

Additionsreaktionen an intramolekular basenstabilisierte Ge=N- und Ge=S-Doppelbindungen¹⁾

Michael Veith*, Astrid Detemple und Volker Huch

Institut für Anorganische Chemie, Universität des Saarlandes,
Im Stadtwald, W-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 17. Dezember 1990

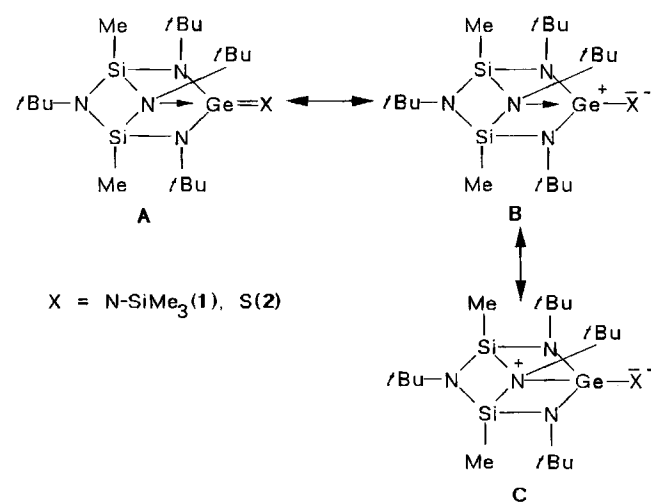
Key Words: Germanium compounds with Ge double bonds, addition reactions of / Germasilazanes, bicyclic / Germazanes, isomeric

Addition Reactions of Intramolecularly Base-Stabilized Ge=N and Ge=S Double Bonds¹⁾

The Ge=N bond of **1** adds hydrogen chloride, ethanol, *tert*-butyl alcohol, methyl lithium, and methyl iodide to form **3–6** and **8**. The Ge=S bond in **2** analogously adds methyl iodide to yield **10**. In the resulting products the electropositive part of the polar reactand is bound to nitrogen or sulfur, while the electronegative one is on the germanium atom. In the lithium derivative **6** and in the iodine derivative **8** Li and I can be replaced by hydrogen to form two isomers of the same composition **7** and **9**, which differ only in the positions of the hy-

drogen and methyl groups with respect to Ge or N. The X-ray structure analyses on **4**, **9**, and **10** reveal that the germanium atom is fourfold coordinated by two nitrogen atoms and two other ligands. The intramolecular nitrogen base of the silazyl moiety in **1** and **2** is, thus, expelled from the coordination sphere of germanium by insertion of the double bonds into polar σ bonds, and the tricyclic molecule is changed to a bicyclic one. Thus these "base stabilized π bonds" in **1** and **2** behave as normal unsaturated systems.

Die vor kurzem von uns beschriebenen Moleküle mit Ge=N- und Ge=S-Bindungen **1** bzw. **2**^{2,3)} besitzen ein neuartiges Bindungssystem, in dem das Germanium-Atom drei unterschiedliche Bindungsarten eingeht. Im polycyclischen Molekül ist das zentrale Germanium-Atom durch zwei N–Ge- σ -Bindungen und eine deutlich längere N–Ge-Donorbindung koordiniert, während die Bindung an den Rest X (X = NSiMe₃ oder S) als ein Hybrid zwischen einer π -Bindung und einer polaren, zwitterionischen Form beschrieben werden kann (siehe Formeln A, B und C).



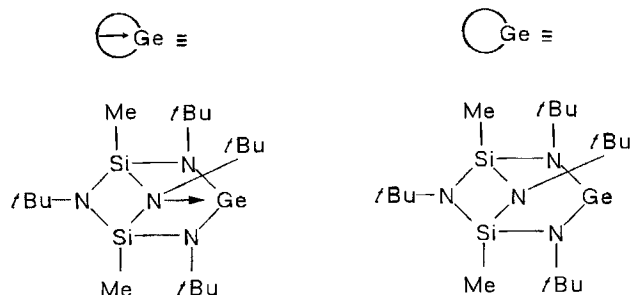
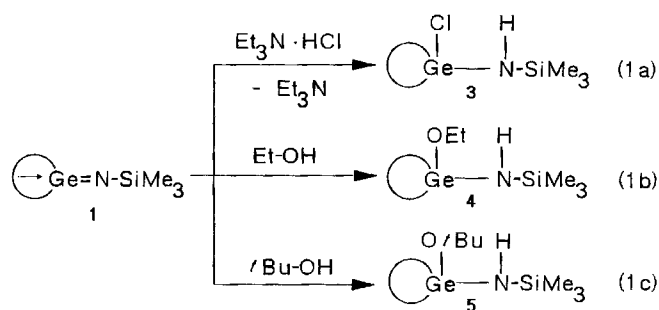
Es stellt sich die Frage, ob die Verbindungen **1** und **2** Additionsreaktionen von polaren σ -Bindungen (auch als Insertionen von Ge=X in σ -Bindungen beschreibbar) zulassen, oder durch die intramolekulare Basenadditionen die

Reaktivität soweit gesenkt wird, daß derartige Umsetzungen ausbleiben. Germamime, die in Lösung als relativ langlebige Zwischenstufen erhalten werden können und durch elektronische⁴⁾ oder sterische Faktoren⁵⁾ oder durch intermolekulare Basenaddition⁶⁾ stabilisiert sind, zeigen eine hohe Neigung zur Insertion in polare σ -Bindungen, was letztendlich auch zu ihrer Charakterisierung genutzt wird. Auch das angeblich monomere Trifluoromethylgermamin wird durch Abfangreaktion mit Iodwasserstoff „nachgewiesen“⁷⁾ in Analogie zu den grundlegenden Arbeiten von Satgé und Rivière-Baudet an „Transient Germamimes“⁸⁾. Als Reaktionspartner von **1** haben wir Alkohole, Methyljodid, Methyl lithium und Chlorwasserstoff verwendet, während **2** mit Methyljodid umgesetzt wurde.

Reaktionen von **1** und **2** sowie Charakterisierung der Produkte

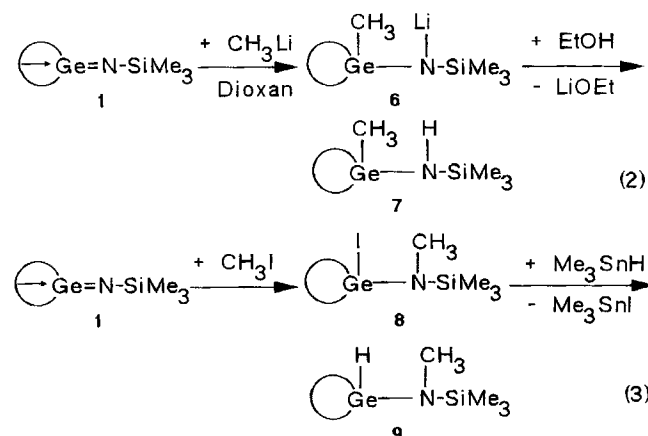
Entsprechend der Polaritäten der Reaktionspartner verlaufen die Additionen von Chlorwasserstoff bzw. von Ethanol und *tert*-Butylalkohol an das Germamin **1** gemäß den Gleichungen (1a)–(1c). Zur genauen Dosierung von Chlorwasserstoff wird Triethylamin-hydrochlorid eingesetzt.

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben, daß alle Umsetzungen quantitativ unter Bildung der Produkte **3**, **4** und **5** verlaufen, die durch Sublimation in hohen Ausbeuten isoliert werden können. In keinem Fall wird als Nebenreaktion eine Spaltung der Si–N-Bindung durch Alkoholyse beobachtet. Während sich **1** mit Ethanol praktisch spontan umsetzt, erfolgt die Addition des sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylalkohols wesentlich langsamer.



Im Unterschied zu **1** findet man im ¹H-NMR-Spektrum für die Additionsprodukte drei Signale für die *tert*-Butylgruppen im Verhältnis 2:1:1. Die Erhöhung der Signale von zwei auf drei ist eine Folge der Koordinationsänderung am Germanium, die zwangsläufig zu unterschiedlichen chemischen Umgebungen für zwei der vier *tert*-Butylgruppen des polycyclischen Silazanliganden führt. Das Signal für die Methylsilylgruppe ist im Vergleich zu **1** tieffeld-, das für die Trimethylsilylgruppe des Liganden hochfeldverschoben. Zusätzlich zu diesen Signalen findet man bei **4** und **5** die charakteristischen Verschiebungen für die Alkoxyreste. Aufgrund des Aufspaltungsmusters sollten **3**, **4** und **5** ebenso wie **1** eine Spiegelebene im Molekül enthalten, die, wie durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird (siehe weiter unten), bei **4** auch im Feststoff erhalten bleibt. Erwartungsgemäß zeigt das IR-Spektrum der Verbindungen **3**–**5** eine schwache N–H-Streckschwingung bei hohen Wellenzahlen [$\nu(\text{N-H})$ [cm^{-1}]: **3**: 3346, **4**: 3367, **5**: 3377].

Methyl lithium und Methyljodid sollten sich an **1** unterschiedlich addieren, da die Methylgruppe einmal eine negative, einmal eine positive Partialladung trägt. Nach Austausch der Atome Li und I durch Wasserstoff sollten zudem



Stellungsisomere zugänglich sein. In den Gleichungen (2) und (3) sind die entsprechenden Umsetzungen aufgeführt.

Sowohl die Primärprodukte **6** und **8** der Reaktionen (6) in nicht analysenreiner Form) als auch die Substitutionsprodukte **7** und **9** werden in befriedigenden Ausbeuten erhalten und isoliert. Die bei den Substitutionsreaktionen (2) und (3) entstehenden Beiprodukte Lithiummethanolat bzw. Trimethylstannyljodid lassen sich problemlos von **7** bzw. **9** abtrennen.

Die unterschiedliche Stellung der Methylgruppen in **6** und **8** bzw. **7** und **9** am Germanium- bzw. Stickstoffatom folgt direkt aus den chemischen Verschiebungen in den ¹H-NMR-Spektren [MeGe : $\delta = 0.96$ (**6**) bzw. 1.02 (**7**), NMe : $\delta = 2.79$ (**8**) bzw. 2.89 (**9**)]. Die Stellungsisomeren **7** und **9** zeigen zudem charakteristische N–H- bzw. Ge–H-Schwingungsfrequenzen⁹⁾ im IR-Spektrum [$\nu(\text{N-H}) = 3357$, $\nu(\text{Ge-H}) = 2101 \text{ cm}^{-1}$]. Während dem Wasserstoffatom, das an der N–H-Bindung beteiligt ist, eine positive Partialladung zukommt, ist das Wasserstoffatom der Ge–H-Bindung hydridisch. Formal hat sich die basenstabilisierte Ge=N-Doppelbindung demnach in unterschiedlicher Art und Weise in die C–H-Bindung von Methan eingeschoben.

Wie bei den Molekülen **3**, **4** und **5** kann man aus den ¹H-NMR-Spektren von **6**, **7**, **8** und **9** auf die Punktsymmetrie $C_s (m)$ schließen, die sogar im festen Zustand von **9** kristallographisch erfüllt ist (siehe weiter unten).

In gleichem Maße wie an die Ge=N-Bindung von **1** läßt sich Methyljodid entsprechend Gleichung (4) auch an die Ge=S-Doppelbindung von **2** addieren.



Tab. 1. Kenngrößen zu den Kristall- und Strukturbestimmungen an **4**, **9** und **10**

Siemens-AED-2-Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung und Graphitmonochromator. Scan: $\omega/2\theta$. 2 θ -Meßbereich: 3–45°. Strukturlösung über Patterson-Methoden. Lagen der H-Atome berechnet unter Tetraedersymmetrie und C–H = 1.08 Å.

	4	9	10
Kristallsystem	ortho-rhombisch	ortho-rhombisch	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Cmca	P1
a (Å)	10.773(7)	13.602(8)	9.723(7)
b (Å)	16.355(8)	13.501(8)	17.680(9)
c (Å)	19.235(9)	33.727(16)	18.364(9)
α (°)	90	90	117.52(6)
β (°)	90	90	90.18(6)
γ (°)	90	90	95.02(6)
V [Å ³]	3389	6193	2785
Z	4	8	4
D (g/cm ³)	1.129	1.172	1.473
Kristallgröße (mm ³)	0.2x0.2	0.4x0.7	0.3x0.5
μ (MoK α) [cm ⁻¹]	x2.0	x0.5	x0.2
Gemessene Refl.	9.88	10.68	22.5
Beob. Refl.	4227	2483	6812
σ -Grenze	3623	1786	5582
Parameter	3 σ (Fo)	4 σ (Fo)	4 σ (Fo)
R (R _w)	266	191	446
k ₁ ^{a)}	5.4 (5.7)	5.7 (6.5)	5.4 (5.9)
k ₂ ^{a)}	1.0084	0.5068	2.2771
max. Restelektronendichte (e/Å ³)	0.002112	0.011979	0.001412
	0.69	0.56	1.59

^{a)} $w = k_1/[\sigma^2(F) + k_2 \cdot F^2]$.

Zur vollständigen Umsetzung muß Methyljodid jedoch im Überschuß eingesetzt werden. Daraus läßt sich folgern, daß die Ge=S-Bindung in **2** offenbar weniger reaktiv ist als die Ge=N-Bindung in **1**, was durch einen stärkeren Anteil von polaren mesomeren Formen in **2** (Struktur **B** bzw. **C**) erklärt werden kann. Das Vorliegen einer Methylthio-Gruppe in **10** ist $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gesichert [$\delta(\text{SCH}_3) = 1.98$]. Ein vollständiger Strukturbeweis wird über eine Röntgenstrukturanalyse von **10** geführt (nächstes Kapitel).

Strukturbestimmungen an den Germazanen **4**, **9** und **10**

Die wichtigsten Einzelheiten zu den an Einkristallen von **4**, **9** und **10** durchgeführten Röntgenstrukturbestimmungen

sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Bei den Verfeinerungen wurden die Wasserstoffatome der Methylgruppen als feste Einheiten (Tetraedersymmetrie, fester C-H-Abstand, 1.08 Å) behandelt. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen^{10,11} sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt¹².

Alle drei Kristallstrukturen sind gekennzeichnet durch typische van-der-Waals-Packungen, wobei die Struktur von **9** insofern eine Sonderstellung einnimmt, als die Spiegelebene der Raumgruppe mit der Spiegelebene des Moleküls zusammenfällt. In der Kristallstruktur von **10** befinden sich in der asymmetrischen Einheit zwei Moleküle, die sich strukturell nur geringfügig unterscheiden. Wie aus dem Vergleich der Bindungslängen und -winkel (Tab. 3) und der Betrachtung der Abbildungen 1–3 folgt, weichen auch die anderen bei-

Tab. 2. Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors (Berechnung nach Lit.²²) aus U_{ij} in **4**, **9** und **10**

4:					10:				
Atom	x	y	z	B[Å ²]	Atom	x	y	z	B[Å ²]
Ge(1)	0.69132(7)	0.84662(5)	0.75985(4)	3.84(3)	I(1)	0.56048(7)	0.93869(4)	0.35556(4)	4.56(5)
Si(1)	0.9204(2)	0.7951(2)	0.6864(1)	4.3(1)	I(2)	0.73366(7)	1.15529(5)	0.33317(4)	4.63(6)
Si(2)	0.7411(2)	0.8184(1)	0.6098(1)	4.01(9)	Ge(1)	0.36628(8)	0.82407(5)	0.26468(5)	2.50(6)
Si(3)	0.5147(3)	0.7569(2)	0.8793(2)	7.2(2)	Ge(2)	0.90586(8)	1.16395(5)	0.23009(5)	2.45(6)
N(1)	0.8086(6)	0.7329(3)	0.6486(3)	4.4(3)	Si(1)	0.4073(2)	0.6451(2)	0.2270(1)	2.8(2)
N(2)	0.8828(6)	0.8680(4)	0.6256(3)	4.7(3)	Si(2)	0.8544(2)	1.2856(2)	0.1651(1)	2.7(2)
N(3)	0.8635(5)	0.8278(4)	0.7653(3)	4.3(3)	Si(3)	0.2331(2)	0.7106(1)	0.3286(1)	2.5(2)
N(4)	0.6335(5)	0.8573(4)	0.6686(3)	4.4(3)	Si(4)	1.0464(2)	1.3353(1)	0.2688(1)	2.6(2)
N(5)	0.6014(6)	0.7692(4)	0.8054(3)	5.5(4)	S(1)	0.2624(3)	0.8713(2)	0.1852(2)	4.0(2)
H(1)	0.5997(6)	0.7200(4)	0.7680(3)	7.1(2)	S(2)	0.9960(3)	1.0374(2)	0.1642(2)	4.3(2)
O	0.6563(5)	0.9361(3)	0.8062(3)	4.8(3)	N(1)	0.4046(7)	0.6932(4)	0.3334(4)	2.7(5)
C(1)	0.7833(8)	0.6457(5)	0.6482(4)	5.1(4)	N(2)	0.8746(7)	1.3561(4)	0.2693(4)	2.8(5)
C(2)	0.9371(8)	0.9443(6)	0.6025(4)	5.4(4)	N(3)	0.2272(7)	0.6318(4)	0.2263(4)	2.9(5)
C(3)	0.9279(8)	0.8247(5)	0.8357(5)	5.6(4)	N(4)	1.0340(6)	1.2974(4)	0.1630(4)	2.7(5)
C(4)	0.4998(7)	0.8804(6)	0.6537(5)	5.7(5)	N(5)	0.2329(6)	0.8106(4)	0.3325(4)	2.6(5)
C(5)	0.826(1)	0.6069(6)	0.7142(5)	7.5(2)	N(6)	0.8032(6)	1.1836(4)	0.1558(4)	2.7(5)
C(6)	0.642(1)	0.6285(7)	0.6403(6)	7.2(2)	N(7)	0.4518(7)	0.7259(4)	0.1990(4)	2.8(5)
C(7)	0.850(1)	0.6079(7)	0.5862(6)	8.6(3)	N(8)	1.0498(6)	1.2488(4)	0.2902(4)	2.5(5)
C(8)	0.836(1)	1.0055(8)	0.5818(7)	9.4(3)	C(1)	0.5034(9)	0.7104(6)	0.4014(5)	3.5(7)
C(9)	1.014(1)	0.9822(8)	0.6574(7)	8.8(3)	C(2)	0.7845(9)	1.4081(6)	0.3326(6)	3.8(7)
C(10)	1.011(1)	0.9305(8)	0.5379(6)	8.3(3)	C(3)	0.1217(9)	0.5997(6)	0.1590(5)	3.5(7)
C(11)	0.6927(9)	0.8068(5)	0.5173(4)	5.9(2)	C(4)	1.1301(9)	1.2558(6)	0.0969(5)	3.6(7)
9:					C(5)	0.1415(9)	0.8797(6)	0.3832(5)	3.1(6)
Atom	x	y	z	B[Å ²]	C(6)	0.6903(9)	1.1196(6)	0.0975(5)	3.4(6)
Ge	0.5000(0)	0.31542(8)	0.16198(4)	2.39(5)	C(7)	0.5607(9)	0.7242(6)	0.1388(5)	3.8(7)
H	0.5000(0)	0.3929(8)	0.1956(8)	11(1)	C(8)	1.1515(9)	1.2412(6)	0.3483(5)	3.5(7)
Si(1)	0.5000(0)	0.1719(3)	0.2391(1)	3.8(2)	C(9)	0.481(1)	0.7957(7)	0.4762(6)	4.6(2)
Si(2)	0.4094(2)	0.1653(2)	0.58063(7)	2.65(9)	C(10)	0.634(1)	1.3702(8)	0.3108(7)	5.1(2)
N(1)	0.5000(0)	0.1968(8)	0.1891(3)	3.1(4)	C(11)	0.477(1)	0.6362(7)	0.4240(7)	4.9(2)
N(2)	0.3861(5)	0.3286(5)	0.1310(2)	2.6(3)	C(12)	0.826(1)	1.4165(8)	0.4160(7)	5.3(2)
N(3)	0.5000(0)	0.4250(7)	0.0737(3)	2.8(4)	C(13)	0.653(1)	0.7146(7)	0.3745(6)	4.2(2)
N(4)	0.5000(0)	0.2477(7)	0.0689(3)	3.0(4)	C(14)	0.797(1)	1.4999(7)	0.3388(7)	5.6(2)
C(1)	0.2874(6)	0.3253(7)	0.1511(3)	3.3(4)	C(15)	0.097(1)	0.6654(7)	0.1300(6)	4.6(2)
C(2)	0.5000(0)	0.5314(9)	0.0808(4)	3.5(6)	C(16)	1.271(1)	1.3068(7)	0.1240(6)	4.6(2)
C(3)	0.5000(0)	0.156(1)	0.0461(5)	4.1(7)	C(17)	0.168(1)	0.5195(8)	0.0857(8)	6.4(3)
C(4)	0.3036(7)	0.3381(8)	0.0463(3)	4.1(5)	C(18)	1.144(1)	1.1633(7)	0.0772(6)	4.6(2)
C(5)	0.5000(0)	0.107(1)	0.1628(5)	5.7(9)	C(19)	-0.013(1)	0.575(1)	0.1875(9)	7.2(3)
C(6)	0.3897(9)	0.099(1)	0.2541(4)	6.5(7)	C(20)	1.077(1)	1.2586(7)	0.0197(6)	4.8(2)
C(7)	0.5000(0)	0.288(1)	0.2704(5)	5.3(8)	C(21)	0.145(1)	0.8943(8)	0.4714(7)	5.4(2)
C(8)	0.244(1)	0.2182(9)	0.1458(4)	7.0(7)	C(22)	0.729(1)	1.0920(9)	0.0090(8)	7.2(3)
C(9)	0.2941(7)	0.3459(9)	0.1959(3)	5.0(5)	C(23)	0.191(1)	0.9683(8)	0.3898(7)	5.5(2)
C(10)	0.218(1)	0.405(1)	0.1346(4)	7.9(8)	C(24)	0.554(1)	1.159(1)	0.1163(9)	7.5(3)
C(11)	0.5000(0)	0.561(1)	0.1250(4)	4.5(7)	C(25)	-0.002(1)	0.8524(9)	0.3465(8)	6.4(3)
C(12)	0.5933(9)	0.5755(8)	0.0610(4)	5.6(6)	C(26)	0.667(1)	1.0382(8)	0.1057(7)	5.9(3)
C(13)	0.4043(9)	0.0948(8)	0.0572(4)	5.8(6)	C(27)	0.524(1)	0.6447(8)	0.0562(8)	6.5(3)
C(14)	0.5000(0)	0.176(1)	0.0023(4)	5.3(7)	C(28)	1.113(1)	1.1634(7)	0.3635(7)	5.3(2)
					C(29)	0.703(1)	0.7225(9)	0.1737(8)	6.2(3)
					C(30)	1.292(1)	1.2312(8)	0.3114(7)	5.7(2)
					C(31)	0.564(1)	0.8006(7)	0.1221(7)	4.8(2)
					C(32)	1.156(1)	1.3209(8)	0.4315(7)	6.1(3)
					C(33)	0.496(1)	0.5450(7)	0.1789(6)	4.6(2)
					C(34)	1.176(1)	1.4293(7)	0.3246(6)	4.5(2)
					C(35)	0.115(1)	0.6853(7)	0.3954(6)	4.1(2)
					C(36)	0.910(1)	0.9680(8)	0.2022(8)	6.0(3)
					C(37)	0.355(1)	0.9723(7)	0.2094(7)	5.5(2)
					C(38)	0.757(1)	1.3224(7)	0.1015(6)	4.6(2)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **4**, **9** und **10**. Der mit einem Sternchen markierte Abstand wurde bei der Verfeinerung festgehalten

4:		10:	
N(3)--Ge(1) 1.883(6)	N(1)--Si(1)-N(3) 107.7(3)	Ge(1)-I(1) 2.577(2)	N(3)--Si(1)-N(1) 86.6(5)
N(4)--Ge(1) 1.870(6)	N(2)--Si(1)-N(3) 107.5(3)	Ge(2)-I(2) 2.579(1)	N(7)--Si(1)-N(1) 107.7(5)
N(5)--Ge(1) 1.820(7)	N(2)--Si(1)-N(1) 87.6(3)	S(1)--Ge(1) 2.261(3)	N(7)--Si(1)-N(3) 107.3(5)
O----Ge(1) 1.755(5)	C(12)-Si(1)-N(1) 115.5(4)	S(2)--Ge(2) 2.255(4)	C(33)-Si(1)-N(1) 115.2(6)
N(1)--Si(1) 1.737(6)	C(12)-Si(1)-N(2) 115.9(4)	N(5)--Ge(1) 1.877(9)	C(33)-Si(1)-N(3) 116.5(6)
N(2)--Si(1) 1.718(6)	C(12)-Si(1)-N(3) 118.3(4)	N(7)--Ge(1) 1.866(9)	C(33)-Si(1)-N(7) 118.8(6)
N(3)--Si(1) 1.722(6)	N(1)--Si(2)-N(2) 86.2(3)	N(6)--Ge(2) 1.863(9)	N(4)--Si(2)-N(2) 87.0(5)
C(12)-Si(1) 1.871(1)	N(1)--Si(2)-N(4) 106.9(3)	N(8)--Ge(2) 1.876(9)	N(6)--Si(2)-N(2) 107.0(5)
N(1)--Si(2) 1.745(6)	N(2)--Si(2)-N(4) 107.3(3)	N(1)--Si(1) 1.735(9)	N(6)--Si(2)-N(4) 108.5(5)
N(2)--Si(2) 1.755(6)	C(11)-Si(2)-N(1) 116.3(3)	N(3)--Si(1) 1.75(1)	C(38)-Si(2)-N(2) 115.9(6)
N(4)--Si(2) 1.740(6)	C(11)-Si(2)-N(2) 117.2(4)	N(7)--Si(1) 1.75(1)	C(38)-Si(2)-N(4) 115.9(6)
C(11)-Si(2) 1.862(8)	C(11)-Si(2)-N(4) 118.2(4)	C(33)-Si(1) 1.87(2)	C(38)-Si(2)-N(6) 118.1(6)
N(5)--Si(3) 1.712(7)	N(5)--Si(3)-C(21) 112.1(6)	N(2)--Si(2) 1.73(1)	N(3)--Si(3)-N(1) 86.8(5)
C(21)-Si(3) 1.81(1)	N(5)--Si(3)-C(22) 106.9(5)	N(4)--Si(2) 1.74(1)	N(5)--Si(3)-N(1) 106.6(5)
C(22)-Si(3) 1.86(1)	N(5)--Si(3)-C(23) 109.9(6)	N(6)--Si(2) 1.76(1)	N(5)--Si(3)-N(3) 109.5(5)
C(23)-Si(3) 1.90(1)	C(21)-Si(3)-C(22) 111.4(7)	C(38)-Si(2) 1.87(1)	C(35)-Si(3)-N(1) 116.7(5)
C(23)-Si(3) 1.90(1)	C(21)-Si(3)-C(23) 110.5(7)	N(1)--Si(3) 1.73(1)	C(35)-Si(3)-N(3) 114.9(6)
C(1)--N(1) 1.45(1)	C(22)-Si(3)-C(23) 105.8(7)	N(3)--Si(3) 1.74(1)	C(35)-Si(3)-N(5) 118.0(6)
C(2)--N(2) 1.45(1)	Si(1)-N(1)-Si(2) 89.9(3)	N(5)--Si(3) 1.74(1)	N(4)--Si(4)-N(2) 86.9(5)
C(3)--N(3) 1.52(1)	Si(1)-N(1)-C(1) 135.1(5)	C(35)-Si(3) 1.86(1)	N(8)--Si(4)-N(2) 107.1(5)
C(4)--N(4) 1.52(1)	Si(2)-N(1)-C(1) 135.0(5)	N(2)--Si(4) 1.74(1)	N(8)--Si(4)-N(4) 109.4(5)
H(1)--N(5) 1.080(0)*	Si(1)-N(2)-Si(2) 90.2(3)	N(4)--Si(4) 1.74(1)	C(34)-Si(4)-N(2) 116.8(6)
Mittelwert:	Si(1)-N(2)-C(2) 135.3(6)	N(8)--Si(4) 1.75(1)	C(34)-Si(4)-N(4) 114.7(6)
C--C 1.51(2)	Si(2)-N(2)-C(2) 134.1(6)	C(34)-Si(4) 1.86(2)	C(34)-Si(4)-N(8) 117.7(6)
N(4)--Ge(1)-N(3) 113.3(3)	Ge(1)-N(3)-Si(1) 110.6(3)	C(37)-S(1) 1.78(2)	C(37)-S(1)-Ge(1) 105.4(6)
N(5)--Ge(1)-N(3) 112.6(3)	Ge(1)-N(3)-C(3) 120.2(5)	C(36)-S(2) 1.82(2)	C(36)-S(2)--Ge(2) 106.0(6)
N(5)--Ge(1)-N(4) 109.8(3)	Si(1)-N(3)-C(3) 127.7(5)	Mittelwerte:	Si(3)-N(1)-Si(1) 90.5(4)
O----Ge(1)-N(3) 108.7(2)	Ge(1)-N(4)-Si(2) 110.8(3)	C--N(1-4) 1.47(1)	C(1)--N(1)-Si(1) 135.8(8)
O----Ge(1)-N(4) 109.1(3)	Ge(1)-N(4)-C(4) 121.1(5)	C--N(5-8) 1.52(1)	C(1)--N(1)-Si(3) 133.7(8)
O----Ge(1)-N(5) 102.8(3)	Si(2)-N(4)-C(4) 126.9(5)	C--C 1.53(2)	Si(4)-N(2)-Si(2) 89.9(4)
	Si(3)-N(5)-Ge(1) 140.6(4)		C(2)--N(2)-Si(2) 135.4(8)
	H(1)--N(5)-Ge(1) 101.8(2)		C(1)--N(2)-Si(4) 134.6(8)
	H(1)--N(5)-Si(3) 117.2(3)		Si(3)-N(3)-Si(1) 89.7(5)
	C(19)-O----Ge(1) 119.9(5)		C(3)--N(3)-Si(1) 131.5(8)
	Mittelwerte:		C(3)--N(3)-Si(3) 133.2(8)
	C--C--N 110.5(9)		Si(4)-N(4)-Si(2) 89.7(4)
	C--C--C 108.4(9)		C(4)--N(4)-Si(2) 132.2(8)
			C(4)--N(4)-Si(4) 133.0(8)
			Si(3)-N(5)-Ge(1) 110.5(5)
			C(5)--N(5)-Ge(1) 123.0(7)
			C(5)--N(5)-Si(3) 126.5(7)
			Si(2)-N(6)-Ge(2) 110.6(5)
			C(6)--N(6)-Ge(2) 123.4(8)
			C(6)--N(6)-Si(2) 126.1(8)
			Si(1)-N(7)-Ge(1) 110.6(5)
			C(7)--N(7)-Ge(1) 122.6(8)
			C(7)--N(7)-Si(1) 126.3(8)
			Si(4)-N(8)-Ge(2) 110.0(5)
			C(8)--N(8)-Ge(2) 123.6(8)
			C(8)--N(8)-Si(4) 126.4(8)
			Mittelwerte:
			C--C--N 110.2(9)
			C--C--C 108.7(9)

den Moleküle von der Punktsymmetrie C_s (m) nur unwesentlich ab. Auf der Spiegelebene (**9**) bzw. Pseudospiegelebene (**4**, **10**) befinden sich das Germanium-Atom mit den beiden exocyclischen Liganden sowie die Stickstoffatome nebst einem Teil der *tert*-Butylgruppen des $(\text{MeSi})_2(\text{NtBu})_2$ -Vierringes, der allen Molekülen gemeinsam ist. Der letzt-

genannte Ring ist in allen drei Fällen in gleicher Weise gefaltet (Diederwinkel $\text{N}-\text{Si}\cdots\text{Si}-\text{N}$: **4**: 153.2°, **9**: 150.6°, **10**: 152.6°) und wird an den Silicium-Atomen über eine $\text{N}-\text{Ge}-\text{N}$ -Brücke, die fast (**4**, **10**) bzw. ideal (**9**) orthogonal zum Vierring angeordnet ist, überspannt. Wir finden in diesen Molekülen einen Bicyclus wieder, den wir strukturell

bereits bei den Molekülen $(\text{MeSi})_2(\text{N}t\text{Bu})_4\text{Mg}(\text{THF})_2$ und $(\text{MeSi})_2(\text{N}t\text{Bu})_4\text{Sb}^+\text{InCl}_4^-$ kennengelernt haben¹³. Im Unterschied zu den tricyclischen Ausgangsverbindungen **1**²¹ und **2**³ ist keines der Stickstoffatome des Vierringes an das Germanium-Atom gebunden. Nach Addition an die ungesättigte Bindung >Ge=N- bzw. >Ge=S wird offenbar die „intramolekulare Hilfsbase“ nicht mehr benötigt, und der N_2Si_2 -Vierring „richtet sich auf“. Die Germanium-Atome sind in allen drei Verbindungen verzerrt tetraedrisch koordiniert (Tab. 3).

Die endocyclischen N–Ge- und N–Si-Bindungslängen (Tab. 3) sind in allen Verbindungen ähnlich und befinden sich im normalen Bereich^{2,3,13,14}. Erwartungsgemäß ist die exocyclische Ge–N- bzw. Ge–S-Bindung im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** bzw. **2** deutlich aufgeweitet [$\Delta(4) =$

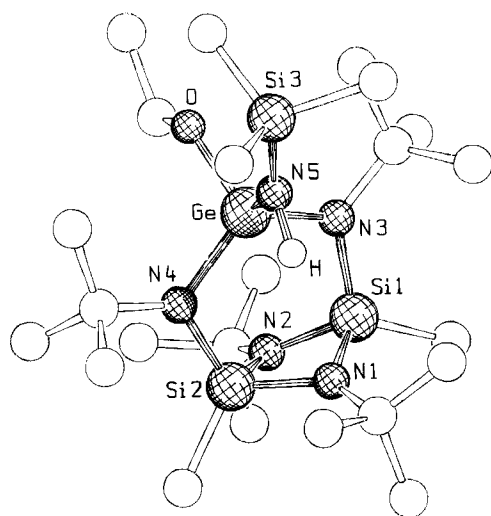


Abb. 1. Struktur von $(\text{MeSi})_2(\text{N}t\text{Bu})_4\text{Ge}(\text{OEt})\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3$ (**4**). Die Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet. Bei den nicht ausgefüllten Kugeln handelt es sich um Kohlenstoffatome

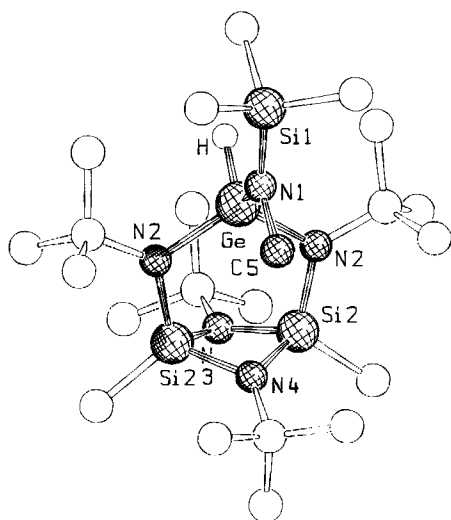


Abb. 2. Molekülstruktur von $(\text{MeSi})_2(\text{N}t\text{Bu})_4\text{Ge}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)\text{SiMe}_3$ (**9**) (siehe auch Abb. 1)

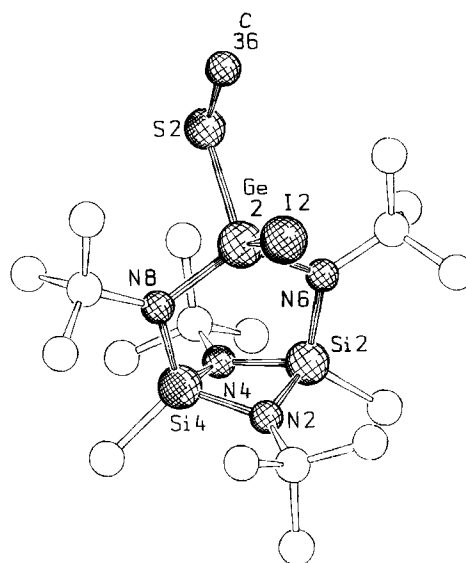


Abb. 3. Molekülstruktur von $(\text{MeSi})_2(\text{N}t\text{Bu})_4\text{Ge}(\text{I})-\text{S}-\text{Me}$ (**10**) (siehe auch Abb. 1)

+0.132; $\Delta(9) = +0.157$; $\Delta(10) = +0.198 \text{ \AA}$]. Ebenso sind die exocyclischen Ge–N–Si-Winkel in **4** und **9** (Tab. 3) kleiner als in **1** [$151.2(7)^\circ$], was durch den zusätzlichen Substituenten am Stickstoff (H bzw. CH_3) verursacht wird. Die Winkelsummen an den dreifach koordinierten Stickstoffatomen N5 in **4** bzw. N1 in **9** betragen 359.6 bzw. 360.0° , was nur bei planaren Umgebungen möglich ist. Es fällt auf, daß nicht nur im Derivat **9** die Ebene, die durch die Liganden des Germaniums (H, N1) aufgespannt wird, mit der eben angesprochenen Ebene äquiplanar ist, sondern auch im Derivat **4** die entsprechenden Ebenen O,Ge,N5 fast mit derjenigen von Si3,N5,Ge zusammenfallen (Diederwinkel $\text{O}-\text{Ge}-\text{N5}-\text{Si3} = 9.3^\circ$). Auch in der Verbindung **10** befinden sich die Atome I1, I2, Ge1, Ge2, S1, S2 und C36, C37 (Diederwinkel = 2.1°) nahezu in einer Ebene. Diese Befunde lassen darauf schließen, daß die Drehung der Atomgruppen um die Ge–N- (exocyclisch) bzw. Ge–S-Bindung stark eingeschränkt ist. In der Tat kann man bei genauerer Analyse der nichtbindenden intramolekularen Abstände herausfinden, daß die *tert*-Butylgruppen an den Stickstoffatomen aus sterischen Gründen eine derartige Rotation stark behindern (siehe auch Abb. 1–3).

Die Ge–H-¹⁵, Ge–O-^{16,17}, Ge–I-¹⁸) und S–C-Bindungslängen^{19,20} in den Verbindungen **4**, **9** und **10** entsprechen typischen σ -Bindungen. Der Ge–S–C-Winkel ist für ein zweifach koordiniertes Schwefelatome relativ groß²¹), ist aber aus sterischen Gründen (Abstoßung von CH_3 und I) verständlich.

Im übrigen besitzen die an die Ge=S-Bindung addierten Reste eine „*cis*“-Orientierung zueinander, während bei **4** und **9** OEt und H bzw. H und CH_3 „*trans*“ angeordnet sind. Dieser Unterschied ist unseres Erachtens auf das Ausweichen der Trimethylsilylgruppe gegenüber den *tert*-Butylgruppen des polycyclischen Silazylrestes zurückzuführen und nicht auf unterschiedliche Additionsmechanismen. Man kann durch eine Modellrechnung zeigen, daß nach Drehung

um die Ge–N-Bindung die Trimethylsilylgruppe viel zu nahe ($\text{Si}\cdots\text{C}_{\text{tert}} \approx 2.00 \text{ \AA}$) zu den *tert*-Butylgruppen des N_2Si_2 -Vierrings zu liegen käme.

Experimenteller Teil

Alle Synthesen erfolgten unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in einer modifizierten Stockschen Hochvakuumapparatur. Als Schutzgas diente nachgereinigter Stickstoff. — $^1\text{H-NMR}$: Bruker WP 80, 80 MHz; AM 400, 400 MHz. — IR: Perkin-Elmer 883. — Die Kristallparameter wurden mit Weissenberg-(Stoe) und Buerger-Kameras (Nonius) bestimmt und mit dem Diffraktometer verfeinert. — C,H,N-Analysen: Firma Beller, Göttingen.

2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-3-chlor-1,5-dimethyl-3-[(trimethylsilyl)amino]-2,4,6,7-tetraaza-1,5-disila-3 λ^4 -germabicyclo[3.1.1]heptan (3): 71.9 mg (0.522 mmol) Triethylamin-hydrochlorid in 3 ml Toluol versetzt man langsam unter Eiskühlung mit 277 mg (0.522 mmol) **1**²⁾ und rührt 15 h bei Raumtemperatur. Nicht gelöstes Triethylamin-hydrochlorid wird abgefrittet, Lösungsmittel und entstandenes Triethylamin werden abkondensiert. Es verbleibt ein gelbes Öl, das durch Stehenlassen bei 0°C kristallisiert. Seine Reinigung erfolgt durch Sublimation bei 80°C/0.001 Torr. Gelbe Kristalle von **3**, Ausb. 186 mg (63%), Schmp. 210°C (Zers.), Subl.-P. 80°C/0.001 Torr. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.33$ (s, 9H, SiCH₃), 0.68 (s, 6H, SiCH₃), 1.28 (s, 9H, CCH₃), 1.41 (s, 9H, CCH₃), 1.53 (s, 18H, CCH₃). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3346 \text{ cm}^{-1}$ (vNH).

$\text{C}_{27}\text{H}_{52}\text{ClGeN}_5\text{Si}_3$ (567.0) Ber. C 44.48 H 9.24 N 12.35
Gef. C 44.63 H 9.30 N 12.23

2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-3-ethoxy-1,5-dimethyl-3-[(trimethylsilyl)amino]-2,4,6,7-tetraaza-1,5-disila-3 λ^4 -germabicyclo[3.1.1]heptan (4): Zu einer Lösung von 242 mg (0.46 mmol) Germamin **1** in 2.5 ml Benzol werden 21 mg (0.46 mmol) absol. Ethanol in 0.5 ml Benzol getropft. Dann wird 30 min gerührt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels sublimieren bei 60°C/0.001 Torr aus dem Rückstand 192 mg (73%) **4** als farblose Kristalle; Schmp. 185°C. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.40$ (s, 9H, SiCH₃), 0.73 (s, 6H, SiCH₃), 1.11 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$; 3H, OEt), 1.28 (s, 9H, CCH₃), 1.32 (s, 9H, CCH₃), 1.49 (s, 18H, CCH₃), 4.07 (q, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$; 2H, OEt). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3367 \text{ cm}^{-1}$ (vNH).

$\text{C}_{23}\text{H}_{56}\text{GeN}_5\text{OSi}_3$ (576.6) Ber. C 47.91 H 9.79 N 12.15
Gef. C 48.04 H 9.93 N 12.13

3-tert-Butoxy-2,4,6,7-tetra-tert-butyl-1,5-dimethyl-3-[(trimethylsilyl)amino]-2,4,6,7-tetraaza-1,5-disila-3 λ^4 -germabicyclo[3.1.1]heptan (5): Analog **4** aus 192 mg (0.362 mmol) **1** und 26 mg (0.36 mmol) *tert*-Butylalkohol. Die Reaktionslösung wird 20 h gerührt und das Lösungsmittel abkondensiert. Aus dem farblosen Rückstand sublimieren bei 70°C/0.001 Torr 175 mg (80%) farbloses **5**; Subl.-P. 70°C/0.001 Torr. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.38$ (s, 9H, SiCH₃), 0.76 (s, 6H, SiCH₃), 1.29 (s, 9H, CCH₃), 1.32 (s, 9H, CCH₃), 1.56 (s, 18H, CCH₃), 1.62 (s, 9H, OCCH₃). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3377 \text{ cm}^{-1}$ (vNH).

$\text{C}_{25}\text{H}_{61}\text{GeN}_5\text{OSi}_3$ (604.6) Ber. C 49.66 H 10.17 N 11.58
Gef. C 49.42 H 10.16 N 11.46

Lithiumsalz 6 von 7: Zu einer Lösung von 190 mg (0.362 mmol) **1** in 5 ml Dioxan werden bei 0°C 0.28 ml Methylithium getropft. Dann wird 4 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man in nicht analysenreiner Form ein gelbes Pulver, dessen Sublimation zur Zersetzung führt. Die Elementaranalyse stimmt am besten mit der Formel **6**·1/2 Dioxan überein. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta =$

0.50 (s, 9H, SiCH₃), 0.65 (s, 6H, SiCH₃), 0.96 (s, 3H, GeCH₃), 1.18 (s, 9H, CCH₃), 1.25 (s, 9H, CCH₃), 1.50 (s, 18H, CCH₃).

$\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{GeLiN}_5\text{Si}_3 \cdot 0.5 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (640.6)
Ber. C 48.32 H 9.80 N 11.73
Gef. C 50.45 H 7.99 N 11.34

2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-1,3,5-trimethyl-3-[(trimethylsilyl)amino]-2,4,6,7-tetraaza-1,5-disila-3 λ^4 -germabicyclo[3.1.1]heptan (7): Eine Lösung von 312 mg (0.565 mmol) **6** in 5 ml Benzol versetzt man mit 52 mg (1.13 mmol) Ethanol und rührt 2 d bei Raumtemperatur. Ausgefallenes Lithiumethoxid wird abgefrittet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein gelber, fester Rückstand, der bei 90°C/0.001 Torr sublimiert wird. Man erhält 194 mg (63%) **7** als farbloses Pulver. Schmp. 190°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 0.24$ (s, 9H, SiCH₃), 0.72 (s, 6H, SiCH₃), 1.02 (s, 3H, GeCH₃), 1.32 (s, 9H, CCH₃), 1.36 (s, 9H, CCH₃), 1.42 (s, 18H, CCH₃), 3.39 (s, 1H, NH). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3357 \text{ cm}^{-1}$ (vNH).

$\text{C}_{22}\text{H}_{55}\text{GeN}_5\text{Si}_3$ (546.5) Ber. C 48.34 H 10.14 N 12.81
Gef. C 48.44 H 10.19 N 12.87

2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-3-iod-1,5-dimethyl-3-[methyl(trimethylsilyl)amino]-2,4,6,7-tetraaza-1,5-disila-3 λ^4 -germabicyclo[3.1.1]heptan (8): Zu 205 mg (0.387 mmol) **1** in 2 ml Benzol tropft man 55 mg (0.39 mmol) Methyljodid in 0.5 ml Benzol. Die Lösung wird 6 h bei Raumtemp., dann 3 h bei 50°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. sublimiert man den farblosen Rückstand bei 75°C/0.001 Torr und erhält 179 mg (72%) farbloses **8** mit Schmp. 185°C. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.39$ (s, 9H, SiCH₃), 0.74 (s, 6H, SiCH₃), 1.25 (s, 9H, CCH₃), 1.47 (s, 9H, CCH₃), 1.50 (s, 18H, CCH₃), 2.79 (s, 3H, NCH₃).

$\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{GeIN}_5\text{Si}_3$ (672.4)
Ber. C 39.29 H 8.09 N 10.41
Gef. C 39.33 H 8.19 N 10.46

2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-1,5-dimethyl-3-[methyl(trimethylsilyl)amino]-2,4,6,7-tetraaza-1,5-disila-3 λ^4 -germabicyclo[3.1.1]heptan (9): Zu einer Lösung von 506 mg (0.752 mmol) **8** in 5 ml Benzol wird eine Lösung von 6.15 ml (0.752 ml) Me₃SnH in 5 ml Diglyme getropft. Dann wird 12 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Reaktionslösung unter Bildung von Me₃SnI bräunlich färbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus Benzol erhält man 300 mg (73%) feinkristallines, farbloses **9** mit Schmp. 175°C. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.28$ (s, 9H, SiCH₃), 0.73 (s, 6H, SiCH₃), 1.31 (s, 9H, CCH₃), 1.35 (s, 9H, CCH₃), 1.39 (s, 18H, CCH₃), 2.89 (s, 3H, NCH₃). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2101 \text{ cm}^{-1}$ (vGeH).

$\text{C}_{22}\text{H}_{55}\text{GeN}_5\text{Si}_3$ (546.5)
Ber. C 48.34 H 10.14 N 12.81
Gef. C 48.23 H 10.01 N 12.65

2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-3-iod-1,5-dimethyl-3-(methylthio)-2,4,6,7-tetraaza-1,5-disila-3 λ^4 -germabicyclo[3.1.1]heptan (10): Eine Lösung von 200 mg (0.420 mmol) **2**³⁾ in 5 ml Benzol versetzt man mit 0.26 ml (4.2 mmol) MeI und läßt 3 h bei 70°C rühren. Dann ist **2** vollständig umgesetzt. Anhaftendes Benzol läßt sich durch Sublimation nicht vollständig entfernen. Aus der Elementaranalyse ergibt sich die Zusammensetzung **10**·0.5 Benzol. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.72$ (s, 6H, SiCH₃), 1.33 (s, 18H, CCH₃), 1.58 (s, 18H, CCH₃), 1.98 (s, 3H, SCH₃).

$\text{C}_{19}\text{H}_{45}\text{GeIN}_4\text{Si}_2\text{S} \cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_6$ (617.6)
Ber. C 40.24 H 7.36 N 8.52
Gef. C 41.66 H 7.74 N 8.48

CAS-Registry-Nummern

1: 124686-69-7 / **2**: 122093-39-4 / **3**: 132438-79-0 / **4**: 132438-80-3 / **5**: 132438-81-4 / **6**: 132438-86-9 / **7**: 132438-82-5 / **8**: 132438-83-6 /

9: 132438-84-7 / 10: 132438-85-8 / Et₃N · HCl: 554-68-7 / EtOH: 64-17-5 / tBuOH: 75-65-0 / CH₃Li: 917-54-4 / CH₃I: 74-88-4 / Me₃SnH: 1631-73-8

- ¹⁾ Frau Professor *Marianne Baudler* zum 70. Geburtstag gewidmet.
- ²⁾ M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem.* **102** (1990) 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 216.
- ³⁾ M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1237.
- ⁴⁾ C. Glidewell, D. Lloyd, K. W. Lumbard, J. S. McKechnie, M. B. Hursthouse, R. L. Short, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2981.
- ⁵⁾ J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **122** (1989) 245.
- ⁶⁾ N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, C.-K. Kim, K. Schurz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1357.
- ⁷⁾ H. G. Ang, F. K. Lee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 310.
- ⁸⁾ J. Barreau, J. Escudié, J. Satgé, *Chem. Rev.* **90** (1990) 283.
- ⁹⁾ R. J. Cross, F. Glockling, *J. Organomet. Chem.* **3** (1965) 146.
- ¹⁰⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76/86, *Program for Crystal Structure Determinations*, University of Cambridge, 1976.
- ¹¹⁾ E. Keller, SCHAKAL-88, *Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen*, Universität Freiburg, 1988.
- ¹²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD55122, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹³⁾ M. Veith, F. Goffing, V. Huch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 846.
- ¹⁴⁾ M. Veith, F. Goffing, V. Huch, *Chem. Ber.* **121** (1988) 943.
- ¹⁵⁾ B. Kleman, E. Werhagen, *Ark. Fys.* **6** (1953) 359.
- ¹⁶⁾ C. Glidewell, M. B. Hursthouse, D. Lloyd, K. W. Lumbard, R. L. Short, *J. Chem. Res. (S)* **1986**, 434; *J. Chem. Res. (M)* **1986**, 3501.
- ¹⁷⁾ S. Masamune, S. A. Batcheller, J. Park, W. Davis, O. Yamashita, Y. Ohta, Y. Kabe, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1888.
- ¹⁸⁾ W. L. Jolly, W. M. Latimer, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 5752.
- ¹⁹⁾ P. Jutzi, H. J. Hoffmann, D. J. Brauer, C. Krüger, *Angew. Chem.* **85** (1973) 1116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 1002.
- ²⁰⁾ P. G. Harrison, B. J. Haylett, T. J. King, *Inorg. Chim. Acta* **75** (1983) 259.
- ²¹⁾ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th ed., S. 575, Clarendon Press, Oxford 1975.
- ²²⁾ W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 609.

[418/90]