## Strukturen und intramolekulare Bewegungen spezieller polycyclischer Germanium(II)-amide

#### Michael Veith\* und Michael Zimmer

Saarbrücken, Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes

Bei der Redaktion eingegangen am 19. März 1996.

Professor Kurt Dehnicke zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Verbindungen der allgemeinen Formel MeSi(NtBu)<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>X (X = Cl (1), N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2), P(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (3)) wurden neu dargestellt und mittels Röntgenbeugung und Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die temperaturabhängig durchgeführten NMR-Untersuchungen von 2 in Lösung zeigen das Vorhandensein von Bindungsfluktuationen der Metall—Stickstoff-Bindungen, sowie Rotationen der ElMe<sub>3</sub> (El = C, Si)-Gruppen an. Einige dieser intramolekularen Bewegungen können mit Hilfe der temperaturvariablen <sup>13</sup>C CP/MAS NMR-Spektroskopie auch im Festkörper nachge-

detektierten Bewegungen in Lösung wird den Resultaten der Röntgenstrukturanalysen gegenübergestellt. Ein Modell des dynamischen Verhaltens von 2 in Lösung postuliert eine quasi kreisförmige Bewegung der beiden Germaniumatome innerhalb des Molekülkäfigs. Diese spezielle Metallfluktuation wird nach dem Phasenübergang in den festen Zustand bei Raumtemperatur zum Stillstand gebracht. Die Rotationen der SiMe<sub>3</sub>-Gruppen in 2 werden im festen Zustand lediglich bei tiefen Temperaturen gehindert.

wiesen werden. Die spezielle Natur der NMR-spektroskopisch

### Structures and Intramolecular Motions of Special Polycyclic Germanium(II) Amides

Abstract. Compounds of the formula general  $MeSi(NtBu)_3Ge_2X$  (X = Cl (1), N(SiMe\_3)\_2 (2), P(C\_6H\_5)\_2 (3)) have been synthesized and characterized by X-ray structure analyses and multinuclear NMR-spectroscopy. The temperature dependent NMR investigations of 2 in solution show bond fluctuations concerning the metal-nitrogen bonds and  $ElMe_3$  (El = C, Si) rotations. Some of these intramolecular motions also occur in the solid state as detected by means of temperature dependent <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spectroscopy. The special nature of these NMR spectroscopically detected movements in solution are compared with the results of the X-ray

#### Einleitung

In früheren Arbeiten haben wir anhand von unterschiedlichen Beispielen die Moleküldynamik spezieller Hauptgruppenmetallamide in unkoordinierenden Lösungsmitteln mit verschiedenen NMR- sowie IR- Techniken untersucht [1-4]. Die beobachteten Bewegungen in Lösung werden durch Metallaustausch an den Liganden ausgelöst und sind begleitet von Gruppenrotationen. Nach unseren Untersuchungen spielen dabei die Lewissäurestärken der metallischen Elemente eine wesentliche Rolle. Die Einflüsse sterischer Faktoren auf das innermolekulare dynamische Verhalten läßt sich prinzipiell aus Molekülstructure analyses. A model of the dynamical behaviour of 2 in solution suggests a quasi circular movement of the two germanium atoms within the molecular cage. After the phase transition from solution to the solid state at ambient temperature this special metal fluctuation is stopped. In the solid state the rotations of the SiMe<sub>3</sub> groups in 2 are only hindered at low temperatures.

Keywords: Germanium amides; dynamic processes intramolecular; phase transition solid-solution; <sup>13</sup>C CP/MAS temperature dependent

strukturen abschätzen, die über Röntgenbeugung an Einkristallen erhalten werden. In diesem Zusammenhang schien es uns wichtig, den bis dato wenig beachteten Einfluß des Phasenübergangs Lösung/Festkörper auf die Moleküldynamik zu untersuchen. Für unsere Untersuchungen stand uns neben der NMR-Spektroskopie in Lösung auch die Festkörper-NMR-Spektroskopie als komplementäre Methode zur Röntgenstrukturanalyse zur Verfügung. Im vorliegenden Bericht wollen wir exemplarisch unsere experimentellen Ergebnisse von drei Derivaten der speziellen Germanium(II)-amide mit der allgemeinen Formel MeSi(NtBu)<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>X mit X = Cl (1), N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2), und P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (3) darlegen.

#### Synthese und Kristallstrukturen von 1, 2 und 3

Analog zu der in der Literatur beschriebenen Methode zur Darstellung von Aminogermylenen erfolgt die Synthese von Verbindung 1 ausgehend vom Trilithiumsalz MeSi(NtBu)<sub>3</sub>Li<sub>3</sub> [5] und dem 1,4-Dioxanaddukt des GeCl<sub>2</sub> [6] gemäß Gleichung (1).

$$MeSi(NtBuLi)_3 + 2GeCl_2^*C_4H_8O_2$$

$$\stackrel{\text{Totuol}}{\xrightarrow{\Delta T}} \text{MeSi(Bu)}_3\text{Ge}_2\text{Cl} + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 3\text{LiCl}$$
(1)

Nach mehrstündigem Refluxieren in Toluol entsteht Verbindung 1 in 80% Ausbeute und wird nach Abtrennen vom Lithiumchlorid und Entfernen des Lösemittels durch Sublimation im Vakuum gereinigt und als weißes Pulver gewonnen. Die Derivate 2 und 3 werden in Salzeliminierungsreaktionen über den Austausch des Chloratoms durch die entsprechenden Stickstoff- oder Phosphorbasen dargestellt (Gleichung (2)).

$$MeSi(NtBu)_{3}Ge_{2}Cl + NaX$$

$$1$$

$$\stackrel{\text{Hexan}}{\text{RT}} \blacktriangleright MeSi(NtBu)_{3}Ge_{2}X + NaCl$$

$$X = N(SiMe_{3})_{2} 2$$

$$= P(C_{6}H_{5})_{2} 3$$
(2)

 $MeSi(NtBu)_3Ge_2N(SiMe_3)_2$  (2) und  $MeSi(NtBu)_3Ge_2P-(C_6H_5)_2$  (3) entstehen in heterogener Reaktion bereits bei Raumtemperatur in hoher Ausbeute und fallen nach dem Abtrennen vom gebildeten Natriumchlorid in der Kälte in Form von gelben stäbchen- oder nadelförmigen Kristallen an, die für Einkristallröntgenbeugungsuntersuchungen geeignet sind. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 1 wurden wegen der sehr guten Löslichkeit in allen gängigen organischen Lösemitteln durch langsame Sublimation im Vakuum gewonnen.

Nach den Kristallstrukturbestimmungen (Tab. 1) [7] bilden alle drei Verbindungen Molekülfestkörper. Wie aus den Abbildungen 1-3 zu ersehen, ist allen Verbin-



Abb. 1 Die Molekülstruktur von 1 nach Röntgenstrukturanalyse



Abb. 2 Die Molekülstruktur von 2 nach Röntgenstrukturanalyse



Abb. 3 Die Molekülstruktur von 3 nach Röntgenstrukturanalyse

dungen als molekulares Grundgerüst ein seconorcubartiger, polycyclischer "Korb" gemeinsam, welcher aus drei kondensierten viergliedrigen Ringen gebildet wird. In Verbindung 1 liegen die Atome Si, Cl, N(2), C(1), C(2) sowie C(4) auf einer den Molekülkäfig halbierenden Spiegelebene, wodurch sich die Punktsymmetrie Cs(m) ergibt. 2 und 3 hingegen besitzen keine höhere Punktsymmetrie. Der Einfluß der sterisch anspruchsvollen Substituenten X in 2 und 3 läßt sich anhand der Geometrie der gespannten Vierringe ermitteln. Während im Chlorderivat 1 und bei der Phosphorverbindung 3 die beiden SiN<sub>2</sub>Ge-Ringe sowie der SiGe<sub>2</sub>Cl- bzw. SiGe<sub>2</sub>P-Vierring im Rahmen der Meßgenauigkeit als eben bezeichnet werden können (Winkelsummen: 1  $\Sigma$ N(1), Si, N(2), Ge = 359.6°;  $\Sigma$ Ge, N(2), Ge', Cl = 359.9°), stellt man beim Derivat 2 etwas

	1	2	3	
Molekülformel	C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> ClGe <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Si	C <sub>19</sub> H <sub>48</sub> Ge <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	C25H40Ge2N3PSi	
М	437,1	562,1	586,8	
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin	
Raumgruppe	Pnma	P-1	$P2_1/n$	
a [pm]	1338,4(8)	1016,4(11)	1404,2(14)	
b [pm]	1549,0(10)	1089,8(11)	2252,2(26)	
c [pm]	1015,3(6)	1487,7(16)	1976,7(14)	
α [°]	90	80,21(8)	90	
β [°]	90	84,76(9)	109,27(6)	
γ [°]	90	62,57(7)	90	
V [nm <sup>3</sup> ]	2,105(2)	1,441(3)	5,901(1)	
Z	4	2	8	
$D_x[Mgm^{-3}]$	1,379	1,295	1,321	
$\mu MoK_a [mm^{-1}]$	3,036	2,223	2,149	
Meßtemperatur [K]	293(2)	293(2)	293(2)	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,3×0,2×0,1	$0,6 \times 0,4 \times 0,1$	0,7×0,3×0,08	
Reflexanzahl,				
gemessen	1563	4528	9255	
unabhängig	1563	4528	9255	
beobachtet	887	4003	4926	
Max. $2\theta$ [°]	48	48	48	
R	0,0889	0,0266	0,0441	
Anzahl der verf. Parameter	101	254	578	

Tabelle 1 Datensammlung und Kristalldaten von 1, 2 und 3

größere Abweichungen von der Planarität fest. Die Aufweitung des Molekülkäfigs in Verbindung 2 durch den sterischen Druck der endocyclischen Trimethylsilylgruppe äußert sich deutlich an dem Abkippen der t-Butylgruppen an den  $\lambda^3$ -Stickstoffatomen N(3) und N(4) (Winkelsummen:  $\Sigma N(3) = 355.9^\circ$ ,  $\Sigma N(4) = 356.6^\circ$ ). Die endocyclisch angeordnete Phenylgruppe in Verbindung 3 führt entsprechend ihrer Lage auf einer den Molekülkäfig diagonal halbierenden Ebene lediglich zu einer sehr kleinen Auslenkung der  $\lambda^3$  NtButylgruppen aus der Planarität (Winkelsummen:  $\Sigma N(1) = 359.2^\circ$ ;  $\Sigma N(3) = 358.2^\circ$ ).

**Tabelle 2** Atomkoordinaten (×10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>×10<sup>3</sup>) für 1. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ii</sub>-Tensors

	x	у	Z	U(eq)
Ge	2302(1)	3563(1)	429(1)	80(1)
Si	829(3)	2500	-459(4)	48(1)
CI	3613(4)	2500	-439(6)	115(2)
N(1)	1366(7)	3458(5)	-959(9)	58(2)
N(2)	1555(8)	2500	1035(12)	51(3)
C(1)	- 548(11)	2500	- 404(19)	80(5)
C(2)	1219(14)	2500	2413(17)	72(5)
C(3)	583(12)	3317(9)	2710(13)	95(4)
C(4)	2141(19)	2500	3349(21)	103(7)
C(5)	1294(10)	4037(8)	-2060(12)	73(3)
C(6)	1429(18)	4955(9)	-1594(18)	158(9)
C(7)	2107(21)	3829(13)	- 3026(21)	213(15)
C(8)	293(18)	3986(15)	-2700(22)	221(14)

Die Bindungslängen Si—N (Tab. 2) in den drei Molekülen sind weitgehend vergleichbar und entsprechen den in der Literatur aufgeführten Werten [8-10]. Die Ge—X Abstände (X = Cl, N, P) sind deutlich verlängert gegenüber vergleichbaren endständigen Ge—X Bindungen, wie es für verbrückende Nichtmetallatome zu erwarten ist [11, 12].

# Temperaturabhängige NMR-Untersuchungen in Lösung und Festkörper

Die NMR-Spektren der Verbindungen 1, 2 und 3 bei Raumtemperatur lassen erste Rückschlüsse auf deren intramolekulare Dynamik in der gelösten Phase zu. Verbindung 1 zeigt in den <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-Spektren ein einziges Signal für die beiden im Festkörper spiegelsymmetrisch angeordneten  $\lambda^3 N^t$ Butylgruppen. Unter Voraussetzung von frei rotierenden tButylgruppen stehen damit die NMR-Spektren von 1 in exakter Übereinstimmung mit der im Festkörper gefundenen Molekülsymmetrie. Die entsprechenden tButylgruppen der Phosphorverbindung 3 weisen ebenfalls lediglich eine Resonanz auf und beweisen damit das Vorhandensein einer Spiegelebene in 3, welche dem Molekül im Festkörper nach Röntgenstrukturanalyse jedoch nicht zukommt. Dieser Befund kann aber leicht mit den größeren Schwingungen des Moleküls in Lösung erklärt werden, wodurch die geringe Abweichung des Moleküls von der Spiegelsymmetrie aufgehoben wird.

**Tabelle 3** Atomkoordinaten (×10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>×10<sup>3</sup>) für **2**. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors

	х	У	Z	U(eq)
Ge(1)	1076(1)	5066(1)	8544(1)	36(1)
Ge(2)	575(1)	4933(1)	6508(1)	38(1)
Si(1)	2335(1)	2703(1)	7734(1)	35(1)
Si(2)	2799(1)	6341(1)	6701(1)	46(1)
Si(3)	-288(1)	7980(1)	7288(1)	49(1)
N(1)	1179(2)	6271(2)	7206(1)	37(1)
N(2)	447(2)	4022(2)	7805(1)	35(1)
N(3)	2406(2)	3236(2)	6592(1)	39(1)
N(4)	2888(2)	3402(2)	8479(1)	36(1)
C(1)	-826(3)	3685(3)	8095(2)	<b>49(</b> 1)
C(2)	-924(4)	2803(4)	7426(3)	70(1)
C(3)	- 566(4)	2887(4)	9063(2)	74(1)
C(4)	-2278(3)	5012(4)	8078(3)	68(1)
C(5)	3179(3)	2499(3)	5805(2)	49(1)
C(6)	3230(4)	3530(4)	4992(2)	63(1)
C(7)	4757(4)	1411(4)	6049(2)	74(1)
C(8)	2327(4)	1771(4)	5528(2)	73(1)
C(9)	4068(3)	2850(3)	9163(2)	44(1)
C(10)	5529(3)	1788(3)	8791(2)	62(1)
C(11)	4284(4)	4046(3)	9413(2)	60(1)
C(12)	3607(4)	2151(4)	10026(2)	65(1)
C(13)	2903(4)	793(3)	8071(2)	60(1)
C(14)	4554(3)	4689(3)	6836(2)	53(1)
C(15)	2521(4)	6952(4)	5438(2)	71(1)
C(16)	3250(5)	7563(4)	7196(3)	81(1)
C(17)	- 444(4)	9346(3)	6292(2)	73(1)
C(18)	-2161(4)	8050(4)	7361(3)	74(1)
C(19)	-124(5)	8636(3)	8335(2)	77(1)

Gänzlich anders stellt sich das <sup>13</sup>C NMR-Spektrum der Verbindung 2 dar. Hier ist bei Raumtemperatur lediglich eine einzige Resonanz jeweils für die 'Butylgruppen als auch für die Trimethylsilylgruppen zu erkennen, wodurch dem Molekül augenscheinlich in Lösung eine wesentlich höhere Symmetrie als im Festkörper zukommt. In Anbetracht der Struktur im Festkörper, welche ein völlig symmetrieloses Molekül ausweist, könnte es sich in Lösung um einen komplexen dynamischen Prozeß handeln, zu dessen Untersuchung <sup>13</sup>C NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen aufgenommen wurden (Abb. 4).

Nach der beim Abkühlen zunächst auftretenden Verbreiterung der Resonanzsignale sowohl der tButyl- als auch der Trimethylsilylgruppen spalten bei 233 K die Signale der primären und quartären C-Atome der tButylgruppen in je zwei Signale im Integrationsverhältnis von 2:1 auf. Bei weiterer Temperaturabnahme um 10° entstehen auch aus dem einen Signal der beiden Trimethylsilylgruppen zwei Resonanzsignale im Verhältnis 1:1 (vgl. Spektrum bei 223 K). Damit entspricht das <sup>13</sup>C NMR-Spektrum von 2 bei 223 K der im Festkörper bei Raumtemperatur gefundenen Molekülstruktur mit seconorcubanartigem Käfiggerüst. Im Unterschied zum Festkörper liegt jedoch eine Spiegelebene vor, da die beiden  $\lambda^3$ N<sup>1</sup>Butylgruppensignale nicht wie im Festkörper-NMR-Spektrum zu zwei

Tabelle 4	Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope
Auslenkur	ngsparameter ( $Å^2 \times 10^3$ ) für 3. U(eq) ist definiert als
ein Drittel	der Spur des orthogonalisierten U <sub>ij</sub> -Tensors

	х	у	Z	U(eq)
Ge(1)	4025(1)	1268(1)	7795(1)	51(1)
Ge(2)	1651(1)	1267(1)	7945(1)	46(1)
Ge(3)	-971(1)	-127(1)	8069(1)	53(1)
Ge(4)	-3403(1)	- 176(1)	8094(1)	69(1)
Si(1)	2477(1)	2066(1)	7245(1)	40(1)
P(1)	2693(1)	484(1)	7635(1)	46(1)
Si(2)	-2363(1)	-1018(1)	7607(1)	50(1)
P(2)	-2392(1)	596(1)	7695(1)	53(1)
N(1)	3359(3)	1729(2)	6965(2)	49(1)
N(2)	2986(2)	1737(2)	8120(2)	39(1)
N(3)	1346(2)	1728(2)	7091(2)	41(1)
N(4)	-1469(3)	- 699(2)	7324(2)	44(1)
N(5)	-3543(3)	-723(2)	7333(2)	58(1)
N(6)	-2009(3)	-583(2)	8415(2)	56(1)
C(1)	3726(4)	1801(3)	6353(3)	60(2)
C(2)	4218(5)	1220(3)	6232(3)	95(2)
C(3)	2863(5)	1921(3)	5673(3)	104(2)
C(4)	4507(5)	2276(3)	6502(3)	108(3)
C(5)	3398(4)	2041(2)	8833(3)	53(1)
C(6)	2579(4)	2402(3)	8986(3)	74(2)
C(7)	4273(4)	2445(3)	8830(3)	75(2)
C(8)	3785(4)	1563(3)	9400(2)	75(2)
C(9)	299(3)	1819(2)	6599(2)	48(1)
C(10)	-286(3)	1244(2)	6533(3)	63(2)
C(11)	-210(4)	2306(3)	6891(3)	87(2)
C(12)	310(4)	1990(3)	5856(3)	87(2)
C(13)	2402(4)	2891(2)	7124(3)	65(2)
C(14)	2224(3)	67(2)	6814(2)	42(1)
C(15)	1818(4)	386(2)	6183(3)	54(1)
C(16)	1435(4)	101(3)	5534(3)	74(2)
C(17)	1473(4)	- 504(4)	5506(3)	80(2)
<b>C(18)</b>	1866(4)	-825(3)	6118(4)	74(2)
C(19)	2241(4)	- 542(3)	6768(3)	57(1)
C(20)	3045(3)	-47(2)	8361(2)	48(1)
C(21)	2345(4)	-280(2)	8634(3)	62(2)
C(22)	2607(5)	-679(3)	9194(3)	86(2)
C(23)	3587(6)	- 834(3)	9499(4)	106(3)
C(24)	4300(5)	-601(4)	9256(4)	125(3)
C(25)	4033(4)	-209(3)	8689(3)	87(2)
C(26)	- 899(3)	- 864(2)	6837(2)	49(1)
C(27)	-479(4)	- 306(2)	6612(3)	62(2)
C(28)	-20(4)	-1272(3)	7239(3)	80(2)
C(29)	- 1582(4)	-1170(3)	6181(3)	88(2)
C(30)	-4507(4)	-856(3)	6748(4)	75(2)
C(31)	-5128(4)	- 292(3)	6553(3)	94(2)
C(32)	-4267(4)	-1085(3)	6094(4)	122(3)
C(33)	- 5079(5)	- 1308(3)	7012(4)	143(4)

Resonanzsignalen führen (vgl. im folgenden). Bei weiterem Abkühlen tritt bei einer der beiden Trimethylsilylgruppen nach anfänglicher Signalverbreiterung eine weitere Signalverdoppelung auf. Diese beiden neuen Signale stehen in einem Integrationsverhältnis von 2:1 entsprechend der nunmehr in die "korbartige" Molekülinnenseite (vgl. Abb. 2) fixierten endocyclischen Trimethylsilyl-

von 1, 2 und 3			
1			
Ge—N(1)	1.892(9)	Si—N(2)	1.801(13)
Ge-N(2)	2.022(7)	Si - N(1)	1,724(8)
Ge—Cl	2,563(4)		
	()		
N(1)—Ge— $N(2)$	80.1(4)	N(1)—Si— $N(2)$	91.3(4)
N(1)—Ge—Cl	98.2(3)	Ge-Cl-Ge#1	80.0(2)
N(2)—Ge—Cl	85.4(3)	C(5) - N(1) - Si	137.6(8)
N(1)#1 - Si - N(1)	118.7(6)	C(5) - N(1) - Ge	124.7(7)
N(1)#1 - Si - N(2)	91.3(4)	Si = N(1) = Ge	97.5(4)
Si—N(2)—Ge	90.6(4)	Ge#1-N(2)-Ge	109.0(5)
	2000(1)		10,10(0)
2			
Ge(1)—N(4)	1.907(3)	Si(1) - N(3)	1.706(3)
Ge(1)—N(2)	2.033(3)	Si(1)—N(4)	1.709(3)
Ge(1) - N(1)	2.212(3)	Si(1) - N(2)	1.798(3)
Ge(2) - N(3)	1.922(3)	Si(2) - N(1)	1.776(3)
Ge(2) - N(2)	2.036(3)	Si(3) - N(1)	1.786(3)
Ge(2) - N(1)	2.245(3)		
	( )		
N(4) - Ge(1) - N(2)	79.03(13)	Si(2) - N(1) - Ge(2)	110.72(13)
N(4) - Ge(1) - N(1)	99.76(14)	Si(3) - N(1) - Ge(2)	114.68(14)
N(2) - Ge(1) - N(1)	84.50(11)	Ge(1) - N(1) - Ge(2)	90.11(11)
N(3) - Ge(2) - N(2)	78.26(14)	Si(1) - N(2) - Ge(1)	90.71(13)
N(3) - Ge(2) - N(1)	100.81(13)	Si(1) - N(2) - Ge(2)	91.12(14)
N(2) - Ge(2) - N(1)	83.60(11)	Ge(1) - N(2) - Ge(2)	101.67(12)
N(3) - Si(1) - N(4)	119.03(13)	C(5) - N(3) - Si(1)	133.7(2)
N(3) - Si(1) - N(2)	91.0(2)	C(5) - N(3) - Ge(2)	124.2(2)
N(4) - Si(1) - N(2)	91.33(14)	Si(1) - N(3) - Ge(2)	98.0(2)
Si(2) - N(1) - Si(3)	111.45(14)	C(9) - N(4) - Si(1)	135.4(2)
Si(2) - N(1) - Ge(1)	125.25(13)	C(9) - N(4) - Ge(1)	123.3(2)
Si(3) - N(1) - Ge(1)	103.25(14)	Si(1) - N(4) - Ge(1)	97.92(14)
	100.20(1.)		
3			
Si(1)—N(1)	1.693(4)	Ge(1) - P(1)	2.515(2)
Si(1)—N(3)	1.696(4)	Ge(2) - N(3)	1.907(4)
Si(1)—N(2)	1.800(4)	Ge(2) - N(2)	2.080(4)
Ge(1) - N(1)	1.907(4)	Ge(2) - P(1)	2.493(2)
Ge(1) - N(2)	2.068(4)		
N(1) - Ge(1) - N(2)	78.1(2)	C(1) - N(1) - Ge(1)	124.2(3)
N(1) - Ge(1) - P(1)	98.12(14)	Si(1) - N(1) - Ge(1)	99.6(2)
N(2) - Ge(1) - P(1)	79.99(13)	C(5) - N(2) - Si(1)	128.5(3)
N(3) - Ge(2) - N(2)	78.3(2)	C(5) - N(2) - Ge(1)	115.6(3)
N(3) - Ge(2) - P(1)	98.43(13)	Si(1) - N(2) - Ge(1)	90.5(2)
N(2)—Ge(2)—P(1)	80.30(13)	C(5) - N(2) - Ge(2)	115.8(3)
N(1) - Si(1) - N(3)	118.9(2)	Si(1) - N(2) - Ge(2)	90.0(2)
N(1) - Si(1) - N(2)	91.6(2)	Ge(1)-N(2)-Ge(2)	112.2(2)
N(3) - Si(1) - N(2)	92.2(2)	C(9) - N(3) - Si(1)	136.2(3)
Ge(2) - P(1) - Ge(1)	86.85(10)	C(9) - N(3) - Ge(2)	122.6(3)
C(1) - N(1) - Si(1)	135.4(4)	Si(1) - N(3) - Ge(2)	99.4(2)

Tabelle 5 Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°)

von 1 7 und 2

gruppe. Eine der drei Methylgruppen liegt somit auf der den Molekülkäfig halbierenden Pseudo-Spiegelebene. Das Signal der exocyclischen Trimethylsilylgruppe hingegen zeigt keinerlei Tendenzen zu Verbreiterung bzw. Aufspaltung was einer vergleichsweise kleinen Rotationsbarriere um deren dreizählige Achse entspricht. Die Rotationsbarriere der endocyclischen Trimethylsilylgruppe läßt sich aus Koaleszenzpunkt und Signalaufspaltung be-



Abb.4a





Abb. 4 a) Die <sup>13</sup>C NMR Spektren von 2 in Toluol zwischen 296 und 178 K

b) Die Molekülstruktur von 2. Aus den numeriert gekennzeichnten Atomen ergibt sich die Signalzuordnung im Spektrum bei 178 K

stimmen. Danach kann man die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_{193}^{\#}$  zu 9.0 kcal mol<sup>-1</sup> abschätzen [13]. Die experimentell ermittelte Aktivierungsenergie steht in Übereinstimmung mit molekülmechanischen Berechnungen, bei welchen die im Festkörper ermittelte Molekülstruktur einer Konformationsanalyse in der Gasphase unterworfen wurde [4].

Ausgehend von etwa 180 K wirkt sich eine Temperaturerhöhung einer Lösung von 2 zunächst dahingehend aus, daß die sterisch blockierte "korb"-innere Trimethylsilylgruppe frei zu rotieren beginnt. Bei weiterer Temperaturzunahme wird ein Prozeß gestartet, bei welchem die beiden Germaniumatome um die drei Stickstoffatome der (tBuN)<sub>3</sub>SiMe-Einheit konkurrieren, woraus eine quasi kreisförmige Bewegung der Germaniumatome resultiert. Die Fluktuation der beiden Germaniumatome zwischen den drei Stickstoffatomen in 2 zieht darüber hinaus eine Rotation des N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Liganden um die im zeitlichen Mittel erzeugte C<sub>3</sub>-Achse (durch Si(1) und N(1)) des Restmoleküls nach sich (vgl. Abb. 5).



Abb. 5 Der kreisförmige Austausch der Germaniumatome in 2 und die kooperative Rotation der  $N(SiMe_3)_2$ -Liganden. Der MeSi(NtBu)<sub>3</sub>-Ligand dient als Referenz.

Aus den entsprechenden Koaleszenzpunkten der beiden tButylgruppensignalen bei ca. 243 K sowie der Signale der Trimethylsilylgruppen bei ca. 233 K läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie für die "Germanium-Rotation" übereinstimmend zu 13.0 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmen [13]. Daraus folgt, daß beiden Koaleszenzerscheinungen der gleiche dynamische Prozeß zugrundeliegt.

Die Änderungen der in Lösung nachgewiesenen Moleküldynamik beim Übergang in den molekularen Festkörper wurden mit Hilfe der temperaturvariablen <sup>13</sup>C CP/MAS-Spektroskopie im festen Zustand untersucht (Abb. 6).

Das <sup>13</sup>C CP/MAS Spektrum von 2 bei Raumtemperatur steht in Übereinstimmung mit dem Tieftemperatur <sup>13</sup>C NMR Spektrum von 2 in gelöster Phase und bestätigt demnach das Vorliegen des in der Röntgenstruktur bestimmten starren Molekülkäfigs. Wie in Lösung bei tiefer Temperatur beobachtet, spaltet das Signal der korbinnenständigen Trimethylsilylgruppe auf, während die übrigen tButyl- sowie Trimethylsilylgruppen jeweils ein Singulett aufweisen. Mit Erhöhung der Temperatur koaleszieren die beiden Signale der endocyclischen Trimethylsilylgruppe in eine Resonanz, wodurch der Übergang von der statisch fixierten in die nunmehr drehende Trimethylsilylgruppe angezeigt wird. Darüber hinaus spaltet, wie im Spektrum bei 340 K deutlich zu erkennen, die  $\lambda^3$  NtButylgruppenresonanz in zwei Signale entspre-



Abb. 6 Die Temperaturabhängigkeit des <sup>13</sup>C CP/MAS-Spektrums von 2 zwischen 296 und 340 K. Die Zuordnung der Resonanzen ergibt sich aus der Kennzeichnung der Atome in Abb. 4b. Man beachte weiterhin das asymmetrische Quadrupolsplitting [16] der an den Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatome zwischen 50 und 60 ppm.

chend ihrer kristallographisch bestimmten Inäquivalenz (es existiert keine Spiegelebene im Molekül) auf. Die <sup>13</sup>C CP/MAS-Spektren der Verbindungen 1 und 3 stehen ebenfalls in Übereinstimmung mit den im Festkörper röntgenographisch bestimmten Symmetrien (vgl. Exp. Teil). So spalten die  $\lambda^3$ NtButylgruppen der Phosphorverbindung 3 erwartungsgemäß in zwei Signale auf, während die Ausgangsverbindung 1 aufgrund der kristallographischen Spiegelsymmetrie nur ein Signal für die  $\lambda^3$ NtButylgruppen aufweist.

Wie an diesen Beispielen gezeigt werden konnte, wirken sich Kristallverband bzw. Lösung unterschiedlich auf Molekülbewegungen aus. Die NMR-Spektroskopie von Lösung bzw. Festkörper der Verbindung 2 erlaubt, die Bewegungen im Detail nachzuvollziehen.

#### **Experimenteller** Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß in einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur unter nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden durch Kochen über Lithiumaluminiumhydrid absolutiert und über Natriumdraht aufbewahrt.

-NMR: Lösungsmittel [D<sub>8</sub>] Toluol, [D<sub>6</sub>] Benzol; Bruker 200 MHz Multikern-Spektrometer; Standards: SiMe<sub>4</sub>, extern [<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si(INEPT)]; CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, extern ( $\xi = 10136767$  Hz) [<sup>15</sup>N(INEPT)]; SnMe<sub>4</sub>, extern (<sup>119</sup>Sn); H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%), extern (<sup>31</sup>P).

-Festkörper-NMR: Bruker MSL-200, Standards: Adamantan, sekundär, TMS =  $O(^{13}C)$ ; (Me<sub>3</sub>SiOSiO)<sub>8</sub>(O)<sub>4</sub>, sekundär TMS = O, (<sup>29</sup>Si). Die MAS-Experimente wurden bei Rotationsfrequenzen von 3 KHz gemessen.

-C-, H-, N-Analysen: Fa. Beller, Göttingen. Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten in abgeschmolzenen Glaskapillaren. Molmassen kryoskopisch in Benzol. An je einem Einkristall von 1, 2 und 3 wurden Röntgenbeugungsdaten gewonnen. Die Lösungen der Strukturen erfolgte in allen Fällen über direkte Methoden. Die Daten zur Kristall- und zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Rechnungen zu den Strukturen erfolgten mit dem Programm SHELXTL-93 [14]. Für die graphischen Darstellungen der Moleküle wurde das Programm ORTEP [15] benutzt.

MeSi(NtBu)<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>Cl (1): 1,067 g (3,846 mmoL) MeSi(NtBu)<sub>3</sub>Li<sub>3</sub> [5] und 1,781 g (7,692 mmoL) GeCl<sub>2</sub> · 1,4-Dioxan [6] werden in 40 mL Toluol suspendiert und 4 Stunden refluxiert. Nach Abfiltrieren vom Feststoff erhält man eine farblose Lösung. Abziehen des Toluols und anschließende Sublimation  $(60 \degree C/10^{-3}$  Torr) liefern 1,345 g an farblosem 1. Ausbeute 1,3 g (80%), Schmp. 81 °C. – 'H-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta = 0,47$  (s, 3H, Si(CH<sub>3</sub>)), 1,18 (s, 9H, tBu), 1,37 (s, 18H, tBu), - <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta = 9.4$  (s, Si(CH)<sub>3</sub>), 30.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.3 (s,  $C(CH_3)_3$ , 53,1 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 54,1 (s,  $C(CH_3)_3$ ). – <sup>15</sup>N-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta = -295.6$  (s,  $\lambda^4$ N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -207.7 (s,  $\lambda^3$ N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). - <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta = -5.8$  (s, Si-CH<sub>3</sub>). -<sup>13</sup>C CP/MAS:  $\delta = 9.6$  (s, Si-CH<sub>3</sub>), 30.9 (s,  $\lambda^4$ N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36,2 (s,  $\lambda^3$ N—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 53,0/54,7 ( $\lambda^3$ N—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), Q. S. (Quadrupolsplitting [16]) = 85 Hz, - <sup>29</sup>Si CP/MAS:  $\delta = -4.0$  $(Si-CH_3)$ . - C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>ClGe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Si (437,1): ber. C 35,72 H 6,92 N 9,61; gef. C 34,77 H 7,00 N 10,34%.

 $MeSi(NtBu)_3Ge_2N(SiMe_3)_2$  (2): 0,392 g (0,897 mmol) 1 werden zusammen mit 0,165 g (0,897 mmol) NaN(SiMe\_3)\_2 [17] in 8 ml Hexan suspendiert. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird vom Feststoff abfiltriert. Die so erhaltene klare Lösung wird auf etwa die Hälfte eingeengt. Das Produkt kristallisiert bei -20 °C in Form von gelben stäbchenförmigen Kristallen aus; Ausb. 0,35 g (70%), Schmp. 96 °C, Zersetzung.

-<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta = 0,58$  (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0,74 (s, 3 H, Si(CH<sub>3</sub>)), 1,37 (s, 27 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta = 7,7$ (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 10,8 (s, SiCH<sub>3</sub>), 33,7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 53,8 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). - <sup>15</sup>N-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta = -317,4$  (s, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -248,2 (s,  $\lambda^4$ NtBu), -196,0 (s,  $\lambda^3$ NtBu), -190,8 (s,  $\lambda^3$ NtBu). - <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta = -0,7$  (s, Si–CH<sub>3</sub>), 5,4 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C CP/MAS:  $\delta = 6,6$  (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7,1 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9,3 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11,4 (s, Si(CH<sub>3</sub>)), 32,4 (s,  $\lambda^4$ N--C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36,3 (s,  $\lambda^3$ N--C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 53,0-56,0 (m, N--C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) überlappend - <sup>29</sup>Si CP/MAS:  $\delta = 0,9$  (s, Si(CH<sub>3</sub>)), 5,7 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6,4 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). C<sub>19</sub>H<sub>48</sub>Ge<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> (562,0): ber. C 40,60 H 8,61 N 9,97; gef. C 39,77 H 8,44 N 9,74%.

*MeSi(NtBu)*<sub>3</sub>*Ge*<sub>2</sub>*PPh*<sub>2</sub> (3): 0,194 g (0,445 mmol) 1 und 0,132 g (0,445 mmol) NaPPh<sub>2</sub> · Dioxan [18] wurden in 8 ml Hexan suspendiert und 6 bis 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung vom Festkörper erhält man eine klare, leuchtend gelbe Lösung. Nach Einengen der Lösung auf die Hälfte kristallisiert das Produkt bei  $-5 \,^{\circ}$ C in feinen zu Büscheln zusammenengewachsenen Nadeln; Ausb. 0,21 g (80%); Schmp. 146 °C. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0,75$  (s, 3 H, Si(CH<sub>3</sub>)), 1,26 (s, 9 H,  $\lambda^4$ N—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,42 (s, 18 H,  $\lambda^3$ N—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6,8–8,1 (m, 10 H, Aromaten H). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 9,7$  (d, Si—CH<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>31</sup>P) = 3,2 Hz), 29,3 (s,  $\lambda^4$ N—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35,2 (s,  $\lambda^3$ N—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 52,2 (s,

 $\lambda^3$ -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 53,5 (d,  $\lambda^4$ N—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>31</sup>P) = 12 Hz), 125 – 135 (m, Aromaten-C) – <sup>15</sup>N-NMR:  $\delta$  = -321,2 (d,  $\lambda^4$ NtBu, <sup>2</sup>J(<sup>15</sup>N<sup>31</sup>P) = 26 Hz), -265,3 (d,  $\lambda^3$ NtBu, <sup>2</sup>J(<sup>15</sup>N<sup>31</sup>P) = 4,1 Hz) – <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta$  = -10,2 (d, Si-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>31</sup>P) = 3,9 Hz). – <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = -103,9 (s, Ge<sub>2</sub> = P = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C CP/MAS:  $\delta$  = 8,3 (Si—CH<sub>3</sub>), 28,9 ( $\lambda^4$ N—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35,3 ( $\lambda^3$ N—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35,6  $\lambda^3$ N—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 51,0/52,9 ( $\lambda^3$ N—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), Q. S. = 95 Hz, 125 – 142 (Aromaten-C). – <sup>29</sup>Si CP/MAS:  $\delta$  = -10,8 (Si—CH<sub>3</sub>).

 $C_{23}H_{40}N_3PSiGe_2$  (586,8): ber. C 51,17 H 6,87 N 7,16; gef. C 50,55 H 6,82 N 7,03%.

#### Literatur

- [1] M. Veith, A. Belo, Z. Naturforsch. 42b (1987) 525
- M. Veith, M. Zimmer, S. Müller-Becker, Angew. Chem. 105 (1993) 1771; Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 12 (1993) 1731
- [3] M. Veith, M. Zimmer, P. Kosse, Chem. Ber. 127 (1994) 2099
- [4] M. Veith, M. Zimmer, Main Group Chem. News 2 (1994) 12
- [5] M. Veith, Chem. Rev. 90 (1990) 3
- [6] S. P. Kolesnikov, J. S. Rogozhin, O. M. Nefedov, Chem. Abstr. 82 (1975) 25
- [7] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405135 (1), CSD-405136 (2), CSD-405137 (3), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden
- [8] M. Veith, Z. Naturforsch. 33b (1977) 7
- [9] M. Veith, H. Lange, O. Recktenwald, W. Frank, J. Organomet. Chem. 294 (1985) 273
- [10] U. Wannagat, T. Blumenthal, D. J. Brauer, H. Bürger, J. Organomet. Chem. 249 (1983) 33
- [11] M. Ziegler, J. Weiss, Z. Naturforsch. 26b (1971) 735
- [12] M. Veith, P. Hobein, R. Rösler, Z. Naturforsch. 44b (1989) 1067
- [13] J. Sandström, Dynamic NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1982
- [14] G. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, Vers. Shelx-93, Göttingen, Germany
- [15] J. C. K. Johnson, ORTEP II, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, 1971
- [16] R. K. Harris, A. C. Olivieri, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 24 (1992) 435
- [17] C. R. Krüger, H. Niederprüm, Inorg. Synth. 8 (1966) 15
- [18] In Anlehnung an: F. H. Köhler, W. A. Geike, J. Organomet. Chem. 334 (1987) 359; P. Jutzi, W. Leffers, S. Pohl, W. Saak, Chem. Ber. 122 (1989) 1449

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. Michael Veith Institut für Anorganische Chemie Universität des Saarlandes Postfach 15 11 50 D-66041 Saarbrücken