge(1)–Si(2)–			2.401(2)			
–Si(2)–Ge(3)			2.406(1)			
Ge(1)–Ge(2)–					2.404(1)	2.463(2)
–Ge(2)–Ge(3)					2.459(1)	2.461(3)
Bindungswinkel (°)						
Si(1)–Si(2)–Si(3)	121.7(1)					
Si(1)–Si(2)–Ge(3)		117.1(1)				
Ge(1)–Si(2)–Si(3)		119.0(1)				
Ge(1)–Si(2)–Ge(3)			116.5(1)			
Si(1)–Ge(2)–Si(3)				123.3(1)		
Si(1)–Ge(2)–Ge(3)					117.6(1)	
Ge(1)–Ge(2)–Si(3)					122.9(1)	
Ge(1)–Ge(2)–Ge(3)						117.8(1)

TABELLE 3. Kristalldaten (Mo $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 0.70926$ Å) der fünf vermessenen Propan-Analoga [a]

	$SiSiSiPh_8$	$SiSiGePh_8$	$GeSiGePh_8$	$SiGeSiPh_8$	SiGeGePh
Summenformel, Molmasse	$C_{48}H_{40}Si_3$, 701.11	$C_{48}H_{40}GeSi_2$, 745.57	$C_{48}H_{40}Ge_2Si$, 790.12	$C_{48}H_{40}GeSi_2$, 745.57	$C_{48}H_{40}Ge_2Si$, 790.12
Kristallisationsbedingung	Eindunsten von Toluollösung	Eindunsten von Toluollösung	Etherdiffusion in Benzollösung	Eindunsten von Chloroformlösung	Eindunsten von Chloroformlösung
Kristallform	tetragonale Pyramide, abgeflachte Spitze	hexagonale Bipyramide, abgeflachte Spitzen	Platte mit abgeschrägten Stirnflächen	sechseckige Säule	sechseckige Platte
Flächenindizes (Abstand vom Ursprung im Kristallzentrum (mm))	-1-1-1, 1-1-1 (0.83) 0 1 0, 0-1 0 (0.63) 0 0 1, 0 0-1 (0.63)	0 0 1, 0 0-1 (0.40) 1 1 1,-1-1-1 (0.40) -1-1 1, 1 1-1 (0.40) 1-1 1,-1 1-1 (0.40) 0-1 1, 0 1-1 (0.40) -1 1 1, 1-1-1 (0.40) 0 1 1, 0-1-1 (0.40)	0 1 0, 0-1 0 (0.14) 0 0 1, 0 0-1 (0.14) 1 1 1,-1-1-1 (0.80) -1 1 1, 1-1 1 (0.80) -1-1 1, 1 1-1 (0.80) -1 1-1, 1-1 1 (0.80)	1 0 0,-1 0 0 (0.32) 0 0 1, 0 0-1 (0.13) 0 1 1, 0-1-1 (0.13) 0 1-1, 0-1 1 (0.13)	0 1 0, 0-1 0 (0.07) 0 0 1, 0 0-1 (0.26) 1 0 1,-1 0-1 (0.14) 1 0-1,-1 0 1 (0.14)
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Symmetrie	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	*Pbca* (Nr. 61)	*Pbca* (Nr. 61)	*Pbca* (Nr. 61)	*Pbca* (Nr. 61)	*Pbca* (Nr. 61)
Gitterkonstanten (Å) *a*	10.002(2)	10.008(1)	10.006(1)	10.025(2)	10.030(1)
b	20.747(1)	20.845(3)	20.890(7)	20.754(4)	20.853(6)
c	37.862(4)	37.952(5)	37.986(4)	38.043(6)	38.124(10)
zentrierte Reflexe, θ-Bereich (°)	6×25, 24–26	3×25, 20–24	2×25, 23–26	3×25, 15–18	3×23, 15–21
Elementarzellvolumen (Å^3), *Z*	7856(3), 8	7917(2), 8	7939(3), 8	7915(2), 8	7974(3), 8
Dichten $d_{röntg}$, d_{exp} (g cm^{-3})	1.19, 1.21	1.25, 1.28	1.32, 1.30	1.25, 1.26	1.32, 1.32

[a] $GeGeGePh_8$: $a = 10.036(3)$, $b = 20.894(6)$, $c = 38.166(10)$ Å, $V = 8003(2)$ Å^3 [8].

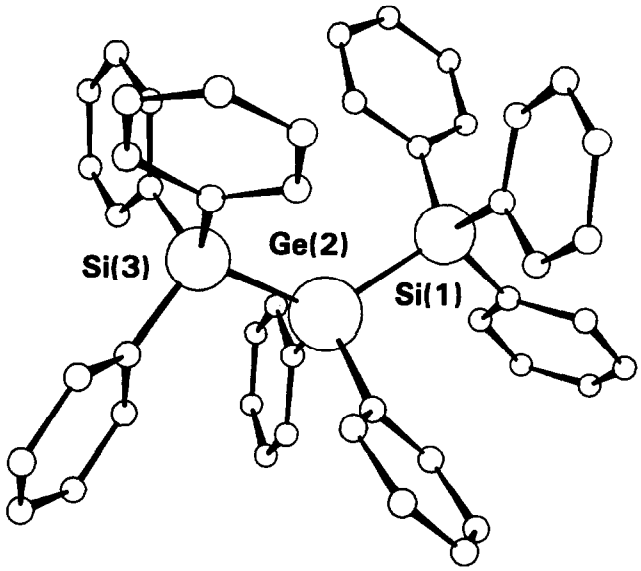

Abb. 1. Gefundenes $Ph_3SiGePh_2SiPh_3$-Molekül in Projektion auf die *yz*-Ebene der Elementarzelle. Die Abbildung der Phenylgruppen erfolgte zur Übersichtlichkeit ohne H-Atome.

Silicium-Atoms durch ein Germanium-Atom zeigt sich in den direkt-gebundenen α-Phenylgruppen (Tabelle 5, Tabelle 6a, b: C_{ipso}-Tieffeldshift um 3.2–4.1 ppm) ein C_{ipso}- und C_{meta}-Tieffeldshift (geringere Abschirmung) und C_{ortho}- und C_{para}-Hochfeldshift (stärkere Abschirmung). Dies stützt Aussagen über eine höhere Elektronegativität des Germaniums gegenüber Silicium (thermochemische Pauling-Elektronegativitäten: C/2.55, Si/1.90, Ge/2.01, Sn/1.96, Pb/2.33 [9]; vorgeschlagene Bestwerte nach verschiedenen Methoden: C/2.60, Si/1.90, Ge/2.00, Sn/1.93, Pb/2.45 [10]).

Der Ersatz von Si- durch Ge-Atome hat aber nicht nur Einfluss auf die Verschiebungen der C-Atome der direkt-gebundenen α-Phenylgruppen, sondern auch auf die der geminalen und vicinalen Ph_3M- bzw. Ph_2M-Gruppen. C_{ipso}-Atome von β-Phenylgruppen (Si/Ge–M–C_{ipso}) zeigen im Gegensatz zu direkt gebundenen beim Ersatz eines Si- durch ein Ge-Atom einen Hochfeldshift um etwa 0.3 ppm (Tabelle 6c, d), die C_{ipso}-Atome von γ-Phenylgruppen (Si/Ge–M–M–C_{ipso}) durchschnittlich um 0.5 ppm (Tabelle 6e).

Eine veränderte Elektronegativität eines *geminalen* oder *vicinalen* Kettenatoms wirkt sich über mehr als eine Bindung hinweg kaum noch auf die Verschiebungen aus. Vielmehr verursacht die gegenseitige Beeinflussung der magnetisch anisotropen Ph_3M– und –Ph_2M-Gruppen über den Raum hinweg einen Hochstatt Tieffeldshift. Dies ist entsprechend den Ergebnissen unserer Röntgenstrukturanalysen durch Wechselwirkungen zwischen den C_{ortho}-Atomen benachbarter Gruppen (*geminal* und *vicinal*) erklärbar. Die höhere Elektronegativität des Germaniums gegenüber dem Silicium bewirkt in der C_{ipso}-Position der direkt-gebundenen α-Phenylgruppen eine geringere, in C_{ortho}-Position jedoch eine höhere Elektronendichte (vgl. Tabelle 5, C_{ipso} Tieffeldshift, C_{ortho} Hochfeldshift). Diese Erhöhung der Elektronendichte des C_{ortho}-Atoms induziert an C_{ortho}-Atomen von Nachbargruppen eine geringere und daraus resultierend am zugehörigen C_{ipso}-Atom eine höhere Elektronendichte: dies verursacht den beobachteten Hochfeldshift. Da sich γ-ständige C_{ortho}-Atome (C_{ortho}–M–M–M–C_{ortho}) im zeitlichen Mittel im gewinkelten Molekül näher sind als β-ständige C_{ortho}-Atome,

TABELLE 4. Datensammlung (Mo K$\bar{\alpha}$, λ = 0.71069 Å), Lösung und Verfeinerung der Strukturen der fünf vermessenen Propan-Analoga

	$SiSiSiPh_8$	$SiSiGePh_8$	$GeSiGePh_8$	$SiGeSiPh_8$	$SiGeGePh_8$
Messtemperatur (°C)	22	22	22	22	22
sin θ_{max}/λ	0.704	0.704	0.639	0.682	0.704
Messdauer (*d*)	12	7	5	16	10
Intensitätsabfall (%)	12	0	5	0	2.5
Korrektur	direkt	keine	direkt	keine	keine
unabhängige Reflexe	8926	11022	7407	10468	11611
verwendete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6126	6027	5710	2680	3286
μ (cm^{-1})	1.2	8.23	15.7	8.23	15.2
Transmissionsbereich	0.88–0.86	0.53–0.49	0.66–0.39	0.84–0.82	0.81–0.72
Parameterzahl, (Refl./Param.)	463, 13.2	469, 12.9	463, 12.3	223, 12.0	229, 14.4
R-Wert	0.088	0.1129	0.073	0.0825	0.0840
R_g-Wert	0.137	0.1512	0.116	0.0870	0.1112
Gewicht-*g* [a]	0.0112	0.000538	0.0058	0.000897	0.003896

[a] Gewichtssetzung $w^{-1} = \sigma^2(F) + g \times F^2$.

TABELLE 5. ^{13}C-NMR chemische Verschiebungen δ (ppm) in $CDCl_3$ (gesättigte Lösung)

Verbindung	Gruppe	C(1) (*ipso*)	C(2,6) (*ortho*)	C(3,5) (*meta*)	C(4) (*para*)
$Ph_3SiSiPh_2SiPh_3$	$-SiPh_3$	134.8	136.9	127.8	129.1
	$-SiPh_2-$	134.3	137.6	127.6	128.8
$Ph_3SiSiPh_2GePh_3$	$-SiPh_3$	134.3	136.8	127.8	129.3
	$-SiPh_2-$	133.9	137.3	127.7	129.0
	$-GePh_3$	138.1	136.0	128.1	128.3
$Ph_3GeSiPh_2GePh_3$	$-SiPh_2-$	133.5	137.0	127.8	129.2
	$-GePh_3$	137.5	135.9	128.0	128.4
$Ph_3SiGePh_2SiPh_3$	$-SiPh_3$	134.5	136.6	127.8	129.2
	$-GePh_2-$	138.2	136.9	127.8	129.1
$Ph_3SiGePh_2GePh_3$	$-SiPh_3$	134.1	136.6	127.9	129.4
	$-GePh_2-$	138.0	136.6	128.0	128.4
	$-GePh_3$	138.0	135.8	127.9	128.4
$Ph_3GeGePh_2GePh_3$ [8]	$-GePh_2-$	137.4	135.7	128.1	128.5
	$-GePh_3$	137.6	136.3	128.2	128.5

zeigen die γ-ständigen C_{ipso}-Atome einen geringfügig stärkeren Hochfeldshift (Mittelwert von $\Delta\delta = -0.5$ gegenüber -0.3).

Die in Tabelle 7 aufgeführten ^{29}Si-NMR chemischen Verschiebungen zeigen wie die ^{13}C-Werte eine Abhängigkeit von der Elektronegativität der Kettenatome. So wird das Signal eines endständigen Si-Atoms bei Ersatz eines *geminalen* Si-Atoms durch Germanium ebenso tieffeldverschoben (*Si*SiSi → *Si*GeSi +5.0 ppm; *Si*SiGe → *Si*GeGe +6.2 ppm), wie das eines

TABELLE 6. Beeinflussung der ^{13}C-NMR chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ (ppm) der Phenyl-C_{ipso}-Atome bei Ersatz eines Silicium-Kettenatoms durch ein Germaniumatom

Einfluss auf direkt gebundene Phenyl-Substituenten		
α-Phenyl: (Si / Ge–C_{ipso})		
a) $SiPh_3 \rightarrow GePh_3$	$SiSiSiPh_3 \rightarrow SiSiGePh_3$	+3.3
	$SiGeSiPh_3 \rightarrow SiGeGePh_3$	+3.5
	$Ph_3SiSiGe \rightarrow Ph_3GeSiGe$	+3.2
	$Ph_3SiGeGe \rightarrow Ph_3GeGeGe$	+3.5
b) $SiPh_2 \rightarrow GePh_2$	$SiSiPh_2Si \rightarrow SiGePh_2Si$	+3.9
	$SiSiPh_2Ge \rightarrow SiGePh_2Ge$	+4.1
	$GeSiPh_2Ge \rightarrow GeGePh_2Ge$	+3.9
Einfluss auf Phenyl-Substituenten geminaler Gruppen		
β-Phenyl: (Si / Ge–M–C_{ipso})		
c) $SiPh_3 \rightarrow GePh_3$	$SiSiPh_2Si \rightarrow SiSiPh_2Ge$	−0.4
	$SiGePh_2Si \rightarrow SiGePh_2Ge$	−0.2
	$SiSiPh_2Ge \rightarrow GeSiPh_2Ge$	−0.4
	$SiGePh_2Ge \rightarrow GeGePh_2Ge$	−0.6
d) $SiPh_2 \rightarrow GePh_2$	$SiSiSiPh_3 \rightarrow SiGeSiPh_3$	−0.3
	$GeSiSiPh_3 \rightarrow GeGeSiPh_3$	−0.2
	$SiSiGePh_3 \rightarrow SiGeGePh_3$	−0.1
	$GeSiGePh_3 \rightarrow GeGeGePh_3$	+0.1
Einfluss auf Phenyl-Substituenten vicinaler Gruppen		
γ-Phenyl: (Si / Ge–M–M–C_{ipso})		
e) $SiPh_3 \rightarrow GePh_3$	$SiSiSiPh_3 \rightarrow GeSiSiPh_3$	−0.5
	$SiGeSiPh_3 \rightarrow GeGeSiPh_3$	−0.4
	$SiSiGePh_3 \rightarrow GeSiGePh_3$	−0.6
	$SiGeGePh_3 \rightarrow GeGeGePh_3$	−0.5

TABELLE 7. ^{29}Si-NMR chemische Verschiebungen δ (ppm) in $CDCl_3$ (gesättigte Lösung)

	Ph_3Si–	–Ph_2Si–
$Ph_3SiSiPh_2SiPh_3$	−18.6	−19.4
$Ph_3SiSiPh_2GePh_3$	−19.7	−36.2
$Ph_3GeSiPh_2GePh_3$		−30.2
$Ph_3SiGePh_2SiPh_3$	−13.6	
$Ph_3SiGePh_2GePh_3$	−13.5	

mittelständigen Si-Atoms (Si*Si*Ge → Ge*Si*Ge +6.0 ppm). Lediglich beim Trisilan weicht der Wert der mittelständigen Ph_2Si-Gruppe von dieser Systematik ab.

Eigene Untersuchungen der ^{29}Si-NMR chemischen Verschiebungen der Ketten $Ph_3SiSiPh_2SiPh_2SiPh_3$ (Ph_3Si: −18.9 ppm; Ph_2Si −37.4 ppm) und $Ph_3GeSiPh_2SiPh_2GePh_3$ (Ph_2Si −31.3 ppm) bestätigen den ziehenden Einfluss des elektronegativeren Germaniums und schliessen eine Ausnahmerolle für reine Si-Ketten aus. Der für eine Dreierkette mit zentraler $SiPh_2$-Gruppe relativ grosse Si–Si–Si Winkel von 121.7° (vgl. Si–Si–Ge 119.7°; Ge–Si–Ge 116.5°) weist auf die Möglichkeit einer etwas anderen Hybridisierung und einer damit verbundenen geringeren Abschirmung hin (vgl. Si–Si–Si Winkel im $Ph_3SiSiPh_2SiPh_2SiPh_3$ 2 × 118.2° und Ge–Si–Si Winkel im $Ph_3GeSiPh_2SiPh_2GePh_3$ 2 × 116.5°).

Der Einfluss des elektronegativeren Germaniums auf ein vicinales Si-Atom ist beim Übergang vom *Si*GeSi zum *Si*GeGe kaum mehr wahrnehmbar (+0.1 ppm) und zeigt beim Trisilan sogar mit −1.1 ppm in die falsche Richtung. Primär entscheidend auf die chemische Verschiebung eines Si-Atoms ist der direkte Einfluss der Natur der Nachbargruppe.

5. Eigenschaftsmatrix

Neben den vorstehend beschriebenen Festkörper- und Lösungsdaten (Strukturanalysen und NMR-Werte) können die untersuchten sechs Propan-Analoga auch durch Elektronenanregungs- und Schwingungsspektren charakterisiert werden. Die nachfolgende "Eigenschaftsmatrix" (Tabelle 8) fasst die ermittelten Absorptionen/ Emissionen und Extinktionen zusammen und stellt diese den Ergebnissen aus Röntgenstrukturanalyse und ^{13}C/ ^{29}Si-NMR gegenüber.

6. Experimentelles

6.1. Darstellung von $KSiPh_3$

4.98 g (9.61 mmol) Hexaphenyldisilan werden zusammen mit etwa 3 ml einer Na/K-Legierung (1 : 1) und einem Teflonrührfisch in einem zuvor gut ausgeheizten Reaktionskolben unter Argon vorgelegt und mit soviel Diethylether versetzt, dass sich gerade ein dickflüssiger Brei bildet (maximal 10 ml). Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur bildet sich eine intensiv okkerfarbene Suspension, die mit 100 ml Diethylether aufgefüllt und bis zur vollständigen Spaltung des Disilans 24 Stunden weitergerührt wird. Bei richtiger Zusammensetzung der Legierung und einer Rührgeschwindigkeit von weniger als 200 Umdrehungen pro Minute sammelt sich innerhalb dieser Zeit das gesamte überschüssige Na/K in einem einzigen Klumpen, von dem die überstehende Suspension über ein weites Knie in einen Tropftrichter dekantiert werden kann. Ein Nachspülen mit Diethylether überführt noch letzte Reste und gewährleistet so eine praktisch

TABELLE 8. Eigenschaftsmatrix der beschriebenen sechs Propan-Analoga

MMM	SiSiSi	SiSiGe	GeSiGe	SiGeSi	SiGeGe	GeGeGe	
Smp.	295	300	294	295	299	294	°C
Dichte	1.21	1.27	1.30	1.26	1.32	1.37	g cm^{-3}
d (Si–Si)	2.394	2.302					Å
d (Si–Ge)		2.349	2.404	2.421	2.350		Å
d (Ge–Ge)					2.431	2.440	Å
∢M–M–M	121.7	119.7	116.5	123.3	120.2	121.3	°
$V_{Elementarzelle}$	7856	7917	7939	7915	7974	8003	Å^3
λ (M M′ M″)	280	280	279	277	276	276	nm
log ε	4.03	3.61	3.77	3.98	4.12	3.67	
ν (M–M) IR	536_{vw}	546_w/–	–	–	–/341_w	345_m	cm^{-1}
Raman	541_{ms}	–/419_{vw}	418_w	413_{ms}	415_{vw}/349_{vw}	347_w	cm^{-1}
δ $^{13}C_{ipso}$ (Ph_3Si)	134.8	134.3		134.5	134.1		ppm
(Ph_3Ge)		138.1	137.5		138.0	137.4	ppm
(Ph_2Si)	134.3	133.9	133.5				ppm
(Ph_2Ge)				138.2	138.0	137.6	ppm
δ ^{29}Si (Ph_3Si)	−18.6	−19.7		−13.6	−13.5		ppm
(Ph_2Si)	−19.4	−36.2	−30.2				ppm

quantitative Ausbeute. Das Produkt ist nur einige Stunden haltbar und sollte daher sofort eingesetzt werden.

6.2. Darstellung von $KGePh_3$

8.75 g (14.4 mmol) Hexaphenyldigerman werden zusammen mit etwa 3 ml einer Na/K-Legierung (1:1) und einem Teflonrührfisch in einem zuvor gut ausgeheizten Reaktionskolben unter Argon vorgelegt und mit soviel Diethylether versetzt, dass sich gerade ein dickflüssiger Brei bildet (maximal 10 ml). Nach 5 Minuten Rühren gibt man zum Anspringen der Reaktion, erkennbar an der Braunfärbung der Mischung, 2–5 ml THF zu, rührt eine Stunde bei Raumtemperatur und füllt mit 100 ml Diethylether auf. Nach 24 Stunden unter Rühren ist die Spaltung des Digermans beendet. Die weitere Behandlung der Suspension erfolgt analog zur Darstellung des $KSiPh_3$.

6.3. Darstellung von $ClPh_2SiGePh_3$

Zu 7.30 g (28.8 mmol) Dichlordiphenylsilan, vorgelegt in 100 ml Diethylether, werden bei −78°C und unter gutem Rühren 28.8 mmol $KGePh_3$ (in 100 ml Diethylether) innerhalb 2 Stunden zugetropft und bis zur vollständigen Entfärbung weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die nun weisse Suspension wird unter Argon bis zur Trockne einrotiert, der Rückstand bei 100°C mit Toluol aufgenommen und über eine G4-Fritte von Feststoff befreit. Die nun klare Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dabei kristallisiert wenig $Ph_3GeSiPh_2$ $GePh_3$ aus, das abfiltriert wird. Die Mutterlauge wird unter Argon bis zur Trockne einrotiert und das verbleibende Öl mit absolutem Diethylether aufgenommen und 4 Tage bei −18°C aufbewahrt. Das ausgefallene $ClPh_2SiGePh_3$ wird unter Argon abgesaugt und mit wenig absolutem Ether gewaschen. Weitere Aufarbeitung der Mutterlauge ergibt kein weiteres Produkt. Ausbeute 2.70 g (18%), Schmelzpunkt 125–130°C. Analyse: Gef.: C, 69.91; H, 5.12; Ge, 13.34. $C_{30}H_{25}ClGeSi$ (521.66) ber.: C, 69.07; H, 4.83; Ge, 13.92%.

6.4. Darstellung von $ClPh_2GeSiPh_3$

Zu 5.72 g (19.2 mmol) Dichlordiphenylgerman in 100 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur und unter gutem Rühren 19.2 mmol $KSiPh_3$ (in 100 ml Diethylether) innerhalb 10 Minuten zugetropft. Dabei fällt sofort weisser Feststoff aus. Die nun leicht warme Lösung wird weitere 5 Minuten gerührt und anschliessend mit 100 ml einer 1 N HCl hydrolysiert. Die Etherphase wird zweimal mit Wasser und einmal mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Der Filterrückstand (perphenyliertes Nebenprodukt) wird verworfen. Bei −18°C fallen innerhalb 24 Stunden 2.68 g Produkt aus, die abgetrennt und mit n-Heptan gewaschen werden. Aus der auf die Hälfte einrotierten Etherlösung fällt innerhalb 5 Tagen bei −18°C weiteres Produkt in Form grosser Kristalle an. Ausbeute 3.54 g (35.4%), Schmelzpunkt 159–163°C. Analyse: Gef.: C, 68.68; H, 5.10; Ge, 13.63. $C_{30}H_{25}ClGeSi$ (521.66) ber.: C, 69.07; H, 4.83; Ge, 13.92%.

6.5. Darstellung von $Ph_3SiSiPh_2SiPh_3$

Zu einer Lösung von 2.5 g (9.9 mmol) Dichlordiphenylsilan in 20 ml THF werden bei −78°C unter ständigem Rühren 20.0 mmol $LiSiPh_3$ (in 50 ml THF) über einen Tropftrichter zugesetzt. Das anfänglich farblose Reaktionsgemisch nimmt mit steigendem Li-Gehalt eine milchige und schliesslich hellbraune Farbe an. Nach 12 Stunden wird der weisse Niederschlag (2.6 g Si_2Ph_6) abgesaugt und das Filtrat bis zur Trockne einrotiert. Zurück bleibt ein gelber Feststoff, der in heissem Toluol gelöst und mit n-Heptan gefällt wird. Durch stufenweises Absenken der Temperatur gelingt die Fällung der Zielverbindung. Ausbeute 0.84 g (12.1%), Schmelzpunkt 295°C. Literatur: 29%, 302–303°C [7].

6.6. Darstellung von $Ph_3SiSiPh_2GePh_3$

Zu 4.50 g (8.63 mmol) $ClPh_2SiGePh_3$, vorgelegt in 100 ml Diethylether bei −78°C, werden innerhalb 3 Stunden 8.6 mmol $KGePh_3$ (in 100 ml Diethylether) zugetropft und unter Erwärmen auf Raumtemperatur 20 Stunden gerührt. Die nun weisse Suspension wird einrotiert, mit heissem Benzol aufgenommen, einmal mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Diese Lösung wird erneut einrotiert und der Rückstand aus Toluol/n-Heptan 2:1 umkristallisiert. Über Nacht fallen bei Raumtemperatur 1.30 g der Titelverbindung aus. Weitere Aufarbeitung der Mutterlauge liefert zusätzliche 1.7 g. Erneutes Umkristallisieren aus Toluol/n-Heptan 2:1 ergibt einen Schmelzpunkt von 245–247°C. Schmelzpunktbestimmung mit Einkristallen ergibt für die Reinsubstanz 299–300°C. Ausbeute 2.55 g (41%). Analyse: Gef.: C, 75.28; H, 5.40; Ge, 12.7. $C_{48}H_{40}GeSi_2$ (745.61) ber.: C, 77.32; H, 5.41; Ge, 9.7%.

6.7. Darstellung von $Ph_3GeSiPh_2GePh_3$

Zu 4.18 g (16.5 mmol) Dichlordiphenylsilan in 70 ml DME, tropft man unter Rühren bei −78°C 33 mmol $LiGePh_3$ (gelöst in 70 ml DME) innerhalb zwei Stunden. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere zwei Stunden bei −78°C gerührt und anschliessend gepulvertes NH_4Cl zugesetzt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur entfernt man das Lösungsmittel im

Rotationsverdampfer und wäscht den Rückstand mehrmals mit Wasser. Nach Trocknen im Trockenschrank bei 120°C und zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Diethylether erhält man die Zielverbindung in Form farbloser Rhomben. Ausbeute 7.3 g (56%), Schmelzpunkt 294–295°C. Analyse: Gef.: C, 72.83; H, 5.20; Ge, 18.8. $C_{48}H_{40}Ge_2Si$ (790.12) ber.: C, 72.97; H, 5.20; Ge, 18.37%.

6.8. Darstellung von $Ph_3SiGePh_2SiPh_3$

Zu 4.29 g (14.4 mmol) Dichlordiphenylgerman vorgelegt in 100 ml THF werden bei −78°C und unter Rühren innerhalb zwei Stunden 28.2 mmol $LiSiPh_3$ (gelöst in 100 ml THF) zugetropft, wobei bereits nach einer Stunde weisser Feststoff ausfällt. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man nun noch weitere 1.5 Stunden bei −78°C und 16 Stunden bei Raumtemperatur. Die weisse Suspension wird über eine G3-Fritte von Feststoff befreit, mit THF nachgewaschen und die Mutterlauge bis zur Trockne einrotiert. Das verbleibende hellbraune Öl wird mit Diethylether aufgenommen und der sich bildende weisse Niederschlag über eine G3-Fritte abgetrennt, mit Ether gewaschen und getrocknet. Umkristallisation beider Feststofffraktionen aus Toluol ergibt 4.0 g (37%) mit Schmelzpunkt 295°C. Analyse: Gef.: C, 73.12; H, 4.97; Ge, 11.5. $C_{48}H_{40}GeSi_2$(745.61) ber.: C, 77.32; H, 5.41; Ge, 9.74%.

6.9. Darstellung von $Ph_3SiGePh_2GePh_3$

Zu 2.70 g (5.17 mmol) $Ph_3SiGePh_2Cl$ in 100 ml Diethylether werden 5.1 mmol $KGePh_3$ (in 100 ml Diethylether) bei −78°C innerhalb 30 Minuten zugetropft. Die grünlich graue Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Anschliessend wird mit 100 ml einer 1 N HCl vorsichtig hydrolysiert und anschliessend filtriert. Die Wasserphase wird zweimal mit Diethylether extrahiert, dann werden die vereinigten Etherphasen zweimal mit Wasser und einmal mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein viskoses Öl, das, zusammen mit dem Filterrückstand nach der Hydrolyse, zweimal aus Toluol/n-Heptan umkristallisiert wird. Ausbeute 0.72 g (18%), Schmelzpunkt 299–300°C. Analyse: Gef.: C, 71.32; H, 5.13; Ge, 12.4. $C_{48}H_{40}Ge_2Si$ (790.11) ber.: C, 72.97; H, 5.10; Ge, 18.34%.

6.10. Röntgenstrukturanalysen

Für die kristallographischen Untersuchungen durch Weissenberg-Aufnahmen (Goniometer der Fa. Huber und Stoe) und zur Sammlung der Reflexintensitäten (Kappa-Diffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius) wurden die Einkristalle in Glaskapillaren festgeklemmt oder so an einer Ecke festgeklebt, dass eine Indizierung noch problemlos möglich war. Die Dichtebestimmungen erfolgten in wässriger Polywolframat-Lösung durch Schwebemethode.

6.10.1. $Ph_3SiSiPh_2SiPh_3$

Einkristalle wurden durch langsames Eindunsten aus Toluol bei Raumtemperatur erhalten. Die Bestimmung der Mittelschweratomlagen erfolgte durch Direktmethode, Fourier- und Differenzfourier-Analysen lieferten die restlichen C-Atomlagen. Die Lagen der H-Atome wurden rechnerisch ("reitend") bestimmt. Alle Si- und C-Atome wurden anisotrop, die H-Atome isotrop mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert.

6.10.2. $Ph_3SiSiPh_2GePh_3$

Einkristalle wurden durch Eindunsten einer toluolischen Lösung innerhalb 14 Tagen bei Raumtemperatur erhalten. Drei sichere Mittelschweratomlagen wurden durch Direktmethode ermittelt. Fourier- und Differenzfourier-Analysen lieferten die Lagen der C-Atome und zweier weiterer Mittelschweratome. Zur Bestimmung der Besetzungsfaktoren der Endlagen (Si/Ge) wurden diese bei isotropen Temperaturfaktoren der Mittelschweratome variiert und schliesslich zu 55:45 (Si(1)/Ge(1)) ermittelt. Die Lagen der H-Atome wurden rechnerisch ("reitend") bestimmt. Alle C-Atome wurden anisotrop, die H-Atome isotrop mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Nach Ermittlung der genauen Si- und Ge-Lagen wurden diese im letzten Differenz-Fourier Zyklus zur Berechnung genauer anisotroper Temperaturfaktoren festgehalten.

6.10.3. $Ph_3GeSiPh_2GePh_3$

Einkristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine benzolische Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Eine Patterson-Synthese lieferte die Si- und Ge-Lagen, diese wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren gerechnet. Die weiteren C-Atome wurden durch Fourier- und Differenz-Fourier Analyse gefunden. Die Behandlung der C- und H-Atome erfolgte wie bei $Ph_3SiSiPh_2SiPh_3$ beschrieben.

6.10.4. $Ph_3SiGePh_2SiPh_3$

Einkristalle wurden durch Eindunsten einer Chloroform-Lösung bei Raumtemperatur innerhalb 3 Wochen erhalten. Das Auffinden der Si- und Ge-Lagen erfolgte durch Direktmethode. Die Si- und Ge-Atome wurden anisotrop, die C-Atome isotrop verfeinert. Die H-Atome wurden wie beim $Ph_3SiSiPh_2SiPh_3$ beschrieben behandelt.

6.10.5. $Ph_3SiGePh_2GePh_3$

Einkristalle wurden durch Eindunsten einer Chloroform-Lösung bei Raumtemperatur innerhalb 8 Wochen erhalten. Vorgehensweise wie beim $Ph_3SiSiPh_2GePh_3$ beschrieben, allerdings mit isotrop gerechneten C-Atomen und einem Besetzungsverhältnis von 60 : 40 (Si(1)/Ge(1)).

Alle Berechnungen wurden im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Mainz (HB-DPS-8/70 und VAX-Cluster) mit SHELX76, SHELX86 [11] und lokalen Programmen durchgeführt. Tabellen der F_o/F_c-Werte und der vollständigen Lage- und Temperaturfaktoren können angefordert werden.

6.11. NMR-Spektroskopie

Spektrometer Bruker WP80/DS DEPT-Pulsfolge bei 20°C; Messfrequenzen: ^{13}C bei 20.15 MHz, ^{29}Si bei 15.92 MHz; Lösungen von 100–500 mg/3 ml $CDCl_3$ (Aldrich Nr. 15, 182–3).

6.12. UV/Vis-Spektroskopie

Gerät Zeiss DM 4, 1 cm Küvetten. Konzentrationen von $1.1–2.1 \times 10^{-8}$ mol cm^{-3} in Cyclohexan für die Spektroskopie (Merck Nr. 2822).

6.13. Schwingungs-Spektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren (Aufnahmebereich 4000–200 cm^{-1}) erfolgte in CsI-Preßlingen auf einem Mattson Galaxy 2030 FTIR-Gerät, die der Raman-Spektren (Aufnahmebereich 1650–50 cm^{-1}) auf einer SPEX 1403 mit 1–3 mg Probe gemörsert in einer Glaskapillare und einer Anregung durch Kr-Laser bei 647 nm.

6.14. Elementaranalysen

Die Bestimmungen der C- und H-Gehalte erfolgten im mikroanalytischen Labor der Universität Mainz auf einem CHN-Analyzer 240 von Perkin-Elmer. Die Ge-Gehalte wurden durch Neutronenaktivierungsanalyse und Auswertung zweier voneinander unabhängiger Gamma-Übergänge im Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz bestimmt.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeiten.

Literatur

1 C. Schneider und M. Dräger, *J. Organomet. Chem., 415* (1991) 349.
2 H. Gilman, W. H. Atwell und F. K. Cartledge, *Adv. Organomet. Chem., 4* (1966) 1.
3 M. Dräger, L. Ross und D. Simon., *Rev. Silicon, Germanium, Tin and Lead Comp., 7* (1983) 299.
4 H. Gilman und G. D. Lichtenwalter, *J. Am. Chem. Soc., 80* (1958) 608.
5 H. Gilman und T. C. Wu, *J. Org. Chem., 18* (1953) 753.
6 H. Gilman und C. W. Gerow, *J. Am. Chem. Soc., 77* (1955) 5509.
7 H. Gilman, T. C. Wu, H. A. Hartzfeld, G. A. Guter, A. G. Smith, J. J. Goodman und S. H. Eidt, *J. Am. Chem. Soc., 74* (1952) 561.
8 S. Roller, D. Simon und M. Dräger, *J. Organomet. Chem., 301* (1986) 27; M. Dräger und D. Simon, *J. Organomet. Chem., 306* (1986) 183.
9 A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem., 17* (1961) 215.
10 A. L. Allred und E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem., 5* (1958) 269.
11 G. M. Sheldrick, SHELX76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1976; SHELX86, Göttingen, 1986.