

Cyclische Diazastannylene. XXXII¹⁾Zur Synthese und Reaktivität difunktionalisierter Cyclosilagermadiazane —
Bildung von Digermanen

M. Veith und E. Werle

Saarbrücken, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1991.

Inhaltsübersicht. Das cyclische Bisaminostannylene $\text{Me}_2\text{Si}(\text{t-BuN})_2\text{Sn}$ **1** reagiert mit Germaniumtetrahalogeniden GeX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zu den Bisaminodihalogengermanen **2a**, **2b** und **2c**. Die Halogenatome der Verbindungen **2** können durch Alkyl- und Amino- sowie Pseudohalogengruppen ersetzt werden: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{t-BuN})_2\text{GeXY}$ ($\text{X} = \text{Y} = \text{N}_3$ **3**; $\text{X} = \text{Br}, \text{Y} = \text{Me}$ **4**, $\text{Y} = \text{t-Bu}$ **6**, $\text{Y} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ **8a**, $\text{Y} = \text{NEt}_2$ **9**; $\text{X} = \text{Me}, \text{Y} = \text{N}_3$ **5a**, $\text{Y} = \text{CN}$ **5b**; $\text{X} = \text{N}_3, \text{Y} = \text{t-Bu}$ **7**, $\text{Y} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ **10**; $\text{X} = \text{I}, \text{Y} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ **8b**). Durch Reduktion der

Verbindungen **2b** und **4** mit Natriumnaphthalid erhält man die Digermane $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{t-BuN})_2\text{GeR})_2$ (mit $\text{R} = \text{Br}$ **11**, $\text{R} = \text{Me}$ **12**). Die Verbindung **8b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit $Z = 8$ und $a = 16,205(8)$, $b = 19,854(9)$, $c = 17,537(9)$ Å, $\beta = 107,50(9)^\circ$ und die Verbindung **11** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit $Z = 2$ und den Gitterkonstanten $a = 8,921(4)$, $b = 11,091(5)$, $c = 17,590(8)$ Å, $\alpha = 80,5(1)$, $\beta = 89,2(1)$, $\gamma = 71,4(1)^\circ$.

Cyclic Diazastannylenes. XXXII

On the Synthesis and Reactivity of Difunctional Cyclosilagermadiazanes —
Formation of Digermanes

Abstract. The cyclic bisaminostannylene $\text{Me}_2\text{Si}(\text{t-BuN})_2\text{Sn}$ **1** reacts with tetrahalides of germanium GeX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) forming the bisaminodihalogengermanes **2a**, **2b** and **2c**. The halogen atoms of the compounds **2** may be substituted by alkyl-, amino- and pseudohalide groups: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{t-BuN})_2\text{GeXY}$ ($\text{X} = \text{Y} = \text{N}_3$ **3**; $\text{X} = \text{Br}, \text{Y} = \text{Me}$ **4**, $\text{Y} = \text{t-Bu}$ **6**, $\text{Y} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ **8a**, $\text{Y} = \text{NEt}_2$ **9**; $\text{X} = \text{Me}, \text{Y} = \text{N}_3$ **5a**, $\text{Y} = \text{CN}$ **5b**; $\text{X} = \text{N}_3, \text{Y} = \text{t-Bu}$ **7**, $\text{Y} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ **10**; $\text{X} = \text{I}, \text{Y} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ **8b**). Reduction of the compounds **2b** and **4** with sodium naphthalide generates the digermanes $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{t-BuN})_2\text{GeR})_2$ (with $\text{R} = \text{Br}$ **11**, $\text{R} = \text{Me}$ **12**). Compound **8b** crystallizes in the

monoclinic space group $\text{P}2_1/\text{c}$ with $Z = 8$ and lattice constants $a = 16.205(8)$, $b = 19.854(9)$, $c = 17.537(9)$ Å, $\beta = 107.50(9)^\circ$. Compound **11** crystallizes in the triclinic space group $\text{P}\bar{1}$ with $Z = 2$ and lattice constants $a = 8.921(4)$, $b = 11.091(5)$, $c = 17.590(8)$ Å, $\alpha = 80.5(1)$, $\beta = 89.2(1)$, $\gamma = 71.4(1)^\circ$.

Key words: 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-4-X-4-Y-1,3,2,4-diazasilagermetidines ($\text{X}, \text{Y} = \text{halide}, \text{pseudohalide}, \text{alkyl or amino substituent}$); syntheses; reduction; ¹H-NMR; X-ray structure analyses

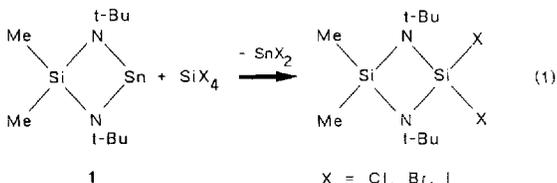
Wie wir zeigen konnten, kann man durch Umsetzung des cyclischen Diazastannylen **1** [1] mit Siliciumtetrahalogeniden difunktionalisierte Cyclo-disilazane darstellen

(Gl. (1)), deren Halogenidatome z. B. durch Azidgruppen ersetzt werden können [2].

Es schien naheliegend, dieses Syntheseprinzip auch auf Germaniumtetrahalogenide anzuwenden, um somit zu entsprechenden difunktionalisierten Cyclosilagermadiazanen zu gelangen [3]. Das Reaktionsverhalten der am Germanium verbleibenden Halogenide gegenüber Nucleophilen

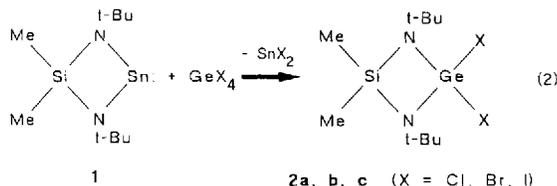
¹⁾ Cyclische Diazastannylene, XXXI.: M. Veith, L. Stahl u. V. Huch, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1990, 359.

und dem Reduktionsmittel Natrium-Naphthalid sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Bei letzterer Umsetzung interessierte uns die Frage, ob die Reduktion des Bisaminodihalogengermans hin zum Diazagermylen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{t-BuN})_2\text{Ge}$ [4] abläuft oder auf einer anderen Oxidationsstufe stehen bleibt.



Umsetzung von **1** mit Germaniumtetrahalogenid

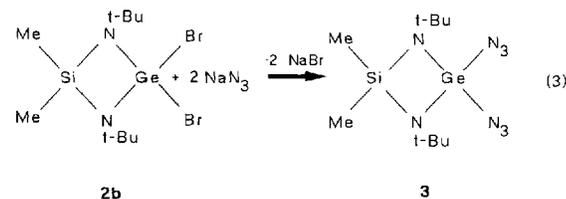
Die Germaniumtetrahalogenide GeX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) setzen sich mit dem Bisaminostannylen **1** in Benzol nahezu quantitativ zu den Bisaminodihalogengermanen **2a–c** um (Gl. (2)).



Die Verbindungen **2** sind im Hochvakuum flüchtig und können durch Sublimation vom ausgefallenen Zinn(II)-halogenid abgetrennt werden. In Benzol liegen sie monomer vor (kryoskopische Molmassenbestimmung) und sind in polaren sowie unpolaren organischen Lösungsmitteln gut löslich. Wie erwartet bestehen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2a–c** aus zwei Resonanzsignalen, von denen das Me_2Si -Signal lagekonstant ist, während das Signal für die tert-Butylgruppen einen Gang in Abhängigkeit des Halogenatoms am Germaniumatom aufweist (s. exp. Teil).

Substitutionsreaktionen an den Verbindungen **2**

Die Darstellung von Germanium(IV)-aziden aus Germanium(IV)-halogenid und Natriumazid in polaren Lösungsmitteln ist in der Literatur bereits mehrfach beschrieben worden [5], [6]. Das Dibromgerman **2b** reagiert mit Natriumazid in Pyridin quantitativ zum Diazidobisaminogerman **3** (Gl. (3)).



Die Verbindung **3** stellt eine Flüssigkeit dar, die über Destillation im Hochvakuum unzersetzt gewonnen werden kann. Aus Sicherheitsgründen sollten jedoch nur kleine

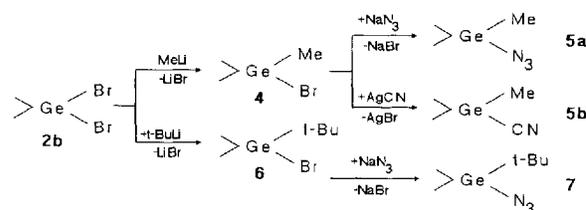
Mengen unter geeigneten Schutzmaßnahmen gehandhabt werden.

Wie in Schema (1) und (2) zusammengestellt, ist es möglich, auch nur einen Halogenidsubstituenten der Verbindung **2b** oder **2c** gezielt durch einen Alkyl- bzw. einen Aminosubstituenten zu ersetzen. Man erhält so die Verbindungen **4**, **6**, **8** und **9**. Das verbleibende Halogenid kann mit AgCN bzw. NaN_3 durch das jeweilige Pseudohalogenid ausgetauscht werden (Verbindungen **5**, **7** und **10**).

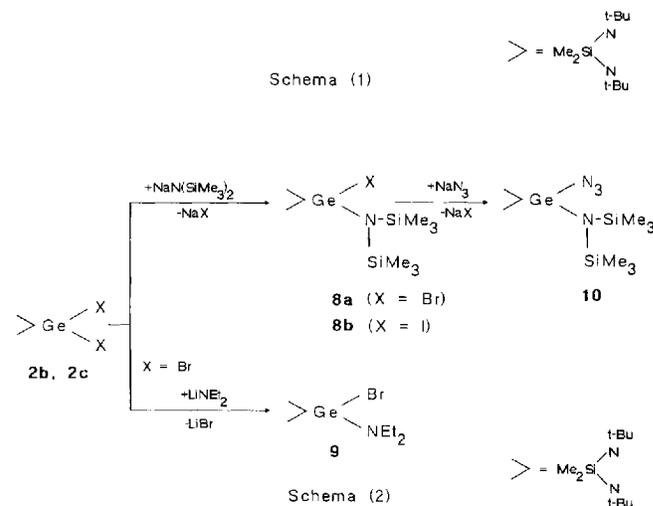
Die Reaktionen verlaufen ohne Nebenreaktionen mit guten Ausbeuten. Bis auf die Produkte **4**, **5a** und **9** können alle Verbindungen **5b–10** durch Sublimation als Feststoffe isoliert werden. Die methylierten Bisaminogermane **4**, **5a** und **9** erhält man als farblose Flüssigkeiten durch Destillation im Hochvakuum. Alle Produkte sind durch $^1\text{H-NMR}$, IR, Elementaranalyse sowie physikalische Konstanten eindeutig charakterisiert. Entsprechend der asymmetrischen Umgebung um die Germaniumatome in **4–10** zeigen die beiden Methylgruppen an den Siliciumatomen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen.

Reduktion der Verbindungen **2b** und **4**

Die Verbindungen **2b** und **4** wurden auf ihr Reaktionsverhalten gegenüber Natrium-Naphthalid untersucht, das als Reduktionsmittel bereits erfolgreich zur Reduktion von Germanium(IV)-Halogeniden verwendet wurde [7]–[9]. In äquimolarem Verhältnis eingesetzt, reagieren die Verbindungen **2b** und **4** mit Natrium-Naphthalid bei -78°C in THF zu den entsprechenden Germanium(III)-

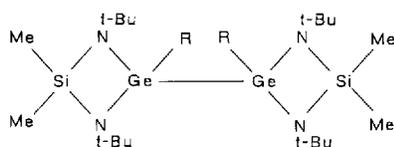
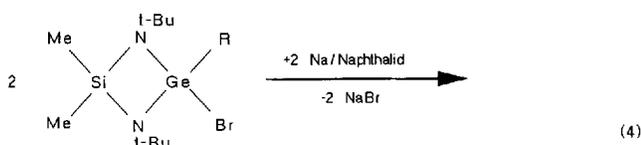


Schema (1)



Schema (2)

Verbindungen **11** und **12** (Gl. (4)).



2b (R = Br)

11 (R = Br)

4 (R = Me)

12 (R = Me)

Die Digermane **11** und **12** lassen sich nach Kristallisation einfach isolieren und werden durch Spektren, Elementaranalysen und physikalische Konstanten charakterisiert. Wie bei **4**–**10** so erscheinen auch in **11** und **12** die beiden Methylgruppen am Silicium als getrennte Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, was durch die asymmetrische Koordination an den Germaniumatomen bewirkt wird. An Einkristallen der Verbindung **11** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (siehe folgendes Kapitel), die das Vorliegen einer Ge—Ge-Bindung bestä-

tigte. Setzt man zu **11** weiteres Natrium-Naphthalid zu, so erhält man ein unübersichtliches und nicht auftrennbares Substanzgemisch, das nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jedoch keine Bis(amino)germylen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{t-BuN})_2\text{Ge}$ enthält.

Struktur des Germans **8b** und des Digermans **11**

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung an **8b** und **11** zusammengestellt. Die Kristalle der beiden Verbindungen werden aus Molekülen aufgebaut, die untereinander über van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Die Struktur der Verbindung **8b** weist insofern eine Besonderheit auf, als zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle vorliegen. Als Ausschnitte aus den Kristallstrukturen sind in Abb. 1 und 2 eines der symmetrieunabhängigen Moleküle **8b** sowie das Digerman **11** wiedergegeben. Die wichtigsten Abstände und Winkel von **8b** bzw. **11** sind in den Tab. 2 und 3 zusammengestellt (die Listen der Atomkoordinaten befinden sich im experimentellen Teil [10]).

Bei genauerer Betrachtung der Abbildungen 1 und 2 fällt auf, daß beide Moleküle nur in geringem Maße von höheren Punktsymmetrien abweichen. So enthält **8b** eine Pseudospiegelebene, auf der die NSi_2 -Gruppe, Ge, I und

Tabelle 1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **8b** und **11**

	8b	11
Formel	$\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{GeIN}_3\text{Si}_3$	$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{Ge}_2\text{N}_4\text{Si}_2$
Molmasse	560,3 g/mol	705,8 g/mol
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{c}$	$\text{P}\bar{1}$
Gitterparameter		
[Å] bzw. [°]	a 16,205(8)	8,921(4)
	b 19,854(9)	11,091(4)
	c 17,537(9)	17,590(8)
	α 90,0	80,5(1)
	β 107,50(9)	89,2(1)
	γ 90,0	71,4(1)
Zellvolumen	$5381,2 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$1625,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl d. Formeleinheiten	8	2
Dichte D_x	0,951 g/cm 3	1,442 g/cm 3
Absorptionskoeffizient μ (MoK α)	23,16 cm $^{-1}$	43,01 cm $^{-1}$
Diffraktometer		Siemens AED 2
Max. u. min. 2θ Werte		$3^\circ < 2\theta < 45^\circ$
Zahl d. unabh. Reflexe	6257	3045
Zahl d. beob. Reflexe	4777	2484
σ -Grenze	3σ	3σ
Strukturlösung		Patterson-Methode
Lage d. H-Atome (berechnet)		ideale Position berechnet mit C—H = 108 pm
Zahl d. Parameter	379	240
R-Werte R	0,056	0,0551
R_w	0,052	0,0558
Gewichtsschema ^{a)}		
k_1	0,7110	0,8695
k_2	0,008597	0,003023

^{a)} $w = k_1/(\sigma_1^2 + k_2 \cdot F^2)$

die C_2Si -Gruppe zu liegen kommen, während **11** eine pseudozweizählige Achse besitzt, die durch die Mitte des Moleküls senkrecht zur $Ge1-Ge2$ -Achse verläuft. Diese Verhältnisse spiegeln sich – wie man sich leicht anhand der Bindungsparameter der Tab. 2 und 3 überzeugen kann – auch in den entsprechenden Abständen und Winkeln wider. Die gefundenen Konformationen der beiden Moleküle sind durch die sterischen Wechselwirkungen der Substituenten am Germanium erklärbar: Genau so wie die äquiplanare Ausrichtung der Hexamethyldisilazylgruppe (Winkelsumme um $N1$ bzw. $N6 = 359,9$ bzw. $360,0^\circ$) zur $GeSi$ -Ebene in **8b** durch das Ausweichen der Trimethylsilylgruppen vor den *tert*-Butylgruppen zustande kommt, ist die „staggered“ Anordnung der Substituenten am Germanium (die Bromatome stehen „gauche“) in Bezug auf die $Ge-Ge$ -Achse in **11** ($Br1-Ge1-Ge2-Br2 = 60,6^\circ$) durch Ausweichen der *tert*-Butylgruppen bedingt.

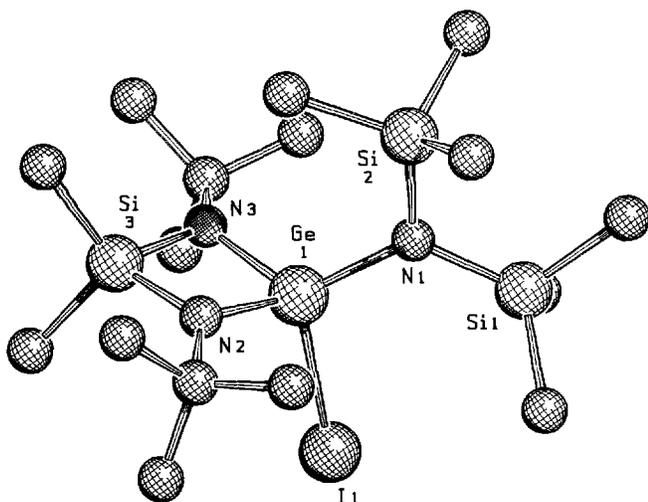


Abb. 1 Molekül **8b**

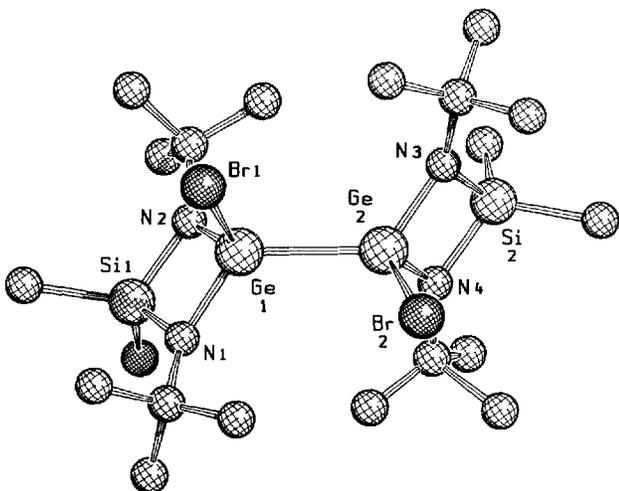


Abb. 2 Molekül des Digermans **11**

Die Verbindung **8b** enthält vierwertiges Germanium, das verzerrt tetraedrisch von drei Stickstoff- und einem Iodatome koordiniert ist. Das Germaniumatom ist gleichzeitig Bestandteil des weitgehend planaren GeN_2Si -Vier-ringes. Die Abstände des Germaniums zum exocyclischen Stickstoffatom unterscheiden sich kaum von denjenigen zu dem endocyclischen („exo“, „endo“ in Molekül 1: $0,002 \text{ \AA}$; in Molekül 2: $-0,001 \text{ \AA}$) und liegen im erwarteten Bereich [$11^{a,b}$]. Die $Ge-I$ -Bindung mit einem mittleren Abstand von $2,572(1)$ ist anderen Germaiiodiden vergleichbar [12]. Die bereits angesprochene Konformation des Moleküls ist nicht nur auf den Festkörper – der zwei völlig gleichartige Konformere in der asymmetrischen Einheit besitzt – beschränkt, sondern liegt bei Raumtemperatur auch in Benzollösung vor. Das 1H -NMR-Spektrum von **8b** zeigt jeweils zwei Signale für die Dimethylsilylgruppe und die Hexamethyldisilazylgruppe und legt nahe, daß keine oder nur eine stark gehinderte Rotation um die exocyclische $Ge-N$ -Bindung erfolgt.

Das Digerman **11** besteht aus zwei GeN_2Si -Vierringen, die über eine $Ge-Ge$ -Bindung verknüpft sind; jedes Germaniumatom besitzt in verzerrt tetraedrischer Umgebung (Tabelle 3) noch eine Bindung zu einem Bromatom. Trotz unterschiedlicher Substitution ist die $Ge-Ge$ -Bindung in **11** vergleichbar mit den mittleren Bindungen im Pentagerman Ge_5H_{12} , die ebenfalls $2,47 \text{ \AA}$ betragen [13]. Auch die $Ge-Br$ -Bindungen liegen im bekannten Bereich [14]. Die GeN_2Si -Vierringe sind weitgehend planar (Winkelsummen an den N-Atomen: $358,3-359,9^\circ$). Die relativ kleinen $Br-Ge-Ge$ -Winkel werden durch entsprechend größere $N-Ge-Ge$ -Winkel ausgeglichen, ein Effekt, der der sterischen Beanspruchung der Vierringe (*tert*-Butylgruppen) Rechnung trägt.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen werden unter N_2 -Schutzgas in abgeschlossenen Glasapparaturen ausgeführt. Die 1H -NMR-Spektren erhielten wir auf einem 80 MHz-Gerät der Firma Bruker (Wp 80/Aspect 2000; 80 MHz). Die Infrarotspektren wurden auf einem Gerät der Firma Perkin-Elmer (Spektrophotometer 883) aufgenommen (in CCl_4 , Lösungsmittel mittels Spektrensustraktion kompensiert; nur die stärksten Banden sind angegeben). Die C-, H- und N-Analysen wurden vom mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, durchgeführt. Die aus den Röntgenstrukturbestimmungen erhaltenen Atomkoordinaten von **8b** und **11** sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt.

1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-4,4-dihalogen-1,3,2,4-diazasilagermetidin 2. $2,46 \text{ g } 1$ (8 mmol) in 10 ml Benzol werden zu der äquimolaren Menge Germaniumtetrahalogenid GeX_4 in 20 ml Benzol getropft. Das Reaktionsgemisch wird refluxiert (4d für $X = Cl$, 2d für $X = Br$, 1h für $X = I$) und vom ausgefallenen Zinn(II)halogenid abfiltriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels kann das jeweilige Produkt durch Sublimation im Hochvakuum isoliert werden. Man erhält an **2a** $2,26 \text{ g}$ ($6,5 \text{ mmol} = 82\%$), an **2b** $2,7 \text{ g}$ ($6,25 \text{ mmol} = 77\%$) und an **2c** $3,85 \text{ g}$ ($7,3 \text{ mmol} = 91\%$).

Tabelle 2 Die wichtigsten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der beiden in der asymmetrischen Einheit befindlichen Moleküle von **8b**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte

Bindungslängen [Å]			
Ge(1)—I(1)	2,572(1)	C(5)—N(2)	1,48(1)
		C(1)—N(3)	1,49(1)
N(1)—Ge(1)	1,845(8)		
N(2)—Ge(1)	1,840(8)	Ge(2)—I(2)	2,571(1)
N(3)—Ge(1)	1,846(8)		
		N(4)—Ge(2)	1,835(9)
N(1)—Si(1)	1,765(9)	N(5)—Ge(2)	1,847(8)
C(11)—Si(1)	1,87(1)	N(6)—Ge(2)	1,840(8)
C(12)—Si(1)	1,87(2)		
C(13)—Si(1)	1,88(2)	N(6)—Si(4)	1,761(9)
		C(30)—Si(4)	1,86(2)
N(1)—Si(2)	1,748(9)	C(31)—Si(4)	1,89(2)
C(14)—Si(2)	1,86(1)	C(32)—Si(4)	1,87(1)
C(15)—Si(2)	1,88(2)		
C(16)—Si(2)	1,88(1)	N(6)—Si(5)	1,752(9)
		C(27)—Si(5)	1,89(2)
N(2)—Si(3)	1,748(9)	C(28)—Si(5)	1,89(1)
N(3)—Si(3)	1,734(9)	C(29)—Si(5)	1,88(1)
C(9)—Si(3)	1,87(1)		
C(10)—Si(3)	1,86(1)	N(4)—Si(6)	1,75(1)
		N(5)—Si(6)	1,74(1)
		C(25)—Si(6)	1,87(2)
		C(26)—Si(6)	1,87(2)
		C(17)—N(4)	1,48(2)
		C(21)—N(5)	1,46(2)

nichtbindende intramolekulare Abstände

I(1)···C(11)	3,67(2)
I(1)···C(13)	3,71(2)
I(1)···C(4)	4,05(2)
I(1)···C(5)	4,21(3)
I(1)···C(6)	4,21(3)
I(2)···C(30)	3,74(2)
I(2)···C(32)	3,78(2)
I(2)···C(17)	4,24(2)
I(2)···C(18)	4,09(2)
I(2)···C(19)	4,35(2)

intermolekulare Abstände

C(3)···C(30)	4,39(5)
C(3)···C(32)	3,72(6)

Me₂Si(t-BuN)₂GeCl₂ **2a**; Schmp.: 36 °C; Sublp.: 40 °C/10⁻² Torr; C₁₀H₂₄Cl₂GeN₂Si (343,7 g/mol); C 35,06 (ber. 34,92); H 7,01 (7,03); N 8,12 (8,15); Cl 19,45 (20,61)%. ¹H-NMR (C₆H₆): 0,24 ppm (6H, s, Si—CH₃); 1,19 ppm (18H, s, t-BuN). IR (cm⁻¹): 2963 (vs), 2926 (m), 2897 (m), 1469 (m), 1362 (s), 1211 (vs, b), 865 (s), 819 (s).

Me₂Si(t-BuN)₂GeBr₂ **2b**: Schmp.: 63 °C; Sublp.: 60 °C/10⁻² Torr; C₁₀H₂₄Br₂GeN₂Si (432,7 g/mol); C 27,98 (ber. 27,72); H 5,68 (5,58); N 6,47 (6,47)%. ¹H-NMR (C₆H₆): 0,24 ppm (6H, s, Si—CH₃); 1,22 ppm (18H, s, t-BuN). IR (cm⁻¹): 2964 (vs), 2925 (m), 1210 (vs), 864 (s), 819 (b).

Me₂Si(t-BuN)₂GeI₂ **2c**; Schmp.: 82 °C; Sublp.: 90 °C/10⁻² Torr; C₁₀H₂₄GeI₂N₂Si (526,8 g/mol); C 23,05

(ber. 22,80); H 4,22 (4,59); N 5,35 (5,32)%. ¹H-NMR (C₆H₆): 0,24 ppm (6H, s, Si—CH₃); 1,25 ppm (18H, s, t-BuN). IR (cm⁻¹): 2962 (vs), 2922 (m), 1400 (w), 1388 (m), 1360 (s), 1207 (vs), 861 (vs), 816 (m).

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4,4-diazo-1,3,2,4-diazasilagermetidin 3. Zu einer Lösung von 2,40 g **2b** (5,5 mmol) in 50 ml Pyridin gibt man 0,86 g NaN₃ (13,2 mmol, 20% Überschub) und rührt 12 h bei RT. Nach Abfiltrieren kondensiert man das Lösungsmittel ab und destilliert das zurückbleibende Öl. Mit einer Ausbeute von 1,76 g (4,95 mmol = 90%) erhält man das Produkt **3** als eine farblose Flüssigkeit.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bindungswinkel [°]

N(1)—Ge(1)—I(1)	110,6(3)	N(4)—Ge(2)—I(2)	108,6(3)
N(2)—Ge(1)—I(1)	108,1(3)	N(5)—Ge(2)—I(2)	108,8(3)
N(2)—Ge(1)—N(1)	122,0(4)	N(5)—Ge(2)—N(4)	83,3(4)
N(3)—Ge(1)—I(1)	109,3(3)	N(6)—Ge(2)—I(2)	110,8(3)
N(3)—Ge(1)—N(1)	120,8(4)	N(6)—Ge(2)—N(4)	121,0(4)
N(3)—Ge(1)—N(2)	83,0(4)	N(6)—Ge(2)—N(5)	121,3(4)
C(11)—Si(1)—N(1)	112,1(6)	C(30)—Si(4)—N(6)	112,1(6)
C(12)—Si(1)—N(1)	111,2(7)	C(31)—Si(4)—N(6)	111,5(6)
C(12)—Si(1)—C(11)	103,8(7)	C(31)—Si(4)—C(30)	103,7(7)
C(13)—Si(1)—N(1)	112,1(6)	C(32)—Si(4)—N(6)	110,2(6)
C(13)—Si(1)—C(11)	112,7(7)	C(32)—Si(4)—C(30)	114,3(7)
C(13)—Si(1)—C(12)	104,3(8)	C(32)—Si(4)—C(31)	104,5(7)
C(14)—Si(2)—N(1)	114,0(5)	C(27)—Si(5)—N(6)	114,3(5)
C(15)—Si(2)—N(1)	110,1(6)	C(28)—Si(5)—N(6)	110,2(5)
C(15)—Si(2)—C(14)	106,1(7)	C(28)—Si(5)—C(27)	105,5(6)
C(16)—Si(2)—N(1)	111,3(6)	C(29)—Si(5)—N(6)	109,3(5)
C(16)—Si(2)—C(14)	105,0(7)	C(29)—Si(5)—C(27)	105,6(6)
C(16)—Si(2)—C(15)	110,0(7)	C(29)—Si(5)—C(28)	111,8(6)
N(3)—Si(3)—N(2)	89,1(4)	N(5)—Si(6)—N(4)	89,0(4)
C(9)—Si(3)—N(2)	113,8(5)	C(25)—Si(6)—N(4)	115,6(6)
C(9)—Si(3)—N(3)	114,1(5)	C(25)—Si(6)—N(5)	115,0(6)
C(10)—Si(3)—N(2)	116,0(6)	C(26)—Si(6)—N(4)	113,9(6)
C(10)—Si(3)—N(3)	115,6(6)	C(26)—Si(6)—N(5)	113,3(6)
C(10)—Si(3)—C(9)	107,7(6)	C(26)—Si(6)—C(25)	109,0(7)
Si(1)—N(1)—Ge(1)	120,4(5)	Si(6)—N(4)—Ge(2)	93,3(5)
Si(2)—N(1)—Ge(1)	118,7(5)	C(17)—N(4)—Si(6)	133,0(8)
Si(2)—N(1)—Si(1)	120,8(5)	C(17)—N(4)—Ge(2)	131,3(8)
Si(3)—N(2)—Ge(1)	93,3(4)	Si(6)—N(5)—Ge(2)	93,1(4)
C(5)—N(2)—Si(3)	133,0(7)	C(21)—N(5)—Si(6)	133,7(8)
C(5)—N(2)—Ge(1)	131,0(8)	C(21)—N(5)—Ge(2)	131,3(8)
Si(3)—N(3)—Ge(1)	93,5(4)	Si(4)—N(6)—Ge(2)	122,4(5)
C(1)—N(3)—Si(3)	133,5(7)	Si(5)—N(6)—Ge(2)	118,2(5)
C(1)—N(3)—Ge(1)	130,9(7)	Si(5)—N(6)—Si(4)	119,4(5)

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{t-BuN})_2\text{Ge}(\text{N}_3)_2$ **3**; Sdp. $86^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr; $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{GeN}_8\text{Si}$ (357,03 g/mol); C 33,76 (ber. 33,64); H 6,72 (6,77); N 31,33 (31,38)%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): 0,21 ppm (6H, s, Si—CH₃); 1,07 ppm (18H, s, t-BuN). IR (cm^{-1}): 2963 (vs), 2865 (m), 2108 (vs, sh), 1368 (s), 1256 (s).

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4-brom-4-methyl-diazasilagermetidin 4. 216 mg **2b** (0,5 mmol) werden in 20 ml Diethylether gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man die äquimolare Menge an Methyllithium (1,54 n in Diethylether) in 10 ml Ether. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Lösungsmittel durch Abdampfen im Vakuum. Den Rückstand nimmt man in n-Hexan auf, filtriert und engt bis zur Trockne ein. Durch Sublimation erhält man das Produkt **4** mit einer Ausbeute von 172 mg (0,46 mmol = 94%).

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{t-BuN})_2\text{Ge}(\text{Br})\text{Me}$ **4**. Schmp.: 138°C ; Sublp.: $54^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr; $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{BrGeN}_2\text{Si}$ (367,39 g/mol); C 35,73 (ber. 35,91); H 7,40 (7,39); N 7,63 (7,61)%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): 0,27 ppm (3H, s, Si—CH₃); 0,38 ppm (3H, s, Si—CH₃); 1,05 ppm (3H, s, Ge—CH₃); 1,18 ppm (18H, s, t-BuN). IR (cm^{-1}): 2958 (s), 2929 (s), 2852 (m), 1460 (m), 1387 (w), 1257 (m), 1062 (m), 976 (m), 866 (m).

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4-azido-4-methyl-1,3,2,4-diazasilagermetidin 5a. 1,884 g der Verbindung **4** (5,13 mmol) und 400 mg NaN_3 werden 12 h in 10 ml Pyridin bei RT gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird mit 15 ml Hexan versetzt und abfiltriert. Nach Abdampfen des Hexan erhält man das Produkt **5a** durch Destillation im Hochvakuum. Ausbeute: 1,115 g (3,48 mmol = 68%).

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{t-BuN})_2\text{Ge}(\text{Me})\text{N}_3$ **5a**: Sdp.: $80^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr; $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{GeN}_3\text{Si}$ (330,04 g/mol); C 39,93 (ber. 40,04); H 8,07 (8,25); N 21,06 (21,21)%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): 0,28 ppm (3H, s, Si—CH₃); 0,46 ppm (3H, s, Si—CH₃); 0,57 ppm (3H, s, Ge—CH₃); 1,12 ppm (18H, s, t-BuN).

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4-cyano-4-methyl-1,3,2,4-diazasilagermetidin 5b. 358 mg des Bromgermans **4** (0,975 mmol) und 150 mg AgCN (1,12 mmol, 9% Überschuß) werden 18 h in Pyridin refluxiert. Nach Abfiltrieren und Abdampfen des Lösungsmittels erhält man das Produkt **5b** durch Sublimation als farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 207 mg (0,66 mmol = 68%).

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{t-BuN})_2\text{Ge}(\text{Me})\text{CN}$ **5b**: Schmp.: 74°C ; Sublp.: $46^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr; $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{GeN}_3\text{Si}$ (314,07 g/mol); C 46,80 (ber. 45,09); H 8,51 (8,66); N 13,39 (13,38)%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6):

Tabelle 3 Die wichtigsten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Moleküls **11** (vgl. auch Tabelle 2)

Bindungslängen [Å]

Ge(1)—Br(1)	2,337(1)	Ge(2)—Br(2)	2,344(1)
Ge(2)—Ge(1)	2,471(2)	Si(1)···Ge(1)	2,604(3)
N(1)—Ge(1)	1,841(7)	N(2)—Ge(1)	1,817(8)
Si(2)···Ge(2)	2,602(3)	N(3)—Ge(2)	1,820(8)
N(4)—Ge(2)	1,813(7)	N(1)—Si(1)	1,729(9)
N(2)—Si(1)	1,733(9)	C(9)—Si(1)	1,86(1)
C(10)—Si(1)	1,81(1)	N(3)—Si(2)	1,731(8)
N(4)—Si(2)	1,753(8)	C(19)—Si(2)	1,83(1)
C(20)—Si(2)	1,83(2)	C(1)—N(1)	1,48(1)
C(5)—N(2)	1,46(1)	C(11)—N(3)	1,48(1)
C(15)—N(4)	1,45(1)		

Bindungswinkel [°]

Ge(2)—Ge(1)—Br(1)	105,4(1)	Si(1)···Ge(1)—Br(1)	119,1(1)
Si(1)···Ge(1)—Ge(2)	135,4(1)	N(1)—Ge(1)—Br(1)	111,2(2)
N(1)—Ge(1)—Ge(2)	123,5(3)	N(2)—Ge(1)—Ge(2)	117,9(3)
N(2)—Ge(1)—Br(1)	115,2(3)	N(2)—Ge(1)—N(1)	83,0(4)
Ge(1)—Ge(2)—Br(2)	105,5(1)	Si(2)···Ge(2)—Br(2)	117,9(1)
Si(2)···Ge(2)—Ge(1)	136,6(1)	N(3)—Ge(2)—Br(2)	110,7(3)
N(3)—Ge(2)—Ge(1)	124,5(3)	N(4)—Ge(2)—Ge(1)	118,4(3)
N(4)—Ge(2)—Br(2)	113,1(3)	N(4)—Ge(2)—N(3)	83,7(3)
N(2)—Si(1)—N(1)	88,8(4)	C(9)—Si(1)—N(2)	114,0(6)
C(9)—Si(1)—N(1)	114,3(5)	C(10)—Si(1)—N(1)	115,6(6)
C(10)—Si(1)—N(2)	115,6(6)	C(10)—Si(1)—C(9)	107,8(7)
N(4)—Si(2)—N(3)	88,2(4)	C(19)—Si(2)—N(4)	115,8(6)
C(19)—Si(2)—N(3)	116,0(6)	C(20)—Si(2)—N(3)	114,2(5)
C(20)—Si(2)—N(4)	115,2(6)	C(20)—Si(2)—C(19)	106,9(7)
Si(1)—N(1)—Ge(1)	93,6(4)	C(1)—N(1)—Ge(1)	130,7(7)
C(1)—N(1)—Si(1)	132,7(7)	Si(1)—N(2)—Ge(1)	94,3(4)
C(5)—N(2)—Ge(1)	131,1(8)	C(5)—N(2)—Si(1)	133,5(8)
Si(2)—N(3)—Ge(2)	94,2(4)	C(11)—N(3)—Ge(2)	131,4(7)
C(11)—N(3)—Si(2)	132,2(7)	Si(2)—N(4)—Ge(2)	93,7(3)
C(15)—N(4)—Ge(2)	131,6(6)	C(15)—N(4)—Si(2)	134,5(7)

0,21 ppm (3 H, s, Si—CH₃); 0,32 ppm (3 H, s, Si—CH₃); 0,57 ppm (3 H, s, Ge—CH₃); 1,07 ppm (18 H, s, t-BuN). IR (cm⁻¹): 2962 (s), 2924 (s), 2862 (m), 2174 (m), 1460 (m), 1387 (m), 1360 (s), 1215 (vs), 1109 (m), 1063 (vs), 868 (s), 674 (m), 611 (m).

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4-brom-4-tert-butyl-1,3,2,4-diazasilagermetidin 6. Zu einer Lösung von 1,185 g **2b** (2,75 mmol) in 15 ml Diethylether tropft man bei -78 °C die äquimolare Menge an t-Butyl-Lithium in Diethylether (2,5 n). Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen, kondensiert das Lösungsmittel ab und versetzt mit 20 ml Hexan. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen NaBr erhält man das Produkt **6** durch Abkondensieren des Hexans im Hochvakuum als Öl, das durch Sublimation gereinigt werden kann. Die Ausbeute beträgt 755 mg (1,85 mmol = 67%).

Me₂Si(t-BuN)₂Ge(Br)t-Bu **6**: Sublp.: 146 °C/10⁻² Torr; C₁₄H₃₃BrGeN₂Si (410,01 g/mol); C 43,47 (ber. 41,01); H 8,35 (8,11); N 7,46 (6,83)%. ¹H-NMR (C₆H₆): 0,29 ppm (3 H, s, Si—CH₃); 0,42 ppm (3 H, s, Si—CH₃); 1,22 ppm (9 H, s, Ge-

t-Bu); 1,24 ppm (18 H, s, t-BuN). IR (cm⁻¹): 2960 (s), 2926 (s), 2852 (s), 1462 (m), 1386 (m), 1376 (m), 1359 (s), 1096 (w), 864 (s).

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4-azido-4-tert-butyl-1,3,2,4-diazasilagermetidin 7. Man legt 1,07 g der Verbindung **6** (2,4 mmol) in 10 ml Pyridin vor, versetzt mit 170 mg NaN₃ (2,6 mmol, 10% Überschuß) und refluxiert 18 h. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Niederschlags erhält man das Produkt **7** durch Abkondensieren des Pyridins als Feststoff, der durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt wird. Ausbeute: 660 mg (1,77 mmol = 74%).

Me₂Si(t-BuN)₂Ge(N₃)t-Bu **7**: Schmp.: 133 °C; Sublp.: 86 °C/10⁻² Torr; C₁₄H₃₃GeN₃Si (372,13 g/mol); C 45,48 (ber. 45,18); H 8,98 (8,94); N 18,31 (18,82)%. ¹H-NMR (C₆H₆): 0,31 ppm (3 H, s, Si—CH₃); 0,51 ppm (3 H, s, Si—CH₃); 1,16 ppm (9 H, s, t-BuGe); 1,17 ppm (18 H, s, t-BuN). IR (cm⁻¹): 2962 (s), 2893 (s), 2801 (m), 2098 (vs), 1471 (m), 1461 (m), 1358 (m), 1271 (m).

Tabelle 4 Atomkoordinaten der Strukturen **8b** und **11**

8b				
Atom	x	y	z	B[Å ²]
I(1)	0,13805(5)	0,74073(5)	0,89470(5)	4,46(5)
Ge(1)	0,24281(6)	0,73568(5)	0,81002(6)	2,54(6)
Si(1)	0,3248(3)	0,6208(2)	0,9317(2)	4,6(2)
Si(2)	0,4100(2)	0,6630(2)	0,8056(2)	4,2(2)
Si(3)	0,1961(2)	0,8219(2)	0,6926(2)	3,7(2)
N(1)	0,3275(5)	0,6719(4)	0,8501(5)	3,1(5)
N(2)	0,2690(5)	0,8226(4)	0,7891(5)	3,4(5)
N(3)	0,1802(5)	0,7365(4)	0,7030(5)	3,0(5)
C(1)	0,1195(7)	0,6862(6)	0,6534(6)	3,6(7)
C(2)	0,150(1)	0,616(1)	0,675(1)	10,7(6)
C(3)	0,115(1)	0,696(1)	0,568(1)	9,2(5)
C(4)	0,030(1)	0,6966(9)	0,660(1)	8,0(4)
C(5)	0,3128(7)	0,8776(6)	0,8436(8)	4,2(7)
C(6)	0,250(1)	0,9177(8)	0,873(1)	6,7(4)
C(7)	0,385(1)	0,8487(9)	0,912(1)	7,7(4)
C(8)	0,354(1)	0,9241(9)	0,795(1)	7,7(4)
C(9)	0,0974(8)	0,8746(7)	0,6816(8)	5,5(3)
C(10)	0,2413(9)	0,8453(8)	0,6107(9)	6,1(3)
C(11)	0,3410(9)	0,6709(7)	1,0257(8)	5,6(3)
C(12)	0,416(1)	0,5596(9)	0,958(1)	8,4(5)
C(13)	0,225(1)	0,5664(8)	0,908(1)	6,7(4)
C(14)	0,4008(9)	0,7212(7)	0,7208(9)	6,0(3)
C(15)	0,518(1)	0,6810(9)	0,881(1)	7,3(4)
C(16)	0,4100(9)	0,5763(7)	0,7628(9)	6,0(3)
I(2)	0,11616(6)	0,52840(6)	0,39113(6)	6,28(7)
Ge(2)	0,21950(7)	0,52916(6)	0,30493(7)	3,15(7)
Si(4)	0,3171(2)	0,6385(2)	0,4303(2)	4,3(2)
Si(5)	0,3898(2)	0,5943(2)	0,2979(2)	3,4(2)
Si(6)	0,1646(2)	0,4450(2)	0,1863(2)	4,7(2)
N(4)	0,2400(6)	0,4418(5)	0,2816(6)	3,8(6)
N(5)	0,1547(6)	0,5315(5)	0,1985(5)	3,8(6)
N(6)	0,3094(5)	0,5884(4)	0,3456(5)	3,2(5)
C(17)	0,283(1)	0,3853(7)	0,3339(8)	5,6(9)
C(18)	0,217(1)	0,3450(9)	0,361(1)	8,3(4)
C(19)	0,350(1)	0,414(1)	0,407(1)	9,0(5)
C(20)	0,324(2)	0,339(1)	0,286(1)	11,6(6)
C(21)	0,0980(8)	0,5833(7)	0,1513(8)	5,2(8)
C(22)	0,005(1)	0,569(1)	0,145(1)	10,6(6)
C(23)	0,095(1)	0,578(1)	0,065(1)	11,1(6)
C(24)	0,120(2)	0,652(1)	0,184(1)	12,0(7)
C(25)	0,206(1)	0,4203(8)	0,1018(9)	6,9(4)
C(26)	0,063(1)	0,3974(8)	0,178(1)	7,3(4)
C(27)	0,3717(8)	0,5379(7)	0,2074(7)	4,5(3)
C(28)	0,4981(8)	0,5683(7)	0,3685(8)	4,9(3)
C(29)	0,3923(8)	0,6826(6)	0,2598(8)	4,8(3)
C(30)	0,332(1)	0,5871(8)	0,5220(9)	6,3(3)
C(31)	0,417(1)	0,6938(9)	0,456(1)	7,3(4)
C(32)	0,2243(9)	0,6992(7)	0,4089(9)	6,0(3)

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4-halogen-4-hexamethyl-disilazyl-1,3,2,4-diazasilagermetidin 8. Zu einer Lösung von 345 mg (0,8 mmol) Dihalogengerman **2** in 10 ml THF tropft man 145 mg Natrium-bis(trimethylsilyl)amid [15] in 8 ml THF. Nach 3 h Refluxieren wird das Lösungsmittel abkondensiert. Der verbleibende Rückstand wird mit 10 ml Hexan versetzt und durch Abfiltrieren das ausgefallene NaBr abgetrennt. Durch Sublima-

tion erhält man das Produkt **8** als weißes Pulver mit einer Ausbeute von 320 mg (0,62 mmol = 78%) an **8a** bzw. 318 mg (0,568 mmol = 71%) an **8b**.

Me₃Si(t-BuN)₂Ge(Br)N(SiMe₃)₂ **8a**: Schmp. 68 °C; Sublp. 82 °C/10⁻³ Torr; C₁₆H₄₂BrGeN₃Si₃ (513,29 g/mol); C 40,58 (ber. 40,42); H 8,89 (8,90); N 17,64 (17,64)%. ¹H-NMR (C₆H₆): 0,32 ppm (3H, s, Si—CH₃); 0,42 ppm (12H, s, Si—CH₃,

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	B[Å ²]
Br(1)	-0,1549(1)	0,6365(1)	0,31261(7)	6,0(1)
Br(2)	0,0715(1)	0,2794(1)	0,22495(7)	5,1(1)
Ge(1)	0,0723(1)	0,6194(1)	0,24171(6)	3,06(8)
Ge(2)	0,2312(1)	0,3883(1)	0,26820(6)	2,87(7)
Si(1)	0,1078(4)	0,8271(3)	0,1615(2)	4,3(2)
Si(2)	0,5149(3)	0,2520(3)	0,3232(2)	4,3(2)
N(1)	0,0228(9)	0,7139(8)	0,1438(4)	3,4(6)
N(2)	0,170(1)	0,7367(9)	0,2522(5)	4,4(7)
N(3)	0,3293(9)	0,3036(8)	0,3608(4)	3,4(6)
N(4)	0,4302(9)	0,3397(8)	0,2333(4)	3,2(6)
C(1)	-0,093(1)	0,715(1)	0,0840(6)	4,4(8)
C(2)	-0,036(2)	0,756(2)	0,0062(8)	7,6(4)
C(3)	-0,108(2)	0,580(1)	0,0888(8)	6,4(3)
C(4)	-0,255(2)	0,806(2)	0,095(1)	8,9(4)
C(5)	0,245(2)	0,758(1)	0,3192(8)	6(1)
C(6)	0,342(4)	0,643(3)	0,366(2)	19(1)
C(7)	0,126(3)	0,839(2)	0,369(1)	14,0(7)
C(8)	0,358(2)	0,830(2)	0,295(1)	12,0(6)
C(9)	-0,036(2)	0,990(1)	0,1631(8)	6,4(3)
C(10)	0,263(2)	0,846(2)	0,0983(8)	7,1(3)
C(11)	0,266(1)	0,262(1)	0,4351(6)	4,5(8)
C(12)	0,377(2)	0,253(2)	0,4987(9)	7,6(4)
C(13)	0,106(2)	0,353(1)	0,4453(8)	6,7(3)
C(14)	0,241(2)	0,133(1)	0,4373(9)	7,5(4)
C(15)	0,490(1)	0,359(1)	0,1566(7)	5,9(9)
C(16)	0,376(2)	0,444(2)	0,102(1)	10,0(5)
C(17)	0,476(3)	0,233(2)	0,121(2)	14,1(8)
C(18)	0,650(2)	0,335(2)	0,153(1)	10,2(5)
C(19)	0,668(2)	0,303(1)	0,3640(8)	6,9(3)
C(20)	0,596(2)	0,078(1)	0,3277(8)	7,0(3)

Si(CH₃)₃); 0,52 ppm (9H, s, Si(CH₃)₃); 1,30 ppm (18H, s, t-BuN). IR (cm⁻¹): 2962 (s), 2925 (s), 2897 (m), 2864 (m), 1388 (w), 1265 (s), 1251 (s), 1107 (w), 1052 (s).

Me₂Si(t-BuN)₂Ge(I)N(SiMe₃)₂ **8b**: Schmp. 96 °C; Sublp. 98 °C/10⁻³ Torr; C₁₆H₄₂GeIN₃Si₃ (560,3 g/mol); C 35,88 (ber. 34,23); H 7,63 (7,55); N 7,33 (7,49)%. ¹H-NMR (C₆H₆): 0,32 ppm (3H, s, Si—CH₃); 0,44 ppm (12H, s, Si—CH₃, Si(CH₃)₃); 0,57 ppm (9H, s, Si(CH₃)₃); 1,31 ppm (18H, s, t-BuN). IR (cm⁻¹): 2963 (s), 2897 (m), 2864 (m), 1387 (w), 1360 (m), 1265 (s), 1107 (w), 1053 (s).

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4-brom-4-diethylamino-1,3,2,4-diazasilagermetidin 9. 1,251 g **2b** (2,89 mmol) werden in 10 ml THF gelöst. Hierzu tropft man bei RT 0,228 g (2,89 mmol) Lithiumdiethylamid [15] in 10 ml THF. Nach 4 h Rühren bei RT hat sich das Edukt quantitativ umgesetzt. Das als Nebenprodukt entstandene LiBr trennt man ab, indem man nach Abdestillieren des THF mit 20 ml Hexan versetzt und den Niederschlag abfiltriert. Durch Abkondensieren des Hexans erhält man das Produkt **9** als ölige Flüssigkeit, die durch Destillation gereinigt wird.

Me₂Si(t-BuN)₂Ge(Br)N(Et)₂ **9**: Sdp. 130 °C/10⁻² Torr; C₁₄H₃₄BrGeN₂Si (425,03 g/mol); C 40,68 (ber. 39,56); H 7,89 (8,06); N 9,65 (9,88)%. ¹H-NMR (C₆H₆): 0,28 ppm (3H, s, Si—CH₃), 0,38 ppm (3H, s, SiCH₃); 1,06 ppm (6H, t, CH₂); 1,24 ppm (18H, s, t-BuN); 3,12 ppm (4H, q, CH₂).

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4-azido-4-hexamethyldisilazyl-1,3,2,4-diazasilagermetidin 10. 240 mg der Verbindung **8** (0,5 mmol) werden mit 39 mg NaN₃ (0,6 mmol, 20% Überschuß) 36 h in Pyridin refluxiert. Die Reaktionslösung wird filtriert und zur Trockne eingengt. Anschließend Sublimation im Hochvakuum liefert das Germaniumazid **10** mit einer Ausbeute von 170 mg (0,36 mmol = 72%).

Me₂Si(t-BuN)₂Ge(N₃)N(SiMe₃)₂ **10**: Schmp. 203 °C; Sublp. 120 °C/10⁻³ Torr; C₁₆H₄₂GeN₆Si₃ (475,39 g/mol); C 40,58 (ber. 40,42); H 8,89 (8,90); N 17,64 (17,68)%. ¹H-NMR (C₆H₆): 0,33 ppm (3H, s, Si—CH₃); 0,37 ppm (3H, s, Si—CH₃); 0,39 ppm (9H, s, Si(CH₃)₃); 0,51 ppm (9H, s, Si(CH₃)₃); 1,23 ppm (18H, s, t-BuN). IR (cm⁻¹): 2961 (s), 2924 (s), 2107 (vs), 1460 (m), 1387 (w), 1360 (m), 1211 (m), 1051 (m).

Digerman 11. 1,15 g Dibromgerman **2b** (2,6 mmol) werden in 25 ml THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Zu der Lösung tropft man die äquimolare Menge an Natrium-Naphthalid [16]. Nach Auftauen des Reaktionsgemisches auf RT und Abkondensieren des THF wird durch Sublimation bei 40 °C/10⁻² Torr das Naphthalin abgetrennt. Durch Aufnehmen des Rückstandes in Benzol und Abfiltrieren wird das Produkt **11** von NaBr abgetrennt. Nach Abkondensieren des Benzol kann man die Verbindung **11** aus THF auskristallisieren. Man erhält farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 596 mg (0,84 mmol = 65%).

(Me₂Si(t-BuN)₂GeBr)₂ **11**: Sublp. 90 °C/10⁻² Torr; C₂₀H₄₈Br₂Ge₂N₄Si₂ (705,8 g/mol); C 34,20 (ber. 34,00); H 6,79 (6,85); N 7,91 (7,94)%. ¹H-NMR (C₆H₆): 0,29 ppm (6H, s, Si—CH₃); 0,41 ppm (6H, s, Si—CH₃); 1,36 ppm (36H, s, t-BuN).

Digerman 12. Zu 608 mg der Verbindung **4** (1,65 mmol) in 10 ml THF tropft man — nach Kühlen der Lösung auf -78 °C — die äquimolare Menge an Natrium-Naphthalid [16]. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf RT und Abkondensieren des THF wird mit 15 ml Hexan versetzt und vom ausgefallenen NaBr abfiltriert. Nach Absublimieren des Naphthalins bei 40 °C/10⁻² Torr erhält man das Produkt **12** durch Sublimation bei 102 °C/10⁻² Torr mit einer Ausbeute von 357 mg (0,61 mmol = 75%).

(Me₂Si(t-BuN)₂GeMe)₂ **12**: Schmp. 114 °C; C₂₂H₅₄Ge₂N₄Si₂ (576,05 g/mol); C 45,94 (ber. 45,87); H 9,43 (9,45); N 9,53 (9,74)%. ¹H-NMR (C₆H₆): 0,41 ppm (6H, s, Si—CH₃); 0,51 ppm, (6H, s, Si—CH₃); 0,91 ppm (6H, s, Ge—CH₃); 1,26 ppm (36H, s, t-BuN). IR (cm⁻¹): 2958 (s), 2924 (s), 2858 (m), 1348 (m), 1357 (m), 1243 (m), 1215 (s), 1196 (w), 1030 (m), 860 (s).

Die Berechnung der Kristallstrukturen wurden auf einer micro-VAX unter Benutzung der Programme SHELX [17], ORTEP [18] und SCHAKAL [19] durchgeführt. Dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] *M. Veith*: *Angew. Chem.* **87** (1975) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 263
- [2] *M. Veith, R. Lisowsky*: *Z. anorg. allg. Chem.* **560** (1988) 59
- [3] *J. E. Drake, R. T. Hemmings*: *Can. J. Chem.* **51** (1974) 301
- [4] *M. Veith, M. Grosser*: *Z. Naturforsch.* **37b** (1982) 1375
- [5] a) *I. Ruidisch, M. Schmidt*: *J. Organomet. Chem.* **1** (1964) 493; b) *J. S. Thayer, R. West*: *Inorg. Chem.* **3** (1964) 406
- [6] *W. T. Reichle*: *Inorg. Chem.* **3** (1964) 402
- [7] *W. P. Neumann, K. Kühlein*: *Ann. Chem.* **863** (1963) 1541
- [8] *W. P. Neumann, K. Kühlein*: *J. Chem. Soc.* **1962**, 3509
- [9] *F. Glockling, K. A. Hooton*: *Tetrahedr. Lett.* **23** (1963) 1541
- [10] Weitere Informationen zu Kristallstrukturuntersuchungen sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55482, der Autoren und des Zeitschriftenzitates erfragt werden
- [11] a) *M. Veith, M. Grosser, V. Huch*: *Z. anorg. allg. Chem.* **513** (1984) 89; b) *M. Ziegler, J. Weiss*: *Z. Naturforsch.* **26b** (1971) 735
- [12] *M. Veith, A. Detemple, V. Huch*: *Chem. Ber.*, im Druck
- [13] *S. Roller, M. Dräger*: *J. Organomet. Chem.* **316** (1986) 57
- [14] *R. C. Weast*: „CRC Handbook of Chemistry and Physics“: 63rd Edition CRC Press, Boca Raton, Florida (1982)
- [15] *U. Wannagat, H. Niederprüm*: *Z. anorg. allg. Chem.* **308** (1961) 337
- [16] *L. Horner, A. Güsten*: *Liebigs Ann. Chem.* **652** (1962) 99
- [17] *G. Sheldrick*: SHELX-76, SHELX-86, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976), Göttingen (1986)
- [18] *C. K. Johnson*: ORTEP, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory (1965)
- [19] *E. Keller*: SCHAKAL-86, Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986)

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. M. Veith
 Institut für Anorganische Chemie
 der Universität des Saarlandes
 W-6600 Saarbrücken, Bundesrepublik Deutschland