

Synthese und Strukturen von Bis(amino)germa- und -stanna-Chalkogeniden

M. Veith*, M. Nötzel, L. Stahl und V. Huch

Saarbrücken, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1993.

Professor Wilhelm Preetz zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Das cyclische Bis(amino)germylen **1** sowie das -stannylene **2** reagieren mit elementarem S, Se oder Te zu Oxidationsprodukten der allgemeinen Formel

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{MEl}_2\text{M}(\text{NtBu})_2\text{SiMe}_2$ ($M = \text{Ge}$, $\text{El} = \text{S}$ (**4**), $\text{El} = \text{Se}$ (**5**), $\text{El} = \text{Te}$ (**6**); $M = \text{Sn}$, $\text{El} = \text{Se}$ (**9**), $\text{El} = \text{Te}$ (**10**)). Nach Röntgenstrukturanalysen (**4**, **5**, **6**, **9**, **10**) bestehen alle Verbindungen aus drei spirocyclisch verbundenen Vierringen SiN_2M ($2\times$) und MEl_2M , die weitgehend orthogonal zueinander stehen. Die Germanium- und Zinnatome sind folglich verzerrt tetraedrisch koordiniert, während die Chalkogenatome jeweils zwei Nachbaratome unter spitzem Winkel besitzen. Setzt man **1** mit Trimethylamin-N-oxid um, so wird der Sauerstoff

an das Germanium übergeben unter Bildung von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{GeO}]_3$ (**3**). Im Gegensatz zu den anderen Verbindungen kann **3** formal als Trimeres aufgefaßt werden: an einem zentralen weitgehend planaren Ge_3O_3 -Sechsring sind spirocyclisch an den Germaniumatomen jeweils drei GeN_2Si Vierringe geknüpft (Röntgenstrukturanalyse von **3**). In den zentralen Vierringen von **4**, **5**, **6**, **9** und **10** bestehen keine transanularen Wechselwirkungen zwischen den Chalkogenatomen, obwohl diese einen kurzen Abstand untereinander aufweisen. Die gemittelten $M-\text{El}$ Abstände betragen: $\text{Ge}-\text{O}$ 1,762(5), $\text{Ge}-\text{S}$ 2,226(3), $\text{Ge}-\text{Se}$ 2,363(3), $\text{Ge}-\text{Te}$ 2,592(5), $\text{Sn}-\text{Se}$ 2,536(3), $\text{Sn}-\text{Te}$ 2,741(3) Å.

Synthesis and Structures of Bis(amino)germa and -stanna Chalcogenides

Abstract. The cyclic bis(amino)germylene **1** and the -stannylene **2** react with elemental S, Se and Te to yield oxydation products of the general formula $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{MEl}_2\text{M}(\text{NtBu})_2\text{SiMe}_2$ ($M = \text{Ge}$, $\text{El} = \text{S}$ (**4**), $\text{El} = \text{Se}$ (**5**), $\text{El} = \text{Te}$ (**6**); $M = \text{Sn}$, $\text{El} = \text{Se}$ (**9**), $\text{El} = \text{Te}$ (**10**)). As may be deduced from X-ray structures (**4**, **5**, **6**, **9**, **10**) all compounds show similar central skeletons: the three spirocyclically connected four-membered rings SiN_2M ($2\times$) and MEl_2M are oriented in an orthogonal way to one another. The germanium and the tin atoms thus are in a distorted tetrahedral coordination while the chalcogen atoms only have two neighbours in acute angles. If **1** is allowed to react with trimethylamine-N-oxide, the oxygen is transferred to germanium and $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{GeO}]_3$ (**3**) is formed. Contrarily to the other compounds **3** can be described as a trimer. There is a central almost planar Ge_3O_3 six-membered ring, the

germanium atoms serving as spiro-cyclic centres to three GeN_2Si four-membered rings (X-ray structure of **3**). In the central four-membered rings of **4**, **5**, **6**, **9** and **10** no transannular bonding between the chalcogen atoms have to be considered although these atoms have small distances to one another. The mean $M-\text{El}$ distances have been found to be: $\text{Ge}-\text{O}$ 1.762(5), $\text{Ge}-\text{S}$ 2.226(3), $\text{Ge}-\text{Se}$ 2.363(3), $\text{Ge}-\text{Te}$ 2.592(5), $\text{Sn}-\text{Se}$ 2.536(3), $\text{Sn}-\text{Te}$ 2.741(3) Å.

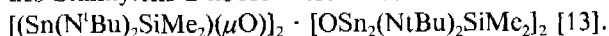
Keywords: 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4,4-dichalcogen-1,3,2,4-diazasilagermetidines and -stannetidines; digerma- and distanna- dichalcogencyclobutanes; oxydation of germylenes and stannylenes by chalcogens; reaction of a bis(amino)germylene with aminic-N-oxide; X-ray structure analyses.

Germylene, Stannylene und auch Plumbylene der allgemeinen Formel MR_2 ($M = \text{Ge}$, Sn , Pb ; $R = \text{organyl}$ bzw. amin), die auch als carbenhomologe Verbindungen bezeichnet werden, sind seit geraumer Zeit präparativ zugänglich [1–9]. Das chemische Verhalten dieser Verbindungen wurde in den letzten 20 Jahren sehr ausführlich

untersucht [vgl. Ref. [10] und die darin zitierte Literatur]. Um so erstaunlicher ist es, daß erst in jüngerer Zeit Oxidationen der Germylene und Stannylenen mit den Elementen der VI. Hauptgruppe durchgeführt wurden.

So führt die Umsetzung des Stannylenens $\text{Sn}(\text{NR}_2)_2$ $R = \text{SiMe}_3$ [1] mit elementarem Sauerstoff zu einer Ver-

bindung, in der zwei Stannyleneinheiten durch zwei Peroxogruppen verbrückt sind: $[\text{Sn}(\text{NR}_2)_2(\mu\text{O}_2)]_2$ [11]. Oxidiert man das Stannylen SnR_2 [$\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$] [8] mit Me_3NO , das formal Sauerstoff atomar abgeben kann, so erhält man als Produkt ein Distannadioxocyclobutan $[(\text{SnR}_2)(\mu\text{O})]_2$ [12], das erstmals einen unkoordinierten Sn_2O_2 -Vierring enthält. Frühere Versuche, das zyklische Stannylen **2** [9] mit molekularem Sauerstoff zu oxidieren, führten hingegen zu einer Verbindung, in der ein Sn_2O_2 -Vierring von einem weiteren Reaktionsprodukt des Stannylens **2** koordiniert wird:



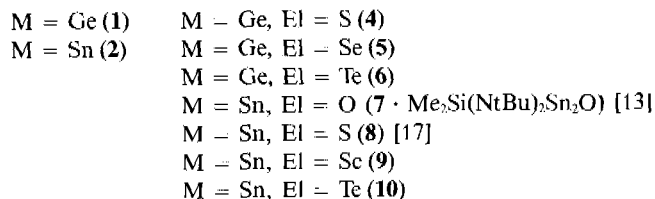
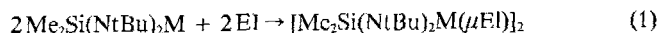
Die Umsetzung des Germylens $\text{Ge}(\text{NR}_2)_2$ [$\text{R} = (\text{SiMe}_3)$] [3] mit molekularem Sauerstoff liefert als Produkt ein Germoxan $[(\text{GeNR}_2)(\mu\text{O})]_2$ [14]. Ein ähnliches Digermadioxocyclobutan wurde 1989 von Masamune et al. durch die Reaktion eines Germens [$\text{R}_2\text{Ge} = \text{GeR}_2$] ($\text{R} = 2,6$ -diethylphenyl, resp 2,6-diisopropylphenyl) mit molekularem Sauerstoff erhalten und auch röntgenographisch charakterisiert [15].

Die schweren Homologen des Sauerstoffs, die Elemente Schwefel, Selen und auch Tellur reagieren ebenfalls mit Germylenen und Stannylenen. Auch hierbei werden Verbindungen erhalten, deren gemeinsames Strukturmerkmal ein Vierring darstellt, der alternierend von Elementen der IV. und VI. Hauptgruppe gebildet wird: $[(\text{SnR}_2)(\mu\text{S})]_2$ $\text{R} = [\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ [16] und $\text{R}_2 = [(\text{N}^i\text{Bu})_2(\text{SiMe}_2)]$ [17]. Läßt man elementaren Schwefel, Selen, Tellur auf ein Stannen $(\text{SnR}_2)_2$ einwirken, so erhält man Verbindungen, die einen Sn_2El_2 -Vierring aufweisen, $\text{R} = t\text{Bu}$, $\text{El} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ [18]. Die Umsetzung von intermediär erhaltenem Dimethylstannylen mit elementarem Tellur, führt dagegen zu einer Verbindung mit gefaltetem Sn_3Te_3 -Sechsring [19].

Intramolekular basenstabilisierte Germylene und Stannylene können unter Umständen anders reagieren: die Oxidation des basenstabilisierten Germylens $\text{Ge}(\text{N}^i\text{Bu})_2(\text{SiMe}_2)$ durch molekularen Sauerstoff führt (ähnlich wie oben beschrieben) zu einer Verbindung mit Ge_2O_2 -Vierring, die Umsetzung mit Schwefel dagegen liefert ein Produkt mit Ge—S-Doppelbindung [20]. Unsere Ergebnisse bei der Reaktion der cyclischen Amino $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{Ge}$ (**1**) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{Sn}$ (**2**) mit den Chalkogenen sind (soweit noch nicht geschehen) im folgenden beschrieben. Uns interessierte insbesondere die strukturelle Charakterisierung der Reaktionsprodukte, um eine Einordnung in die bereits bekannten Strukturprinzipien vornehmen zu können.

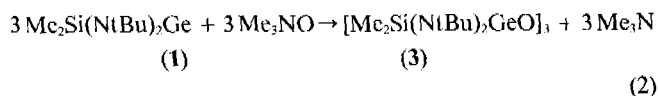
Umsetzungen des Bis(amino)germylens **1** und Bis(amino)stannylens **2** mit elementarem Schwefel, Selen und Tellur, sowie die Reaktion des Germylens **1** mit Me_3NO

Die in Benzol oder Toluol gelösten Edukte **1** [4] und **2** [9] reagieren mit äquimolaren Mengen der Elemente Schwefel, Selen und Tellur zu Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{M}(\mu\text{El})]_2$ (Gl. (1)).



Die Ausgangsverbindung **1** setzt sich mit Schwefel, in Toluol als Lösemittel, selbst bei -72°C innerhalb weniger Stunden quantitativ zu Verbindung **4** um. Die Umsetzungen von **1** und **2** mit elementarem Selen und Tellur werden in Toluol durchgeführt. Der Zeitaufwand für diese Umsetzungen ist beträchtlich (3 Tage bei 80°C), da **1** und **2** in heterogener Phase mit festem Selen oder Tellur reagieren müssen.

Die Bildung von **4** deutet sich ähnlich wie bei **8** [17] durch das Ausfallen eines farblosen, mikrokristallinen Niederschlages der Verbindung **4** an. Die anderen Umsetzungsprodukte von **1** und **2** mit Selen und Tellur sind jeweils in Form rotgefärbter Kristalle aus der Reaktionslösung isolierbar. Bemerkenswert ist die geringer werdende Löslichkeit von **4**, **5**, **6** bzw. **8**, **9** und **10** mit zunehmender Ordnungszahl des μ -Brückenatoms El (zur Bezeichnung vgl. Gl. (1)). Die Formulierung der Produkte in Gl. (1) als Dimere der Formel $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{M}-\text{El}]_2$ folgt aus den Massenspektren. Wird **1** mit Me_3NO bei -70°C in Toluol umgesetzt, so wird eine Verbindung erhalten, die formal als Trimeres eines Bis(amino)germaniumoxids aufgefaßt werden kann, wie sich sowohl aus der kryoskopisch bestimmten Molmasse als auch aus dem Massenspektrum ergibt (Gl. (2)).



Verbindung **3** läßt sich in Form farbloser prismenartiger Kristalle aus der Reaktionslösung durch Abkühlen isolieren. Allen Verbindungen gemeinsam ist ein auffälliger Tieffeldshift der ^1H -Resonanzen der *tert*-Butylgruppen an den Stickstoffatomen und gleichzeitig ein Hochfeldshift der ^1H -Resonanzen der Si—Me-Gruppen im Vergleich zu den Resonanzen der Ausgangsverbindungen **1** und **2**, rel. zu TMS als internem Standard (Tab. 1 und 2). Auch die ^{13}C -, ^{15}N -, ^{29}Si -Spektren zeigen charakteristische Trends in den chemischen Verschiebungen in Abhän-

Tabelle 1 ^1H -Resonanzen von **1** und seinen Umsetzungsprodukten (ppm rel. zu TMS)

	SiMe	tBu	
(1)	0,32	1,20	[4]
El=O (3)	0,34	1,43	
El=S (4)	0,32	1,51	
El=Se (5)	0,29	1,53	
El=Te (6)	0,27	1,58	

Tabelle 2 ¹H-Resonanzen von **2** und seinen Umsetzungsprodukten (ppm rel. zu TMS)

	SiMe	tBu	
(2)	0,37	1,23	[9]
El=S (8)	0,32	1,40	[17]
El=Se (9)	0,31	1,41	
El=Te (10)	0,31	1,46	

gigkeit der Ordnungszahl des Chalcogens (vgl. experimenteller Teil). Aufgrund der erhaltenen Signalmuster, muß man bei allen erhaltenen Verbindungen eine symmetrische Koordination der Siliciumdiazagerma- und -stanna-Vierringe durch die Chalcogenatome annehmen, was sich auch in den Röntgenstrukturbestimmungen bestätigt.

Röntgenstrukturanalysen von **3**, **4**, **5**, **6**, **9** und **10**

Es gelang, von den Verbindungen **3**, **4**, **5**, **6**, **9** und **10** für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle zu isolieren. Die Raumgruppen wurden über die Auslöschungsmuster der jeweiligen Datensätze bestimmt und wurden im Laufe der Verfeinerung der Strukturen überprüft. Die

wichtigsten Ergebnisse der Kristalluntersuchungen und der Gang der Rechnungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Eine ausführliche Zusammenstellung aller Rechengenergebnisse, experimenteller Größen und der F_o/F_c -Tabellen ist hinterlegt [21].

Beschreibung der Struktur von $(Me_2Si(NtBu)_2Ge)(\mu O)_3$ (**3**)

Abbildung 1 enthält Verbindung **3** unter der Berücksichtigung der thermischen Bewegung der Atome (30% der Schwingungsellipsoide). Wegen der besseren Übersichtlichkeit wurde auf eine Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Die Numerierung der Atome der Germanasilanringe Ge2 und Ge3 ist analog zu dem Ring, der Ge1 enthält.

Molekül **3** hat keine höhere kristallographische Punktsymmetrie. Ein annähernd planarer Sechsring, der alternierend aus Germanium- und Sauerstoffatomen gebildet wird, stellt das zentrale Strukturelement dar. Senkrecht zu diesem Sechsring sind die Germanasilanringe wie Schaufeln eines Wasserrades angeordnet. Abbildung 2 zeigt die Anordnung der Silagermazanringe um den Ge_3O_3 -Sechsring in vereinfachter Darstellung.

Tabelle 3 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen von **3**, **4**, **5**, **6**, **9**, **10**

	3	4	5	6	9	10
Formel	$C_{30}H_{72}Ge_3N_6O_3Si_3$	$C_{20}H_{48}Ge_2N_4S_2Si_2$	$C_{20}H_{48}Ge_2N_4Se_2Si_2$	$C_{20}H_{48}Ge_2N_4Si_2Te_2$	$C_{20}H_{48}N_4Se_2Si_2Sn_2$	$C_{20}H_{48}N_4Si_2Sn_2Te_2$
Molmasse	855,01	610,11	703,9	801,18	795,06	893,4
Raumgruppe	P1	$P2_1/n$	$P2_1/n$	P1	P1	$P2_1/n$
Gitterparameter [Å] bzw. [°]	a = 10,70(2) b = 13,41(2) c = 17,12(2) $\alpha = 95,97(12)$ $\beta = 96,94(12)$ $\gamma = 109,91(12)$	6,420(7) 12,540(10) 19,14(2) 90 97,86(9) 90	6,462(7) 12,657(12) 19,19(2) 90 98,15(9) 90	6,676(9) 10,56(2) 13,23(2) 109,97(13) 94,76(13) 107,29(11)	6,531(6) 10,673(7) 13,470(10) 110,38(6) 93,55(7) 107,28(6)	6,728(2) 26,425(5) 19,181(4) 90 91,89(3) 90
Zellvolumen [Å ³]	2265(6)	1527(3)	1553(3)	820(2)	825,9(11)	3408,3
Zahl d. Form. Einh.	2	2	2	1	1	4
Dichte D_x [g/cm ³]	1,21	1,327	1,505	1,623	1,503	1,741
Max. u. min						
2 θ Werte	3–45	4–45	3–48	4–45	2–46	4–45
Zahl der unabh. Reflexe	5213	2406	2302	1696	2562	5341
Zahl der beob. Reflexe	4369	2171	1979	1601	2444	4147
σ -Grenze ($F > n\sigma$)	2 σ	2 σ	2 σ	4 σ	2 σ	2 σ
Strukturlösung	direkte Methoden	direkte Methoden	direkte Methoden	direkte Methoden	direkte Methoden	direkte Methoden
Lage der H-Atome	„ideale Pos.“	„ideale Pos.“	„ideale Pos.“	„ideale Pos.“	nicht berücks.	„ideale Pos.“ m. C—H = 0,96 Å
Zahl der Parameter	479	161	184	165	137	320
R-Werte	R 4,87 R _w 4,48	2,46 2,41	3,02	6,33 6,88	4,58 4,36	3,49 3,04
Gewichtsschema ^{a)}	k 0,0001	0,0001		0,0001	0,0177	0,0004
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0,53	0,30	0,36	1,11	0,69	1,07

^{a)} $W = 1/(\sigma_F^2 + k \cdot F^2)$

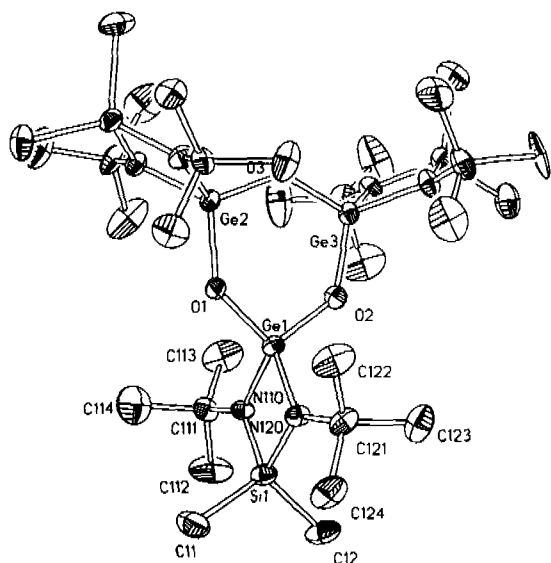


Abb. 1 Zeichnerische Wiedergabe (mit Schwingungsellipsoiden (30%)) der Molekülstruktur von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{GeO}]_3$ (3) nach Röntgenstrukturanalyse

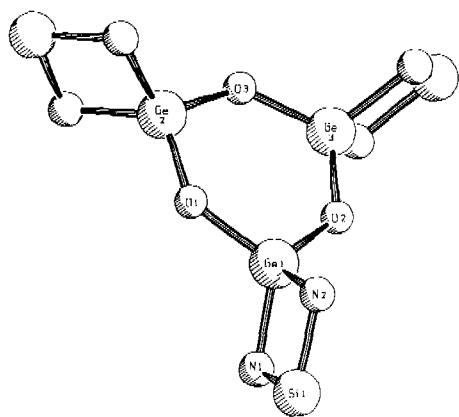


Abb. 2 Das Gerüst der spirocyclisch verknüpften Ringe in 3 (vgl. Text)

Die Germanium-Sauerstoffabstände erstrecken sich über einen Bereich von 1,743(5) Å (Ge2—O1) bis 1,773(5) Å (Ge1—O2). Sie sind um 0,2 Å kürzer als die Summe der kovalenten Radien von Germanium und Sauerstoff mit 1,95 Å. Die Bindungslängen liegen auch unter den Werten, die üblicherweise für Ge—O-Einfachbindungen gemessen werden (1,805(9) Å – 1,994(5) Å [14]). Eine Mesomerie mit $p\pi-d\pi$ Anteilen im Ge_3O_3 -Sechsring läßt sich damit nicht ausschließen. Annähernd identische Winkel ($134,3^\circ \pm 1,2^\circ$) werden um die Sauerstoff-Atome gemessen. Die Winkel an den schwereren Germaniumatomen im Ge_3O_3 -Ring sind wesentlich kleiner (105°) als an den Sauerstoffatomen. Dies könnte eine sterische Ursache (*tert*-Butyl-Gruppen und deren Abstoßung innerhalb des Sechsrings) haben oder einfach damit erklärt werden, daß die Sauerstoffatome bei der Anpassung im Ring von einem sp^2 -Hybridisierungszu-

stand ausgehen (vielleicht sind auch beide Effekte zu beachten). Wie erwartet übernimmt das weichste und schwerste Atom in Gestalt des Germaniumatoms (N—Ge—N = 82,40) die Hauptlast der Ringspannung in den Gerasilazanringen.

Strukturbeschreibungen der Verbindungen 4, 5, 6, 9 und 10

Wie die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von 4, 5, 6, 9 und 10 zeigen, haben alle diese Verbindungen eine analoge Molekülstruktur: sie bestehen aus den drei spirozyklisch verbundenen Vierringen, $(\text{MEI})_2$ und aus je zwei SiN_2M -Ringen, die weitgehend orthogonal zueinander stehen. Als kristallographische Punktsymmetrie haben alle Moleküle außer 10, dessen Punktsymmetrie jedoch nicht viel davon abweicht, ein Inversionszentrum. In Abb. 3 ist als Beispiel für die allesamt sehr ähnlichen Moleküle die Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{GeS}]_2$ (4) wiedergegeben.

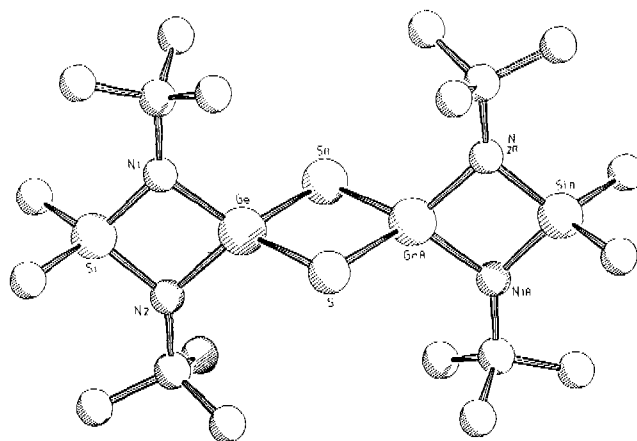


Abb. 3 Molekülstruktur von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{GeS}]_2$ (4) nach Röntgenstrukturanalyse. Die Strukturen von 5, 6, 9 und 10 sind dem hier gezeigten Molekül sehr ähnlich

Die Geometrie in den SiN_2M -Ringen (M = Ge bzw. M = Sn) wird offenbar durch Auswechseln der Chalkogen-Brückenatome wenig beeinflusst (vgl. Tab. 4), wobei insbesondere auffällt, daß die M—N-Bindungslänge, trotz Variation des Chalkogenatoms, weitgehend konstant bleibt.

In den zentralen $(\text{MEI})_2$ -Vierringen ändern sich die M—EI-Bindungsabstände mit steigender Ordnungszahl

Tabelle 4 Bindende und nichtbindende Abstände (Å) (gemittelt) in den Ringen SiN_2M (M = Ge, Sn) von 3, 4, 5, 6, 9, 10

	Ge—O	Ge—S	Ge—Se	Ge—Te	Sn—Se	Sn—Te
Si—M	2,605(5)	2,608(6)	2,611(4)	2,625(8)	2,784(3)	2,790(4)
N—N	2,431(6)	2,431(6)	2,412(5)	2,440(7)	2,538(4)	2,505(5)
N—M	1,824(7)	1,832(3)	1,826(2)	1,852(10)	2,023(8)	2,030(6)
N—Si	1,728(8)	1,738(3)	1,731(3)	1,735(14)	1,741(4)	1,730(3)

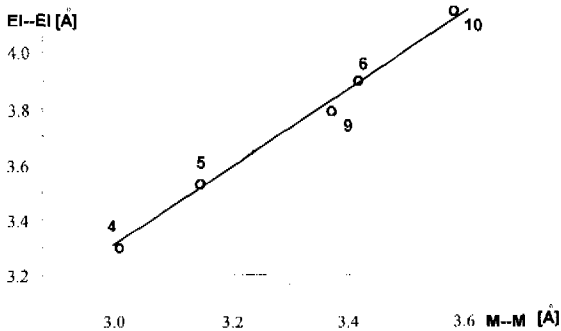
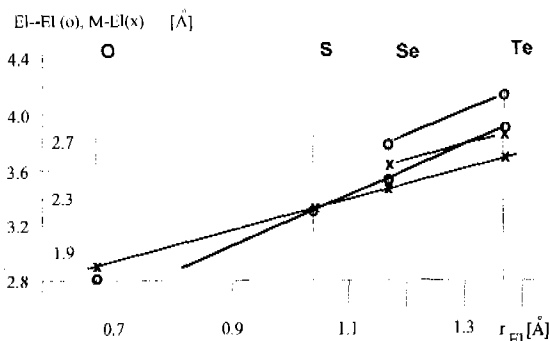
Tabelle 5 Bindende und nichtbindende Abstände (Å) und Winkel (°) (gemittelt) in dem Ring (MEI)_n (n = 2, 3) (M = Ge, Sn; El = O, S, Se, Te)

	Ge—O	Ge—S	Ge—Se	Ge—Te	Sn—Se	Sn—Te
M—M	3,245(4)	3,007(3)	3,146(3)	3,416(6)	3,371(3)	3,582(4)
El—El	2,806(3)	3,294(4)	3,526(3)	3,898(4)	3,790(5)	4,148(4)
M—El	1,762(5)	2,226(3)	2,363(3)	2,592(5)	2,536(6)	2,741(5)
El—M—El	105,7(1)	95,2(1)	96,5(1)	97,5(2)	96,7(1)	98,4(1)
M—El—M	134,3(1)	84,8(1)	83,5(1)	82,5(2)	83,3(1)	81,6(1)

bzw. Größe aller an der Ringbildung beteiligter Atome. Dies wirkt sich sowohl auf die transannularen Abstände M—M als auch auf die Abstände El—El aus (vgl. Tab. 5).

Trägt man den Abstand der Chalcogenatome El—El gegen den Abstand M—M auf, so liegen alle Punkte innerhalb der Standardabweichungen auf einer Geraden (vgl. Abb. 4). Dies legt nahe, daß spezielle transannulare Wechselwirkungen zwischen den Chalcogenatomen in einem der Derivate im Vergleich zu den anderen ausgeschlossen werden können.

Um systematisch zu untersuchen, inwieweit die Größe des Chalcogens die Abmessungen in den zentralen Ringssystemen beeinflusst, wurden die Bindungslängen M—El bzw. die transannularen Abstände El—El als Funktion des Chalcogenradius aufgetragen (Abb. 5).

**Abb. 4** Korrelation der nichtbindenden Abstände El—El/M—M (El = S, Se, Te; M = Ge, Sn) für 4, 5, 6, 9 und 10**Abb. 5** Die Abhängigkeit der El—El- bzw. M—El-Abstände von den Atomradien der Chalcogene für 3, 4, 5, 6, 9 und 10

Betrachtet man zunächst die Abhängigkeit der Chalcogenabstände El—El in den Ringen (GeEl)₂ (El = S, Se, Te) und (SnEl)₂ (El = Se, Te) vom Radius des Brückenatoms El (vgl. Abb. 5), so erkennt man, daß diese Punkte auf zwei parallelen Geraden liegen, die durch die Atome Ge und Sn definiert sind. Die Verbindung 3 liegt in dieser Auftragung nicht auf der Geraden; der im Sechsring gefundene O···O-Abstand (2,806 Å) ist also größer als der nach Extrapolation der Geraden zu erwartende O···O-Abstand in einem hypothetischen Ge₂O₂-Vierring (etwa 2,55 Å). In der Verbindung [(Me₃Si)₂N]₂GeO₂Ge[N(SiMe₃)₂] beträgt der O···O-Abstand demzufolge auch 2,48(1) Å [14], ist also wesentlich kleiner als in 3. Nur auf die M₂El₂-Vierringe bezogen, legt die Auftragung des El···El-Abstandes gegenüber dem Radius der Elemente El nahe, daß die Zunahme des El—El-Abstandes — gleichgültig, ob man die Zinn- oder die Germaniumverbindungen betrachtet — um denselben Faktor erfolgt. Der El—El-Abstand ist somit lediglich eine Funktion der Chalcogengröße. Analoge Ergebnisse werden aus der Auftragung des Abstandes M—El gegen den Radius des Chalcogens El erhalten. Auch die Abstände M—El vergrößern sich — unabhängig von dem Spiro-Atom — um den selben Faktor. Aus der Auftragung in Abbildung 5 ist auch zu erkennen, daß die Werte des (GeO)₃ Sechsringsystems mit den Punkten der Vierringsysteme auf einer Geraden liegen. Von den Bindungslängen Ge—O aus betrachtet, sollte sich das Sechsringsystem Ge₃O₃ nicht wesentlich von einem Vierringsystem unterscheiden (in [(Me₃Si)₂N]₂GeO₂Ge·[N(SiMe₃)₂]₂ beträgt der Ge—O-Abstand demzufolge auch 1,805(9) Å). Für die Bildung des Sechsrings sind somit außer den sterischen Wechselwirkungen der *tert*-Butyl-Liganden auch die intramolekulare Abstoßung der Sauerstoffatome verantwortlich.

Die aufgrund des kristallographischen Inversionszentrums zueinander parallelen SiN₂M-Vierringe in den Verbindungen 4, 5, 6, 9 und 10 befinden sich im Festkörper nicht, wie man vermuten könnte, in einer Ebene: sie sind ausnahmslos „versetzt“ zueinander angeordnet. Offenbar richten sich die *tert*-Butylgruppen an den beiden Ringen paarweise zueinander aus und beeinflussen dadurch auch die Lage der Ringe zueinander. In Abbildung 6 ist die „Versetzung“ als Abweichung der M—M Diagonalen von den Si—M Diagonalen (ausgezeichnete Linie) dargestellt. Die Winkel M—M—Si, die

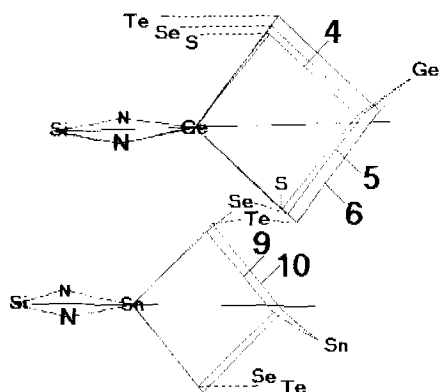


Abb. 6 Superposition der Germa- und Stannasilazan-Ringe (praktisch senkrecht zur Abbildungsebene) und Ausrichtung bzw. Größenvergleich der M_2E_2 -Ringe in **4**, **5** und **6** (oben) bzw. **9** und **10** (unten). Durch Si und Ge(Sn) ist in beiden Zeichnungen eine Gerade gezogen, um die Lage des Et_2M_2 -Ringes zum Silazan-Ring aufzuzeigen (vergleiche auch Text)

man als Maß für die Versetzung benutzen kann, betragen: $177,8^\circ$ (**4**), $177,1^\circ$ (**5**), $177,5^\circ$ (**6**), $177,0^\circ$ (**9**), $177,20^\circ$ (**10**).

Zusammenfassung

Die Carbenhomologen Bis(amino)germylen **1** und Bis(amino)stannylen **2** reagieren mit den Elementen S, Se, Te zu analogen Verbindungen. Man erhält jeweils einen Vierring, der alternierend von Elementen der IV. und VI. Hauptgruppe gebildet wird. Dieser M_2E_2 Vierring ändert seine Größe gleichmäßig mit der Zunahme des Metall- und des Chalkogenradius. Die Oxidation des Germylens **1** durch Me_3NO unter Freisetzung von Trimethylamin führt zur Bildung eines Ge_3O_3 -Sechsrings, wobei sowohl sterische als auch elektronische Gründe für diese Ausnahmestellung verantwortlich sein können.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 -Schutzgas in abgeschlossenen Glasapparaturen durchgeführt. Die 1H -NMR-Spektren sowie die Resonanzen der Kerne ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si wurden auf einem Gerät der Firma Bruker (AC 200/Aspect 3 000; 200 MHz) aufgenommen. Für die Massenspektren benutzten wir ein Finnigan MAT 90 (120 eV, CI, Reaktionsgas Methan). Die C-, H-, N-Analysen wurden vom mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, durchgeführt. Die Datensätze zur Strukturbestimmung wurden mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Siemens/Stoe, Darmstadt, Typ AED 2, erhalten und an einem Vax-Rechner von Digital Corporation, Boston, USA, unter Zuhilfenahme der Programme SHELXS 86 [22], SHELX 76 [23], SHELXTL-PLUS [24] ausgewertet. Die graphischen Darstellungen der Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programmes SCHAKAL [25] sowie mit dem in dem Programmpaket SHELXTL-PLUS enthaltenen Programm XP erstellt.

Umsetzung von $Me_2Si(NtBu)_2Ge$ mit Me_3NO , Darstellung von **3**

Zu einer auf $-72^\circ C$ gekühlten Lösung von 0,158 g ($2,1 \cdot 10^{-3}$ mol) Me_3NO in 25 ml Toluol werden 0,53 ml

($2 \cdot 10^{-3}$ mol) des Germylens **1** gelöst in 25 ml Toluol, innerhalb von 8 h zugetropft. Nach der Zugabe wird noch 10 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert und i. Vak. getrocknet. Umkristallisation aus 20 ml Toluol liefert 0,569 g (95% d. Th.) an **3** in Form farbloser, quaderförmiger Kristalle. Schmp.: $306^\circ C$; $C_{30}H_{72}Ge_3N_{12}O_3Si_3$; Molmasse ber.: 855,01 g/mol, gef. (kryoskopisch in Benzol): 867 g/mol; C 38,3 (ber. 42,1), H 7,8 (ber. 8,4), N 9,6 (ber. 9,8)%. 1H -NMR: 0,33 (s, 18H) Si—Me, 1,42 (s, 54H) NtBu; ^{13}C -NMR: 5,47 (Si—C), 35,41 (C—CH₃), 51,39 (C—CH₃), ^{15}N -NMR: $-292,78$, ^{29}Si -NMR: 0,36 ppm; Massenspektrum: m/e (rel. Intensität) 855(7) M^+

Umsetzung von $Me_2Si(NtBu)_2Ge$ mit elementarem Schwefel, Darstellung der Verbindung **4**

Zu einer Lösung von 0,064 g (0,002 mol) Schwefel in 25 ml Toluol werden 0,5 ml (0,002 mol) des Germylens **1**, gelöst in 25 ml Toluol, bei $-72^\circ C$ innerhalb 5 h zugetropft. Es bildet sich schon bei der Zugabe ein farbloses, mikrokristalliner Niederschlag. Man läßt noch weitere 12 h bei dieser Temperatur rühren. Nach Beendigung der Reaktion erwärmt man auf Raumtemperatur. Das Rohprodukt wird durch Dekantieren von der überstehenden Lösung getrennt. Umkristallisation aus 50 ml Toluol liefert 0,567 g (93%) von **4** in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle. Schmp.: $302^\circ C$. $C_{20}H_{48}Ge_2N_4S_2Si_2$ (Molmasse: 610,11); C 39,64 (ber. 39,37), H 7,89 (7,93), N 9,12 (9,18)%. 1H -NMR: 0,312 (s, 12H) Si—Me, 1,50 (s, 36H) NtBu; ^{13}C -NMR: 6,02 (Si—C), 34,21 (C—CH₃), 52,94 (C—CH₃); ^{15}N -NMR $-295,6$; ^{29}Si -NMR: 4,32; MS: m/e (rel. Intensität) 597 (43,3) $M^+ - CH_3$.

$[Me_2Si(NtBu)_2GeSe]_2$ (**5**)

In einem 100 ml Zweihalskolben werden 120 mg (1,52 mmol) graues Selenpulver eingewogen. Dazu gibt man 8,0 ml einer 0,20 M Lösung des Germylens **1** in Toluol und verdünnt das Reaktionsgemisch mit ca. 50 ml Toluol. Beim Erhitzen auf $60^\circ C$ löst sich das Selenpulver sehr rasch auf und man erhält eine klare, farblose Lösung. Diese Lösung wird heiß filtriert. Beim Erkalten bildet sich eine große Menge feiner, nadelförmiger Kristalle. Ausbeute: 470 mg (95,4%). Gut ausgebildete Einkristalle erhält man, indem man eine verdünnte Toluollösung der Verbindung im Temperaturbereich $60 - 30^\circ$ langsam abkühlt. Die Verbindung ist erstaunlich luft- und wasserunempfindlich und in allen Kohlenwasserstoffen weitgehend unlöslich. Schmp.: ab ca. $260^\circ C$ Zersetzung; $C_{20}H_{48}Ge_2N_4Se_2$ (Molmasse: 703,9); C 34,30 (ber. 34,13); H 6,73 (6,87); N 7,91 (7,96)%; 1H -NMR: 0,29 (s, 12H); 1,53 (s, 36H); ^{13}C -NMR: 6,4 (Si—CH₃), 34,0 (C—CH₃), 53,4 (C—CH₃) ppm.

Umsetzung von $Me_2Si(NtBu)_2Ge$ mit elementarem Tellur, Darstellung der Verbindung **6**

Zu einer Suspension von 0,254 g ($2 \cdot 10^{-3}$ mol) aus fein gepulvertem Tellur in 50 ml Toluol werden 0,5 ml ($2 \cdot 10^{-3}$ mol) des Germylens **1** pipettiert. Das Reaktionsgemisch wird 72 h bei $80^\circ C$ gerührt, wobei sich die Lösung dunkelrot verfärbt. Das Gemisch wird mit 20 ml Toluol verdünnt und bei $70^\circ C$ rasch filtriert. Nach Abkühlen und Einengen der tiefroten klaren Lösung erhält man 0,697 g (87% d. Th.) an **6** als rote, mikrokristalline Nadeln. Schmp.: $315^\circ C$. $C_{20}H_{48}Ge_2N_4Si_2Te_2$ (Molmasse: 801,18); C 30,56 (ber. 29,88), H 6,04 (6,04), N 7,12 (6,99),

Tc 33,58 (31,85)%. $^1\text{H-NMR}$: 0,26 (s, 12H) Si—Me, 1,58 (s, 36H)N^tBu; $^{13}\text{C-NMR}$: 7,21 (Si— $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 33,66 (C— $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 53,95 (C— $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); $^{15}\text{N-NMR}$: -297,7 ppm; $^{29}\text{Si-NMR}$: 4,50 ppm; $^{125}\text{Tc-NMR}$: 464,45 ppm; MS: m/e (rel. Intensität) 801 (3,37), M^+ .

[Me₂Si(NtBu)₂SnSe]₂ (9)

240 mg (3,04 mmol) schwarz-graues Selenpulver werden in 50 ml Toluol suspendiert. Dazu gibt man 5 ml einer 0,77 M Lösung des Stannylens **2** in Toluol. Beim Erhitzen der grün-schwarzen Suspension auf 80 °C löst sich das Selenpulver langsam auf und es bildet sich eine zitronengelbe Lösung. Man filtriert die Lösung heiß, um sie von überschüssigem Selenpulver zu trennen und läßt sie dann langsam (48 h) im Ölbad bei 50–30 °C abkühlen. Auf diese Weise erhält man 1,15 g (95,4%) gelber Nadeln. Diese sind sehr schlecht löslich. Schmp.: Zersetzung oberhalb 300 °C. C₂₀H₄₈N₄Se₂Si₂Sn₂ (Molmasse: 795,6); C 30,33 (ber. 30,17), H 6,04 (6,08), N 7,06 (7,03)%; $^1\text{H-NMR}$: 0,31 (s, 12H); 1,41 (s, 36H); $^{13}\text{C-NMR}$: 6,9 (Si— $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 35,5 (C— $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 53,6 (C— $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); MS (CI): Intensität in Klammern: 799 (8,2), 798 (7,3), 797 (9,6), 796 (7,8) = M^+ .

[Me₂Si(NtBu)₂SnTe]₂ (10)

0,175 g (1,40 mmol) schwarzes Tellur und 1,50 mmol des Stannylens **2** werden in 40 ml Toluol bei 80 °C zur Reaktion gebracht. Es tritt eine langsame Rotfärbung der Lösung ein. Nach 25 h wird das Reaktionsgemisch durch Filtrieren bei 60 °C von metallischem Tellur befreit. Aus der orange-roten Lösung fallen beim langsamen Abkühlen auf 30 °C 0,450 g (72%) roter Stäbchen an. Die Verbindung zersetzt sich an der Luft unter Schwarzfärbung; sie ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich. Schmp.: Zersetzung oberhalb 300 °C. C₂₀H₄₈N₄Si₂Sn₂Te₂ (Molmasse: 893,4); C 27,34 (ber. 26,89), H 5,41 (5,47), N 6,27 (6,14)%. $^1\text{H-NMR}$: 0,31 (s, 12H), 1,46 (s, 36H); $^{13}\text{C-NMR}$: 7,8 (Si— $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 35,2 (C— $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 54,1 (C— $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); MS (CI) (Intensität in Klammern): 886 (0,02), 887 (0,03), 888 (0,03), 889 (0,05), 890 (0,07), 891 (0,06), 892 (0,08), 893 (0,10), 894 (0,08), 895 (0,05), 896 (0,07) = M^+ .

Literatur

- [1] D. H. Harris, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1974**, 895
- [2] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Dalton. Trans. **1976**, 2268
- [3] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, Ph. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Chem. Soc., Dalton. Trans **1977**, 2004
- [4] M. Veith, M. Grosser, Z. Naturforsch. **37B** (1982) 1375
- [5] A. Meller, C.-P. Gräbe, Chem. Ber. **118** (1985) 2020
- [6] P. Jutz, A. Becker, H. G. Stammer, B. Neumann, Organometallics **10** (1991) 1647
- [7] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Salouki, M. Wagner, Angew. Chem. **104** (1992) 1489; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **31** (1992) 1485

- [8] P. J. Davidson, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1973**, 317
- [9] M. Veith, Angew. Chem. **87** (1975) 287; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **14** (1975) 263
- [10] W. P. Neumann, Chem. Rev. **91** (1991) 311
- [11] R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **10** (1992) 525
- [12] M. A. Edelman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Comm **8** (1990) 1116
- [13] M. Veith, O. Recktenwald, Z. anorg. allg. Chem. **459** (1979) 208
- [14] D. Ellis, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Dalton. Trans **1992**, 3397
- [15] S. Masamune, S. A. Batcheller, J. Park, W. M. Davis, J. Am. Chem. Soc. **111** (1989) 1888
- [16] P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, W. P. Leung, A. K. Rai, R. E. Taylor, Polyhedron **10** (1991) 1203
- [17] M. Veith, O. Recktenwald, E. Humpfer, Z. Naturforsch. **33b** (1978) 14
- [18] H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt, R. Zimmer, Angew. Chem. **89** (1977) 556; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16** (1977) 547
- [19] A. Blecher, M. Dräger, Angew. Chem. **91** (1979) 740; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **18** (1979) 677
- [20] M. Veith, S. Becker, V. Huch, Angew. Chem. **101** (1989) 1287; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **28** (1989) 1237
- [21] Weitere Informationen zu den Kristallstrukturuntersuchungen sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbh, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58245, der Autoren und des Zeitschriftenzitates erfragt werden.
- [22] G. M. Sheldrick, Crystallographic Computing; G. M. Sheldrick, C. Kruger, R. Goddard (Herausgeber); Oxford University Press; London **Vol. 3** (1985) 175
- [23] G. M. Sheldrick: The SHELX Program, Computing in Crystallography; H. Schenk, R. Oltof-Hazenkamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi (Herausgeber); Delft University Press, Delft, Niederlande 1978, S. 34
- [24] SHELXTL-PLUS (G. M. Sheldrick, A Program for Crystal Structure Determination, Version 4.0 1989, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison WI)
- [25] SCHAKAL 88B/V16: E. Keller, Kristallographisches Institut der Universität, Hebelstraße 25, D-79098 Freiburg i. Br.

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. M. Veith
 Institut für Anorganische Chemie
 der Universität des Saarlandes
 Am Stadtwald
 D-66123 Saarbrücken